

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

OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE TINTAS EM PÓ BASE
EPÓXI/POLIÉSTER COM INCORPORAÇÃO DE ARGILOMINERAIS:
MONTMORILONITA (MMT) E MICA MUSCOVITA

Natanael Relosi

Orientadora: Dr^a. Eliena Jonko Birriel

Co-orientadora: Dr^a. Sandra Raquel Kunst

Natanael Relosi

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE TINTAS EM PÓ BASE
EPÓXI/POLIÉSTER COM INCORPORAÇÃO DE ARGILOMINERAIS:
MONTMORILONITA (MMT) E MICA MUSCOVITA**

Dissertação apresentada no Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias da Universidade de Caxias do Sul, visando à obtenção do título de mestre em Engenharia de Processos, orientado pela prof^a Dr^a. Eliena J. Birriel e co-orientado pela prof^a Dr^a. Sandra R. Kunst.

Caxias do Sul, 2016

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

R383o Relosi, Natanael, 1991-
Obtenção e caracterização de tintas em pó base epóxi/poliéster com
incorporação de argilominerais : montmorilonita (MMT) e mica
muscovita / Natanael Relosi. – 2016.

81 f. : il. ; 30 cm

Dissertação (Mestrado) – Universidade de Caxias do Sul, Programa de
Pós-Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias, 2016.

Orientação: Profa. Dra. Eliena J. Birriel ; Coorientação: Profa. Dra.
Sandra R. Kunst.

1. Tintas. 2. Resinas epoxi. 3. Argilominerais 4. Mica. 5.
Montmorilomita. I. Título.

CDU 2. ed.: 667.6

Índice para o catálogo sistemático:

1. Tintas	667.6
2. Resinas epoxi	678.686
3. Argilominerais	679.861
4. Mica	679.867
5. Montmorilomita	679.86

Catalogação na fonte elaborada pela bibliotecária
Paula Fernanda Fedatto Leal – CRB 10/2291

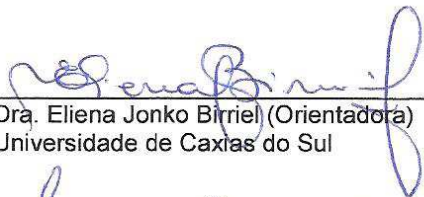
Natanael Relosi

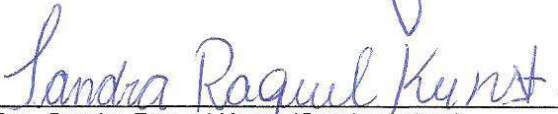
**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE UMA TINTA EM PÓ BASE
EPÓXI/POLIÉSTER COM INCORPORAÇÃO DE ARGILOMINERAIS:
MONTMORILONITA (MMT) E MICA MUSCOVITA**

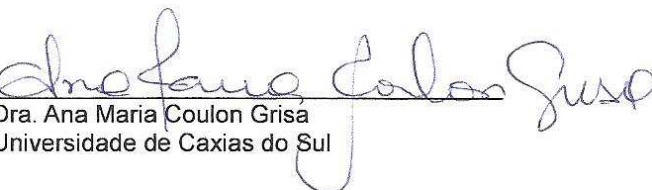
Dissertação de Mestrado submetida à Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias da Universidade de Caxias do Sul, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre em Engenharia de Processos e Tecnologias, Área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

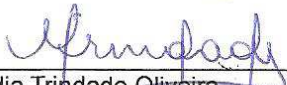
Caxias do Sul, 07 de abril de 2016.

Banca Examinadora:


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


Dra. Sandra Raquel Kunst (Coorientadora)
Universidade de Caxias do Sul


Dra. Ana Maria Coulon Grisa
Universidade de Caxias do Sul


Dra. Cláudia Trindade Oliveira
Federação de Estabelecimentos de Ensino Superior em Novo Hamburgo


Dr. Márcio Antônio Fiori
Universidade Comunitária de Região de Chapecó

EPÍGRAFE

“O sucesso é ir de fracasso em fracasso sem perder o entusiasmo.”

Winston Churchill

DEDICATÓRIA

Aos meus pais José e Fátima como forma de agradecimento por terem dedicado suas vidas a minha educação e formação como pessoa. Também pelo apoio nos momentos mais difíceis da minha vida, sempre me incentivando a continuar e não desistir durante todo o meu mestrado, pois sem eles este trabalho e muitos dos meus sonhos não se realizariam.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus por tornar tudo possível.

Aos meus pais José Relosi e Fátima Relosi, agradeço por todo amor, carinho e confiança que sempre depositaram em mim. Agradeço pela compreensão e pela ajuda nos momentos mais difíceis.

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

A CAPES pela concessão da bolsa de mestrado.

A FAPERGS pela concessão das bolsas de iniciação científica.

A minha orientadora prof^a. Dr^a. Eliena Jonko Birriel e a minha co-orientadora prof^a. Dr^a. Sandra Raquel Kunst, pelo apoio e orientação durante o desenvolvimento deste trabalho.

Aos professores Dr^a. Ana Maria Coulon Grisa, Dr^a. Cláudia Trindade Oliveira, Dr^a. Jane Zoppas e Dr. Márcio Antônio Fiori que participaram da avaliação deste trabalho.

Aos bolsistas do projeto, Ademir Z. Reckziegel e Oscar A. Neuwald pela ajuda na realização deste trabalho.

Aos técnicos do Laboratório de Polímeros Aline Gehlen, Damiani Paludo Budke e Jorge Gomes.

A técnica do Laboratório de Corrosão e Proteção Superficial, Eng^a MSc. Taís Pertile.

À técnica do Laboratório de Engenharia Química Jucilmára Santos Rossi.

À empresa Pulverit do Brasil pelo apoio, doação de material e análises realizadas.

À empresa Klintex Insumos Industriais pelo fornecimento dos produtos utilizados na etapa de fosfatização dos substratos metálicos.

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

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	17
2. OBJETIVOS	19
2.1 Objetivo Geral	19
2.2 Objetivos Específicos	19
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
3.1 Tintas	20
3.1.1 Resinas.....	21
3.1.2 Agente de cura	23
3.1.3 Pigmentos e cargas.....	23
3.1.4 Aditivos e agentes nivelantes	23
3.2 Tintas em pó termoplásticas e termorrígidas	24
3.2.1 Tinta em pó epóxi.....	24
3.2.2 Tinta em pó poliéster	25
3.2.3 Tinta em pó híbrida	25
3.3 Processo de fabricação e aplicação das tintas em pó	26
3.4 Nanocompósitos poliméricos e suas propriedades	27
3.5 Argilominerais: muscovita e MMT	27
4. MATERIAIS E MÉTODOS	34
4.1 Materiais	34
4.1.1 Resina poliéster	34
4.1.2 Resina epóxi.....	34
4.1.3 Aditivos	34
4.1.4 Argilominerais	35
4.1.5 Substrato metálico	35
4.2 Métodos	36
4.2.1 Caracterização das tintas em pó antes da aplicação nos painéis metálicos. 39	
4.2.1.1 Análise granulométrica	39
4.2.1.2 Análise termogravimétrica (TGA)	39
4.2.1.3 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	40
4.2.1.4 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) 40	
4.2.1.5 Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEV-FEG). 40	
4.2.2 Caracterização das tintas aplicadas nos painéis metálicos.....	40
4.2.2.1 Análise de cura por MEK.....	40
4.2.2.2 Espessura média dos filmes de tintas	41

4.2.2.3 Dureza a lápis	41
4.2.2.4 Aderência	42
4.2.2.5 Análise de brilho.....	42
4.2.2.6 Flexibilidade	42
4.2.2.7 Resistência ao impacto	43
4.2.2.8 Ensaio de névoa salina.....	43
4.2.2.9 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE).....	44
4.2.2.10 Ensaio de inflamabilidade	45
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	47
5.1 Caracterização das tintas em pó.....	47
5.1.1 Análise granulométrica	47
5.1.2 Análise termogravimétrica (TGA).....	49
5.1.3 Calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	50
5.1.4 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).....	51
5.1.5 Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEV-FEG) ..	53
5.2 Caracterização das tintas aplicadas no substrato.....	56
5.2.1 Análises de cura por MEK.....	56
5.2.2 Espessura média dos filmes de tintas	56
5.2.3 Dureza a lápis.....	57
5.2.4 Aderência.....	58
5.2.5 Brilho.....	59
5.2.6 Flexibilidade.....	61
5.2.7 Resistência ao impacto	62
5.2.8 Névoa salina	63
5.2.9 Espectroscopia de impedância eletroquímica	65
5.2.10 Ensaio de inflamabilidade	68
6. CONCLUSÕES	72
7. REFERÊNCIAS	74

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Composição do aço carbono dos painéis utilizados para aplicação da tinta em pó.	35
Tabela 2. Produtos e parâmetros utilizados na fosfatização.	36
Tabela 3. Formulação de tinta em pó base epóxi/poliéster.	37
Tabela 4. Identificação das tintas obtidas.	39
Tabela 5. Tamanho médio de partículas das tintas obtido por granulometria a laser....	48
Tabela 6. Teor de resíduo finais das amostras de tinta em pó híbridas.	50
Tabela 7. Espessura média dos filmes de tintas das tintas em pó híbridas contendo diferentes teores dos argilominerais mica muscovita e MMT 30B.	57
Tabela 8. Resultado do teste de dureza a lápis das tintas em pó híbridas contendo diferentes teores de mica muscovita e MMT 30B aplicados sobre o aço carbono.....	57
Tabela 9. Resultados do teste de aderência das tintas em pó híbrida aplicadas em aço carbono.	58
Tabela 10. Análise de brilho das tintas em pó híbridas contendo diferentes teores dos argilominerais mica muscovita e MMT 30B aplicados sobre painéis de aço carbono...	59
Tabela 11. Medidas de migração subcutânea realizadas nas tintas híbridas contendo diferentes teores de argilominerais após 850 horas de exposição à névoa salina.....	65

LISTA DE QUADROS

Quadro 1. Resultados dos testes de chama das tintas híbridas realizados em três painéis pintadas em três tempos (20 s, 40 s e 60 s).....	68
---	----

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Grupo Epóxi ou Anel Oxirano	21
Figura 2. Formação da resina epóxi pela reação de epícloridrina com bisfenol A.....	22
Figura 3. Grupo poliéster.....	23
Figura 4. Estrutura da mica muscovita (a) dimensões das lamelas e galeria e (b) estrutura dimensional.....	29
Figura 5. Estrutura da montmorilonita	30
Figura 6. Trabalhos científicos sobre tintas em pó.....	32
Figura 7. Trabalhos científicos sobre tintas em pó híbridas	33
Figura 8. Trabalhos científicos sobre tintas em pó com a incorporação de argilominerais	33
Figura 9. Fluxograma do processo de fosfatização.....	36
Figura 10. Fluxograma do processo de obtenção das tintas em pó.....	38
Figura 11. Forma de identificação das tintas.....	38
Figura 12. Escala de dureza a lápis.....	41
Figura 13. Sistema utilizado nas medidas de impedância eletroquímica (1) potenciostato, (2) gaiola de Faraday (3) software para análise de dados e (4) célula eletroquímica.....	44
Figura 14. Célula eletroquímica utilizada para realizar as medidas de impedância eletroquímica.....	45
Figura 15. Representação esquemática adaptada do teste de inflamabilidade.....	46
Figura 16. Gráfico de distribuição granulométrica a laser.....	48
Figura 17. Termogramas das tintas híbridas em pó com adição de diferentes teores de (a) mica muscovita e (b) MMT 30B.....	49
Figura 18. Termogramas de DSC das tintas em pó híbridas contendo diferentes teores de (a) mica muscovita e (b) MMT 30B.....	51
Figura 19. Espectro de FTIR para as tintas em pó híbridas com a incorporação de (a) mica muscovita e (b) MMT 30B.....	52
Figura 20. Micrografias obtidas por MEV-FEG do argilomineral mica muscovita em diferentes ampliações.....	53
Figura 21. Micrografias obtidas por MEV-FEG do argilomineral MMT 30B em diferentes ampliações.....	54

Figura 22. Micrografias obtidas por MEV-FEG da TH/0 em diferentes ampliações.	54
Figura 23. Micrografias obtidas por MEV-FEG da TH/6/MICA em diferentes ampliações.....	55
Figura 24. Micrografias obtidas por MEV-FEG da TH/6/MMT30B em diferentes ampliações.....	55
Figura 25. Imagens do resultado do ensaio de aderência realizado nos painéis de aço carbono revestido com as tintas em pó base epóxi/poliéster (a) TH/0, (b) TH/2/MICA, (c) TH/4/MICA, (d) TH/6/MICA, (e) TH/2/MMT 30B, (f) TH/4/MMT 30B e (g) TH/6/MMT 30B.	59
Figura 26. Análise de brilho em unidades de brilho das tintas em pó híbridas aplicadas em painéis de aço-carbono.	60
Figura 27. Fotos do resultado da análise de flexibilidade por mandril cônico das tintas em pó híbridas aplicadas em painéis de aço-carbono após a cura: (a) TH/0, (b) TH/2/MICA, (c) TH/4/MICA, (d) TH/6/MICA, (e) TH/2/MMT 30B, (f) TH/4/MMT 30B e (g) TH/6/MMT 30B.	61
Figura 28. Fotos do resultado de resistência ao impacto das tintas em pó híbridas após a cura e aplicadas em painéis de aço-carbono: (a) TH/0, (b) TH/2/MICA, (c) TH/4/MICA, (d) TH/6/MICA, (e) TH/2/MMT 30B, (f) TH/4/MMT 30B e (g) TH/6/MMT 30B.....	62
Figura 29. Imagens das amostras após 850 horas de exposição ao ensaio de névoa salina.....	64
Figura 30. Diagramas de Bode (log Z) das amostras de tinta em pó híbrida (a) TH/0, (b) TH/2/MICA, (c) TH/4/MICA, (d) TH/6/MICA, (e) TH/2/MMT 30B, (f) TH/4/MMT 30B e (g) TH/6/MMT 30B.	66
Figura 31. Resultados da perda de massa com o tempo de queima de 20 segundos.....	70
Figura 32. Resultados da perda de massa com o tempo de queima de 40 segundos.....	71
Figura 33. Resultados da perda de massa com o tempo de queima de 60 segundos.....	71

SIGLAS E ABREVIATURAS

AISI	American Iron and Steel Institute
ASTM	American Society for Testing and Materials
DGEBA	Diglicidil éter de bisfenol A
DIN	Deutsches Institut Fur Normung
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
ECS	Eletrodo de calomelano saturado com KCl
EIE	Espectroscopia de impedância eletroquímica
FTIR	Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier
LAMEC	Laboratório de Ensaios Mecânicos
LCMic	Laboratório Central de Microscopia Professor Israel Baumvol
LCOR	Laboratório de Corrosão
LPOL	Laboratório de Polímeros
MEK	etil metil cetona
MEV-FEG	Microscopia eletrônica de varredura por efeito de campo
MMT	Montmorilonita
MMT-30B	Montmorilonita 30B
m/m	Massa/massa
nm	Nanometro
OMMT	Montmorilonita organofílica
PGEPROTEC	Programa de Pós Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias
TH/0	Tinta em pó híbrida isenta de argilominerais
TP/2/MICA	Tinta em pó híbrida contendo 2% (m/m) de mica muscovita
TP/4/MICA	Tinta em pó híbrida contendo 4% (m/m) de mica muscovita
TP/6/MICA	Tinta em pó híbrida contendo 6% (m/m) de mica muscovita
TP/2/MMT	Tinta em pó híbrida contendo 2% (m/m) de MMT 30B
TP/4/MMT	Tinta em pó híbrida contendo 4% (m/m) de MMT 30B
TP/6/MMT	Tinta em pó híbrida contendo 6% (m/m) de MMT 30B
T _g	Temperatura de transição vítrea
T _{ret}	Temperatura de reticulação
TGA	Análise termogravimétrica

TGIC	Triglicidilisocianurato
U.B.	Unidade de brilho
VOC	Composto Orgânico Volátil
rpm	Rotações por minuto
UCS	Universidade de Caxias do Sul
UV	Ultravioleta

RESUMO

Um dos sistemas de proteção de substratos metálicos mais comumente empregado na indústria é o de tintas. Os fatores favoráveis à utilização das tintas em pó incluem a não utilização de solventes, facilidades de processamento/aplicação e possibilidade de reaproveitamento do material que não aderiu na superfície da peça. As características térmicas, mecânicas e químicas da tinta são influenciadas principalmente pelo tipo de resina utilizada. As tintas em pó híbridas (epóxi/poliéster) visam conciliar a característica de resistência ao intemperismo e ação dos raios UV com as características de resistência química e mecânica. Nas tintas em pó podem ser adicionados nanocargas que tem por finalidade melhorar as propriedades térmicas, mecânicas e químicas dos revestimentos. Outra característica das nanocargas é o baixo custo financeiro, decorrente da utilização de uma menor quantidade de carga, com elevado nível de desempenho. Dentre as nanocargas utilizadas, pode-se citar a mica muscovita e a montmorilonita 30B (MMT 30B) que, quando incorporadas às tintas, mesmo em baixas concentrações, apresentam propriedades de barreira superiores que às cargas convencionais.

Este trabalho tem por objetivo desenvolver e caracterizar uma tinta em pó híbrida contendo diferentes teores de mica muscovita e MMT 30B. Os argilominerais foram incorporados numa formulação padrão de tinta em pó híbrida nas proporções de 2, 4 e 6% (m/m), separadamente. Antes da aplicação da tinta, os substratos metálicos foram submetidos a um pré-tratamento de fosfatização com fosfato de zinco. Após isso, a tinta em pó foi aplicada em painéis com dimensões de 70 x 120 x 0,65 mm de aço carbono AISI 1010 através de pulverização eletrostática. Os argilominerais, a tinta em pó e o revestimento foram analisados empregando diferentes técnicas de caracterização, tais como análise granulométrica, análise termogravimétrica (TGA), calorimetria exploratória diferencial (DSC), espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEV-FEG). O efeito da incorporação dos argilominerais nas propriedades físicas e de proteção à corrosão das tintas foi avaliado com ensaios de medida de brilho, aderência, flexibilidade, resistência ao impacto, impedância eletroquímica (EIE), exposição à névoa salina (NS) e ensaio de chama. Para todas as tintas contendo argilominerais foi constatado o aumento da dureza superficial e a redução de brilho com o aumento do teor do argilomineral, sendo este efeito mais pronunciado com a adição de 6% (m/m) de MMT 30B. A aderência da tinta ao substrato não foi alterada pela presença dos argilominerais. As tintas contendo mica muscovita apresentaram melhores resultados nos ensaios de resistência ao impacto e de flexibilidade quando comparados as tintas contendo MMT 30B, nas concentrações testadas. A amostra TH/6/MICA apresentou melhor resultado no ensaio de impedância eletroquímica em relação aos outros sistemas estudados. No ensaio de névoa salina todas as amostras apresentaram elevada proteção à corrosão. Não foram observados bolhas ou pontos de corrosão na superfície de nenhuma das amostras. Porém, no ensaio subsequente de migração subcutânea, a amostra TH/2/MMT 30B foi a que apresentou maior deslocamento. No ensaio de chama, as tintas com incorporação de mica muscovita apresentaram melhores resultados que as tintas com MMT 30B. Após a análise de todos os ensaios, conclui-se que a adição de mica muscovita na proporção de 4% resultou em uma tinta com melhores propriedades térmicas, mecânicas e químicas.

Palavras-chave: tinta em pó, mica muscovita, MMT 30B, resina epóxi/poliéster.

ABSTRACT

One of metallic substrates protection systems most commonly used in the industry is the paint. Factors favorable to the use of powder coatings include non-use of solvents, processing facilities/application and the possibility of reuse of material that did not adhere to the surface of the pieces. The thermal, mechanical and chemical characteristics of the obtained paint are influenced principally by the type of resin used. Hybrid (epoxy/polyester) powder coatings aimed at reconciling the weathering resistance characteristic and action of UV rays with the chemical resistance and mechanical characteristics. In the powder coatings can be added nanofillers which aims to improve the thermal, mechanical and chemical coatings. Another feature of nanofillers is the low financial cost resulting from the use of a lesser amount of filler, with a high level of performance. Among the nanofiller used, it can be cited muscovite mica and montmorillonite 30B (MMT 30B) that, when incorporated into the coatings, even at low concentrations, have higher barrier properties than conventional fillers.

This work aims to develop and characterize a hybrid powder coating containing different amounts of muscovite mica and MMT 30B. Clayminerals have been incorporated in a standard formulation hybrid powder coatings in proportions of 2, 4 and 6% (w/w). Before applying the coating, the metal substrates were subjected to a pretreatment phosphating with zinc phosphate. After this, the powder paint was applied to panels with dimensions 70 x 120 x 0.65 mm carbon steel AISI 1010 through electrostatic spraying. The clayminerals, the powder paint and coating were analyzed using various characterization techniques, such as particle size analysis, thermogravimetric analysis (TGA), differential scanning calorimetry (DSC), infrared spectroscopy in Fourier transform (FTIR) and scanning electron microscopy for field emission (SEM-FEG). The effect of the incorporation of clayminerals in the physical properties and corrosion protection of coatings was evaluated with brightness measurement tests, adhesion, flexibility, impact resistance, electrochemical impedance spectroscopy (EIS), exposure to fog saline (NS) and flame test. For all coatings containing clayminerals was found to increase the surface hardness of the coating and reduced gloss with increasing clay content, this being more pronounced effect with the addition of 6% (w/w) of MMT 30B. The adhesion of the coating to the substrate was not altered by the presence of clayminerals. The coatings containing mica muscovite showed better results in impact resistance tests and flexibility when compared to coatings containing MMT 30B. The sample TH/6/MICA showed better results in the electrochemical impedance test in relation to other systems studied. In the salt spray test all samples showed high corrosion protection. There were no blistering or corrosion spots on the surface of any of the samples. However, in the subsequent test of subcutaneous migration, the sample TH/2/MMT 30B showed the greatest peeling. In the flame test, coatings with incorporation of muscovite mica showed better results than coatings with MMT 30B. After analyzing all the tests, it is concluded that the addition of muscovite mica in the proportion of 4% resulted in a paint with improved thermal, mechanical and chemical properties.

Keywords: powder coating, muscovite mica, MMT 30B, epoxy/polyester resin.

1. INTRODUÇÃO

Revestimentos de pintura têm sido utilizados desde a antiguidade e são aplicados para aumentar a resistência à corrosão dos materiais metálicos bem como para fins decorativos. Atualmente, porém, as tintas tem se desenvolvido e se tornado cada vez mais eficientes e específicas, podendo atender melhor às necessidades do mundo contemporâneo.

Existem basicamente dois tipos de tintas no mercado: a tinta líquida e a tinta em pó, sendo a última diferenciada por dispensar o uso de solvente.

As tintas em pó tiveram a sua origem em 1950, sendo utilizadas como revestimento de peças e fornecendo uma camada de proteção com elevada espessura para isolamentos de fios elétricos e revestimentos de tubos. Um dos aspectos que tem contribuído de forma determinante para a utilização das tintas em pó é a legislação ambiental, uma vez que estas tintas são isentas de compostos orgânicos voláteis (COV's) e possibilitam o reaproveitamento do material que não adere nas superfícies onde a tinta em pó for aplicada (FU *et al.* 2011; HU *et al.* 2012).

Com o objetivo de apresentar vantagem competitiva no mercado de revestimentos, novas tecnologias são utilizadas e diferentes materiais são incorporados nos revestimentos de pintura em pó (EL-WAHABA; EL-FATTAHB; GABRC, 2010). Além disso, nanocompósitos sintetizados utilizando o uso de carga mineral são incorporados na matriz polimérica melhorando suas propriedades (ZHU *et al.* 2001).

Os argilominerais, como a montmorilonita (MMT), proporcionam a redução da permeabilidade a gases, aumento de propriedades mecânicas como estabilidade dimensional e melhoria na estabilidade térmica (WASCHBURGER, 2006). A mica, do tipo muscovita, apresenta propriedades como excelente resistência a intempéries, boa resistência química, baixa condutividade térmica, estabilidade em temperaturas elevadas e características de não inflamabilidade (SIRELLI, 2008).

Neste trabalho foi estudado o efeito da incorporação de argilominerais em dois sistemas de tintas híbridas (epóxi/poliéster). No primeiro sistema foi incorporada a mica muscovita e no segundo a MMT 30B em quantidades de 2%, 4% e 6% (m/m) e foi analisado o desempenho à corrosão, propriedades mecânicas e térmicas. Normalmente utiliza-se uma concentração de argilominerais de até 10%, pois é nessa porcentagem que ocorrem melhorias significativas nas propriedades térmicas e de inflamabilidade,

entre outras (HANG *et al.*, 2007; ARAÚJO *et al.*, 2008; CHEN;KHOBALD;CURLISS, 2003; HUSSAIN;CHEN;HOJJATI, 2007). A aplicação das tintas obtidas foi realizada por pulverização eletrostática e foram realizados ensaios de caracterização relacionados tanto a tinta em pó quanto a tinta aplicada nos painéis metálicos.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Formular e caracterizar dois sistemas de tinta em pó epóxi/poliéster contendo mica muscovita e a MMT 30B, separadamente, nas concentrações de 2%, 4% e 6% (m/m), com vista em melhorias das propriedades térmicas, mecânicas e desempenho quanto à resistência à corrosão.

2.2 Objetivos Específicos

- Avaliar as propriedades térmicas das tintas através de análise termogravimétrica (TGA) e calorimetria exploratória diferencial (DSC);
- caracterizar a morfologia das tintas por meio de microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEV-FEG);
- investigar os grupos funcionais presentes nas tintas em pó usando a espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR);
- analisar a resistência à corrosão dos filmes de tintas a partir do ensaio de névoa salina (NS) e da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) aplicados em corpos de aço carbono AISI 1010;
- caracterizar as propriedades físicas das tintas aplicadas em corpos de prova de aço carbono através de ensaios de resistência ao impacto, brilho, aderência, espessura, granulometria, dureza e flexibilidade;
- avaliar a propriedade de resistência térmica através do ensaio de inflamabilidade das tintas.

Desta forma, pretende-se comparar os resultados obtidos nos ensaios realizados com as tintas com a incorporação de dois argilominerais separadamente para definir qual apresentou melhores propriedades térmicas, mecânicas e químicas.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O avanço tecnológico do uso das tintas ocorreu no século XX, em decorrência do desenvolvimento da síntese de novos polímeros. Regulamentações que restringiram a emissão de solventes na atmosfera propiciaram o avanço da tecnologia da tinta em pó, que além de cumprir as regulamentações ambientais por não usar solvente, possui excelente desempenho protetivo, baixo consumo energético e baixo custo operacional (GENTIL, 2011; BARLETTA; VESCO; TROVALUSCI, 2012).

Um dos sistemas de proteção aos substratos metálicos mais empregados na indústria é o de tintas. Em paralelo, diversas tecnologias que visam à proteção ambiental vêm progredindo na medida em que a necessidade de uso dos revestimentos orgânicos têm crescido, como no caso do surgimento das tintas base d'água, das tintas UV, dos sistemas conhecidos como *high solids* (alto sólidos), e especialmente das tintas em pó, que ganham cada vez mais destaque devido às facilidades de processamento, aplicação e aos resultados promissores que se vem alcançando mediante seu uso (MARIZ *et al.* 2010; KUKACKOVA; VRASTILOVA; KALEDOVA, 2013).

O desenvolvimento de produtos e processos em nanoescala vem permitindo o desenvolvimento e/ou o aprimoramento de métodos que primem não somente pela eficácia na proteção aos processos corrosivos, como também pela redução dos impactos ambientais oriundos das técnicas empregadas para combater a corrosão (SINGH *et al.* 2013; HSIEH *et al.* 2014; NAM *et al.* 2014; LAKSHMI *et al.* 2014).

3.1 Tintas

As tintas são definidas como um produto sólido ou líquido disperso em um meio aglomerante (resinas) que ao serem aplicadas sobre uma superfície ou substrato passam por um processo de secagem ou cura. Esse processo forma uma película suficientemente aderente, flexível e impermeável que oferece à superfície características decorativas e/ou protetoras, podendo formar uma camada termoplástica ou termorrígida (FAZANO, 1987; SITIVESP *et al.*, 2008). Os constituintes elementares de uma tinta líquida são: (1) *veículo*, a parte fundamental da tinta, geralmente é uma resina, responsável por propriedades como dureza e flexibilidade; (2) *solvente*, a parte volátil e fluida da tinta, capaz de solubilizar as resinas e reduzir sua viscosidade, favorecendo sua aplicação e a

estabilização do sistema; e (3) *pigmentos*, que são substâncias geralmente pulverulentas, responsáveis pelo aspecto estético da tinta (cor) e por propriedades mecânicas e anticorrosivas (WICKS *et al.* 2007; HARE, 1994).

Os constituintes das tintas em pó são semelhantes aos das tintas líquidas. Não possuem solventes, mas possuem resinas, agentes de cura, cargas, pigmentos e aditivos.

A tinta em pó pode ser definida como um produto que utiliza matérias primas 100% sólidas e totalmente isentas de VOC's (MIRANDA, 2010).

3.1.1 Resinas

As resinas são polímeros responsáveis pela formação do filme de tinta e pela maior parte das suas propriedades tais como brilho e resistência química, entre outros (FAZENDA, 2009).

As resinas são classificadas em dois grandes grupos: naturais e sintéticas. As resinas naturais normalmente provêm do meio vegetal e são divididas quanto à origem e aplicação. As resinas sintéticas são macromoléculas obtidas por reações químicas entre algumas substâncias, por meio de processos industriais que geralmente utilizam calor e catalisadores (FAZANO, 1987).

As principais resinas sintéticas usadas na fabricação de revestimentos orgânicos são as alquídicas, epóxi, fenólicas, poliuretanas, acrílicas, vinílicas, e as de silicone (FAZANO, 1987). Dentre estas resinas, serão abordadas neste trabalho a resina epóxi e a resina poliéster.

3.1.1.1 Resina epóxi

As resinas epóxi caracterizam-se pela presença do grupo epóxi (anel oxirano), ilustrado na Figura 1 (FAZENDA, 2009).

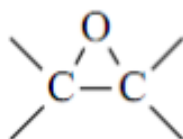


Figura 1. Grupo Epóxi ou Anel Oxirano (Fazenda, 2009).

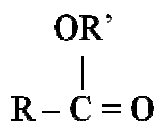


Figura 3. Grupo poliéster (Fazenda, 2009).

A partir desta reação, os ésteres formados são modificados posteriormente por um óleo e/ou ácido graxo. Apresentam boa resistência à corrosão e à ação de agentes químicos quando aplicados em um substrato metálico (SILVA *et al.*, 2000).

3.1.2 Agente de cura

O agente de cura determina o tipo de estrutura polimérica que será formada, o grau de ligações cruzadas e a resistência química e mecânica do filme, influenciam na fluidez, no brilho e na estabilidade do produto (CAMARGO, 2002).

3.1.3 Pigmentos e cargas

Os pigmentos são partículas sólidas e insolúveis usados na preparação de tintas. A morfologia, a cor e o teor de pigmentos são parâmetros que mais influem no aspecto da pintura, como a cor e a textura (NUNES; LOBO, 1990). Podem ser divididos em pigmentos ativos e pigmentos inertes.

Os pigmentos ativos são responsáveis por conferir cor/opacidade e poder de cobertura à tinta.

Os pigmentos inertes, tem a função de proporcionar dureza, consistência e outras características. Influenciam no brilho, flexibilidade, aderência, estabilidade e economia do filme seco (CANAUD, 2007).

3.1.4 Aditivos e agentes nivelantes

Os aditivos pertencem a um grupo de produtos químicos que são empregados em baixas concentrações (normalmente <5%) e que tem como função conferir importantes propriedades às tintas. Entre essas propriedades, pode-se citar aumento na proteção

anticorrosiva, bloqueadores dos raios UV, dispersantes e umectantes de pigmentos e cargas (CANAUD, 2007).

Para o sistema epóxi/poliéster são utilizados agentes de eliminação de gases, como por exemplo, a benzoína. Os agentes nivelantes promovem a fluidez da tinta em pó e diminuem a possibilidade de superfícies rugosas (CAMARGO, 2002).

3.2 Tintas em pó termoplásticas e termorrígidas

Dependendo das resinas utilizadas, as tintas podem ser divididas em termoplásticas ou termorrígidas.

Nas tintas em pó termoplásticas, o pó é aquecido até uma temperatura superior a de fusão da resina, que muda de estado por ação do calor, recobrando a superfície do substrato. A fase de resfriamento transforma o filme da tinta em um revestimento duro e protetor, permanecendo com a mesma estrutura química. Resulta em filmes de elevada espessura e se for submetido novamente ao calor, o filme de tinta volta a fundir. Apresentam baixa resistência a solventes, pequena aceitação de pigmentos e alta temperatura de fusão. São exemplos de tintas em pó termoplásticas: a base de poliamidas, vinílicas e poliolefinas (LANGE, 2004).

As tintas em pó termorrígidas constituem a classe mais importante e comum das tintas em pó. Caracterizam-se pela ocorrência de reações químicas irreversíveis durante a cura, ou seja, tais filmes não alteram as propriedades com o calor (após a cura). Apresenta melhor propriedade de fluidez, e excelente adesão ao substrato (LANGE, 2004).

Alguns dos benefícios associados ao uso das tintas em pó são baixa perda por *overspray*, facilidade nas operações de limpeza das instalações de aplicação e a necessidade de uma menor infraestrutura para o processo de cura, pois não há necessidade de zona de evaporação do solvente (*flash off*) (FAZENDA, 2009).

3.2.1 Tinta em pó epóxi

As tintas em pó epóxi são desenvolvidas à base de resina 100% epóxi e apresentam excelentes propriedades químicas e mecânicas (ROUW, 1998). Devido a essas características, são utilizadas em componentes internos que necessitam dessas

propriedades, como por exemplo, produtos onde há necessidade de resistência a ataques de agentes químicos como vapores de ácidos, contato direto com alimentos e abrasão mecânica (SHI, 2009).

Exemplos práticos para aplicação de tintas epóxi podem ser refrigeradores metálicos, cavidades de fornos de microondas, peças em contato contínuo com água, tubulações submersas de água e esgoto, cestos para lavadoras de louças, entre outros.

As tintas epóxi são conhecidas pela boa resistência aos solventes, água, químicos e à abrasão, no entanto, sofrem degradação (calcinação) quando expostas à luz UV apresentando um fenômeno conhecido como *chalking* (gizamento – formação de poeira na superfície do filme), e em decorrência deste fenômeno, perdem o brilho (CAMARGO, 2002).

3.2.2 Tinta em pó poliéster

As tintas em pó base poliéster são obtidas, principalmente, utilizando resina poliéster carboxifuncional, a qual reage com um agente de cura, normalmente triglicidiliscianurato (TGIC), por meio da reação entre os grupos carboxílicos e epóxi para formar revestimentos com excelentes propriedades mecânicas e decorativas.

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

A tinta em pó do tipo poliéster apresenta excelente estabilidade ao calor e à luz, boa resistência à corrosão, ao intemperismo natural e à ação de agentes químicos e proporciona excelente aspecto do acabamento no que se refere a brilho e nivelamento (FAZANO, 1987).

No entanto, a combinação das resinas epóxi e poliéster resultam em uma tinta que combina as propriedades dessas duas matérias primas.

3.2.3 Tinta em pó híbrida

Revestimentos híbridos são formulados a partir de proporções balanceadas com resinas epóxi e poliéster. São as mais utilizadas no mercado em geral (MARTINS, 2009).

São tintas em pó cuja característica principal é conciliar as características de resistência ao intemperismo e ação dos raios UV com as características de resistência química e mecânica. A proporção utilizada de epóxi e poliéster na composição do híbrido é dada em função das necessidades técnicas do produto onde irá ser aplicado. Recomenda-se a aplicação de tintas híbridas para produtos abrigados em ambientes internos não agressivos, como por exemplo, móveis tubulares, móveis em aço, eletrodomésticos e bicicletas em geral, entre outros.

Tintas híbridas são utilizadas no mercado em geral e não são recomendadas para o uso de substratos expostos ao intemperismo (CAMARGO, 2002).

3.3 Processo de fabricação e aplicação das tintas em pó

O método atualmente mais utilizado para o processo de fabricação de tintas em pó é a extrusão. Nesse caso, as resinas utilizadas se fundem em um intervalo de temperatura de 75°C à 105°C. A homogeneização dos componentes da tinta ocorre de maneira eficaz devido à eficiente dispersão gerada pela força de cisalhamento que o movimento da rosca da extrusora realiza (FAZENDA, 2009).

As tintas em pó são mais comumente aplicadas usando a técnica de pulverização eletrostática. O pó com perfil granulométrico predefinido é transportado através de um fluxo de ar até a pistola eletrostática, cujos eletrodos são conectados a um gerador de alta voltagem. Dessa maneira, a tinta adquire carga eletrostática de polaridade geralmente negativa, enquanto a superfície a ser pintada apresenta polaridade positiva e potencial zero por estar aterrada. As partículas da tinta carregadas negativamente são então atraídas em direção à peça, recobrando-a. Em seguida, o substrato é conduzido a um processo de cura em estufa, onde ocorre a formação do revestimento (FAZENDA, 2009).

Para suprir a necessidade de melhorias das propriedades térmicas, mecânicas e químicas de polímeros puros e compósitos convencionais surgiram os nanocompósitos poliméricos.

3.4 Nanocompósitos poliméricos e suas propriedades

Materiais compósitos são formados pela união de duas ou mais fases (reforço e matriz) que possuem propriedades diferentes. Tanto o reforço quanto a matriz mantêm suas características físicas e químicas originais, mas quando unidos exibem uma combinação de propriedades que não podem ser adquiridas por nenhum dos componentes atuando isoladamente. Isso ocorre devido à presença de uma superfície formada por uma fronteira comum entre o reforço e a matriz que se encontra em contato e que permite a transferência de carga entre tais componentes (KIM;MAI, 1998; CALLISTER, 2002).

Os nanocompósitos diferem dos compósitos convencionais principalmente por possuírem a fase dispersa, com pelo menos uma das suas dimensões, em escala nanométrica (até 100 nm) (ESTEVES;BARROS-TIMMONS;TRINDADE, 2004). Além disso, os nanocompósitos se distinguem dos compósitos convencionais não apenas pelo fato das partículas terem dimensões nanométricas, mas pelo fato das suas propriedades serem determinadas por essas dimensões nanométricas (DE PAOLI, 2008).

A adição de cargas minerais em polímeros comerciais tem por finalidade a redução de custos, melhoria nas propriedades de rigidez, no efeito barreira e na resistência a inflamabilidade dos materiais. As nanopartículas apresentam como uma das características mais atrativas a elevada área superficial, propiciando a criação de uma grande interface no compósito, alterando a interação intermolecular da matriz polimérica (WU *et al.*, 2002), apresentando propriedades físicas e químicas diferentes daquelas dos compósitos convencionais (VAIA; GIANNELIS, 1997).

Um exemplo dessas cargas minerais é a mica muscovita e a MMT 30B.

3.5 Argilominerais: muscovita e MMT

O uso de cargas convencionais acarreta um aumento da rigidez do material, comprometendo a sua resistência ao impacto. Os nanocompósitos sintetizados mediante o uso de carga mineral com pelo menos uma das dimensões em escala nanométrica revelam melhores propriedades mecânicas que os compósitos obtidos por adição de cargas na ordem de micrometros ao polímero (CALLISTER, 2002).

Os argilominerais são materiais muito versáteis, que apresentam granulometria extremamente pequena (diâmetro abaixo de $2\mu\text{m}$) e baixo custo (VACCARI, 1999).

Argilominerais são silicatos de Al, Fe e Mg hidratados, com estruturas cristalinas em camadas (filossilicatos) constituídos por folhas tetraédricas (SiO_4), ordenados de forma hexagonal, condensados com folhas octaédricas de hidróxidos de metais tri e divalentes (MAJJED *et al.* 2013).

Os silicatos laminados utilizados no trabalho pertencem a família das micas (muscovita) e das esmectitas (montmorilonita) e são considerados como argilominerais do tipo 2:1 filossilicatos (QIU *et al.*, 2006; MRAYED *et al.* 2009).

Argilominerais como a mica do tipo muscovita e a MMT, com estrutura em camadas com alto grau de orientação cristalográfica, promovem uma melhoria em propriedades de barreira, tais como permeabilidade a gases, resistência química e estabilidade térmica. Também aliam um baixo custo financeiro, decorrente da utilização de uma menor quantidade de carga, com um elevado nível de desempenho (CHEN; KHOBAID; CURLISS, 2003).

A mica muscovita $[\text{Al}_4\text{K}(\text{Si}_6\text{Al}_2)\text{O}_{20}(\text{OH})_4]$ é um aluminossilicato que ocorre em grandes quantidades em depósitos naturais (KALENDAA *et al.* 2004). Apresenta propriedades especiais que possibilitam aplicações industriais, em eletrônicos, condensadores, compósitos poliméricos entre outros (WANG *et al.*, 2014; SINGH *et al.*, 2010).

As micas destacam-se pela grande capacidade de fragmentação pela clivagem das lamelas, excelente resistência à intempéries, boa resistência química, baixa condutividade térmica, estabilidade em elevadas temperaturas e características de não inflamabilidade. Os materiais compósitos que contém mica em sua constituição apresentam características como maiores refratariedade térmica, resistência elétrica e a ataques químicos. Além disso, quimicamente, a mica muscovita apresenta um diferencial em relação às outros argilominerais, já que seus cátions da intercamada não são intercambiáveis em condições ambientais; somente os cátions superficiais podem ser trocados em temperatura ambiente (SIRELLI, 2008). A Figura 4 apresenta a estrutura da mica muscovita.

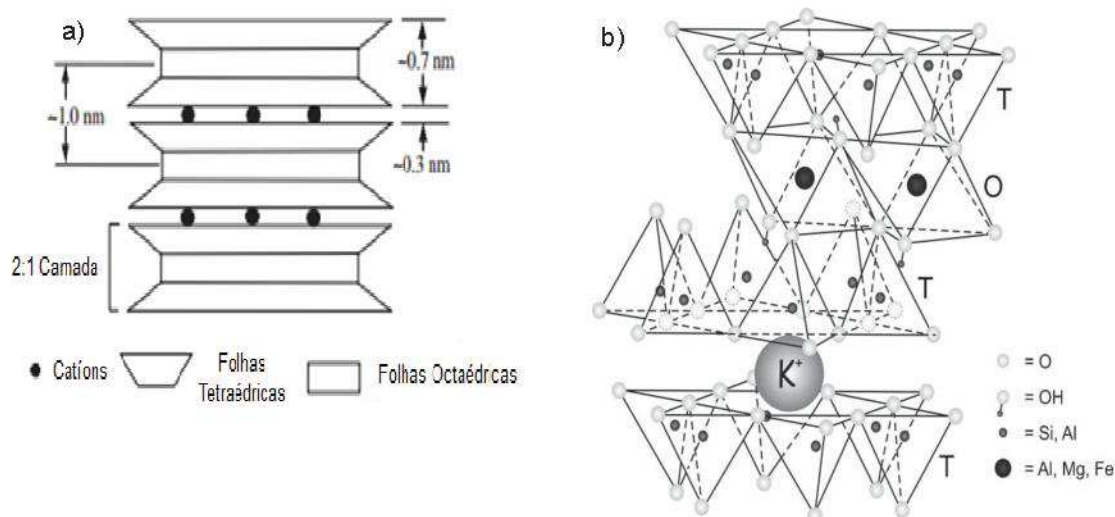


Figura 4. Estrutura da mica muscovita (a) dimensões das lamelas e galeria e (b) estrutura dimensional (adaptado de Zhang, 2010).

As micas têm características como excelente resistência a intempéries, boa resistência química, baixa condutividade térmica, estabilidade em altas temperatura e características de não inflamabilidade (HUSSAIN;CHEN;HOJJATI, 2007).

A MMT cuja fórmula é $[\text{Na}_{0,66}(\text{Al}_{3,34}\text{Mg}_{0,66})\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4]$ é um argilomineral muito conhecido e usado em nanocompósitos poliméricos. Alguns fatores tem estimulado a utilização da MMT em nanocompósitos como: flexibilidade de incorporação, baixo custo e baixo nível de carga (MAUL, 1999). Pertence ao grupo dos filossilicatos e é composta basicamente por duas folhas tetraédricas de $[\text{SiO}_4]^{4-}$ e uma folha octaédrica central de $[\text{AlO}_3(\text{OH})_3]^{6-}$, unidas entre si por átomos de oxigênio comuns a ambas as folhas.

A MMT é um argilomineral que por ser polar não é compatível com a maioria dos polímeros que são menos polares ou apolares e, portanto, deve ser modificada. Para a modificação da MMT utilizam-se agentes compatibilizantes (como os íons alquiamônio) que reduzem a energia superficial do argilomineral de forma que as moléculas orgânicas com diferentes polaridades podem ser intercaladas entre as camadas do argilomineral, formando um sistema compatível (PUKÁNSZKY, 2005). Geralmente, este processo é realizado por troca iônica onde os cátions inorgânicos do silicato são substituídos por cátions de amônia orgânicos (AKELAH, 1995; MERINSKA *et al.*, 2003).

A Figura 5 apresenta a estrutura da MMT.

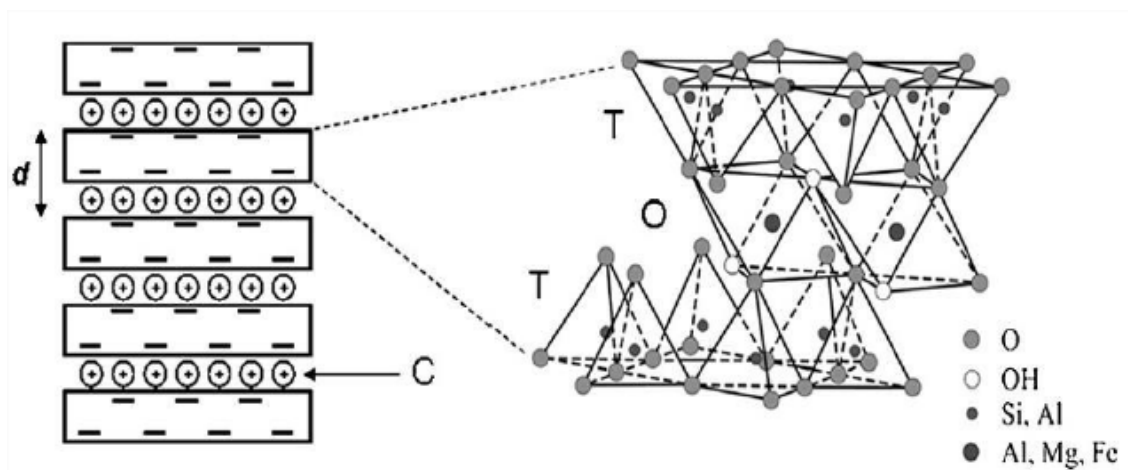


Figura 5. Estrutura da montmorilonita (Bordes *et al.*, 2009).

T= folha tetraédrica; O= folha octaédrica; C= cátions intercalados; d= distância interlamelar.

A incorporação da MMT em nanocompósitos resulta na melhoria das propriedades mecânicas tais como módulo de flexão e estabilidade dimensional, e melhora da estabilidade térmica (CHEN;KHOBALID;CURLISS, 2003).

A elevação da estabilidade térmica dos nanocompósitos poliméricos obtidos nos ensaios termogravimétricos com o uso da MMT é atribuída à formação de cinzas do argilomineral, que atuam como barreira no transporte de massa, atuando como isolantes entre a massa de polímero e a superfície deste (região onde acontece a combustão), agindo também de forma a dificultar a difusão de produtos voláteis resultantes da decomposição térmica no interior dos nanocompósitos (GREESH; HARTMANN; SANDERSON, 2008).

Na literatura, encontram-se alguns trabalhos relacionados às propriedades mecânicas e térmicas de tintas, de diferentes resinas, e com incorporação de argilominerais.

Gardelle *et al.* (2013) avaliou o desempenho de revestimentos de base silicone incorporando MMT 30B. Verificou que a argila aumenta significativamente as propriedades mecânicas e, conseqüentemente, a resistência à inflamabilidade do revestimento de base silicone. Percebeu que esse fenômeno pode ser explicado pela nanodispersão dos enchimentos e duas interações principais: (i) a intercalação das plaquetas de silicato e (ii) de uma reação química entre os grupos hidroxila da argila com a matriz de silicone.

Chuang *et al.* (2011) estudaram a incorporação das argilas Cloisite®10A e Cloisite®30B em diferentes concentrações na formulação de um revestimento base

resina acrílica para retardamento de chama em madeira. Eles observaram que a incorporação das argilas em baixas concentrações (3% para a argila Cloisite 30B e 5% para a argila Cloisite®15A) melhorou o retardamento ao fogo da madeira revestida.

Chen *et al.* (2003) estudou o efeito ocasionado pela adição de diferentes tipos de resina epóxi e de argila, variando as concentrações de nanocarga, nas propriedades anticorrosivas, morfológicas e de absorção de solvente. Perceberam uma pequena melhoria nas propriedades anticorrosivas dos nanocompósitos que apresentaram estrutura esfoliada em relação aos que formaram estrutura intercalada através do ensaio de impedância eletroquímica (EIE). Eles relacionaram que a rápida reação de penetração da resina no interior das galerias dos silicatos lamelares é a causa da esfoliação que consiste na total dispersão da nanocarga em uma matriz polimérica.

Hang *et al.* (2007) investigaram as propriedades anticorrosivas de nanocompósitos de resina epóxi líquida e montmorilonita, aplicados em aço carbono. Os melhores resultados de resistência à corrosão apresentada pelos revestimentos contendo a argila organicamente modificada, conforme análises de EIE foram atribuídas às propriedades de barreira, devido à estrutura lamelar da argila.

Barghezadeh & Mahdavi (2007) sintetizaram nanocompósitos de epóxi-argila por sonificação, usando resina epóxi diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA) líquida, com concentrações de 0, 1, 3 e 5 % em peso de montmorilonita Cloisite®30B. Observaram que a adição de MMT resultou em melhorias nas propriedades anticorrosivas, de barreira e de adesão. Nos ensaios de névoa salina e EIE obtiveram uma menor permeabilidade de água.

Hanu (2006) estudou o efeito de diferentes tipos de cargas sobre a inflamabilidade de um polímero de silicone. Dentre as cargas estudadas, verificou-se que a mica retardou o tempo necessário para o polímero inflamar e reduziu a taxa de liberação de calor. Além disso, percebeu-se que a mica muscovita melhorou a estabilidade térmica do polímero, resultando em uma taxa de degradação inferior e maiores rendimentos residuais.

Tomic *et al.* (2014) estudou o efeito da adição da MMT 30B nas propriedades térmicas, mecânica e resistência à corrosão de resinas epóxis. Percebeu que adição de pequenas porcentagens de MMT 30B (<5%) em especial, a adição de 1% de MMT 30B afetou de forma positiva as propriedades térmicas, mecânicas e de resistência à corrosão da resina epóxi. Os resultados de TGA mostraram que a incorporação inferior a 5% de MMT 30B aumentou a estabilidade térmica e a temperatura de transição vítrea porque o efeito barreira proporcionado pela nanoargila, reduziu a mobilidade molecular.

Como se pode observar, a incorporação de argilominerais aos diferentes revestimentos mencionados melhora as propriedades térmicas, mecânicas e químicas. Porém, não foi encontrado até o momento na literatura nenhum estudo referente à tinta híbrida (epóxi/poliéster). Devido a isto, este trabalho se propõe a avaliar as características e propriedades dessa tinta com adição dos argilominerais mica muscovita e MMT 30B.

Com o objetivo de avaliar a produção científica sobre o assunto deste estudo foi realizado uma pesquisa sobre o estado da arte.

Sobre a produção de trabalhos científicos sobre tintas em pó observa-se, na Figura 6, que esse tema apresentou um aumento considerável a partir do ano 1999.

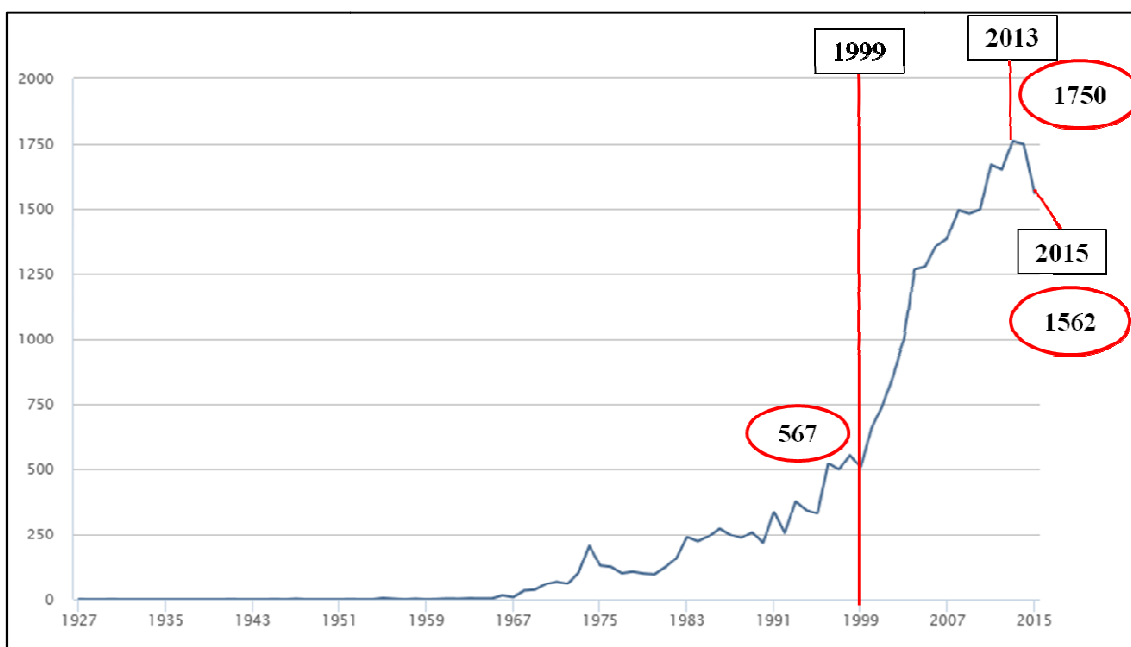


Figura 6. Trabalhos científicos sobre tintas em pó (SCOPUS, 2016).

Fazendo uma pesquisa específica sobre os trabalhos publicados sobre tinta em pó híbrida, obteve-se o resultado apresentado na Figura 7, o qual apresentou um aumento significativo.

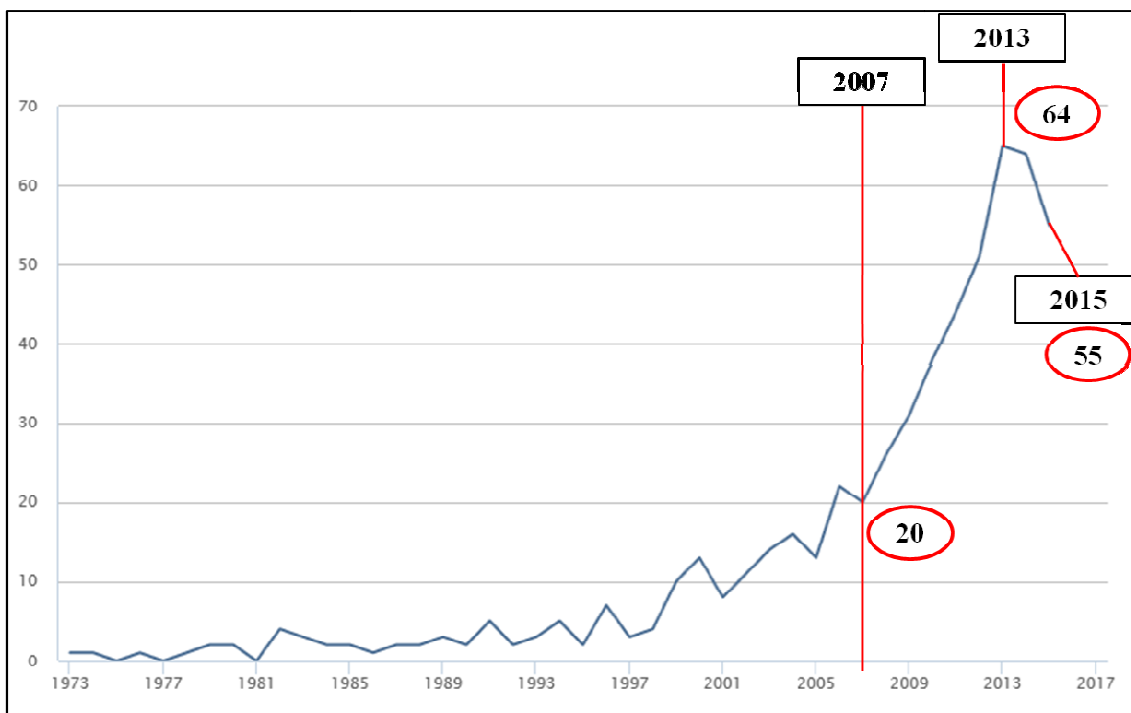


Figura 7. Trabalhos científicos sobre tintas em pó híbridas (SCOPUS, 2016).

Em relação aos trabalhos científicos publicados sobre tinta em pó com incorporação de argilominerais, até o ano de 2013 houve um aumento considerável e após essa data apresentou um declínio até o ano de 2015 (Figura 8).

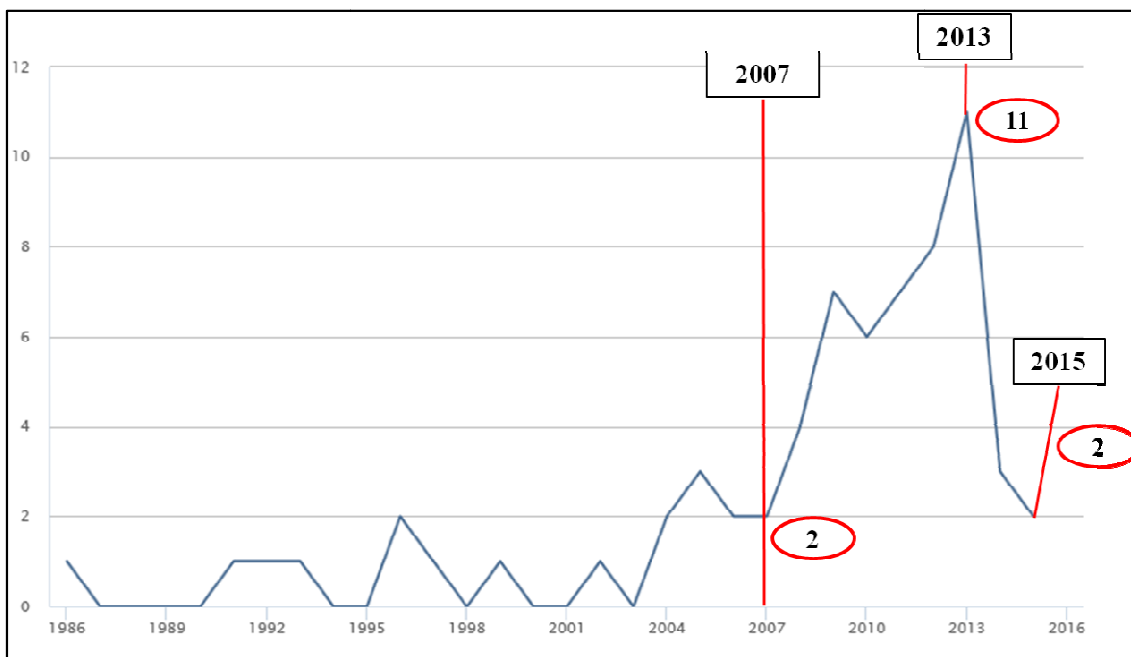


Figura 8. Trabalhos científicos sobre tintas em pó com a incorporação de argilominerais (SCOPUS, 2016).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

4.1.1 Resina poliéster

A resina comercial poliéster carboxilada foi fornecida pela Cytec na forma sólida, com nome comercial de CrylcoatTM 1783-0 foi utilizada como resina base na formulação da tinta em pó.

4.1.2 Resina epóxi

A resina comercial epóxi formulada à base de bisfenol A e novolac fenólico, fornecida pela empresa Huntsman, com nome comercial de Araldite GT 7220, foi utilizada como resina base na formulação da tinta em pó.

4.1.3 Aditivos

Os aditivos utilizados foram cera de polietileno e os agentes alastrante e de superfície.

A cera de polietileno usada foi fornecida pela empresa Clariant na forma de pó branco, com nome comercial de Licowax PE 520. Quando incorporado em tintas em pó tem a função de melhorar a resistência à abrasão.

O agente alastrante foi fornecido pela Estron Chemical Inc. com nome comercial de ResiflowTM PV-60. É composto por uma mistura de polímero acrílico e sílica e tem como função reduzir e/ou eliminar defeitos superficiais e outras imperfeições (ESTRON, 2015).

O agente de superfície utilizado foi a benzoína (2-hidróxi-1,2-difeniletanona), fornecida pela Datiquim Produtos Químicos Ltda. Este aditivo tem como função melhorar a qualidade dos filmes diminuindo a formação de poros (DATIQUIM, 2005).

4.1.4 Argilominerais

A montmorilonita organicamente modificada (OMMT), com característica apolar, foi fornecida pela empresa Southern Clay Products Inc., com identificação de Cloisite® 30B. O argilomineral foi modificado organicamente com um sal de amônio quaternário, contendo dois grupos hidroxietila, uma metila e uma cadeia alquílica (T) com comprimento principal de 18 carbonos, ligados aos íons amônio.

A mica muscovita *in natura* foi fornecida pela empresa Lamil Lage Minérios na forma de pó com coloração branca, com densidade de $2,80 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ e espaçamento basal ou interplanar d_{001} (2θ) de $9,8 \text{ \AA}$.

Neste trabalho, a mica muscovita e a MMT 30B serão denominadas genericamente como argilominerais.

4.1.5 Substrato metálico

Os substratos metálicos utilizados nesse trabalho foram painéis de aço carbono com dimensões de $70,00 \times 120,00 \times 0,65 \text{ mm}$, confeccionados a partir de uma chapa de aço carbono AISI 1010. A Tabela 1 apresenta a composição química do substrato obtida por espectrometria de emissão óptica no Laboratório de Ensaios Mecânicos (LAMEC) da UCS.

Tabela 1. Composição do aço carbono dos painéis utilizados para aplicação da tinta em pó.

Elemento	Composição (%)	Elemento	Composição (%)
C	0,0651	Co	<0,0500
Si	0,0235	Cu	<0,0100
Mn	0,2315	Nb	<0,0050
P	0,0048	Ti	<0,0010
S	0,0139	V	<0,0050
Cr	0,0176	W	<0,0500
Mo	0,0161	Sn	<0,0050
Ni	0,0086	Fe	99,56
Al	0,0541		

4.2 Métodos

Antes da aplicação das tintas, os painéis metálicos foram submetidos à preparação mecânica com lixas 320#, 400# e 600# e posteriormente submetidos a um tratamento de fosfatização com fosfato de zinco pelo método de imersão. O fluxograma do processo de fosfatização é apresentado na Figura 9 e incluiu as etapas de desengraxe, refinador, fosfatização, passivação e lavagem com água corrente dos corpos de prova. Em seguida, procedeu-se a secagem dos corpos de prova em estufa MDH da marca DeLeo por 10 minutos a 100°C.

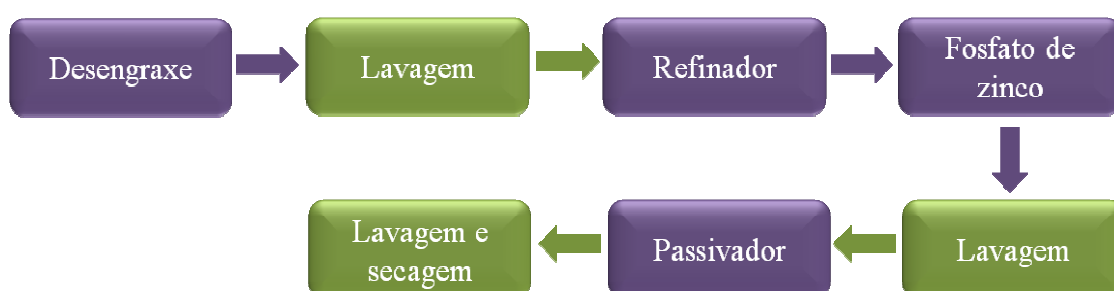


Figura 9. Fluxograma do processo de fosfatização.

Os parâmetros do processo de fosfatização e os produtos utilizados são apresentados na Tabela 2. O pré-tratamento seguiu as orientações e produtos do fornecedor Klintex Insumos Industriais Ltda.

Tabela 2. Produtos e parâmetros utilizados na fosfatização.

Processo	Produto	Parâmetros	
		Temperatura	Tempo
Desengraxe	Saloclean 679 RZ	60°C	10 minutos
Refinador	Salocoloide 507	ambiente	1 minuto
Fosfatização	Salofos 715	30°C	10 minutos
	Salotex 903		
Passivador	Salomix 307	ambiente	90 segundos

A mistura da tinta em pó foi realizada manualmente, com a incorporação de 2%, 4% e 6% (m/m) de dois argilominerais separadamente (mica muscovita e MMT 30B), empregando-se formulações comerciais de tinta híbrida retiradas do boletim técnico do fornecedor de resina, com exceção do percentual dos argilominerais, conforme mostrado na Tabela 3.

Tabela 3. Formulação de tinta em pó base epóxi/poliéster.

Material	Composição (%)
Resina poliéster	70,0
Resina epóxi	30,0
Agente alastrante	1,0
Agente de superfície	0,5
Cera de polietileno	0,5
Mica muscovita / MMT 30B	2, 4 e 6

Antes da incorporação dos argilominerais na mistura, estes foram secos em estufa a 60°C por 08 horas (PIAZZA *et al.*, 2011). A mistura foi processada em extrusora dupla-rosca co-rotante MH-COR-20-32 da MH Equipamentos Ltda do Laboratório de Polímeros (LPOL) da UCS, sendo especificadas as condições de velocidade de 200 rpm e temperatura de 70°C (zona 1), 80°C (zona 2) e 90°C (zona 3-9). O material extrusado foi nivelado manualmente com auxílio de um rolo metálico e granulado na forma de *chips*. Os *chips* foram moídos em um moedor de facas da marca Cadence, modelo MDR301 e posteriormente peneirados em peneira de 200 mesh Tyler (75 µm).

A aplicação da tinta foi realizada pelo método eletrostático com pistola do tipo corona da marca TecnoAvance, modelo 301. A cura da tinta ocorreu em estufa MDH da marca DeLeo a 200°C, por 15 minutos.

O fluxograma do processo de obtenção da tinta em pó é apresentado na Figura 10.

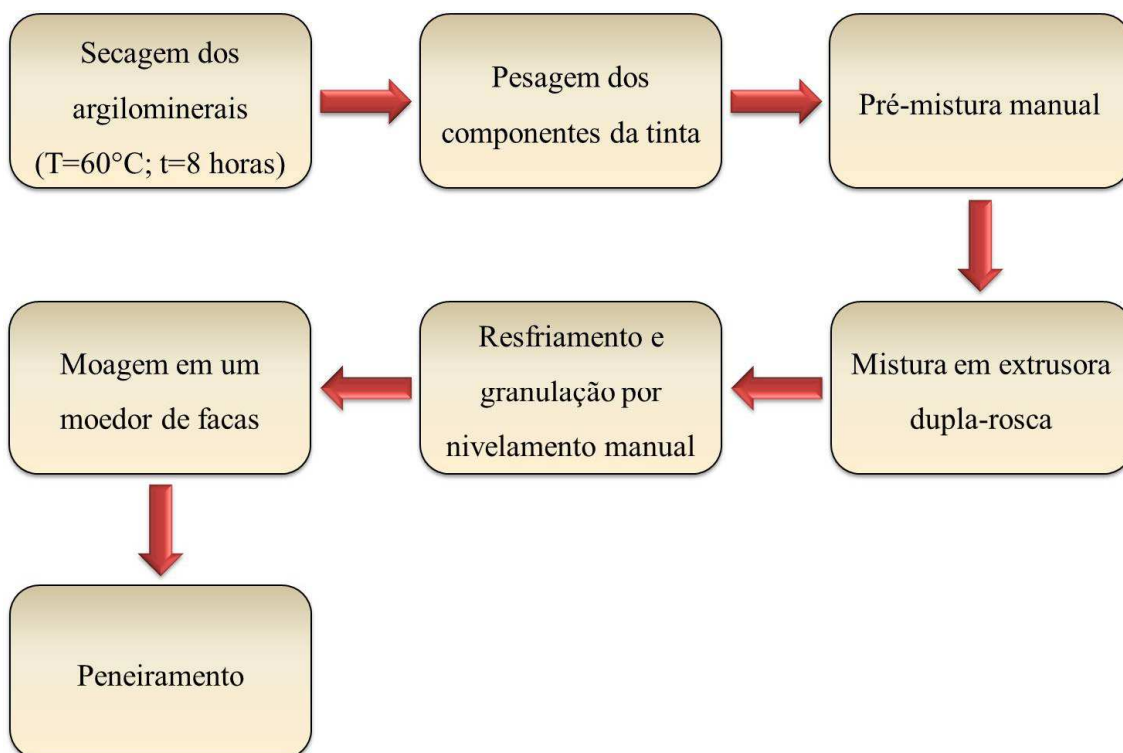


Figura 10. Fluxograma do processo de obtenção das tintas em pó.

A Figura 11 apresenta a forma que as tintas foram identificadas no capítulo de Resultados e Discussão e a Tabela 4 identifica todas as tintas obtidas.

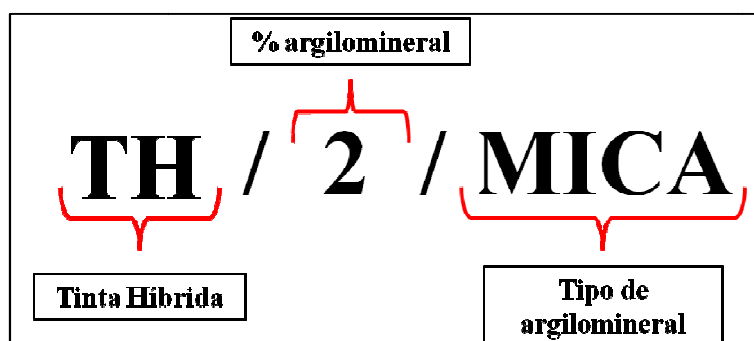


Figura 11. Forma de identificação das tintas.

Tabela 4. Identificação das tintas obtidas.

Amostras	Teor de carga (%)	Argilomineral
TH/0	sem carga	–
TH/2/MICA	2	Mica muscovita
TH/4/MICA	4	
TH/6/MICA	6	
TH/2/MMT 30B	2	MMT 30B
TH/4/MMT 30B	4	
TH/6/MMT 30B	6	

4.2.1 Caracterização das tintas em pó antes da aplicação nos painéis metálicos

4.2.1.1 Análise granulométrica

A medida do tamanho médio das partículas das tintas foi realizada na empresa Pulverit do Brasil em um medidor de granulometria laser SCIROCCO 2000M da Malvern Instruments com auxílio do *software* MASTERSIZER 2000, utilizando uma pressão de 0,8 Bar e intensidade de vibração superior a 20%. Esta técnica foi utilizada para determinar o tamanho médio das partículas de tinta.

4.2.1.2 Análise termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica é uma técnica de análise térmica na qual a variação da massa da amostra é determinada em função da temperatura e/ou do tempo enquanto esta é submetida a uma programação controlada. Esta análise das tintas foi realizada em um equipamento SHIMADZU TGA-50 no LPOL da UCS com variação de temperatura pré-definida de 25 a 500°C em atmosfera inerte de N₂, e de 500 a 900°C em atmosfera artificial de ar sintético, a uma taxa de 10°C·min⁻¹ e vazão de 50 mL·min⁻¹ de N₂. A massa utilizada foi de aproximadamente 10 mg para os pós de tintas. Essa análise permitirá verificar a influência dos argilominerais na estabilidade térmica do polímero.

4.2.1.3 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A análise térmica de DSC permite acompanhar a variação da energia entre a amostra e a referência. A análise de DSC foi realizada em um equipamento SHIMADZU DSC-60, com variação de temperatura de 25 a 300°C, com taxa de 10°C·min⁻¹ e vazão de 50 mL·min⁻¹ de N₂. Esta análise das tintas foi realizada no LPOL da UCS e a massa utilizada de pós de tintas foi de aproximadamente 9 mg. Este ensaio visa determinar a influência dos argilominerais sobre a cristalinidade do polímero.

4.2.1.4 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A análise de FTIR foi realizada no LPOL com um equipamento Thermo Scientific Nicolet iS 10, utilizando pastilhas de KBr, na faixa espectral de 400 a 4000 cm⁻¹. Essa análise informou quais grupos funcionais estavam presentes no material em estudo. Foram realizados 32 varreduras com resolução de 1 cm⁻¹. Esta técnica providenciará informações sobre a presença de grupos funcionais das tintas obtidas.

4.2.1.5 Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEV-FEG)

A morfologia das tintas foi avaliada por MEV-FEG. Esta técnica forneceu imagens que foram usadas para identificar a morfologia, composição e uniformidade das tintas em pó. A análise de MEV-FEG foi realizada no LCMic I da UCS usando um microscópio da marca TESCAN MIRA 3.

4.2.2 Caracterização das tintas aplicadas nos painéis metálicos

4.2.2.1 Análise de cura por MEK

A fim de verificar a qualidade das tintas em pó híbridas, na forma de filme aplicado em painéis de aço-carbono, utilizou-se a metodologia de análise de cura por MEK (etil metil cetona). Essa análise indica se o tempo e a temperatura de cura utilizados no sistema são satisfatórios. 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 minuto. Após a remoção é verificado a existência de “fiapos” oriundos do algodão. A inexistência destes indica cura eficiente da tinta.

4.2.2.2 *Espessura média dos filmes de tintas*

A medida da espessura média dos filmes de tintas obtidas foi realizada pelo método magnético conforme norma ASTM D7378-10 com o instrumento medidor de espessura ELCOMETER® 345 para substratos metálicos. O procedimento foi realizado em triplicada no LCOR da UCS, consistindo em três medidas de cada ponto, totalizando 6 pontos distintos da amostra, com auxílio de um gabarito com o formato dos corpos de prova de aço carbono.

4.2.2.3 *Dureza a lápis*

A dureza foi realizada segundo a norma ASTM D3363-05E2 (2011) que tem por objetivo verificar a resistência e a deformação permanente. Os ensaios foram 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 a tinta possui dureza inferior a do lápis utilizado segundo a classificação de 6B até 6H, como mostra o quadro da escala de dureza. O ensaio inicia pelo lápis de maior dureza seguindo a escala de dureza apresentada na Figura 12.

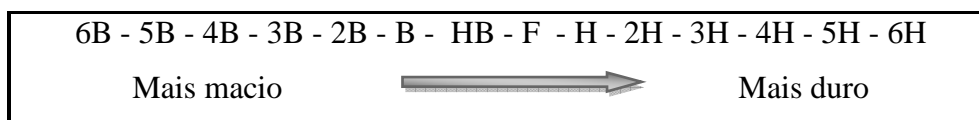


Figura 12. Escala de dureza a lápis.

O procedimento foi repetido utilizando lápis com dureza sucessivamente menores até que o lápis não corte ou risque o filme de tinta. O valor da dureza a lápis foi considerado como sendo a dureza do lápis que não cortou ou provocou ranhuras nos

filmes de tintas. O teste foi realizado em triplicata sendo que para cada amostra foram realizadas duas repetições.

4.2.2.4 Aderência

O ensaio de aderência nas tintas seguiu a Norma ASTM D3359 – método B e foi realizado em triplicata.

O ensaio de aderência nas tintas foi realizado no LCOR da UCS seguindo a Norma ASTM D3359 – método B, o qual consiste em realizar 6 cortes horizontais e 6 cortes verticais no substrato, formando ângulo de 90° entre eles, cada qual com comprimento de 20 mm e espaçamento de 2 mm. Após traçados os cortes na tinta aplicada sobre o substrato metálico, uma fita fibrosa 3M Scotch foi aplicada sobre a área cortada e, com o auxílio de uma borracha, a região foi alisada, para garantir o bom contato da fita ao substrato, durante os 90 segundos. A fita foi removida em um único movimento a um ângulo de 180° e a área foi comparada com os padrões da norma ASTM D3359-09E2. Esse ensaio foi realizado com o objetivo de avaliar a adesão das tintas obtidas sobre os painéis metálicos.

4.2.2.5 Análise de brilho

O teste de brilho foi realizado nos painéis pintados em triplicata com base na norma ASTM D523-08. Os resultados obtidos foram expressos em unidades de brilho (UB), utilizando um medidor de brilho MultiGloss 268 Plus da marca Konica Minolta, com calibração para ângulo de 20° em 92 U.B.

4.2.2.6 Flexibilidade

O ensaio de flexibilidade foi realizado pelo método do mandril cônico, conforme norma ASTM D522-93a (2008) utilizando o equipamento Gardner Conical Mandril da BYK Gardner, no LCOR da UCS. Os painéis pintados foram analisados visualmente na região deformada para verificar a perda de aderência, fissuras e outras alterações das tintas. O teste foi realizado em triplicata.

4.2.2.7 Resistência ao impacto

O ensaio de resistência ao impacto das tintas híbridas 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 analisado visualmente o efeito do impacto direto e reverso no painel pintado. O teste foi realizado em triplicata.

4.2.2.8 Ensaio de névoa salina

O ensaio de corrosão por exposição à névoa salina (NS) tem o propósito de avaliar o desempenho à corrosão dos sistemas obtidos em um meio que simula a atmosfera marítima, segundo a norma ASTM B117-11. Os corpos de prova pintados e curados foram submetidos à NS por 850 horas em uma câmara fechada da marca BASS Equipamentos, modelo USX-6000/2012, no LCOR da UCS. Os painéis pintados 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 solução aquosa de NaCl 5% ± 1% (m/v) com pH entre 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 após o ensaio de NS a partir da incisão até a região onde a tinta 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.

4.2.2.9 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)

O ensaio de EIE foi realizado utilizando uma célula de três eletrodos posicionada no interior de uma gaiola de Faraday. A técnica foi utilizada para analisar fenômenos eletroquímicos que ocorrem na interface solução/revestimento/metálico, permitindo estudar o comportamento geral do sistema quando um grande número de processos intercorrelacionados ocorre em diferentes velocidades. A Figura 13 apresenta o sistema utilizado nas medidas de EIE. Os dados obtidos através da técnica de impedância apresentam dois pontos distintos, as propriedades de barreira da tinta que estão relacionadas com a alta frequência e as reações ocorridas nos poros do revestimento que são observadas em baixa frequência (HANG *et al.* 2007).

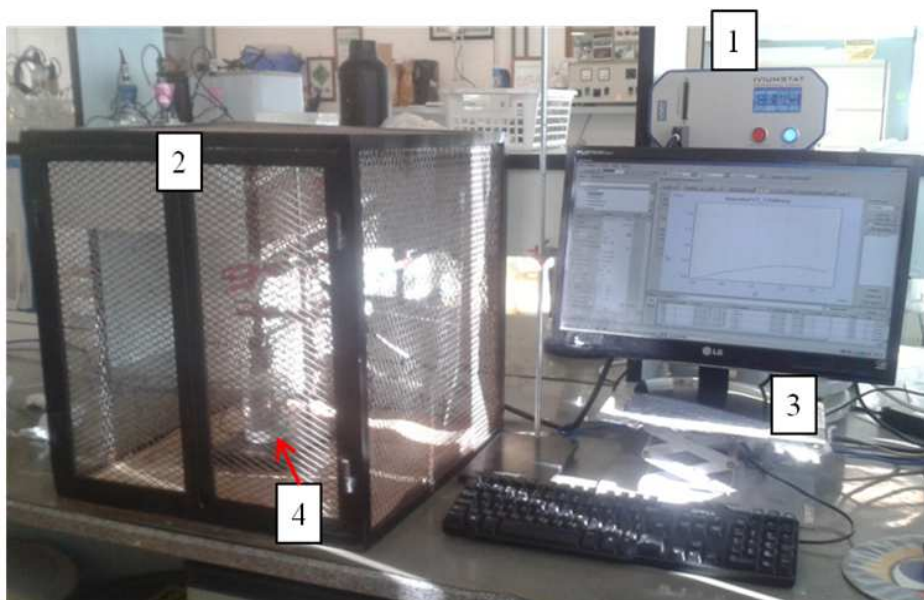


Figura 13. Sistema utilizado nas medidas de impedância eletroquímica (1) potenciostato, (2) gaiola de Faraday (3) software para análise de dados e (4) célula eletroquímica.

A Figura 14 apresenta a célula eletroquímica composta por eletrodo de referência (eletrodo de calomelano saturado com KCl (ECS)) posicionado em um capilar de Luggin, contra eletrodo (fio de platina) e eletrodo de trabalho (painel de aço carbono revestido com a tinta em pó).

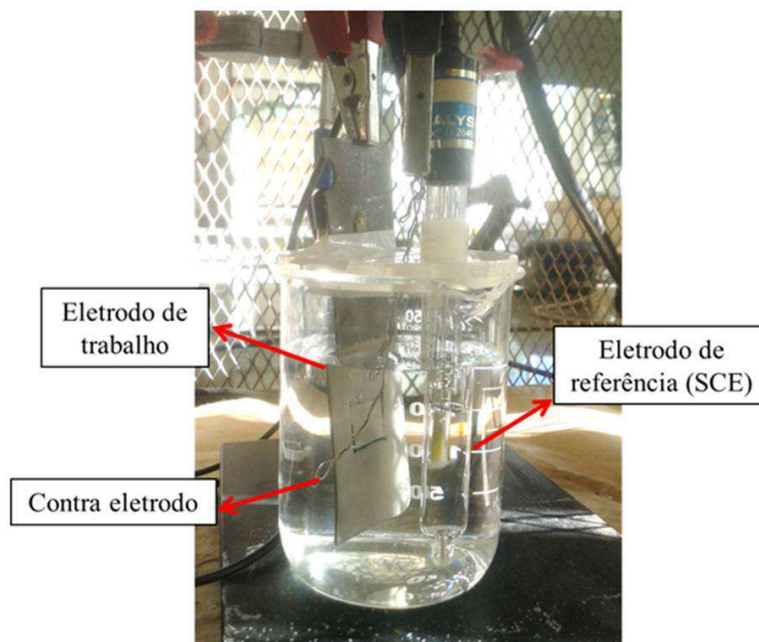


Figura 14. Célula eletroquímica utilizada para realizar as medidas de impedância eletroquímica.

As medidas de EIE foram realizadas expondo uma área de 2,25 cm² da amostra metálica em uma solução de 3,5% (m/v) de NaCl. Os dados de EIE foram obtidos utilizando um potenciostato/galvanostato IviumStat Technologies, auxiliado pelo software IviumSoft, aplicando um potencial de 10 mV. As medidas foram realizadas como função do tempo de imersão das amostras com as diferentes composições das tintas.

4.2.2.10 Ensaio de inflamabilidade

Com o ensaio de inflamabilidade verifica-se o efeito retardante à queima pela ação de uma chama direta. O método do ensaio foi adaptado da norma internacional DIN 4102/B2 de 1998 e pela EN ISO 119225-2 de 2010 empregada para materiais de construção, tecidos, filmes e outros. A técnica baseia-se na exposição direta dos corpos de prova na posição vertical em uma pequena chama de 20 mm com ângulo de 45°.

A montagem do sistema de queima seguiu o modelo proposto por Cardelli *et al.* (2012), onde os corpos de prova foram montados verticalmente dentro de uma câmara de teste, onde sua borda foi exposta a uma chama de gás butano com ângulo de 45° e 40 mm de comprimento de chama durante os tempos de 20, 40 e 60 segundos (Figura 15). Foi utilizado para o ensaio três amostras de cada formulação. A superfície da amostra (a

borda) é exposta a uma pequena chama de gás, com auxílio de um bico de Bunsen e durante o ensaio de inflamabilidade são observados parâmetros como o tempo de queima (estabilidade térmica), gotejamento, área danificada e perda de massa das amostras.

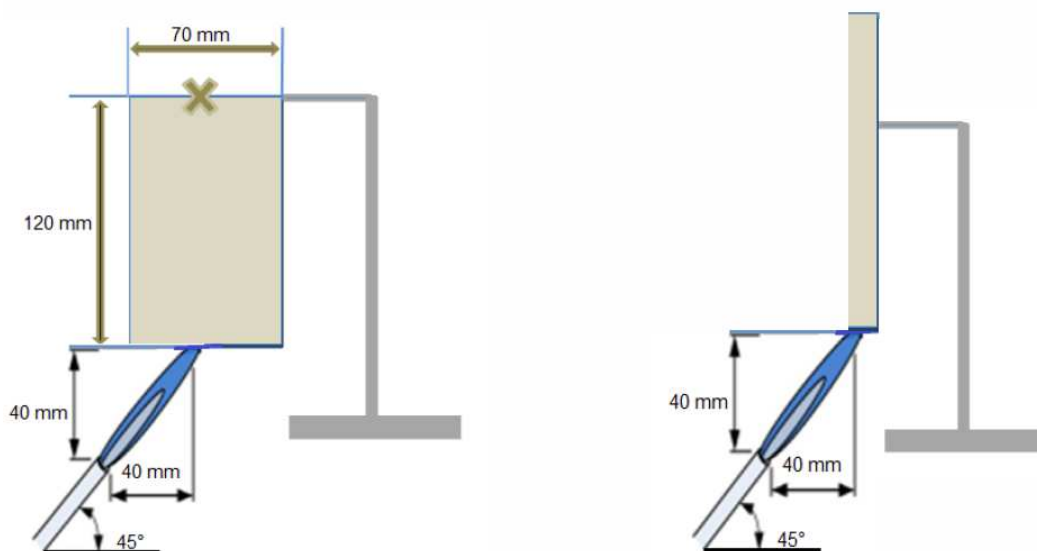


Figura 15. Representação esquemática adaptada do teste de inflamabilidade.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização das tintas em pó

5.1.1 Análise granulométrica

A granulometria das partículas da tinta em pó exerce uma grande influência na aplicação, recuperação e na aparência do revestimento final, pois interfere na espessura do revestimento após a cura (MISEV, 1991; PLANTZ, 2004). 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.

A tinta em pó deve possuir uma distribuição granulométrica uniforme. As partículas com um diâmetro inferior a 10 μm são consideradas finas e as partículas que possuem um diâmetro superior a 103 μm são consideradas partículas grossas. As características das partículas finas são: baixa inércia, baixo valor de fluidização e de escoamento e densidade de carga alta. As partículas finas são mais coesas e formam aglomerados em comparação com os pós que possuem partículas mais grossas. Devido à baixa inércia, as partículas finas tendem a permanecer no *overspray* resultando numa baixa eficiência de transferência. Se as partículas tiverem dimensões superiores à espessura da camada final desejada provocarão defeitos na superfície pintada (MISEV, 1991).

Segundo Fazenda (2009), a aplicação por pulverização eletrostática requer que as partículas da tinta em pó apresentem tamanho médio inferior a 100 μm . O objetivo é que o diâmetro médio das partículas esteja situado entre 40 – 50 μm e a porcentagem de partículas finas e grossas sejam o menor possível (MARTINS, 2009).

Os resultados de tamanho médio de partícula das tintas, obtidos pela análise granulométrica são apresentados na Tabela 5 e na Figura 16 está mostrado o gráfico de distribuição granulométrica da TH/0.

5.1.2 Análise termogravimétrica (TGA)

Os termogramas obtidos pela análise de TGA da tinta em pó híbrida de formulação comercial e das tintas em pó híbridas com incorporação de 2, 4 e 6% de mica muscovita e de MMT 30B são apresentados na Figura 17.

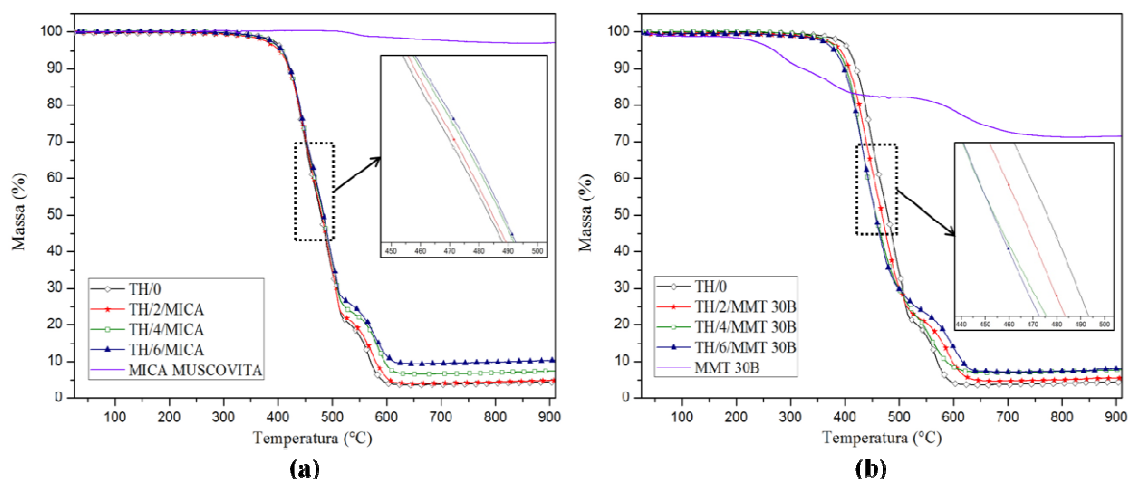


Figura 17. Termogramas das tintas híbridas em pó com adição de diferentes teores de (a) mica muscovita e (b) MMT 30B.

Observa-se que a mica muscovita apresentou uma elevada estabilidade térmica e pequena perda de massa (cerca de 5%). Em contrapartida, percebe-se que a MMT 30B apresenta uma perda de massa acentuada a partir dos 178°C. De acordo com Paiva *et al.* (2008) o processo de decomposição da MMT tem três etapas: a primeira e a segunda está relacionada com a decomposição do agente tensoativo (180-384,5°C) e a terceira etapa está relacionada com a desidroxilação do argilomineral (556-636,4°C).

As tintas em pó híbridas apresentaram dois eventos de perda de massa, sendo o primeiro evento observado em atmosfera inerte de N₂ entre 350°C até 500°C e o segundo corresponde ao efeito da alteração da atmosfera do equipamento para ar sintético que acelera o processo de degradação da resina (de 500°C até 600°C).

A maior perda de massa das amostras está associada à degradação da matriz polimérica, que inicia próximo a 350°C (LAKSHMI; NAMADHA; REDD, 2008). Comportamento semelhante também foi observado por Bharadwaj *et al.* (2002) que avaliou a influência da adição de diferentes concentrações do argilomineral sobre a morfologia e as propriedades de um nanocompósito base poliéster e observou que, mesmo com uma boa dispersão dos argilominerais na matriz polimérica, existe uma

pequena aceleração na degradação térmica da amostra entre as temperaturas de 25 a 400°C devido à presença de grupos hidroxila no modificador orgânico que proporciona um fornecimento de oxigênio.

O aumento do teor de mica muscovita e de MMT 30B incorporado na tinta em pó resultou no aumento do resíduo final, conforme mostrado na Tabela 6. Além disso, observou-se que as tintas TH/6/MICA e TH/6/MMT 30B apresentaram os maiores teores de resíduo devido à presença da fase inorgânica dos argilominerais. Isso já era esperado, pois à medida que se aumenta o percentual incorporado de argilomineral nas tintas ocorre um aumento da estabilidade térmica da matriz polimérica restringindo a saída dos voláteis formados pela decomposição do polímero (LAKSHMI; NAMADHA; REDD, 2008; BHARADWAJ *et al.*, 2002; KIM; WILKIE, 2008).

Tabela 6. Teor de resíduo finais das amostras de tinta em pó híbridas.

Amostra	Teor de Resíduos Finais (%)
TH/0	4,4
TH/2/MICA	4,8
TH/4/MICA	7,3
TH/6/MICA	10,4
TH/2/MMT 30B	5,5
TH/4/MMT 30B	7,5
TH/6/MMT 30B	8,1

5.1.3 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Os termogramas de DSC das tintas em pó híbridas contendo mica muscovita e MMT 30B são apresentados na Figura 18.

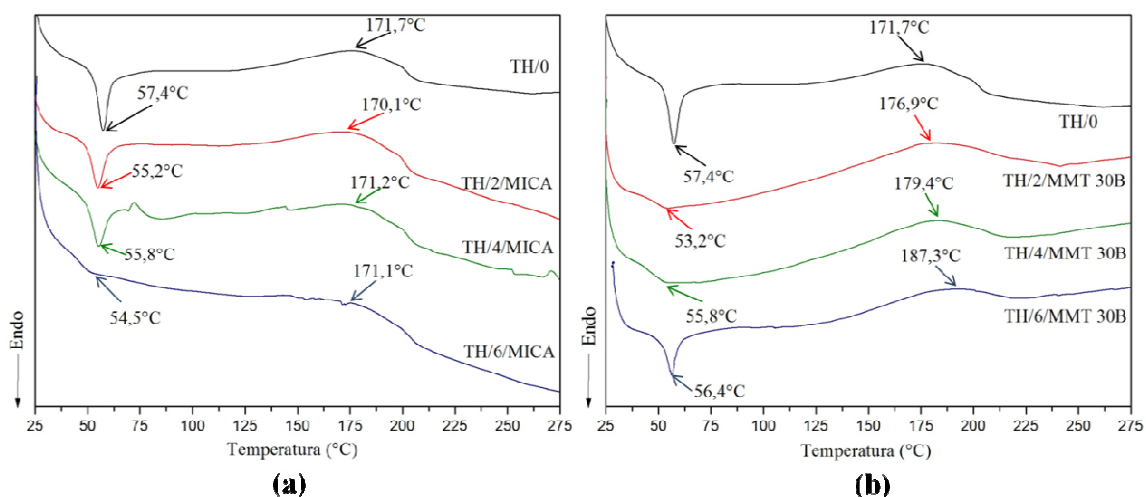


Figura 18. Termogramas de DSC das tintas em pó híbridas contendo diferentes teores de (a) mica muscovita e (b) MMT 30B.

Através da análise de DSC evidenciaram-se dois eventos térmicos significativos. O primeiro se refere à temperatura de transição vítrea (T_g) e o segundo a temperatura de reticulação ($T_{\text{reticulação}}$). A dispersão de partículas inorgânicas (silicatos lamelares) em meio reacional afeta fortemente a transferência de massa e calor, tornando o sistema menos reativo, como pode ser observado com a diminuição da T_g (Figura 13). O decréscimo da T_g deve-se ao fato de não ter ocorrido interação eficaz da matriz polimérica com as partículas dos argilominerais. Para auxiliar a interação entre a matriz polimérica com as partículas de mica muscovita e MMT 30B poderia se adicionar um dispersante na formulação da tinta.

No entanto, as tintas híbridas com a incorporação de MMT 30B (Figura 13b) apresentaram um aumento da $T_{\text{reticulação}}$ de 171,7°C para 187,3°C (Fig. 2b). Isso pode estar relacionado à dificuldade de mobilidade molecular, devido a forte interação que ocorre entre a matriz polimérica com as nanopartículas de MMT 30B, como sugerido por outros autores (PIAZZA *et al.*, 2012; MANSOORI *et al.*, 2011; GU;LIANG., 2003).

5.1.4 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A Figura 19 apresenta o espectro de FTIR da tinta híbrida e das tintas contendo mica muscovita e MMT 30B.

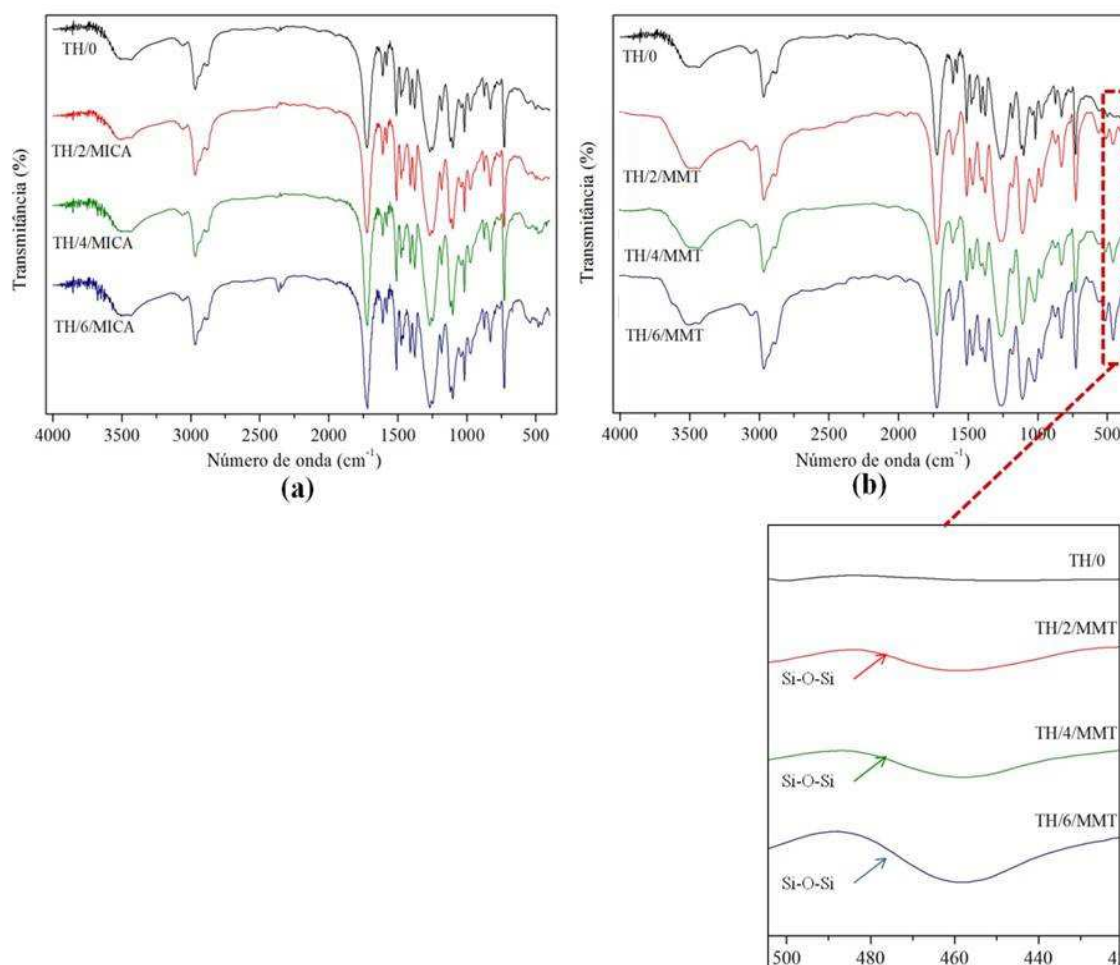


Figura 19. Espectro de FTIR para as tintas em pó híbridas com a incorporação de (a) mica muscovita e (b) MMT 30B.

As bandas de absorção características da estrutura poliéster/TGIC (agente de cura tiglicidilisocianurato) foram observadas em 1720 cm^{-1} devido ao estiramento $\text{C}=\text{O}$, 2969 cm^{-1} e 2891 cm^{-1} devido ao alongamento assimétrico e simétrico do grupo $-\text{CH}_2$. Para as tintas em pó contendo mica muscovita, a presença das partículas na matriz polimérica não introduziu novos picos no espectro de FTIR. Contudo, à medida que a concentração de MMT 30B aumentava, observou-se que a intensidade da banda em 460 cm^{-1} referente à ligação Si-O-Si tornou-se mais evidente, conforme já era esperado (Figura 14b). Ao comparar os demais espectros das tintas híbridas com argilominerais observou-se que a maioria das bandas de absorção se sobrepõe.

5.1.5 Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEV-FEG)

As interações das partículas dos constituintes da tinta 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 é influenciada pela adesão interfacial, pelas forças de cisalhamento e pelo tamanho das partículas. 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.

As Figuras 20-24 apresentam as micrografias obtidas da mica muscovita, da MMT 30B e das tintas híbridas obtidas pela microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEV-FEG).

A análise da mica muscovita apresentou uma morfologia composta de placas paralelas sobrepostas, conforme pode ser observada na Figura 20a e com maior detalhe na Figura 20b. A estrutura morfológica da mica muscovita foi também observada por outros autores (KALENDA *et al.*, 2004; LE *et al.*, 2007; MOATE; THOME, 2012).

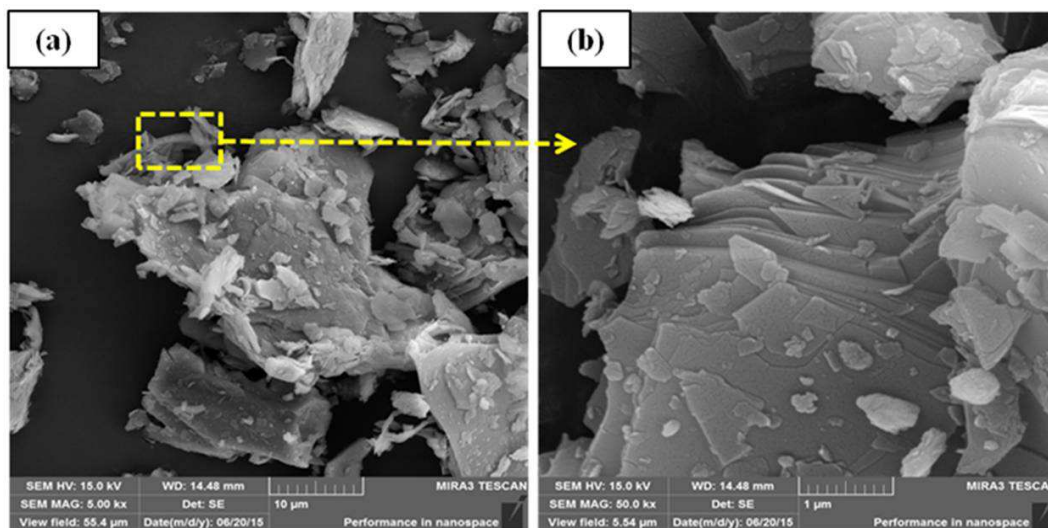


Figura 20. Micrografias obtidas por MEV-FEG do argilomineral mica muscovita em diferentes magnificações.

A MMT 30B apresentou aglomerados irregulares, constituídos por folhas relativamente planas, conforme apresentado na Figura 21a e de forma mais detalhada na

Figura 21b. Segundo Wang *et al* (2006) as superfícies das partículas de SiO₂ apresentam um grande número de grupos hidroxilas devido a ligação do hidrogênio com as nanopartículas através de forças de Van der Waals que ocasiona a agregação das nanopartículas.

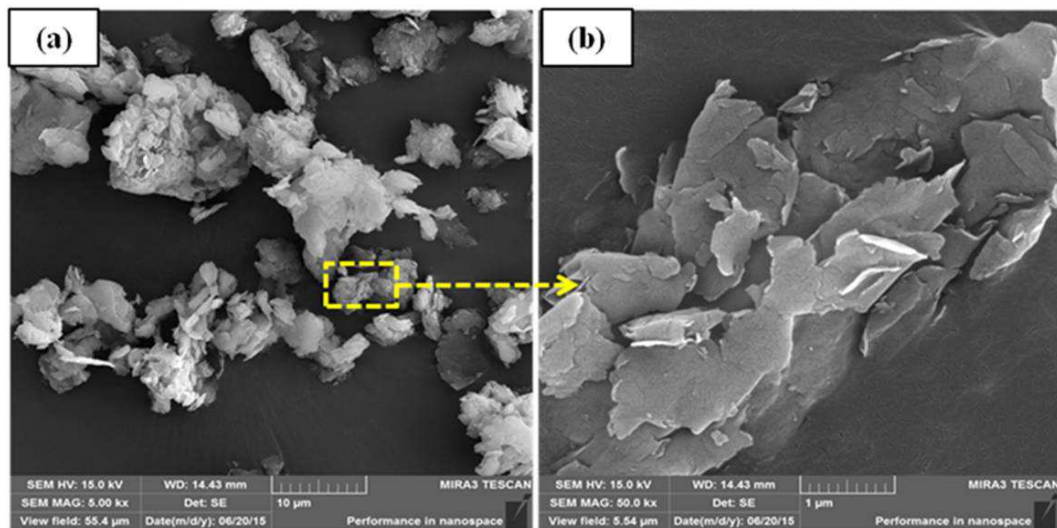


Figura 21. Micrografias obtidas por MEV-FEG do argilomineral MMT 30B em diferentes magnificações.

A amostra do pó da tinta TH/0 apresentou aspecto mais liso e plano, conforme mostra a Figura 22a e de forma mais detalhada 22b.

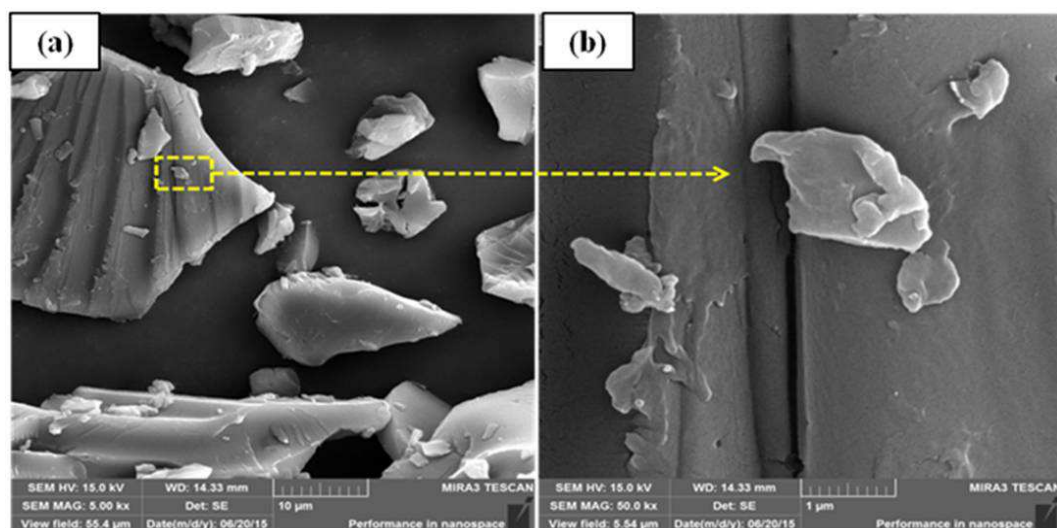


Figura 22. Micrografias obtidas por MEV-FEG da TH/0 em diferentes magnificações.

A Figura 23a apresenta a morfologia da tinta TH/6/MICA. Na Figura 23b, percebe-se que as arestas das amostras estão mais arredondadas. Não é mais possível observar as lamelas de mica muscovita, isso indica que a mica realmente foi incorporada pela tinta em pó.

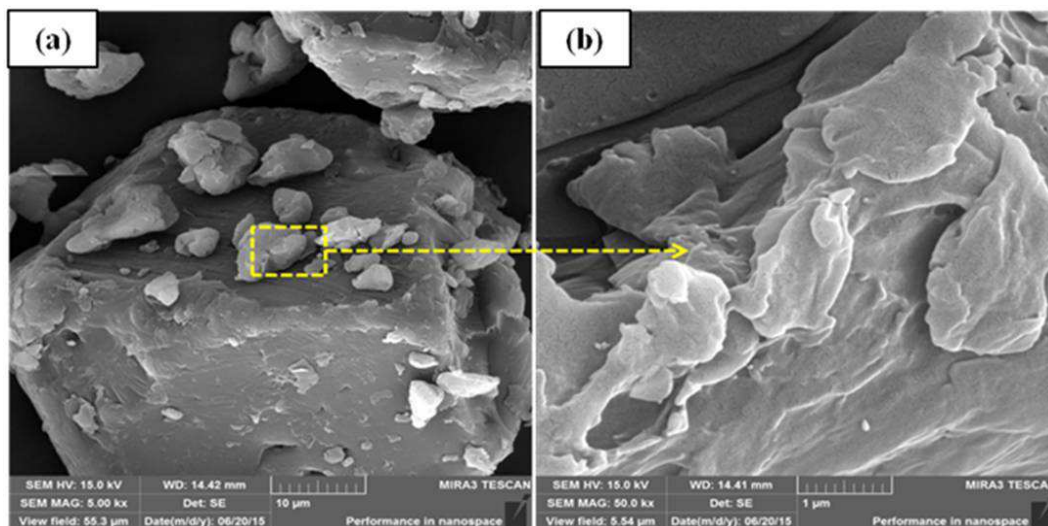


Figura 23. Micrografias obtidas por MEV-FEG da TH/6/MICA em diferentes magnificações..

Na amostra TH/6/MMT 30B (Figura 24a) percebe-se que a morfologia apresenta-se mais rugosa, comprovando que o argilomineral alterou a amostra da tinta em pó.

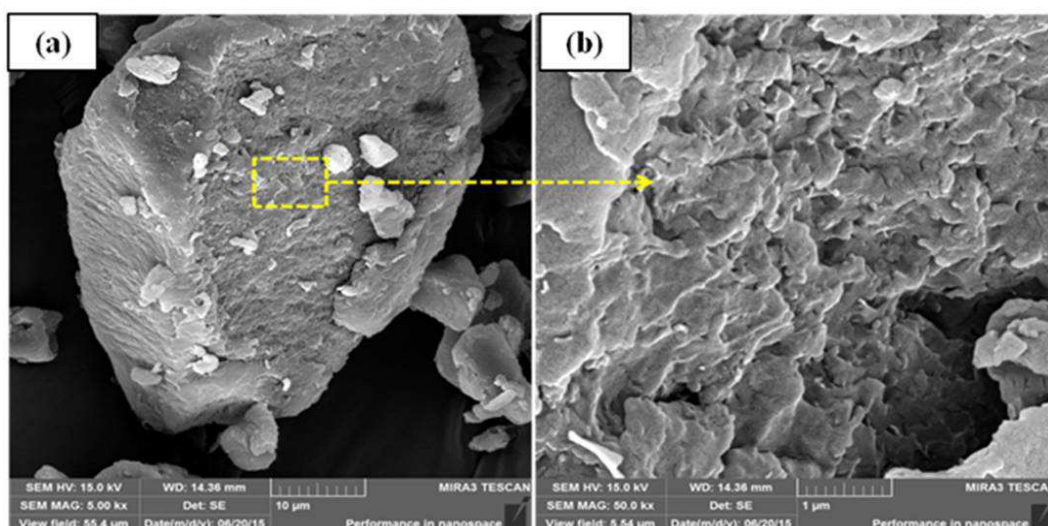


Figura 24. Micrografias obtidas por MEV-FEG da TH/6/MMT30B em diferentes magnificações.

As amostras com a incorporação de MMT 30B apresentaram um aumento de irregularidade na morfologia (Figura 24b), podendo estar associada à alta razão de aspecto do argilomineral e à dispersão orientada de forma aleatória da MMT na matriz polimérica (SUN *et al.* 2008).

De acordo, com Reichert *et al.* (2000), quando são usados argilominerais modificados, 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).

O aumento na concentração de MMT na matriz polimérica pode gerar pontos de aglomeração, tendendo à propagação de fissuras quando submetidas forças de tração e tensões nestes locais, resultando na redução de propriedades mecânicas, tais como impacto e flexibilidade.

5.2 Caracterização das tintas aplicadas no substrato

5.2.1 Análises de cura por MEK

Os resultados do teste qualitativo de cura por MEK apresentaram tempo (15 minutos) e temperatura (200°C) para a cura completa do sistema de todas as tintas utilizadas, os quais não apresentaram resíduos de algodão visíveis aderidos ao filme aplicado em substrato metálico após os 60 segundos de teste. Isto permite concluir que a adição da mica muscovita e da MMT 30B nas concentrações testadas não influencia na cura das tintas híbridas.

5.2.2 Espessura média dos filmes de tintas

Os resultados da medida de espessura dos filmes de tintas são apresentados na Tabela 7.

Tabela 7. Espessura média dos filmes de tintas das tintas em pó híbridas contendo diferentes teores dos argilominerais mica muscovita e MMT 30B.

Amostra	Espessura média (μm)	Desvio padrão (μm)
TH/0	77,7	7,3
TH/2/MICA	74,8	6,5
TH/4/MICA	68,7	6,8
TH/6/MICA	74,7	6,3
TH/2/MMT 30B	77,4	6,1
TH/4/MMT 30B	68,9	7,2
TH/6/MMT 30B	76,1	6,3

Observou-se que a espessura média dos filmes de tintas foram similares para todas as tintas. Esse fato se deve ao cuidado na execução da aplicação das tintas. Para todas as tintas foram utilizados os mesmos parâmetros de vazão de pó, corrente e tensão na pintura e se teve o cuidado de manter a mesma distância entre a pistola eletrostática e os corpos de prova. Esse resultado é importante para comparação dos resultados de ensaios de resistência mecânica e proteção à corrosão, que serão mostrados a seguir.

5.2.3 Dureza a lápis

Os três resultados dos ensaios de dureza a lápis para as tintas híbridas e com adição de mica muscovita e MMT 30B são apresentados na Tabela 8.

Tabela 8. Resultado do teste de dureza a lápis das tintas em pó híbridas contendo diferentes teores de mica muscovita e MMT 30B aplicados sobre o aço carbono.

Amostra	Dureza a lápis
TH/0	HB/HB/HB
TH/2/MICA	H/H/H
TH/4/MICA	H/H/H
TH/6/MICA	H/H/H
TH/2/MMT 30B	H/H/H
TH/4/MMT 30B	2H/H/2H
TH/6/MMT 30B	H/H/H

A incorporação dos argilominerais resultou no aumento da dureza a lápis dos filmes das tintas. A tinta em pó TH/0 apresentou menor dureza a lápis sendo classificada como HB, a tinta TH/4/MMT 30B apresentou dureza a lápis 2H e as demais tintas

apresentaram dureza H. O aumento da dureza das tintas em pó pode estar relacionado à presença de partículas dos argilominerais na superfície, evidenciando o fato que a distribuição ocorreu em todo o filme de tinta (MIRABEDINI; KIAMANESH, 2013). Lv *et al.* (2008) verificaram o aumento da dureza a lápis em nanocompósitos com adição de argilomineral e atribuíram esse resultado à superior compatibilidade e à elevada densidade de reticulação entre o argilomineral e a matriz polimérica. Observaram que a incorporação de carga aumenta a dureza da tinta devido ao aumento da rigidez da película.

5.2.4 Aderência

Os resultados do teste de aderência são apresentados na Tabela 9.

Tabela 9. Resultados do teste de aderência das tintas em pó híbrida aplicadas em aço carbono.

Amostra	Classificação de aderência	Área removida
TH/0	5B	0
TH/2/MICA	5B	0
TH/4/MICA	5B	0
TH/6/MICA	5B	0
TH/2/MMT 30B	5B	0
TH/4/MMT 30B	5B	0
TH/6/MMT 30B	5B	0

Todos os filmes de tintas apresentaram aderência ao substrato e foram classificados de acordo com a ASTM D3359-09 como 5B (0% de deslocamento). Estes resultados evidenciam a formação de tintas com elevada resistência mecânica no que diz respeito à aderência, fator de extrema importância quanto às propriedades anticorrosivas dos filmes de tintas. A aderência da tinta híbrida evidencia que o pré-tratamento de fosfatização aprimora a adesão da tinta ao substrato metálico. Os resultados apresentados no teste de aderência confirmam que a presença dos argilominerais mica muscovita e MMT 30B não alteraram as características de adesão da tinta híbrida ao substrato metálico. Resultados similares foram constatados por Piazza *et al.* (2011) ao avaliar a incorporação de MMT 30B em um revestimento base epóxi. Bagherzadeh & Mahdavi (2007) e Navarchian *et al.* (2014) também constataram que a presença do argilomineral não alterou a aderência do revestimento ao substrato. Segundo Garcia *et*

al (2007), as 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 metálico.

O aspecto das tintas híbridas, contendo diferentes teores de mica muscovita e MMT 30B, aplicados sobre o aço carbono após o ensaio de aderência, estão apresentados na Figura 25.

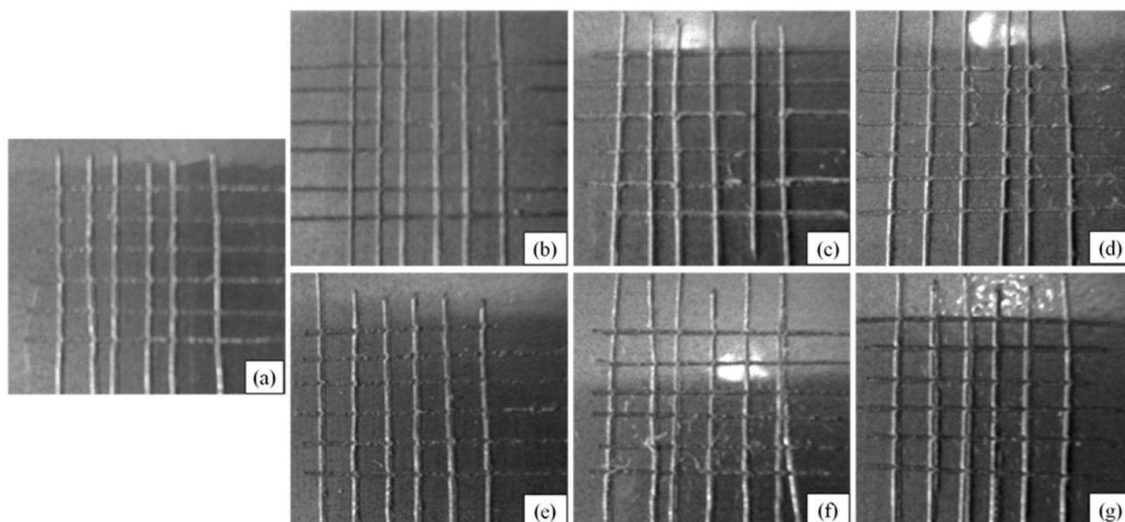


Figura 25. Imagens do resultado do ensaio de aderência realizado nos painéis de aço carbono revestido com as tintas em pó base epóxi/poliéster (a) TH/0, (b) TH/2/MICA, (c) TH/4/MICA, (d) TH/6/MICA, (e) TH/2/MMT 30B, (f) TH/4/MMT 30B e (g) TH/6/MMT 30B.

5.2.5 Brilho

O resultado do ensaio de brilho é apresentado na Tabela 10 e ilustrado na Figura 26.

Tabela 10. Análise de brilho das tintas em pó híbridas contendo diferentes teores dos argilominerais mica muscovita e MMT 30B aplicados sobre painéis de aço carbono.

Amostra	Brilho
TH/0	96,9
TH/2/MICA	91,3
TH/4/MICA	94,5
TH/6/MICA	70,7
TH/2/MMT 30B	97,0
TH/4/MMT 30B	94,8
TH/6/MMT 30B	68,0

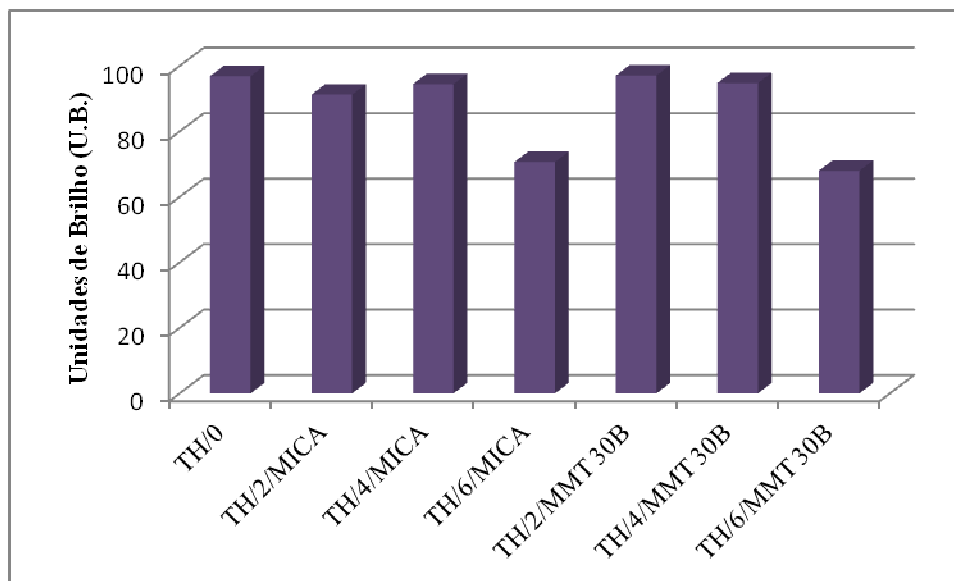


Figura 26. Análise de brilho em unidades de brilho das tintas em pó híbridas aplicadas em painéis de aço-carbono.

Observa-se que as tintas com maiores concentrações de argilominerais apresentaram uma diminuição do brilho. Os resultados obtidos nesse ensaio podem estar associados à formação de aglomerados de argilominerais presentes na superfície da tinta e aumentam a sua rugosidade superficial resultando na reflexão difusa da luz incidente e na redução de brilho (RISSA *et al.*, 2006; JARNSTRON *et al.*, 2008). Este resultado corrobora com os dados observados por Wicks *et al.* (2007) que relata que o tamanho bem como a concentração das partículas de enchimento afeta significativamente as características da tinta como reologia, propriedades mecânicas, barreira, corrosão, proteção e principalmente o brilho.

Analisando de forma mais criteriosa observou-se que a amostra com 2% de MMT 30B não influenciou no brilho da tinta em pó, obtendo-se valor semelhante da tinta sem a adição de argilominerais. As amostras com 6% (m/m) de mica muscovita e MMT 30B apresentaram brilho inferior à 80 U.B., sendo classificadas como verniz semi-brilho que, segundo padrões industriais compreendem a faixa de 50 a 80 U.B. Conforme observado por Verma (2013), a morfologia das nanoargilas mica muscovita e MMT podem ter afetado a superfície do filme de tinta por causa de seus modificadores orgânicos ou pela sua dispersão.

O valor de brilho para as amostras restantes ficaram acima do padrão industrial exigido para vernizes de alto brilho (U.B. > 80 U.B.).

5.2.6 Flexibilidade

A Figura 27 apresenta o resultado do ensaio de flexibilidade por mandril cônico realizado sobre os painéis de aço carbono revestidos com as tintas em pó híbrida contendo diferentes teores de mica muscovita e MMT 30B.

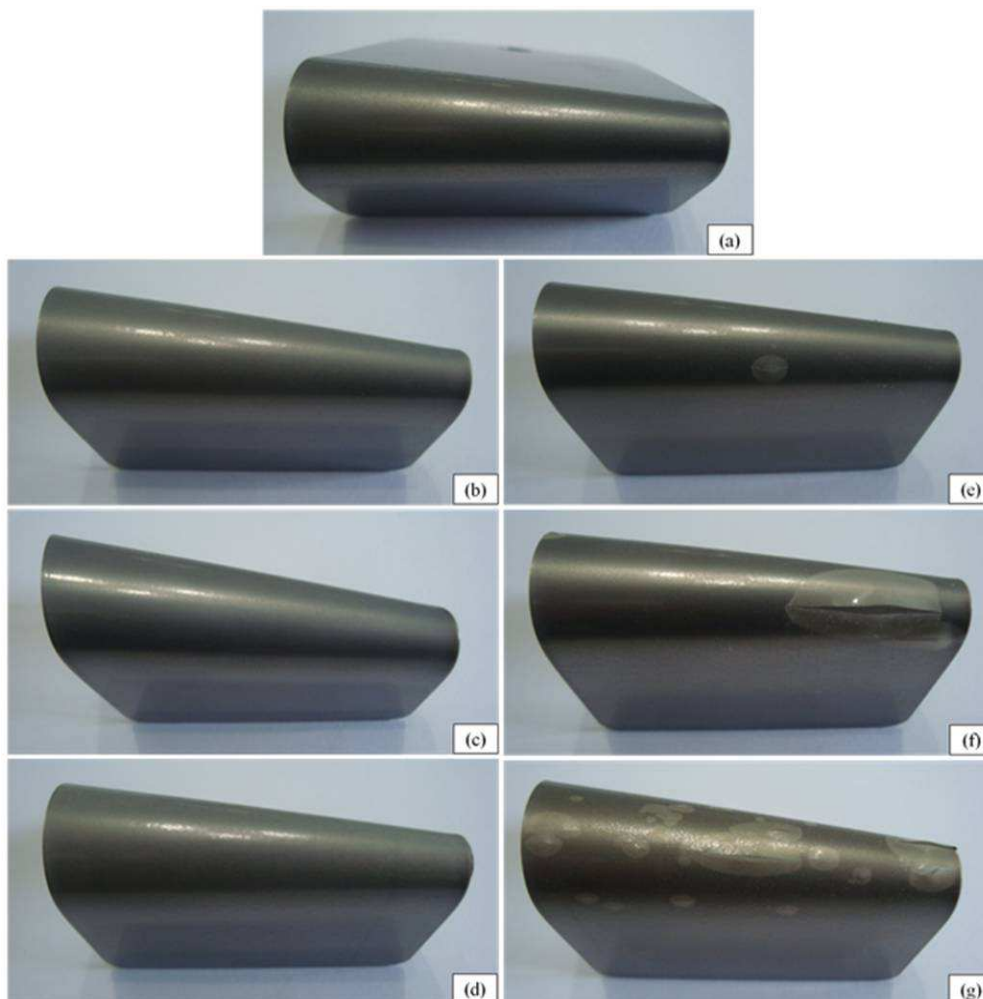


Figura 27. Fotos do resultado da análise de flexibilidade por mandril cônico das tintas em pó híbridas aplicadas em painéis de aço-carbono após a cura: (a) TH/0, (b) TH/2/MICA, (c) TH/4/MICA, (d) TH/6/MICA, (e) TH/2/MMT 30B, (f) TH/4/MMT 30B e (g) TH/6/MMT 30B.

A análise qualitativa das amostras submetidas ao teste de flexibilidade indicou a inexistência de trincas, fissuras ou deslocamento, para as tintas com a incorporação de mica muscovita. Isto provavelmente ocorreu devido à boa aderência entre a tinta e o substrato metálico e à coesão entre as moléculas da tinta. As adições de mica muscovita, nas concentrações testadas, não influenciaram a flexibilidade do revestimento. Os painéis com a tinta com incorporação de MMT 30B em diferentes concentrações

apresentaram falhas na flexibilidade da tinta híbrida. Isto ocorreu devido à maior quantidade de argilomineral, a qual provavelmente propiciou a formação de aglomerados de MMT como pode ser visto no ensaio de MEV-FEG (vide Figura 19). O aumento do teor de MMT na formulação das tintas torna os revestimentos curados mais frágeis, associado à diminuição da mobilidade molecular impostas pelas restrições da intercalação das moléculas da resina híbrida no interior do argilomineral (PIAZZA *et al.*, 2011).

5.2.7 Resistência ao impacto

O aspecto dos painéis metálicos revestidos com as tintas em pó híbridas isentos de argilominerais e com adição de 2, 4 e 6 % (m/m) de mica muscovita e de MMT 30B, submetidos à análise de resistência à deformação rápida (impacto) são apresentados na Figura 28.

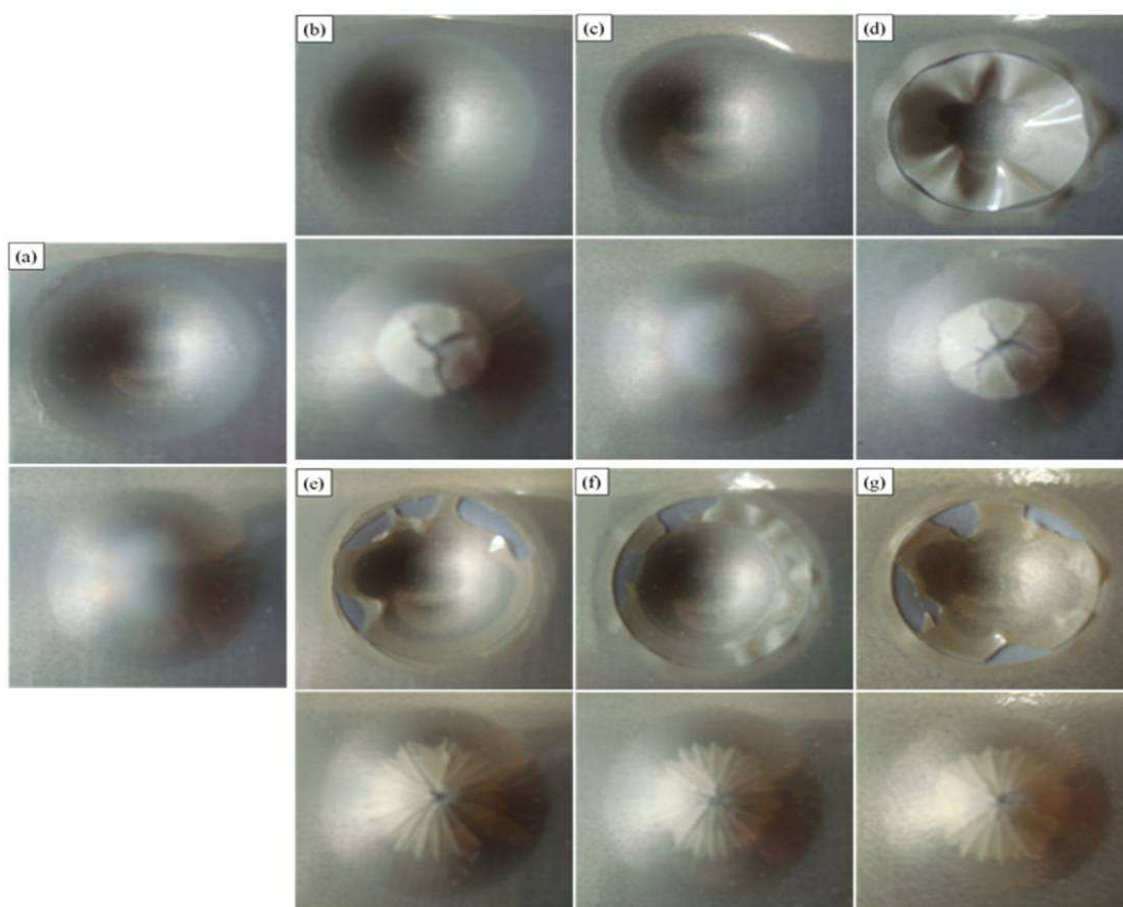


Figura 28. Fotos do resultado de resistência ao impacto das tintas em pó híbridas após a cura e aplicadas em painéis de aço-carbono: (a) TH/0, (b) TH/2/MICA, (c) TH/4/MICA, (d) TH/6/MICA, (e) TH/2/MMT 30B, (f) TH/4/MMT 30B e (g) TH/6/MMT 30B.

Com base na análise visual das amostras, pode-se constatar que apenas as amostras sem adição de argilomineral e a amostra TH/4/MICA apresentaram boa resistência ao impacto direto e reverso. O melhor desempenho da tinta TH/4/MICA pode estar associado ao aumento nas forças coesivas no revestimento ocasionado pela presença de mica muscovita na tinta em pó. A amostra TH/2/MICA apresentou fissuras no ensaio de impacto reverso (Figura 28b) enquanto que a tinta TH/6/MICA apresentou baixa resistência à deformação por impacto tanto no direto como no reverso, conforme fissuras e deslocamentos observado na Figura 28d. O incremento da concentração de mica muscovita para 6% (m/m) pode ter favorecido a formação de aglomerados de argilomineral, resultando em regiões de maior fragilidade no material, onde as fissuras teriam ocorrido (DONG *et al.*, 2011; AKBARI; BAGHERI, 2007). As tintas contendo diferentes concentrações de MMT 30B apresentaram deslocamentos e fissuras no impacto direto e reverso. A menor resistência ao impacto destas amostras pode estar associada ao aumento da rigidez do material que pode estar associada com a elevada razão de aspecto das partículas do argilomineral e a redução na mobilidade molecular causado pelas restrições impostas pela intercalação das moléculas de resina epóxi e poliéster no interior das galerias de MMT. Piazza *et al.* (2011) atribuiu a baixa resistência à deformação por impacto dos revestimentos base epóxi contendo diferentes concentrações de MMT 30B a três fatores: formação de aglomerados do argilomineral que resultam em pontos propícios à fratura; aumento da rigidez do material e redução da reatividade e densidade de ligações cruzadas.

Segundo Mirabedini & Kiamanesh (2013) a presença de partículas inorgânicas no revestimento reduz a dissipação da energia, após a aplicação de uma força externa, provocando a fratura do revestimento.

Este resultado pode ser relacionado ao ensaio de flexibilidade que também demonstrou que as tintas contendo MMT 30B apresentaram menor resistência mecânica quando comparado às tintas com incorporação de mica muscovita.

5.2.8 Névoa salina

O ensaio de névoa salina avaliou o desempenho à corrosão do revestimento em pó híbrido com e sem a adição dos argilominerais. Para este ensaio foram escolhidas as tintas com melhor desempenho nos ensaios térmicos e mecânicos. A Figura 29 apresenta

o aspecto das amostras após 850 horas expostas à névoa salina, indicando a presença de produtos de corrosão perto a incisão, fato este esperado, pois a incisão expõe o substrato metálico ao meio agressivo da solução do ensaio.

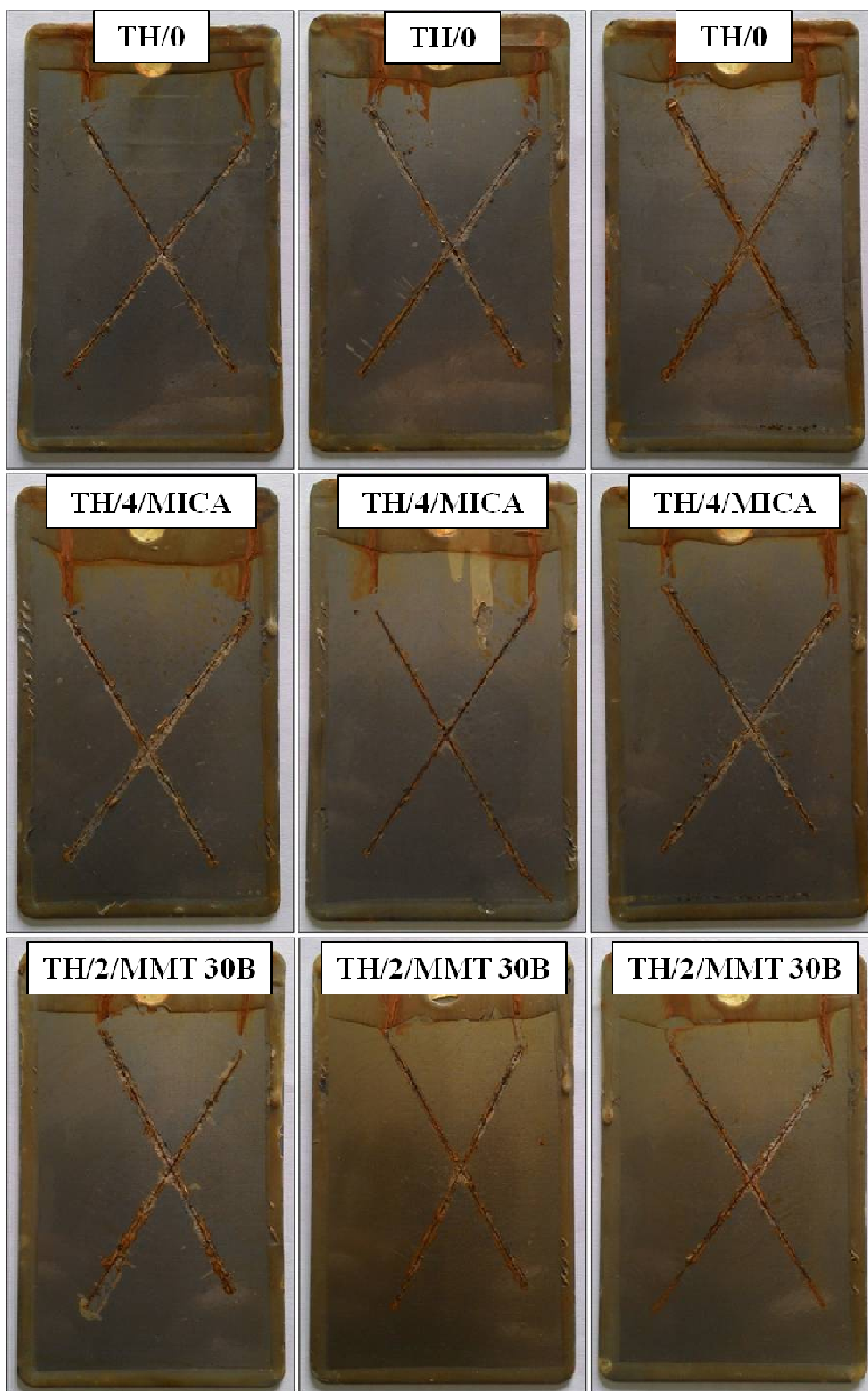


Figura 29. Imagens das amostras após 850 horas de exposição ao ensaio de névoa salina.

A Tabela 11 apresenta os resultados das medidas de migração subcutânea realizadas nas tintas híbridas após 850 horas de exposição à névoa salina.

Tabela 11. Medidas de migração subcutânea realizadas nas tintas híbridas contendo diferentes teores de argilominerais após 850 horas de exposição à névoa salina.

Amostra	Média (mm)	Deslocamento (mm)	
		Mínimo	Máximo
TH/0	0,89	0	1,74
TH/4/MICA	0,81	0	1,67
TH/2/MMT 30B	0,77	0	2,74

Não foram observados bolhas ou pontos de corrosão na superfície de nenhuma das amostras, evidenciando a eficácia do efeito barreira fornecido pelas tintas. Piazza *et al.* (2012) relataram um aumento do efeito de barreira com a adição de MMT para um revestimento de pó à base de poliéster. Choudalakis & Gotsis (2009) atribuiu esse efeito ao aumento da dificuldade de difusão (tortuosidade) de líquidos ou gases de moléculas ao longo do filme de polímero devido à estrutura predominantemente esfoliada do nanocompósito. Percebe-se ainda que os maiores valores de deslocamento foram verificados para as amostras com incorporação de MMT 30B. Isso corrobora com os resultados dos ensaios mecânicos (flexibilidade e impacto) em que se identificou que as tintas com incorporação de MMT 30B apresentaram propriedades inferiores às tintas com adição de mica muscovita.

5.2.9 Espectroscopia de impedância eletroquímica

A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) é um dos métodos utilizados para avaliar propriedades protetoras dos revestimentos orgânicos. Este método possibilita monitorar a degradação da tinta quando esta é exposta a um ambiente agressivo.

As amostras das tintas em pó híbridas com adição de mica muscovita e MMT 30B foram analisadas em diferentes tempos de imersão (30, 45 e 50 dias) em uma solução de 3,5% de NaCl. Os diagramas de Bode ($\log |Z|$) estão apresentados na Figura 30.

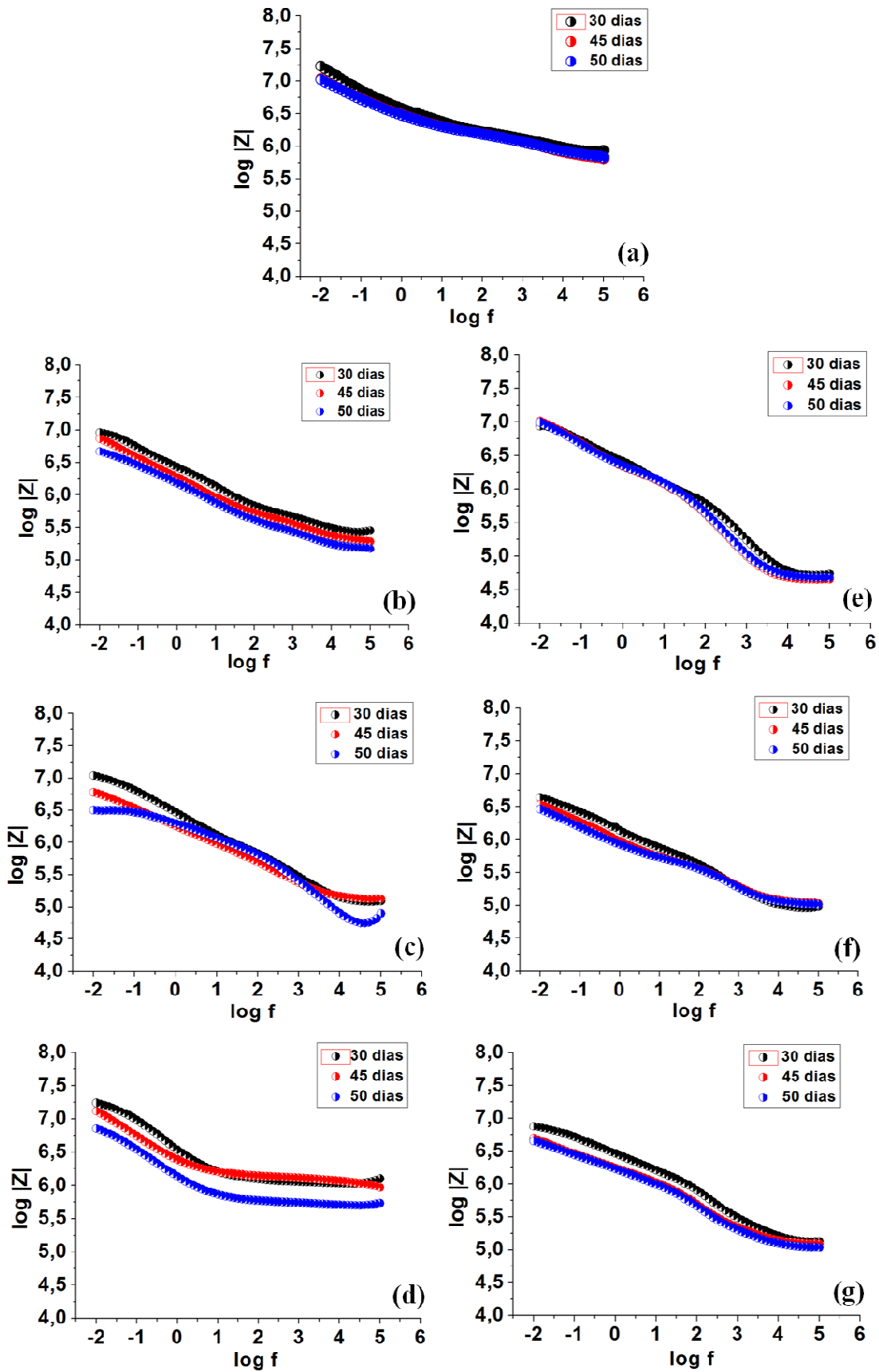


Figura 30. Diagramas de Bode ($\log Z$) das amostras de tinta em pó híbrida (a) TH/0, (b) TH/2/MICA, (c) TH/4/MICA, (d) TH/6/MICA, (e) TH/2/MMT 30B, (f) TH/4/MMT 30B e (g) TH/6/MMT 30B.

Pelos resultados obtidos, observa-se que em 30 dias de imersão, a amostra sem argilomineral (TH/0) e a amostra TH/6/MICA apresentaram os maiores valores de impedância (em torno de 7,3) em relação aos outros sistemas estudados.

Para a tinta TH/0, este resultado confirma que a tinta híbrida apresenta uma excelente resistência à corrosão, o que já era esperado, devido ao elevado grau de reticulação proporcionado pela tinta híbrida. A tinta poliéster ao reagir com ácido epóxi obtém uma maior reticulação no processo de cura devido à esterificação dos grupos hidroxila. A reação de esterificação entre os grupos hidroxila e glicídila ocorre de forma efetiva melhorando a reticulação do filme. Além disso, pesquisadores confirmam tais valores para essa tinta e atribui tal resultado possivelmente ao aumento da tortuosidade ocasionada pela presença dos silicatos lamelares dispersos na matriz polimérica, o que dificulta a difusão de moléculas de gases e líquidos (HANG, 2007).

O maior valor de impedância eletroquímica para a tinta TH/6/MICA pode ser atribuído ao fato de a mica apresentar uma melhor resistência química quando comparada a MMT 30B. Isso também justifica os piores resultados para a amostra TH/4/MMT 30B para os mesmos 30 dias de imersão. Com o aumento do teor de mica muscovita incorporada nas tintas, observaram-se melhores resultados de resistência à corrosão em relação às outras tintas obtidas, ainda que de forma pouco significativa. Este comportamento indica que um aumento da concentração de mica muscovita melhora as propriedades de barreira que podem estar associados à boa dispersão do argilomineral na matriz polimérica.

Em 45 e 50 dias de imersão observa-se que todos os sistemas estudados, com exceção da TH/2/MMT 30B, apresentaram valores menores de impedância com aumento da exposição da amostra ao eletrólito devido ao início do processo corrosivo, ocasionado pela absorção de água e penetração dos íons Cl^- . Essa redução pode ainda estar associada ao aumento da taxa de corrosão ocasionada pela presença de novos poros e outras falhas existentes na tinta (BEHZADNASAB *et al.* 2011).










O fato da amostra TH/2/MMT 30B em 45 e 50 dias de imersão não apresentar uma redução nos valores de impedância pode estar associado a melhor dispersão do argilomineral na matriz polimérica nessa proporção. Tal afirmação corrobora com o ensaio de flexibilidade que demonstrou que a tinta TH/2/MMT 30B apresentou melhores resultados quando comparados a TH/4/MMT 30B e TH/6/MMT 30B (vide Figura 22).

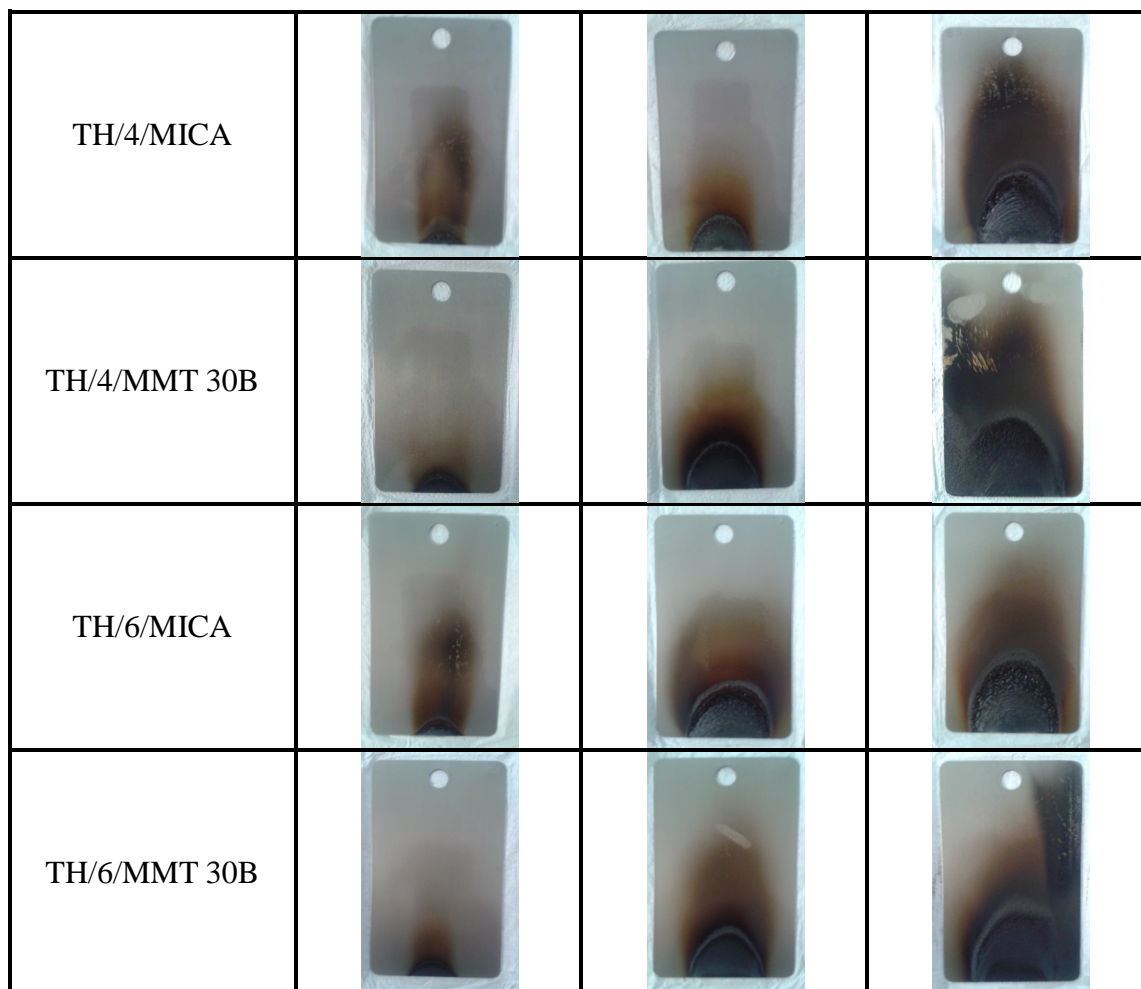
A tinta sem adição de argilominerais e todas as outras tintas com incorporação de mica muscovita apresentaram valores maiores de impedância eletroquímica em relação às tintas com incorporação de MMT 30B nos primeiros dias de imersão. Contudo, os valores de impedância para essas tintas decrescem de forma mais acentuada em relação às tintas com MMT 30B, denotando que esses sistemas não resistem a longos períodos de imersão. Isso pode estar relacionado ao fato de que a mica muscovita apresenta apenas uma interação física enquanto que a MMT 30B é constituída de ligações de Van der Waals que são responsáveis pela união dos grupos hidroxilas com as partículas do argilomineral.

5.2.10 Ensaio de inflamabilidade

Os resultados do ensaio de inflamabilidade estão resumidos no Quadro 1 com diferentes tempos de queima.

Quadro 1. Resultados dos ensaios de inflamabilidade das tintas híbridas realizados em três painéis pintadas em três tempos (20 s, 40 s e 60 s).

Tinta Híbrida	20 s	40 s	60 s
TH/0			
TH/2/MICA			
TH/2/MMT 30B			



Com base no Quadro 1, percebe-se que as tintas que estiveram expostas a um tempo de combustão de 20s não apresentaram alterações visuais significativas no filme de tinta.

A propriedade de retardamento de chama no tempo de combustão de 40s na tinta TH/4/MICA demonstrou que esta possui maior estabilidade térmica quando comparada com as demais formulações e com a TH/0. Tal resultado comprova o efeito da mica muscovita como retardante de chama.

O comportamento ignífugo observado pela adição de diferentes teores de mica muscovita pode ser explicado pela possibilidade do argilomineral 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).

Wang *et al.* (2006), comenta o fato de a camada de carvão formada a partir da interação das resinas epóxi/poliéster com as partículas inorgânicas (nano-SiO₂) bem distribuídas no polímero atua como uma barreira eficaz e pode melhorar a estabilidade térmica na resistência a chama. Quanto maior o tempo de resistência à chama, melhor as características ignífugas das tintas híbridas.

As tintas com incorporação de MMT 30B mostraram menor capacidade de evitar a propagação da chama quando comparados com as tintas com adição de mica muscovita e seus resultados se aproximaram bastante à tinta TH/0. De acordo com Panchatapa *et al.* (2005), dependendo do 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 com adição de mica não foram observados gotejamento ou surgimento de chama independente do tempo de exposição à chama. No entanto, houve o surgimento de chamas (combustão) nas tintas TH/0 e TH/2/MMT 30B no tempo de 40 s. Para o tempo de 60 s, houve o aparecimento de chama para a TH/0 e para todas as tintas com MMT 30B.

As Figuras 31-33 apresentam a variação de massa das amostras submetidas ao ensaio de chama.

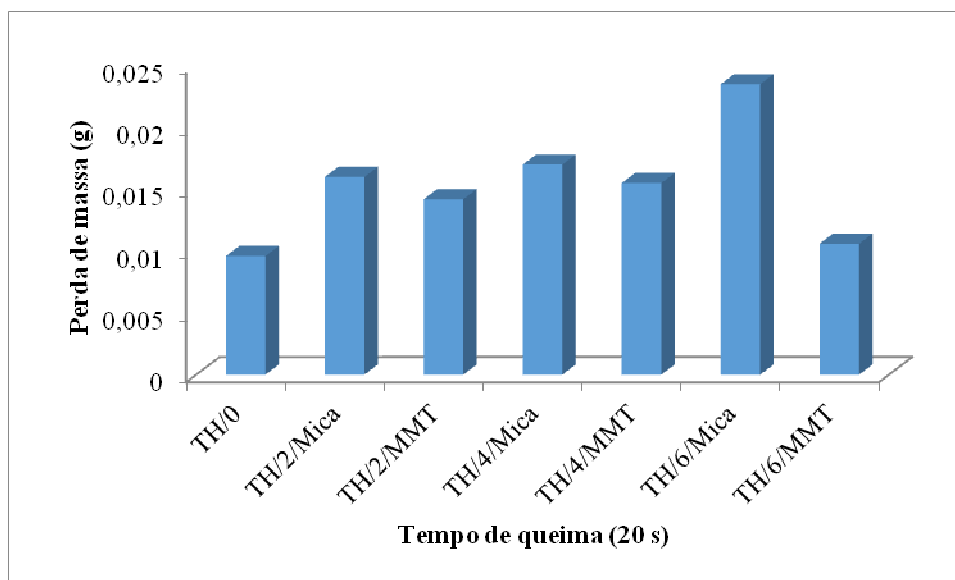


Figura 31. Resultados da perda de massa com o tempo de queima de 20 segundos.

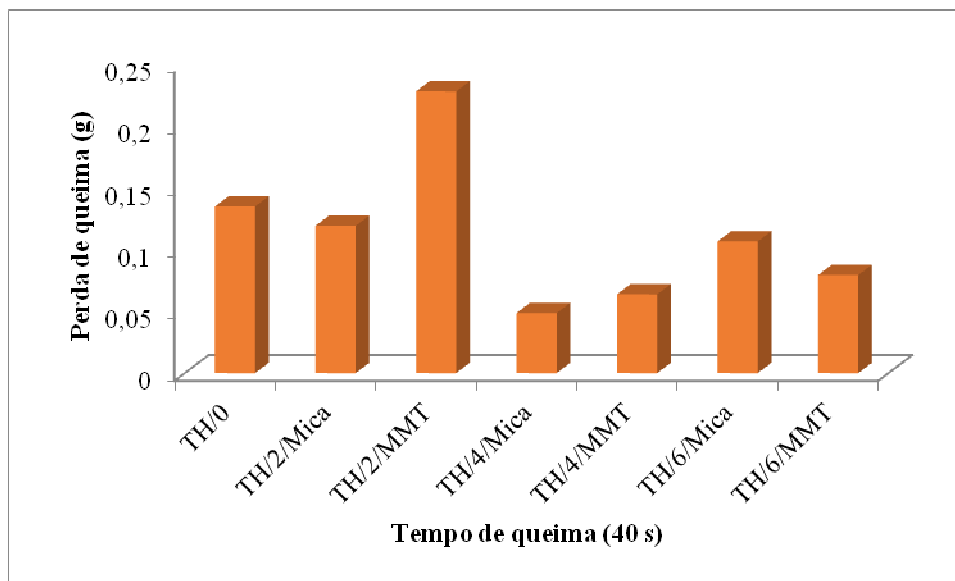


Figura 32. Resultados da perda de massa com o tempo de queima de 40 segundos.

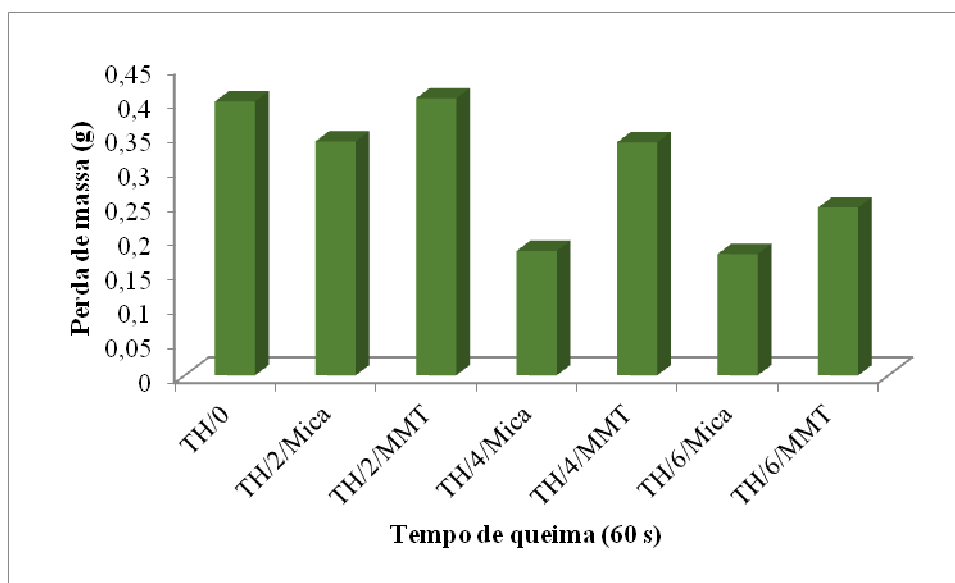


Figura 33. Resultados da perda de massa com o tempo de queima de 60 segundos.

Observa-se que todas as tintas apresentaram maior perda de massa com o aumento do tempo de exposição à chama, devido à carbonização (queima) da matéria orgânica. A tinta TH/2/MMT 30B nos tempos 40 s e 60 s foi a que apresentou maior perda de massa. Isso indica que o modificador orgânico do argilomineral 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.

6. CONCLUSÕES

O objetivo desse estudo foi avaliar a influência da incorporação de dois argilominerais separadamente (mica muscovita e MMT 30B) nas propriedades térmicas, mecânicas e químicas de uma tinta híbrida, tendo como variáveis os teores dos argilominerais de 2, 4 e 6 % (m/m). Os resultados obtidos permitem concluir que:

- todos os sistemas obtidos apresentaram decréscimo da temperatura de transição vítrea. Além disso, as tintas com incorporação de MMT apresentaram um aumento da temperatura de reticulação variando com o teor de MMT 30B sendo a TH/6/MMT 30B a que apresentou o maior aumento (cerca de 15°C);

- através da análise de MEV-FEG realizadas nas tintas em pó foi possível identificar que a mica muscovita possui uma estrutura lamelar compostas de placas paralelas sobrepostas ao passo que a MMT 30B apresenta aglomerados irregulares que consistem em folhas relativamente planas;

- os painéis de aço carbono com a aplicação das tintas com incorporação de argilominerais apresentaram uma diminuição do brilho, sendo este efeito mais pronunciado para as amostras TH/6/MICA e TH/6/MMT 30B;

- devido à presença dos argilominerais nas tintas, estes apresentaram maior dureza a lápis que a TH/0, sendo este efeito mais evidente para o sistema TH/4/MMT 30B;

- observou-se que quando as tintas híbridas foram submetidas a uma deformação lenta (aderência e flexibilidade) a incorporação do argilomineral não interferiu no desempenho das tintas. Contudo, ao ser aplicada uma força instantânea, as tintas contendo os argilominerais apresentaram deslocamento do filme, principalmente as tintas com adição de MMT 30B. Assim pode-se considerar que há a necessidade de um tempo para o polímero e o argilomineral se ajustarem à deformação mecânica de modo que o filme não sofra ruptura;

- o ensaio de névoa salina evidenciou que todas as amostras apresentaram elevada proteção à corrosão. Não foram observados bolhas ou pontos de corrosão na superfície de nenhuma das amostras. Contudo, após o ensaio de NS a amostra TH/2/MMT 30B foi a que apresentou maior deslocamento (2,74 mm) no ensaio de migração subcutânea;

- através do ensaio de impedância observou-se que as amostras contendo mica muscovita apresentaram maiores valores de impedância quando comparados às tintas

com MMT no ensaio de impedância eletroquímica. Isso comprova que a mica possui uma resistência química superior à MMT 30B.

- a adição de mica muscovita no teor de 4% (m/m) na formulação de tinta em pó híbrida proporcionou melhores resultados de retardamento à queima da tinta quando aplicado em painéis de aço carbono. Além disso, todas as tintas com adição de mica muscovita não apresentaram gotejamento e nem surgimento de chama independente do tempo de exposição testados. Em contrapartida, houve o surgimento de chama para a tinta sem adição de argilominerais e para todas as amostras com incorporação de MMT 30B.

Entre os dois argilominerais testados, a adição de mica muscovita apresentou resultados mais promissores em relação à adição de MMT 30B.

De todas as concentrações de mica muscovita utilizadas, a concentração de 4% foi a que mostrou melhores resultados, com exceção do ensaio de impedância eletroquímica, onde a tinta com 6% de mica apresentou maior resistência em solução salina.

Não foi observado um expressivo aumento de resistência em relação às propriedades estudadas com a adição de mica muscovita e MMT 30B nas concentrações testadas.

Porém, os resultados do teste de chama apontam que a adição de mica muscovita aumenta a resistência à inflamabilidade e não se observou gotejamento e nem surgimento de chama.

Desta forma, a tinta com adição de mica muscovita poderá ter aplicação prática em superfícies metálicas expostas a temperaturas elevadas.

7. REFERÊNCIAS

AKBARI, B.; BAGHERI, R. Deformation mechanism of epoxy/clay nanocomposite. **European Polymer Journal**, v.43, p.782-788, 2007.

AKELAH, A. **Nanocomposites of grafted polymers onto layered silicates**. Plenum Press. Nova York, p. 625-644, 1995.

ARAÚJO, E. M.; KOJUCH, L. R.; BARBOSA, R.; NÓBREGA, K. C.; DE MELLO, T. J. A. Influência das Condições de Processamento em Nanocompósitos de PE/Argila Organofílica. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v.3.3, p.20-28, 2008.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

BEHZADNASAB, M. MIRABEDINI, S. M.; KABIRI, K. JAMALI, S. Corrosion performance of epoxy coatings containing silane treated ZrO₂ nanoparticles on mild steel in 3,5% NaCl solution. **Corrosion Science**, v. 53, p. 89-98, 2011.

BHARADWAJ, R. K., MEHRABI, A. R., HAMILTON, C., TRUJILO, C., MURGA, M., FAN, R. Structure property relationships in cross-linked polyester–clay nanocomposites. **Polymers**, v. 43, p. 3699–3705, 2002.

BARLETTA, M.; VESCO, S.; TROVALUSCI, F. Effect of the substrate and Interface on Micro-Scratch Deformation of Epoxy-Polyester Powder Coatings. **Progress in Organic Coatings**, v. 74, n° 4, p. 712-718, 2012.

BORDES, P. POLLET, E.; AVÉROUS, L. Nano-biocomposites: Biodegradable polyester/nanoclay systems. **Polymer Science**, v. 34, p. 15-155, 2009.

CALLISTER, Jr. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. 5° Ed., Rio de Janeiro, LTC, 2002.

CAMARGO, M. **Resinas poliésteres Carboxifuncionais para tinta em pó: Caracterização e estudo cinético da reação de cura**. 2002. 83f. Tese (Doutorado em Engenharia) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2002.

CANAUD, C. **Dossiê técnico – Fabricação de tintas**. 2007.

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

CARDELLI, A., RUGGERI, G., CALDERISI, M., LEDNEY, 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**, 97, 2536-2544, 2012.

CHEN, C.; KHOBAID, M.; CURLISS, D. Epoxy layered-silicate nanocomposites. **Progress in Organic Coatings**, v.47, p.376-383, 2003.

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. C.; YANG, T. H.; KO, C. 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.

DAI, C. -F.; LI, P. -R.; YEH, J. -M. Comparative studies for the effect of intercalating agent on the physical properties of epoxy resin-clay based nanocomposite materials. **European Polymer Journal**, v.44, p.2439-2447, 2008.

DATIQUIM PRODUTOS QUÍMICOS LTDA. Catálogo Técnico de Produto. Produto: Benzoina. São Paulo, 2005. (Publicado em pdf).

DE PAOLI, M.A. **Degradação e estabilização de Polímeros**. São Paulo: Artliber Editora, 2008.

DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG (DIN). **DIN4102-B2**. Reaction to fire tests – Ignability of building products subjected to direct impingement of flame. 1998.

DONG, Y.; CHAUDHARY, D.; PLOUMIS, C.; LAU, K. T. Correlation of mechanical performance and morphological structures of epoxy micro/nanoparticulate composites. **Composites: Part A**, v. 42, p. 1483-1492, 2011.

EL-WAHABA, H.A.; EL-FATTAHB, M.A.; GABRC, M. Y. Preparation and Characterization of Flame Retardant Solvent Base and Emulsion Paints. **Progress in Organic Coatings**, v. 69, p. 272–277, 2010.

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, 2004.

ESTRON CHEMICAL, INC. Material Safety Data Sheet. Produto: Resiflow™ PV-60. Publicado em pdf. 2015.

FAZANO, C. A. T. V. **Tintas: Métodos de controle de pinturas e superfícies**. HEMUS, 1ª ed., São Paulo, 1987, p. 81-99.

FAZENDA, J. M. R. **Tintas: Ciência e Tecnologia**. 4. Ed. São Paulo: Edgard Blücher, 2009, 1124 p.

FU, J.; KRANTZ, M.; ZHANG, H.; ZHU, J.; KUO, H.; WANG, Y. M.; LIS, K. Investigation of the recyclability of powder coatings. **Powder Technology**, v. 211, p. 38-45, 2011.

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

GARCÍA, S. J.; SERRA, A.; SUAY, J. New Powder Coatings With Low Curing Temperature and Enhanced Mechanical Properties Obtained From DGEBA Epoxy Resins and Meldrum Acid Using Erbium Triflate as Curing Agent. **Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry**, v.45, p.2316-2327, 2007.

GARDELLE, B.; DUQUESNE, S.; VANDEREECKEN, P. BELLAYER, S.; BOURBIGOT, S. Resistance to fire of intumescent silicone based coating: The role of organoclay. **Progress in Organic Coating**. v. 76, p. 1633-1641, 2013.

GENTIL, V.. **Corrosão**. 6. Ed. Rio de Janeiro: LTC, 2011, 360 p.

GREESH, N.; HARTMANN, P. C.; SANDERSON, R. D. Adsorption of 2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid (AMPS) and related compounds onto montmorillonite clay. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 319, p. 2-11, 2008.

GU, A.; LIANG, G. Thermal degradation behaviour and kinetic analysis of epoxy/montmorillonite nanocomposites. **Polymer Degradation and Stability**, v.80, p.383-391, 2003.

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

HANU, L. G.; SIMON, G. P.; CHENG, Y. B. Thermal stability and flammability of silicone polymer composites. **Polymer Degradation and Stability**, v. 91, p. 1373-1379, 2006.

- HARE, C. **Protective Coatings**. Technology Publishing Company: Pittsburgh, 1994.
- HSIEH, S.; CHAO, W.-J.; LIN, P.-Y.; HSIEH, C.-W. Influence of Molecular Packing on the Corrosion Inhibition Properties of Self-Assembled Octadecyltrichlorosilane Monolayers on Silicon. **Corrosion Science**, v. 80, p. 427-433, 2014.
- HU, R. G.; ZHANG, S.; BU, J. F.; LIN, C. J.; SONG, G. L. Recent progress in corrosion protection of magnesium alloys by organic coatings. **Progress in Organic Coatings**, v. 73, p. 129-141, 2012.
- HULL, T. R.; WITKOWSKI, A.; HOLLINGBERY, L.; Fire retardant action of mineral fillers. **Polymer Degradation and Stability**. V. 96, p. 1462-1469, 2011.
- HUSSAIN, F.; CHEN, J.; HOJJATI, M. Epoxy-silicate nanocomposites: Cure monitoring and characterization. **Materials Science and Engineering A**, v.445-446, p.467-476, 2007.
- JARNSTRON, J.; IHALAINEN, P.; BACKFOLK, K.; PELTONEN, J. Roughness of pigment coatings and its influence on gloss. **Applied Surface Science**, v. 254, p. 5741-5749, 2008.
- KALENDAA, P.; KALEDOVÁ, A.; STENGL, V.; ANTOS, P.; SUBRT, J.; KVÁČA, Z.; BAKARDJIEVA, S. Properties of Surfa-treated Mica in Anticorrosive Coatings. **Progress in Organic Coatings**, v. 49, p. 137-145, 2004.
- 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 on overviem of flame retardany. **Progress in Polymer Science**, v. 35, p. 902-958, 2010.
- KIM, J.K., MAI, Y.W. **Engineered Interfaces in Fiber Reinforced Composites**, 1^o ed., Amsterdã, 1998.
- KIM, S. WILKIE, C.A. Transparent and flame retardant PMMA nanocomposites. **Polymers for advanced technologies**, 19, 496-506, 2008.
- KUKACKOVA, H.; VRAŠTILOVÁ, A.; KALEDOVA, A. Non-Toxic Anticorrosive Pigments Intended for Applications in High-Solids and Waterborne Paints. **Physics Procedia**, v. 44, p. 238-246, 2013.
- LAKSHMI, M. S.; NARMADHA, B.; REDDY, B. S. R. Enhanced thermal stability and structural characteristics of different MMT-Clay/epoxy-nanocomposite materials. **Polymer Degradation and Stability**, v.93, p.201-213, 2008.
- LAKSHMI, R. V.; YOGANANDAN, G.; MOHAN, A. V. N.; BASU, B. J. Effect of Surface Pre-Treatment by Silanization on Corrosion Protection of AA2024-T3 Alloy by Sol-Gel Nanocomposite Coatings. **Surface and Coatings Technology**, v. 240, p. 353-360, 2014.

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

LE, S., SUN, K., ZHANG, N., SHAO, Y., AN, M., FU, Q., ZHU, X. Comparison of infiltrated ceramic fiber paper and mica base compressive seals for planar solid oxide fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 168, p. 447-452, 2007.

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

MANSOORI, Y.; AKHTARPARAST, A.; ZAMANLOO, M. R.; IMANZADEH, G.; MASOOLEH, T. M. Polymer-montmorillonite nanocomposites: Chemical grafting of polyvinyl acetate onto Cloisite 20A. **Polymer Composites**, v. 46, p. 1844-1853, 2011.

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.

MARIZ, I. F. A.; MILLICHAMP, I. S.; CAL, J. C.; LEIZA, J. R. High Performance Water-Borne Paints with High Volume Solids Based on Bimodal Latexes. **Progress in Organic Coatings**, v. 68, n° 3, p. 225-233, 2010.

MARTINS, V. F. D. **Estudo e otimização de tintas em pó para aplicação em superfícies difíceis**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade do Porto (FEUP), 2009.

MAUL, P. L. **Plastics Nanocomposites: The concept goes commercial**. Nanocor Technical Paper, 1999.

MERINSKA, D. VACULIK, J. KALEDOVA, A. KRISTKOVA, M. SIMONIK, J. Properties of polypropylene nanocompósito prepared by different way of compounding. **ANTEC Conference Proceedings**, p. 2744-2750, 2003.

MIRABEDINI, S. M.; KIAMANESH, A. The effect of micro and nano-sized particles on mechanical and adhesion properties of clear polyester powder coating. **Progress in Organic Coatings**, v. 76, p. 1625-1632, 2013.

MIRANDA, S. C. F. **Desenvolvimento e caracterização de tintas em pó com resistência à água**. Porto, 2010. 74 p. Dissertação – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da FEUP.

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

MOATE, B. D., THORNE, P. D. Interpreting acoustic backscatter from suspended sediments of different and mixed mineralogical composition. **Continental Shelf Research**, v. 46, p. 67-82, 2012.

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.

NAM, N. D.; SOMERS, A.; MATHESH, M.; SETER, M.; HINTON, B.; FORSYTH, M.; TAN, M. Y. J.. The Behaviour of Praseodymium 4-Hydroxycinnamate as an Inhibitor for Carbon Dioxide Corrosion and Oxygen Corrosion of Steel in NaCl Solution. **Corrosion Science**, v. 80, p. 128-138, 2014.

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

NUNES, L. P.; LOBO, A. C. **Pintura industrial na proteção anticorrosiva**. 1. Ed. Rio de Janeiro: LTC, 1990.

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

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.

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-based powder coating. **Materials Science and Engineering A**, v. 528, p. 6769-6775, 2011.

PIAZZA, D., SILVEIRA, D. S., LORANDI, N. P., BIRRIEL, E. J., SCIENZA, L. C., ZATTERA, A. J. Polyester-based powder coatings with montmorillonite nanoparticles applied on carbon steel. **Progress in Organic Coatings**. v. 73, p. 42-46. 2012.

PIZZATTO, L.; LIZOT, A.; FIORIO, R.; AMORIN, C. L.; MACHADO, G.; GIOVANELA, M.; ZATTERA, A. J.; CRESPO, J. S. Synthesis and characterization of thermoplastic polyurethane/nanoclay composites. **Materials Science and Engineering C**, v.29, p.474-478, 2009.

PLANTZ, P. E. **Powder coatings and particle size measurement**. Microtrac, Inc. 2004.

PUKÁNSZKY, B. Interfaces and interphases in multicomponent materials: past, present, future. **Europe 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 nanocomposite. **Polymer**, v. 47, p. 922-930, 2006.

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.

ROUW, A.C. Model epoxy powder coatings and their adhesion to steel. **Progress in Organic Coatings**, v. 34, p. 181-192, 1998.

SCOPUS. Disponível em:<<http://www.scopus.com/home.uri>>. Acesso em: 01 de abril de 2016.

SHI, X.; NGUYEN, T. A.; SUO, Z.; LIU, Y.; AVCI, R. Effect of nanoparticles on the anticorrosion and mechanical properties of epoxy coating. **Surface & Coatings Technology**, v.204, p.237-245, 2009.

SILVA, A. R.; VERONEZI, A. M.; MANTOVANI, R. A.; ZOREL, H. E.; RIBEIRO, C. A.; CRESPI, M. S. Identificação e quantificação de resinas, cargas e pigmentos em tintas látex branca. **Revista Eclética Química**. v. 25, 2000.

SINGH, B. P.; JENA, B. K.; BHATTACHARJEE, S.; BESRA, L. Development of Oxidation and Corrosion Resistance Hydrophobic Graphene Oxide-Polymer Composite Coating on Copper. **Surface & Coatings Technology**, v. 232, p. 475-481, 2013.

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

SIRELLI, L. **Compósitos de Poli(Tereftalato de Etileno) e Mica Muscovita: Preparação, Caracterização e Propriedades**. 2008. 131f. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Polímeros). Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, 2008.

SITIVESP; ABRAFATI; ABITIM; FIESP; CETESB, **Guia Técnico Ambiental Tintas e Vernizes – Séria P+L**, São Paulo, 2008, 70p.

SUN, L.; BOO, W. -J.; CLEARFIELD, A.; SUE, H. -J.; PHAM, H. Q. Barrier properties of model epoxy nanocomposites. **Journal of Membrane Science**, v.318, p.129-136, 2008.

TOMIC, M. D.; DUNJIC, B.; LIKIC, V. BAJAT, J.; ROGAN, J.; DJONLAGIC, J. The use of nanoclay in preparation of epoxy anticorrosive coatings. **Progress in Organic Coatings**, v. 77, p. 518-527, 2014.

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 diferente organoclays. **Progress in Organic Coatings**, v. 76, p. 1046-1056, 2013.

WANG,Z.;HAN,E.;KE,W.; Effect of acrylic polymer and nanocomposite with nano-SiO₂ on thermal degradation and fire resistance of APP-DPER-MEL coating. **Polymer Degradation and Stability**, v.91, p.1937-1947, 2006.

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.

WASCHBURGER, M. R. **Compósito de Propileno com Nanocarga**. 2006. 90f. Dissertação (Mestrado em Engenharia). Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2006.

WEISS, K. D. Paint and coatings: a mature industry in transition. **Progress in Polymer Science**, v. 22, p. 203-245, 1997.

WICKS JR., Z. W.; JONES, F. N.; PAPPAS, S. P. WICKS, D. A. **Organic Coatings**, John Wiley: Hoboken, 2007.

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.

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.

ZHU, J; UHL, F. M.; MORGAN, A. B.; WILKIE, C. A. Studies on the mechanism by which the formation of nanocompósitos enhances thermal stability. **Chemistry of materias**, v. 13, p. 4649-4654, 2001.