

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

**Desenvolvimento e caracterização de tintas em pó ignífugas à base de resina acrílica com adição das argilas montmorilonita e mica moscovita aplicadas sobre aço carbono**

**Gilmar Antônio Santa Catarina**

ORIENTADOR: Prof. Dr. Ademir José Zattera (UCS)  
CO-ORIENTADORA: Prof. Dr<sup>a</sup> Lisete Cristine Scienza (UFRGS)

CAXIAS DO SUL, 2015

**Gilmar Antônio Santa Catarina**

**Desenvolvimento e caracterização de tintas em pó ignífugas à base de resina acrílica com adição das argilas montmorilonita e mica moscovita aplicadas sobre aço carbono**

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

CAXIAS DO SUL, 2015

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

C357d Catarina, Gilmar Antônio Santa, 1969-  
Desenvolvimento e caracterização de tintas em pó ignífugas à base de resina acrílica com adição das argilas montmorilonita e mica moscovita aplicadas sobre aço carbono / Gilmar Antônio Santa Catarina. – 2015.  
105 f. : il. ; 30 cm

Apresenta bibliografia.

Dissertação (Mestrado) - Universidade de Caxias do Sul, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologia, 2015.

Orientador: Prof. Dr. Ademir José Zattera ; Coorientadora: Profa. Dra. Lisete Cristine Scienza.

1. Tintas. 2. Argila. 3. Resinas acrílicas. 4. Aço-carbono. I. Título.

CDU 2. ed.: 667.6

Índice para o catálogo sistemático:

1. Tintas	667.6
2. Argila	666.24
3. Resinas acrílicas	665.944.7
4. Aço-carbono	669.18

Catalogação na fonte elaborada pela bibliotecária  
Roberta da Silva Freitas – CRB 10/1730

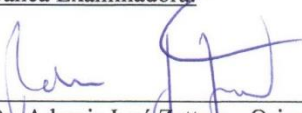
**Gilmar Antônio Santa Catarina**

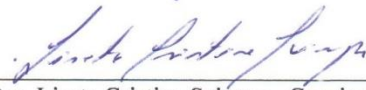
**Desenvolvimento e caracterização de tintas em pó ignífugas à base de resina acrílica com adição das argilas montmorilonita e mica moscovita aplicadas sobre aço carbono**

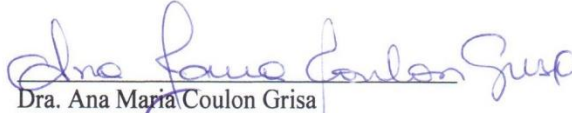
Dissertação de Mestrado submetida à Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias da Universidade de Caxias do Sul, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre em Engenharia de Processos e Tecnologias, Área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

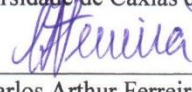
Caxias do Sul, 04 de agosto de 2015.


Banca Examinadora:

  
\_\_\_\_\_  
Dr. Ademir José Zattera - Orientador  
Universidade de Caxias do Sul

  
\_\_\_\_\_  
Dra. Lisete Cristine Sciéncia - Coorientadora  
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

  
\_\_\_\_\_  
Dra. Ana Maria Coulon Grisa  
Universidade de Caxias do Sul

  
\_\_\_\_\_  
Dr. Carlos Arthur Ferreira  
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

  
\_\_\_\_\_  
Dra. Eliena Jonko Birriel  
Universidade de Caxias do Sul

## **DEDICATÓRIA**

Dedico este trabalho a minha mãe, Lordes pelo incondicional apoio e incentivo em todos os momentos. As minhas irmãs, Sandra e Simone, pelo amor, incentivo e por sempre estarem do meu lado. Ao meu sobrinho Johnatan pela compreensão e incentivo.

## AGRADECIMENTOS

- . Agradeço a Deus, por tornar tudo possível;
- . E a minha família que me deram muita força, esperança, fé e perseverança;
- . À Universidade de Caxias do Sul(UCS) e ao Programa de Pós Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias (PGEPROTEC) e sua equipe de professores e por todos os recursos que permitiram a elaboração deste trabalho;
- . Ao Projeto Catadores da Prefeitura de Caxias do Sul juntamente com a Universidade de Caxias do Sul (UCS) pela concessão da bolsa de mestrado;
- . Aos Professores Dr. Ademir José Zattera e a Dr<sup>a</sup> Lisete Cristine Scienza pela amizade, orientação, disponibilidade, paciência, ensinamentos, e pelas inúmeras oportunidades de aprendizagem, crescimento profissional e pessoal;
- . As Professoras Dr<sup>a</sup> Eliena Jonko Birriel e a Dr<sup>a</sup> Sandra Raquel Kunst pela atenção, ensinamentos e contribuições durante a etapa da realização desse trabalho científico;
- . Aos Professores membros da banca Dr Carlos Arthur Ferreira, Dr<sup>a</sup> Ana Maria Coulon Grisa e a Dr<sup>a</sup> Eliena jonko Birriel que participaram da avaliação deste trabalho;
- . A todos os Colegas de mestrado do PGEPROTEC, em especial a Paula Tibola Bertuoli, Morgana Menegotto, Vinícius de Macedo e aos colegas de sala Matheus Zimmermann pela colaboração e amizade;
- . Aos colegas do Laboratório de Corrosão e Proteção superficial, em especial os bolsistas Michele Strey de Lima e Oscar de Almeida Neuwald, pela colaboração e ajuda na realização deste trabalho;
- . Aos técnicos do Laboratório de polímeros Aline Gehlen, Damiani Paludo Budke e Jorge Gomes;
- . Ao Prof. Msc. Diego Piazza , Dr<sup>a</sup> Aruana Barros e Msc. Cleide Borsoi pela colaboração e ajuda na realização deste trabalho;

- . Aos técnicos do Laboratório de Corrosão e proteção Superficial, Sílvia Soares e Taís Pertile;
- . A técnica de Laboratório de Engenharia Química Julcimára Santos Rossi;
- . À empresa Pulverit do Brasil pelo apoio, doação de material e análises realizadas;
- . E a todas as pessoas que colaboraram para realização e finalização deste trabalho.

# SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	17
<b>2 OBJETIVOS</b> .....	19
<b>2.1 Objetivo Geral</b> .....	19
<b>2.2 Objetivo Especifico</b> .....	19
<b>3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	20
3.1 Aço carbono .....	20
3.2 Corrosão do aço carbono .....	20
3.3 Tintas em pó .....	23
3.3.1 Resinas .....	23
3.3.2 Tintas em pó termoplásticas .....	24
3.3.3 Tintas em pó termorrígidas .....	24
3.4 Resinas acrílicas .....	26
3.5 Processos de combustão .....	26
3.6 A combustão de polímeros .....	28
3.7 Modos de se reduzir a inflamabilidade .....	29
3.8 Aditivos retardantes de chama .....	30
3.8.1 Aditivos retardantes de chama para tinta em pó .....	30
3.8.2 Tipos e modos de atuação dos retardantes de chama .....	34
3.9 Nanocompositos e suas propriedades.....	35
3.9.1 Cargas inorgânicas .....	35
3.9.2 Argilominerais: Montmorilonita e Mica .....	36
3.10 Propriedade de barreira das nanoargilas na tinta em pó .....	41
<b>4 METODOLOGIA</b> .....	44
4.1 Preparação do substrato metálico .....	42
4.2 Composição da tinta em pó acrílica modificada .....	43
4.3 Elaboração e obtenção da tinta TA.....	47
4.4 Aplicação e cura da TA com adição de nanoargilas na concentração de 2 e 4%.....	49
4.5 Ensaio de caracterização da tinta em pó acrílica antes da cura.....	50
4.5.1 Análise granulométrica .....	50
4.5.2 Análise termogravimétrica .....	50
4.5.3 Difração de raios X .....	50
4.5.4 Espectroscopia do infravermelho com transformada de Fourier .....	51
4.5.5 Microscopia eletrônica de varredura e energia dispersiva de raios X .....	51
4.6 Ensaio de caracterização dos corpos de prova pintados .....	51
4.6.1 Análises de cura ou resistência química .....	51
4.6.2 Espessura média dos revestimentos .....	52
4.6.3 Aderência .....	52
4.6.4 Flexibilidade .....	53
4.6.5 Resistência ao impacto .....	53
4.6.6 Dureza .....	53
4.6.7 Análise de brilho .....	54
4.6.8 Névoa salina .....	55



4.6.9 Teste de inflamabilidade .....	56
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>57</b>
5.1 Análise granulométrica .....	57
5.2 Análise termogravimétrica (TGA) das tintas em pó antes da cura.....	58
5.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) .....	62
5.4 Difração de raios X (DRX).....	63
5.5 Espectroscopia do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) .....	68
5.6 Resultados e discussão das amostra após cura.....	71
5.6.1 Análise de resistência química dos revestimentos após a cura .....	71
5.6.2 Espessura média dos revestimentos .....	71
5.6.3 Aderência.....	72
5.6.4 Flexibilidade .....	73
5.6.5 Resistência ao impacto.....	74
5.6.6 Ensaio de dureza.....	75
5.6.7 Brilho.....	75
5.6.8 Névoa salina .....	77
5.6.9 Avaliação da propriedade retardante de chama.....	80
5.6.10 Avaliação da amostra por MEV das tintas em pó base acrílica após teste de chama.....	85
<b>6 CONCLUSÕES .....</b>	<b>87</b>
<b>7 REFERÊNCIAS .....</b>	<b>88</b>

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Propriedades da tinta em pó em função do tipo de resina. ....	25
Tabela 2. Classificação dos filossilicatos relacionados aos minerais argilosos, considerando o tipo de lamela (família), camadas, grupo e espécies e carga da camada.....	37
A Tabela 3 Características das argilas Cloisite® 15A e 30B .....	46
Tabela 4. Composição química da nanoargila Mica moscovita.....	46
Tabela 5. Componentes da tinta em pó acrílica comercial (adição de 2% e 4 % das argilas). 47	
Tabela 6. A codificação da tinta acrílica (TA) e diferentes teores de MMT-15, MMT-30B e Mica moscovita. ....	47
Tabela 7. Tamanho médio de partículas das tintas em pó acrílica pura com diferentes teores de argilas .....	57
Tabela 8. Temperatura de máxima degradação e teor de cinzas das tintas.....	61
Tabela 9. Valores do espaçamento basal ( $d_{001}$ ) calculados pela lei de Bragg das tintas em pó base acrílica antes da cura com adição de diferentes teores de argilas.....	66
Tabela 10. Espessura da camada dos revestimentos.....	71
Tabela 11. Resultado do teste de aderência das tintas em pó base acrílica aplicadas em aço-carbono e curadas. ....	72
Tabela 12. Resultados do teste de dureza a lápis das tintas em pó base resina acrílica contendo diferentes teores de argila MMT-15A,MMT-30B e Mica moscovita aplicadas sobre aço-carbono .....	75
Tabela 13. Medidas de deslocamento mínimo e máximo dos revestimentos de tinta em pó acrílica após 1008 horas de exposição à névoa salina.....	80

## LISTA DE QUADROS

Quadro 1. Escala de dureza a lápis.....	54
Quadro 2. Bandas de absorção no espectro de infravermelho da TA/0, TA/2/MMT-15A e TA/4/MMT- 15A.....	68
Quadro 3. Bandas de absorção no espectro de infravermelho da TA/0, TA/2/MMT-30B e TA/4/MMT-30B.....	69
Quadro 4. Bandas de absorção no espectro de infravermelho da TA/0, TA/2/Mica moscovita e TA/4/Mica moscovita.....	70
Quadro 5. Resultados dos testes de chama em tinta acrílica realizados em chapas de aço pintadas com TA em diferentes teores de MMT e Mica moscovita em três tempos de exposição à chama (20 s,40 s e 60 s).....	81
Quadro 6. Testes de chama em três chapas com tintas em pó do tipo poliéster (TP), epóxi (TE) e acrílica (TA).....	84
Quadro 7. Teste comparativos das tintas TP/0, TE/0 e TA/0 nos tempos 20 s,40 s e 60 s para observar a ocorrência de fogo e gotejamento.....	85

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Sistemas de pintura e o meio ambiente.....	22
Figura 2. Representação esquemática dos estágios de combustão.....	27
Figura 3. Esquema adaptado do ciclo de combustão.....	29
Figura 4. Estruturas químicas de aditivos à base de fósforo.....	33
Figura 5. Estrutura do silicato em camadas 2:1 (T = folha tetraédrica; O = folha octaédrica; C = cátions intercalados; d = distância interlamelar).....	38
Figura 6. Representação esquemática adaptada da estrutura cristalina das Micas mostrando (a) as dimensões das lamelas e galeria e (b) a estrutura tridimensional.....	40
Figura 7. Síntese do processo de fosfatização em banho de fosfato de zinco.....	43
Figura 8. Estrutura química do modificador orgânico da argila (a) Cloisite ® 15 A e (b) Cloisite ® 30B.....	46
Figura 9. Fluxograma da primeira etapa para obtenção da TA com MMT-15 A, MMT-30B e Mica moscovita. (a) mistura dos componentes de forma manual,(b) mistura mecânica com extrusora duplarrosca,(c) obtenção de Chips,(d) moagem por moinhos de facas, (e) peneiramento por agitação e (f) pó obtido.....	49
Figura 10. (a) Pintura eletrostática e (b) cura das placas de metal pintadas na estufa.....	49
Figura 11. Gabarito e medidor de espessura utilizado para as medidas de espessura dos filmes.....	52
Figura 12. Ensaio de flexibilidade pelo método de Mandril Cônico.....	53
Figura 13. Teste de dureza utilizando lápis de diferentes grafites.....	54
Figura 14. Ângulo de medição de brilho .....	55
Figura 15. Representação esquemática adaptada do teste de inflamabilidade.....	56
Figura 16. Termogramas de (a) TGA e (b) DTG das tintas em pó base acrílica contendo diferentes teores de argila MMT-15 A.....	58
Figura 17. Termogramas de (a) TGA e (b) DTG das tintas em pó base acrílica contendo diferentes teores de argila MMT-30B.....	59
Figura 18. Termogramas de (a) TGA e (b) DTG das tintas em pó base acrílica contendo diferentes teores de argila Mica moscovita.....	59
Figura 19. Micrografias obtidas por MEV das argilas:(a) e (b) MMT-15A; (c) e (d) MMT-30B ; (e) e (f) Mica moscovita.....	63
Figura 20. Difratoogramas de raios-X das tintas em pó base acrílica, antes da cura, com diferentes teores de MMT-15 A.....	66

Figura 21. Difratoogramas de raios-X das tintas em pó base acrílica, antes da cura, com diferentes teores de MMT-30B.....	67
Figura 22. Difratoogramas de raios-X das tintas em pó base acrílica, antes da cura, com diferentes teores de Mica moscovita.....	67
Figura 23. Espectro de FTIR das tintas base acrílica: TA/0, PA/2/MMT- 15 A e TA/4/MMT-15A .....	68
Figura 24. Espectro de FTIR das tintas base acrílica: TA/0, TA/2/MMT-30B e TA/4/MMT-30B15A .....	69
Figura 25. Espectro de FTIR das tintas base acrílica: TA/0, TA/2/Mica moscovita e TA/4/Mica moscovita .....	70
Figura 26. Aspecto das amostras submetidas ao teste de aderência das tintas em pó acrílica aplicadas em aço-carbono: (a) TA/0, TA/2/MMT-15 A, (c) TA/2/MMT-30B, (d) TA/2/Mica moscovita, (e) TA/4/MMT-15 A, (f) TA/MMT-30B e (g) TA/4/Mica moscovita.....	72
Figura 27. Análise de flexibilidade por mandril cônico das tintas em pó base acrílicas aplicadas em aço-carbono após a cura: (a) TA/0, (b) TA/2/MMT-15, (c) TA/2/MMT-30B, (d) TA/2/Mica moscovita,(e) TA/4/MMT-15A , (f) TA/MMT-30B e (g) TA/4/Mica moscovita.....	73
Figura 28. Análise de resistência quanto à deformação rápida (impacto) das tintas em pó acrílica após a cura e aplicadas em aço-carbono: (a) TA/0, (b) TA/2/MMT-15A, (c)TA/2/MMT-30B,(d)TA/2/Mica moscovita,(e) TA/4/MMT-15A, (f) TA/4/MMT-30B e (g) TA/4/Mica moscovita.....	74
Figura 29. Análise de brilho em unidade de brilho (U.B) das tintas em pó base resina acrílica com diferentes teores de argila MMT-15 A, MMT-30B e Mica moscovita aplicada sobre substrato de aço-carbono.....	77
Figura 30. Aspecto das amostras dos substratos metálicos revestidos com as tintas em pó acrílicas após 1008 horas de exposição ao ensaio de névoa salina: (a) TA/0, (b) TA/2/MMT-15 A, (c) TA/2/MMT-30B, (d) TA/2/Mica moscovita, (e) TA/4/MMT-15 A, (f) TA/4/MMT-30B e (g) TA/4/Mica moscovita.....	78
Figura 31. Aspecto das amostras dos substratos metálicos revestidos com as tintas em pó acrílicas depois do deslocamento - visualização da migração subcutânea: (a) TA/0, (b) TA/2/MMT-15A, (c) TA/2/MMT-30B, (d) TA/2/Mica moscovita, (e) TA/4/MMT-15A, (f) TA/4/MMT-30B e (g) TA/4/Mica moscovita.....	79

Figura 32. Perda de massa em função do tempo de queima para os painéis pintados durante ensaio de chama.....83

Figura 33. Micrografias obtidas por MEV das tintas em pó base acrílica com carga de 4% nos tempos 20 s,40 s e 60 s, após a queima: TA/0 ((a), (b) e (c)), TA/MMT-15A ((d),(e) e (f)), TA/MMT-30B ((g),(h) e (i)) e a TA/Mica moscovita ((j),(k) e (l)).....86

## SIGLAS E ABREVIATURAS

AISI	American Iron and Steel Institute
ASTM	American Society for Testing and Materials
DRX	Difração de raios- X
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
DTG	Curva da derivada de análise termogravimétrica
FTIR	Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier
MMT	Montmorilonita
MMT- 15A	Montmorilonita -15A
MMT- 30B	Montmorilonita -30B
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
TA	Tinta acrílica
TA/0	Tinta em pó base resina acrílica isenta de tores de nanoargilas
TA/2/MMT-15A	Tinta em pó base acrílica contendo 2%(m/m) de MMT-15A
TA/4/MMT-15A	Tinta em pó base acrílica contendo 4%(m/m) de MMT-15A
TA/2/MMT-30B	Tinta em pó base acrílica contendo 2%(m/m) de MMT-30B
TA/4/MMT-30B	Tinta em pó base acrílica contendo 4%(m/m) de MMT-30B
TA/2/Mica moscovita	Tinta em pó base acrílica contendo 2%(m/m) de Mica moscovita
TA/4/Mica moscovita	Tinta em pó base acrílica contendo 4%(m/m) de Mica moscovita
Tg	Temperatura de transição vítrea
TGA	Análise Termogravimétrica
THA (ATH)	Hidróxido de alumínio/Alumina trihidratada
T <sub>máx</sub>	Temperatura de máxima degradação
U.B.	Unidade de brilho
UCS	Universidade de Caxias do Sul
v/v	Volume/volume
REACH	Normas Europeias para produtos químicos

## RESUMO

As tintas em pó estão ganhando espaço no mercado, por serem ecologicamente corretas, sem solventes e com componentes sólidos. A proteção é uma de suas principais funcionalidades para evitar a ação direta de agentes agressivos. Por serem compostas de polímeros elas correm o risco em situações adversas de entrarem em combustão. O presente estudo sobre retardadores de chama tem a finalidade de avaliar a utilização de uma resina acrílica com a adição de argilas Montmorilonita (MMT) na classificação 15A, 30B, e Mica moscovita. A adição das argilas foi na proporção de 2% e 4%(m/m) e a incorporação das argilas na tinta em pó ocorreu no estado fundido através da extrusão. A mistura da tinta em pó base acrílica(TA) com as argilas, antes da cura, foram analisadas por diferentes técnicas de caracterização, tais como, análise termogravimétrica (TGA), microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de raios X (DRX) e espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). A aplicação das tintas em pó sobre painéis de aço carbono AISI 1006 ocorreu por pulverização eletrostática. O efeito da incorporação de diferentes teores de argila nas propriedades físicas, proteção à corrosão e à combustão das tintas foram avaliadas por ensaios de medida de brilho, flexibilidade, resistência ao impacto, aderência, exposição à névoa salina e a chama (norma DIN 4102 B2). As tintas em pó com MMT e Mica moscovita apresentaram um comportamento térmico semelhante a amostra de tinta acrílica pura, sendo a perda de massa das amostras acima de 300°C relacionadas à degradação da matriz polimérica. Pelo MEV constatou-se que as argilas MMT-15A e MMT-30B apresentaram aglomerados irregulares e a Mica moscovita apresentou uma morfologia constituída por conjunto de placas paralelas sobrepostas. Através do DRX, a resina acrílica com argilas MMT-15A ou MMT-30B demonstraram o aparecimento de picos, sugerindo uma estrutura intercalada. A difração de raios-X da tinta acrílica com Mica moscovita 2% e 4% demonstraram perfil característico da argila, com picos agudos. Quanto as propriedades de retardamento de chama nos tempos de combustão de 60s e principalmente de 40s nas tintas acrílicas com Mica moscovita 2% e 4% apresentaram maior estabilidade térmica perante as demais formulações. O ensaio de flexibilidade mostrou que as amostras sem argila e com a Mica moscovita em 2% e 4% não apresentaram deslocamento. O ensaio de resistência ao impacto mostrou uma excelente resposta da resina acrílica pura. No teste de aderência constatou-se a inexistência de áreas deslocadas. O teste de dureza a lápis o filme mais resistente para o sistema foi da tinta acrílica MMT-30B em 4%. Nos ensaios de névoa salina todas as amostras apresentaram produtos de corrosão próximo à incisão. A tinta acrílica com Mica moscovita demonstrou inúmeras qualidades, principalmente o retardamento de chama.

**Palavras-chave:** tinta em pó, Montmorilonita 15A e 30B, Mica moscovita, resina acrílica.



## Abstract

The powder coatings are gaining market share because they are environmentally friendly, solvent-free and solid components. Protection is one of its main features to avoid direct action of aggressive agents. Because they are composed of polymers they risk in adverse situations come into combustion. This study of flame retardants is intended to evaluate the use of an acrylic resin with the addition of Montmorillonite clays (MMT) in rank 15A, 30B, and muscovite mica. The addition of clay has a proportion of 2% and 4% (m / m) and the incorporation of clays in powder paint was in the molten state by extrusion. The mixture ink in acrylic-based powder (TA) with the clay, prior to curing, analyzed by various characterization techniques such as Thermogravimetric Analysis (TGA), scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD ) spectroscopy and Fourier transform infrared (FTIR). The application of powder coatings on carbon AISI 1006 steel panels by electrostatic spraying occurred. The effect of incorporating different clay in physical properties, corrosion protection and combustion of the inks were evaluated by brightness measurement tests, flexibility, impact resistance, adhesion, exposure to salt spray and flame (DIN 4102 B2 ). Powder paints with MMT and Mica Muscovite had a similar thermal behavior pure acrylic paint sample, and the mass loss of the samples above 300 °C related to the degradation of the polymeric matrix. By SEM it was found that the MMT-clay and MMT 15A-30B show irregular agglomerates and Muscovite mica showed a morphology constituted by overlapping set of parallel plates. By XRD, acrylic resin MMT-clay or MMT 15A-30B show the appearance of peaks, suggesting an interleaved structure. The X-ray diffraction of acrylic paint with Muscovite Mica 2% and 4% clay showed a characteristic profile with sharp peaks. As the flame retardant properties in combustion times of 60 s and 40 s mainly in acrylic inks Muscovite Mica 2% and 4% had greater thermal stability towards other formulations. The flexibility test showed that the samples without clay and with the Muscovite Mica 2% and 4% showed no peeling. The impact resistance test showed an excellent response of pure acrylic resin. In the adhesion test it was found that no desplacadas areas. The pencil hardness test the tougher the film to the acrylic paint system was MMT-30B in 4%. In the salt spray test all samples showed corrosion products close to the incision. Acrylic paint with Muscovite Mica demonstrated many qualities, especially flame retardancy.

Keywords: powder paint, Montmorillonite 15A and 30B, Muscovite Mica, acrylic resin.

## 1 INTRODUÇÃO

O grande uso do aço em nossa sociedade pode ser atribuído às notáveis propriedades desta liga, à abundância das matérias-primas necessárias à sua produção e ao seu preço competitivo. O aço pode ser produzido em uma enorme variedade de características que podem ser bem controladas, de modo a atender um uso específico na produção industrial. No entanto, a corrosão atmosférica é o grande problema para as estruturas em aços carbono quando a umidade e íons cloreto e/ou compostos de enxofre estão em concentração suficientemente altas na atmosfera.

Esses aços estão sujeitos a corrosão intensa, com desprendimento de camada de óxidos quando expostos a ambientes marinhos de elevada concentração de íons cloreto. Dentre as várias medidas de proteção superficial ao aço está a prevenção através da aplicação de revestimentos a base de tintas líquidas ou em pó. O uso da tinta em pó de base acrílica no aço é uma forma de otimizar e reduzir as taxas de corrosão atmosférica e de outros fatores que afetam sua durabilidade.

As tintas em pó são consideradas um sistema de revestimento 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. Destacando-se a tinta em pó a base da resina acrílica (TA).

As tintas acrílicas apresentam uma importância modesta no segmento de tintas em pó, vem atraindo atenção da indústria automotiva, pois permitem acabamento de altíssimo brilho, durabilidade e proteção. Os polímeros, principalmente as tintas, possuem propriedades inferiores quando expostos a uma fonte de calor, pois o início da queima inicia em baixas temperaturas se comparados com outras classes de materiais.

Neste sentido, a modificação química de polímeros é bastante utilizada nos dias de hoje. Ela consiste na introdução de determinados grupamentos químicos, Retardantes de Chama Reativos, diretamente nas macromoléculas durante a síntese das mesmas. Esta técnica tem a vantagem de não ser diretamente ligada ao processo de síntese dos polímeros, fator que aumenta consideravelmente o leque de possibilidades na busca de novos materiais. Por todos estes motivos esta é hoje a técnica mais utilizada.

Os principais retardantes de chama utilizados nas tintas em pó são os compostos inorgânicos que são inseridos na tinta na forma de aditivo, tais como: os hidróxidos de

alumínio ou alumina trihidratada (THA) -  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , trióxido de antimônio -  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  e o hidróxido de magnésio -  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  (RABELLO, 2011; NUNES, 2010) . Nos retardantes de chama inorgânicos destacam-se as cargas minerais (argilominerais) que tem por finalidade a redução de custos, melhoria nas propriedades de rigidez dos materiais, o que proporciona melhoria nas propriedades dos materiais, efeito barreira, resistência ao fogo (TROMBINI, 2004). As principais argilominerais são Montmorilonita e a Mica moscovita por serem materiais muito versáteis, que apresentam granulometria extremamente fina (diâmetro abaixo de 2  $\mu\text{m}$ ), sendo atóxicas e de baixo custo.

A adição de argilas na matriz polimérica seria uma alternativa na redução da taxa de combustão pela dispersão em sua matriz, através do mecanismo de barreira, que, em condições de pirólise forma uma película que atua como camada de proteção na superfície do polímero, impedindo a entrada de oxigênio e evitando a saída de gases de combustão (JÚNIOR, 2011; FINA, 2008). Além disso, esta película atua como um isolante térmico, evitando a exposição da matriz polimérica ao oxigênio e calor. Neste contexto, desenvolveu-se uma tinta em pó de base acrílica. Os aditivos e as resinas presentes na formulação da tinta em pó apresentam propriedades específicas perante o objetivo proposto da formulação e sua função. São constituídas através de uma mistura homogênea, apresentando-se sob a forma de grãos e exercerão sua função de acabamento e proteção através de sua polimerização e reatividade por aquecimento. Dispensam o uso de tinta de fundo e são fornecidas nas condições de aplicação em pó, dispensando a preparação. A adição das argilas Montmorilonita e Mica moscovita como agente retardante de chama a tinta em pó de base acrílica tem por objetivo analisar sua influencia na produção de uma camada protetora, reduzindo o fluxo de calor para a massa polimérica e o transporte de produtos combustíveis para a chama. Neste sentido, o objetivo do presente trabalho é elaborar e caracterizar uma tinta em pó base acrílica com a introdução de Montmorilonita 15A e 30B e Mica moscovita variando-se a concentração de argilominerais em 2 e 4%, visando a obtenção de tintas com propriedades antichamas.

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo Geral**

Desenvolver e caracterizar um revestimento de tinta em pó acrílica com propriedades ignífugas, empregando diferentes teores de argilominerais, como: montmorilonita (cloisete 15A e 30B) e Mica moscovita como agentes retardadores de chama.

### **2.2 Objetivos Específicos**

O presente estudo tem como objetivos específicos:

- Avaliar o efeito de diferentes tipos e teores de argilas nas propriedades térmicas e mecânicas da tinta em pó acrílica.
- Analisar a tinta em pó acrílica com adição de argilominerais na pré-cura e pós-cura quanto as propriedades físicas e químicas do pó e térmicas do revestimento.
- Avaliar e caracterizar a eficiência dos melhores revestimentos pós-cura quanto ao desempenho à corrosão e às propriedades antichama.

### **3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

#### **3.1 Aço carbono**

O aço é uma liga de natureza relativamente complexa e sua definição não é simples, visto que, a rigor, os aços comerciais não são ligas binárias. De fato, apesar dos seus principais elementos da liga serem o ferro e o carbono, eles contêm sempre outros elementos secundários presentes devido aos processos de fabricação. Nestas condições, podemos definir o aço como sendo uma liga ferro-carbono, contendo geralmente de 0,008% até aproximadamente 2,11% de carbono, além de certos elementos secundários (como silício, manganês, fosforo e enxofre), nos processos de fabricação (CHIAVERINI, 2002). O aço tem provavelmente o maior ranque de aplicações se comparado a outros materiais. A grande possibilidade de composições químicas, propriedades mecânicas e formas disponíveis para os produtos, faz do aço um produto versátil que é utilizado em componentes e produtos para diversas aplicações. Dentre as principais aplicações podem ser citadas no uso doméstico, na construção civil, na indústria da energia, na agricultura, no setor automobilístico, entre outros (STEEL APPLICATIONS, 2012)

#### **3.2 Corrosão do aço carbono**

O metal quando encontrado na natureza em uma forma combinada de minerais, em contato com meio ambiente, torna-se um sistema termodinamicamente instável, pois os metais, de modo geral, possuem grande afinidade pelo oxigênio, enxofre e água, reagindo com eles, liberando energia e retornando, algumas vezes, ao seu estado inicial. De todos os metais, o ferro é o mais utilizado. Como é muito abundante e de fácil obtenção através de seus minérios, o ferro tornou-se indispensável para a manufatura de qualquer material, principalmente o aço.

A reação dos metais com elementos de um determinado meio provoca a reação química ou eletroquímica de oxidação e redução (anódica e catódica) que ocorrem simultaneamente sobre a superfície do metal; aliada ou não a esforços mecânicos que promovem a corrosão (GENTIL, 2007). E para a maioria dos metais, é um processo espontâneo e contínuo, onde o mesmo é convertido a um estado não metálico, logo após a redução. Quando isto ocorre, a superfície metálica perde suas qualidades essenciais, tais como propriedades químicas, físico-químicas, resistência mecânica, elasticidade, ductilidade e o

produto de corrosão formado, torna-se extremamente pobre (RAMANATHAN, 1990). A corrosão é uma forma de degradação do metal. É um processo que progride através do material até sua destruição total.

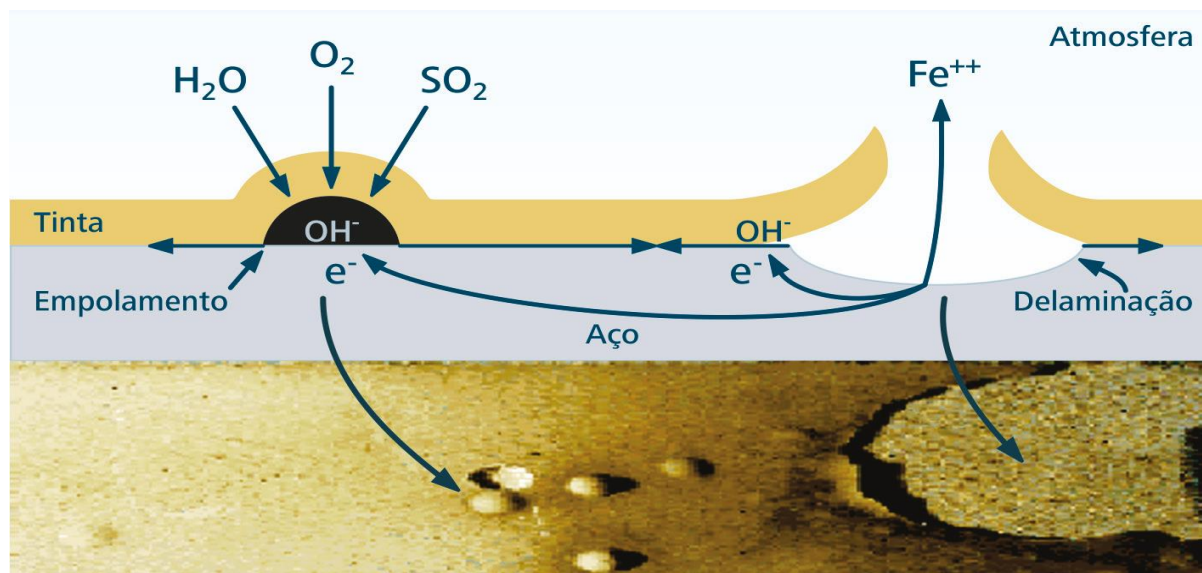
O meio que contém água pode provocar diferentes formas de corrosão que baseia-se em reações eletroquímicas (anódicas e catódicas) que ocorrem simultaneamente na superfície do metal. Os processos eletroquímicos envolvendo o ferro, em meio aquoso ácido, são (FONTANA, 1974):



O conhecimento da corrosão e suas diferentes características e formas, facilita as técnicas necessárias e mecanismos para a proteção do metal. Isso possibilita a análise para aplicação de medidas preventivas capazes de reduzir os valores e taxas de corrosão.

A partir disso, os métodos de controle e prevenção da corrosão mais utilizados, são: o uso de metais e ligas resistentes à corrosão, especificação e processo construtivo, modificação do meio corrosivo, uso de inibidores e de revestimentos, entre outros (FURTADO, 1981). Dos vários métodos utilizados para proteção anticorrosiva do aço carbono, as tintas tem demonstrado grande interesse econômico pelo baixo custo e fácil aplicação, além de proporcionar um revestimento resistente ao ambiente no qual o material será exposto.

A aplicação de revestimento não metálico de natureza orgânica é certamente o método de controle da corrosão mais amplamente utilizado. As tintas são empregadas pelos seus aspectos estético, decorativo e principalmente pela proteção anticorrosiva e aumento da vida útil dos materiais. No entanto, existem pinturas industriais, como as eletrostáticas que superam algumas características anticorrosivas, por sua qualidade, quantidade de aplicações e da relação custo-benefício se comparadas com as tintas líquidas. Na Figura 1 é apresentado o sistema de pintura durante o processo de deterioração em virtude da agressividade do meio com o passar do tempo.



**Figura 1** Sistemas de pintura e o meio ambiente.  
Fonte: Pannoni, 2008.

Os pré-tratamentos das superfícies metálicas que levam a formação de filme protetor são geralmente realizados para mudar as propriedades superficiais do aço, pois melhoram várias características do metal tais como: resistência a corrosão e aderência das camadas de pintura (AQUINO, 2006).

As tintas em pó de base acrílica atuam através dos mecanismos de proteção por barreira, inibição e processos eletroquímicos a fim de retardar ou impedir os agentes propulsores da corrosão tais como vapor de água ( $H_2O$ ), oxigênio ( $O_2$ ), gases corrosivos e outros) de atingir o substrato metálico (FAZENDA, 2009; GENTIL, 2007). Uma película impermeável entre o substrato e o meio corrosivo confere resistência e a diminuição da corrosão a níveis desprezíveis. Para promover a inibição e os mecanismos eletroquímicos, são inseridos compostos inorgânicos como o fosfato de zinco ( $Zn_3(PO_4)_2$ ) e alguns silicatos como a Montomorilonita e a Mica moscovita, usualmente usados em escala nanométrica (nanoargilas), dispersos na resina para formar um filme barreira sobre a superfície metálica, evitando que o metal passe para a condição iônica e impedindo a reação anódica ou catódica do aço.

A resina acrílica em conjunto com os diferentes teores de nanoargilas presentes na tinta em pó confere uma característica essencial para a obtenção de um revestimento eficiente que auxilia como barreira protetora contra os agentes da corrosão (FAZENDA, 2009).

### 3.3 Tintas em Pó

As tintas em pó são consideradas um sistema de revestimento 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. 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 dispostas em condições favoráveis (CAMARGO, 2002).

Os principais componentes da formulação das tintas em pó e das tintas líquidas são diferentes. Isso ocorre, também, no processo de produção, método de aplicação, formação do filme e na aplicação industrial. As tintas em pó, por exemplo, exigem que o substrato tenha condutividade para permitir a atração eletrostática do pó. Estas tintas encontram aplicação na indústria de eletrodomésticos, especialmente na chamada “linha branca” (fogões, geladeiras, máquinas de lavar roupas, micro-ondas, etc...), automotiva (chassis, eixos, pastilhas de freios, suspensão...), moveleira entre outras. 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% (SILVA, 2009;SITIVESP et al., 2008;CAMARGO, 2002;SCHUTZ e KAISER, 2002).

A tecnologia desenvolvida no setor das tintas em pó é destinada para aplicações com características específicas e adequadas, vinculadas ao interesse do mercado consumidor, das indústrias, dos setores públicos e de desenvolvimento científico. Desde então, muitos trabalhos de estudo e pesquisa são realizados e reavaliados visando sempre as melhorias do desempenho dos produtos, processos e equipamentos relacionados a tintas em pó.

#### 3.3.1 Resinas

As resinas exercem funções importantes no comportamento de uma tinta líquida quanto a uma tinta em pó e proporcionam todas as características físico-químicas. A resina é a parte sólida e não volátil, considerada, como: veículo, ligante, aglutinante, agregante ou *binder* (HOCH, 2006). Ocorre a formação da película de tinta que está relacionada com o mecanismo de reações químicas do sistema polimérico, embora outros componentes, como



solvente, pigmentos e aditivos tenham influência no sentido de retardar, acelerar e até inibir essas reações.

As tintas são classificadas de acordo com a resina presente em sua composição. Como exemplos, das mais usuais, tem-se as tintas vinílicas, acrílicas, alquídicas, poliuretânicas, amínicas, epóxis, poliésteres, nitrocelulose e borracha clorada. A escolha da resina é um dos principais parâmetros para uma boa especificação da tinta (HOCH, 2006).

As resinas se dividem em duas classes: termoplásticas e termorrígidas, conforme seu comportamento térmico.

### 3.3.2 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 um revestimento duro e protetor, permanecendo o revestimento com a mesma estrutura química da fase enquanto tinta (FAZENDA, 2009; SILVA, 2009; LANGE, 2004; CAMARGO, 2002).

Essas tintas, devido as suas características, tais como, baixa resistência a solventes, altas temperaturas de fusão e dificuldade de incorporação de pigmentos, vem acarretando sua substituição por tintas em pó termorrígidas, que não apresentam essas deficiências (FAZENDA, 2009; SILVA, 2009; CAMARGO, 2002). São exemplos de tintas em pó termoplásticas: base de poliamidas, vinílicas e poliolefinas (FAZENDA, 2009; SILVA, 2009; LANGE, 2004).

### 3.3.3 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 e 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.

Estas resinas apresentam condições satisfatórias ao processo de obtenção da tinta em pó, visto que apresentam condições de extrusão e fluidez favoráveis (CAMARGO, 2002; LANGE, 2004; FAZENDA, 2009; SILVA, 2009).

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 (FAZENDA, 2009; SILVA, 2009; LANGE, 2004; CAMARGO, 2002).

- 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 que os demais.
- Tintas em pó acrílicas: apesar de apresentarem uma importância modesta nas tintas em pó, elas vem atraindo atenção da indústria automotiva, pois permitem 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 1.

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

	<b>Epoxídica</b>	<b>Híbrida</b>	<b>Poliéster</b>	<b>Poliuretânica</b>	<b>Acrílica</b>
Dureza	E	MB	MB	B	B
Flexibilidade	E	E	E	E	R
Durabilidade exterior	R	R	E	E	E
Corrosão	E	MB	MB	B	MB
Resistência química	E/MB	E/MB	MB	B	B

E = excelente; MB = Muito Bom; B = Bom; R = Ruim

Fonte: Camargo, 2002.

### 3.4 Resinas Acrílicas

As resinas acrílicas, também chamadas de acrilatos, são polímeros de cadeias carbônicas obtidas pela esterificação dos ácidos acrílicos  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$  e metacrílico  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOH}$  com vários álcoois (SILVA et al. 2010; FAZENDA, 2009; ANAGNOSTOPOULOS, 2007; ULRICH, 1993). Conforme Fazenda (2009), a esterificação dos ácidos acrílicos e metacrílicos ou a transesterificação de certos acrilatos ou metacrilatos constituem as rotas de preparação de outros acrilatos e metacrilatos.

As resinas acrílicas termoplásticas ou poliácrlatos são macromoléculas de ésteres acrílicos que, dependendo da sua estrutura química, resultam em substâncias resistentes relativo a dureza, flexibilidade e resistência à ação de agentes químicos e degradantes (FAZENDA, 2009; ULRICH, 1993). Estas resinas apresentam dureza elevada, em se tratando de polímeros, boa transparência ótica e baixa absorção de água. Também não perdem a cor após a fabricação (FAZENDA, 2009).

Em razão de sua estrutura química, as resinas acrílicas são resistentes à descoloração e permitem a passagem da luz quando transparentes, propriedades que não são superadas por nenhum outro polímero (FAZENDA, 2009). Segundo, Wang & Ke (2006) as resinas acrílicas desencadeiam reações endotérmicas entre  $300^\circ$  e  $426^\circ\text{C}$  que asseguram boa resistência ao fogo e formação de carvão residual pela sua decomposição.

As resinas acrílicas para tintas em pó são sólidas, apresentam uma curva de distribuição de peso molecular entre 3.000 e 5.000, uma temperatura de fusão entre  $75^\circ\text{C}$  a  $105^\circ\text{C}$  e com uma temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) acima de  $60^\circ\text{C}$  (FAZENDA, 2009).

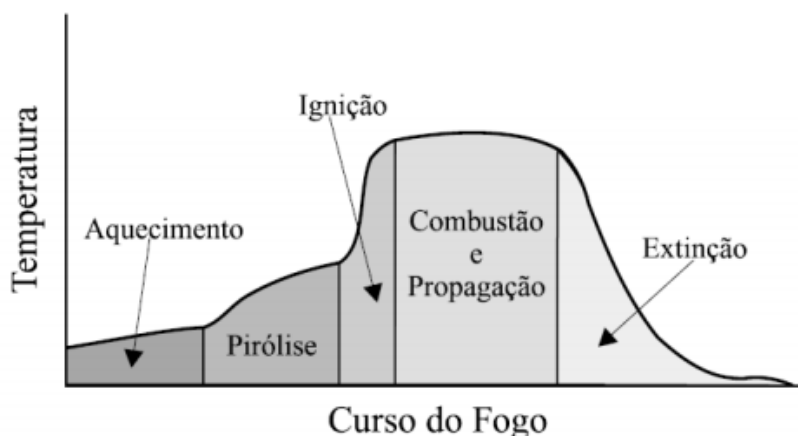
A maioria das resinas acriladas usadas em tintas em pó possuem grupos glicídila, que são responsáveis pela cura através da sua reação com ácidos dicarboxílicos de cadeia longa que proporcionam flexibilidade e resistência ao impacto no respectivo recobrimento. Estas tintas têm em sua composição radicais de estireno e de vinil. Portanto, não há liberação de produtos voláteis durante a cura e apresentam excelentes resistências à intempérie e à luz solar e as suas condições de cura são moderadas, com o tempo de 20 minutos e a temperatura de  $160^\circ\text{C}$  (FAZENDA, 2009).

### 3.5 Processos de Combustão

A combustão de um material ocorre mediante a simbologia do triângulo de fogo que é formado pelo calor, combustível e o oxigênio (NUNES, 2010). Quando se remove um dos três componentes do fogo a chama se extingue, e é justamente um ou mais componente deste

triângulo que os retardantes de chama atuam. É possível que o retardante de chama atue sobre o calor através da liberação de água durante o processo de combustão, amenizando a reatividade dos gases inflamáveis. Também é possível que o efeito seja por meio da formação de uma camada carbonizada sobre a superfície polimérica com a função de isolar o material polimérico, evitando o contato do oxigênio com a superfície do substrato. O retardante também pode reagir com um dos combustíveis do fogo formando compostos incombustíveis e resultando na extinção do fogo (RABELLO, 2011; BRYDSON, 2000).

O processo de queima é uma sucessão complexa de processos físicos e químicos de uma reação entre os materiais e o oxigênio atmosférico, liberando calor e gerando, como produto da reação o CO, CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O (RABELLO, 2011). Segundo Rabello (2011) e Gallo & Agnelli (1998) o processo de combustão é dividido em cinco estágios: aquecimento do polímero, decomposição ou pirólise, ignição, combustão e propagação e extinção (Figura 2).



**Figura 2.** Representação esquemática dos estágios de combustão  
Fonte: Rabello,2011; Gallo & Agnelli.,1998; Loughbrou,1991.

Conforme a Figura 2 o primeiro estágio ocorre com o aquecimento, quando uma fonte de calor entra em contato com o material polimérico (combustível) dá-se início ao processo de degradação do material (pirólise). Em seguida, ocorre a ignição, onde os hidrocarbonetos reagem com o O<sub>2</sub> do ar produzindo chama e calor com o aumento da temperatura. Após haverá a propagação da chama e a sua extinção (GALLO e AGNELLI, 1998). Para Gallo e Agnelli (1998) os polímeros termorrígidos e reticulados possuem maior dificuldade de ignição se comparados aos termoplásticos. Para a maioria dos materiais, a temperatura de ignição encontra-se na faixa entre 275°C e 475°C. A inflamabilidade do material é avaliada pelo tempo de ignição e rapidez ou a mínima quantidade calor absorvida para a ignição (LEVCHIK, 2007).

Durante a queima de um substrato polimérico ocorre a liberação de fumaça e/ou vapores que contem vários elementos químicos inflamáveis e, na maioria das vezes, ocorre liberação simultânea de gases potencialmente tóxicos que podem ser prejudiciais aos seres vivos que estejam no raio de ação da fumaça, ou que adentrem à área de influência dos potenciais agentes danosos (NUNES, 2010). A quantidade de fumaça liberada dependerá de fatores como, por exemplo, fonte de ignição, disponibilidade de oxigênio no ar e a constituição e propriedades do material combustível (BRYDSON, 2000).

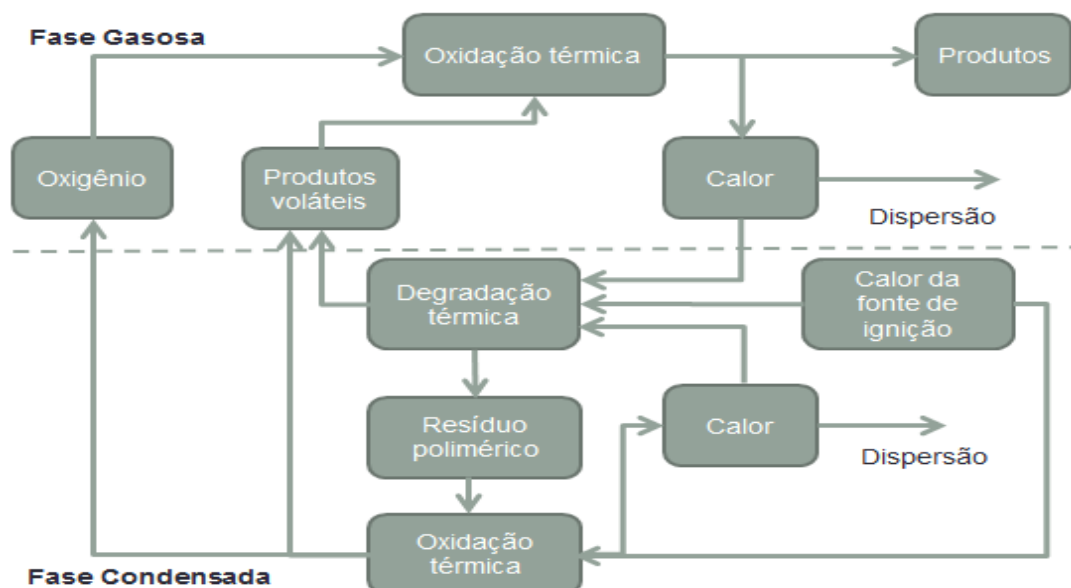
### 3.6 A Combustão de Polímeros

Os polímeros possuem propriedades térmicas inferiores se comparados com outras classes de materiais. O início da degradação térmica para materiais poliméricos inicia a temperatura baixa, quando exposto a uma fonte de calor. O primeiro estágio da degradação térmica é o início da formação de voláteis. Segundo Félix (2010), quando o  $O_2$ , oriundo do ar, entra em contato com esses voláteis ocorre a ignição e o crescimento da chama em temperaturas entre  $350^\circ C$  a  $500^\circ C$ , atingindo temperaturas máximas na faixa de  $900^\circ C$  a  $1000^\circ C$ . Posteriormente ocorre o decaimento e extinção da chama, após o consumo do material orgânico (FÉLIX, 2010; GALLO e AGNELLI, 1998).

O calor envolvido no processo de ignição deve ser suficiente para que ocorra a decomposição do polímero e para suprir a energia exigida para manter a concentração de combustíveis voláteis dentro dos limites de flamabilidade para o sistema, sendo chamado de ciclo de combustão autossustentável (RABELLO, 2011; FÉLIX, 2010).

A Figura 3 mostra o ciclo completo para um sistema de combustão de polímeros (degradação térmica) com suas respectivas etapas. O ciclo de combustão de polímeros é dividido em duas fases: fase condensada e a fase gasosa. Na fase condensada ocorrem as interações que são responsáveis pelo início do ciclo de queima de um material polimérico. Muitos dos retardantes de chamas atuam nesta fase, por exemplo, partícula de material inorgânico que tem como função providenciar barreira ao  $O_2$ . Já na fase gasosa, se encontram os gases provenientes da combustão do polímero. Durante a pirólise, os polímeros produzem subprodutos resultantes da queima, essas espécies são capazes de reagir com o oxigênio presente na atmosfera (RABELLO, 2011; MOURITZ, 2006).

Com a liberação dos gases na atmosfera, ocorrem reações de hidrogenação, originando radicais  $H^*$ ,  $OH^*$  e  $O^*$ , sendo altamente reativos e que impulsionam a formação da chama a fim de obter equilíbrio termodinâmico (HASTIE, 1973).



**Figura 3.** Esquema do ciclo de combustão polimérica.  
Fonte: Adaptado de Félix (2010).

### 3.7 Modos de se reduzir a inflamabilidade

Os retardantes de chamas são classificados como aditivos reativos que são adicionados à matriz polimérica a fim de melhorar a resistência à chama (MOURITZ, 2006).

As diversas maneiras de se reduzir a inflamabilidade dos polímeros podem ser agrupadas de modo geral nas seguintes categorias: uso de agentes retardantes de chama orgânicos reativos (modificação química dos polímeros), orgânicos não reativos e inorgânicos, bem como, aditivos inseridos nos revestimentos a fim de se obter propriedades antichamas.

Podemos dizer que não existe uma técnica que se aplique universalmente a todos os polímeros, em qualquer situação. Em vez disto, cada sistema polimérico poderá exigir soluções diferentes, dependendo dos requisitos particulares quanto à prevenção de incêndio de cada situação.

A modificação química de polímeros é bastante utilizada nos dias de hoje. Ela consiste na introdução de determinados grupamentos químicos (denominados Retardantes de Chama Reativos) diretamente nas macromoléculas durante a síntese das mesmas. Esta técnica apresenta vantagens quanto à estabilidade dos sistemas poliméricos resultantes, uma vez que a incorporação química dos grupamentos retardantes de chama nas cadeias poliméricas os previne de serem eliminados, tornando sua ação mais consistente e duradoura (GALLO,1998).

O uso dos chamados aditivos retardantes de chama consiste na incorporação física de determinadas substâncias durante a etapa de processamento dos polímeros. Esta técnica tem a vantagem de não ser diretamente ligada ao processo de síntese dos polímeros, fator que aumenta consideravelmente o leque de possibilidades na busca de novos materiais. Por todos estes motivos esta é hoje a técnica mais utilizada.

### **3.8 Aditivos retardantes de chama**

De acordo com Nachtigall et al. (2005) os agentes retardantes de chama podem ser o hidróxido de alumínio hidratado  $\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  ou alumina trihidratada  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (ATH), trióxido de antimônio ( $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ), hidróxido de magnésio ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ), boratos e halogenados. Os halogenados são de fórmula geral  $\text{RX}$ , onde R é um radical orgânico e X um halogênio (GALLO et al., 2001). A utilização de hidróxido de alumínio hidratado retarda os processos de combustão e inibe significativamente a emissão de fumaça. Entretanto, a adição de grandes quantidades deste aditivo é necessária para atingir os padrões de inflamabilidade determinados pelas normas internacionais. A alumina trihidratada  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (ATH) é usada na maioria das vezes em formulações para materiais plásticos de temperaturas de fusão entre  $190^\circ\text{C}$  e  $220^\circ\text{C}$ , pois a temperatura de degradação do ATH é de  $220^\circ\text{C}$ , sendo degradado em temperaturas superiores. Para obter bons resultados antichamas são necessárias grandes quantidades de ATH (BRYDSON, 2000). Retardantes de chama inorgânicos, como borato de zinco e hidróxido de magnésio podem ser usados para temperaturas superiores a  $200^\circ\text{C}$ , entretanto apresentam custos muito superiores ao ATH (RABELLO, 2011; BRYDSON, 2000). Retardantes a chamas bromados orgânicos são muito versáteis e são utilizados para a maioria dos termoplásticos. Eles são mais eficientes em comparação aos retardantes clorados, permitindo o uso em concentrações reduzidas, resultando em poucas alterações nas propriedades mecânicas do polímero (GALLO et al., 2001).

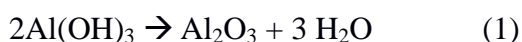
#### **3.8.1 Aditivos retardante de chama para tinta em pó**

As cargas minerais mais utilizadas como retardadores de chama são hidróxidos e carbonatos metálicos. Alguns destes materiais são sintetizados ao passo que outros são extraídos e refinados para o uso como, aditivos (MORGAN & GILMAN, 2013). Retardadores de chama com carga mineral, em caso de incêndio, decompõem-se pela exposição ao calor formando uma fase condensada que retarda a decomposição térmica do polímero. Os produtos da decomposição do material com enchimento mineral produzem um

resíduo a partir da decomposição térmica (normalmente um óxido metálico) que dilui a quantidade total de combustível do polímero disponível (fase condensada), e da liberação de gases não inflamáveis ( $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{CO}_2$ ) que ajuda a diminuir a disponibilidade de combustível na fase de vapor para ignição (MORGAN & GILMAN, 2013). Os polímeros com enchimento mineral não resistiriam a uma temperatura elevada, pois se decompõem antes do próprio composto mineral. Assim, os hidróxidos  $\text{Al}(\text{OH})_3$  e  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  e os carbonatos (magnésio e cálcio) se decompõem numa temperatura entre  $180^\circ\text{C}$  a  $400^\circ\text{C}$  (MORGAN & GILMAN, 2013; MORGAN et al. 2007; KRAMER et al., 2007).

Para os hidróxidos, os retardantes de chama convencionais, como a ATH ou compostos contendo halogênios são altamente efetivos. Entretanto a adição de grandes quantidades de retardantes de chama geralmente aumenta a produção de fuligem e de monóxido de carbono durante a combustão. Além disso, muitos aditivos retardantes de chama contendo halogênios estão sob inspeção em muitos países devido às considerações ambientais (MORGAN & GILMAN, 2013; SOUZA, 2006).

A ATH é um produto inorgânico de origem sintética, com elevada pureza e grande consistência físico-química e possui baixa tensão superficial que a torna altamente hidrofóbica (HAMDANI et al, 2009; ZHU et al., 2005). Ela é considerada uma substância anfótera, pela sua capacidade de reagir tanto com ácidos e bases. A ATH oferece inúmeras vantagens: é relativamente barata, facilmente incorporada ao polímero, não é tóxica, não produz odor e tem um excelente retardamento à chama. A propriedade de retardamento de chama da ATH no polímero é baseada na sua decomposição térmica, que ocorre entre um faixa de temperatura que varia de  $180^\circ\text{C}$  a  $220^\circ\text{C}$ , onde é convertido em óxido de alumínio em uma reação endotérmica (DASARI et al., 2013; MORGAN & GILMAN, 2013). E à liberação de umidade como mostra a reação. Quando em processo de aquecimento, um composto polimérico que contém o hidróxido atinge temperaturas da ordem de  $230^\circ\text{C}$ , tem início a Equação 1:



A taxa de decomposição máxima ocorre entre  $300^\circ\text{C}$  e  $350^\circ\text{C}$ , intervalo que coincide com as temperaturas de pirólise da maior parte dos polímeros de uso comum (GALLO, 1998).

A ATH normalmente perde 36% de massa em vapor de água, esta reação absorve cerca de 1,17 J/kg e a água dilui os gases combustíveis na chama que contribui para a diminuição da temperatura do material (GALLO et al., 1998). Além disso,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (óxido de alumínio) que se forma na superfície do substrato, atua como uma camada protetora, isolante térmico na superfície do polímero, reduzindo a difusão do oxigênio (inibindo as reações de pirólise e ignição) para o meio reativo e dificultando a troca de calor (inibindo as reações de



aquecimento e pirólise) (HAMDANI et al., 2009; MEYER et al., 2004; SIQUEIRA et al., 2001; GALLO et al., 1998).

A ATH é utilizada em polímeros como retardantes de chamas e supressores de fumaça, pois apresenta a característica de absorver calor, diminuindo a temperatura (WIEBERCK; HARADA, 2005). A literatura tem citado com bastante frequência o emprego da ATH, que atua como retardante de chama e supressor de fumaça, em matrizes poliméricas, em virtude do seu baixo custo e toxidez (CANAUD et al., 2010).

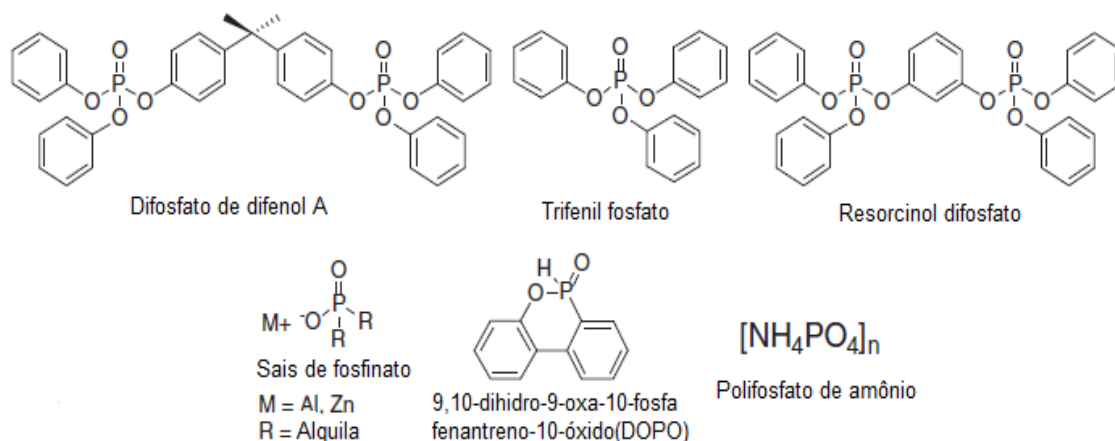
Existe uma substância muito usada como retardante de chama que são vários compostos de fósforo (fósforo branco e vermelho, fosfinas, óxidos de fosfinas, fosfitos, fosfatos, fosfinatos e outros) que são utilizados e que atuam em uma ampla gama de produtos e substâncias orgânicas (ésteres de fosfato e outros) e inorgânicas (MORGAN & GILMAN, 2013; WANG, 2011; LUSY, 2002). Os compostos de fósforo são aditivos ecologicamente corretos e servem como alternativa frente aos retardantes halogenados.

Destacamos os Fosfatos que no estágio de aquecimento dos compostos atinge uma temperatura na qual sofrem decomposição, gerando ácido fosfórico (não volátil), que desidrata o substrato polimérico formando uma camada superficial protetora incombustível (DASARI et al., 2013; RABELLO, 2011).

A desidratação libera também apreciáveis quantidades de água e gases não combustíveis, que colaboram para o efeito final de retardância de chama (RABELLO, 2011). As formas de uso mais comuns são o fosfato de tricloroetila e o polifosfato de amônio. Há evidências de que os agentes fosforados também atuam na fase gasosa através da espécie HPO, oriunda da decomposição térmica do ácido fosfórico. O HPO catalisa a recombinação dos radicais H<sup>\*</sup> em hidrogênio, reduzindo a energia da chama (GALLO, 1998).

Os compostos de fósforo dependendo da sua estrutura química e interação com os polímeros são os únicos que podem ser eficazes em ambas as fases de vapor ou condensada. Eles podem ser úteis com baixos níveis de carga, quando combinados aos polímeros na formação do carvão. Além disso, os retardadores de chama com fósforo são indicados para altas temperaturas na condição de fluxo de calor pela formação de carvão e podem fornecer proteção superior ao fogo em combinação com outros retardantes de chama, principalmente na fase vapor quando combinados com compostos halogenados (DASARI et al., 2013; MORGAN & GILMAN, 2013).

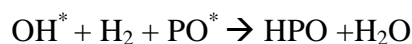
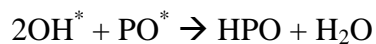
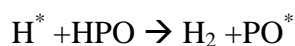
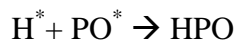
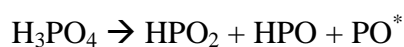
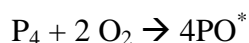
Algumas, destas reações podem ser consideradas complexas pelas estruturas químicas dos retardantes de chama à base de fósforo que são apresentadas na Figura 4 .



**Figura 4.** Estruturas químicas de aditivos à base de fósforo.

Fonte: MORGAN & GILMAN, 2013.

Em alguns casos temos exemplos de reações químicas na fase de vapor do fósforo que forma radicais ativos ( $\text{PO}^*$  e  $\text{HPO}^*$ ) que atuam como captadores de radicais  $\text{H}^*$  e  $\text{OH}^*$  (LEVCHIK & WEIL, 2006), como são mostrados nas reações abaixo.



Fonte: MORGAN & GILMAN, 2013.

No entanto, como todas as tecnologias de aditivos retardadores de chama possuem suas desvantagens (MORGAN & GILMAN, 2013), os retardantes de chama halogenados não são amplamente úteis, pois apresentam às vezes pouca ou nenhuma eficácia em polímeros de estireno ou de poliolefinas (MORGAN & GILMAN, 2013). Além disso, os retardantes de chama com fósforo geram muita fumaça e CO que ajudam a inibir da combustão o polímero. Os mesmos passam por avaliação e regulamentações da União Europeia para o impacto ambiental e proteção da saúde humana (problemas neuro-tóxicos).

### 3.8.2 Tipos e modos de atuação dos retardantes de chama

Os retardantes de chama podem ser subdivididos em orgânicos reativos, não reativos e inorgânicos. A aplicação de um determinado tipo depende do polímero, do uso final, do processamento e de outros aditivos presentes (RABELLO, 2011). Os aditivos retardantes de chama podem atuar em vários estágios durante o processo de combustão por um ou mais dos seguintes mecanismos (RABELLO, 2011; GALLO et al., 1998):

- a) interferem quimicamente com o mecanismo de propagação de chama, através dos radicais livres gerados durante o processo de queima;
- b) podem produzir grandes quantidades de gases não-combustíveis, que diluem o suprimento de ar;
- c) podem reagir, se decompor ou mudar de estado endotermicamente, isto é, absorvendo calor;
- d) podem formar um revestimento impermeável ao fogo, evitando o acesso do oxigênio ao polímero e dificultando a troca de calor.

Neste sentido, os nanocompósitos apresentam inúmeras vantagens na atuação dos retardantes de chama em materiais poliméricos. Os nanocompósitos, com teor de argila usada como reforço em pequena quantidade na ordem de 2 a 10% em massa, podem apresentar significativas melhorias nas propriedades mecânicas e óticas, na resistência à corrosão devido às propriedades barreira, além de alta condutividade iônica em relação aos polímeros convencionais (SOUZA, 2006).

Os compósitos apresentam inúmeras melhorias destacando-se as propriedades de barreira que podem ser obtidas através da adição de nanoargilas com teores de 2 a 4% . As mesmas apresentam implicações significativas que promovem o aumento da estabilidade térmica e a retardância à chama pela formação de uma camada de cinzas a partir da degradação dos polímeros durante a combustão. O mecanismo da retardância de chama de nanocompósitos de polímeros/argila ocorre pela formação de cinzas que isolam a base polimérica do calor formando uma barreira que reduz a liberação de gases voláteis a partir da combustão do polímero (SOUZA, 2006).

Embora, seja uma área de desenvolvimento relativamente nova, os nanocompósitos de polímero/argila são importantes como um novo sistema de retardantes de chama para polímeros com melhores propriedades barreiras e mecânicas.

### 3.9 Nanocompósitos e suas propriedades

Devido à necessidade de modernos materiais de engenharia e pelo fato de que os polímeros puros não apresentam o comportamento ou as propriedades necessárias para determinadas funções, novos materiais começam a ser estudados (TIDJANI & WILKIE, 2001). A adição de cargas minerais em polímeros comerciais tem por finalidade a redução de custos, melhoria nas propriedades de rigidez dos materiais, o que proporciona melhora nas propriedades dos materiais, efeito barreira, resistência ao fogo e à ignição (TROMBINI, 2004). Uma das características mais importantes dos materiais poliméricos é a possibilidade de controlar as suas propriedades físicas macroscópicas através da manipulação de suas estruturas em nível nanoscópico (KIM, 2001).

As nanopartículas apresentam como uma das características mais atrativas a área superficial muito alta, propiciando a criação de uma grande quantidade de interface no compósito, mudando, assim, a interação intermolecular da matriz (WU, 2002), apresentando desta forma propriedades físicas e químicas muito diferentes daquelas dos compósitos (VAIA, 1997). Os nanocompósitos, contendo entre 2 a 10% em massa, de silicatos laminados modificados podem apresentar significantes vantagens quando comparados aos polímeros virgens (ZHANG et al., 2013).

Entre estas vantagens citam-se: propriedades mecânicas (tensão, compressão e fratura); efeito barreira (permeabilidade e resistência a solventes); propriedades ópticas e condutividade iônica; a partir de níveis mínimos de adição de <10% de nanoargilas (WANG et al., 2002, 2003 a, b; ALEXANDRE & DUBOIS, 2000; GILMAN, 1999). A formação de uma camada de baixa permeabilidade e isolante térmica é responsável por estas melhorias nas propriedades (TIDJANI & WILKIE, 2001). Estas vantagens aumentam como uma função da razão comprimento e diâmetro (razão de aspecto) e da dispersão da fase inorgânica. Em polímeros contendo cargas convencionais o efeito antichama é menos efetivo por causa da distribuição macroscópica de separação de duas fases (ZANETTI et al., 2001).

#### 3.9.1 Cargas Inorgânicas

As cargas inorgânicas podem ser definidas como materiais sólidos, que são adicionados aos polímeros e compósitos em quantidades suficientes para reduzir custos e/ou alterar as suas propriedades físicas, mecânicas e térmicas.

Quando uma argila do tipo filosilicato é adicionada a um polímero podem ser obtidos três tipos principais de compósitos que dependerá do método de preparo (DENNIS et al., 2001) e da natureza dos componentes usados (silicatos em camadas, cátion orgânico e matriz polimérica). Os três tipos de estruturas que podemos encontrar num compósito polímero e argila são: aglomeração – acontece quando a argila não se encontra intercalada entre as cadeias do polímero, onde não há formação de estruturas nanométricas e o material resultante tem propriedades similares aos microcompósitos; intercalação – quando a argila está intercalada na cadeia polimérica, formando uma estrutura ordenada que apresenta propriedades superiores a de um compósito convencional; esfoliação – onde a argila esta uniformemente dispersa na matriz polimérica, maximizando as interações polímero-argila e levando a melhorias nas propriedades físicas e mecânicas (HUSSAIN et al., 2006).

### 3.9.2 Argilominerais: Montmorilonita e Mica

Argilas são provenientes geralmente da decomposição de rochas feldspáticas, num processo de milhões de anos e são abundantes na superfície da terra. São materiais muito versáteis, que apresentam granulometria extremamente fina (diâmetro abaixo de 2  $\mu\text{m}$ ), sendo atóxicas e de baixo custo. São constituídas essencialmente por argilominerais, geralmente cristalinos, minerais (calcita, dolomita, gibsita, quartzo, aluminita, pirita, feldspato, carbonatos, óxidos metálicos e outros), matéria orgânica e impurezas (ALBANEZ, 2008; VACCARI, 1999).

Atualmente, as argilas encontram aplicações em cerâmica, materiais de construção, lamas, moldes para fundição, produtos farmacêuticos, adsorventes, catalisadores, suporte de catalisadores, trocadores de íons (cátions), filtração da lama de perfuração de poços de petróleo, entre outras, dependendo de suas propriedades específicas (MAJEED et al., 2013; ALBANEZ, 2008; VACCARI, 1999; KLEVEN & ALSTAD, 1996).

Argilominerais são silicatos de Al, Fe, e Mg hidratados, com estruturas cristalinas em camadas (filossilicatos), constituídos por folhas contínuas de tetraedros ( $\text{SiO}_4$ ), ordenados de forma hexagonal, condensados com folhas octaédricas de hidróxidos de metais tri e divalentes (MAJEED et al., 2013; UDDIN, 2008).

Os filossilicatos são classificados (Tabela 2) convenientemente em oito grupos com base nas semelhanças na composição química, estrutura cristalina e no tipo de lamela 1:1 ou 2:1, carga da lamela e do tipo de espécie interlamelar (MAJEED et al. 2013; UDDIN, 2008). Esses grupos são ainda subdivididos de acordo com o tipo de camada octaédrica (di ou tri),

composição química, geometria da superposição das camadas individuais e região interlamelar (MAJEED et al., 2013; UDDIN, 2008). As lamelas tem aproximadamente 1 nm de espessura e poucas centenas de nanômetros de diâmetro médio (BERGAYA & LAGALY, 2006). Cada lamela é formada pelo arranjo de dois tipos de folhas cristalinas, com estruturas octaédricas ou tetraédricas. Os diferentes grupos de argilas são definidos de acordo com a maneira com que as folhas tetraédricas e octaédricas se arranjam, formando as lamelas: 1:1 na qual apenas uma folha tetraédrica está ligada a uma folha octaédrica; e 2:1 na qual uma folha octaédrica está no meio de duas folhas tetraédricas (SHOONHEYDT, 2014).

**Tabela 2.** Classificação dos filossilicatos relacionados aos minerais argilosos, considerando o tipo de lamela (família), camadas, grupo e espécies e carga da camada.

Família (Tipo)	Camadas:		Grupo e espécies	*Carga da camada
	Tetraédricas	Octaédricas (combinação)		
1:1	T:O		Caulin (caulinita, nacrita, haloisita,...) Serpentinas (amianto, crisotila, antigorita,...)	< 0,01
2:1	T:O:T		Esmeectitas/Bentonita (montmorilonita, saponita, beidelita, hectorita...); Talco e Pirofilita; Vermiculitas; Micas (illita, moscovita, sericita, paragonita glauconita, lepidolita,...); Vermiculitas;	0,5 – 1,2 1,4 – 2,0
2:1:1	(T:O:T)O		Cloritas (amesita, chamosita, sudoita, nimita,...)	variado

T: tetraedro O: octaedro

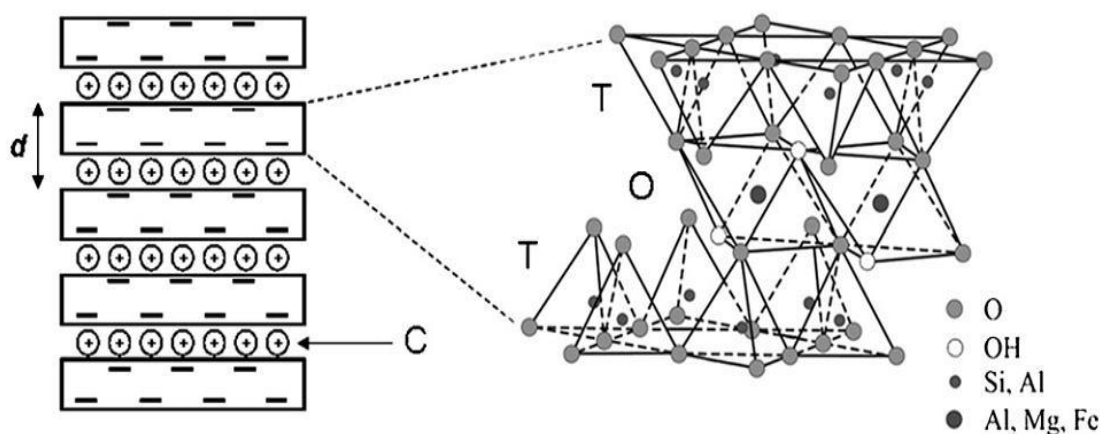
\*Carga da camada líquida por unidade de fórmula.

Fonte: Adaptado de MAJEED et al., 2013; UDDIN, 2008

Os silicatos laminados utilizados no trabalho pertencem à família das esmeectitas (montmorilonita) e das Micas (moscovita) são consideradas como argilas do tipo 2:1 filossilicatos (WANG et al., 2014; ZHANG et al., 2013; MRAYED et al., 2009; GRIDI-BENNADJI et al., 2008; QIU et al., 2006).

A montmorilonita (MMT) é um argilomineral que possui em sua estrutura cristalina duas camadas externas (bidimensionais) de sílica tetraédrica, com uma camada central de alumina ou magnésia (MRAYED et al., 2009; HUSSAIN et al., 2006). As camadas se mantêm unidas entre si por átomos de oxigênio comuns e sua morfologia possui característica em forma de folhas, com 0,6-1 nm de espessura (SHI et al., 2013; BORDES et al., 2009; QIU et al., 2006) e 50 a 500 nm de largura e as dimensões laterais destas camadas podem variar de 300 Å e a vários µm, dependendo da partícula do silicato (MAJEED, 2013; BORDES et al., 2009; PAVLIDOU et al., 2008; JUI-MING, 2008). A unidade básica das camadas tetraédricas externas é o óxido de silício (SiO<sub>4</sub>) (MRAYED et al., 2009; MUNUSAMY et al., 2009; QIU et al., 2006; YALCIN et al., 2004), como ilustrado na Figura 5.

As camadas estão empilhadas umas sobre as outras que são o resultado das ligações fracas entre si por forças de Van der Waals, deixando entre as lamelas um espaço vazio denominado galeria interlamelar (BORDES et al., 2009; CHOUDALAKIS et al., 2009; GOTSIS, 2009; PAUL & ROBERSON, 2008; PAVLIDOU & PAPASPYIDES, 2008; CHATTOPADHYAY & RAJU, 2007; ESTEVES et al., 2004; ALEXANDRE & DUBOIS, 2000). Moléculas polares, como a água ou outras podem penetrar nestas galerias, chegando a separá-las totalmente, deixando-as livres quando a distância interplanar ficar superior a 70 Å, produzindo o inchamento do argilomineral pelo aumento da distância interplanar (VOSSEN, 2009).



**Figura 5.** Estrutura do silicato em camadas 2:1 (T = folha tetraédrica; O = folha octaédrica; C = cátions intercalados; d = distância interlamelar).  
Fonte: BORDES *et al.*, 2009.

A MMT é o argilomineral com diversas composições químicas e características estruturais (MRAYED et al., 2009). É considerada a mais abundante entre as esmectitas, sua fórmula química geral é  $M_x(Al_{4x}Mg_x)Si_8O_{20}(OH)_4$  onde M indica os íons trocáveis ( $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $H_3O^+$ ,  $Fe^{3+}$ ) e x o grau de substituição isomórfica que varia entre 0,5 e 1,3 (PAIVA et al., 2008a; PAVLIDOU & PAPASPYIDES, 2008; ALEXANDRE & DUBOIS, 2000). Os íons trocáveis levam a alterações consideráveis, tanto no arranjo atômico ao longo da direção do eixo C e a distribuição de carga na superfície. Soma-se a isso o tamanho dos raios dos íons trocáveis, portanto raios menores entram com maior facilidade no espaço interlamelar, fazendo ligações mais fortes pela atração eletrostática com o elemento oxigênio (SHI et al., 2013). Desta maneira, para tornar estes filossilicatos mais organofílicos, suas energias superficiais são reduzidas e estes se tornam mais compatíveis com os polímeros orgânicos, permitindo assim, que estes últimos se intercalem entre as galerias (ALEXANDRE et al., 2000; ZANETTI et al., 2000).

A MMT é naturalmente hidrofílica, o que torna a sua esfoliação difícil em uma matriz polimérica hidrofóbica. Por essa razão, torna-se importante um tratamento superficial das camadas de silicato com o objetivo de promover maior hidrofobicidade à argila. Segundo Alexandre & Dubois (2000), a argila, modificada (organoargila) tende a apresentar uma melhor compatibilidade com o polímero orgânico. A cobertura da superfície (argila) com a utilização de substância orgânica sempre resulta no decréscimo da tensão superficial, o que diminui a interação entre as folhas de silicato, favorecendo a separação das folhas (KÁDÁR et al., 2006). Desta forma, a tensão superficial consiste na troca dos cátions localizados na superfície das folhas por cátions orgânicos (surfactantes), como os sais quaternários de amônio (HUNTER et al. 2007; PUKÁNSZKY, 2005). Estas argilas vem sendo utilizadas como cargas em polímeros com o propósito de modificar algumas propriedades essenciais, principalmente resistência mecânica e barreira a gases (LIU, 2006; MISHRA JK et al., 2005).

O grupo das micas apresenta mais de 30 minerais que podem ser classificados em micas verdadeiras, micas frágeis ou micas de intercamadas deficientes (ESCÓCIO et al., 2003). Os minerais que se destacam nesse grupo são: moscovita, biotita, lepidolita, paragonita, glauconita e flogopita (WANG et al., 2014; ZHANG et al., 2013; HOJAMBERDIEV et al., 2011; ZHANG et al., 2010; ESCÓCIO et al., 2003).

A moscovita é um mineral micáceo ( $\rho = 2,80 \text{ gm/cm}^3$ ) de fórmula molecular ideal  $\text{KAl}_2[\text{Si}_3\text{AlO}_{10}](\text{OH})_2$  é conhecida por apresentar propriedades especiais que possibilitam aplicações industriais, em eletroeletrônicos, janelas de micro-ondas, condensadores, tubos de vácuo, condensadores, isoladores, cargas, pigmentos perolizados, compósitos poliméricos entre outros (WANG et al., 2014; SANTOS et al., 2011; SINGH et al., 2010; HANSMA, 2010; FRIEDRICH et al., 2007; CAVALCANTE et al., 2007).

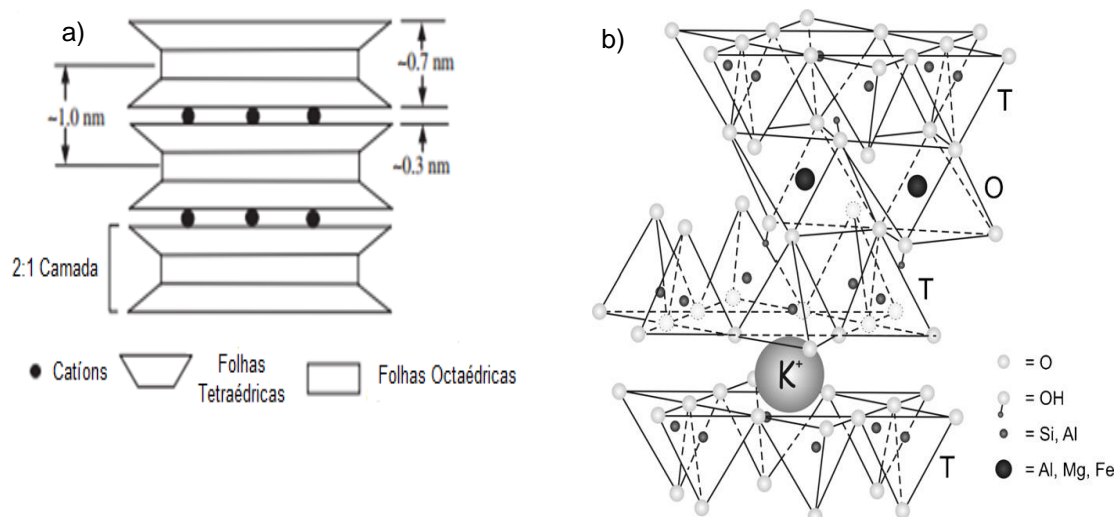
A mica é um mineral com propriedades raras e exclusivas, o que determina sua funcionalidade de alto desempenho como carga mineral em diferentes matrizes, como tintas, papeis e borrachas (CHO & KOMARNENI, 2009; DENNIS et al., 2001; FURTADO, 1996).

As micas destacam-se pela grande capacidade de fragmentação pela clivagem das lamelas ou folhas (carga reforçante), excelente resistência a intempéries, boa resistência química, baixa condutividade térmica, estabilidade em altas temperaturas, características de não inflamabilidade, baixa condutividade elétrica, baixa capacidade de troca catiônica (CTC), alta rigidez dielétrica e baixo fator de dissipação (SENA, 2014; ESCÓCIO et al., 2003).

Os minerais micáceos (micas) são formados por duas folhas de siloxanos ( $(\text{Si}_2\text{O}_5)^{2-}$ ) intercaladas por uma folha de gibbsita ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) ou brucita ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ) formando lamelas que se interligam ao longo do plano basal  $d_{001}$  através dos cátions potássio ( $\text{K}^+$ ), sódio ( $\text{Na}^+$ ) ou



cálcio ( $\text{Ca}^{2+}$ ), considerados como cátions de compensação, pois compensam a estrutura negativa da argila, neutralizando-a (GRIDI-BENNADJI et al., 2008; FRIEDRICH et al., 2007), conforme mostra a Figura 6 (a) e (b). Geralmente ocorrem substituições dos cátions silício ( $\text{Si}^{4+}$ ) presentes na estrutura tetraédrica da mica por cátions alumínio ( $\text{Al}^{3+}$ ) e de ferro ( $\text{Fe}^{3+}$ ), já na estrutura octaédrica, a composição dos cátions difere dependendo se eles são trivalentes ( $\text{Al}^{3+}$ ) ou divalentes ( $\text{Mg}^{2+}$ ) (GRIDI-BENNADJI et al., 2008; FRIEDRICH et al., 2007; SANTOS et al., 2001).



**Figura 6.** Representação esquemática adaptada da estrutura cristalina das Micas mostrando (a) as dimensões das lamelas e galeria e (b) a estrutura tridimensional.

Fonte: Adaptado de ZHANG et al. (2009, 2013).

A mica moscovita é constituída de folhas de dois tetraedros (T) e um octaedro (O) central, representada pelo sistema T-O-T (NOSRATI et al., 2011; HANSMA, 2010), sendo caracterizada pela presença de íons potássio interligando as folhas. Espaçamento basal de 10 Å e volume de 935,3 cm<sup>3</sup> (FRIEDRICH et al., 2007; WHITBY et al., 2001), conforme a Figura 3(b). A presença do íon potássio ocorre para compensar a carga negativa das lamelas da moscovita, devido à substituição isomórfica de íons silício (Si) por íons alumínio (Al) na estrutura tetraédrica (GRIDI-BENNADJI et al., 2008; FRIEDRICH et al., 2007; SANTOS et al., 2001). A presença de íons alumínio é responsável também pelo caráter hidrofílico da argila, pois ocorre a formação de grupos aluminol (-AlOH) nas superfícies das bordas do mineral.

A mica moscovita difere das outras argilas, pois seus cátions da intercâmara não são intercambiáveis em condições ambientais. Somente os cátions superficiais podem ser trocados em temperatura ambiente (SINGH et al., 2010; OSMAR, 1999).

A argila Mica moscovita possui em sua estrutura química um caráter “quase iônico” da ligação entre as lamelas e o cátion interlamelar. É caracterizada por ser uma mica dioctaédrica, ou seja, quando um cátion divalente constitui o octaedro da argila, há a ocorrência de um sítio octaédrico vazio, o que faz com que a ligação O-H dos sítios tetraédricos e octaédricos da argila apresente uma determinada inclinação na direção desse sítio, cuja região é negativa, atraindo assim o  $H^+$  para a cavidade em torno de 0,4nm abaixo da superfície da lamela. Devido a isso, não ocorre repulsão entre os íons  $H^+$  e  $K^+$  (cátion interlamelar) como ocorre nas micas trioctaédricas. Essa característica resulta em uma ligação forte entre os cátions lamelares e a estrutura negativa da argila, apresentando-se praticamente como uma ligação iônica.

### 3.10 Propriedades de barreira das nanoargilas na tinta em pó

A permeabilidade a gás ou líquido dos nanocompósitos está baseada nas propriedades de barreira dos mesmos. A incorporação de argilas a resina polimérica aumenta as propriedades de barreira por originar um “caminho tortuoso” para a difusão de íons e moléculas através da matriz polimérica (MINGNONI, 2008). Segundo Ray (2003) ao comparar os nanocompósitos preparados com argilas com vários teores na qual a permeabilidade diminui com teores crescentes de argila/polímero.

A incorporação de quantidades relativamente baixas de nanoargilas (WANG et al., 2002, 2003 a, b; ALEXANDRE & DUBOIS., 2000; GILMAN, 1999) do tipo montmorilonitas (MMT) do tipo MMT-15A e MMT-30B e Mica moscovita na proporção de 2% a 4% na matriz polimérica cria uma camada protetora durante a combustão. Na intercalação entre polímero e nanoargila pelo processo de extrusão ocorre à mistura mecanicamente de seus compostos em elevadas temperaturas e através de interações químicas e físicas de cisalhamento, as cadeias poliméricas são intercaladas nas galerias das argilas ocorrendo a esfoliação das camadas (PAIVA et al., 2008). Segundo BEYER (2009), a estrutura esfoliada apresenta usualmente melhores propriedades, tais como dispersão na mistura, na qual apresenta adequada relação entre as estruturas esfoliadas/intercaladas ocasionando um melhor efeito anti-chama.

## 4 METODOLOGIA

### 4.1 Preparação do substrato metálico

Os corpos de prova de aço utilizados, com dimensões de 70 x 120 x 70 mm, foram confeccionados a partir de uma chapa de aço carbono AISI 1006 (C = 0,0566%; Si = 0,0124%; Mn = 0,3952%; P= 0,0112% e S = 0,0091% (m/m)). 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).

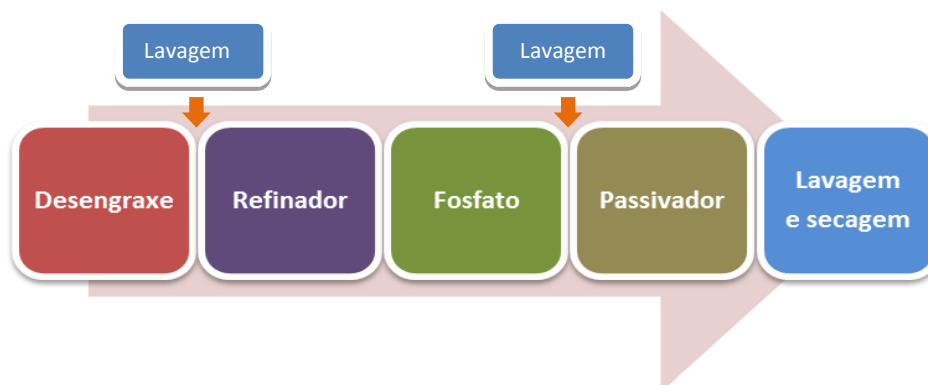
A etapa de preparação do substrato e aplicação da tinta foi realizada no Laboratório de Corrosão e Proteção Superficial (LCOR) e seguiu a sequência descrita abaixo:

a) Preparação dos substratos metálicos através da limpeza e lixamento. As amostras de aço carbono foram primeiramente lixadas manualmente com lixas de diferentes granulometrias (320, 400 e 600 *mesh*), após foram lavadas com água corrente e secas com fluxo de ar frio;

b) Realização do processo de fosfatização com fosfato de zinco por imersão das amostras, seguindo a sequência indicada pelo fornecedor dos produtos (Klintex Insumos Industriais Ltda.) com as seguintes etapas:

- Desengraxe: empregou-se o produto alcalino SALOCLEAN 679 RZ (Produto composto de uma mistura de tensoativos aniônicos, não iônicos, fosfatos complexos, silicatos e álcalis fortes) em solução por um período de 10 minutos em temperatura de 60°C;
- Refinador: foi utilizado o produto SALOCOLOIDE 507 ( Nucleador de grãos para a deposição do sulfato de zinco) em solução coloidal muito estável por um período de um minuto;
- Fosfatização: foram utilizados os produtos SALOFOS 715 (formado à base de sais de zinco, ácidos orgânicos e inorgânicos e inibidores especiais) e SOLATEX 903(ativador), sendo as amostras imersas no “banho de fosfatização” por 10 minutos em uma temperatura de 30°C;
- Passivador: foi utilizado SALOMIX 307(Anti-ferrugem temporária - serve para retardar a reoxidação de peças metálicas após a decapagem) num banho de imersão final das placas de aço carbono num período de 90 segundos.

Entre os processos de desengraxe, refinador e fosfatização ocorre a lavagem em água corrente das placas de metal. Na etapa final os substratos são retirados e secos em um fluxo de ar frio. A Figura 7 ilustra o processo de fosfatização das placas de aço carbono.



**Figura 7.** Síntese do processo de fosfatização em banho de fosfato de zinco.

## 4.2 Composição da tinta em pó acrílica modificada.

Os materiais, como: resinas, aditivos, ceras, catalisador e cargas; utilizados na formulação da TA, estão inscrito nos subitens a seguir.

### 4.2.1 Resina acrílica

A resina comercial Acrílica Syntacryl 700 do tipo poliacrílica glicidil indicada para fosqueamento de endurecedor, serviu como veículo ao sistema fabricado por Cytec-Ponder coating Resins & Additives. Apresenta-se na forma sólida, de cor branca, com ponto de amolecimento em 120°C e foi utilizada como resina base na formulação de tinta em pó.

### 4.2.2 Crylcoat ® 2450 -2 (Formerly Crylcoat® 450)

A resina poliéster carboxilada saturada com nome comercial de Crylcoat® 2450 -2 (TGIC - 180°C), industrializada pela Cytec - Surface Specialties. Foi utilizada como agente de cura com TGIC (ou B-hidroxiál-quilamida) usado na produção de tinta em pó base acrílica. O material apresenta-se no formato de diferentes granulações solidas de pequeno tamanho, de cor branco translúcido, insolúvel em água de viscosidade 4,4 - 5,7 mPa.s a 200°C. Esta resina tem como objetivo reticular a resina acrílica e promover um efeito barreira auxiliando na proteção contra a corrosão do substrato metálico juntamente com os aditivos retardantes de chama.

### 4.2.3 Aditivos

#### 4.2.3.1 T 105 M

O aditivo T 105 M, fabricado pela empresa Chemicals (Ningbo South Sea Chemical Co; Ltd), possui grupos funcionais que reagem com a  $\beta$ -hidroxialquilamida, é conhecido como agente de cura, tem aspecto de pó branco, faixa de fusão entre 130°C a 145°C e temperatura de extrusão entre 110°C a 120°C.

#### 4.2.3.2 Resiflow™ PV 60

O Resiflow™ PV60, fabricado pela Estron Chemical Inc., é um agente alastrante para controle de fluxo fornecido na forma de pó de cor branca, insolúvel em água, composto por uma mistura de polímero acrílico e sílica. Nas formulações de tinta em pó este aditivo tem o objetivo de tornar o filme liso, ou seja, de reduzir e/ou eliminar defeitos superficiais como casca de laranja, crateras, furos e outras imperfeições.

#### 4.2.3.3 Benzoína

A benzoína (2-hidróxi-1,2-difeniletanona) é um agente de superfície com funções de melhorar a qualidade dos filmes, diminuindo a formação de poros. A benzoína utilizada foi fabricada pela Datiquim Produtos Químicos Ltda, sendo comercializada na forma de pó branco levemente amarelado, com ponto de fusão de 132°C a 135°C e fórmula química  $C_{14}H_{12}O_2$ .

### 4.2.4 Ceras

#### 4.2.4.1 Lanco™ A 1601

Lanco™ A 1601 foi fabricada pela empresa Lubrizol Coating and Aditives. É uma cera de amida micronizada de cor pálida, boa propriedade de estabilidade térmica e baixa viscosidade. Melhora o deslizamento (baixa viscosidade de fusão) da superfície do pó, oferece controle de brilho (fosco ou acetinado), aumenta a resistência à temperatura e proporciona degaseificação.

#### 4.2.4.2 Lanco™ SM 2001

Lanco™ SM 2001 foi fabricada pela empresa Lubrizol Coating and Aditives. É uma cera sintética micronizada. Aumenta o deslizamento, risco e resistência à abrasão.

#### 4.2.5 Catalisador - TEP (C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>B)

O sal brometo trifenil etil fosfônio, conhecido como TEP, cuja formula é C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>B. É um agente catalisador e foi produzido pela empresa Evonik Degussa Brasil Ltda.

#### 4.2.6 Cargas

##### 4.2.6.1 Fosfato de Zinco

O fosfato de zinco, de composição Zn<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> com 2 ou 4.H<sub>2</sub>O, fornecido na forma micronizada pela empresa Chemipol Pigmentos e Corantes Ltda<sup>®</sup>. Apresenta-se na forma de pó cristalino branco e inodoro, possui pH entre 6,5 a 7,5 na água e no álcool. Este composto inorgânico tem o objetivo de provocar a inibição aos mecanismos eletroquímicos de corrosão.

##### 4.2.6.2 Nanoargilas: Montmorilonita 15A, 30B e Mica moscovita

A MMT modificada organicamente, com identificação de Cloisite® 15A (Figura 8a) foi fornecida pela empresa Southern Clay Products Inc., sendo comercializada na forma de pó com coloração branca levemente amarelada, grau de modificação de 125 meq/100 g e espaçamento basal  $d_{001} = 3,15\text{Å}$ . A nanoargila foi modificada organicamente com sais de amônio quaternário, contendo duas metilas e duas cadeias alquílicas (HT) com comprimento principal de 18 carbonos, ligadas aos íons amônio (Figura 4 a).

A MMT modificada organicamente foi fornecida pela empresa Southern Clay Products Inc., com identificação de Cloisite® 30B.

A Cloisite 30B (Figura 8 b) trata-se de uma bentonita modificada com íon quaternário de amônio, cloreto de bis-2-hidroxietil metil estearina (LEITE et al., 2008).

É comercializada na forma de pó com coloração branca levemente amarelada, com densidade de 1,98 g.cm<sup>-3</sup>, modificada organicamente com um sal de amônio quaternário, contendo dois grupos hidroxietila, uma metila e uma cadeia alquílica, com comprimento

principal de 18 carbonos ligados aos íons amônio. Em ambas as argilas modificadas de MMT possuem tamanho médio de partícula equivalente a 2µm.



**Figura 8.** Estrutura química do modificador orgânico da argila (a) Cloisite® 15A e (b) Cloisite® 30B. Fonte: SOUTHERN CLAY PRODUCTS, INC. Product Bulletin/Cloisite®.

A Tabela 3 apresenta as características das Cloisite® 15A e 30B (Montmorilonita comercial), sendo as cargas utilizadas nesta pesquisa.

**A Tabela 3.** Características das argilas Cloisite® 15A e Cloisite® 30B

Argila Comercial		Modificadores orgânicos	G.m**	D <sub>001</sub> (Å)	T.u***	D (g/cm <sup>3</sup> )
Fornecedor(USA)	Argilas					
Nome/ Designação						
Southern clay Products						
Cloisite® 15A / C15A	MMT-15A	N <sup>+</sup> (Metil) <sub>2</sub> (T*) <sub>2</sub>	125	31,5	43%	1,66
Cloisite® 30B / C30B	MMT-30B	N <sup>+</sup> (Metil)(EtOH) <sub>2</sub> (T*)	90	18,5	30%	1,98

T\*é a cadeia(65% C<sub>18</sub>, 30% C<sub>16</sub> e 5% C<sub>14</sub>). G.m\*\*- Grau de modificação (meq/100g).

T.u\*\*\* - Teor de umidade

Fonte: CHUANG et al., 2011; Bordes et al., 2009.

A Mica moscovita in natura foi fornecida pela empresa Lamil Lage Minérios na forma de pó com coloração branca, com densidade de 2,80 g.cm<sup>-3</sup>, com grau de modificação entre 1,5 meq.100 g<sup>-1</sup> e espaçamento basal ou interplanar d<sub>001</sub> (2θ) de 9,8 Å. A mesma possui tamanho médio de partícula equivalente a 2 µm. Sua composição química (percentual em massa) está apresentada na Tabela 3.

**Tabela 4.** Composição química da nanoargila Mica moscovita.

Óxidos	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>
% (m/m)	49,33	35,60	9,66	1,05	0,72

Fonte: Adaptado de Ficha de Dados Técnicos Mica (2012).

### 4.3 Elaboração e obtenção das Tintas TA

A formulação da tinta em pó acrílica (TA) modificada foi baseada numa tinta acrílica comercial. Aos componentes da tinta em pó acrílica (TA) foram incorporados 2 e 4% (m/m) de argila MMT e Mica moscovita que tem como objetivo o retardamento de chama.

Os componentes da tinta em pó acrílica com adição de 2 e 4% estão representadas na Tabela 5. Os componentes da tinta foram cedidos pela empresa Pulverit do Brasil Indústria de Tintas LTDA.

**Tabela 5.** Componentes da tinta em pó acrílica comercial (adição de 2% e 4 % das argilas).

<b>Componentes T. Acrílica</b>	<b>Tinta em pó comercial (%)</b>	<b>TA com 2% de argila (%)</b>	<b>TA com 4% de argila (%)</b>
Resina Syntacryl 700	73,010	71,54	69,60
Crylcoat 2450 - 2	8,217	8,052	7,88
T 105 M	0,432	0,423	0,4147
Benzoína	0,519	0,508	0,4982
Resiflow PV 60	1,384	1,356	1,328
Fosfato de Zinco	8,650	8,477	8,304
Lanco <sup>TM</sup> A1601	5,138	5,035	4,932
Lanco <sup>TM</sup> SM 2001	2,906	2,847	2,789
TEP	0,259	0,253	0,248
Argila*	0,0	2,0	4,0

\* Argila = MMT 15A, ou MMT 30B, ou Mica moscovita.

A Tabela 6 apresenta a codificação das tintas em pó acrílicas com diferentes teores de argila MMT-15A, MMT-30B e Mica moscovita.

**Tabela 6.** A codificação da tinta acrílica (TA) e diferentes teores de MMT-15, MMT-30B e Mica moscovita.

<b>Codificação</b>	<b>Teores das argilas (%)</b>
TA/0	0
TA/2/ MMT-15A	2
TA/2/ MMT -30B	2
TA/2/ Mica moscovita	2
TA/4/ MMT - 15A	4
TA/4/ MMT - 30B	4
TA/4/Mica moscovita	4



Os estágios da metodologia de obtenção da TA com MMT e Mica moscovita aplicados à tinta em pó compreenderam basicamente a identificação e pesagem dos componentes da tinta, pré-mistura, extrusão, resfriamento, moagem, peneiramento, preparação dos substratos metálicos, aplicação e cura dos revestimentos.

A obtenção da tinta em pó foi realizada no Laboratório de Polímeros (LPol), com a seguinte sequência:

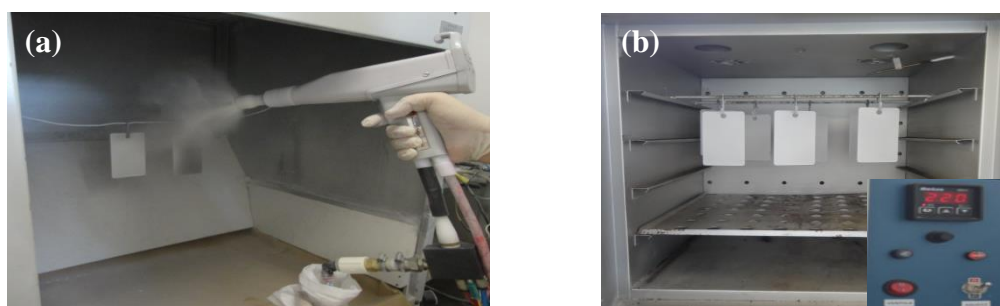
- a) Pesagem das matérias primas.
- b) Pré-mistura manual dos componentes da tinta com adição de 2 e 4% de MMT-15A, MMT-30B e Mica moscovita previamente secas em estufa por 8 h a 60°C;
- c) Pré-mistura em extrusora duplarrosca co-rotante da MH Equipamentos Ltda., modelo MH-COR-LAB,L/D 32 com dosador volumétrico SASA, utilizando uma frequência de vibração de 3,4 Hertz e 200 rpm, temperatura 110°C, com velocidade da rosca de 200 rpm para uma produção de 500g/h.
- d) Resfriamento e fragmentação por nivelamento manual: o material extrusado foi rapidamente resfriado, nivelado manualmente e macerado com o objetivo de facilitar a moagem na obtenção de *chips*.
- e) Moagem e peneiramento: os materiais provenientes do processo de extrusão (*chips*) foram moídos em um moinho de facas de bancada Cadence de bancada e peneirados em peneira 200 *Mesh* (abertura 75  $\mu\text{m}$ ) com auxílio de um agitador de peneiras Produtest Mod.T por 10 minutos a uma intensidade vibracional de 10 Hz. A sequência do processo de obtenção da tinta em pó acrílica é ilustrada na Figura 9.



**Figura 9.** Fluxograma da obtenção da TA com MMT-15A, MMT-30B e Mica moscovita. A sequência da preparação da tinta em pó acrílica dá-se da seguinte maneira: (a) mistura dos componentes de forma manual, (b) mistura mecânica com extrusora duplarrosca, (c) obtenção de *chips*, (d) moagem por moinho de facas, (e) peneiramento por agitação e (f) pó obtido.

#### 4.4 Aplicação e cura da TA com adição nanoargilas na concentração de 2 e 4%

Os corpos de prova de aço carbono fosfatizados foram pintados por pulverização eletrostática, em cabine própria e com pistola tipo corona da marca TCA ECO TECNOAVANCE modelo 301, Figura 7 (a), 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 por 20 minutos a 220°C, a fim de obter a cura da tinta aplicada sobre os mesmos, conforme Figura 10 (a) e (b).



**Figura 10.** (a) Pintura eletrostática e (b) cura das placas de metal pintadas na estufa.

## 4.5 Ensaios de caracterização da tinta em pó acrílica antes da cura

### 4.5.1 Análise granulométrica

O tamanho médio das partículas das tintas em pó pura e com diferentes teores das nanoargila MMT-15A, MMT-30B e Mica moscovita, cujas as formulações, são: TA/0, TA/2/15A, TA/4/15A, TA/2/30B, TA/4/30B, TA/2/Mica e TA/4/Mica. As mesmas foram analisadas na empresa Pulverit do Brasil com a utilização de um Medidor de Granulometria Laser SCIROCCO 2000M da Malvern Instruments, com auxílio do software MASTERSIZER 2000. E com uma pressão de 0,8 bar e intensidade de vibração superior a 20%.

### 4.5.2 Análise termogravimétrica

As análises termogravimétricas (TGA) dos pós e dos filmes das tintas em pó pura e com as nanoargilas foram realizadas em um equipamento SHIMADZU TGA-50, no Laboratório de Polímeros (LPOL) da UCS, com variação de temperatura de 25°C a 500 °C, em atmosfera inerte de nitrogênio (N<sub>2</sub>) e de 500°C a 900 °C, em atmosfera artificial de ar sintético, a uma taxa de 10 °C.min<sup>-1</sup> e vazão de gás 50 mL.min<sup>-1</sup>. As análises térmicas foram realizadas em duplicata.

### 4.5.3 Difração de raios X

A técnica de difração de raios-X (DRX) das amostras de tinta em pó resina acrílica na forma de pó foi realizada no Laboratório de Caracterização de Materiais I (LCMat I) da UCS em um difratômetro SHIMADZU-XRD 6000, utilizando o cobre como fonte (alvo) geradora de raios-X, o qual apresenta comprimento de onda  $K_{\alpha}Cu=1,54178 \text{ \AA}$ , filtro de níquel, tensão de 40 kV, corrente de 40 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°/5 s.

O espaçamento basal  $d_{001}$  da argila foi determinado através da Lei de Bragg (equação 1), onde  $n$  equivale à ordem de difração,  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação incidente,  $d$  é a distancia interplanar dos átomos e o  $\theta$  é o ângulo de difração (OZCALIK & TIHMINLIOGLU, 2013; SOUZA et al., 2011).

$$N\lambda = 2d\text{sen}\theta$$

Equação (1)

#### 4.5.4 Espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

As amostras da tinta em pó foram analisadas utilizando um espectrômetro Nicolet IS10 Thermo Scientific com resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$  na faixa de de  $400$  a  $4000\text{ cm}^{-1}$  utilizamos pastilhas de brometo de potássio (KBr).

#### 4.5.5 Microscopia eletrônica de varredura e energia dispersiva de raios X.

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análise de energia dispersiva de raios X (EDS) foram realizadas no microscópio SHIMADZU SSX-550 Superscan, com tensões de aceleração de  $10$  e  $15\text{ kV}$  e aumentos de  $5000$  e  $10000\text{ x}$ , no LCMat I da UCS para análises morfológicas. As amostras foram fixadas em suportes metálicos (*stubs*) com auxílio de um adesivo condutor (fita carbono) e recobertas com uma fina camada de ouro por metalização.

### 4.6 Ensaio de caracterização dos corpos de prova pintados

#### 4.6.1 Análises de cura ou resistência química

Para a análise de cura das tintas em pó base resina acrílica utilizou-se uma estufa e determinou-se a temperatura e o tempo de secagem.

A fim de verificar a qualidade das tintas em pó base resina acrílica na forma de filme aplicado nos corpos de prova de 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) puro. 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  $1\text{ min}$ . Após a remoção é verificado a existência de “fiapos” oriundos do algodão. A inexistência destes indica cura eficiente da tinta. É importante salientar que este ensaio foi adaptado para outras condições de cura tais como:  $10$ ,  $15$  e  $20\text{ minutos}$  a  $200^\circ\text{C}$ ,  $10$  e  $20\text{ minutos}$  a  $220^\circ\text{C}$ . Sendo que somente nesta última condição o teste de MEK deu resultado satisfatório. Os resultados do teste qualitativo de cura por MEK apresentaram tempo ( $20\text{ minutos}$ ) e temperatura ( $220^\circ\text{C}$ ) 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 com a duração de  $1\text{ min}$  de teste.

Este comportamento foi independente da adição das argilas, ou resultado seja, a formulação básica da tinta exigiu maiores condições de cura em termos de tempo e temperatura.

#### 4.6.2 Espessura média dos revestimentos

A medida da espessura média dos revestimentos de tinta em pó base acrílica foi realizada pelo método magnético conforme Norma ASTM D7378-10 com o instrumento medidor de espessura ELCOMETER<sup>®</sup> 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 da amostra, com auxílio de um gabarito com o formato dos corpos de prova de aço carbono, conforme a Figura 11.



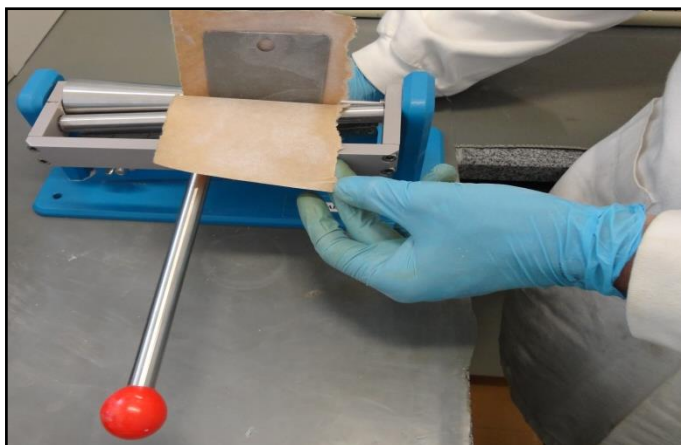
**Figura 11.** Gabarito e medidor de espessura utilizado para as medidas de espessura dos filmes.

#### 4.6.3 Aderência

A aderência do revestimento ao substrato metálico foi avaliada seguindo o método B da norma ASTM D3359-09. Foram realizados seis cortes horizontais e seis cortes verticais com espaçamento de 2 mm e ângulo de 90° entre eles. Uma fita filamentosa 3M Scotch foi aplicada sobre a área cortada e, com o auxílio de uma borracha, a região foi pressionada, para garantir o bom contato da fita ao substrato, durante 90 segundos. Após foi removida em um único movimento em um ângulo de 180° e a área foi comparada com os padrões da norma ASTM D3359-09E2.

#### 4.6.4 Flexibilidade

O ensaio de flexibilidade dos revestimentos orgânicos foi realizado pelo método do mandril cônico (modelo 181) conforme Norma ASTM D522-93a (2008) utilizando o equipamento Gardner Conical Mandril da BYK Gardner, no LCOR da UCS de acordo com a Figura 12. Os corpos de prova são analisados visualmente na região deformada para constatar a perda de aderência, fissuras e outras alterações.



**Figura 12.** Ensaio de flexibilidade pelo método de Mandril Cônico

#### 4.6.5 Resistência ao impacto

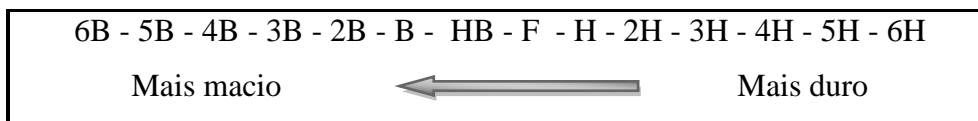
O ensaio de resistência ao impacto foi realizado no LCOR da UCS conforme norma ASTM D2794-93 (2010), empregando um equipamento Heavy-Duty Impact Tester da BYK Gardner, utilizando uma força de impacto 1 kg, sendo solto de uma altura de 50 cm e 40 cm e analisado visualmente o efeito do impacto direto e reverso no painel pintado.

#### 4.6.6 Dureza

A dureza foi realizada segundo a norma ASTM D3363-05E2 (2011) que tem por objetivo verificar a resistência e a deformação permanente. Os ensaios são realizados com um conjunto de lápis com diferentes durezas de grafites. Os lápis são posicionados e pressionados em um ângulo de 45° na superfície dos corpos de prova pintados. O lápis é empurrado no sentido oposto ao operador com velocidade constante e moderada. A região riscada é limpa com um algodão e observa-se a marca do lápis e a sua remoção, avaliando-se o amassamento e/ou corte do filme de tinta. Quando a marca permanece considera-se que o revestimento possui dureza inferior a do lápis utilizado segundo a classificação de 6B até 6H do quadro da

escala de dureza (Quadro 1). O ensaio ocorre por lápis com durezas sucessivamente menores seguindo a escala de dureza.

**Quadro 1.** Escala de dureza a lápis.



O procedimento foi repetido utilizando lápis com dureza sucessivamente menores até que o lápis não corte ou risque o revestimento (Figura 13). O valor da dureza a lápis foi considerado como sendo a dureza do lápis que não cortou ou provocou ranhuras no filme. O teste foi realizado em duplicata sendo que para cada amostra foram realizadas duas repetições.



**Figura 13.** Teste de dureza utilizando lápis de diferentes grafites.

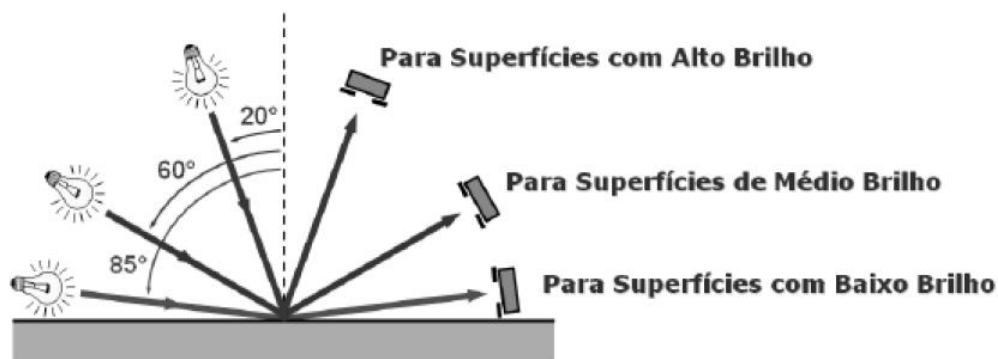
#### 4.6.7 Análise de brilho

O brilho é uma característica relacionada à superfície do revestimento que pode ser avaliada visualmente por atributos empíricos e comparativos (HOCH, 2006). O brilho pode ser medido pelo auxílio de um aparelho com fonte luminosa calibrada que incide na superfície do revestimento com geometrias com ângulo de iluminação conhecidos ( $20^\circ$ ,  $60^\circ$  e  $85^\circ$ ) que medem a reflexão da luz (NADAL et al. 2006; HOCH, 2006). A medição luminosa do brilho especular calibrado compara a refratância, sob as mesmas condições experimentais a partir de uma superfície padrão (NADAL et al. 2006).

O teste de brilho foi realizado em triplicata com base na norma ASTM D 523-08. Os resultados obtidos são expressos em unidades de brilho (UB), utilizando um medidor de Brilho MultiGloss 268 Plus da marca Konica Minolta, com um refletor nos ângulo de  $20^\circ$ ,

60° e 85°. A medida do brilho deve observar a ângulos específicos, conforme a superfície que será medida.

A Figura 14 mostra os ângulos de medição e a respectiva característica de superfície.



**Figura 14.** Ângulos de medição de brilho (Byk).  
Fonte: Gardner, 1999.

Tintas brilhantes possuem de 70 a 100 UB, tintas foscas < 30 UB. Dessa forma, tintas brilhantes devem ser medidas no ângulo de 20°, tintas semi-brilhantes no ângulo 60° e as foscas no ângulo de 85°.

#### 4.6.8 Névoa salina

Os corpos de prova pintados e curados foram submetidos à exposição de névoa salina conforme norma ASTM B117-11 por 1008 horas em uma câmara fechada da marca BASS Equipamentos modelo USX-6000/2012, no LCOR da UCS. Os corpos de prova tiveram suas bordas protegidas com cera de abelha e uma incisão em forma de X realizada na superfície pintada dos substratos metálicos para observar a migração subcutânea, conforme norma ASTM D1654-08. As amostras são fixadas na câmara em apoios com ângulos entre 15 a 30° em relação à posição vertical.

O ensaio de névoa salina foi conduzido utilizando-se solução de NaCl 5% ± 1% (m/v) com faixa de pH 6,5 a 7,2 e temperatura de 35 °C ± 2 °C. Durante o ensaio de exposição à névoa salina, o grau e a intensidade de empolamento foram classificados conforme a norma ASTM D714-02 (2009). As medidas do deslocamento foram realizadas a partir da incisão até a região onde o revestimento perdeu a aderência (um lado da raspagem) e perpendicularmente a incisão. 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

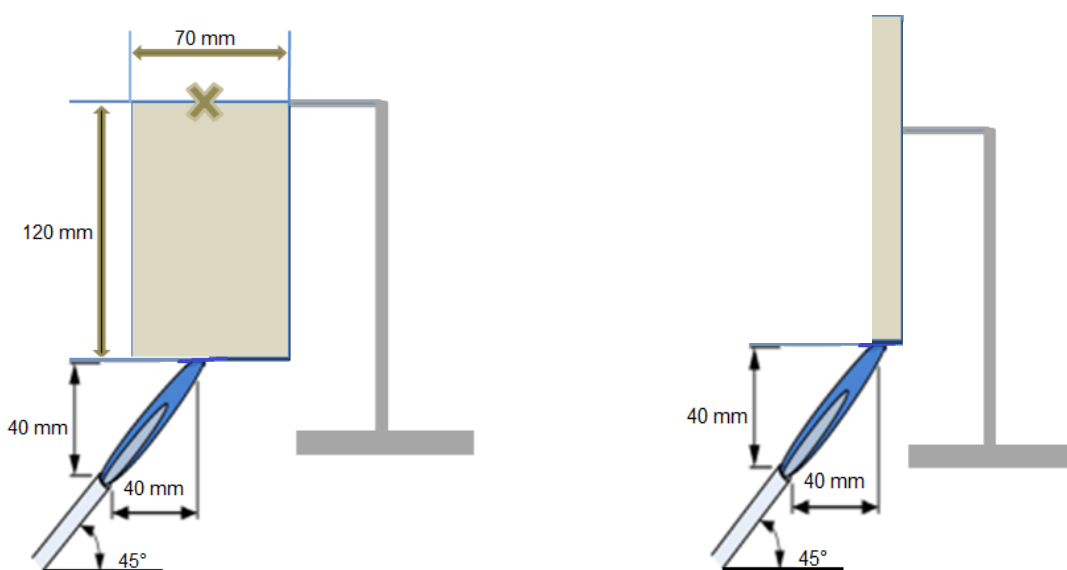


resolução 0,01 mm da marca Mitutoyo modelo 500-144B. O ensaio de exposição à névoa salina foi realizado em triplicata.

#### 4.6.9 Teste de inflamabilidade

O teste de chama foi adaptado da norma internacional (Alemã) DIN 4102/B2 de 1998 e pela EN ISO 119225-2 (Inglesa) de 2010 empregada para materiais de construção, tecidos, filmes e outros. O método baseia-se na exposição direta dos corpos de prova de maneira vertical em uma pequena chama de 20 mm com ângulo de 45°. A superfície da amostra (a borda) é exposta a uma pequena chama de gás GLP (bico de Bunsen) e durante o teste são observados tempos de ignição, gotejamento, marcação da chama no corpo de prova, fuligem, perda de massa e outros (PAWELEC et al., 2012).

A montagem do sistema de queima seguiu o modelo proposto por Cardelli et al. (2012), onde os corpos de prova (placas pintadas) foram montados verticalmente dentro de uma câmara de teste, onde sua borda foi exposta a uma chama de gás GLP com ângulo de 45° perpendicular a amostra e com 40 mm de comprimento de chama durante os tempos de 20, 40 e 60 s (Figura 15). Foi utilizado para o ensaio de queima três amostras de cada formulação. Os resultados da combustão são constatado pela diferença de perda de massa das amostras antes e após a combustão. Durante os ensaios de inflamabilidade foram analisados o tempo de queima (estabilidade térmica), área danificada e gotejamento.



**Figura 15.** Representação esquemática adaptada do teste de inflamabilidade.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Análise granulométrica

As curvas de distribuição granulométrica das amostras de tinta em pó acrílica pura e com a incorporação de 2% e 4% MMT-15A e MMT-30B e Mica moscovita foram obtidas por análise granulométrica, tiveram como objetivo verificar os tamanhos médios das partículas.

As partículas das tintas em pó, apresentam tamanho médio na faixa entre 37 e 50  $\mu\text{m}$  como mostra a Tabela 7.

Segundo Plantz (2004) e Misev (1991) o tamanho médio das partículas da tinta em pó influencia na sua aplicação, recuperação e na aparência do revestimento final, exercendo uma relação direta com a espessura do revestimento após a cura. A tinta em pó depositada na superfície do objeto a ser pintado deve possuir distribuição granulométrica apropriada, onde as partículas se organizem e ocupem todos os espaços vazios (interstícios) entre as próprias partículas. Conforme Misev (1991), as partículas que possuem dimensões superiores à espessura da camada final desejada podem provocar irregularidades na película final.

**Tabela 7.** Tamanho médio de partículas das tintas em pó acrílica pura com diferentes teores de argilas MMT-15A, MMT-30B e Mica moscovita .

<b>Amostra</b>	<b>Tamanho médio de partículas (<math>\mu\text{m}</math>)</b>
TA/0	49,805
TA/2/15A	42,913
TA/4/15A	41,627
TA/2/30B	44,727
TA/4/30B	44,255
TA/2/Mica moscovita	37,012
TA/4/Mica moscovita	43,822

As amostras contendo as argilas na composição da tinta em pó base acrílica apresentaram tamanho médio inferior a TA/0, de forma significativa para a amostra TA/2/Mica moscovita. Isso se deve ao fato que as argilas de Mica moscovita apresentam granulometria inferior a 40 e 44  $\mu\text{m}$  (HARBEN, 1995; ANDRY, 1992). Segundo Fazenda et al. (2009), o método de aplicação por pulverização (pistola) eletrostática requer partículas de tinta em pó com tamanho médio inferior a 100  $\mu\text{m}$ .

Verificou-se que todas as amostras de tinta em pó apresentaram um tamanho médio de partícula adequado para a aplicação.

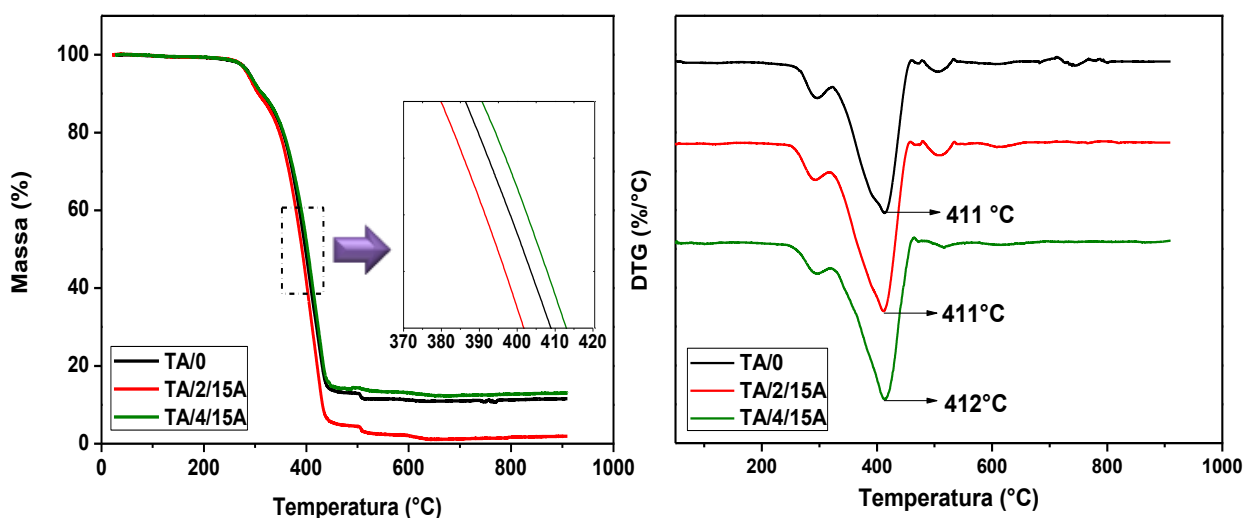
## 5.2 Análise termogravimétrica (TGA) das tintas acrílicas em pó antes da cura

A Figura 16, Figura 17 e a Figura 18 ilustram os termogramas das tintas em pó base acrílica contendo diferentes teores da argila (2% e 4%) MMT-15A, MMT-30B e Mica moscovita.

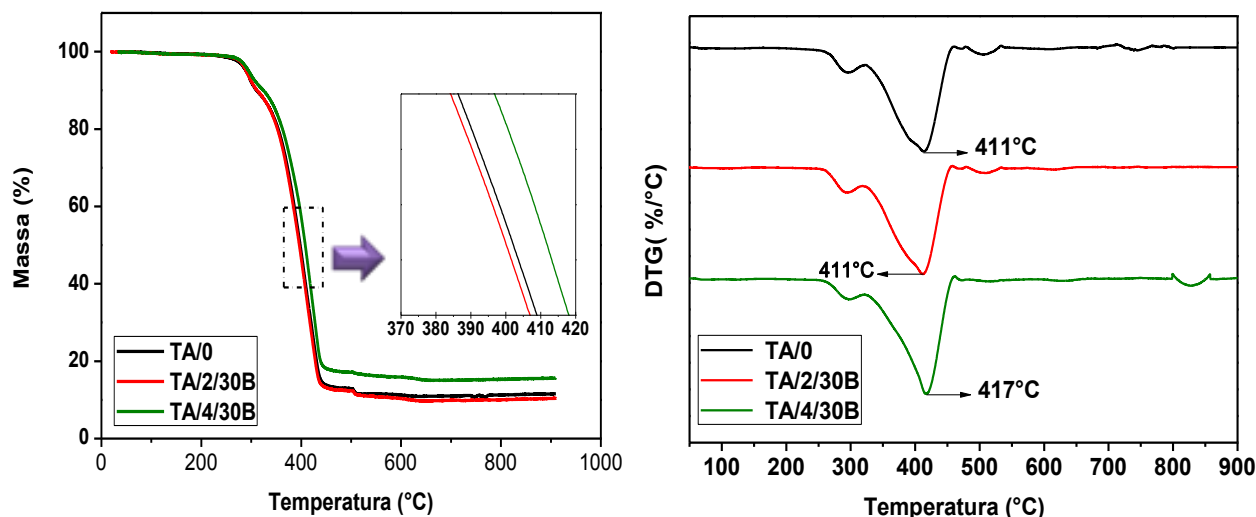
É possível observar duas regiões de perda de massa, sendo a primeira associada à atmosfera inerte de nitrogênio ( $N_2$ ) e a segunda à atmosfera de ar sintético, acelerando o processo degradativo da resina devido à atmosfera oxidativa. A acentuada perda de massa das amostras acima de  $300^\circ\text{C}$  está associada à degradação da matriz polimérica.

A perda de massa em atmosfera de  $N_2$  foi observada pelo aumento gradual da temperatura. A mesma foi mensurada em todos os grupos de compósitos experimentais após a cura do polímero. Observou-se, nos compósitos com argilominerais MMT-15A, MMT-30B e Mica moscovita que a maior perda de água inicia esta quando a temperatura atinge  $93^\circ\text{C}$ . E essa perda é relacionada a  $H_2O$  superficial contida nos compósitos. Entretanto, quando a temperatura atingiu  $273^\circ\text{C}$ , pode ter ocorrido perda de água estrutural presente entre as lamelas (espaço interlamelar), conforme descrito por Kim & Wilkie (2008) e Wang (2002).

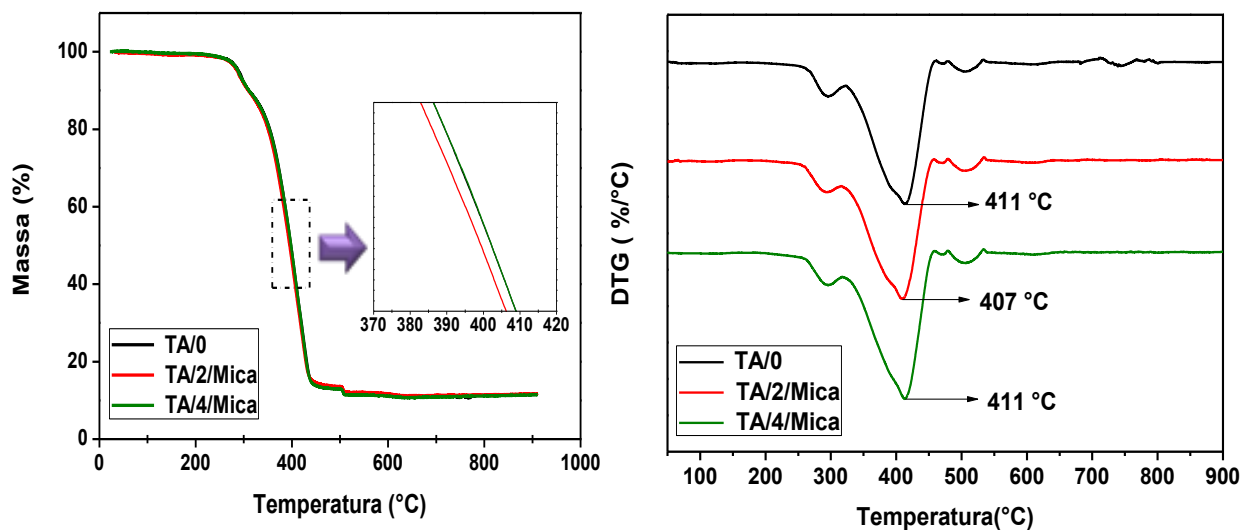
Em atmosfera de oxigênio os compósitos apresentam um incremento significativo da temperatura máxima de degradação, pois além de restringir a saída dos gases de composição, os silicatos dificultam a difusão do oxigênio para o interior do polímero (KIM & WILKIE, 2008).



**Figura 16.** Termograma de (a) TGA e (b) DTG das tintas em pó base acrílica contendo diferentes teores de argila MMT-15A.



**Figura 17.** Termograma de (a) TGA e (b) DTG das tintas em pó base acrílica com diferentes teores de argila MMT-30B.



**Figura 18.** Termograma de (a) TGA e (b) DTG das tintas em pó base acrílica contendo diferentes teores de argila Mica moscovita.

A temperatura máxima de degradação ( $T_{m\acute{a}x}$ ) das tintas em pó base acrílica foi avaliada. A tinta TA/4/MMT-15A apresentou aumento de 1°C e a TA/4/MMT-30B obteve aumento de 6°C na  $T_{m\acute{a}x}$  em relação a TA/0, devido estes sistemas apresentarem maior quantidade de aluminossilicato. Segundo Bharadwaj et al. (2002), uma degradação mais lenta dos nanocompósitos ocorre devido à presença do aluminossilicato inorgânico. Este resultado está de acordo aos estudos de Wang et al. (2006) que afirmam que a resina acrílica é um importante agente de carbonização e revestimento retardador de chama e a adição de organo-argilas pode aumentar a retardância do fogo.

Para as tintas em pó TA/2/15A e TA/2/30B observou-se que a  $T_{m\acute{a}x}$  manteve-se igual em relação  a tinta isenta de argila, sendo, que a TA/2/Mica apresentou maior redução na  $T_{m\acute{a}x}$  de 4°C em comparação com a TA/0. Os resultados sugerem que a adição de 2 e 4% (m/m) de MMT-15A e Mica moscovita, ou mesmo a adição de 2% da MMT-30B, não é suficiente para aumentar a estabilidade térmica da tinta em estudo. Além disso, há um teor mínimo de 1% de Mica moscovita que deve ser adicionado na matriz polimérica para conseguir um aumento na estabilidade térmica. No estudo de Chuang et al. (2011), a incorporação da argilas Cloisite<sup>®</sup> 15A (5% m/m) e Cloisite<sup>®</sup> 30B (3% m/m) na formulação de um revestimento base resina acrílica proporcionou retardamento de chama na madeira revestida.

O aumento da estabilidade térmica da tinta acrílica foi constatado pela adição de 4% da argila MMT- 30B. Isto demonstra que, além das características químicas da argila houve uma afinidade química devido aos sais quaternário de amonia presente na amostra, havendo uma interação com a matriz polimérica.

Na TA/0 e nos compósitos com argilas, observou-se a perda de massa mais significativa entre 300°C a 400°C, comportamento característico referido a matriz polimérica. Geralmente, com a incorporação da argila ao polímero há um aumento da estabilidade térmica da matriz restringindo a saída de voláteis formados pela decomposição polimérica (LAKSHMI et al., 2008; KIM & WILKIE, 2008).

Segundo Wang et al. (2006), a resina acrílica  um importante agente de carbonização e revestimento retardador de chama, e quando são adicionados diferentes teores de organoargilas ocorre o aumento a retardância ao fogo devido a resistência  oxidação e as altas temperatura.

A análise térmica evidenciou que o revestimento com adição de nanoargilas forma uma camada carbonizada que protege o substrato, já que a sílica tem uma elevada estabilidade térmica, não se decompondo mesmo  elevadas temperaturas, salvaguardando o substrato do calor e da difusão do fogo (WANG et al., 2006a).

No entanto, Chuang et al. (2011) e Zanetti et al. (2001) observaram que a temperatura térmica de degradação dos nanocompósitos poliméricos com a adição de organoargilas ocorre  temperaturas inferiores e mais rapidamente quando comparado ao polímero puro.

Segundo Yew et al. (2013), nas curvas de TGA de películas acrílicas, a degradação das películas ocorreu em duas etapas próximas de 300°C e 800°C, ao passo que a degradação térmica dos filmes deixou carvão termicamente estável em 900°C. Os resultados apresentaram que, quando o tamanho das partículas contidas no filme acrílico se reduzem, a perda do peso total das redução do filme, ocorrem ao mesmo tempo, e a gama de temperaturas do processo

de degradação torna-se estreita (YEW et al., 2013). Com o aumento do material de enchimento e a maior área superficial, resulta um aumento da estabilidade térmica da película acrílica. A maior área das partículas permitiu uma forte interação na termoestabilidade devido as forças atrativas de Van der Waals no trabalho mecânico e líquido entre o material de enchimento e a matriz durante a degradação (YEW et al., 2013). A Tabela 8 demonstra a temperatura de máxima degradação das TA com teor de argila 2% e 4% MMT e Mica moscovita com seus devidos teores de cinza.

**Tabela 8.** Temperatura de máxima degradação e teor de cinzas das tintas.

Amostra	T <sub>máx</sub> (°C) <sup>a</sup>	Teor cinza (%) <sup>b</sup>
TA/0	411	11,57
TA/2/15A	411	10,89
TA/4/15A	412	13,06
TA/2/30B	411	10,41
TA/4/30B	417	15,68
TA/2/Mica	407	11,67
TA/4/Mica	411	11,48

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

(b) teor de cinza dos microcompósitos em 900°C.

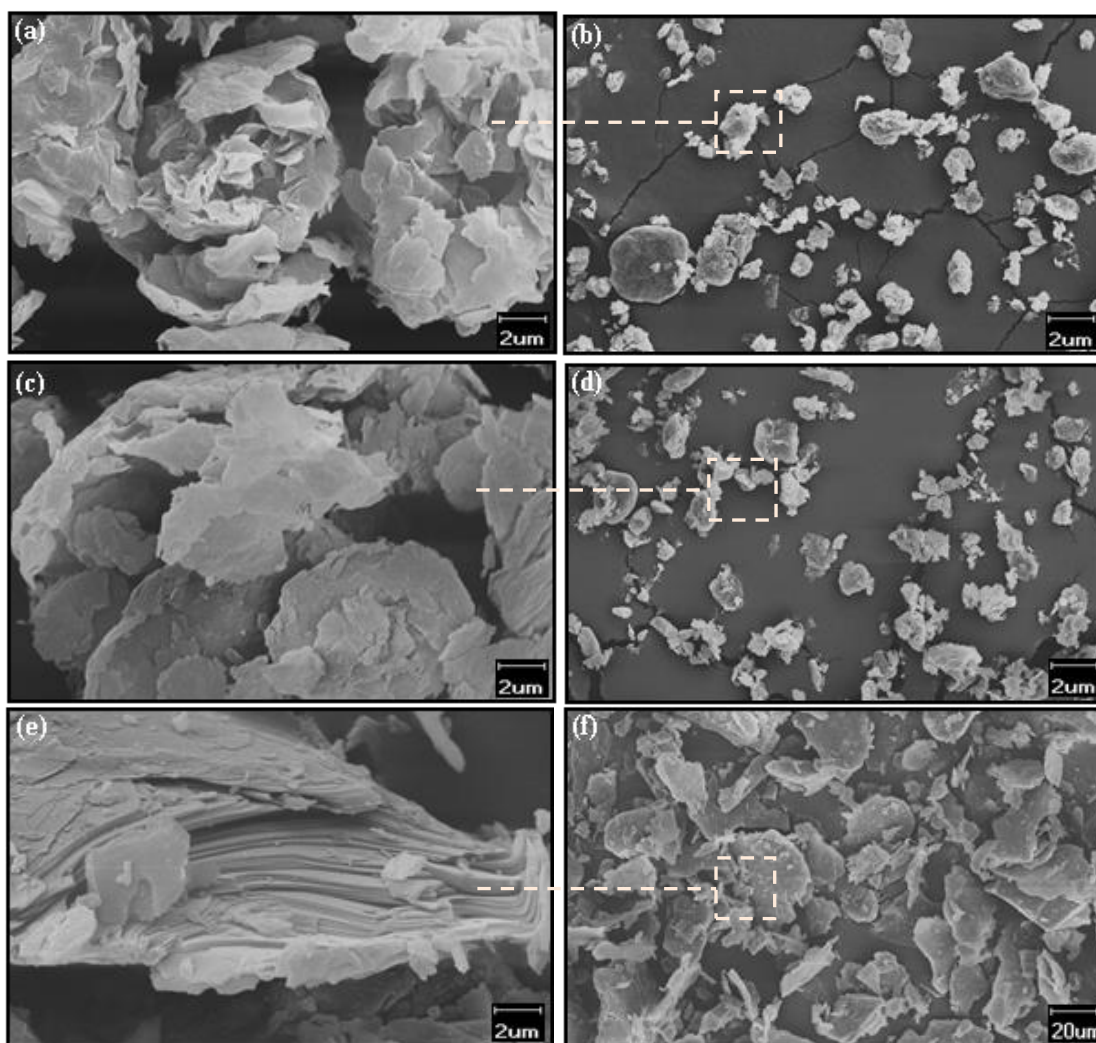
No resíduo remanescente dos grupos de compósitos experimentais com adição nanopartículas argilominerais, pode-se observar nos resultados obtidos, uma maior perda de massa em relação aos grupos TA/4/15A e TA/4/30B em comparação com TA/2/15A e TA/2/30B. Isto ocorreu devido a afinidade química apresentada entre a matriz polimérica acrílica, quantidade adicional de teor de argila e o tipo de surfactante da nanopartícula e sua polaridade. Zanetti et al. (2001), associaram este comportamento ao efeito catalisador dos sítios ácidos criados pela decomposição térmica do modificador orgânico da argila MMT.

A MMT-30B devido a sua característica mais polar pelo surfactante, apresentou uma afinidade química mais efetiva, podendo justificar os valores de resíduos mais elevados, pois tornou-se mais difícil degradar o compósito com afinidade química relativamente superior.

No que diz respeito ao teor de cinzas (Tabela 8), observou-se que as tintas TA/4/15A e principalmente a TA/4/30B apresentaram maiores teores de cinzas, o que pode ser explicado pela presença da fase orgânica da argila, concordando com o estudo de Wang & Wang (2014). Este comportamento também pode estar relacionado com o maior espalhamento destas argilas na resina, ocasionando uma maior dificuldade na saída de compostos voláteis e acesso de oxigênio. Nas demais composições o teor de cinzas oscilou próximo ao obtido para tinta TA/0.

### 5.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As interações das partículas são esperadas quando cargas são incorporadas a polímeros. As interações entre as partículas de carga favorecem a agregação das mesmas (PUKÁNSZKY, 2005), sendo que sua ocorrência extensiva são influenciadas pela adesão interfacial, pelas forças de cisalhamento e pelo tamanho das partículas. Embora não seja desejável, as partículas inorgânicas tendem a se agregar em uma matriz polimérica independente do tipo de material e do tamanho (KICKELBICK, 2003). A tendência à agregação da carga aumenta muito com a diminuição do tamanho da partícula e isso se deve ao aumento da superfície de contato (GACITUA et al., 2005; PUKÁNSZKY, 2005). Tendo em vista que nos nanocompósitos as partículas são muito pequenas e a área superficial é grande torna-se difícil evitar o processo de agregação. A Figura 19 apresenta a análise morfológica das argilas MMT- 15A , MMT-30B e Mica moscovita.



**Figura 19.** Micrografias obtidas por MEV das argilas: (a) e (b) MMT-15 A; (c) e (d) MMT-30B; (e) e (f) Mica moscovita.

Pelo MEV constatou-se que as argilas MMT-15A e MMT-30B apresentaram aglomerados irregulares, constituídos por folhas relativamente planas (Fig.19 (a) e (c)). A Mica moscovita apresentou uma morfologia diferenciada, onde é possível observar partículas aparentemente maiores que as da MMT, constituídas por conjunto de placas paralelas sobrepostas, claramente visíveis na imagem da Figura 19 e.

As argilas MMT no estado natural apresentam carácter hidrofílico e ao serem adicionadas em uma matriz polimérica tendem a formar aglomerados e a não se dispersar. Isso ocorre devido à intensidade das forças iônicas existentes entre as camadas da argila e à energia superficial da argila ser maior que a do polímero, gerando uma interação partícula-partícula (coesão) superior à interação partícula-polímero (adesão) (DUNCAN, 2011; HETZER; KEE, 2008; ZULFIQAR et al., 2008).

Segundo Wang et al. (2006), as superfícies das partículas de SiO<sub>2</sub> apresentam um grande número de grupos hidroxilas que podem formar ligações com as nanopartículas através de forças de Van der Waals provocando agregações. Devido à forte tendência de aglomerarem-se, as partículas de SiO<sub>2</sub> apresentam dificuldades em obter uma dispersão homogênea no polímero (WANG et al., 2006).

De acordo, com Reichert et al. (2000), quando são usadas argilas modificadas, a capacidade de intercalação e miscibilidade com o polímero depende do modificador orgânico de superfície e seu comprimento molecular. Os revestimentos com esses aglomerados demonstram propriedades inferiores (WANG et al., 2006). A incorporação de argilas numa matriz polimérica pode melhorar a sua estabilidade térmica devido às camadas de silicato disperso dificultarem a difusão de produtos de decomposição voláteis para fora dos materiais, amenizando a liberação de produtos da degradação térmica em comparação ao polímero puro (CORRES, et al., 2013).

#### 5.4 Difração de raios-X (DRX)

Os resultados das análises de DRX das tintas em pó base acrílica TA/0 e com diferentes teores (2% a 4%) de argilas MMT-15A, MMT-30B e Mica moscovita, antes da cura, estão ilustradas nas Figuras 20, 21 e 22.

De acordo com a lei de Bragg (Equação 1), os valores do espaçamento basal das tintas analisadas, estão apresentado na tabela 9. Os valores do espaçamento basal ( $d_{001}$ ) indicam a inexistência do aumento do espaçamento basal nas argila de MMT-15 A e MMT-30B e Mica moscovita.



Os dados obtidos pelo DRX mostraram que, para todos os compósitos de pico  $d_{001}$  das argilas foi deslocado para os ângulos inferiores da resina acrílica indicando a intercalação de cadeias do polímero em camadas de silicato resultando numa abertura do espaço entre as camadas, ou a possibilidade de uma esfoliação.

A resina acrílica com argilas MMT-15A, MMT-30B demonstrou o aparecimento aproximado de picos entre  $4^\circ$  e  $6^\circ$ , sugerindo uma estrutura intercalada. A adição de diferentes teores argila organofílica MMT-15A à resina acrílica apresentou na Figura 20, um deslocamento para ângulos menores ( $2\theta = 4,65^\circ$  para  $4,60^\circ$ ), sugerindo uma intercalação da argila com a matriz. A TA/4/30B apresentou de maneira mais significativa, um aumento maior da distância intercamadas  $d = 1,95 \text{ \AA}$  (Tabela 9) em comparação aos demais compósitos com argilas pela afinidade organofílica com o polímero. Isso evidencia uma possível esfoliação devido a melhor compatibilidade com a matriz pela presença do sal amônio na sua estrutura (Figura 8). Observa-se que a argila MMT-30B (Figura 19 (d)) incorporada à resina acrílica apresenta-se na forma de camadas inchadas, individuais e dispersas, sendo consideradas parcialmente esfoliadas.

Na análise dos picos da TA/2/15A, TA/4/15A e TA/2/30B conforme as Figuras 20 e 21, os espaçamentos dos compósitos dispersos na resina são similares e não mostram alterações estruturais significativas. A presença de picos de difração, em aproximadamente  $2\theta = 4,60^\circ$  revela, a formação de pilhas, indicando que as partículas não estão inteiramente esfoliadas e sim intercaladas.

A morfologia das argilas MMT-15A e MMT-30B apresentam arranjos cristalinos ordenados, porém quando misturadas ao polímero podem ser influenciadas pelo modificador orgânico, método e condições de preparo dos compósitos. Em sistemas poliméricos que não possuem qualquer grupo polar há uma dificuldade em obter uma dispersão homogênea de camada individuais de silicato somente pela mistura do polímero e da argila.

Portanto, a esfoliação em grande extensão, ou até mesmo total, tem sido referenciado com maior frequência em polímeros que apresentam alguma polaridade em sua estrutura. Assim, torna-se importante considerar parâmetros como a mobilidade da cadeia polimérica e as possibilidades de interação entre silicato, surfactante e polímero.

A análise por difração de raios-X da TA/2/Mica moscovita e TA/4/Mica moscovita (Figura 22), demonstram um perfil característico da argila, com picos agudos que indica boa cristalinidade do material (MAHAN & MYERS, 1995).

A facilidade relativa com que a superfície da Mica moscovita é clivada é resultado da ausência de ligações covalentes entre as folhas de silicato vizinhos que estão ligados, eletrostaticamente (FENTER & STURCHIO, 2004).

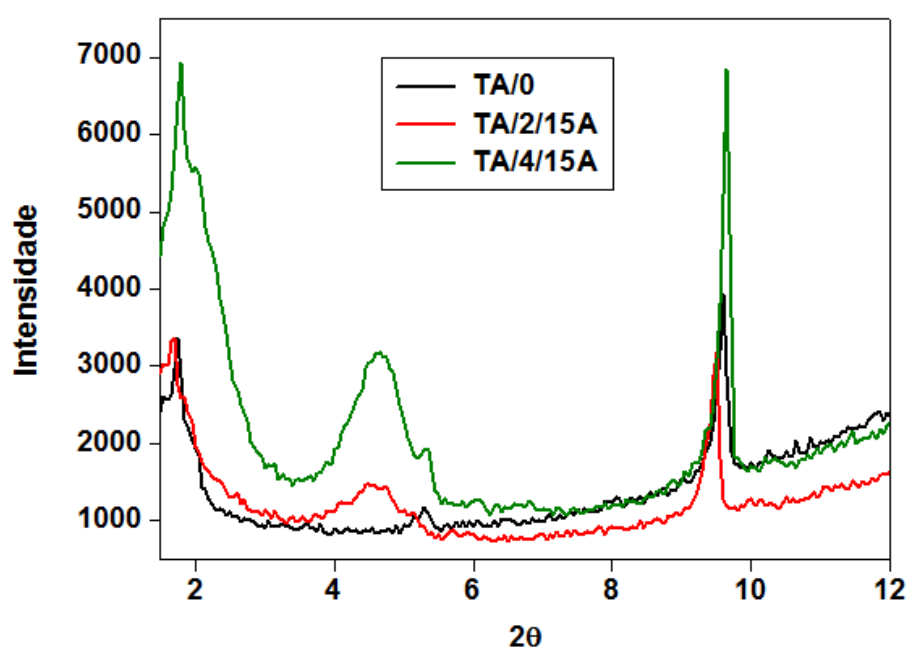
Os difratogramas de raios-X das tintas Mica moscovita na TA destacam o plano cristalografico  $d_{001}$  (plano basal) nas concentrações 2 e 4% (Figura 22) mostrando um deslocamento pouco acentuado dos picos ( $2\theta = 5,25^\circ$ ), porém, isto não sugere a formação de nanocompósitos intercalados ou esfoliados. Conforme Lee & Chen (2005), os difratogramas com a presença da Mica moscovita apresentam um padrão típico de difração, onde é observado um pico forte que corresponde ao espaçamento basal em torno de  $9,1\text{\AA}$  (0,91 nm).

Conforme Rashid et al. (2011), o pico do difratograma de raios-X da argila Mica moscovita com espaçamento basal de aproximadamente de  $9,4\text{\AA}$  é por causa das camadas de silicatos que em conformidade com o potássio, formam uma ligação de Van der Waals. A argila mica moscovita (*in natura*) apresentou os valores de espaçamento basal de  $2\theta = 8,79^\circ$  e pico mais intenso relativo à distância interplanar basal  $d_{001}$  de  $10,08\text{\AA}$ . O valor encontrado do espaçamento basal confere com Choi et al. (2009) que indica a ocorrência de Mica moscovita.

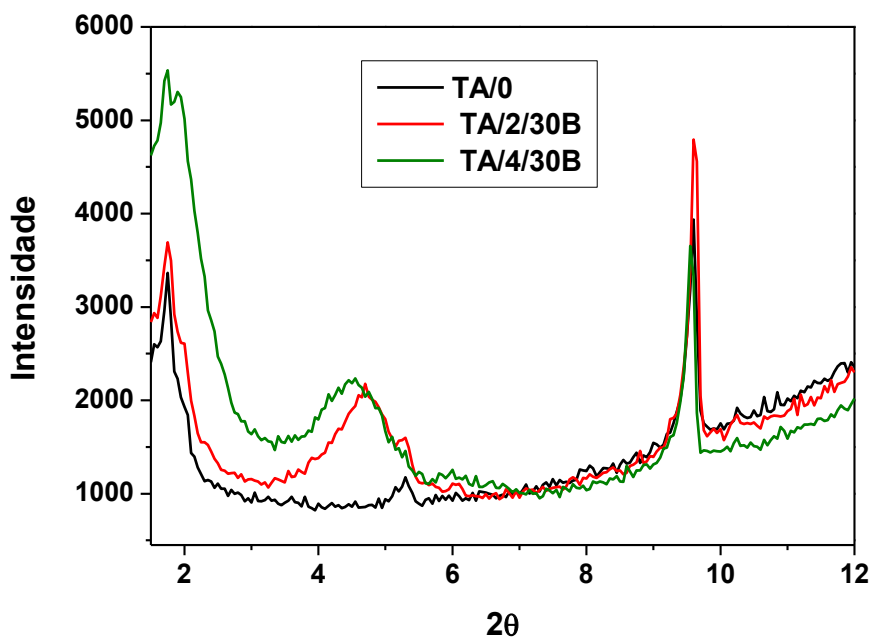
Nas TA/2/Mica moscovita e TA/4/Mica moscovita não foram observados deslocamentos para baixos ângulos que corresponde ao espaçamento basal e esfoliação. De acordo com Wan et al. (2014) evidenciou a presença de estrutura amorfa com distintos picos de difração de microcristais da Mica moscovita, acompanhado com um pico de dispersão grande e largo que foi atribuído à estrutura amorfa do polímero. Os microcristais da Mica moscovita esta fisicamente combinado numa rede polimérica sem destruir a sua estrutura policristalina (WAN et al, 2014).

**Tabela 9.** Valores do espaçamento basal ( $d_{001}$ ) calculados pela lei de Bragg das tintas em pó base acrílica antes da cura com adição de diferentes teores de argilas.

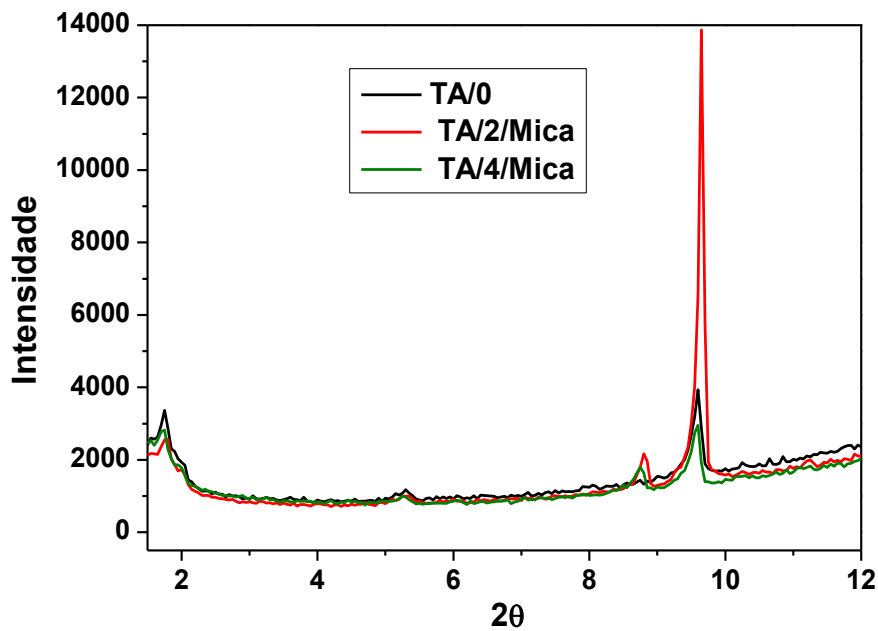
Amostras	Ângulos $2\theta(^{\circ})$	Distância $d_{(001)}$ (nm)
TA/0	5,28	1,67
TA/2/15A	4,65	1,92
TA/4/15A	4,60	1,90
TA/2/30B	4,70	1,87
TA/4/30B	4,51	1,95
TA/2/Mica	5,25	1,68
TA/4/Mica	5,25	1,68



**Figura 20.** Difratogramas de raios-X das tintas em pó base acrílica, antes da cura, com diferentes teores de MMT- 15A.



**Figura 21.** Difrátogramas de raios-X das tintas em pó base acrílica, antes da cura, com diferentes teores de MMT- 30B.



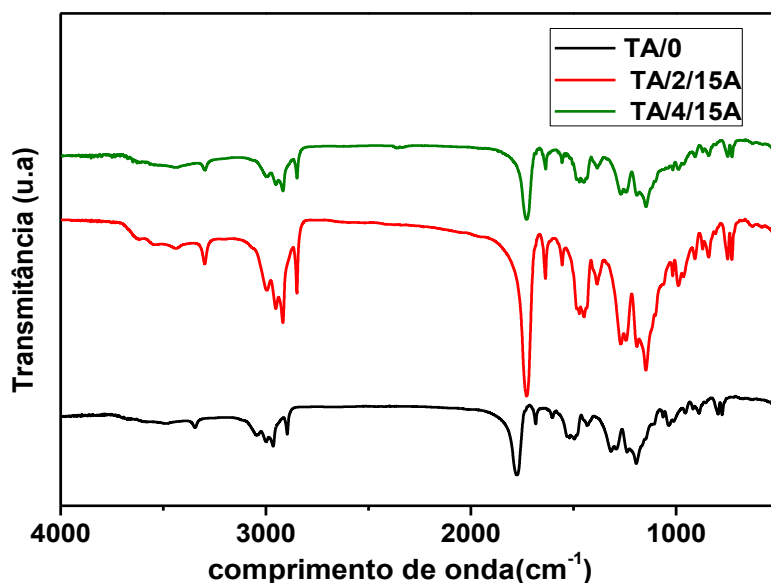
**Figura 22.** Difrátogramas de raios-X das tintas em pó base acrílica, antes da cura, com diferentes teores de Mica moscovita

## 5.5 Espectroscopia do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A Figura 23 apresenta o espectro de infravermelho das tintas em pó base acrílica TA/0, TA/2/15A e TA/4/15A e o contém as bandas observadas no espectro de infravermelho com as respectivas atribuições.

Quadro 2 apresenta as bandas de absorção do FTIR com as respectivas atribuições. Nas análises de FTIR (Fig.23) nas amostras analisadas constatou-se a presença de bandas com uma frequência vibracional de  $3300\text{ cm}^{-1}$  que é característico da deformação axial C-H.

As bandas  $2850$  e  $2896\text{ cm}^{-1}$  referem-se à deformação axial C-H,  $\text{CH}_2$  e  $\text{CH}_3$ ; em  $1780\text{ cm}^{-1}$  é atribuída ao  $\text{C}=\text{O}$ ; em  $1461\text{ cm}^{-1}$  é atribuída à deformação angular de  $\text{CH}_3$  e  $\text{CH}_2$ ; em  $1302$  e  $1200\text{ cm}^{-1}$  correspondem à deformação axial do C-O; em  $983\text{ cm}^{-1}$  é referente  $\text{C}=\text{C}$ .



**Figura 23.** Espectro de FTIR da tintas base resina acrílica: TA/0, TA/2/MMT-15 A e TA/4/MMT-15A.

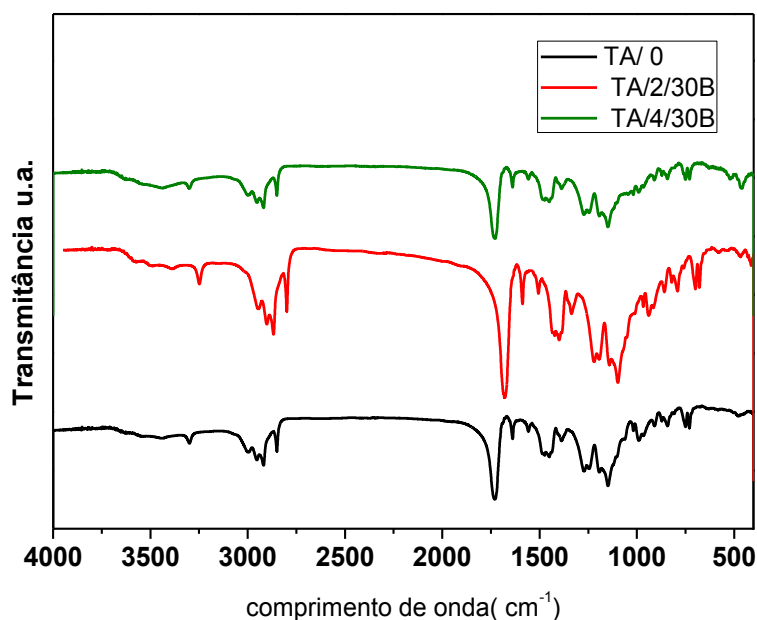
**Quadro 2.** Bandas de absorção no espectro de infravermelho da TA/0, TA/2/MMT-15A e TA/4/MMT-15A.

Nº de Onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Atribuição	Nº de Onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Atribuição
3300	$\delta\text{a}(\text{C-H})$	1461	$\delta\alpha(\text{CH}_3)\text{e}(\text{CH}_2)$
2850	$\delta\text{a}(\text{CH}_2)$ e $\delta\text{a}(\text{CH}_3)$	1302	$\delta\text{a}(\text{C-O})$ -Eteres
2896	$\delta\text{a}(\text{CH})$	1200	$\delta\text{a}(\text{C-O})$ - álcoois e fenóis
1780	$\delta\text{a}(\text{C}=\text{O})$	983	$\delta\text{a}(\text{C}=\text{C})$

Abreviações:  $\delta$  = deformação; a = axial;  $\alpha$  = angular.

A Figura 24 ilustra os espectros no infravermelho das tintas em pó base acrílica da TA/0, TA/2/MMT-30 e TA/4/MMT-30B e o Quadro 3 apresenta as bandas de absorção no espectro do FTIR com as respectivas atribuições.

A banda em  $3300\text{ cm}^{-1}$  é referente a deformação axial que está associada ao grupo C-H; em  $2850\text{ cm}^{-1}$  corresponde a deformação axial alifático do grupo  $\text{CH}_2$  e à deformação axial  $\text{CH}_3$ ; em  $1735\text{ cm}^{-1}$  referente à deformação axial do  $\text{C}=\text{O}$ , em  $1467\text{ cm}^{-1}$  é atribuída à deformação axial dos grupos  $\text{CH}_3$  e  $\text{CH}_2$ ; em  $1261\text{ cm}^{-1}$  é atribuída à deformação axial do C-O; em  $983\text{ cm}^{-1}$  é relacionada à deformação axial do  $\text{C}=\text{C}$ ; em  $1100\text{ cm}^{-1}$  corresponde às vibrações axiais do Si-O-Si e em  $739\text{ cm}^{-1}$  ao anel aromático.



**Figura 24.** Espectro de FTIR das tintas base acrílicas: TA/0, TA/2/MMT-30B e TA/4/MMT-30B.

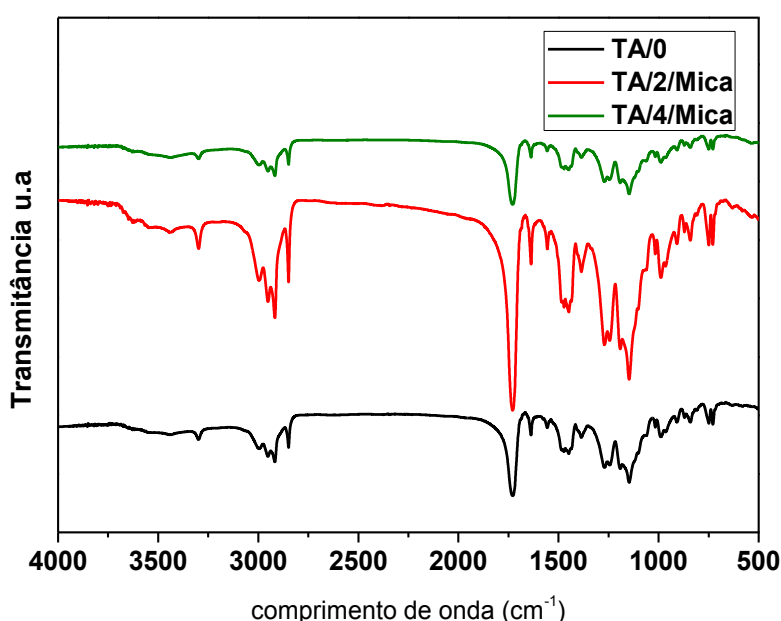
**Quadro 3.** Bandas de absorção no espectro de infravermelho da TA/0, TA/2/MMT-30B e TA/4/MMT-30B.

Nº de Onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Atribuição	Nº de Onda( $\text{cm}^{-1}$ )	Atribuição
3300	$\delta\text{a}(\text{C-H})$	1261	$\delta\text{a}(\text{C-O})$ -Eteres
2850	$\delta\text{a}_{\text{Al}}(\text{CH}_2)$ e $\delta\text{a}(\text{CH}_3)$	1100	Va(Si-O-Si)
1735	$\delta\text{a}(\text{C}=\text{O})$ -Cetonas	983	$\delta\text{a}(\text{C}=\text{C})$
1467	$\delta\text{a}(\text{CH}_3)$ e $(\text{CH}_2)$	739	aromático

Abreviações:  $\delta$  = deformação; a = axial; Al = alifáticos;  $\alpha$  = angular; Va = vibrações axial.

A Figura 25 ilustra o FTIR das tintas em pó base acrílica a TA/0, TA/2/Mica moscovita e TA/4/Mica moscovita e o Quadro 4 contém as bandas de absorção de FTIR com as respectivas atribuições.

As bandas em  $3300$  e  $3000\text{ cm}^{-1}$  corresponde a deformação axial e estiramento do grupo C-H; em  $2850\text{ cm}^{-1}$  indica a deformação axial dos grupos  $\text{CH}_2$  e  $\text{CH}_3$ ; em  $1733\text{ cm}^{-1}$  identifica a deformação axial de  $\text{C} = \text{O}$ ; em  $1641\text{ cm}^{-1}$  atribuída a deformação axial do  $\text{C} = \text{C}$ ; em  $1461\text{ cm}^{-1}$  relacionada a deformação angular dos grupos  $\text{CH}_3$  e  $\text{CH}_2$ ; em  $739\text{ cm}^{-1}$  a estrutura aromática em  $975\text{ cm}^{-1}$  atribuída a vibração axial da estrutura Si-O-Ar.



**Figura 25.** Espectro de FTIR das tintas base acrílicas: TA/0, TA/2/Mica moscovita e TA/4/Mica moscovita.

**Quadro 4.** Bandas de absorção no espectro de infravermelho da TA/0, TA/2/Mica moscovita e TA/4/Mica moscovita.

Nº de Onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Atribuição	Nº de Onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Atribuição
3300	$\delta_a(\text{C-H})$	1641	$\delta_a(\text{C} = \text{C})$
3000	$\nu(\text{C-H})$	1461	$\delta_a(\text{CH}_3)$ e $(\text{CH}_2)$
2850	$\delta_a((\text{CH}_2)$ e $(\text{CH}_3)$	739	aromático
1733	$\delta_a(\text{C} = \text{O})$ -Ésteres	975	$V_a(\text{Si-O-Ar})$

Abreviações:  $\delta$  = deformação; a = axial;  $\alpha$  = angular;  $\nu$  = estiramento;  $V_a$  = vibração axial.

A TA com adição de argila MMT-15A, MMT-30B e Mica moscovita em diferentes concentrações, apresentaram similaridade nas bandas  $3300\text{ cm}^{-1}$  e nas bandas entre  $1730\text{ cm}^{-1}$  a  $1780\text{ cm}^{-1}$  que pertencem ao grupamento  $\text{C} = \text{O}$  de Cetonas e Ésteres. E nas bandas  $739\text{ cm}^{-1}$ , principalmente da TA/2/30B, TA/4/30B, TA/2/Mica moscovita e TA/4/Mica moscovita a presença de aromáticos.

## 5.6 Resultados e discussão das amostras após cura.

### 5.6.1 Análise de resistência química dos revestimentos após a cura

Os resultados do teste qualitativo de cura por MEK demonstraram que o tempo 20 minutos e temperatura 220°C foram 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. O ensaio de resistência química por MEK foi realizado nas condições de cura nos tempos: 10, 15 e 20 minutos e nas temperaturas de 200°C e 220°C. Somente nesta última condição de 20 minutos e 220°C, o teste de MEK apresentou resultado satisfatório.

### 5.6.2 Espessura média dos revestimentos

Os resultados da medida de espessura da camada dos revestimentos encontram-se na Tabela 10. Observa-se que há uma variação na espessura da camada dos revestimentos entre as amostras decorrentes do processo de aplicação.

É importante salientar que para cada ensaio foram selecionadas e comparadas amostras com as espessuras de valores mais próximos.

**Tabela 10.** Espessura da camada dos revestimentos.

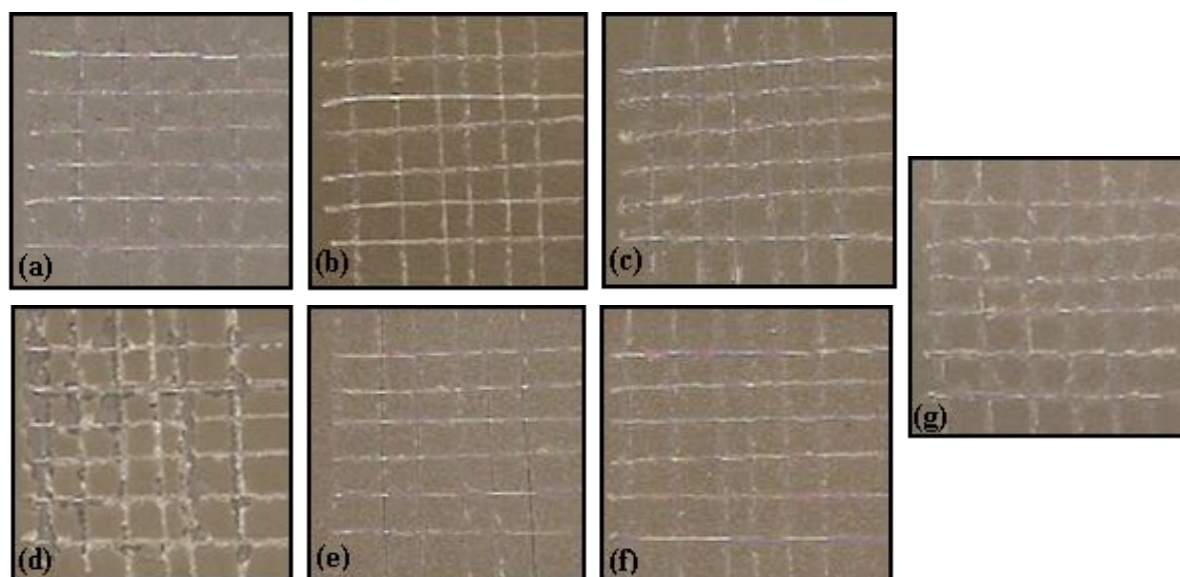
<b>Amostras</b>	<b>Espessura Média (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b>Desvio padrão (<math>\mu\text{m}</math>)</b>
TA/0	47,5	18,9
TA/2/MMT – 15A	70,4	20,2
TA/4/MMT – 15A	58,5	14,5
TA/2/MMT – 30B	55,0	24,0
TA/4/MMT – 30B	50,9	9,0
TA/2/Mica moscovita	73,7	21,8
TA/4/Mica moscovita	62,5	12,8



### 5.6.3 Aderência

As amostras de tinta em pó acrílica após a cura foram submetidas ao teste de aderência e seu aspecto é apresentado na Figura 26. Os resultados do teste de aderência apresentados na Tabela 11, obtidos através da análise comparativa com a Figura 26 demonstram que para todas as amostras da tinta em pó acrílica 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. Segundo García et al. (2007), 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.



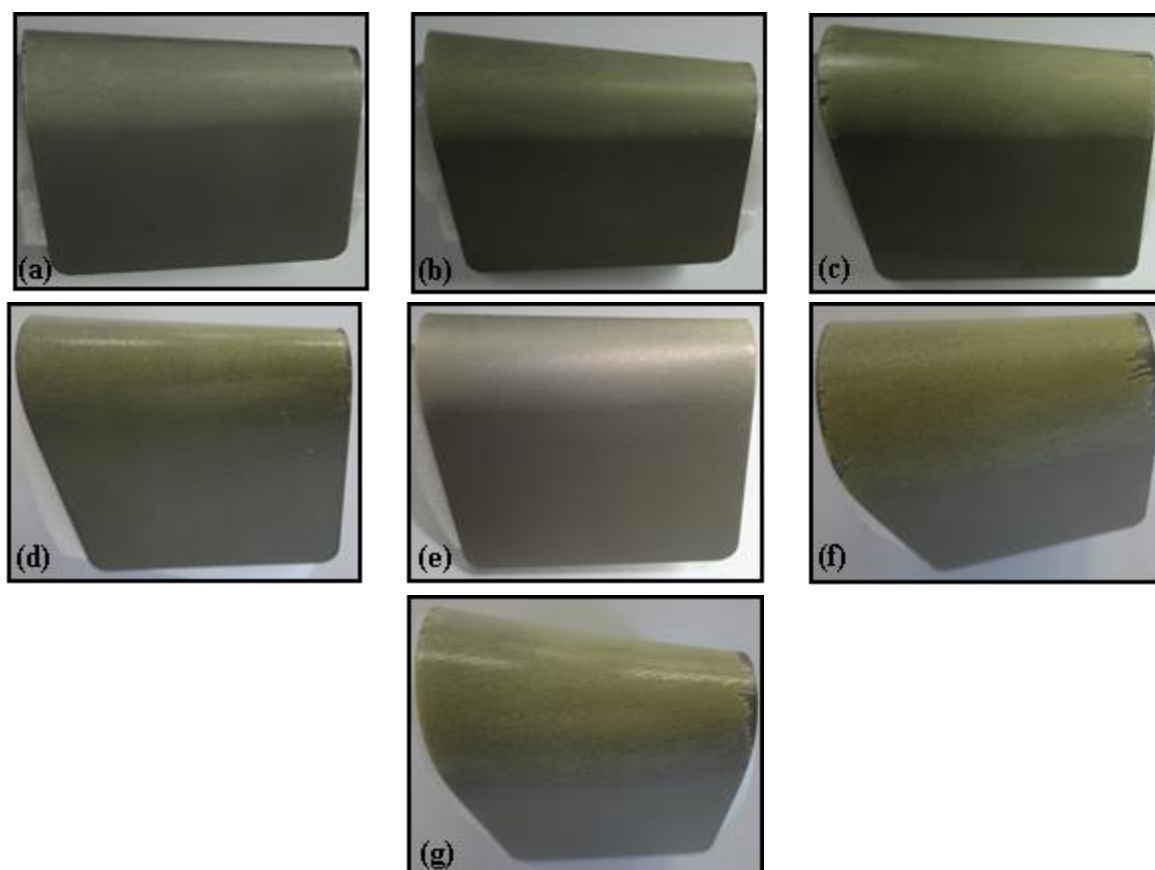
**Figura 26.** Aspecto das amostras submetidas ao teste de aderência das tintas em pó acrílica aplicadas em aço-carbono: (a)TA/0, (b)TA/2/MMT-15A, (c) TA/2/MMT-30B, (d) TA/2/Mica moscovita, (e) TA/4/MMT-15A, (f) TA/4/MMT-30B e (g) TA/4/Mica moscovita.

**Tabela 11.** Resultado do teste de aderência das tintas em pó base acrílica aplicadas em aço-carbono .

Amostra	Classificação da Aderência	Área Removida (%)
TA/0	3B	5 – 15
TA/2/MMT-15A	5B	0
TA/4/MMT-15A	5B	0
TA/2/MMT-30B	3B	5 – 15
TA/4/MMT-30B	5B	0
TA/2/Mica moscovita	3B	5 – 15
TA/4/Mica moscovita	3B	5 – 15

#### 5.6.4 Flexibilidade

Os resultados do ensaio de flexibilidade dos revestimentos de tinta em pó acrílica pelo método do mandril cônico com adição de 2 e 4% MMT -15 A, MMT-30 B e Mica moscovita (m/m) com velocidade de processo de 200 rpm aplicados em substrato metálico, são apresentados na Figura 27. Para as amostras sem argila e para as com 2% e 4% Mica moscovita (m/m) não se observou deslocamento no ensaio de flexibilidade. As amostras com 2% e 4% de MMT-15 A (m/m) e MMT-30B (m/m) apresentaram falhas e inúmeras trincas. Os revestimentos com e 4% de MMT-15 A (m/m) e MMT-30B (m/m) apresentaram maior quantidades de falhas devido à maior quantidade de argila, a qual propicia a formação de aglomerados propícios a propagação de trincas e fissuras. O aumento do teor da MMT-15A e MMT-30B tornam os revestimentos curados mais rígidos, associados à redução da mobilidade molecular e a estrutura das argilas.

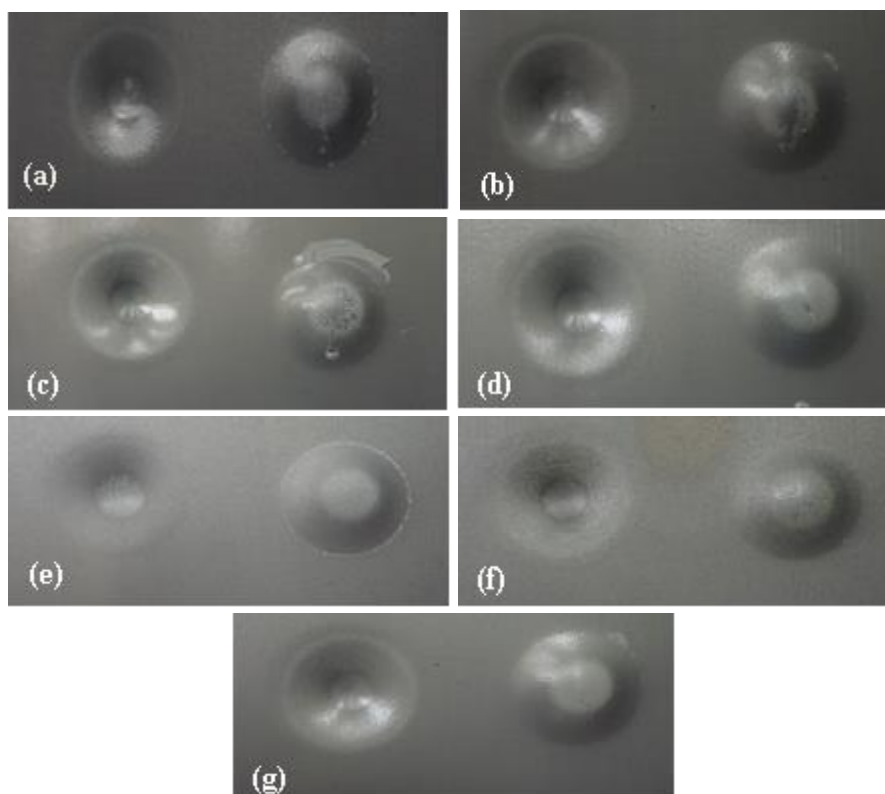


**Figura 27.** Análise de flexibilidade por mandril cônico das tintas em pó base acrílica aplicadas em aço-carbono após a cura: (a) TA/0, (b) TA/2/MMT-15A, (c) TA/2/MMT-30B, (d) TA/2/Mica moscovita, (e) TA/4/MMT-15A, (f) TA/4/MMT-30B e (g) TA/4/Mica moscovita.

### 5.6.5 Resistência ao impacto

O aspecto dos substratos metálicos revestidos com as tintas em pó acrílica isentas de argila e com adição de 2 e 4% MMT-15A, MMT-30B e Mica moscovita são apresentados na Figura 28.

A adição de reforços convencionais a polímeros frequentemente aumenta a rigidez do material, mas reduz sua resistência ao impacto. A razão para este comportamento é que o reforço atua como um concentrador de tensões e os defeitos iniciados no entorno do reforço rapidamente geram trincas que causam a fratura ou falha do material. Segundo DAL CASTEL (2008), a dispersão do reforço é um fator importante uma vez que aglomerados de argila podem atuar como concentradores de tensão reduzindo a tenacidade do material.



**Figura 28.** Análise de resistência quanto à deformação rápida (impacto) das tintas em pó acrílica aplicadas em aço-carbono: (a) TA/0, (b) TA/2/MMT-15A, (c) TA/2/MMT-30B, (d) TA/2/Mica moscovita, (e) TA/4/MMT-15A, (f) TA/4/MMT-30B e (g) TA/4/Mica moscovita.

A análise dos resultados de resistência à deformação ao impacto demonstrou que a TA/2/MMT-15A e a TA/2/MMT-30B apresentaram grande quantidade de trincas e deslocamento, comparando-se com as demais tintas.

### 5.6.6 Ensaio de dureza

Conforme a tabela de dureza podemos classificar a dureza ao lápis como sendo o filme mais resistente para o sistema TA/4/MMT-30B. Enquanto, a tinta acrílica do tipo TA/0 apresentou pior resultado mediante a classificação de dureza. Na Tabela 11 estão apresentados os resultados dos ensaios de dureza realizados e suas respectivas classificações.

**Tabela 12.** Resultados do teste de dureza a lápis das tintas em pó base resina acrílica contendo diferentes teores de argilas MMT-15A, MMT-30B e Mica moscovita aplicadas sobre o aço carbono.

<b>Ensaio de dureza</b>	<b>Dureza ao Lápis</b>	<b>Dureza ao Risco</b>
TA/ 0	B	6H
TA/ 2 / MMT-15A	3H	6H
TA / 4 / MMT-15A	3H	6H
TA/ 2 / MMT-30B	5H	6H
TA/ 4 / MMT-30B	6H	6H
TA/ 2 / Mica moscovita	F	6H
TA/ 4 / Mica moscovita	3H	6H

### 5.6.7 Brilho

Os resultados da análise de brilho realizado nos painéis de aço carbono revestidos com tinta em pó base acrílica com diferentes teores de MMT-15A, MMT-30B e Mica moscovita estão apresentados na Figura 29.

Observa-se que maiores concentrações de argilomineirais apresentam uma diminuição do brilho como pode ser observado na Figura 25. Este resultado está de acordo conforme observado por Wicks et al.(2007) que relata que o tamanho bem como a concentração das partículas de enchimento afeta significativamente as características do revestimento como reologia, propriedades mecânicas, barreira, corrosão, proteção e principalmente o brilho. Dessa forma, as cargas mais indicadas devem possuir dimensões de nanoescalas devido ao seu maior índice de refração entre as lamelas (BAER et al., 2003).

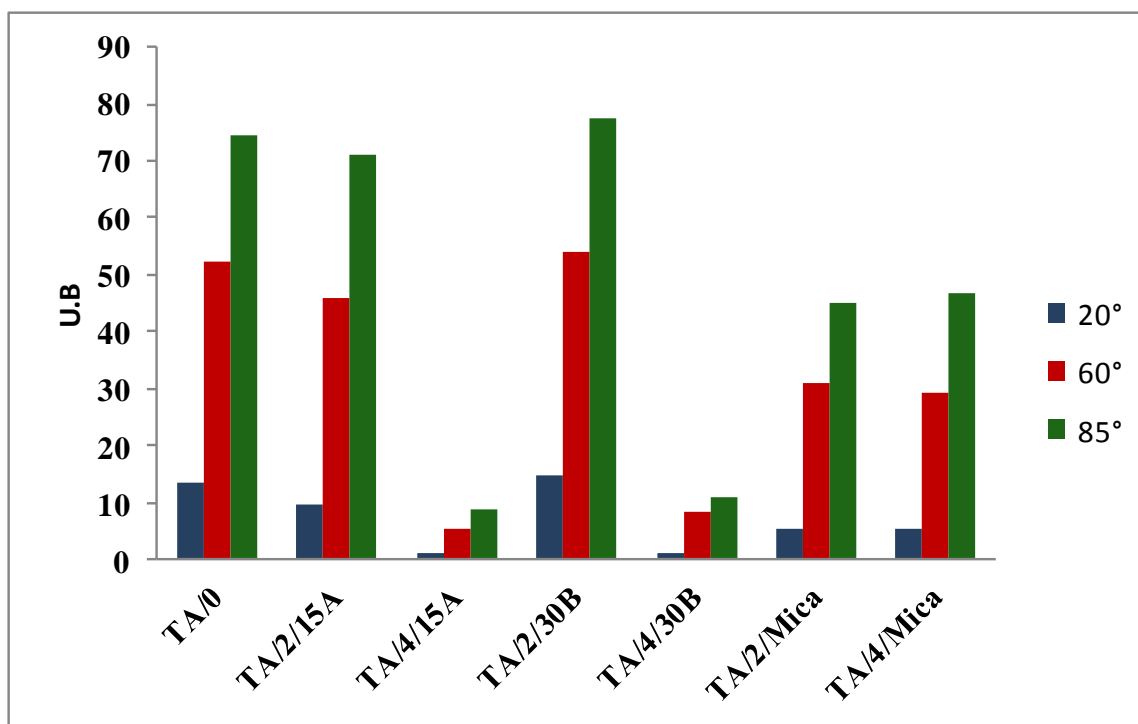
Analisando de uma forma mais criteriosa observou-se que as amostras de tintas em pó acrílica (TA/4/15A e TA/4/30B) com MMT-15A e MMT-30B de concentração de 4% (m/m) demonstraram redução crítica de brilho nos revestimentos. Conforme Verma (2013), a morfologia das nanoargilas MMT afetaram a superfície do revestimento por causa de seus modificadores orgânicos e pela sua dispersão. Isto pode estar associada a redução do brilho e a formação de aglomerados de argila que interceptam a superfície do revestimento,

ocasionando um aumento da sua rugosidade superficial que resulta na reflexão difusa da luz incidente.

A partir da análise do MEV (Figura 19) podemos observar grandes quantidades de aglomerados de argilas que podem influenciar na redução dos valores de brilho na superfície do filme. Piazza (2011), Janstron et al. (2008) e Rissa et al. (2006) também observaram que a rugosidade da superfície influenciou na redução do brilho do revestimento. Para Garea & Jovi (2006) a propriedade de brilho depende da dispersão e estabilidade das cargas utilizadas.

Além disso, o valor de brilho para as amostras isentas de argilas (TA/0) e para as que contém 2% (p/p) de MMT (TA/2/15-A e MMT-30B) apresentaram valores de tintas consideradas brilhantes (70 a 100 U.B), nas medidas de ângulo de 20° (Figura 29). Podem ser consideradas como tintas semi-brilhantes (50 a 80 U.B) os valores apresentados no ângulo de 60° e por fim estas podem ser consideradas tintas foscas (< 30 U.B) no ângulo de 85° (ANTUNES, 2013; PIAZZA, 2011; NADAL et al., 2006). Como podemos observar na que a maior ocorrência é de tintas semi-brilhantes, principalmente a MMT-30B. Nas tintas com Mica moscovita (TA/2/Mica e TA/4/Mica) não foram observadas mudanças, por causa da sua morfologia e propriedade de brilho no revestimento (TANNER, 1994). Desta maneira, as tintas em pó base acrílica que contém mica são consideradas semi-brilhantes.

No entanto, observa-se que as amostras com uma concentração de 2% mantiveram bons valores de brilho quando comparados às amostras sem argilominerais. Isso demonstra conforme verificado por Gilman et al. (1999) que a incorporação de argilominerais em resina aglutinante tem por objetivo alcançar uma melhor estabilidade térmica sem perder a claridade óptica. Além disso, segundo Verna et al. (2013) as organoargilas montmorilonitas quando bem dispersas podem manter a transparência uma vez que o tamanho das nano-plaquetas é menor do que o comprimento de onda da luz. Devido à grande área superficial das plaquetas de nano-argilas (aproximadamente 760 g/m<sup>2</sup>) pode-se melhorar a interação com a luz, o que potencializa o brilho dos revestimentos.

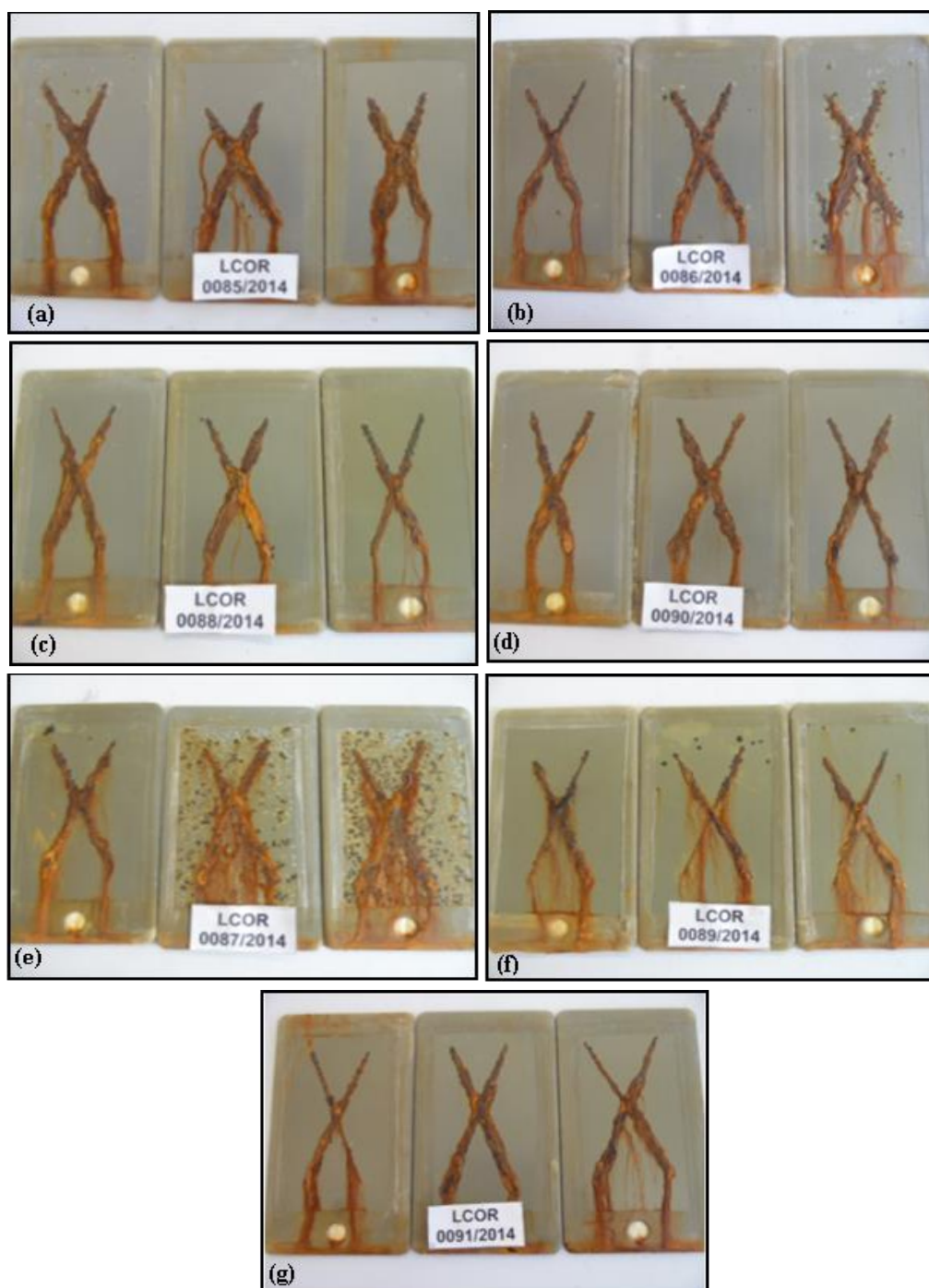


**Figura 29.** Análise de brilho em unidades de brilho (U.B) das tintas em pó base resina acrílica com diferentes teores de argilas MMT-15A, MMT-30B e Mica moscovita aplicadas em substrato de aço-carbono.

#### 5.6.8 Névoa salina

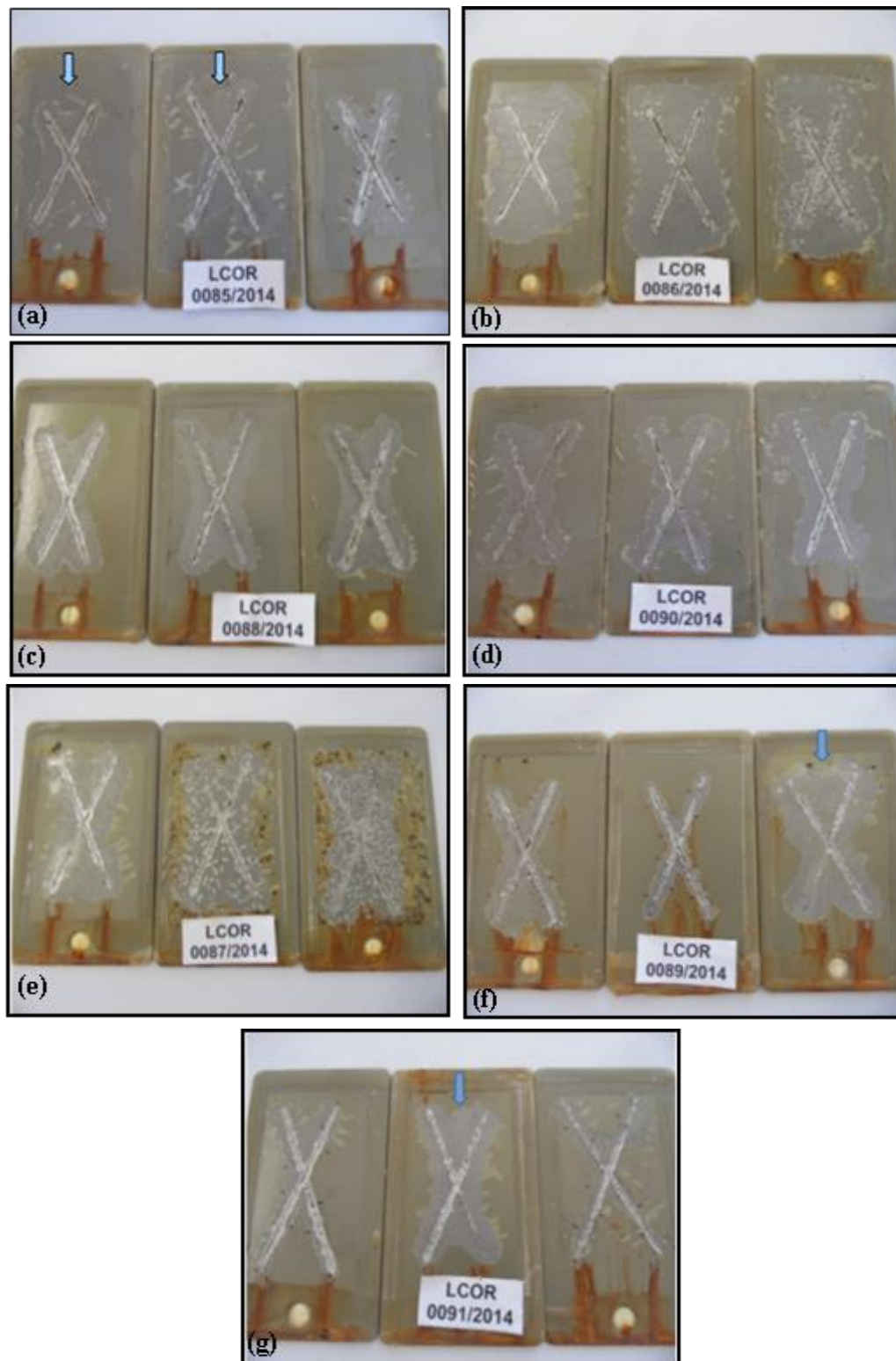
O ensaio de névoa salina foi usado para avaliar o desempenho de proteção à corrosão dos revestimentos da tinta em pó base acrílica com e sem adição de MMT-15A e MMT-30B e Mica moscovita. A Figura 30 apresenta o aspecto das amostras após 1008 horas de exposição ao ensaio de névoa salina e posteriormente a verificação da migração subcutânea. Posteriormente a este procedimento a amostra foi submetida à limpeza, secagem e armazenagem. Todas as amostras mostraram a presença de produtos de corrosão, próximos à incisão, abundante e volumosa.

Além disso, foi constatado a presença de pontos esbranquiçados na maioria das amostras. Somente nas amostras de TA/2/MMT-30B e TA/4/MMT-30B não foi evidenciado os pontos brancos nas amostras. As amostras TA/2/Mica moscovita e TA/4/MMT-30B foi observado pontos escuros, principalmente nesta última amostra. A amostra de TA/2/MMT-30B apresentou empolamento grau seis (médio). As amostras TA/2/MMT-30B e TA/4/Mica moscovita ambas apresentaram empolamento de grau oito (pouco). Nas amostras de TA/4/MMT-15A apresentou pontos brancos em grande parte da superfície de duas peças, enquanto TA/4/MMT-30B houve a presença de pontos esbranquiçados na superfície de apenas uma das peças. Não foi constatada a incidências de bolhas ou pontos de corrosão em outras regiões da superfície.



**Figura 30.** Aspecto das amostras dos substratos metálicos revestidos com as tintas em pó acrílica após 1008 horas de exposição ao ensaio de névoa salina: (a) TA/0, (b) TA/2/MMT-15A, (c) TA/2/MMT-30B, (d) TA/2/Mica moscovita, (e) TA/4/MMT-15A, (f) TA/4/MMT-30B e (g) TA/4/Mica moscovita.

Após o procedimento das amostras ensaiadas e avaliadas em exposição à nevoa salina por 1008 horas foi verificada a aderência da película na região próxima à incisão de acordo com a norma da ASTM D1654-08 pelo método de migração subcutânea (Figura 31).



**Figura 31.** Aspecto da incisão nos substratos metálicos revestidos com as tintas em pó acrílica depois do deslocamento – visualização da migração subcutânea: (a) TA/0, (b) TA/2/MMT-15A, (c) TA/2/MMT-30B, (d) TA/2/Mica moscovita, (e) TA/4/MMT-15A, (f) TA/4/MMT-30B e (g)TA/4/Mica moscovita.



A Tabela 13 apresenta as medidas de deslocamento dos revestimentos TA após 1008 horas de exposição à névoa salina. Verificou-se nas amostras TA/4/MMT-30B e TA/4/Mica moscovita o deslocamento total da película de tinta em torno da incisão e posteriormente a verificação da migração subcutânea de uma peça da amostra. E na amostra TA/0 observou-se deslocamento total da película de tinta em torno de duas peças.

Nas demais amostras da TA ocorreu deslocamento total da película de tinta em torno da incisão, como observada na Tabela 13.




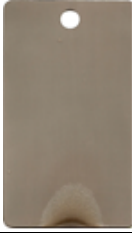





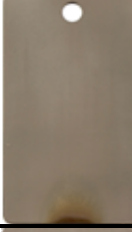


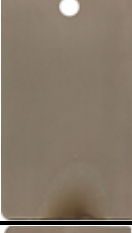
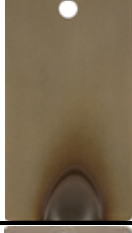

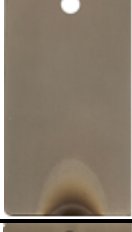





**Tabela 13.** Medidas de deslocamento mínimo e máximo dos revestimentos de tinta em pó acrílica após 1008 horas de exposição à névoa salina.

<b>Amostra</b>	<b>Deslocamento Mínimo (mm)</b>	<b>Deslocamento Máximo (mm)</b>
TA/0	4,05	5,87
TA/2/MMT-15A	0	0
TA/4/MMT-15A	0	0
TA/2/MMT-30B	0	0
TA/4/MMT-30B	1,51	7,94
TA/2/Mica moscovita	0	0
TA/4/Mica moscovita	1,69	5,46

#### 5.6.9 Avaliação da propriedade retardante de chama

O Quadro 5 apresenta os resultados do teste de chama realizados em chapas de aço pintadas com diferentes teores de MMT-15A, MMT-30B e Mica moscovita com o tempo de queima e perda de massa medidos.

**Quadro 5.** Resultados dos testes de chama em tinta acrílica realizados em chapas de aço pintadas com TA em diferentes teores de MMT e Mica moscovita em três tempos de exposição à chama (20 s, 40 s e 60 s).

Tinta Acrílica	20 s	40 s	60 s
TA/0			
TA/2/MMT-15A			
TA/2/MMT-30B			
TA/2/Mica moscovita			
TA/4/MMT-15A			
TA/4/MMT-30B			
TA/4/Mica moscovita			

O comportamento antichama observado pela adição de diferentes teores da Mica moscovita pode ser explicado pela possibilidade da argila promover a formação de carvão transitório, que começa a degradar-se em temperaturas elevadas (HULL et al., 2011). O contato entre os silicatos e as macromoléculas do polímero é essencial para o avanço do processo de carbonização pelo desempenho dos microcompósitos, em que a volatilização é ligeiramente atrasada pelo efeito de barreira do retardador de chama (KILIARIS et al., 2010).

Segundo Hull et al. (2011), a acumulação de uma camada inerte sobre a superfície do polímero em decomposição protege-o do calor radiante pela formação de uma barreira ao oxigênio, impedindo uma pirólise inflamável (combustão) pela liberação de gases. De forma análoga Wang et al. (2006), comenta o fato de a camada de carvão formada a partir da interação sinérgica da resina acrílica com as partículas inorgânicas (nano-SiO<sub>2</sub>) bem distribuídas no polímero atua como uma barreira eficaz e pode melhorar a estabilidade térmica na resistência ao fogo.

O efeito obtido com a adição das MMT contradizem ao observado por outros pesquisadores, que obtiveram efeito retardante de chama em polímero contendo argilas desta natureza (CHUANG et al., 2011).

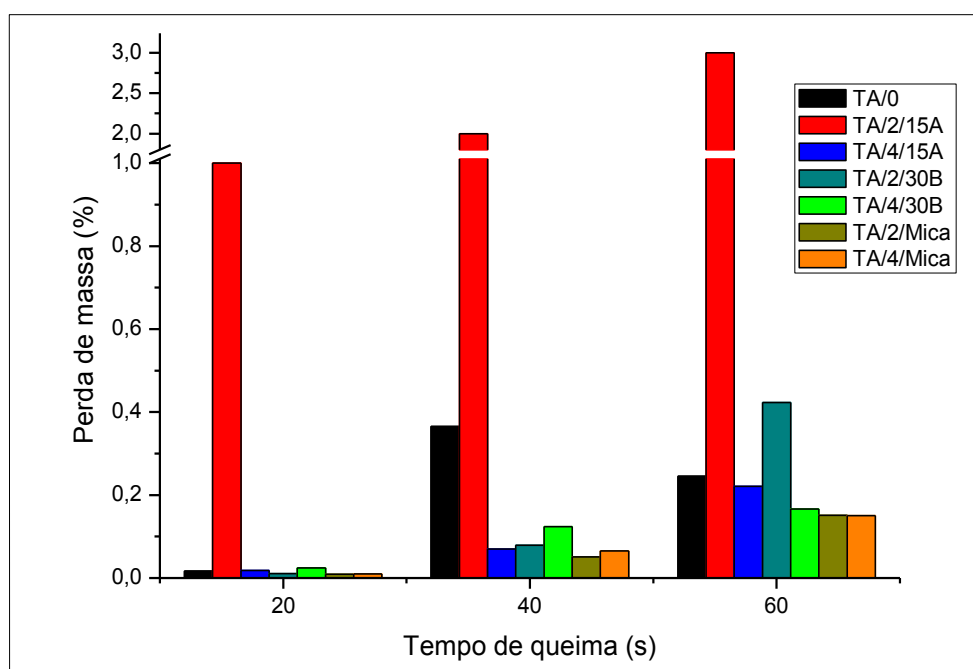
Nos resultados observados das tintas acrílicas com tempo de combustão de 20 s não houve alterações visuais significativas em todos os revestimentos analisados. As propriedades de retardamento de chama nos tempos de combustão de 40 s e 60 s nas tintas TA/2/Mica moscovita e TA/4/Mica moscovita demonstraram maior estabilidade térmica em comparação com as demais formulações e com a TA/0. Conforme Wang et al. (2006), o tempo mais longo de resistência ao fogo dos revestimentos demonstra a melhoria do nanocompósito acrílico com argilas para a proteção contra incêndios. Assim, os resultados comprovaram o efeito da Mica moscovita como retardante de chama nas concentrações estudadas.

As tintas com a MMT-30B mostraram menor capacidade de evitar a propagação da chama, embora apresentassem melhor resultado que a TA/0. Contudo, a adição de MMT-15A prejudicou as características antichama da tinta. De acordo com Panchatapa et al. (2005), conforme o modificador orgânico da MMT a degradação que ocorre à temperaturas elevadas torna os silicatos mais hidrofílicos e menos compatíveis com a matriz polimérica.

Destaca-se, também, que nas formulações não foi observado gotejamento com a variação do tempo de exposição à chama. No entanto, houve chamas (combustão) nas tintas TA/2/MMT-15A e TA/2/MMT-30B no tempo de 60 s.

A Figura 32 apresenta a variação de massa das amostras submetidas ao ensaio de chama. Observa-se que todas as tintas apresentaram aumento de perda de massa com o tempo de exposição à chama, devido à carbonização (queima) da matéria orgânica. A tinta contendo a argila MMT-15A nos tempos 20 s, 40 s e 60 s e a MMT-30B no tempo de 60 s mostrou perda de massa superior que a TA/0. Isto indica que o modificador orgânico da argila pode ter catalisado as reações de combustão. Novamente constata-se que a Mica moscovita é capaz de minimizar o efeito da queima, atuando efetivamente como retardante de chama, já que produziu menor perda de massa que as demais formulações.

É importante salientar que os resultados obtidos no teste de chama não apresentam uma relação direta com o ensaio de TGA. Isto pode estar fundamentado na diferente forma nas quais os dois testes foram executados. Embora o efeito da Mica moscovita não fosse apreciável no aumento da temperatura de máxima degradação térmica, o seu efeito de resistência térmica foi evidente no ensaio de chama.












**Figura 32.** Perda de massa (%) em função do tempo de queima para os painéis pintados durante ensaio de chama.

Analisando apenas o comportamento antichama de três diferentes tintas em pó (acrílica, poliéster e epoxidica) sem adição de argila no Quadro 6, observou-se em 20 s de combustão que a tinta epoxidica apresentou pior desempenho dentre as amostras estudadas. Em 40 s de combustão observou-se que a tinta epoxidica continuou em pior desempenho o que já era esperado. No entanto, podemos verificar que a tinta poliéster apresentou um ataque localizado de forma mais acentuada. A tinta acrílica também apresentou um ataque pela

chama, mas de forma menos significativa, porém com maior alastramento, como pode ser observado pela menor perda de massa durante o processo de chama por gotejamento.

No final de 60 s do teste observou-se que a amostra com a tinta acrílica apresentou melhor desempenho entre os sistemas apresentados. Isso justifica o fato de termos escolhido o revestimento de tinta em pó a base de resina acrílica para este estudo. Além disso, verificou-se por esse teste que apenas a tinta acrílica não apresentou gotejamento em nenhum dos três tempos (20 s, 40 s e 60 s) analisados, conforme ilustrado no Quadro 7.

**Quadro 6.** Testes de chama em três chapas com tintas em pó do tipo poliéster (TP), epóxi (TE) e acrílica (TA) sem a adição de argilas.

Tintas em pó	20 s	40 s	60 s
TP/0			
TE/0			
TA/0			

No final de 60 s do teste observou-se que a amostra com a tinta acrílica apresentou melhor desempenho entre os sistemas apresentados. Isso justifica o fato de termos escolhido o revestimento de tinta em pó a base de resina acrílica para este estudo. Além disso, verificou-se por esse teste que apenas a tinta acrílica não apresentou gotejamento em nenhum dos três tempos (20 s, 40 s e 60 s) analisados, conforme ilustrado no Quadro 7.

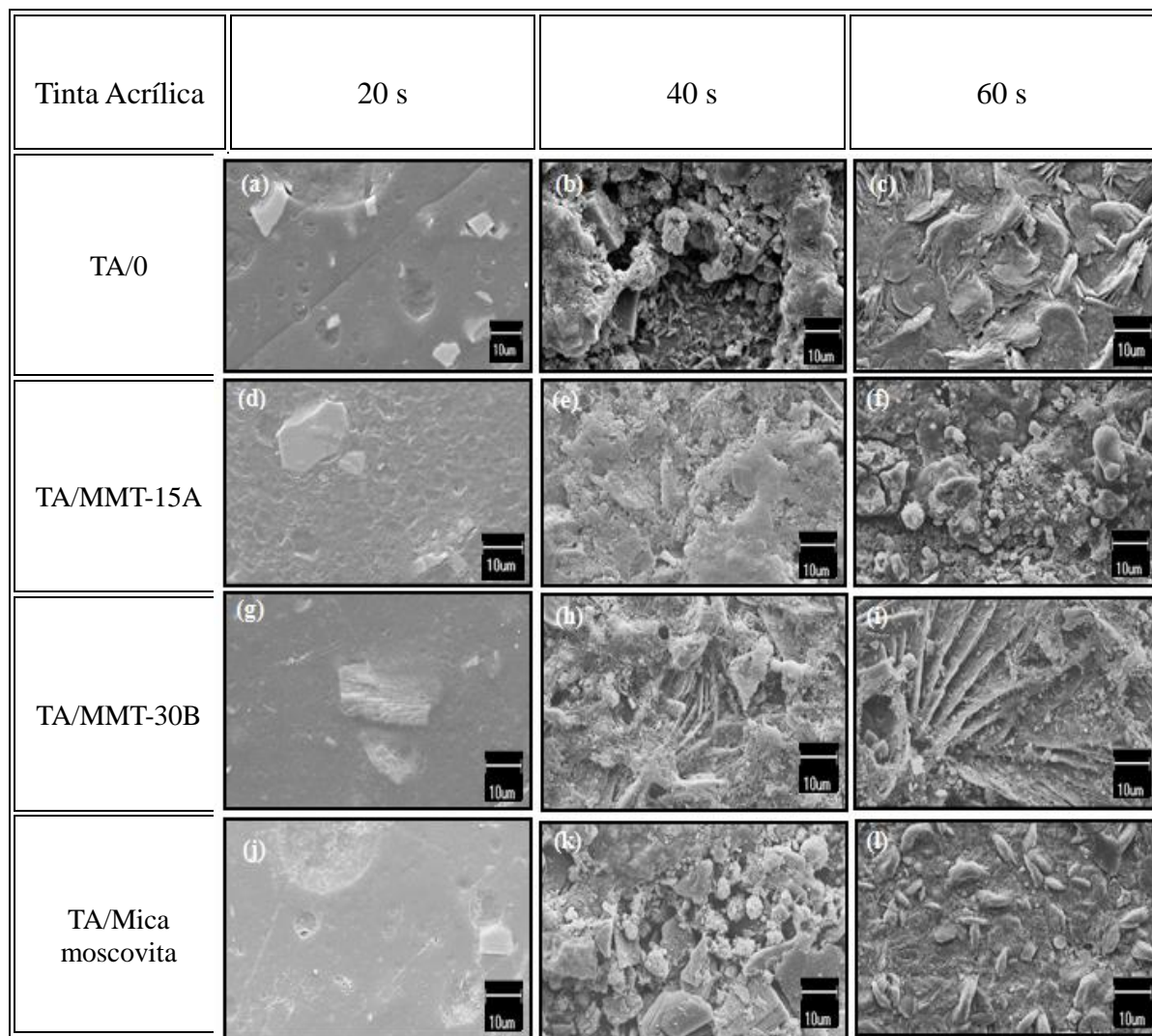
**Quadro 7.** Teste comparativos das tintas TP/0, TE/0 e TA/0 nos tempos 20 s, 40 s e 60 s para observar a ocorrência de fogo e gotejamento.

Tinta em pó	20 s		40 s		60 s	
	Fogo	Gotejamento	Fogo	Gotejamento	Fogo	Gotejamento
TP/0	não	não	sim	não	sim	sim
TE/0	sim	não	sim	não	sim	não
TA/0	não	não	pouco	não	não	não

#### 5.6.10 Avaliação das amostras por MEV das tintas em pó base acrílica após o teste de chama

A Figura 33 mostra as micrografias obtidas por MEV das tintas em pó base acrílica da queima central de chapas pintadas em três tempos (20 s, 40 s e 60 s) com o revestimentos: TA/0 ((Figura 33 (a), (b) e (c)), TA/MMT-15A (Figura 33 (d), (e) e (f)), TA/MMT-30B (Figura 33 (g),(h),(i) e TA/Mica moscovita (Figura 33 (j), (k) e (l)).

Os resultados mostram as amostras sem carga e com 4% de carga, pois as tintas com 2% apresentaram comportamento semelhante. Podemos observar que a amostra TA/0 em 40 s apresentou uma maior degradação da superfície em relação as demais formulações. As amostras com tinta em pó base acrílica com Mica moscovita em 40 s demonstraram maior resistência à degradação superficial em relação às demais amostras.



**Figura 33.** Micrografias obtidas por MEV das tintas em pó base acrílica com carga de 4% nos tempos 20 s, 40 s e 60 s, após a queima: TA/0 ((a), (b) e (c)), TA/MMT-15A ((d),(e) e (f)), TA/MMT-30B ((g),(h) e (i)) e a TA/Mica moscovita ((j),(k) e (l)).

## 6 CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos neste trabalho, pode-se constatar que :

- A natureza química das argilas e seu percentual tem efeito fundamental no comportamento térmico dos filmes de tinta acrílica. A adição de 4% (m/m) da argila MMT-30B na tinta acrílica proporcionou maior temperatura de degradação máxima, o que demonstra que um teor mínimo da nanoargila é necessário para exercer efeito de barreira.
- A morfologia das argilas pode contribuir com os efeitos de degradação térmica observados, uma vez que estão relacionadas à facilidade/dificuldade de dispersão na matriz polimérica durante o processamento da tinta via extrusão. Isto pode ser verificado através das técnicas de DRX e TEM do filme obtido.
- A análise de brilho nos painéis de aço carbono com maiores concentrações de argilominerais apresentam uma diminuição do brilho.
- A presença da argila MMT-15A, MMT-30B e Mica moscovita em diferentes concentrações na TA após a cura submetida aos testes de flexibilidade, resistência ao impacto e aderência do revestimento observou-se que as amostras sem argilas e nas concentrações de 2% e 4% de Mica moscovita não houveram de forma significativa deslocamentos, falhas (trincas e fissuras) bem como deformação no ensaio de flexibilidade, aderência ao impacto em comparação aos demais revestimentos estudados.
- Devido à presença das micropartículas na superfície do revestimento, os revestimentos contendo argila apresentaram maior dureza a lápis que o TA/0. Sendo este efeito mais evidente para o sistema TA/4/MMT-30B. Não foi verificada uma relação entre o teor de argila e a dureza do revestimento
- Em todos os ensaio de desempenho à corrosão observou-se que com adição de argilas MMT-15A, MMT-30B e Mica moscovita nos revestimentos da tinta em pó base acrílica resultou em revestimentos com melhores propriedades de corrosão se comparados com a TA/0.
- A adição de Mica moscovita nas quantidades de 2 e 4% (m/m) numa formulação de tinta em pó base acrílica proporciona o retardamento a queima do revestimento quando aplicado em painéis de aço carbono. Isto demonstra que não há uma relação direta entre a T máxima de degradação verificada no TGA com a resistência à chama direta.



## 8 REFERÊNCIAS

ALBANEZ; N. E. F. K; Preparação e caracterização de nanocompósitos preparados com argilas esmectitas (bentonita), amido e sacarose. 2008. 91f. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo; São Paulo.

ALEXANDRE, M.; DUBOIS, P. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials, Reports: A Review Journal. Materials Science and Engineering, v. 28, p.1-63, 2000.

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

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

\_\_\_\_\_. **ASTM B 117**: Standard practice for operating salt spray(fog) apparatus,2007.

\_\_\_\_\_. **ASTM D 1654**: Standard teste method for evaluation of painted or coated specimens subjected to corrosive environments, 2008.

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

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

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

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

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

ANAGNOSTOPOULOS, C.A.; Cement-clay grouts modified with acrylic resin or methyl methacrylate ester: physical and mechanical properties. *Construction and Building Materials*, v. 21, p. 252-257, 2007.

ANDRY, S. Mica, grounds for optimism. *Industrial Minerals*. p. 26-36, 1992.

ANTUNES, F.S. Síntese, caracterização e avaliação do potencial antimicrobiano de nanopartículas de prata em tintas e vernizes acrílicos à base d'água. (Dissertação) Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul; 2013.

AQUINO, I. P.; AOKI, I. V.; Camadas de silanos com pré-tratamento contra a corrosão de aço carbono. In: *Interfinish latino americano, XII EBRATS; II INTERFINISH*, S.P, 2006.

BAER, D. R.; BURROWS, P. E.; EL-AZAB, A. A. *Organic Coating*, v. 47, p. 342-356, 2003.

BAGHERZADEH, M.R.; MAHDAVI, F.; GHASEMI, M. SHARIATPANAH, H.FARIDI, H.R. Using nanoemeraldine salt-polyaniline for preparation of a new anticorrosive water-based epoxy coating. *Progress in Organic Coatings*. v. 68, p. 319-322. 2010.

BAO, Y.; M. A, J.; LI, N. A.; Synthesis and swelling behaviors of sodium carboxymethyl cellulose-g-poly(AA-co-AM-co-AMPS)/MMT superabsorbent hydrogel. *Carbohydrate Polymers*. v. 84, p. 76-82, 2011.

BEYER, G. Nanocomposites – A new class of flame retardants. *Plastics and Additives Compoundings*, p. 16-21, 2009.

BHARADWAJ R. K. Modeling the barrier properties of polymer-layered silicate nanocomposites. *Macromolecules*. v. 34, p. 9189-9192, 2001.

BORDES, P.; POLLET, E.; AVÉROUS, L. Nano-biocomposites: Biodegradable polyester/nanoclay systems. *Polymer Science*, v. 34, p. 125–155, 2009.

BRYDSON, J. *Plastics Materials*. Oxford : Butterworth Heireman, 7.ed , p. 104 – 109, 2000.

BS EN ISO 11925-2:2010 Reaction to fire tests Ignitability of products subjected to direct impingement of flame Part 2: Single-source test. Acesso em: 26 de Maio de 2014. Disponível em: [http://www.kay-metzeler.com/uploads/2/5/0/5/25058929/kay-metzeler\\_fire\\_testing](http://www.kay-metzeler.com/uploads/2/5/0/5/25058929/kay-metzeler_fire_testing).

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.

CANAUD, C.; VISCONTE, L. L. Y.; NUNES, R. C. R.; Propriedades mecânicas e de inflamabilidade de composições de borracha EPDM carregadas com negro de fumo e hidróxido de alumínio. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 11, p. 35-40, 2001.

CARDELLI, A.; RUGGERI, G.; CALDERISI, M.; LEDNEV, O.; CARDELLI, C.; TOMBARI, E.; Effects of poly(dimethylsiloxane) and inorganic fillers in halogen free flame retardant poly(ethylene-co-vinyl acetate) compound: A chemometric approach. *Polymer Degradation and Stability*, v. 97, p. 2536-2544, 2012.

CAVALCANTE, P. M. T., DONDI, M., GUARINI, G., BARROS, F. M., DALUZ, A. B. Ceramic application of mica tatânia pearlescent pigments, *Dyes and Pigments*, v. 74, p. 1-8, 2007.

CHATTOPADHYAY, D. K.; RAJU, K. V. S. N. Structural engineering of polyurethane coatings for high performance application. *Progress in Polymer Science*, v. 32, p. 352-418, 2007.

CHIAVERINI, V. *Aços e ferros fundidos*. Associação brasileira de metalurgia e materiais-ABM, S. P, 2002.

CHO, Y.; KOMARNENI, S.; Cation exchange equilibria of cesium and strontium with K-depleted biotite and muscovite. *Applied Clay Science*, v. 44, p. 15-20, 2009.

CHOI, J.; KOMAMENI, S.; GROVER, K.; KATSUKI, H.; PARK, M. Hydrothermal synthesis of Mn-mica. *Applied Clay Science*, v. 46, p. 69-72, 2009.

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

CHUANG, C. S.; TSAI, K. CH.; YANG, T. H.; KO, CH. H.; WANG, M. K.; Effects of adding organo-clays for acrylic-based intumescent coating on fire-retardancy of painted thin plywood. *Applied Clay Science*, v. 53, p.709-715, 2011.

CORRES, M. A.; ZUBITUR, M.; CORTAZAR, M.; MUGICA, A. Thermal decomposition of phenoxy/clay nanocomposites: Effect of organoclay microstructure. *Polymer Degradation and Stability*, v. 98, p. 818-828, 2013.

DAL CASTEL, C. Estudo sobre compatibilizantes em nanocompósitos de polipropileno – montmorilonita. 2008. Dissertação (Mestrado em Química) – Curso de Pós-Graduação em Química, Universidade federal do Rio Grande do Sul.

DASARIA, A.; YUB, Z-Z.; CAIC, G-P.; MAIC, Y-W. Recent developments in the fire retardancy of polymeric materials. *Progress in Polymer Science*, v. 38, p. 1357-1387, 2013.

DENNIS, H. R.; HUNTER, D. L.; CHANG, D.; Kim, S.; WHITE, J. L.; CHO, J. W.; PAUL, D. R. Effect of melt processing conditions on the extent of exfoliation in organoclay-based nanocomposites. *Polymer*, v. 42, p. 9513-9522, 2001.

\_\_\_\_\_. Norma DIN4102, parte1,B2: The sample is suspended vertically with a 20 mm high flame, with a 45 ° angle for 15 seconds. Acesso em: 25 de Abril de 2014. Disponível em:

<http://www.eurocobusiness.com/resources/European%20Fire%20Standards.pdf>

DUNCAN, T. V. Applications of nanotechnology in food packaging and food safety: Barrier materials, antimicrobials and sensors. *Journal of colloid and Interface Science*, v. 363, p.1-24, 2011.

ESCÓCIO, V. A.; MARTINS, A. F.; VISCONTE, L. L. Y.; NUNES, R. C. R. Influência da mica nas propriedades mecânicas e dinâmico-mecânicas de composições de borracha natural. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 13, n. 2, p. 130-134, 2003.

ESTEVES, A. C. C.; BARROS-TIMMONS, A.; TRINDADE, T. Nanocompósitos de matriz polimérica : estratégias de síntese de materiais híbridos. *Química Nova*, v. 27, p. 798-806, 2004.

FAZENDA, J. M. R. Tintas e Vernizes – Ciência e Tecnologia. ABRAFATI, 4ª ed, Edgard Blücher, São Paulo, p. 1079-1171, 2009.

FELIX, T. Produção de compósitos e nano compósitos de poliestireno de alto impacto com propriedades anti-chamas, 2010. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Curso de Pós – Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina.

FENG, J.; HAO, J.; DU, J.; YANG, R. Effects of organoclay modifiers on the flammability, thermal and mechanical properties of polycarbonate nanocomposites filled with a phosphate and organoclays. *Polymer Degradation and Stability*, v. 97, p. 108-117, 2012.

FENTER, P.; STURCHIO, N. C. Mineral - water interfacial structures revealed by synchrotron X-ray scatterin. *Progress in Surface Science*, v. 77, p. 171-258, 2004.

FINA, A.; BOCCHINI. S.; CAMINO. G. Catalytic fire retardant nanocomposites. *Polymer Degradation and Stabilit*, v. 93, p. 1647-1655, 2008.

FRIEDRICH, F.; HEISLER, S.; FAUBEL, W.; NÜESCH, R.; WEIDLER, P. G. Cu(II) - intercalated muscovite: An infrared spectroscopic study. *Vibrational Spectroscopy*, v. 43, p. 427 - 434, 2007.

FURTADO, C. R. G. Substituição parcial de negro de fumo e sílica por mica em composições elastoméricas de SBR. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Polímeros) Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 1996.

GACITUA, E. W.; BALLERINI, A.A, ZHANG, J. Polymer nanocomposites: Synthetic and natural fillers. *Polímer: Ciencia y Tecnologia*. v. 7, p.159-178. 2005.

GALLO, J. B.; AGNELLI, J. A. M. Aspectos do Comportamento de Polímeros em Condições de Incêndio. São Carlos, 1998.

GALLO, J. B.; AGNELLI, J. A. M. Aspectos do comportamento do polímeros em condições de incêndio. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*. p. 162-183, 2001.

GARCÍA, S. J.; SERRA, A.; SUAY, J. New poder coatings with low curing temperature and enhanced mechanical propertties 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

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

GENTIL V. Corrosão.5ª ed. Rio de Janeiro: Editora S.A; 2007

GILMAN,J.W. Flammability and thermal stability studies of polymer layered-silicata (clay) nanocomposites. *Applied clay Science*, v. 15, p. 31-49, 1999.

GRIDI-BENNADJI F.;BENEU B.;LAVAL J.P.;BLANCHART P.Structural Transformations of Muscovite at high temperature by X-ray and neutron diffraction. *Applied Clay Science*, v. 38, p. 259-267, 2008.

HAMDANI, S.; LONGUET, C.; PERRIN, D.; LOPEZ-CUESTA, J. M.; GANACHAUD, F. Flame retardancy of silicone-based materiais. *Polymer Degradation and Stability*, v. 94, p. 465-495, 2009.

HANSMA. H. G. Possible origin of life between mica sheets. *Journal of theoretical biology*, v. 266, p. 175-188, 2010.

HARBEN, P. W. Mica, the industrial minerals handbook, 2<sup>a</sup> Ed, 1995.

HASTIE, J. W. Molecular basic of flame inhibition. Journal of Research of the National Bureau of Standards. v. 77A, p. 733-754, 1973.

HERMANSSON, A.; HJERTBERG, T.; SULTAN B-A. Linking the flame-retardant mechanisms of an ethylene-acrylate copolymer, chalk and silicone elastomer system with its intrumescent behavior, Fire and Materials, v. 29, p. 407-423, 2005.

HETZER, M.; KEE, D. de. wood/polymer/nanoclay composites, environmentally friendly sustainable technology: a review. Chemical Engineering Research and Design, v. 86, p. 1083-1093, 2008.

HOCH, Renato. Manual de pintura industrial. RJ. 2006.

HOJAMBERDIEV, M.; EMINOV, A.; XU, Y.; Utilization of muscovite granite waste in the manufacture of ceramic tiles. Ceramics International. v.37, p.871-876, 2011.

HULL, T. R.; WITKOWSKI, A.; HOLLINGBERY, L.; Fire retardant action of mineral fillers. Polymer Degradation and Stability. V. 96, p. 1462-1469, 2011.

HUNTER, D. L.; KAMENA, K. W.; PAUL, D. R. Processing and properties of polymers modified by clays. MRS Bulletin. v. 32, p. 323-327, 2007.

HUSSAIN, F.; HOJJATI, M.; OKAMOTO M.; GORGA R. Polymer-matrix Nanocomposites, processing, Manufacturing, and application: An Overview. Journal of Composite Materials v. 40, p. 1511-1575, 2006.

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

JÚNIOR, J.F. Compósitos e nanocompósitos de poliolefinas/argilas com propriedades retardantes de chamas, 2011. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Curso de Pós-graduação em engenharia Química, Universidade federal de Santa Catarina.

KÁDÁR, F.; SZÁZDI, L.; FEKETE, E.; PUKÁNSZKY, B. Surface characteristics of layered silicates influence on the properties of clay/polymer nanocomposites. *Langmuir*, v. 22, p. 7848-7854, 2006.

KICKELBICK G. Concepts for the incorporation of inorganic building blocks into organic polymers on a nanoscale. *Progress in Polymer Science*, v. 28, p. 83-114. 2003.

KILIARIS, P.; PAPASPYRIDES, C. D. Polymer/layered silicate (clay) nanocomposites: An overview of flame retardancy. *Progress in Polymer, Science*, v. 35, p. 902-958, 2010.

KIM, G. M.; LEE, D. H.; HOFFMANN, B.; KRESSLER, J.; STOPPELMANN, G. Influence of nanofillers on the deformation process in layered silicate/polyamide -12 nanocomposites. *Polymer*, v. 42 , p. 1095-1100, 2001.

KIM, S.; WILKIE, C. A.; *Polymers for advanced technologies*, v. 19, p. 496, 2008.

KLEVEN, R & ALSTAD, J. Interaction of alkali, alkaline-earth and sulphate ions with clay minerals and sedimentary rocks. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v. 15, p. 181-200, 1996.

KRAMER, K. H.; BLOMQUIST, PV.; GEDDE, UW.; On the intumescence of ethylene-acrylate copolymers blended with chalk and silicone. *Polymer Degradaation and Stability*, v. 29, p. 1899-1910, 2007.

LAKSHMI, M. S.; NAMADHA, B.; REDD, B. S. Enhanced thermal stability and structural characteristics of different MMT-clay/epoxy-nanocomposite materials. *Polymer Degradation and Stability*, v. 93, p. 201, 2008.

LANGE, P. G. *Powder Coatings: Chemistry and Technology*. 2 ed. Hannover: John Wiley and Sons, 2004.

LEE, W-F.; CHEN, Y-CH. Effect of intercalated reactive mica on water absorbency for poly(sodium acrylate) composite superabsorbents. *European Polymer Journal*, v. 41, p. 1605-1612, 2005.



LEITE, L. F.; RAPOSO, M. O.; SILVA, S. M. L. Caracterização estrutural de argilas bentoníticas nacional e importada: antes e após o processo de organofilização para utilização como nanocargas. *Cerâmica*, v. 54, p. 303-308, 2008.

LEVCHIK, S. V.; WEIL, E. D. New developments in flame retardancy of styrene e thermoplastics and foams. *Polymer International*, v. 57, p. 431- 448, 2007.

LEVCHIK, S. V. *Introduction to flame retardant and polymer flammability*. John Wiley & Sons, New York, 2007.

LEVCHIK, S. V.; WEIL, AED. A review of recent progress in phosphorus-based flame retardants. *Science Fire*, v. 24, p. 345-64, 2006.

LU, SY.; HAMERTON, I. Recent developments in the chemistry of halogen-free flame retardant polymers. *Process Polymers*, v. 27, p. 1661-712, 2002.

MAHAN, B.M. ;MYERS, *Química: um curso universitário*. 4ªEd, Editora Edgard Blucher, R.J, 1995.

MAJEED, K.; JAWAID, M.; HASSAN, A.; ABUBAKAR, A.; ABDUL KHALIL, H. P. S.; SALEMA, A. A.; INUWA, I. Potential materials for food packaging from nanoclay/natural fibres filled hybrid composites. *Materials and Design*, v. 46, p. 391-410, 2013.

MEYER, L. H.; CHEMEY, E. A.; JAYARAM, S. H. The role of inorganic fillers in silicone rubber for outdoor insulation-alumina tri-hydrate or sílica. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*. v. 20, p. 13-21, 2004.

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

MORGAN, A.; GILMAN, F. W. overview of flame retardancy of polymeric materials: application, technology, and future directions. *Fire and Materials*, v. 37, p. 259-279, 2013.

MORGAN, AB.; COGEN, JM.; OPPEMAN, RS.; HARRIS, JD. The effectiveness of carbonate-based flame retardants for poly(ethylene-co-vinyl acetate) and poly(ethylene-co-ethyl acrylate). *Fire and Materials*, v. 31, p. 387-410, 2007.

MOURITZ A. P.; GIBSON, A. G. Fire Properties of Polymer Composite Materials. *Solid Mechanics and its Applications*. p. 237-286, 2006.

MRAYED, S. M; ZENG, Q. H; YU, A. B. Interfacial interactions in clay-based nylon 6 nanocomposites: A density functional theory study. *Computational Materials Science*, v. 46, p. 942-949, 2009.

MUNUSAMY, Y.; ISMAIL, H.; MARIATTI, M.; RATNAM, C. T. Effects of different preparation methods on the properties of poly[ethylene-co-(vinylacetate)]/(standard Malaysian natural rubber)/organoclay nanocomposites. *Journal of Vinyl & Additive Technology*, v. 15, p. 244-251, 2009.

NADAL, M. E.; EARLY, E. A.; THOMPSON, E. A. Specular gloss. *NIST Special Publication Sp 250-70*, p.72, 2006.

NACHIGALL, S. M. B.; MIOTTO, M.; SHENEIDER, E. E.; MAULER, R. S.; FORTE, M. M. C. Macromoleculas coupling agents for flame retardant materials. *European Polymer Journal*, v. 42, p. 990-999, 2006.

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.

NING, W. Flame retardancy of polymer nanocomposites based on layered aluminum phosphate and computational study of intercalation of amines into  $\alpha$ -zirconium phosphate and adsorption of a model organic pollutant. *Master's Theses*, 2011. Citado em 18 de 05 de 2015.

[http://epublications.marquette.edu/theses\\_open/120](http://epublications.marquette.edu/theses_open/120).

NOSRATI A.; ADDAI-NEUSAH J.; SKINNER W. Rheological behavior of muscovite clay slurries: effect of water quality and solution speciation. *Internacional Journal of Mineral Processing*, 2011.

NUNES, S. A. Retardantes de chama halogenados e não halogenados aplicados em poliolefinas, 2010. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina.

OSMAR, M. A.; MOOR, C.; CASERI, W. R.; SUTER, U. W. Alkali metals ion exchange on muscovite mica. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 209, p. 232-239, 1999.

OZCALIK, O.; TIHMINLIOGLU, F.; Barrier properties of corn zein nanocomposite coated polypropylene films for food packaging applications. *Journal of Food Engineering*, v. 114, p.505-513, 2013.

PAGACZ, J.; PIELICHOWSKI, K. Preparation and characterization of pvc/montmorillonite nanocomposites – a review. *Journal of Vinyl & additive Technology*, v. 15, p.61-76, 2009.

PANCHATAPA, J.; WILKIE, C.; Effects of surfactants on the thermal and fire properties of poly(methyl methacrylate)/clay nanocomposites. *Polymer Degradation and Stability*, v.88, p. 401-406, 2005.

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

PATEL, H. A.; SOMANI, R. S.; BAJAJ, H. C.; JASRA, R. V. Preparation and characterization of phosphonium montmorillonite with enhanced thermal stability. *Applied Clay Science*, v. 35, p. 194-200, 2007.

PAUL, D. R.; ROBERSON, L. M. Polymer Nanotechnology: Nanocomposites. *Polymer*, v. 49, p. 3187-3204, 2008.

PAVLIDOU, S.; PAPASPYRIDES, C. D. A review on polymer-layered silicate nanocomposites. *Progress in Polymer Science*, v. 33, p. 1119-1198, 2008.

PAWELEC, W.; AUBERT, M.; PFAENDNER, R.; HOPPE, H.; WILÉN, C-E. Triazene compounds as a novel and effective class of flame retardants for polypropylene. *Polymer Degradation and Stability*, v. 97, p. 948-954, 2012.

PIAZZA D. Obtenção e caracterização de nanocompósitos de resina epóxi/montmorilonita (MMT) aplicados a tinta em pó. (Dissertação) Caxias do Sul: Universidade de Caxias do Sul; 2011.

PIAZZA D.; LORANDI N. P.; PASQUAL, C. I.; SCIENZA L. C.; ZATTERA, A. J. Influence of a microcomposite and a nanocomposite on the properties of an epoxy-bases powder coating. *Materials Science and Engineering*, v. 528; p. 6769-6775. 2011

PLANTZ, P. E. Powder coatings and particle size measurement. Microtrac, Inc. 2004. Disponível em: <http://www.microtrac.net/MTWP/wp-content/uploads/2012/10/Microtrac-Application-Notes-Powder-Coatings-and-Particle-Size-Measurement.pdf>.

PUKÁNSZKY, B.; Interfaces and interfases in multicomponent materials: past, presente, future. *European Polymer Journal*, v. 41, p. 645-662, 2005.

QIU, L.; CHEN, W.; QU, B. Morphology and thermal stabilization mechanism of LLDPE/MMT and LLDPE/LDH nanocomposites. *Polymer*, v. 47, p. 922-930, 2006.

RABEA, A. M.; MOHSENI, M.; MIRABEDINI, S. M.; TABATABAEI, M. H. Surface analysis and anti-graffiti behavior of a weathered polyurethane-based coating embedded with hydrophobic nano sílica. *Applied Surface Science*, v. 258, p. 4391-4396, 2012.

RABELLO, M. Aditivacão de polímeros. São Paulo: Ed.Artliber; p. 115-129. 2011

RASHID, E, S. A.; RASYID, M. F. A.; AKIL, H. M. D.; ARIFFIN, K.; KOOI, CH. CH Effect of ion exchange treatment on the properties of muscovite filled epoxy composite. *Applied Clay Science*, v. 52, p. 295-300, 2011.

RASHID, E. S. A.; RASYID, M. F. A.; AKIL, H. M.; ARIFFIN, K.; KOOI, C. C. Effect of ion exchange treatment on the properties of muscovite filled epoxy composite. *Applied Clay Science*, v. 52, p. 295-300, 2011.

RAY S. S; OKAMOTO M. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. *Progress in Polymer Science*, v. 28, p.1539-1641, 2003.

REICHERT, P.; NITZ, H.; KLINKE, S.; BRANDSCH, R.; THOMANN, R., MULHAUPT, R. *Macromolecular materials and engineering*, v. 8, p, 275, 2000.

RISSA, K.; LEPISTO, T.; YRJOLA, K. Effect of kaolin content on structure and functional properties of water-based coatings. *Progress in Organic Coatings*, v. 55, p. 137-141, 2006.

SAHA, S.; KOCAEFE, D.; KRAUSE, C.; LAROUCHE, T.; *Organic Coating*, v. 70, p. 170-177, 2011.

SANTOS. S. F; FRANÇA. S. C. S; OGASAWARA. T. Method for grinding and delaminating muscovite. *Mining Science and Technology*, v. 21, p.7-10, 2011.

SCHOONHEYDT, R. A. Functional Hybrid Clay Mineral Films. *Applied Clay Science*, v. 96, p. 9-21, 2014.

SHI, J.; LIU, H.; LON, Z.; ZHANG, Y.; MEG, Y.; ZENG, Q.; YANG, M. *Computational Materials Science* v. 69, p. 95-99, 2013.

SILVA, S. D. WEQ INDÚSTRIAS S.A.-TINTAS; *Pintura Industrial em Pó - DT 13 (Desenvolvimento Tecnológico nº13)*, Santa Catarina, p. 9, 2009.

SILVA, A. A.; DAHMOUCHE, K.; SOARES. B. G.; The effect of addition of acrylic acid and thioglycolic acid on the nanostructure and thermal stability of PMMA-montmorillonite nanocomposites. *Applied Clay Science*, v. 47, p. 414- 420, 2010.

SINGH, M.; KAUR, N.; SING, L. *Nuclear instruments and methods in physics research B*, v. 268, p. 2617-2625, 2010.

SIQUEIRA, B. G Propriedades mecânicas e resistência à chama de composições SBR/negro de fumo/hidróxido de alumínio .Polímeros: Ciência e Tecnologia, v. 11, p. 89-93, 2001.

SITIVESP; ABRAFATI; ABITIM; FIESP; CETESB, Guia Técnico Ambiental Tintas e Vernizes. p. 70, São Paulo, 2008.

SOUTHERN CLAY PRODUCTS, INC. Product Bulletin/Cloisite®. Produto: Montmorilonita cloisite® 30B. Disponível : <https://intranet.ssp.ulaval.ca/cgpc/fsss/fichiers/loisite%2030B.pdf>  
Citado em: 28 de Março de 2014.

SOUZA, D. H. S.; DAHMOUCHE, K.; ANDRADE, C. T.; DIAS, M. L. Structure, morphology and thermal stability of synthetic fluorine mica and its organic derivatives. Applied Clay Science, v. 54, p. 226-234, 2011.

SOUZA, M. A.; PESSAN, L. A.; JUNIOR, A. R. Nanocompósitos de poli(cloreto de vinila)(PVC) argilas organofílicas .Polímeros: Ciência e Tecnologia, v. 16, p. 257-262, 2006.

STEEL APPLICATIONS, Steel University. World Steel Association, 2012. Citado em: 20 de 05 de 2015.

<Http://steeluniversity.org/content/html/eng/default.asp?catid=2&pageid=424514437>.

TANNER Jr., J. T. Mica. In: Industrial Minerals and Rocks, 6ª Edição, Ed. Donald D. Carr, 1994.

TIDJANI, A.; WILKIE, C. A. Photo-Oxidation of Polymeric-organic nanocomposites: chemical, thermal stability and fire retardancy investigations. Polymer Degradation and Stability, v. 74, p. 33-37, 2001.

ULRICH, H. Introduction to industrial Polymers. 2, Munich, Vienna; New York: Hanser Publishers, 2º Ed. 1993.

VACCARI, A. Clays and catalysis: a promising future. Applied Clay Science; v. 14, p. 161–198, 1999.

VAIA, R. A; GIANNELIS, E. P. Lattice model of polymer Melt Intercalation in Organically-Modified Layered silicates. *Macromolecules*, v. 30, p. 7990-7999, 1997.

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

VOSSEN, C. A. Nanocompósitos de ABS/PA e argila organofílicas. 2009. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais ) – Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Politécnica de São Paulo.

WAN, T.; ZHOU, Z.; HUANG, R.; ZOU, C.; XU, M.; CHENG, W.; LI, R. Synthesis and swelling properties of microcrystal muscovite composite superabsorbent. *Applied Clay Science*, v. 101, p. 199-204, 2014.

WAN, T.; ZHOU, Z.; HUANG, R.; ZOU, C.; XU, M.; CHENG, W.; LI, R. Synthesis and swelling properties of microcrystal muscovite composite superabsorbent. *Applied Clay Science*, v. 101, p. 199-204, 2014.

WANG J.; SUN K.; HAO, W.; DU, Y.; PAN CL. Structure and properties research on montmorillonite modified by flame-retardant dendrimer. *Applied Clay Science*, v. 90, p. 109-121, 2014.

WANG S. Biopolymer chitosan/montmorillonite nanocomposites: Preparation and characterization. *Polymer Degradation and Stability*, v. 77, p. 423. 2002.

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

WANG, S.F.; HU, Y.; LIN, Z.H.; GUI, Z.; WANG, Z.Z.; CHEN, Z. Y.; FAN, W.C. Flammability and thermal stability studies of ABS/montmorillonite nanocomposite, *Polymer Degradation and Stability*, v. 52, p. 1045-1049, 2003.

WANG, S. F.; HU, Y.; SONG, L.; WANG, Z. Z.; CHEN, Z. Y.; FAN, W. C. Preparation and thermal properties of ABS/montmorillonite nanocomposite. *Polymer Degradation and Stability* v. 77(3), p. 423-426. 2002.

WANG, S. F.; HU, Y.; WANG, Z. Z.; CHEN, Z. Y.; FAN, W. C. Synthesis and characterization of PC/ABS/montmorillonite nanocomposite. *Polymer Degradation and Stability*, v. 80, p. 157-161. 2003

WANG, L.; SUN, W.; HU, YUE-HUA.; XU, LONG-HUA. Adsorption mechanism of mixed anionic/cationic collectors in Muscovite - Quartz flotation system. *Minerals Engineering*, v. 64, p. 44-50, 2014.

WANG, Z.; WEI KE, E. H. Effect of nanoparticles on the improvement in fire-resistant and anti-ageing properties of flame-retardant coating. *Surface & Coatings Technology*, v. 200, p. 5706-5716, 2006.

WANG, Z.; HAN, E.; KE, W. An investigation into fire protection and water resistance of intumescent nano-coatings. *Surface & Coatings Technology*, v. 201-2004, p. 1528-1535, 2006.

WANG, Z.; HAN, E.; KE, W.; Effect of acrylic polymer and nanocomposite with nano-SiO<sub>2</sub> on thermal degradation and fire resistance of APP-DPER-MEL coating. *Polymer Degradation and Stability*, v. 91, p. 1937-1947, 2006.

WHITBY, C. P.; SCALES, P. J.; GRIESER, F.; HEAL, Y. T. W.; NISHIMURA, S.; TATEYAMA, H. The adsorption of dodecyltrimethylammonium bromide on mica in aqueous solution studied by diffraction and atomic force microscopy. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 235, p. 350-357, 2001.

WICKS, Z. W.; JONES, F. N.; PAPPAS, S. P.; WICKS, D. A.; *Organic coatings: Science and technology*, John Wiley & Sons, New Jersey, 2007.

WIEBECK, H.; HARADA, J. *Plásticos de Engenharia*, Ed. Artliber, p. 349, S.P, 2005.



WIEBECK, H.; HARADA, J. Plásticos de engenharia: tecnologia a aplicação. Ed. Artliber, S.P, 2005.

WU, C. L.; ZHANG, M. Q.; RONG, M. Z.; FRIEDRICH, K. Tensile performance improvement of low nanoparticles filled-polypropylene composites. *Composite Science and Technology*, v. 62, p. 1327-1340, 2002.

YALCIN, B.; CAKMAK, M. The role plasticizer on the exfoliation and dispersion and fracture behavior of clay. *Polymer*, v.45, p. 6623-6638, 2004.

YEW, M. C.; SULONG, N. H. R.; YEW, M. K.; AMALINA, M. A.; JOHAN, M. R. The formulation and study of the thermal stability and mechanical properties of an acrylic coating using chicken eggshell as a novel bio-filler. *Progress in organic coatings*, v.76, p. 1549-1555, 2013.

ZANETTI, M.; LOMAKIN, S.; CAMINO, G. Polymer layered silicate nanocomposites. *Macromolecular Materials and Engineering*, v.279, p.1-9, 2000.

ZANETTI, M.; CAMINO, G.; THOMANN, R.; MULHAUPT, R. Synthesis and thermal behaviour of layered silicate-EVA nanocomposites. *Polymer*, v. 42, p. 4501-07, 2001.

ZHANG, D.; ZHOU, CHUN-HUI.; LIN, CHUN-XIANG.; TONG, DONG-SHEN.; YU, WEI-HUA. Synthesis of clay minerals. *Applied Clay Science*, v. 50, p.1-11, 2010.

ZHANG, J.; HU, L.; PANT, R.; YU, Y.; WEI, Z.; ZHANG, G. Effects of interlayer interactions on the nanoindentation behavior and hardness of 2:1 phyllosilicates. *Applied Clay Science*, v. 80-81, p. 267-280, 2013.

ZHU, Y.; OTSUBO, M.; HONDA, C.; OHNO, A.; Suppression effect of ATH filler on the erosion of filled silicone rubber exposed to dry band arc discharge. *Polymer Testing*, v. 24, p. 893-899, 2005.

ZULFIQAR, S.; KAUSAR, A.; RIZWAN, M.; SARWAR, M. I. Probing the role of surface treated montmorillonite on the properties of semi-aromatic polyamide/clay nanocomposites. *Applied Surface Science*, v. 225, p. 2080-2086, 2008.

NACHIGALL, S. M. B.; MIOTTO, M.; SHENEIDER, E. E.; MAULER, R. S.; FORTE, M. M. C. Macromolecular coupling agents for flame retardant materials. *European Polymer Journal*, v. 42, p. 990-999, 2006.