

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS,
METALÚRGICA E DE MATERIAIS

PPGE3M

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE TINTAS EM PÓ BASE
RESINA EPÓXI CONTENDO MONTMORILONITAS MODIFICADAS
COM CÉRIO**

DIEGO PIAZZA

Tese para a obtenção do título de Doutor em Engenharia

Porto Alegre – RS

2016

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

ESCOLA DE ENGENHARIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS,

METALÚRGICA E DE MATERIAIS

PPGE3M

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE TINTAS EM PÓ BASE
RESINA EPÓXI CONTENDO MONTMORILONITAS MODIFICADAS
COM CÉRIO**

Diego Piazza

Trabalho realizado no Departamento de Materiais da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M em colaboração com o Laboratório de Polímeros da Universidade de Caxias do Sul, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia.

Área de Concentração: Ciência dos Materiais

Porto Alegre – RS

2016

ii

Esta tese foi analisada e julgada adequada para a obtenção do Título de Doutor em Engenharia, área de concentração de Ciência dos Materiais, e aprovada em sua forma final pelos Orientadores e pela Banca Examinadora designada pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais.

Orientadores:

Prof. Dr. Carlos Arthur Ferreira – UFRGS – Orientador

Prof. Dr. Ademir José Zattera – UCS – Co-orientador

Banca Examinadora:

Dra. Lisete Cristine Scienza – UFRGS

Dra. Ester Schmidt Rieder – ULBRA

Dra. Alessandra Fiorini Baldissera – PUC

Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann
Coordenador do PPGE3M

Porto Alegre – RS, 22 de julho de 2016.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Reitor: Carlos Alexandre Netto

Vice-Reitor: Rui Vicente Oppermann

ESCOLA DE ENGENHARIA

Diretor: Luiz Carlos Pinto da Silva Filho

Vice-Diretora: Carla Schwengber ten Caten

PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS,
METALÚRGICA E DE MATERIAIS:

Coordenador: Carlos Pérez Bergmann

Ficha catalográfica.

Piazza, Diego

Obtenção e caracterização de tintas em pó base resina epóxi contendo montmorilonitas modificadas com cério / Diego Piazza. – 2016.
200 f.; 30 cm

Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Escola de Engenharia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Porto Alegre, RS, Brasil, 2016.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Arthur Ferreira

1. Cério. 2. Epóxi. 3. Montmorilonita. 4. Nanocompósito. 5. Tinta em pó. I. Piazza, Diego. II. Universidade Federal do rio Grande do Sul. Escola de Engenharia. III Obtenção e caracterização de tintas em pó base resina epóxi contendo montmorilonitas modificadas com cério

EPÍGRAFE

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

Autor desconhecido

DEDICATÓRIA

Dedico esta tese aos meus pais, Nelson e Nilza,
pelo amor incondicional, incentivo e dedicação à
educação de seus filhos.

A minha noiva Daniella, pelo amor, cumplicidade,
apoio, companheirismo e paciência durante esta
caminhada.

As minhas irmãs, Daniela e Daiane, pelo carinho,
incentivo e por sempre estarem ao meu lado.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, pelo dom da vida, pelo seu amor infinito, e por ter iluminado meu caminho durante esta caminhada.

A minha “Nona Margarida” *in memoriam*, a tua presença em minha vida é constante. Obrigado pelo exemplo de humildade e alegria de viver, sem jamais julgar ou questionar as dificuldades, mas sim agradecer pelas oportunidades.

Aos meus pais, Nelson e Nilza, por sua capacidade de acreditar e investir em mim, por todo amor, carinho, incentivo, através do exemplo de dedicação e fonte de inspiração para seguir em frente superando os desafios da vida.

A minha noiva Daniella, pessoa com quem amo partilhar a vida. Obrigado pelo teu amor, o carinho, o incentivo, a compreensão, a paciência, e por sua capacidade de me trazer paz na correria de cada dia.

As minhas irmãs Daiane e Daniela pelo apoio quando decidi ingressar neste caminho, e pelo amor de vocês.

Ao professor Dr. Carlos Arthur Ferreira pela orientação e ensinamentos durante a realização deste trabalho.

Ao professor Dr. Ademir José Zattera pela co-orientação, ensinamentos, e confiança durante a realização deste trabalho.

Ao bolsista Assis Reinaldo Dariva Beux e a bolsista Isabel Maino, por toda a colaboração prestada na realização deste trabalho.

A Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) e ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais (PPGE3M) pela oportunidade de execução deste trabalho.

A Universidade de Caxias do Sul (UCS) pelo incentivo e auxílio na realização dos ensaios.

As colegas e amigas Profa. Dra. Lisete Cristine Scienza, Profa. Dra. Rosmary Nichele Brandalise, Dra. Ana Maria Coulon Grisa, e Dra. Laura Berasain Gonella, pela amizade, conversas, risadas, conselhos, e incentivo.

Aos professores do PPGE3M-UFRGS e do Grupo de Polímeros da UCS por compartilharem seus conhecimentos, auxiliando no meu crescimento e qualificação pessoal.

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

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

As técnicas do Laboratório de Corrosão e Proteção Superficial da UCS, Sílvia Soares e Taís Pertile.

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

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

SUMÁRIO

SUMÁRIO.....	viii
RESUMO.....	xxii
ABSTRACT	xxiii
1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1. ASPECTOS GERAIS.....	1
1.2. OBJETIVOS.....	4
1.2.1. <i>Objetivo Geral</i>	4
1.2.2. <i>Objetivos Específicos</i>	4
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
2.1. NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS	5
2.1.1. <i>Métodos de obtenção dos nanocompósitos</i>	10
2.1.2. <i>Morfologia dos nanocompósitos</i>	11
2.2. CÉRIO	13
2.3. MONTMORILONITA.....	19
2.3.1. <i>Modificação das argilas</i>	22
2.3.2. <i>Modificação das argilas com cério</i>	24
2.4. TINTA EM PÓ.....	25
2.4.1. <i>Tinta em pó base epóxi</i>	27
2.4.2. <i>Composição básica das tintas em pó base epóxi</i>	30
2.5. REVESTIMENTOS ORGÂNICOS NANOESTRUTURADOS	32
2.6. RELEVÂNCIA E INOVAÇÃO PROPOSTA	38
3. MATERIAIS E MÉTODOS	39
3.1. MATERIAIS	39
3.1.1. <i>Modificação química das argilas</i>	39

3.1.1.1. Argilas.....	39
3.1.1.2. Reagentes	41
3.1.2. <i>Obtenção da tinta em pó - constituintes</i>	41
3.1.2.1. Resina epóxi	41
3.1.2.2. Agente de cura.....	41
3.1.2.3. Aditivos	42
3.1.2.4. Argilas modificadas.....	43
3.1.3. <i>Substrato metálico</i>	43
3.2. MÉTODOS.....	44
3.2.1. <i>Modificação química das argilas</i>	44
3.2.2. <i>Obtenção da tinta em pó base epóxi</i>	46
3.2.2.1. Identificação das amostras.....	48
3.2.2.2. Processamento da tinta	48
3.2.2.3. Moagem e peneiramento da tinta.....	50
3.2.3. <i>Preparação dos substratos metálicos para aplicação da tinta em pó</i>	51
3.2.4. <i>Aplicação e cura da tinta em pó sobre o substrato metálico</i>	52
3.2.5. <i>Caracterização das argilas modificadas, da tinta em pó base epóxi e dos revestimentos</i>	54
3.2.5.1. Análise morfológica por microscopia eletrônica de varredura e análise elementar por espectroscopia de raios-X por dispersão de energia.....	55
3.2.5.2. Análise química por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier	55
3.2.5.3. Análise estrutural por difração de raios-X.....	56
3.2.5.4. Análise térmica por termogravimetria	56
3.2.5.5. Análise térmica por calorimetria exploratória diferencial.....	57
3.2.5.6. Análise granulométrica.....	57
3.2.5.7. Microscopia eletrônica de transmissão.....	58
3.2.5.8. Tempo de gel.....	58

3.2.5.9. Análises de cura	58
3.2.5.10. Espessura média de camada dos revestimentos.....	59
3.2.5.11. Análise de brilho	60
3.2.5.12. Microscopia óptica.....	60
3.2.5.13. Análise de aderência	61
3.2.5.14. Análise de dureza à lápis.....	62
3.2.5.15. Resistência ao impacto	63
3.2.5.16. Análise de flexibilidade	63
3.2.5.17. Ângulo de contato.....	63
3.2.5.18. Exposição à névoa salina	64
3.2.5.19. Espectroscopia de impedância eletroquímica.....	65
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	67
4.1. ARGILAS MODIFICADAS	67
4.1.1. <i>Resultado da análise morfológica por microscopia eletrônica de varredura e análise elementar por espectroscopia de raios-X por dispersão de energia.....</i>	<i>67</i>
4.1.2. <i>Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier.....</i>	<i>73</i>
4.1.3. <i>Análise estrutural por difração de raios-X</i>	<i>82</i>
4.1.4. <i>Análise térmica por termogravimetria.....</i>	<i>86</i>
4.1.5. <i>Conclusão preliminar da modificação das argilas</i>	<i>91</i>
4.2. CARACTERIZAÇÃO DA TINTA EM PÓ BASE EPÓXI ANTES DA CURA...93	
4.2.1. <i>Análise granulométrica</i>	<i>93</i>
4.2.2. <i>Análise estrutural por difração de raios-X da tinta antes da cura</i>	<i>96</i>
4.2.3. <i>Análise térmica por termogravimetria da tinta</i>	<i>101</i>
4.2.4. <i>Análise térmica por calorimetria exploratória diferencial</i>	<i>107</i>
4.2.5. <i>Tempo de gel.....</i>	<i>110</i>
4.3. CARACTERIZAÇÃO DA TINTA EM PÓ BASE EPÓXI “CURADA”	112
4.3.1. <i>Análise morfológica por microscopia eletrônica de varredura da tinta “curada”</i>	<i>112</i>

4.3.2. <i>Microscopia eletrônica de transmissão da tinta “curada”</i>	117
4.3.3. <i>Análise estrutural por difração de raios-X da tinta “curada”</i>	120
4.4. REVESTIMENTO APLICADO SOBRE O SUBSTRATO METÁLICO	124
4.4.1. <i>Análise de cura por MEK</i>	124
4.4.2. <i>Espessura média de camada do revestimento</i>	125
4.4.3. <i>Brilho do revestimento</i>	126
4.4.4. <i>Microscopia óptica da superfície do revestimento</i>	127
4.4.5. <i>Análise de aderência do revestimento</i>	129
4.4.6. <i>Dureza a lápis do revestimento</i>	132
4.4.7. <i>Resistência ao impacto do revestimento</i>	134
4.4.8. <i>Análise de flexibilidade do revestimento</i>	138
4.4.9. <i>Ângulo de contato da superfície do revestimento</i>	140
4.4.10. <i>Exposição à névoa salina</i>	142
4.4.11. <i>Espectroscopia de impedância eletroquímica</i>	153
4.5. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	160
5. CONCLUSÕES.....	162
REFERÊNCIAS.....	165

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 – Representação esquemática de nanocompósitos poliméricos obtidos por intercalação no estado fundido (adaptado de PAUL e ROBESON, 2008).....	11
Figura 2 – Estruturas morfológicas dos nanocompósitos (DE PAIVA <i>et al.</i> , 2006).....	13
Figura 3 – Representação esquemática da estrutura cúbica de face centrada do tipo fluorita do óxido de cério (FERREIRA, 2011).....	14
Figura 4 – Estrutura da argila montmorilonita, composta por duas folhas tetraédricas de SiO ₄ , intercalada por uma folha central octaédrica de Al ₂ O ₃ (DE PAIVA <i>et al.</i> , 2006)...	20
Figura 5 – Modelo de uma estrutura esquemática da MMT-Ce (KAMADA <i>et al.</i> , 2012).....	25
Figura 6 – Grupo Epóxi ou Anel Oxirano (DE LANGE, 2004).....	27
Figura 7 – Reação de síntese de éter diglicidil de bisfenol-A (DGEBA) (FAZENDA <i>et al.</i> , 2009).....	28
Figura 8 – Reações de síntese da resina epóxi (FAZENDA <i>et al.</i> , 2009).	28
Figura 9 – Estrutura química típica das diciandiamidas não modificadas (FAZENDA <i>et al.</i> , 2009).....	31
Figura 10 - Estrutura química do modificador orgânico (sal de amônio quaternário) presente na OMMT-30B (SOUTHERN CLAY PRODUCTS, 2012b).....	40
Figura 11 - Estrutura química do modificador orgânico (sal de amônio quaternário) presente na OMMT-15A (SOUTHERN CLAY PRODUCTS, 2012c).....	40
Figura 12 - Fórmula estrutural do agente de cura 1-o-tolilbiguanida (THOMAS SWAN & CO. LTD., 2012).....	42
Figura 13 – Fluxograma das etapas da rota de modificação das argilas MMT-Na ⁺ , OMMT-15A e OMMT-30B com nitrato de cério IV e amônio.....	45
Figura 14 - Fluxograma das etapas de obtenção das tintas em pó contendo diferentes teores e tipo de argilas modifica com cério, e aplicação destas nos substratos metálicos	47
Figura 15 – Extrusora duplarrosca utilizada para obtenção das tintas em pó.....	49
Figura 16 – (a) Resfriamento e nivelamento manual e (b) fragmentação manual da tinta na forma de <i>chips</i>	50
Figura 17 - Processo de moagem dos <i>chips</i> das tintas em pó.	50

Figura 18 – Fluxograma representativo do processo de fosfatização em banho de fosfato de zinco pelo método de imersão.....	51
Figura 19 – Painéis de aço carbono fixados na cabine de pintura antes da aplicação da tinta.	52
Figura 20 – Processo de aplicação da tinta por pulverização eletrostática.....	53
Figura 21 – Aparência física dos painéis após a aplicação da tinta.....	53
Figura 22 - Ilustração do gabarito utilizado para as medidas de espessura dos filmes.	60
Figura 23 - Padrões de classificação dos resultados do teste de adesão, adaptado da norma ASTM D3359-09E2 (2009).....	61
Figura 24 – Sistema de fixação na câmara de névoa salina das chapas metálicas revestidas com as tintas em pó base epóxi contendo diferentes teores (2, 4 e 8 % (m/m)) de MMT-NaCe, OMMT-30BCe ou OMMT-15ACe.	65
Figura 25 – Modelo de célula eletroquímica, utilizada para realizar as medidas de impedância eletroquímica, com os três eletrodos: (a) eletrodo de trabalho (substrato metálico revestido com tinta); (b) eletrodo de referência (ECS); e (c) contra eletrodo (espiral de platina).....	66
Figura 26 - Micrografias obtidas por MEV das argilas (a) MMT-Na ⁺ , (b) MMT-NaCe, (c) OMMT-15A, (d) OMMT-15ACe, (e) OMMT-30B e (f) OMMT-30BCe.....	68
Figura 27 – Espectros de EDS das argilas (a) MMT-Na ⁺ e (b) MMT-NaCe, e (c) sobreposição dos espectros.....	69
Figura 28 – Espectros de EDS das argilas (a) OMMT-15A e (b) OMMT-15ACe, e (c) sobreposição dos espectros.....	71
Figura 29 – Espectros de EDS das argilas (a) OMMT-30B e (b) OMMT-30BCe, e (c) sobreposição dos espectros.....	72
Figura 30 - Espectro de FTIR das argilas MMT-Na ⁺ e MMT-NaCe	73
Figura 31 – Espectros de FTIR das argilas OMMT-15A e OMMT-15ACe	76
Figura 32 – Espectros de FTIR das argilas OMMT-30B e OMMT-30BCe	79
Figura 33 – Difractogramas de raios-X das argilas MMT-Na ⁺ e MMT-NaCe	82
Figura 34 – Difractogramas de raios-X das argilas OMMT-15A e OMMT-15ACe	83
Figura 35 – Difractogramas de raios-X das argilas OMMT-30B e OMMT-30BCe	83

Figura 36 – Termogramas de (a) TGA e derivadas termogravimétricas (b) DTG das argilas MMT-Na ⁺ e MMT-NaCe.	86
Figura 37 – Termogramas de (a) TGA e derivadas termogravimétricas (b) DTG das argilas MMT-15A e MMT-15ACe.	89
Figura 38 – Termogramas de (a) TGA e derivadas termogravimétricas (b) DTG das argilas MMT-30B e MMT-30BCe.	90
Figura 39 – Representação da presença de CeO ₂ e NO ₃ ⁻ dissociados presentes em diferentes regiões da estrutura das argilas: (a) superfície das lamelas; (b) bordas externas das lamelas; e (c) região interlamelar.	92
Figura 40 - Distribuição granulométrica das tintas em pó base epóxi com incorporação de 2, 4 e 8 % (m/m) das argilas MMT-NaCe, OMMT-15ACe, ou OMMT-30BCe.	93
Figura 41 - Difrátogramas de DRX da MMT-NaCe e das tintas em pó base epóxi contendo diferentes teores da MMT, antes da cura.	96
Figura 42 - difratogramas de DRX da OMMT-15ACe e das tintas em pó base epóxi contendo diferentes teores da OMMT, antes da cura.	97
Figura 43 - Difrátogramas de DRX da OMMT-30BCe e das tintas em pó base epóxi contendo diferentes teores da OMMT, antes da cura.	97
Figura 44 – Termogramas de (a) TGA e (b) DTG das tintas em pó base epóxi com adição de diferentes teores (2, 4 e 8 % (m/m)) de MMT-NaCe.	102
Figura 45 – Termogramas de (a) TGA e (b) DTG das tintas em pó base epóxi com adição de diferentes teores (2, 4 e 8 % (m/m)) de OMMT-15ACe.	102
Figura 46 – Termogramas de (a) TGA e (b) DTG das tintas em pó base epóxi com adição de diferentes teores (2, 4 e 8 % (m/m)) de OMMT-30BCe.	103
Figura 47 – Termogramas de DSC da (a) primeira varredura dinâmica e da (b) segunda varredura dinâmica, das tintas em pó base epóxi contendo teores de 2, 4 e 8 % (m/m) de MMT-NaCe.	108
Figura 48 – Termogramas de DSC da (a) primeira varredura dinâmica e da (b) segunda varredura dinâmica, das tintas em pó base epóxi contendo teores de 2, 4 e 8 % (m/m) de OMMT-15ACe.	108
Figura 49 – Termogramas de DSC da (a) primeira varredura dinâmica e da (b) segunda varredura dinâmica das tintas em pó base epóxi contendo teores de 2, 4 e 8 % (m/m) de OMMT-30BCe.	108

Figura 50 – Tempo de gel das tintas em pó base epóxi contendo diferentes teores de MMT-NaCe, OMMT-15ACe ou OMMT-30BCe.	111
Figura 51 - Micrografias obtidas por MEV da superfície fraturada das tintas em pó base epóxi: (a) e (b) TE/0; (c) e (d) TE/2-NaCe; (f) e (g) TE/4-NaCe, e (h) e (i) TE/8-NaCe.	113
Figura 52 - Micrografias obtidas por MEV da superfície fraturada das tintas em pó base epóxi: (a) e (b) TE/0; (c) e (d) TE/2-15ACe; (f) e (g) TE/4-15ACe, e (h) e (i) TE/8-15ACe.	114
Figura 53 - Micrografias obtidas por MEV da superfície fraturada das tintas em pó base epóxi: (a) e (b) TE/0; (c) e (d) TE/2-30BCe; (f) e (g) TE/4-30BCe, e (h) e (i) TE/8-30BCe.	115
Figura 54 – Micrografias obtidas por MET dos filmes curados sobre substratos metálicos revestidos com as tintas em pó base resina epóxi contendo diferentes tipos e teores de argila: (a) TE/2-NaCe; (b) TE/4-NaCe; (c) TE/8-NaCe; (d) TE/2-15ACe; (e) TE/4-15ACe; (f) TE/8-15ACe; (g) TE/2-30BCe; (h) TE/4-30BCe; e (i) TE/8-30BCe.....	118
Figura 55 - Difractogramas de DRX da MMT-NaCe e das tintas em pó base epóxi contendo diferentes teores da MMT após a cura.	121
Figura 56 - Difractogramas de DRX da OMMT-15ACe e das tintas em pó base epóxi contendo diferentes teores da OMMT após a cura.	122
Figura 57 - Difractogramas de DRX da OMMT-30BCe e das tintas em pó base epóxi contendo diferentes teores da OMMT após a cura.	122
Figura 58 – Análise de brilho dos revestimentos base epóxi contendo diferentes teores de MMT-NaCe, OMMT-15ACe ou OMMT-30BCe aplicados em painéis metálicos.	126
Figura 59 – Micrografias obtidas por MO dos substratos metálicos revestidos com as tintas em pó base resina epóxi: (a) TE/0; (b) TE/2-NaCe; (c) TE/4-NaCe; (d) TE/8-NaCe; (e) TE/2-15ACe; (f) TE/4-15ACe; (g) TE/8-15ACe; (i) TE/2-30BCe; (j) TE/4-30BCe; e (h) TE/8-30BCe.	128
Figura 60 - Aspecto das amostras submetidas a análise de aderência das tintas em pó base epóxi aplicadas em aço carbono: (a) TE/0, (b) TE/2-NaCe, (c) TE/4-NaCe, (d) TE/8-NaCe, (e) TE/2-30BCe, (f) TE/4-30BCe, (g) TE/8-30BCe, (h) TE/2-15ACe, (i) TE/4-15ACe, e (j) TE/8-15ACe.....	130

Figura 61 - Aspecto dos substratos metálicos, revestidos com tinta em pó base epóxi contendo 2, 4 e 8 % (m/m) de MMT-NaCe, após serem submetidos ao teste de resistência ao impacto.....	135
Figura 62 - Aspecto dos substratos metálicos, revestidos com tinta em pó base epóxi contendo 2, 4 e 8 % (m/m) de OMMT-15ACe, após serem submetidos ao teste de resistência ao impacto.....	135
Figura 63 - Aspecto dos substratos metálicos, revestidos com tinta em pó base epóxi contendo 2, 4 e 8 % (m/m) de OMMT-30BCe, após serem submetidos ao teste de resistência ao impacto.....	136
Figura 64 - Aspecto das amostras após análise de flexibilidade por mandril cônico realizada nos painéis de aço carbono revestidos com tinta em pó base epóxi contendo diferentes teores e tipos de argilas (MMT-NaCe, OMMT-30BCe, ou OMMT-15ACe)	139
Figura 65 – Aspecto dos painéis de aço carbono, revestidos com tinta em pó base epóxi após 504 h de exposição à névoa salina: (a) TE/0; (b) TE/2-NaCe; (c) TE/4-NaCe; (d) TE/8-NaCe; (e) TE/2-30BCe; (f) TE/4-30BCe; (g) TE/8-30BCe; (h) TE/2-15ACe; (i) TE/4-15ACe; e (j) TE/8-15ACe.....	144
Figura 66 – Aspecto dos painéis de aço carbono revestidos com tinta em pó base epóxi após migração subcutânea: (a) TE/0; (b) TE/2-NaCe; (c) TE/4-NaCe; (d) TE/8-NaCe; (e) TE/2-30BCe; (f) TE/4-30BCe; (g) TE/8-30BCe; (h) TE/2-15ACe; (i) TE/4-15ACe; e (j) TE/8-15ACe.	146
Figura 67 – Representação da formação de um revestimento de conversão do cério na região próxima a incisão	152
Figura 68 – Diagramas de Nyquist da tinta em pó base resina epóxi isenta de carga (TE/0), aplicada em substratos de aço-carbono após diferentes tempos de imersão em solução de 3,5 % de NaCl.	153
Figura 69 – Diagramas de Nyquist da tinta em pó base resina epóxi (a) TE/2-NaCe, (b) TE/4-NaCe; e (c) TE/8-NaCe, aplicada em substratos de aço carbono após diferentes tempos de imersão em solução de 3,5 % de NaCl.....	154
Figura 70 – Diagramas de Nyquist da tinta em pó base resina epóxi (a) TE/2-30BCe, (b) TE/4-30BCe; e (c) TE/8-30BCe, aplicada em substratos de aço carbono após diferentes tempos de imersão em solução de 3,5 % de NaCl.	155

Figura 71 – Diagramas de Nyquist da tinta em pó base resina epóxi (a) TE/2-15ACe, (b) TE/4-15ACe; e (c) TE/8-15ACe, aplicada em substratos de aço carbono após diferentes tempos de imersão em solução de 3,5 % de NaCl.	156
Figura 72 – Micrografia obtida por MO da região do revestimento TE/2-30BCe submetida a EIE, indicando um local defeituoso do revestimento.....	159

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 – Composição do aço carbono utilizado para aplicação do revestimento em pó	43
Tabela 2 – Formulação do verniz comercial utilizado na obtenção das tintas em pó base epóxi contendo diferentes teores das argilas MMT-Na ⁺ Ce, OMMT-30BCe ou OMMT-15ACe.	46
Tabela 3 - Nomenclatura adotada para identificar as amostras de tinta em pó base epóxi contendo diferentes teores (2, 4 ou 8 % (m/m)) da argila MMT-NaCe, ou OMMT-30BCe, ou OMMT-15ACe	48
Tabela 4 – Espaçamento basal “d ₀₀₁ ” calculados pela Lei de Bragg para as argilas antes e após modificação com cério.	84
Tabela 5 – Tamanho médio de partícula, obtidos por granulometria a laser, das tintas em pó base epóxi com incorporação de 2, 4 e 8 % (m/m) das argilas MMT-NaCe, OMMT-15ACe ou OMMT-30BCe.	94
Tabela 6 – Espaçamento basal “d ₀₀₁ ” calculados pela lei de Bragg para as tintas em pó base epóxi com adição dos teores de 2, 4 e 8 % (m/m) das argilas modificadas com cério (MMT-NaCe, OMMT-15ACe, ou OMMT-30BCe), antes da cura.	98
Tabela 7 – Temperaturas de perda de massa das amostras de tinta em pó base epóxi contendo diferentes teores de argila (MMT-NaCe, OMMT-15ACe ou OMMT-30BCe).....	104
Tabela 8 – Temperatura de fusão das partículas do pó (T _{fusão pó}), temperatura de reticulação (T _{ret.}), calor de reação (ΔH), e temperatura de transição vítrea (T _g) das amostras de tinta em pó base epóxi com adição de diferentes teores de MMT-NaCe, OMMT-15ACe ou OMMT-30BCe.....	109
Tabela 9 – Espaçamento basal “d ₀₀₁ ” calculados pela lei de Bragg para as tintas em pó base epóxi, antes e após cura, com adição dos teores de 2, 4 e 8 % (m/m)	

das argilas modificadas com cério (MMT-NaCe, OMMT-15ACe, ou OMMT-30BCe).....	123
Tabela 10 - Espessura média dos revestimentos das tintas em pó base epóxi contendo diferentes teores e tipos de argilas (MMT-NaCe, OMMT-15ACe ou OMMT-30BCe) aplicados em painéis de aço carbono.....	125
Tabela 11 – Aderência dos revestimentos das tintas em pó base epóxi contendo diferentes teores de argilas aplicados em aço carbono.	131
Tabela 12- Dureza a lápis e ao risco dos revestimentos base epóxi contendo diferentes teores e tipos de argilas (MMT-NaCe, OMMT-30BCe e OMMT-15ACe) aplicados sobre o aço carbono	133
Tabela 13 - Medidas do ângulo de contato da água com o revestimento base epóxi contendo diferentes teores e tipos de argila, e imagem da gota de água depositada na superfície do revestimento	141
Tabela 14 - Medidas da migração subcutânea realizadas nos revestimentos base epóxi contendo diferentes teores das argilas MMT-NaCe, OMMT-15ACe ou OMMT-30B aplicados sobre o aço carbono após 504 h de exposição à névoa salina.....	147

SIGLAS E ABREVIATURAS

AISI	-	American Iron and Steel Institute
ASTM	-	American Society for Testing and Materials
CAN	-	Nitrato de cério IV e amônia
CTC	-	Capacidade de troca catiônica
d_{001}	-	Espaçamento basal
DRX	-	Difração de raios-X
DSC	-	Calorimetria exploratória diferencial
DTG	-	Derivada termogravimétrica
EDS	-	Espectroscopia de raios-X por dispersão de energia
EIE	-	Espectroscopia de impedância eletroquímica
FTIR	-	Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier
m/m	-	Massa/massa
MEK	-	Etil Metil Cetona
$\text{meq}\cdot 100\text{ g}^{-1}$	-	Miliequivalentes por 100 g
MET	-	Microscopia eletrônica de transmissão
MEV	-	Microscopia eletrônica de varredura
MMT	-	Montmorilonita
MMT Na ⁺	-	Montmorilonita sódica Cloisite®Na ⁺
MMT-NaCe	-	Montmorilonita sódica intercalada com cério
OMMT	-	Argila organofílica do tipo montmorilonita
OMMT 15A	-	Argila organofílica do tipo montmorilonita Cloisite® 15 ^a
OMMT 30B	-	Argila organofílica do tipo montmorilonita Cloisite® 30B
OMMT-15ACe	-	Montmorilonita organofílica 15A intercalada com cério
OMMT-30BCe	-	Montmorilonita organofílica 30B intercalada com cério
P.A.	-	Pureza analítica
PP	-	Polipropileno
RPM	-	Rotações por minuto
TE/0	-	Tinta base resina epóxi, isenta de carga
TE/2-15ACe	-	Tinta base resina epóxi, com 2 % (m/m) de OMMT-15ACe
TE/2-30BCe	-	Tinta base resina epóxi, com 2 % (m/m) de OMMT-30BCe

TE/2-NaCe	-	Tinta base resina epóxi, com 2 % (m/m) de MMT-NaCe
TE/4-15ACe	-	Tinta base resina epóxi, com 4 % (m/m) de OMMT-15ACe
TE/4-30BCe	-	Tinta base resina epóxi, com 4 % (m/m) de OMMT-30BCe
TE/4-NaCe	-	Tinta base resina epóxi, com 4 % (m/m) de MMT-NaCe
TE/8-15ACe	-	Tinta base resina epóxi, com 8 % (m/m) de OMMT-15ACe
TE/8-30BCe	-	Tinta base resina epóxi, com 8 % (m/m) de OMMT-30BCe
TE/8-NaCe	-	Tinta base resina epóxi, com 8 % (m/m) de MMT-NaCe
$T_{\text{fusão pó}}$	-	Temperatura de fusão das partículas de pó da tinta
T_g	-	Temperatura de transição vítrea
TGA	-	Análise Termogravimétrica
$T_{\text{ret.}}$	-	Temperatura de reticulação
U.B.	-	Unidades de Brilho
v/v	-	Volume por volume
VOC	-	Compostos orgânicos voláteis
ΔH	-	Calor de reação/Variação de Entalpia

RESUMO

Revestimentos orgânicos têm sido amplamente utilizados para a proteção à corrosão de substratos metálicos devido ao seu custo favorável e facilidade de aplicação. O uso de nanopartículas, mesmo que em baixas concentrações, apresenta-se como uma solução eficiente para aumentar as propriedades de barreira e resistência dos revestimentos orgânicos. A montmorilonita (MMT) é a fase inorgânica mais utilizada na obtenção de nanocompósitos poliméricos. O óxido de cério quando incorporado em revestimentos, além de não apresentar problemas ambientais, fornece uma eficiente proteção à corrosão. A desaceleração no crescimento do setor de tintas em pó e a necessidade de novos produtos tecnológicos relacionados à área dos nanocompósitos poliméricos constituem um campo propício para o desenvolvimento de um novo segmento: tintas em pó nanoestruturadas. O presente trabalho teve por objetivo o desenvolvimento de uma tinta em pó base epóxi a partir de uma formulação padrão comercial de tinta em pó com a adição de diferentes teores (2, 4 e 8 % (m/m)) de diferentes tipos de argilas montmorilonitas (MMT- Na^+ , OMMT-15A, OMMT-30B), modificadas com nitrato de cério IV e amônia. A incorporação, das argilas modificadas (MMT- NaCe , OMMT-15ACe, e OMMT-30BCe), na formulação das tintas em pó base epóxi, foi realizada em extrusora duplarrosca co-rotante no estado fundido. As tintas em pó foram aplicadas em substrato metálico de aço-carbono por pulverização eletrostática. A eficiência da incorporação do cério na estrutura das argilas foi confirmada na análise elementar por espectroscopia de raios-X por dispersão de energia (EDS), nos difratogramas de difração de raios-X (DRX), e também, por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). Nas análises de MET e DRX das tintas constatou-se que a adição da argila OMMT-15ACe resultou em um nanocompósito com estrutura predominantemente esfoliada e uma distribuição homogênea da carga na matriz polimérica. O aumento do teor das argilas OMMT-15ACe e OMMT-30BCe nos revestimentos resultou na redução da resistência ao impacto. Constatou-se, através das técnicas de caracterização deste trabalho, que a argila MMT- NaCe não interferiu no desempenho dos revestimentos quanto às propriedades físicas e mecânicas. As medidas de migração subcutânea, realizadas após o ensaio de exposição à névoa salina, indicaram a presença de revestimentos com bom desempenho anticorrosivo para todas as amostras contendo os diferentes tipos e teores de argila. Através da análise de espectroscopia de impedância eletroquímica, constatou-se um melhor desempenho anticorrosivo para os revestimentos contendo a argila do tipo OMMT-15ACe.

ABSTRACT

Organic coatings have been widely used for the corrosion protection of metal substrates due to their favorable cost and ease of application. The use of nanoparticles, even at low concentrations, is an efficient solution to increase the barrier and resistance properties of organic coatings. The montmorillonite (MMT) is the most used inorganic phase to obtain polymeric nanocomposites. Cerium oxide when incorporated into coatings, in addition to not presenting environmental problems, provides an efficient corrosion protection. The deceleration in the growth of the powder coating industry and the need for new technological products related to the area of polymer nanocomposites constitute a propitious field for the development of a new segment: nanostructured powder coatings. The objective of the present work was to develop an epoxy-based powder coating on a standard commercial formulation of powder coating with the addition of different grades (2, 4 and 8% (w/w)) of different types of clays Montmorillonites (MMT- Na^+ , OMMT-15A, and OMMT-30B), modified with $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$. The incorporation of the modified clays (MMT-NaCe, OMMT-15ACe, and OMMT-30BCe) in the formulation of the epoxy-based powder coating was performed in co-rotating twin-screw extruder. Powder coatings were applied on electrostatic spray carbon steel metal substrate. The efficiency of the incorporation of cerium into the clay structure was confirmed by elemental analysis by energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS), X-ray diffraction (XRD), and also by infrared spectroscopy of Fourier (FTIR). In the MET and XRD analyzes of the coatings, it was found that the addition of the OMMT-15ACe clay resulted in a predominantly exfoliated nanocomposite structure and a homogeneous distribution of the charge in the polymer matrix. Increasing the content of the OMMT-15ACe and OMMT-30BCe clays in the coatings resulted in the reduction in impact strength. It was verified, through the characterization techniques of this work, that MMT-NaCe clay did not interfere in the performance of the coatings regarding the physical and mechanical properties. The subcutaneous migration measurements, performed after the salt spray exposure, indicated the presence of coatings with good anti-corrosion performance for all samples containing the different types and contents of clay. Through the analysis of electrochemical impedance spectroscopy, a better anticorrosive performance was found for coatings containing OMMT-15ACe clay.

1. INTRODUÇÃO

1.1. ASPECTOS GERAIS

Revestimentos orgânicos têm sido amplamente empregados como forma de preservação de estruturas e componentes metálicos em geral, utilizados nas indústrias e também em aplicações domésticas, funcionando como barreira física contra meios agressivos. Apesar dos revestimentos orgânicos apresentarem-se como sistemas eficientes, sabe-se que sua resistência é restrita, podendo apresentar defeitos pontuais que irão originar locais propícios para a corrosão. Diante desta limitação, visando a proteção à corrosão, aditivos têm sido incorporados nas formulações das tintas a fim de aumentar o caminho de difusão à água, oxigênio e outros agentes agressivos, diminuindo a permeabilidade do revestimento (SHI *et al.*, 2009; YEH e CHANG, 2008). Porém, devido ao elevado grau de toxicidade de alguns destes materiais, vários estudos estão sendo realizados a fim de desenvolver novos produtos menos poluentes e com excelentes propriedades anticorrosivas.

Com o avanço tecnológico das tintas em pó, muitos aspectos estão sendo melhorados. Estes avanços vão desde a utilização de novos componentes na sua formulação (que têm por objetivo a melhoria das propriedades mecânicas, físicas e de barreira do revestimento), até em alterações no modo de aplicação destas tintas.

Os nanocompósitos de silicatos lamelares vêm sendo utilizados como reforço anticorrosivo em revestimentos líquidos e, recentemente, em revestimentos em pó, com ênfase para os de matriz epóxi, oferecendo soluções consideradas ambientalmente corretas (PIAZZA *et al.*, 2012).

O argilomineral do tipo montmorilonita têm sido empregado em inúmeras aplicações, com funções anticorrosivas como cargas em tintas, até adsorventes de óleos. No entanto, várias dessas aplicações só são possíveis após a modificação superficial das argilas (DE PAIVA *et al.*, 2008a).

O cério, devido as suas inerentes características como eficiência anticorrosiva, forte absorção de UV, ecologicamente correto e capacidade de autoregeneração, tem sido amplamente estudado em diferentes aplicações (GNANAM, RAJENDRAN, 2013; ZIVKOVIC *et al.*, 2013).

Estudos relatam a eficiência anticorrosiva do uso de revestimentos de conversão base cério, e da incorporação de montmorilonitas na formulação de revestimentos líquidos e em pó. Porém, não há conhecimento de estudos sobre o uso de montmorilonitas modificadas com cério aplicadas em tintas em pó, o que reflete a importância científica e tecnológica do presente estudo.

O presente trabalho, com o intuito de obter um revestimento com melhor desempenho anticorrosivo e mecânico, aumentando o campo de aplicações das tintas em pó, seguindo uma formulação comercial padrão, desenvolveu uma tinta em pó base epóxi contendo diferentes tipos e teores de montmorilonita modificada com cério. A aplicação das tintas em substrato metálico foi realizada por pulverização

eletrostática, e suas propriedades térmicas, morfológicas, estruturais, mecânicas e anticorrosivas foram caracterizadas por diferentes técnicas.

1.2. OBJETIVOS

1.2.1. Objetivo Geral

O presente trabalho teve como objetivo principal modificar montmorilonitas com cério e utilizá-las no desenvolvimento de uma tinta em pó base epóxi.

1.2.2. Objetivos Específicos

- a) Realizar a modificação das montmorilonitas (OMMT-30B, OMMT-15A e MMT-Na⁺) com incorporação de cério.
- b) Verificar a influência da incorporação de diferentes teores das argilas modificadas com cério (OMMT-30BCe; OMMT-15ACe; e MMT-NaCe) na formulação de uma tinta em pó base epóxi.
- c) Analisar a tinta em pó (com e sem adição das argilas) quanto às propriedades morfológicas, estruturais e térmicas.
- d) Avaliar as propriedades morfológicas, térmicas, mecânicas, físicas e anticorrosivas dos revestimentos (isentos e com a adição dos diferentes teores das argilas) aplicados sobre o substrato metálico.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS

O estudo da tecnologia e ciência dos materiais poliméricos é englobado pela nanotecnologia de forma a possibilitar uma extensa gama de temas que permeiam as áreas que vão desde a microeletrônica até os biomateriais. Dentro destes temas destacam-se os nanocompósitos, os quais geram campos próprios para pesquisa, tais como estudos voltados às propriedades de barreira, aplicações cosméticas, compostos de reforços, propriedades ópticas, entre outros (PAUL e ROBESON, 2008).

O termo nanocompósito foi introduzido entre 1982-1983 por Roy e colaboradores, da Pennsylvania State University, USA (COELHO *et al.*, 2007a; JOSÉ e PRADO, 2005), para designar materiais híbridos, em que a fase dispersa apresenta, pelo menos, uma das dimensões em escala nanométrica (1 a 100 nm) (AKBARI e BAGHERI, 2007; CARRASCO e PAGÈS, 2008; CHEN *et al.*, 2003; COELHO *et al.*, 2007a; HANG *et al.*, 2007; HUSSAIN *et al.*, 2007; JOSÉ e PRADO, 2005; SALAHUDDIN *et al.*, 2002). Em função da fase dispersa, os nanocompósitos podem ser divididos em três tipos: silicatos lamelares, nanotubos e nanopartículas esféricas (JOSÉ e PRADO, 2005). A origem dos componentes de um

nanocompósito pode ser inorgânico-inorgânica, inorgânico-orgânica, ou orgânico-orgânica (ESTEVEES *et al.*, 2004).

De acordo com a literatura (BARBOSA *et al.*, 2006; BARBOSA *et al.*, 2007; BAGHERZADEH e MAHDAVI, 2007; YEH e CHANG, 2008), define-se nanocompósitos poliméricos como uma classe de materiais formados por substâncias inorgânicas com dimensões em escala nanométrica, tais como argila, dispersas em uma matriz polimérica. Os nanocompósitos poliméricos surgiram para suprir a necessidade de melhorias das propriedades em que polímeros puros e compósitos convencionais tornam-se limitados (BARBOSA *et al.*, 2006; BARBOSA *et al.*, 2007; CARRASCO e PAGÈS, 2008; CHEN *et al.*, 2003; COELHO *et al.*, 2007a; DE PAIVA *et al.*, 2006; ESTEVES *et al.*, 2004; HANG *et al.*, 2007; HUSSAIN *et al.*, 2007; JOSÉ e PRADO, 2005; SALAHUDDIN *et al.*, 2002). Devido às interações químicas e físicas regidas pelas superfícies e propriedades superficiais, os nanocompósitos poliméricos podem apresentar propriedades diferentes dos compósitos convencionais de mesma composição (HUSSAIN *et al.*, 2007). Os nanocompósitos poliméricos começaram a ser estudados na década de 80 pelo Laboratório de Pesquisas da Toyota, com o desenvolvimento de nanocompósitos de poliamida com argila (DE PAIVA *et al.*, 2006; PLUART *et al.*, 2005; SALAHUDDIN *et al.*, 2002).

A partir do uso da poliamida pela Toyota, diversas matrizes poliméricas, como polietileno (ARAÚJO *et al.*, 2006; ARAÚJO *et al.*, 2008; BARBOSA *et al.*, 2006; BARBOSA *et al.*, 2007), polipropileno (DE PAIVA *et al.*, 2006), poliamida (ARAÚJO *et al.*, 2006; BARBOSA *et al.*, 2006), resina epóxi (AKBARI e BAGHERI, 2007;

CHEN *et al.*, 2003; DAI *et al.*, 2008; GU e LIANG, 2003; HANG *et al.*, 2007; HUSSAIN *et al.*, 2007; KOWALCZYK e SPYCHAJ, 2008; PLUART *et al.*, 2005; SUN *et al.*, 2008; TRUC *et al.*, 2008; ZAINUDDIN *et al.*, 2009), poli(cloreto de vinila) (SOUZA *et al.*, 2006), poli(metacrilato de metila) (CHANG *et al.*, 2008), entre outras, têm sido utilizadas na obtenção de nanocompósitos para serem aplicados em diferentes áreas, como nas áreas automobilísticas, de embalagens, da medicina, de filmes anticorrosivos, de materiais têxteis, e liberação controlada de drogas. As temperaturas de serviço (uso) dos nanocompósitos são determinadas pelas matrizes poliméricas, visto que as mesmas normalmente amolecem, fundem e degradam a temperaturas inferiores às da carga.

As cargas, por possuírem dimensões nanométricas, apresentam uma elevada superfície de contato, tendendo a auxiliar a dispersão na matriz polimérica. As propriedades do nanocompósito, tais como propriedades de barreira e físicas, são dependentes da homogeneidade do material. Além das propriedades individuais dos componentes, a morfologia e as características interfaciais afetam as propriedades dos nanocompósitos (ESTEVEZ *et al.*, 2004).

Nanocompósitos poliméricos de silicatos lamelares têm atraído a atenção tanto nas indústrias como nas pesquisas em geral, devido às melhorias nas propriedades físicas e químicas que o material cerâmico proporciona ao polímero (AZEEZ *et al.*, 2013; CARRASCO e PAGÈS, 2008).

Para que os nanocompósitos poliméricos satisfaçam às expectativas pode haver uma dependência da matriz polimérica e dos tratamentos superficiais. Tal

comportamento é evidenciado nas resinas termorrígidas, pois muitas reações ocorrem simultaneamente, e sua capacidade de processamento depende da interação dos componentes do nanocompósito (resina, agente de cura, nanocarga) e da reação de cura (HUSSAIN *et al.*, 2007).

Zainuddin *et al.* (2009), a fim de avaliarem a durabilidade dos nanocompósitos base epóxi em diferentes condições ambientais, com o auxílio de um agitador magnético incorporaram diferentes concentrações de argila na matriz polimérica. Os autores verificaram uma barreira à umidade com a incorporação de nanopartículas de argila, gerando uma efetiva redução na absorção de água, com redução de 48 % no ganho de peso. Observaram ainda, aumento de densidade de ligações cruzadas com adição de montmorilonita (MMT), reduzindo as propriedades de degradação causadas pela hidrólise da resina epóxi em ambientes úmidos com alta temperatura.

Carrasco e Pagès (2008), ao obterem nanocompósitos de epóxi/montmorilonita por um sistema de mistura em ultrassom, verificaram que o aumento na concentração de MMT reduz o tempo de cura, a energia de ativação de degradação térmica e a estabilidade térmica.

Em outro estudo, Hussain *et al.* (2007), avaliaram a morfologia e as propriedades mecânicas e térmicas dos nanocompósitos base resina epóxi líquida contendo diferentes teores de montmorilonita, obtidos com o auxílio de um agitador mecânico. Os autores constataram um nanocompósito com morfologia intercalada e aumentos de até 47 % no módulo de elasticidade com adição de 5 % de argila. Porém, nenhuma melhoria foi observada na temperatura de transição vítrea (T_g) e na

resistência à tração, podendo ser atribuída à formação de tactóides de argila na matriz polimérica.

Akbari e Bagheri (2007) avaliaram a influência da adição de diferentes teores de MMT nas propriedades mecânicas e no mecanismo de deformação de nanocompósitos de base epóxi. Constataram que o aumento na concentração da argila resulta na formação de aglomerados, diminuindo a interação carga/matriz. Observaram ainda que o aumento do teor de MMT resulta em uma redução da resistência à compressão e à flexão dos nanocompósitos, sendo esta redução das propriedades associada à presença de aglomerados de argila que atuam como pontos de enfraquecimento do compósito.

Salahuddin (2004) obteve nanocompósitos poliméricos de base epóxi com adição de MMT, e estes exibiram significativos aumentos na estabilidade térmica e na dureza, em comparação com a resina epóxi original.

Gu e Liang (2003), investigaram o comportamento de degradação térmica e a cinética de degradação dos nanocompósitos epóxi com a adição de 2 % e de 10 % em peso de montmorilonita (mistura obtida com auxílio de um agitador mecânico). Foi observado que em atmosfera artificial de oxigênio a energia de ativação é menor do que em atmosfera de nitrogênio. Em ambas as atmosferas (oxigênio e nitrogênio), a estabilidade térmica foi maior para nanocompósitos com 2 % de MMT, tendo como justificativa a maior reatividade de cura da resina e maior densidade de ligações cruzadas.

Butzloff *et al.* (2001) estudaram o efeito da adição de diferentes teores de montmorilonita na cinética de cura da resina epóxi. No estudo, verificou-se que a entalpia de polimerização foi significativamente afetada para os nanocompósitos com adição de 5 % de MMT. A caracterização morfológica mostrou que a morfologia do nanocompósito é fortemente influenciada pelo teor de argila na composição, indicando teores ótimos de 2,5 % a fim de obter morfologia esfoliada.

2.1.1. Métodos de obtenção dos nanocompósitos

Nanocompósitos poliméricos com silicatos lamelares ou argilas podem ser obtidos de diferentes maneiras, porém são comumente produzidos de três formas: polimerização *in situ*, intercalação em solução e intercalação no estado fundido (SOUZA *et al.*, 2006; YEH e CHANG, 2008).

- Polimerização *in situ*: método pelo qual as argilas são dispersas em um monômero na forma líquida, ou uma solução de monômeros, de forma que o polímero seja formado entre as lamelas da argila, facilitando a dispersão da carga na matriz polimérica. A polimerização pode ser iniciada pela difusão de um iniciador ou agente de cura por ação de calor ou radiação.
- Intercalação em solução: neste método a argila é inchada em um solvente com o objetivo de aumentar a distância interplanar das camadas, e é dispersa em uma solução polimérica, difundindo as cadeias poliméricas entre as lamelas da argila. Após mistura completa, ocorre a evaporação do solvente de forma a obter o nanocompósito.

- Intercalação no estado fundido (Figura 1): neste método a dispersão das argilas em um polímero no estado fundido ocorre de forma mecânica, através do cisalhamento e de interações químicas, de forma que as cadeias poliméricas penetrem no interior das lamelas da argila. O método de intercalação no estado fundido apresenta compatibilidade com as técnicas comuns de processamento utilizadas na indústria, baixo custo, e não utiliza solventes orgânicos voláteis. A obtenção de nanocompósitos no estado fundido com auxílio de cisalhamento aumenta a área superficial e melhora a interação entre a argila e o polímero, como é o caso da utilização de extrusão em extrusora duplarrosca.

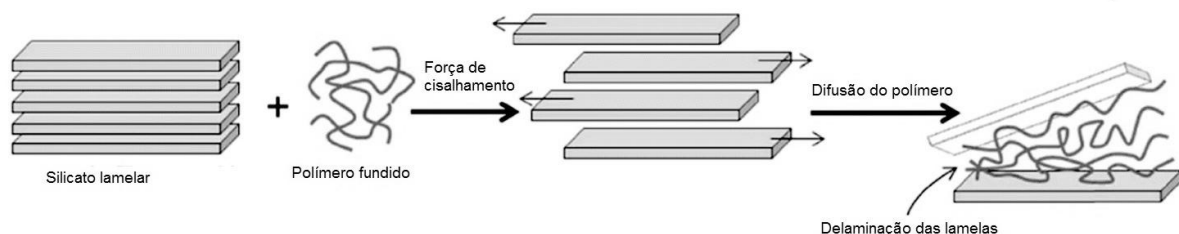


Figura 1 – Representação esquemática de nanocompósitos poliméricos obtidos por intercalação no estado fundido (adaptado de PAUL e ROBESON, 2008).

2.1.2. Morfologia dos nanocompósitos

A forma de dispersão dos silicatos lamelares em uma matriz polimérica pode resultar em variações na morfologia dos nanocompósitos, podendo estes ser basicamente de três tipos, conforme apresentado na Figura 2 (AZEEZ *et al.*, 2013;

BARBOSA *et al.*, 2006; COELHO *et al.*, 2007a; DE PAIVA *et al.*, 2006; HUSSAIN *et al.*, 2007; SOUZA *et al.*, 2006; YEH e CHANG, 2008):

- Nanocompósitos imiscíveis, também conhecidos como microcompósitos: estrutura de fases separadas não ocorrendo uma boa dispersão da carga na matriz, onde a cadeia polimérica não difunde nas camadas da nanocarga, ocorrendo a formação de tactóides;
- Nanocompósitos intercalados: estrutura intercalada de cadeia polimérica, com melhor dispersão da carga na matriz polimérica e expansão moderada das camadas da argila. Nesta estrutura há a formação de uma estrutura multicamada bem ordenada devido ao leve afastamento das camadas da argila, o que permite a penetração das cadeias poliméricas entre elas;
- Nanocompósitos esfoliados, ou delaminados: nesta estrutura ocorre separação das camadas da argila, e suas lamelas são completamente dispersas em uma matriz polimérica, maximizando as interações nanocarga-matriz.

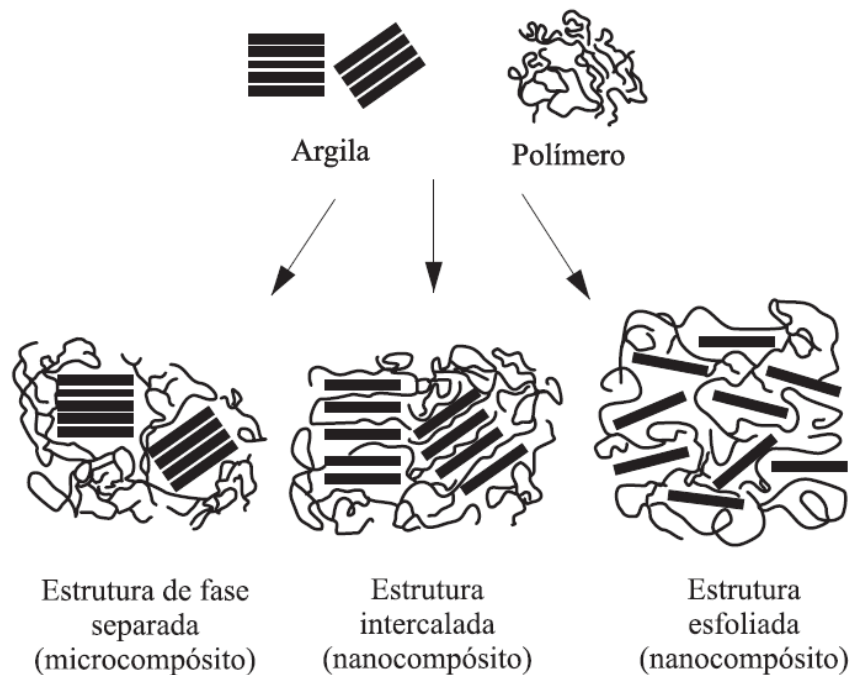


Figura 2 – Estruturas morfológicas dos nanocompósitos (DE PAIVA *et al.*, 2006).

2.2. CÉRIO

Na natureza o cério (Ce) destaca-se como o elemento mais abundante dos metais de terras raras. Pertence à família dos lantanídeos, sua exuberância na Terra é de aproximadamente $8 \times 10^{-5} \text{ g.g}^{-1}$ da crosta terrestre, o que o torna o 26º elemento em frequência de ocorrência (BRITO, 2010; LIMA, 2013; MARTINS *et al.*, 2007).

O Ce é encontrado na natureza em níveis de traço, sendo os minerais monazita e bastinasita as fontes mais importantes desse elemento, com quantidades próximas a 44 e 50 %, respectivamente (DALTO, 2011; MARTINS *et al.*, 2007). O cério é caracterizado quimicamente por possuir configuração eletrônica

[Xe] 4f¹5d¹6s², e por possuir dois estados de valência, Ce³⁺ (4f¹) e Ce⁴⁺ (4f⁰), proporcionando diferentes aplicações tecnológicas (CASTANO *et al.*, 2015; LIMA, 2013; MARTINS *et al.*, 2007). O Ce⁴⁺ é o único elemento da família dos lantanídeos estável em solução aquosa, porém, devido ao tamanho iônico menor e carga nuclear maior, os sais do íon Ce⁴⁺ são hidrolisados em soluções aquosas com maior facilidade do que os íons de Ce³⁺ (DALTO, 2011).

O dióxido de cério (CeO₂), conhecido como céria ou óxido de cério, possui estrutura cúbica de face centrada do tipo fluorita, conforme representação esquemática da Figura 3. Nesta estrutura, o íon Ce⁴⁺ está coordenado com oito ânions de oxigênio nos vértices do cubo, e cada ânion coordena-se com quatro cátions Ce⁴⁺ nos vértices de um tetraedro (BRITO, 2010; DALTO, 2011; FERREIRA, 2011; KUMAR *et al.*, 2013).

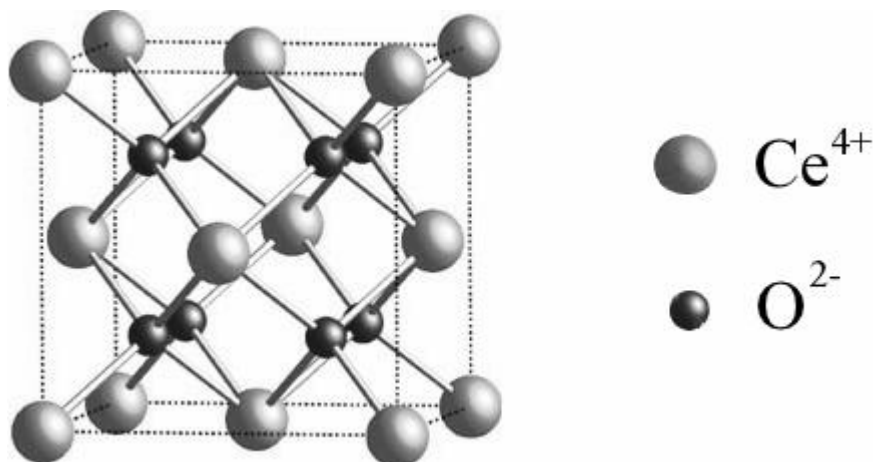


Figura 3 – Representação esquemática da estrutura cúbica de face centrada do tipo fluorita do óxido de cério (FERREIRA, 2011)

O dióxido de cério (CeO₂), é o mais estável em atmosfera ambiente, porém, em determinadas condições de temperatura e pressão, pode haver a formação do

sesquióxido (Ce_2O_3). Devido a uma transformação contínua e reversível entre o Ce_2O_3 e o CeO_2 , o cério tem a capacidade de absorver e liberar oxigênio sob condições reversíveis de oxidação e redução (BRITO, 2010; CASTANO *et al.*, 2015; FERREIRA, 2011).

Os materiais à base de cério são amplamente estudados em diferentes aplicações e tecnologias. Pois, além da eficiência anticorrosiva, forte absorção de UV, ecologicamente correto, o cério destaca-se pela sua capacidade de autoregeneração, sendo esta propriedade atribuída à interconversão de Ce (III) e Ce (IV) em soluções aquosas (CASTANO *et al.*, 2015; GNANAM, RAJENDRAN, 2013; ZIVKOVIC *et al.*, 2013).

De acordo com Zhang *et al.* (2010), Ramazanzadeh *et al.* (2015) e Vakili *et al.* (2015), revestimentos de conversão química à base de cério atuando como um pré-tratamento para uma pintura destacam-se, especialmente, devido as suas vantagens como boa adesão e deposição uniforme. Segundo De Nicolò *et al.* (2016), o revestimento de conversão base cério poderá atuar como uma camada protetora do metal em que está aplicado por meio do efeito barreira.

Por não apresentar problemas ambientais e fornecer uma proteção à corrosão com eficiência próxima a do cromo, os revestimentos de conversão à base de cério podem ser considerados um dos revestimentos mais promissores em substituição ao cromato (KIYOTA *et al.*, 2011; MARDEL *et al.*, 2011; MARTINS *et al.*, 2007; VAKILI *et al.*, 2016; ZHANG *et al.*, 2010).

O mecanismo de inibição à corrosão do nitrato de cério, ao ser estudado, indica que os íons de Ce^{4+} levam à precipitação de óxidos ou hidróxidos de cério, os quais dificultam a reação de redução catódica. Porém, são muito solúveis e se inseridos como revestimentos de forma inadequada podem sofrer lixiviação ou formar bolhas osmóticas. No entanto, o uso de nanopartículas como material de reforço da matriz híbrida apresenta-se como uma solução eficiente de forma a aumentar as propriedades de barreira e resistência dos revestimentos (ZAHARESCU *et al.*, 2009).

Zaharescu *et al.* (2009), desenvolveram um revestimento híbrido inorgânico-orgânico (SiO_2 -metacrilato) com a adição de nanopartículas de TiO_2 - CeO_2 como pré-tratamento aplicado em ligas de Al e Mg, obtido pelo método sol-gel. Os autores, ao avaliarem o desempenho anticorrosivo do revestimento, constataram através da análise de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), que no início da imersão, para ambas as ligas, há formação de uma barreira passivante nos substratos, impedindo os processos eletroquímicos. Porém, o aumento do tempo de imersão produziu a degradação do revestimento em ambos os substratos devido à presença de pequenos defeitos. Tal comportamento indicou que, por se tratar de um pré-tratamento há a necessidade da complementação de um revestimento de superfície (tinta), de forma a atingir a proteção à corrosão adequada.

Hasannejad *et al.* (2012), ao estudarem a influência da adição de íons de cério quanto a morfologia e o desempenho anticorrosivo de revestimentos de CeO_2 aplicados sobre chapas de níquel, verificaram que uma elevada resistência à corrosão foi obtida quando uma concentração de 16 mM de cério foi incorporada no

banho do revestimento. Observaram ainda, que a presença de íons de cério (IV) no banho do revestimento ocasiona alterações na morfologia dos filmes. Contudo, o aumento da concentração dos íons de cério (IV) resultou na formação de filmes finos e a rugosidade dos revestimentos diminui.

O uso de terras-raras organofosforados como inibidores à corrosão tem sido uma área de pesquisa em expansão. Mardel *et al.* (2011) avaliaram dibutil-fosfato de cério (III) ($\text{Ce}(\text{dbp})_3$) em substituição ao cromato como inibidor de corrosão de um revestimento base epóxi. Constataram que a resistência à corrosão filiforme do revestimento base epóxi aumenta com o aumento do teor de $\text{Ce}(\text{dbp})_3$ e há uma melhora na adesão, mesmo em imersão, devido à formação de um óxido na interface revestimento/*primer*.

Nitrato de cério tem apresentado bons resultados na proteção à corrosão de substratos de aço galvanizado, atuando como um revestimento de conversão ou como inibidor de corrosão quando adicionado à formulação revestimentos base silano. Um dos meios de promover a melhoria da resistência à corrosão dos revestimentos base silano ocorre com a adição de nanopartículas de céria (CeO_2). Nanopartículas de CeO_2 apresentam-se como uma carga eficaz, melhorando de forma significativa as propriedades de barreira do filme de silano, permitindo uma maior resistência à corrosão (ZAND *et al.*; 2014).

De acordo com o estudo de Zand *et al.* (2014), ao avaliarem o efeito da concentração das nanopartículas de CeO_2 na resistência à corrosão de um revestimento híbrido cério-silano, constataram por meio dos resultados de

espectroscopia de impedância eletroquímica (numa solução de 3,5 % NaCl) e exposição à névoa salina (numa solução de 5 % NaCl), que a concentração de nanopartículas exerce um impacto importante sobre as propriedades de barreira do revestimento à base de silano, identificando que baixas concentrações de nanopartículas resultam em melhores propriedades de barreira.

Zivkovic *et al.* (2013) avaliaram a influência de revestimentos base cério como pré-tratamento quanto à resistência à corrosão de um revestimento superior em pó base poliéster aplicado em alumínio (AA6060). Os autores verificaram uma excelente adesão da tinta poliéster independente do pré-tratamento do alumínio ter ocorrido a partir de uma solução de cloreto (CeCl_3) ou de uma solução de nitrato (NO_3^-). Porém, foram observadas camadas mais homogêneas do pré-tratamento em solução de nitrato, as quais apresentaram melhor comportamento anticorrosivo.

Segundo Kamada *et al.* (2012), partículas finas de CeO_2 , assim como TiO_2 e ZnO , tem atraído a atenção como material inorgânico de proteção aos raios UV, pois a utilização de óxidos metálicos apresentam vantagens como baixo custo em relação aos absorvedores orgânicos de UV. Nancompósito de MMT-Ce foi desenvolvido com o intuito de reduzir a atividade superficial do Ce, pois o CeO_2 como aditivo anti-UV em cosméticos pode induzir o envelhecimento da pele humana.

2.3. MONTMORILONITA

Define-se mineral como sendo um elemento ou composto químico inorgânico de composição química e propriedades cristalográficas bem definidas. As argilas são rochas (agregação de cristais de um ou mais minerais) constituídas por um grupo de minerais identificados como argilominerais (COELHO *et al.*, 2007a).

Os argilominerais, identificados como silicatos lamelares ou filossilicatos, são silicatos de Al, Fe e Mg hidratados, com estruturas cristalinas em camadas. São constituídos por folhas tetraédricas de sílica (SiO_4), ordenados de forma hexagonal, condensados com folhas octaédricas de hidróxidos de metais tri e divalentes. Alguns dos argilominerais, como as montmorilonitas, contem dimensões nanométricas, na ordem de 1 a 100 nm (AZEEZ *et al.*, 2013; COELHO *et al.*, 2007a; COELHO *et al.*, 2007b).

Montmorilonita (MMT), ou esmectita, é o nome dado a argila identificada por Knight em 1896 em Montmorillon, cidade na região de Poitou na França. Esta argila pertence à família dos filossilicatos 2:1, compostas por camadas estruturais, constituídas por duas folhas tetraédricas de SiO_4 , intercalada por uma folha central octaédrica de alumina, óxido de alumínio (Al_2O_3), unidas entre si por átomos de oxigênio comuns a ambas as folhas, conforme ilustrado na Figura 4. O empilhamento destas camadas é regido por forças polares relativamente fracas e por forças de van der Waals, e entre estas placas existem lacunas denominadas galerias ou camadas intermediárias (ALEXANDRE e DUBOIS, 2000; DE PAIVA *et*

al., 2008a; KIM *et al.*, 2006; RAY e OKAMOTO, 2003; YEH e CHANG, 2008). A fórmula química geral da MMT é $M_x(Al_{4-x}Mg_x)Si_8O_{20}(OH)_4$, onde “M” é o cátion monovalente trocável (Ca^+ ou Na^+), e o “x” é o grau de substituição isomorfa que varia de 0,5 a 1,3 (ALEXANDRE e DUBOIS, 2000; RAY e OKAMOTO, 2003).

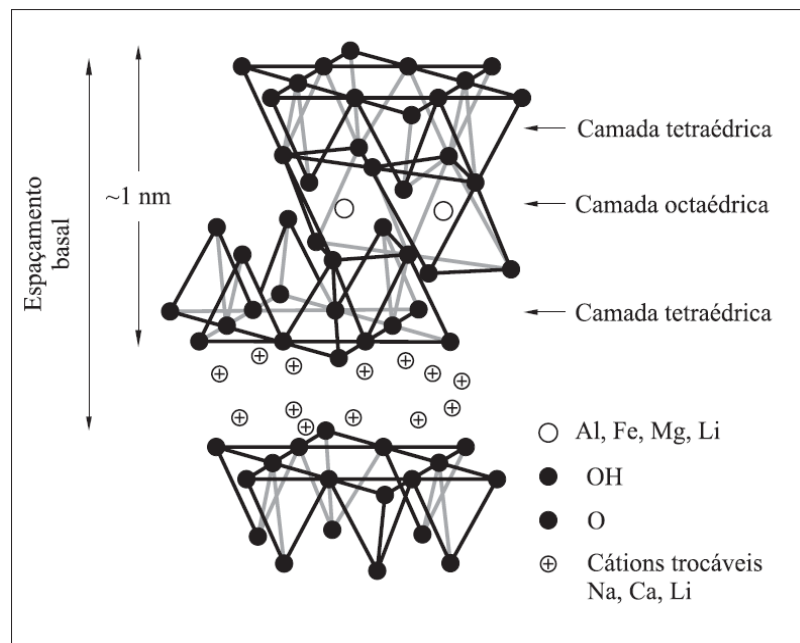


Figura 4 – Estrutura da argila montmorilonita, composta por duas folhas tetraédricas de SiO_4 , intercalada por uma folha central octaédrica de Al_2O_3 (DE PAIVA *et al.*, 2006).

A MMT apresenta placas de perfil irregular, flexíveis, onduladas e muito finas, tendem a se aglomerarem no processo de secagem, e possuem boa capacidade de delaminação quando colocadas em contato com água. As placas possuem espessura na ordem de 1 nm e dimensões laterais que variam de 30 nm a vários micrometros, resultando em elevada razão de aspecto (comprimento/espessura), podendo chegar a 1000 (ALEXANDRE e DUBOIS, 2000; CHANG *et al.*, 2008; CHEN

et al., 2003; DE PAIVA *et al.*, 2006; HANG *et al.*, 2008; PAUL e ROBESON, 2008; RAY e OKAMOTO, 2003; SALAHUDDIN *et al.*, 2002; YEH e CHANG, 2008).

Argilas como a MMT podem apresentar deficiência de cargas positivas em sua estrutura devido a substituições isomórficas nos sítios tetraédricos dos íons do Si^{4+} por Al^{3+} e nos sítios octaédricos dos íons Al^{3+} por Mg^{2+} ou do Mg^{2+} por Li^+ , gerando um excesso de cargas negativas distribuídas pela superfície das lamelas da argila. Esse excesso de cargas negativas resultantes é contrabalanceado por cátions trocáveis como Ca^{2+} e Na^+ fixos eletrostaticamente nas camadas interlamelares (galerias) da argila. Cerca de 80% dos cátions trocáveis na montmorilonita estão presentes nas galerias e 20% encontram-se nas superfícies laterais (ALEXANDRE e DUBOIS, 2000; DE PAIVA, *et al.*, 2008a; RAY e OKAMOTO, 2003; YEH e CHANG, 2008).

A capacidade de troca catiônica (CTC) de uma argila, expressa em miliequivalentes por 100 g ($\text{meq}\cdot 100\text{ g}^{-1}$) de argila seca, indica a quantidade de cátions que uma argila pode trocar ou absorver (AZEEZ *et al.*, 2013; ALEXANDRE e DUBOIS, 2000; DE PAIVA, *et al.*, 2008a; RAY e OKAMOTO, 2003). De acordo com a literatura (DE PAIVA *et al.*, 2008a), a MMT apresenta CTC variável de 80 a 150 $\text{meq}\cdot 100\text{ g}^{-1}$. Os cátions trocáveis presentes na estrutura da argila, quando em contato com água, podem ser substituídos por outros cátions disponíveis na solução.

A adição de níveis mínimos ($\leq 10\%$) de montmorilonita na matriz polimérica, torna a MMT a fase inorgânica mais utilizada na preparação de nanocompósitos poliméricos, cuja razão de aspecto é bastante elevada, e possui elevada área

superficial, proporcionando melhorias significativas nas propriedades dos nanocompósitos, tais como propriedades de barreira, adesivas, térmicas e mecânicas (ARAÚJO *et al.*, 2006; ARAÚJO *et al.*, 2008; BARBOSA *et al.*, 2006; CHANG *et al.*, 2008; CHEN *et al.*, 2003; DAI *et al.*, 2008; HANG *et al.*, 2007; HUSSAIN *et al.*, 2007; YEH e CHANG, 2008).

Desde os tempos antigos o homem utiliza argila em objetos do tipo “barro cozido” como tijolos, telhas e estatuetas. As argilas têm sido empregadas em inúmeras aplicações, desde tintas até cargas para polímeros e elastômeros. No entanto, várias dessas aplicações só são possíveis após a modificação superficial das argilas (DE PAIVA *et al.*, 2008a).

2.3.1. Modificação das argilas

A modificação das argilas está focada na ciência dos materiais, cujo objetivo é a obtenção de argilas organofílicas (argilas que contêm moléculas orgânicas intercaladas entre as camadas estruturais), melhorando a compatibilidade e a dispersão nas matrizes poliméricas. Entre os métodos utilizados para a modificação da montmorilonita encontram-se a troca iônica com cátions orgânicos/inorgânicos, a funcionalização com compostos orgânicos e a adsorção de moléculas na superfície da argila (DE PAIVA *et al.*, 2008b; KIM *et al.*, 2006). A troca iônica dos cátions destaca-se como o método mais empregado na modificação da montmorilonita. Tal processo geralmente ocorre através da troca iônica dos cátions trocáveis (tais como Na⁺), presentes na superfície e no espaço interlamelar dos argilominerais, por

surfactantes catiônicos, como os sais de amônio quaternário, os quais possuem grupos alquila volumosos, proporcionando expansão entre as galerias, facilitando a incorporação das cadeias poliméricas (BARBOSA *et al.*, 2006; CHEN *et al.*, 2003; DAI *et al.*, 2008; DE PAIVA *et al.*, 2008a; HANG *et al.*, 2007; PAUL *et al.*, 2008; PLUART *et al.*, 2005; SALAHUDDIN, 2004; YEH *et al.*, 2008).

Sais quaternários de amônio têm sido utilizados na troca iônica dos íons metálicos presentes na estrutura da argila, produzindo uma argila com caráter hidrofóbico e com maior espaçamento interlamelar [DE PAIVA *et al.*, 2008b; PAVLIDOU e PAPASPYRIDES, 2008; XIE *et al.*, 2002]. Devido aos sais quaternários de amônios estarem suscetíveis à degradação a altas temperaturas (acima da temperatura de degradação), a instabilidade térmica da argila organofílica torna-se uma forte limitação no processamento de nanocompósitos polímero/argila [XIE *et al.*, 2002].

Em estudo desenvolvido por Bertuoli *et al.* (2014a), realizou-se a funcionalização da montmorilonita sódica (MMT- Na^+) com 3-aminopropiltriétoxissilano em diferentes meios de síntese (THF, etilenoglicol, água destilada e solução hidroalcolica). Os autores observaram através dos difratogramas de DRX um aumento do espaçamento basal da argila funcionalizada em relação a MMT- Na^+ , sugerindo uma intercalação do silano nas galerias e/ou bordas da MMT.

2.3.2. Modificação das argilas com cério

Estudos demonstram que a MMT pode ser interesterificada não somente com cátions, mas também carregada positivamente com nanopartículas de óxidos de tamanho relativamente grandes (≈ 4 nm) (PARK *et al.*, 2006). A intercalação de CeO_2 em um arranjo bidimensional, quimicamente estável nas camadas do material, também podem apresentar uma eficiência na redução da atividade superficial e isolar as nanopartículas (KAMADA *et al.*, 2012).

Kamada *et al.* (2012) adotou a montmorilonita como hospedeira do CeO_2 ao realizar a intercalação do Ce^{4+} no espaçamento interlamelar da MMT-Na^+ , a partir da mistura por agitação mecânica de uma solução coloidal contendo argila com outra solução coloidal de nitrato de cério IV e amônio $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$. A mistura foi mantida por agitação mecânica por 3 horas à temperatura ambiente. Posteriormente, o produto MMT-Ce^{4+} foi separado por centrifugação.

Um modelo estrutural da MMT-Ce^{4+} baseado no estudo de Kamada *et al.* (2012) foi proposto, conforme Figura 5. Nanopartículas de CeO_2 com diâmetro aproximado de 1 nm encontram-se intercaladas nas camadas intermediárias da MMT (sugerindo a formação de uma monocamada de nanopartículas de CeO_2 entre as camadas da argila), além de aglomerados de tamanho relativamente grande, também são depositados de forma desordenada entre as camadas da argila, resultando na formação de mesoporos com formato de fendas na estrutura da argila.

Isto indica que as partículas de CeO_2 podem substituir os cátions na estrutura lamelar da MMT sem qualquer deposição superficial.

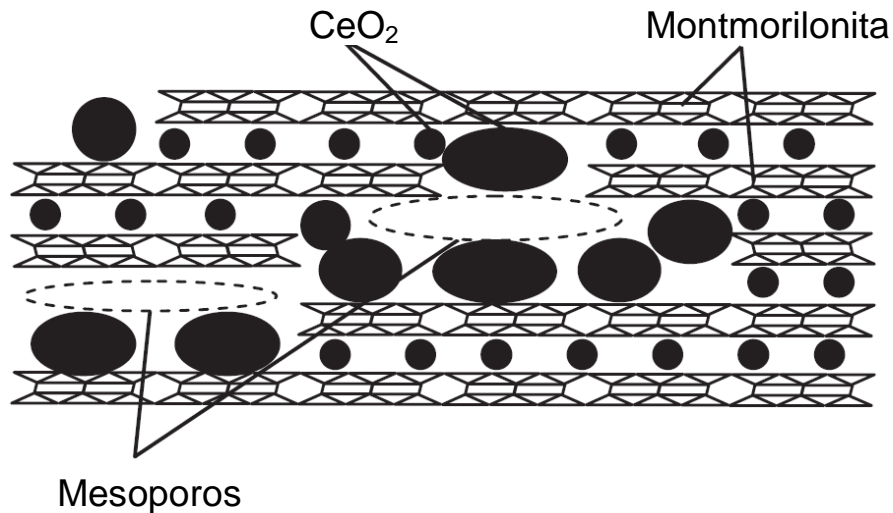


Figura 5 – Modelo de uma estrutura esquemática da MMT-Ce (KAMADA *et al.*, 2012)

2.4. TINTA EM PÓ

Tintas em pó são definidas como partículas finamente divididas de polímero orgânico, termoplástico ou termorrígido, podendo conter pigmentos, cargas e aditivos, permanecendo finamente divididas durante a armazenagem quando disposta em condições favoráveis (FAZENDA *et al.*, 2009; SHAH *et al.*, 2006).

As tintas em pó são consideradas um sistema de revestimento que visa atender as exigências do mercado, podendo substituir a tinta líquida em diversos segmentos. Apesar de haver necessidade de instalações específicas, algumas

características têm elevada importância, visto que seus efeitos poluidores são desprezíveis, pois não utilizam solventes em sua composição, proporcionando um modo econômico na pintura de uma vasta gama de substratos e objetos. Embora os principais componentes das tintas em pó e das tintas líquidas sejam semelhantes, o processo de produção, o método de aplicação, a formação do filme e a aplicação industrial estão baseadas em concepções bastante diferentes (BELDER *et al.*, 2001; FAZENDA *et al.*, 2009; HUANG *et al.*, 2010; LEE *et al.*, 2003; MAFI *et al.*, 2008; MENG *et al.*, 2009; ROUW, 1998; SCHÜTZ e KAISER, 2002; THOMAS *et al.*, 2009).

As tintas em pó, além de não necessitarem de adição de solventes durante a aplicação, não geram efluentes líquidos que possam causar poluição ambiental. Estima-se que, nos sistemas de pintura atual, o reaproveitamento da tinta em pó que não adere nas superfícies em que esteja sendo aplicada seja próximo a 98 % (BELDER *et al.*, 2001; FAZENDA *et al.*, 2009; HUANG *et al.*, 2010; LEE *et al.*, 2003; MAFI *et al.*, 2008; MENG *et al.*, 2009; ROUW, 1998; SCHÜTZ e KAISER, 2002; THOMAS *et al.*, 2009).

As propriedades finais dos sistemas de tinta em pó dependem quase que exclusivamente do tipo de resina utilizado. Estas podem ser classificadas em dois tipos principais, considerando o mecanismo da formação do revestimento: termoplásticas ou termorrígidas (FAZENDA *et al.*, 2009).

2.4.1. Tinta em pó base epóxi

As tintas termorrígidas base resina epóxi foram as primeiras a serem utilizadas em grande escala. O primeiro registro de sua aplicação foi na proteção superficial da tubulação de um oleoduto em um ambiente severo no Alaska nos Estados Unidos da América. A partir de então, o uso destas tintas em pó se expandiu, sendo utilizadas também em diversas outras aplicações, como no acabamento superficial de metais e produtos arquitetônicos, entre outros. A química versátil da resina epóxi permite amplas modificações para ajustar sua aplicação e propriedades finais de desempenho (BARLETTA, 2013; ROUW, 1998).

Os grupos epóxi (anel oxirano), também chamado grupo glicidila, ilustrado na Figura 6, característicos das resinas termorrígidas epoxídicas, assim como os grupos hidroxilas existentes na mesma molécula, conferem elevada densidade de ligações cruzadas em conjunto com diversos agentes de cura. Devido às propriedades inerentes da resina, resultam em revestimentos de excelente dureza, aderência e resistência química (AZEEZ *et al.*, 2013).

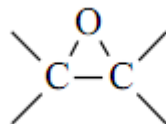


Figura 6 – Grupo Epóxi ou Anel Oxirano (DE LANGE, 2004).

A partir da reação química do bisfenol A e da epiclorigidrina ocorre a síntese de obtenção de resinas epóxi padrão, conforme apresentada na Figura 7 e Figura 8 (FAZENDA *et al.*, 2009).

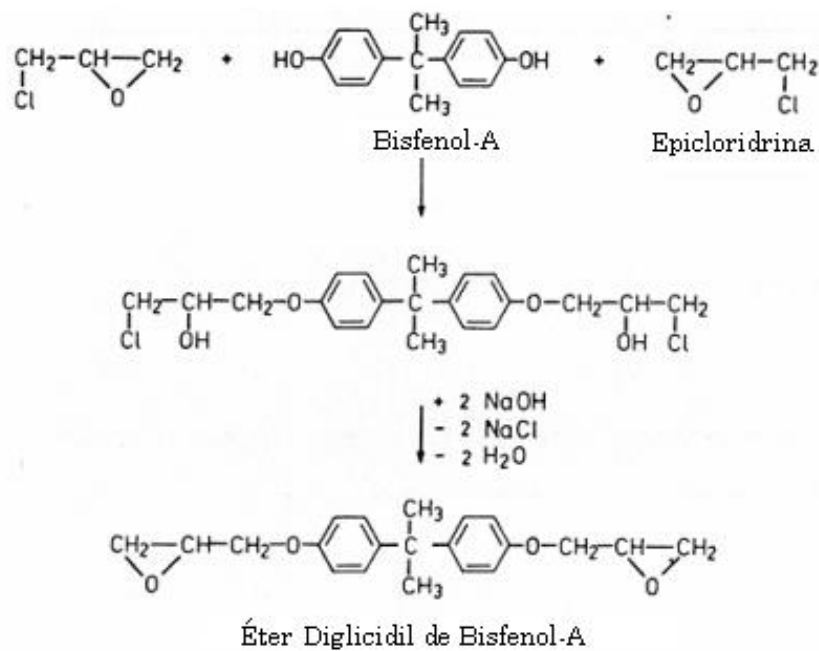


Figura 7 – Reação de síntese de éter diglicidil de bisfenol-A (DGEBA) (FAZENDA *et al.*, 2009).

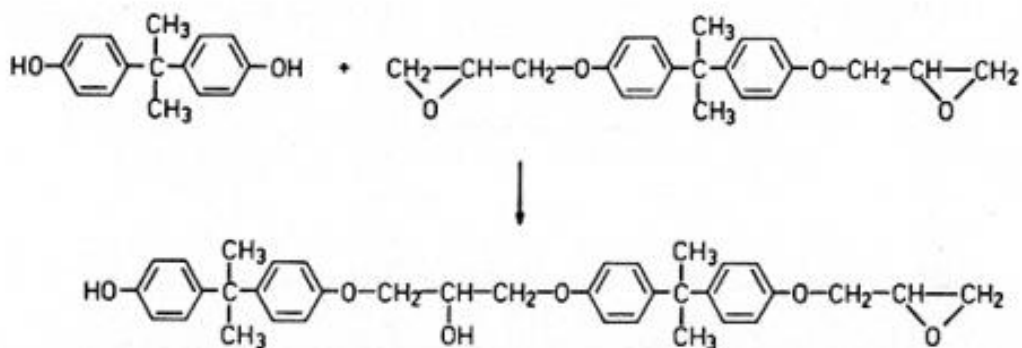


Figura 8 – Reações de síntese da resina epóxi (FAZENDA *et al.*, 2009).

As forças de interação entre a molécula epóxi e a superfície adjacente a ela são diretamente vinculadas à polaridade dos grupos éteres e hidroxilas alifáticas, que constituem a cadeia da resina inicial e a rede do sistema curado, otimizando o seu uso como adesivo e revestimento devido à alta adesão apresentada (PIRES *et al.*, 2005).

A excelente resistência química e boa adesão dos revestimentos base resina epóxi se deve à presença de ligações “R-O-R” de éter e “metilênicas” e à alta polaridade na estrutura química da resina epóxi, porém a presença de anéis aromáticos é responsável pela calcinação e fraca estabilidade à luz e ao calor (FAZENDA *et al.*, 2009; JANG e KIM, 1999; ROUW, 1998).

A reação dos grupos epóxi e dos grupos hidroxila promove o processo de reticulação (cura) das resinas epóxi. As reações ocorrem predominantemente por adição, são exotérmicas, não geram subprodutos e sua velocidade aumenta com o aumento da temperatura (FAZENDA *et al.*, 2009).

As resinas epóxi utilizadas na obtenção de tinta em pó apresentam ponto de fusão de 80 a 115 °C, equivalente epoxídico (quantidade de gramas da resina que contém um equivalente-grama do grupo epóxi) de 800 – 1000 g, e distribuição do peso molecular mais estreita do que as resinas convencionais usadas para outras finalidades (DE LANGE, 2004; PAUL, 1996).

2.4.2. Composição básica das tintas em pó base epóxi

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

A resina (veículo) exerce funções fundamentais no sistema, tais como: identificar e caracterizar o tipo de tinta; formar a película; e determinar as propriedades do filme curado (DA SILVA, 2009; FAZENDA *et al.*, 2009).

A escolha do agente de cura apropriado é tão importante quanto a escolha da resina, pois estes poderão influenciar no grau de ligações cruzadas, na estrutura polimérica formada, na resistência química do filme e, entre outras propriedades, como no brilho, na fluidez, na resistência ao amarelecimento e no tempo de prateleira. Dentre os agentes de cura comumente utilizados nas formulações de tintas em pó base epóxi podem-se destacar: aminas alifáticas, aminas aromáticas e as diciandiamidas (DE LANGE, 2004; PAUL, 1996).

Conhecidas por 1-cianoguanidina, as diciandiamidas caracterizam-se como uma substância cristalina e branca, com ponto de fusão próximo a 215 °C, e apresentam três grupos de nitrogênio com hidrogênios em sua estrutura, conforme ilustrado na Figura 9. Apresentam um mecanismo de cura complexo envolvendo reações de adição com os grupos glicidila e/ou com os grupos hidroxila, catalisando a reação entre dois grupos glicidila simultaneamente. Por este motivo não apresentam uma relação estequiométrica com a resina epóxi, sendo a diciandiamida não modificada usada em quantidades próximas a 4,5 % sobre o total de resina

epoxídica. Por apresentarem pouca compatibilidade com a resina epóxi e alto ponto de fusão, este tipo de agente de cura apresenta reatividade baixa durante a cura, evidenciando a necessidade de condições energéticas elevadas, que variam de 30 minutos a 180 °C até 20 minutos a 200 °C (DE LANGE, 2004; FAZENDA *et al.*, 2009; PAUL, 1996).

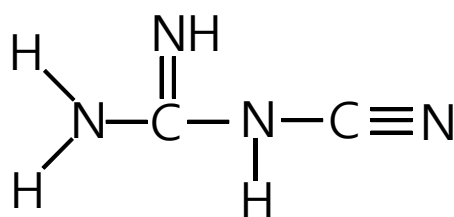


Figura 9 – Estrutura química típica das diciandiamidas não modificadas (FAZENDA *et al.*, 2009).

Segundo Fazenda (2009) a fim de obter melhores resultados, diciandiamidas modificadas foram desenvolvidas, tornando-as os agentes de cura mais comuns em tinta em pó epoxídica. Tais modificações reduziram a reatividade da diciandiamida para um nível satisfatório, possibilitando a obtenção de revestimentos com excelentes propriedades em termos de nivelamento, brilho e aderência, entre outras.

Os pigmentos, quando adicionados às tintas, tem como função determinar a cor e o poder de cobertura da tinta e/ou determinar o tipo e quantidade de carga a ser incorporada na formulação da tinta. Geralmente, conforme a aplicação e/ou necessidade, os aditivos são usados para modificar o aspecto final do filme, influenciando suas propriedades e características (DA SILVA, 2009).

As cargas, além de reduzirem o custo de uma tinta, influenciam em certas propriedades, tais como: reforço, brilho, dureza, resistência a intempéries e

propriedades de barreira (DA SILVA, 2009). Atualmente, na área da nanotecnologia, a montmorilonita tem destacado-se como a nanocarga mais utilizada, como forma de auxiliar a proteção a corrosão, redução a permeabilidade de gases e moléculas (efeito barreira), entre outros.

Com o crescente interesse do uso de tintas em pó em diversos segmentos, novos aprimoramentos vêm sendo realizados para melhorar as propriedades mecânicas, os aspectos visuais e a qualidade final dos revestimentos. Estes desenvolvimentos estão relacionados com a adição de novos componentes na formulação, a utilização de novas técnicas de produção e aplicação de tintas em pó (BARLETTA *et al.*, 2013).

2.5. REVESTIMENTOS ORGÂNICOS NANOESTRUTURADOS

Os revestimentos orgânicos são amplamente aplicados para a proteção de componentes metálicos e estruturas em geral utilizadas nas indústrias e também em setores domésticos há um longo tempo, funcionando como barreira física contra meios agressivos (GAWNE *et al.*, 2013). Embora sejam sistemas eficientes, sabe-se que sua resistência é limitada, podendo apresentar defeitos pontuais que irão originar locais propícios para a corrosão. Diante desta limitação, visando a proteção à corrosão, vários aditivos passaram a ser incorporados na formulação da tinta a fim de aumentar o caminho de difusão (tortuosidade) de O₂ e H₂O, diminuindo a permeabilidade da película protetora (SHI *et al.*, 2009; YEH e CHANG, 2008).

Os nanocompósitos de silicatos lamelares vêm sendo utilizados como reforço anticorrosivo em revestimentos líquidos e, recentemente, em revestimentos em pó, com ênfase para os de matriz epóxi, oferecendo soluções consideradas ambientalmente corretas.

Piazza *et al.* (2015), em seu estudo, com o intuito de aumentar o campo de aplicação das tintas em pó, incorporaram teores de 2 e 4 % (m/m) de OMMT-30B em uma formulação comercial de uma tinta em pó base epóxi. Os autores, através das técnicas de DRX e MET, verificaram a presença de estruturas predominantemente esfoliadas para os revestimentos orgânicos. A incorporação dos teores de 2 % (m/m) de OMMT-30B resultou em revestimentos com melhores propriedades de resistência ao impacto, resistência à flexibilidade e de brilho. Melhor desempenho quanto à resistência à corrosão foi observado para os revestimentos com teores de 4 % de OMMT-30B (m/m) aplicados em aço carbono, sob atmosfera salina.

Piazza *et al.* (2011a), compararam o desempenho de uma tinta em pó base epóxi com a adição de uma carga convencional (sulfato de bário) e de uma argila (OMMT-15A), obtidas no estado fundido. Os autores verificaram que a interação das cargas com a matriz polimérica, associada com a razão de aspecto das mesmas, influenciou significativamente no desempenho dos revestimentos. A incorporação da OMMT-15A na formulação de tintas em pó base epóxi resultou na formação de revestimentos nanoestruturados epóxi/MMT de estrutura intercalada, conferindo melhores propriedades anticorrosivas e físicas quando comparado com os revestimentos microestruturados epóxi/sulfato de bário. Revestimentos orgânicos com melhores propriedades térmicas foram observados com a adição da

montmorilonita devido ao efeito barreira conferido pela argila, associado à boa dispersão e interação com a matriz epóxi.

Em outro estudo, Piazza *et al.* (2011b), produziram revestimentos em pó nanoestruturados base epóxi no estado fundido, com a adição de diferentes teores de OMMT-30B (2 e 4 % (m/m)), e obtiveram revestimentos com estrutura predominantemente esfoliada e com melhor estabilidade térmica, independente da velocidade de processamento (200 ou 400 rpm).

Revestimentos em pó base poliéster nanoestruturados aplicados ao aço carbono, contendo teores de 2 e 4 % (m/m) de montmorilonita OMMT-30B, apresentaram estrutura esfoliada e com melhores propriedades anticorrosivas em relação ao revestimento isento de argila (PIAZZA *et al.*, 2012).

Bertuoli *et al.* (2014b) incorporaram 8 % (m/m) de montmorilonita sódica (MMT-Na⁺) funcionalizada com 3-aminopropiltriétoxissilano (γ -APS) em uma formulação comercial de tinta em pó base epóxi. A adição da argila não afetou as propriedades quanto à resistência ao impacto, flexibilidade e aderência, porém houve redução da resistência à corrosão do revestimento aplicado em aço carbono em relação ao revestimento isento de argila.

Darmiani *et al.* (2013) obtiveram revestimentos orgânicos nanoestruturados base epóxi/montmorilonita-nitrato de cério, aplicado a tinta líquida, com adição de teores de 1, 2 e 3 % (m/m) de cério e 2, 3 e 4 % (m/m) de OMMT-20A. No estudo foram avaliadas as propriedades anticorrosivas do revestimento nanoestruturado. Verificaram que os revestimentos, aplicados em aço carbono, contendo nitrato de

cério e argila, apresentaram melhor desempenho anticorrosivo do que os revestimentos de epóxi puro.

Chen *et al.* (2003) prepararam nanocompósitos poliméricos de base resina epóxi e montmorilonita em misturador à quente, aplicados a tintas líquidas, com diferentes tipos de resina epóxi e argila, variando as concentrações da nanocarga, avaliaram as propriedades anticorrosivas, morfológicas e de absorção de solvente. Observaram através do ensaio de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), uma pequena melhoria nas propriedades anticorrosivas dos nanocompósitos que apresentaram estrutura esfoliada em relação aos que formaram estrutura intercalada. Estes pesquisadores relacionaram o desaparecimento das estruturas ordenadas da montmorilonita no início do processo de cura e seu posterior reaparecimento com a reação de cura da resina ao redor das nanofolhas da argila, através da análise de difração de raios X (DRX). Eles relacionaram que a rápida reação de penetração da resina no interior das galerias dos silicatos lamelares é a chave da esfoliação. Os nanocompósitos apresentaram elevada resistência a solventes, tendo tempo de saturação superior a oito meses enquanto que a resina pura é cerca de 40 dias, causando uma diminuição significativa no coeficiente de difusão.

Hang *et al.* (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 análise de EIE, foram

atribuídos às propriedades de barreira, devido à estrutura lamelar da argila, e às funções fosfônicas da molécula orgânica do modificador da argila.

Bargherzadeh e 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 massa de montmorilonita OMMT-30B. Observaram que a adição de montmorilonita nos revestimentos orgânicos resultou em melhorias nas propriedades anticorrosivas, de barreira e de adesão, ao verificarem em névoa salina e em espectroscopia de impedância eletroquímica uma menor permeabilidade de água. O aumento no espaçamento basal da argila, constatado nas análises de DRX, indica a ocorrência de intercalação das moléculas da resina epóxi no interior das galerias da argila.

A fim de avaliar a influência dos agentes modificadores da montmorilonita nas propriedades de um revestimento orgânico, Dai *et al.* (2008) realizaram um estudo comparativo de nanocompósitos base epóxi obtidos por polimerização *in situ* com adição de MMT organicamente modificada com dois tipos de sais quaternários: alquilamonio e alquilfosfônico. Com base nos resultados de EIE, nas medidas de permeabilidade de gases, e com os resultados da análise termodinâmico-mecânica (DMTA), os pesquisadores evidenciaram que melhores resultados de proteção à corrosão, permeabilidade a gases e estabilidade térmica, respectivamente, foram observados para os revestimentos modificados com sais quaternários alquilfosfônicos.

Sun *et al.* (2008) observaram através da análise de microscopia eletrônica de transmissão (MET), que o nível de esfoliação e a razão de aspecto da carga influencia diretamente nas propriedades de barreira do revestimento, conforme resultados das medidas de permeabilidade a oxigênio. Nanocompósitos de base epóxi aplicados como revestimentos (contendo espessura média de 1 mm) apresentaram redução de 19 % na permeabilidade a O₂ com adição de 2 % de nanocarga, mesmo em nível de esfoliação baixo, quando comparados com revestimentos sem adição de nanocarga.

Kowalzyk e Spychaj (2008), com auxílio de um agitador mecânico, introduziram na formulação de um verniz líquido de base resina epóxi (bisfenol-A) quantidades de 2,5 e 5 % de montmorilonita em massa. As propriedades do verniz (dureza, resistência ao risco e a brasão, e adesão ao aço) foram afetadas positivamente com a presença dos aluminossilicatos lamelares, aumentando a resistência à água dos revestimentos. O tempo de secagem dos revestimentos foi levemente reduzido com a adição de 2,5 % (m/m) de MMT.

Boas propriedades de aderência da tinta, bem como aumento das propriedades anticorrosivas, foram observadas por Truc *et al.* (2008) ao incorporarem 2 % de montmorilonita em massa na formulação de uma tinta líquida de base resina epóxi. A presença da montmorilonita organicamente modificada resultou em revestimentos com propriedades inibidoras. Concluíram que as melhorias das propriedades de barreira dos revestimentos, evidenciadas nos espectros de espectroscopia de impedância eletroquímica, estão diretamente associadas à estrutura lamelar da argila e as forças eletrostáticas existentes entre a

matriz e a carga, resultando em revestimentos com melhor resistência à permeabilidade de moléculas de gases e/ou líquidos.

2.6. RELEVÂNCIA E INOVAÇÃO PROPOSTA

Frente à atual competitividade global por produtos inovadores, para se manter e conquistar mercado, as empresas enfrentam grandes desafios, entre eles a oferta por produtos com elevada qualidade e baixo custo, o que torna o produto oferecido atrativo para o cliente. Alinhado com estas demandas, o elevado consumo de tintas em pó pelas indústrias metalúrgicas, a crescente preocupação com as questões ambientais e econômicas e, a necessidade de melhoria na qualidade de revestimentos orgânicos, evidencia a importância de aprimorar o conhecimento científico e tecnológico na área de tintas em pó.

Considerando haver poucos registros de trabalhos de nanocompósitos de matriz epóxi aplicados em tinta em pó, este trabalho baseia-se no desenvolvimento de tintas em pó base epóxi com montmorilonita modificada com cério, com direta aplicação industrial, buscando melhorias nas propriedades térmicas, físicas e de barreira do revestimento, tornando este trabalho de interesse científico e tecnológico.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. MATERIAIS

3.1.1. Modificação química das argilas

3.1.1.1. *Argilas*

A montmorilonita sódica (MMT- Na^+), identificada como Cloisite® Na^+ , foi fornecida pela empresa Southern Clay Products Inc., na forma de pó (partículas com tamanho menor que 13 μm) com coloração branca, com capacidade de troca catiônica (CTC) de 92,6 meq·100g⁻¹, densidade de 2,86 g·cm⁻³ e espaçamento basal (d_{001}) de 1,17 nm (SOUTHERN CLAY PRODUCTS, 2012a).

A montmorilonita (OMMT-30B) já modificada organicamente, com nome comercial de Cloisite® 30B, foi fornecida pela empresa Southern Clay Products Inc., na forma de pó (partículas com tamanho menor que 13 μm) com coloração branca levemente amarelada, densidade de 1,98 g·cm⁻³, com capacidade de troca catiônica (CTC) de 90 meq·100 g⁻¹ e espaçamento basal (d_{001}) de 1,85 nm. A OMMT-30B foi modificada organicamente com um sal de amônio quaternário, contendo dois grupos hidroxietila, uma metila e uma cadeia alquílica (T) com 18 carbonos, ligados ao íon amônio, conforme Figura 10 (SOUTHERN CLAY PRODUCTS, 2012b).

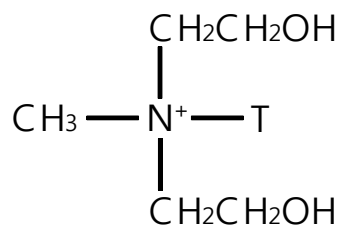


Figura 10 - Estrutura química do modificador orgânico (sal de amônio quaternário) presente na OMMT-30B (SOUTHERN CLAY PRODUCTS, 2012b).

A montmorilonita (OMMT-15A) já modificada organicamente, com nome comercial de Cloisite® 15A, foi fornecida pela empresa Southern Clay Products Inc., na forma de pó (partículas com tamanho menor que 13 μm) com coloração branca levemente amarelada, densidade de 1,66 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, com capacidade de troca catiônica (CTC) de 125 $\text{meq}\cdot 100\text{ g}^{-1}$ e espaçamento basal (d_{001}) de 3,15 nm. A OMMT-15A foi modificada organicamente com um sal de amônio quaternário, contendo dois grupos metila e dois grupos graxos hidrogenados, conforme Figura 11 (SOUTHERN CLAY PRODUCTS, 2012c).

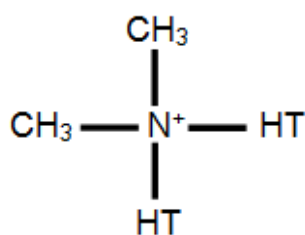


Figura 11 - Estrutura química do modificador orgânico (sal de amônio quaternário) presente na OMMT-15A (SOUTHERN CLAY PRODUCTS, 2012c).

3.1.1.2. Reagentes

O cério utilizado na modificação das argilas foi o nitrato de cério IV e amônia P.A. (CAN), fornecido pela Vetec Química Fina Ltda, com pureza de 98 % e massa molecular de $548,22 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ (VETEC, 2010). A fórmula molecular do CAN é $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$.

Também foram utilizados na modificação química das argilas, álcool etílico absoluto 99,8 % (P.A.) fornecido pela Vetec e água destilada.

3.1.2. Obtenção da tinta em pó - constituintes

3.1.2.1. Resina epóxi

A resina comercial epóxi do bisfenol-A, fornecida pela empresa HUNTSMAN na forma sólida, de cor amarelo claro translúcido, com nome comercial de ARALDITE GT 7004 ES, foi utilizada como resina base na formulação de tinta em pó. A resina apresenta ponto de amolecimento compreendido na faixa de 85 a 95 °C, temperatura de decomposição térmica e ponto de inflamabilidade superior a 200 °C, sendo praticamente insolúvel em água (HUNTSMAN, 2012).

3.1.2.2. Agente de cura

O 1-o-tolilbiguanida, derivado da dicianidamida, da Thomas Swan & Co. Ltd., com nome comercial de CASAMID 710 OILED (PR9990), foi o agente de cura utilizado na produção de tinta em pó base epóxi. O agente de cura, distribuído na

forma de pó branco, de massa molar $191,23 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ e fórmula molecular $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{N}_5$, apresenta ponto de fusão próximo a $140 \text{ }^\circ\text{C}$ e é pouco solúvel em água. A Figura 12 apresenta a fórmula estrutural do 1-o-tolilbiguanida (THOMAS SWAN & CO. LTD., 2012).

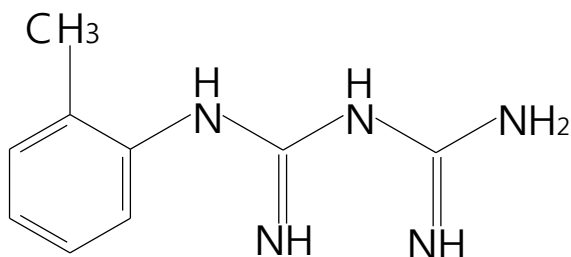


Figura 12 - Fórmula estrutural do agente de cura 1-o-tolilbiguanida (THOMAS SWAN & CO. LTD., 2012).

3.1.2.3. Aditivos

Como aditivos para a produção das tintas em pó foram utilizados os agentes alastrante e de superfície.

O agente alastrante, um aditivo de controle de fluxo, foi fornecido pela Estron Chemical Inc., com nome comercial de Resiflow™ PV-60, na forma de pó branco e insolúvel em água, composto por uma mistura de polímero acrílico e sílica. A adição de baixos teores (1 a 2 %) de Resiflow™ PV-60 nas formulações de tinta em pó reduz e/ou elimina defeitos superficiais do tipo casca de laranja, crateras, furos e outras imperfeições (ESTRON CHEMICAL, INC., 2012).

A benzoína, conhecida por 2-hidróxi-1,2-difeniletanona, fórmula molecular $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_2$, é um agente de superfície com funções de melhorar a qualidade dos filmes, diminuindo a formação de poros. Foi fornecida pela Datiquim Produtos

Químicos Ltda. na forma de pó branco levemente amarelado, com ponto de fusão entre 132 a 135 °C (DATIQUIM PRODUTOS QUÍMICOS LTDA, 2012).

3.1.2.4. Argilas modificadas

As montmorilonitas, fornecidas pela Southern Clay Products (MMT-Na⁺, OMMT-30B e OMMT-15A), modificadas com cério neste trabalho foram incorporadas na formulação da tinta em pó base epóxi.

3.1.3. Substrato metálico

Os revestimentos em pó base epóxi foram aplicados sobre painéis de aço carbono AISI 1005 com dimensões de 70 x 120 x 0,75 mm. A composição do substrato de aço carbono, apresentada na

Tabela 1, foi realizada por espectroscopia de emissão ótica no Laboratório de Ensaios Mecânicos (LAMEC) da Universidade de Caxias do Sul (UCS).

Tabela 1 – Composição do aço carbono utilizado para aplicação do revestimento em pó

Elemento	Composição (%)	Elemento	Composição (%)	Elemento	Composição (%)
C	<0,005	Co	<0,05	Ti	0,029
Si	0,0217	Cu	<0,01	V	<0,005
Mn	0,2381	Mo	0,0138	W	<0,05
P	0,0276	Ni	0,0155	Sn	0,0092
S	0,0104	Al	0,0425	Fe	99,54
Cr	0,0593	Nb	0,0152		

3.2. MÉTODOS

3.2.1. Modificação química das argilas

O fluxograma da Figura 13 apresenta as etapas da rota de modificação das argilas MMT-Na⁺, OMMT-15A e OMMT-30B com nitrato de cério IV e amônio.

O processo de modificação das argilas foi adaptado aos métodos utilizados por Kamada *et al.* (2012) e Bertuoli *et al.* (2014a). Inicialmente as argilas MMT-Na⁺, OMMT-30B e OMMT-15A, submetidas à modificação com nitrato de cério IV e amônio, foram previamente secas em uma estufa modelo MDH da DeLeo Equipamentos para Laboratórios a 60 °C por 24 h. Em um copo de Becker de polipropileno (PP), 10 g de nitrato de cério IV e amônio foram dispersos em 200 mL de solução hidroalcolica 75 % (v/v) (75 % álcool etílico e 25 % água destilada), e mantidos em agitação magnética até a completa dispersão do cério. Em outro copo de Becker de PP, 10 g de argila foram dispersos em 200 mL da mesma solução hidroalcolica 75 % (v/v) e a suspensão mantida em agitação magnética até a completa dispersão da argila. Posteriormente, a solução contendo cério foi adicionada à suspensão contendo argila e esta foi mantida em agitação magnética por 3 h a 50 °C.

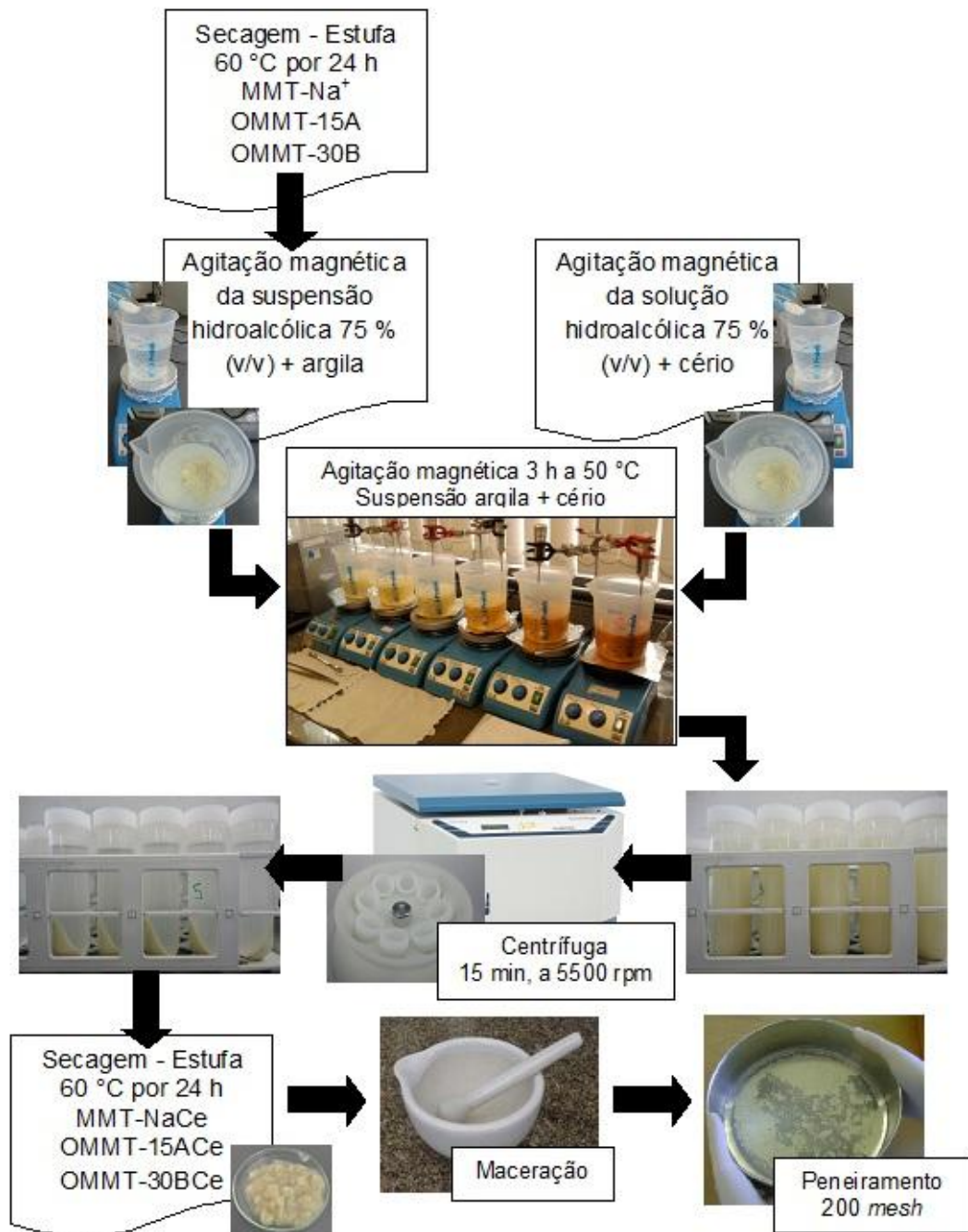


Figura 13 – Fluxograma das etapas da rota de modificação das argilas MMT-Na⁺, OMMT-15A e OMMT-30B com nitrato de cério IV e amônio.

Após a etapa de agitação magnética, a solução de cada uma das argilas contendo cério foi centrifugada em uma centrífuga da Novatécnica, modelo NT820, pelo período de 15 min., a uma velocidade de 5500 rpm. O sólido úmido, produto resultante da centrifugação, foi seco em estufa modelo MDH da DeLeo Equipamentos para Laboratórios por 24 h a 60 °C. As argilas modificadas foram maceradas com auxílio de um grau e pistilo, e peneiradas em uma peneira *mesh* 200 (abertura de 75 μ m). Sendo utilizada para o estudo a fração de argila que passou pela peneira de *mesh* 200. As argilas modificadas foram designadas como MMT-NaCe, OMMT-15ACe e OMMT-30BCe.

3.2.2. Obtenção da tinta em pó base epóxi

Para a obtenção do revestimento foi utilizada uma formulação comercial de um verniz comercial em pó base epóxi contendo diferentes teores (2, 4 e 8 % (m/m)) de MMT-NaCe, OMMT-30BCe ou OMMT-15ACe, conforme apresentado na Tabela 2.

Tabela 2 – Formulação do verniz comercial utilizado na obtenção das tintas em pó base epóxi contendo diferentes teores das argilas MMT-Na⁺Ce, OMMT-30BCe ou OMMT-15ACe.

Material	Composição (PCR)*
Resina Epóxi	95
Agente de Cura	5
Agente Alastrante	1
Benzoína	0,5
MMT-NaCe, ou OMMT-30BCe, ou OMMT-15ACe	2, 4 e 8

Nota: PCR = Partes por cem de resina e agente de cura.

Os estágios da metodologia de obtenção das tintas em pó e aplicação desta nos substratos metálicos, conforme apresentado no fluxograma da Figura 14, compreenderam, basicamente, a identificação e pesagem dos componentes da tinta, os processos de pré-mistura, a extrusão, resfriamento e granulação, moagem, peneiramento, preparação dos substratos metálicos, aplicação e cura dos revestimentos.

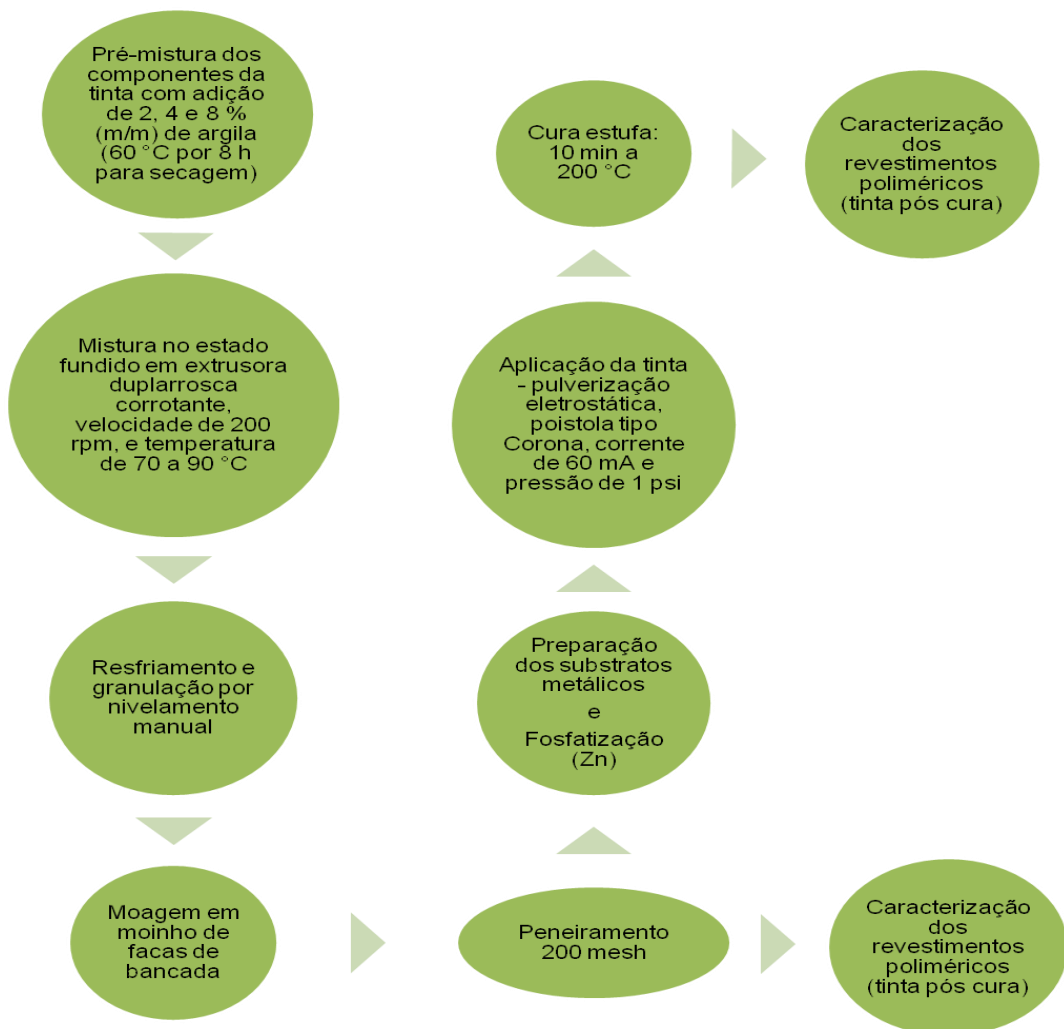


Figura 14 - Fluxograma das etapas de obtenção das tintas em pó contendo diferentes teores e tipo de argilas modifica com cério, e aplicação destas nos substratos metálicos

3.2.2.1. Identificação das amostras

A identificação das tintas foi realizada de acordo com o percentual e o tipo de argila incorporada na formulação base, conforme apresentado na Tabela 3.

Tabela 3 - Nomenclatura adotada para identificar as amostras de tinta em pó base epóxi contendo diferentes teores (2, 4 ou 8 % (m/m)) da argila MMT-NaCe, ou OMMT-30BCe, ou OMMT-15ACe

Identificação	Teor de carga (%)	Argila
TE/0	sem carga	-
TE/2-NaCe	2	MMT-NaCe
TE/4-NaCe	4	
TE/8-NaCe	8	
TE/2-30BCe	2	OMMT-30BCe
TE/4-30BCe	4	
TE/8-30BCe	8	
TE/2-15ACe	2	OMMT-15ACe
TE/4-15ACe	4	
TE/8-15ACe	8	

3.2.2.2. Processamento da tinta

Objetivando uma homogeneização da mistura com redução dos aglomerados dos aditivos e da carga, após a identificação e a pesagem, os materiais foram pré-misturados manualmente. As montmorilonitas (MMT-Na⁺, OMMT-30B e OMMT-15A) foram previamente secas a 60 °C durante 8 h em uma estufa com circulação de ar modelo MA035 da Marconi Equipamentos para Laboratórios.

O produto resultante da pré-mistura manual teve sua homogeneização concluída em uma extrusora duplarroscas corrotante marca MH Equipamentos Ltda., modelo MH-COR LAB, L/D 32, diâmetro da rosca 20 mm, velocidade de processamento de 200 rpm, localizada no Laboratório de Polímeros (LPOL) da UCS. Durante o processamento, foi mantida a matriz aberta, e o perfil de temperatura utilizado para o processamento foi de 70 °C (zona 1), 80 °C (zona 2) e 90 °C (zonas 3 a 8). A Figura 15 apresenta a extrusora duplarroscas utilizada para obtenção das tintas em pó.



Figura 15 – Extrusora duplarroscas utilizada para obtenção das tintas em pó.

A alimentação na extrusora foi realizada com auxílio de um dosador volumétrico SASA, utilizando uma frequência de vibração de 13,60 Hz (13 rpm), gerando uma produção média de $5,5 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$.

Após a extrusão, o material foi rapidamente resfriado e nivelado manualmente com auxílio de uma haste de inox e uma chapa de alumínio (Figura 16a).

Posteriormente, o material foi cominuído manualmente (granulados) obtendo-se fragmentos denominados de *chips* (Figura 16b).

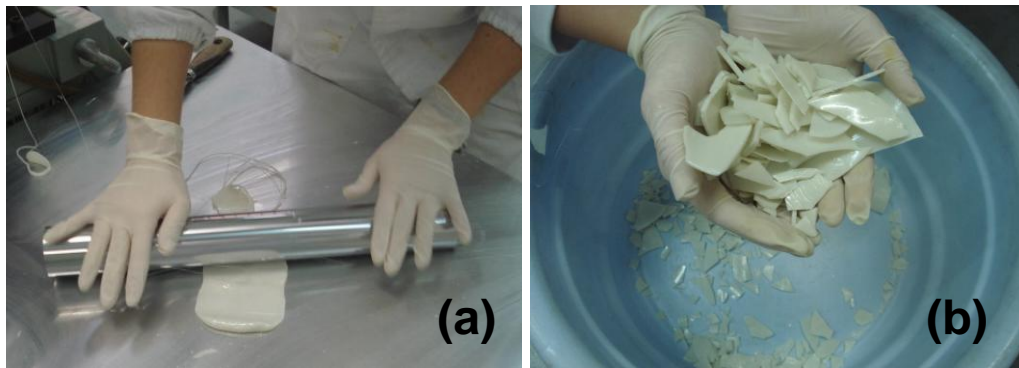


Figura 16 – (a) Resfriamento e nivelamento manual e (b) fragmentação manual da tinta na forma de *chips*.

3.2.2.3. *Moagem e peneiramento da tinta*

Os materiais provenientes do processo de extrusão e granulação foram moídos em um moinho de facas de bancada Cadence (conforme esquema da Figura 17), e peneirados em peneira 200 mesh (abertura 75 μm), com auxílio de um agitador de peneiras Produtest Mod.T, por 10 min. a uma intensidade vibracional de 10 Hz. A moagem e o peneiramento foram realizados no LPOL da UCS.

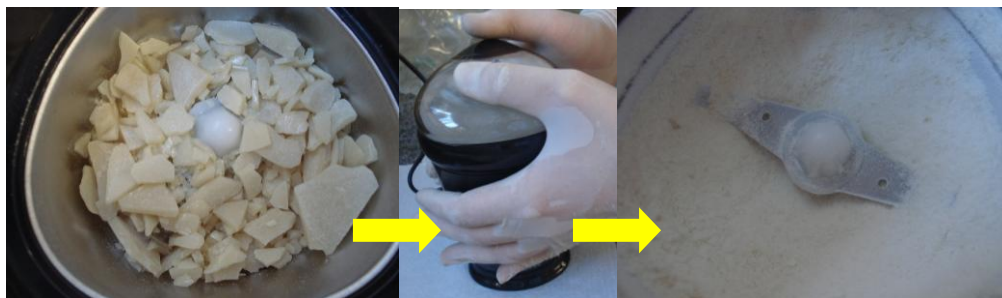


Figura 17 - Processo de moagem dos *chips* das tintas em pó.

3.2.3. Preparação dos substratos metálicos para aplicação da tinta em pó

Os painéis de aço carbono, antes da aplicação do revestimento orgânico, foram previamente lixados manualmente utilizando lixas de granulometria 320, 400 e 600 (*Tyler#Mesh*). Posteriormente, os painéis foram submetidos a um tratamento de fosfatização com fosfato de zinco pelo método de imersão (banho de fosfato), que envolveu etapas de desengraxe, refinação, fosfatização, lavagem e passivação (fluxograma representado na Figura 18), conforme a orientação do fornecedor dos produtos (Klinter Insumos Industriais Ltda.). O tratamento de fosfatização com fosfato de zinco, resultou em uma camada de fosfato de zinco com quantidade média de $3,54 \times 10^{-6} \text{ g} \cdot \text{mm}^{-2}$.

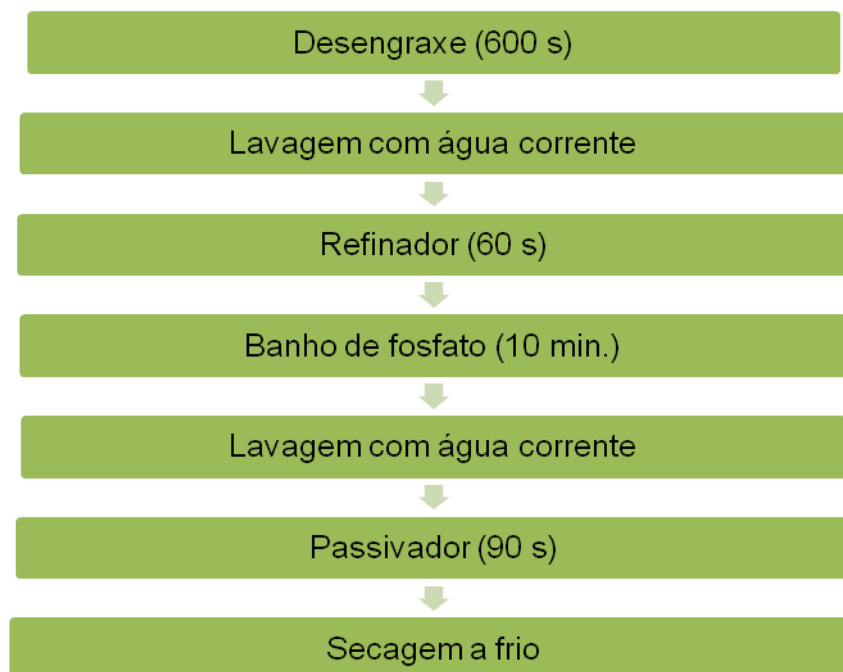


Figura 18 – Fluxograma representativo do processo de fosfatização em banho de fosfato de zinco pelo método de imersão.

3.2.4. Aplicação e cura da tinta em pó sobre o substrato metálico

Os painéis de aço carbono fosfatizados foram pintados por pulverização eletrostática (Figura 19, Figura 20 e Figura 21), em cabine própria e com pistola tipo corona da marca TCA ECO TECNOAVANCE modelo 301, utilizando um gerador elétrico com tensão de saída de até 100 kV, corrente de 60 mA e velocidade de corrente de ar com pressão de 1 psi (0,0689 bar). Posteriormente, os painéis, contendo o pó da tinta depositado em sua superfície foram colocados em uma estufa MDH (DeLeo Equipamentos para Laboratórios) pelo tempo de 10 min., a uma temperatura de 200 °C, a fim de obter a cura da tinta aplicada. Estes procedimentos foram realizados no Laboratório de Corrosão e Proteção Superficial (LCOR) da UCS.



Figura 19 – Painéis de aço carbono fixados na cabine de pintura antes da aplicação da tinta.



Figura 20 – Processo de aplicação da tinta por pulverização eletrostática.



Figura 21 – Aparência física dos painéis após a aplicação da tinta.

3.2.5. Caracterização das argilas modificadas, da tinta em pó base epóxi e dos revestimentos

As técnicas utilizadas para caracterizar as amostras de montmorilonita, as tintas em pó base epóxi e os revestimentos aplicados sobre o substrato metálico são apresentadas no Quadro 1.

Quadro 1 – Técnicas utilizadas na caracterização das montmorilonitas, das tintas em pó base epóxi e dos revestimentos aplicados sobre os painéis de aço carbono.

Técnica	Amostras			
	Argilas modificadas	Tinta em pó		Revestimento aplicado nos painéis metálicos
		Antes da cura	Após a cura	
Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	X		X	
Espectroscopia de raios-X por dispersão de energia (EDS)	X			
Espectroscopia no infravermelho – Transformada de Fourier (FTIR)	X			
Difração de raios-X (DRX)	X	X	X	
Análise termogravimétrica (TGA)	X	X		
Calorimetria exploratória diferencial (DSC)		X		
Análise granulométrica		X		
Microscopia eletrônica de transmissão (MET)			X	
Tempo de gel		X		
Análises de cura MEK				X
Espessura média do revestimento				X
Análise de brilho				X
Análise de aderência				X
Análise de dureza à lápis				X
Resistência ao impacto				X
Análise de flexibilidade				X
Ângulo de contato				X
Exposição à névoa salina				X
Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)				X
Microscopia ótica (MO)				X

3.2.5.1. Análise morfológica por microscopia eletrônica de varredura e análise elementar por espectroscopia de raios-X por dispersão de energia

A análise morfológica por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e a análise elementar por espectroscopia de raios-X por dispersão de energia (EDS) foram realizadas no Laboratório de Caracterização de Materiais I (LCMAT I) da Universidade de Caxias do Sul (UCS), utilizando um microscópio SHIMADZU modelo Superscan SSX-550, com tensões de aceleração de 10 e 15 kV.

Para análise das tintas em pó, as mesmas foram depositadas em molde na forma de barras (126 x 13 x 5 mm) e curadas em estufa a 200 °C por 10 min. Após a cura, as amostras no formato de barra foram fraturadas criogenicamente.

As amostras das argilas e das tintas em pó (pós fratura criogênica) foram fixadas em suportes metálicos “*stubs*” com auxílio de um adesivo condutor (fita de carbono). Após, foram submetidas ao processo de evaporação de ouro em atmosfera de argônio, a fim de obter um revestimento de filme condutor suficientemente fino (espessura inferior a 20 nm), evitando mascarar a topografia da amostra a ser analisada.

3.2.5.2. Análise química por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier

Os espectros de absorção na região de infravermelho foram obtidos utilizando o espectrômetro Nicolet iS10, da THERMO SCIENTIFIC, com resolução de 4 cm⁻¹,

do Laboratório de Polímeros (LPOL) da UCS. As amostras foram avaliadas pelo método de *Attenuated Total Reflection* (ATR) e os espectros foram obtidos na faixa de número de onda de 4000 a 400 cm^{-1} .

3.2.5.3. Análise estrutural por difração de raios-X

A análise estrutural de difração de raios-X (DRX) das argilas modificadas e das amostras de tinta em pó base resina epóxi antes da cura foi realizada no LCMAT I da UCS em um difratômetro SHIMADZU-XRD 6000, utilizando como fonte (alvo) geradora de raios-X o cobre, o qual apresenta comprimento de onda $\text{CuK}\alpha_1$ $\lambda=1,54178 \text{ \AA}$, filtro de níquel, tensão de 40 kV, corrente de 30 mA, ângulo de difração Theta – 2 Theta ($\Theta - 2\Theta$), varredura entre 1 e 12° e tempo fixo de varredura com passo de 0,05° / 5 s.

O espaçamento basal d_{001} das argilas foi determinado utilizando a equação de Bragg (Equação 1), sendo d_{001} a distância entre os planos basais (001), θ o ângulo de difração, λ o comprimento de onda da radiação incidente, e n a ordem de difração.

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

Equação 1

3.2.5.4. Análise térmica por termogravimetria

As análises termogravimétricas (TGA) dinâmicas das argilas e das tintas em pó foram realizadas no LPOL da UCS em um equipamento SHIMADZU TGA-50,

utilizando uma taxa de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ e vazão de $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de N_2 . Para as amostras de argila, a análise de TGA foi realizada com uma variação de temperatura pré-definida de 25 a $800\text{ }^{\circ}\text{C}$, em atmosfera inerte de N_2 . E para as amostras das tintas em pó, a análise de TGA foi realizada com variação de temperatura pré-definida de 25 a $500\text{ }^{\circ}\text{C}$, em atmosfera inerte de N_2 , e posteriormente de 500 a $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ em atmosfera artificial de ar sintético.

3.2.5.5. *Análise térmica por calorimetria exploratória diferencial*

Para as análises de calorimetria exploratória diferencial (DSC) das amostras das tintas em pó base resina epóxi, realizados no LPOL da UCS, utilizou-se um equipamento SHIMADZU DSC-60, com variação de temperatura de 25 a $250\text{ }^{\circ}\text{C}$, com taxa de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, e vazão de $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de N_2 . A massa utilizada para as amostras foi de aproximadamente 9 mg.

3.2.5.6. *Análise granulométrica*

Os tamanhos médios das partículas das tintas em pó foram analisados na empresa Pulverit do Brasil em um Granulômetro 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 %.

3.2.5.7. Microscopia eletrônica de transmissão

A análise de microscopia eletrônica de transmissão (MET) foi realizada no Centro de Microscopia e Microanálise (CMM) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), utilizando um microscópio eletrônico de transmissão JEOL JEM 1200 ExII, equipado com câmera CCD para aquisição de imagens, operando em uma tensão de 80 a 100 kV. As secções das amostras, com espessura menor de 100 nm, para análise de MET, foram preparadas em um ultramicrotomo Leica Ultracut UCT utilizando uma lâmina de diamante, em temperatura média de $23\text{ °C} \pm 2\text{ °C}$.

3.2.5.8. Tempo de gel

O tempo de gel (*gel time*) das amostras, realizado na empresa Pulverit do Brasil, foi determinado seguindo a Norma ASTM D4217-07(2013), utilizando uma chapa aquecida a 200 °C . A tinta em pó, depositada sobre uma chapa metálica aquecida, foi movimentada com auxílio de uma espátula metálica até atingir o ponto de gel (início da cura).

3.2.5.9. Análises de cura

A fim de verificar a qualidade das tintas em pó base resina epóxi na forma de filme aplicado em aço-carbono quanto ao tempo e a temperatura de cura utilizados no sistema, realizou-se um teste qualitativo de cura no Laboratório de Corrosão e

Proteção Superficial (LCOR) da UCS, utilizando a metodologia de análise de cura por MEK (etil metil cetona), conforme norma ASTM D4752-03. 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 por um período pré-determinado de 1 min (podendo variar de 0,5 a 2 min). Após a remoção do algodão, é verificado a existência de resíduos de algodão aderidos no revestimento. De acordo com a norma, a inexistência destes indica cura eficiente da tinta.

3.2.5.10. *Espessura média de camada dos revestimentos*

A medida da espessura média de camada dos revestimentos foi realizada pelo método magnético, conforme Norma ASTM D7378-07, com o instrumento ELCOMETER® 345 para substratos metálicos ferrosos. O procedimento foi realizado no LCOR da UCS com auxílio de um gabarito, conforme a ilustração representada na Figura 22. As medidas foram feitas para todos os painéis revestidos, e representadas como uma média de três medições para cada um dos pontos medidos (indicados) no gabarito.

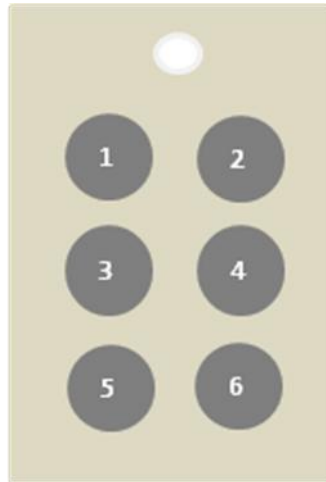


Figura 22 - Ilustração do gabarito utilizado para as medidas de espessura dos filmes.

3.2.5.11. Análise de brilho

A análise de brilho, realizada no LPOL da UCS, conforme norma ASTM D523-08, foi realizada em triplicata utilizando um medidor de brilho Multi Gloss 268 plus da Konica Minolta com calibração para ângulo de 60° em 92 unidades de brilho (U.B.).

3.2.5.12. Microscopia óptica

A análise de microscopia óptica (MO) da superfície dos filmes dos revestimentos foi obtida através da reflexão da luz no Microscópio Óptico Metalográfico Invertido da Nikon modelo Epiphot 200, com câmera digital Nikon modelo DXM 1200F. A análise foi realizada no LAMEC da UCS.

3.2.5.13. Análise de aderência

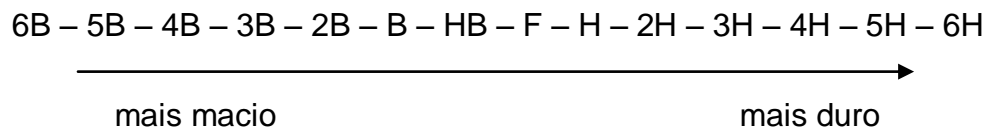
O ensaio de aderência foi realizado antes e após a exposição das amostras a névoa salina. O ensaio, realizado no LCOR da UCS, seguiu a norma ASTM D3359-09E2 – método B, o qual consiste em realizar 6 cortes horizontais e 6 cortes verticais no substrato, formando ângulo de 90° entre eles, cada qual com comprimento de 20 mm e espaçamento de 2 mm. Após traçados os cortes (linhas) no revestimento aplicado sobre o substrato metálico, uma fita *tape* (fita fibrosa 3M Scotch) firmemente aplicada sobre a referida área é deixada em repouso por aproximadamente 90 segundos, sendo removida em um único movimento a um ângulo de 180°. Depois de removida a fita, comparou-se a área deslocada com os padrões da norma, conforme apresentado na Figura 23.

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

Figura 23 - Padrões de classificação dos resultados do teste de adesão, adaptado da norma ASTM D3359-09E2 (2009).

3.2.5.14. *Análise de dureza à lápis*

A análise de dureza à lápis foi realizada no LCOR da UCS seguindo a norma ASTM D3363-05 (2011). O ensaio iniciou pelo lápis com grafite de maior dureza seguindo a escala de dureza:



O substrato metálico revestido com o filme polimérico foi posicionado em uma superfície horizontal plana e a ponta do lápis/grafite foi posicionada sobre o revestimento em um ângulo de 45°. O lápis foi deslocado no sentido oposto ao operador com velocidade moderada e constante.

A região riscada foi então limpa com um algodão, quando observou-se se a marca do grafite foi removida. Se a marca permaneceu considerou-se que o revestimento possui dureza inferior a do grafite utilizado. O procedimento foi repetido utilizando-se grafites com dureza sucessivamente menores até que o grafite não cortasse ou riscasse o revestimento. O valor da dureza à lápis foi considerado como sendo a dureza do grafite que não cortou ou provocou ranhuras no filme.

3.2.5.15. Resistência ao impacto

O ensaio de resistência dos revestimentos orgânicos quanto à deformação rápida, também conhecido como resistência ao impacto, foi realizado no LCOR da UCS, conforme norma ASTM D2794-93 (2010), empregando um equipamento Heavy-Duty Impact Tester da BYK Gardner, utilizando uma força de impacto $1 \text{ kg} \cdot (50 \text{ cm})^{-1}$.

3.2.5.16. Análise de flexibilidade

A análise de flexibilidade dos revestimentos orgânicos foi realizada pelo método do mandril cônico conforme norma ASTM D522/D522M-13, utilizando o equipamento Gardner Conical Mandrel da BYK Garner, no LCOR da UCS.

3.2.5.17. Ângulo de contato

As medidas de ângulo de contato (θ) foram realizadas em triplicata, sem intervalo de tempo (em tempo zero), a uma temperatura de $25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ e umidade relativa de $45 \pm 5 \%$. Para obtenção das medidas, uma gota de água destilada de $50 \text{ } \mu\text{L}$, com auxílio de uma seringa, foi colocada sobre a superfície do revestimento em três pontos distintos. A imagem da gota foi capturada por uma câmera digital de autofoco Panasonic, modelo DMC FZ40, e analisada pelo software SurfTens que ajusta o perfil da gota e calcula o ângulo de contato.

3.2.5.18. Exposição à névoa salina

Os painéis metálicos revestidos e curados foram submetidos à exposição de névoa salina conforme norma ASTM B117-11, por 504 h, em uma câmara fechada da marca Bass Equipamentos modelo USX-6000/2009, no LCOR da UCS. Os painéis tiveram suas bordas protegidas com cera de abelha e foram fixadas na câmara em apoios com ângulos entre 15 e 30° em relação à vertical, conforme apresentado na imagem da Figura 24. A exposição foi realizada em triplicata e conduzida conforme as seguintes condições: pressão do ejetor de 0,7 a 1,7 kgf·cm⁻²; temperatura da câmara de 35 °C ± 2 °C; solução de cloreto de sódio 5 % ± 1 %; faixa de pH entre 6,5 a 7,2 e volume de névoa coletada variando de 1 a 2 mL·h⁻¹.

A fim de avaliar a migração subcutânea nas amostras submetidas à névoa salina, uma incisão em “X”, conforme norma ASTM D1654-08, foi realizada no revestimento. 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.



Figura 24 – Sistema de fixação na câmara de névoa salina das chapas metálicas revestidas com as tintas em pó base epóxi contendo diferentes teores (2, 4 e 8 % (m/m)) de MMT-NaCe, OMMT-30BCe ou OMMT-15ACe.

3.2.5.19. Espectroscopia de impedância eletroquímica

A análise de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) foi realizada utilizando um sistema constituído de um célula eletroquímica de três eletrodos (Figura 25), posicionada dentro de uma gaiola de Faraday, expondo uma área de 78 mm^2 de cada amostra (painel metálico revestido pela tinta – posicionado duas amostras do mesmo revestimento em cada célula) em 250 mL de solução de 3,5 % (m/v) de NaCl como eletrólito ($\approx \text{pH } 6,0$), a temperatura ambiente de $23 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$, e os testes foram realizados em duplicata em meio aerado. A estrutura da célula foi constituída por: um eletrodo de trabalho (painel metálico revestido com a tinta em pó); por um eletrodo de referência (eletrodo de calomelano saturado (ECS) com KCl,

marca ANALYSER, modelo 3A41, inserido em um capilar de Luggin); e por um contra-eletrodo (espiral de platina).

Os dados de EIE foram obtidos periodicamente com um poteciostato/galvanostato IviumState da Ivium Technologies, auxiliado pelo software IviumSoft, aplicando uma faixa de frequência de 10^6 a 1 Hz, usando uma amplitude de perturbação senoidal de 10 mV em torno do potencial de corrosão.

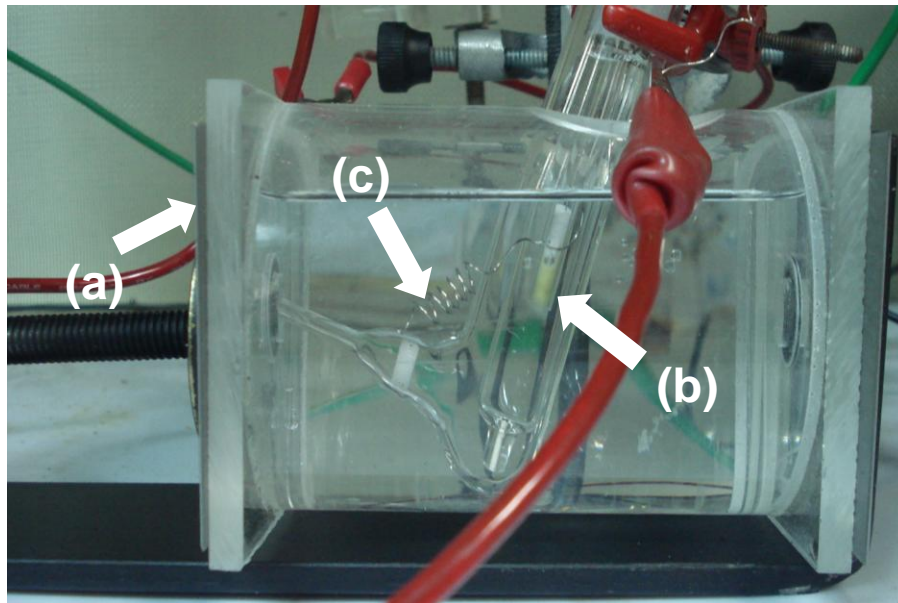


Figura 25 – Modelo de célula eletroquímica, utilizada para realizar as medidas de impedância eletroquímica, com os três eletrodos: (a) eletrodo de trabalho (substrato metálico revestido com tinta); (b) eletrodo de referência (ECS); e (c) contra eletrodo (espiral de platina).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. ARGILAS MODIFICADAS

4.1.1. Resultado da análise morfológica por microscopia eletrônica de varredura e análise elementar por espectroscopia de raios-X por dispersão de energia

A morfologia das argilas MMT-Na⁺, OMMT-15A e OMMT-30B, antes e após modificação com cério, foi analisada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) como consta nas micrografias da Figura 26.

Conforme esperado, as micrografias das argilas apresentaram uma variação morfológica entre elas. As argilas apresentam distribuição heterogênea das partículas, presença de aglomerados e partículas com tamanhos irregulares, sem formato definido. De Paiva *et al.* (2008a) não observaram variações na morfologia das argilas ocasionadas pelo processo de “intercalação”, porém verificaram uma tendência à formação de aglomerados. De acordo com a literatura (DE PAIVA *et al.*, 2008a), a variação morfológica observada entre as argilas pode estar associada à diferença de densidade, ao tipo de modificador orgânico e ao tamanho de partícula.

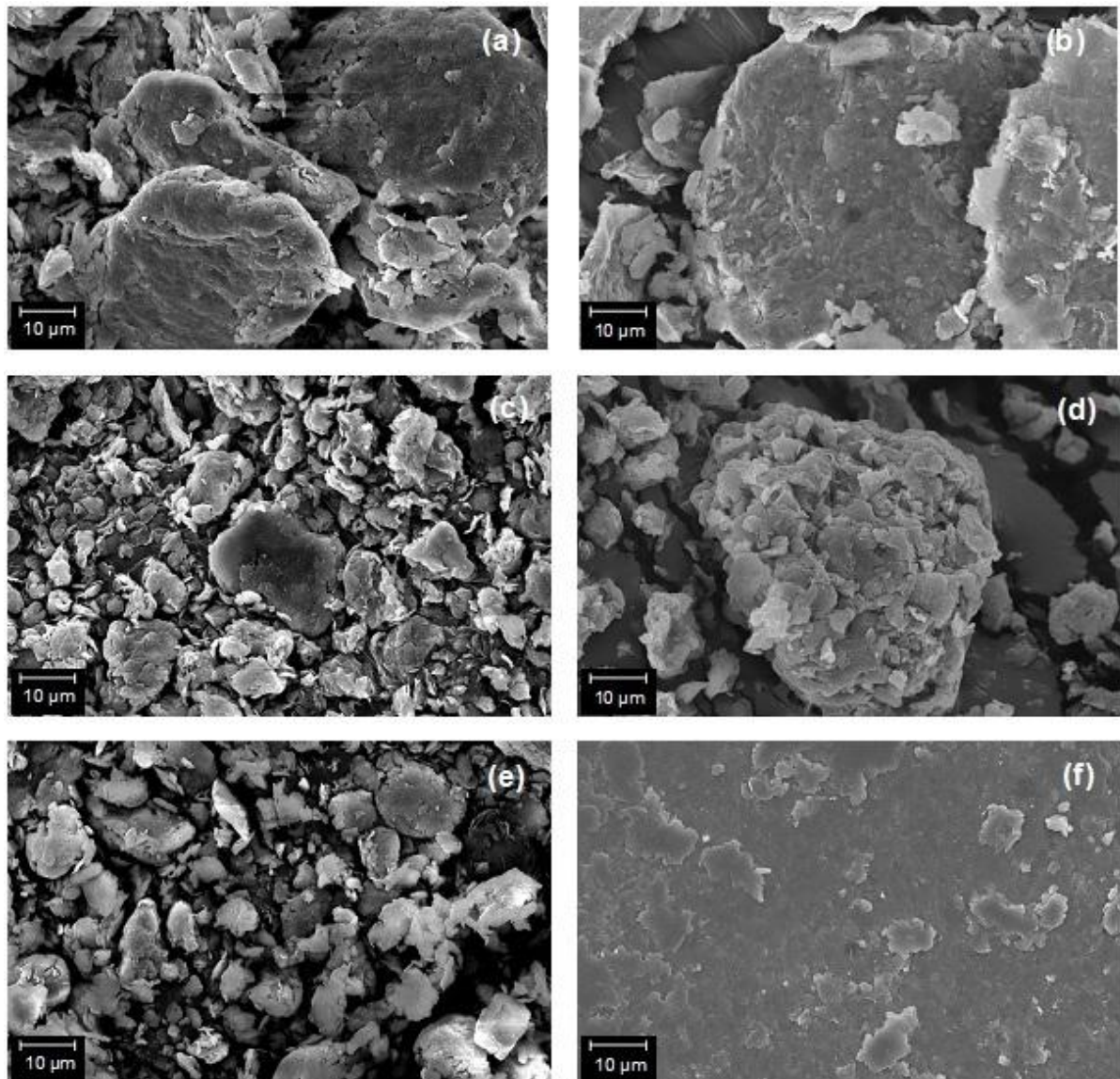


Figura 26 - Micrografias obtidas por MEV das argilas (a) MMT-Na⁺, (b) MMT-NaCe, (c) OMMT-15A, (d) OMMT-15ACe, (e) OMMT-30B e (f) OMMT-30BCe.

Os espectros de EDS das argilas, antes e após a modificação com cério, são apresentados na Figura 27, Figura 28 e Figura 29. Observa-se nos espectros de EDS de todas as argilas modificadas, de forma similar ao observado na literatura (DE NICOLÒ *et al.*, 2016; RAMEZANZADEH *et al.*, 2015; SARIER *et al.*, 2010;

ZHANG *et al.*, 2010), picos que indicam a presença do elemento cério, podendo estar associado à incorporação do mesmo na estrutura das argilas.

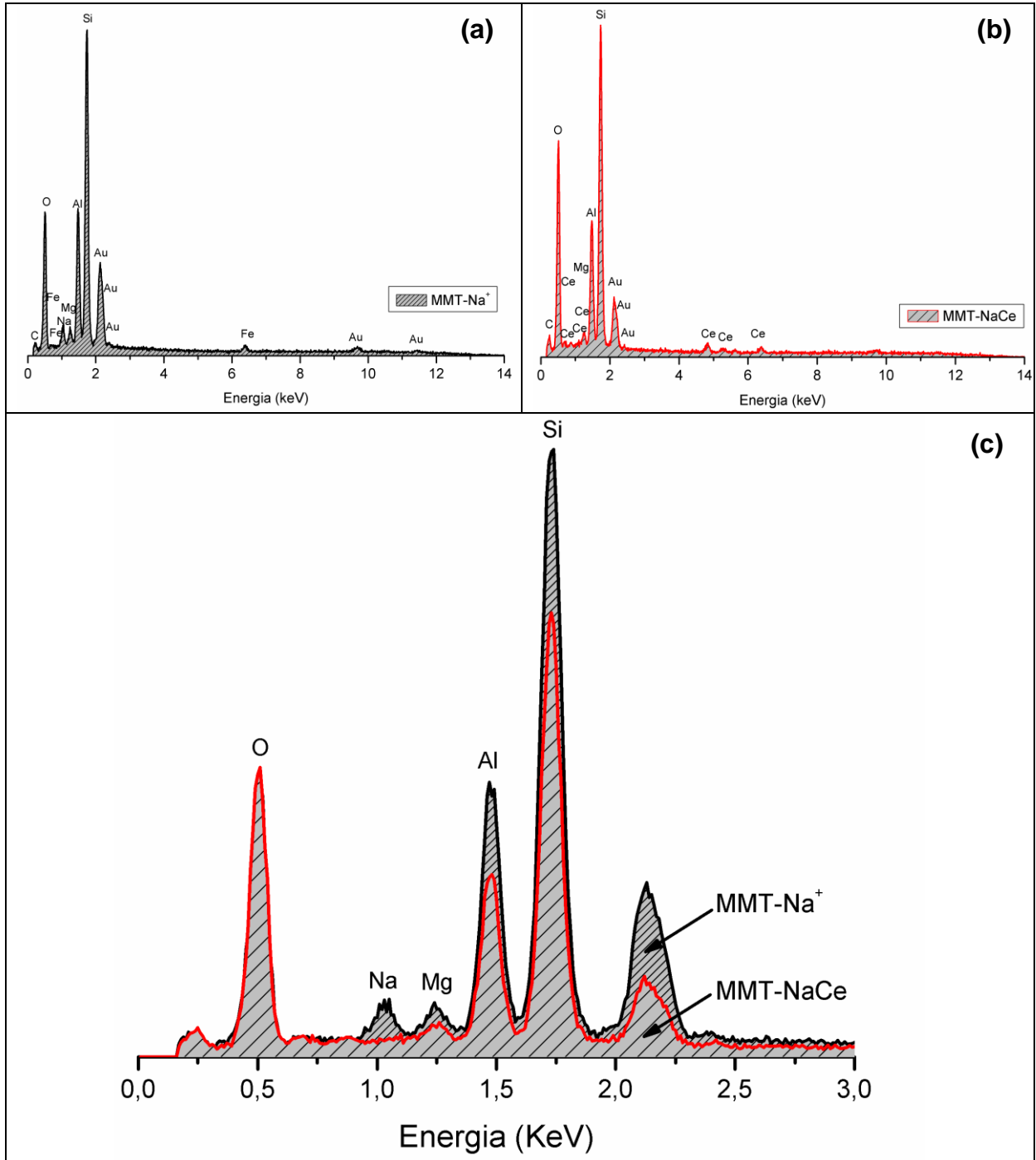


Figura 27 – Espectros de EDS das argilas (a) MMT-Na⁺ e (b) MMT-NaCe, e (c) sobreposição dos espectros

Na análise de EDS da MMT-Na⁺ e da MMT-NaCe, apresentados nos espectros de EDS da Figura 27, observou-se que, na sobreposição dos espectros (Figura 27c), com a incorporação do nitrato de cério ocorre: (a) aumento da intensidade do pico característico do elemento oxigênio, sugerindo um aumento da concentração do mesmo; (b) redução da intensidade dos picos característicos dos elementos Si, Al e Mg, podendo estar associado a uma redução da concentração destes elementos; e, (c) supressão do pico característico do elemento Na, sugerindo a remoção deste elemento, localizado na superfície e nas posições interlamelares das argilas. Este comportamento pode estar associado à modificação da argila com cério, proporcionando possíveis alterações na estrutura das folhas tetraédricas e octaédricas da MMT-Na⁺. Santos (2013) também observou alteração da estrutura da argila, ao realizar a organofuncionalização de uma argila com mercaptopropiltrimetoxisilano (MTPS-Arg).

De acordo com os espectros da análise de EDS da OMMT-15A e da OMMT-15ACe (Figura 28) e dos espectros de EDS da OMMT-30B e da OMMT-30BCe (Figura 29), também se observa, a partir da sobreposição dos espectros, que a incorporação do nitrato de cério resultou na redução da intensidade dos picos característicos dos elementos Si e Al, indicando uma possível redução da concentração destes elementos. Verifica-se ainda, pequenas alterações na intensidade do pico característico ao elemento O, resultando em uma possível variação na concentração deste elemento. As variações nas concentrações dos elementos podem estar associadas à modificação da argila com cério,

proporcionando possíveis alterações na estrutura das folhas tetraédricas e octaédricas das argilas OMMT-15A e OMMT-30B.

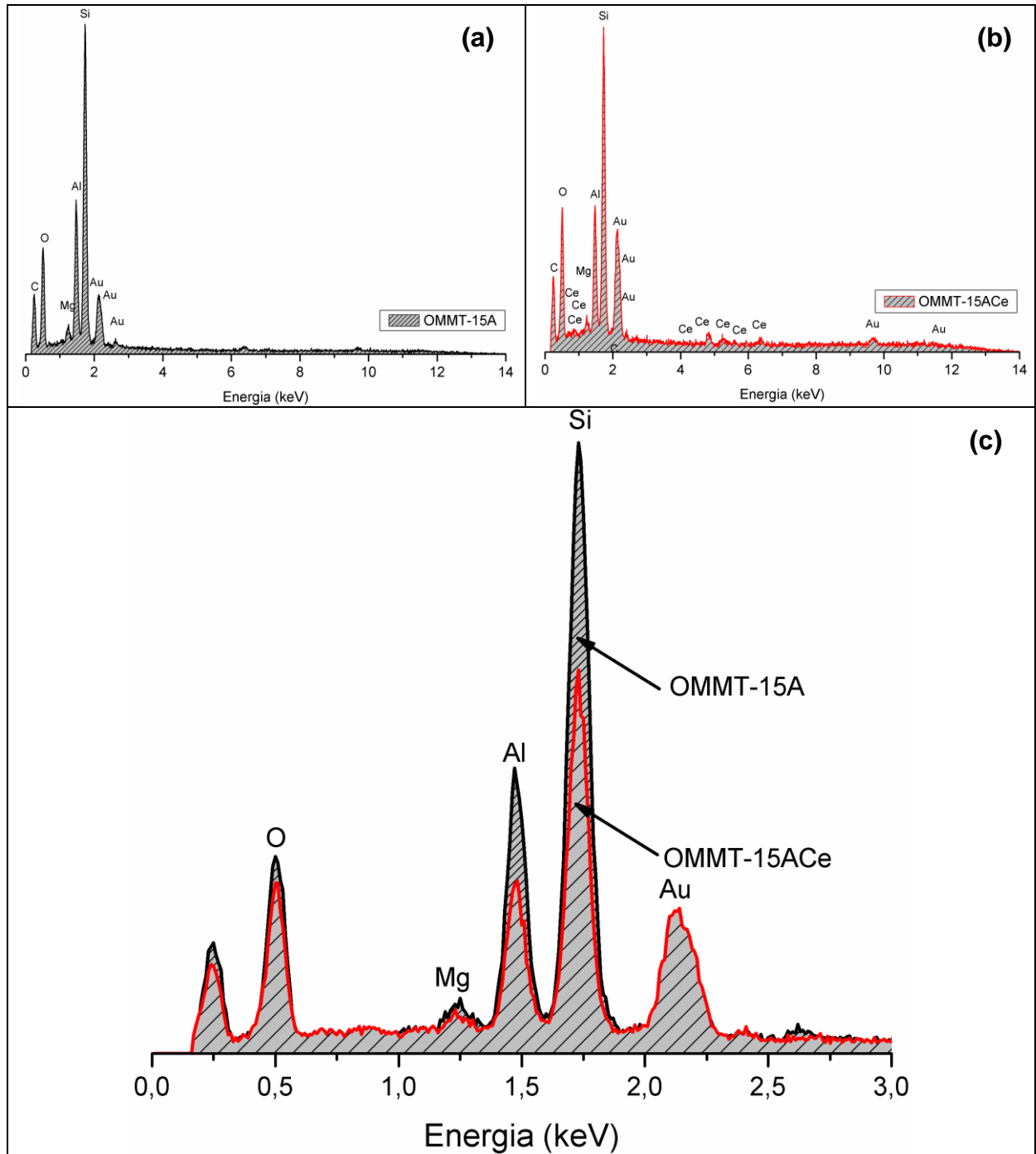


Figura 28 – Espectros de EDS das argilas (a) OMMT-15A e (b) OMMT-15ACe, e (c) sobreposição dos espectros

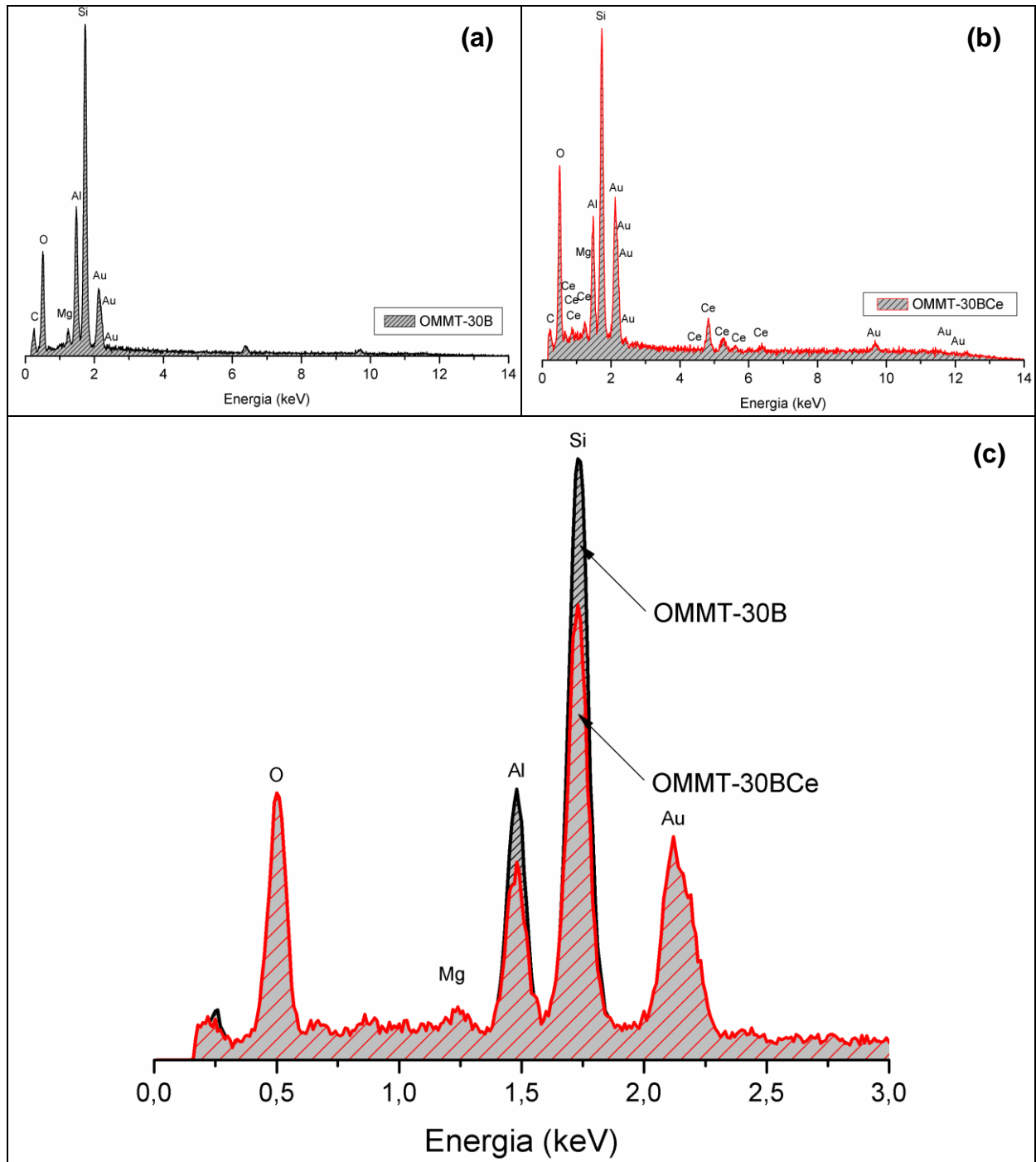


Figura 29 – Espectros de EDS das argilas (a) OMMT-30B e (b) OMMT-30BCe, e (c) sobreposição dos espectros

4.1.2. Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier

Os espectros de FTIR das argilas MMT- Na^+ e MMT- NaCe são apresentados na Figura 30, e os valores das bandas observadas no espectro de FTIR e suas respectivas atribuições constam no Quadro 2.

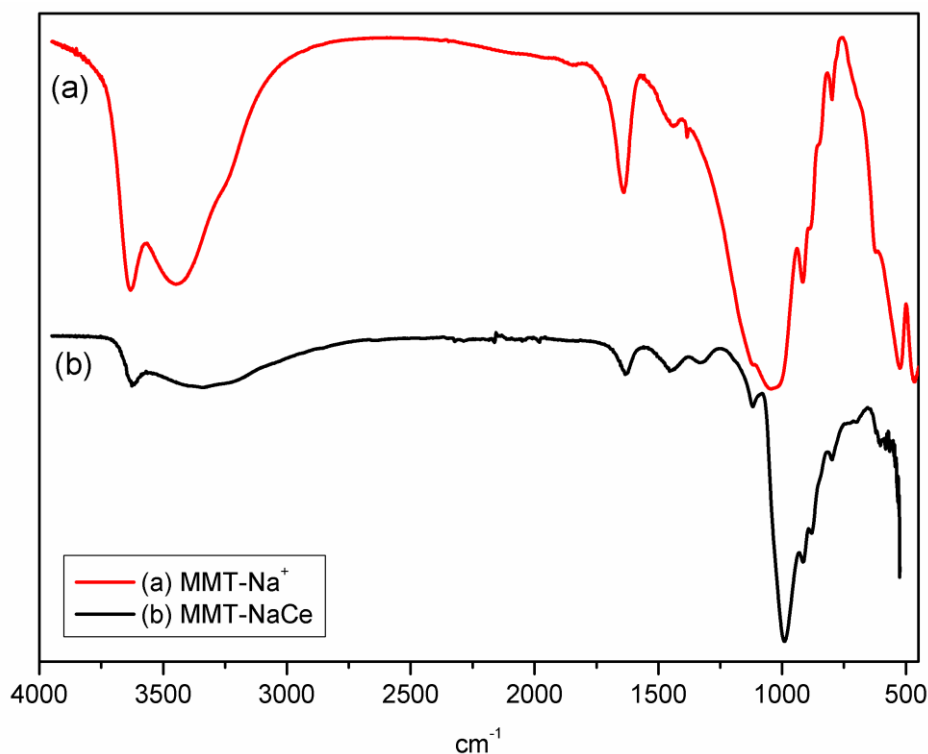


Figura 30 - Espectro de FTIR das argilas MMT- Na^+ e MMT- NaCe

Com base no espectro de FTIR das argilas MMT- Na^+ e MMT- NaCe , verifica-se que a banda de absorção próxima a 3630 cm^{-1} corresponde às vibrações de estiramento das hidroxilas estruturais $\nu(\text{O-H})$, localizadas entre as camadas octaédricas e tetraédricas da argila, junto aos cátions trocáveis. As bandas próximas a 3420 cm^{-1} e 1630 cm^{-1} referem-se, respectivamente, às vibrações de estiramento

do grupo OH $\nu(\text{O-H})$ e as vibrações de deformação do grupo OH $\delta(\text{O-H})$ das moléculas de água livre, absorvidas e presentes na argila. Observam-se bandas características da montmorilonita nas regiões próximas a 1120, 1040 e 470 cm^{-1} , próprias das ligações Si-O-Si e, nas regiões próximas a 920, 796 e 522 cm^{-1} , verificam-se bandas correspondentes às camadas octaédricas do aluminosilicato Al(Al)OH, Al(Mg)OH e Al-O-Si. Resultados similares têm sido relatados na literatura (BERTUOLI *et al.*, 2014a; LEITE *et al.*, 2008; DE PAIVA *et al.*, 2008a; KIM *et al.*, 2006; SARIER *et al.*, 2010; XIE *et al.*, 2002).

Quadro 2 - Bandas de absorção observadas nos espectros de FTIR das argilas MMT- Na^+ e OMMT-NaCe

Nº de onda (cm^{-1})	Atribuição	MMT- Na^+	MMT-NaCe
≈ 3630	$\nu(\text{O-H})$ hidroxilas estruturais	✓	✓
≈ 3449	$\nu(\text{OH})$ da H_2O	✓	✓
≈ 1639	$\delta(\text{OH})$ da H_2O	✓	✓
≈ 1350	$\nu_s(\text{N-O})$ do NO_3^-	-	✓
≈ 1120	Si-O-Si	✓	✓
≈ 1045 – 990	Si-O-Si	✓	✓
≈ 920 – 915	Al(Al)OH	✓	✓
≈ 870	$\nu(\text{CeO})$ do CeO_2	-	✓
≈ 800 – 795	Al(Mg)OH	✓	✓
≈ 700 – 540	(Ce-O) do CeO_2	-	✓
≈ 522	Si-O-Al	✓	✓

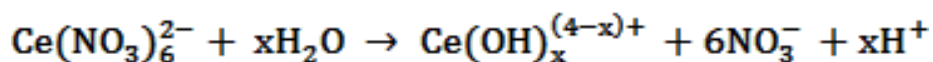
Abreviações: ν = estiramento; δ = deformação; s = simétrica.

Com base no espectro da argila MMT-NaCe é possível observar variações na estrutura da argila com a adição do cério. Percebem-se variações nas intensidades

das bandas próprias da MMT correspondentes às camadas octaédricas do aluminossilicato (1120, 920 e 795 cm^{-1}).

A incorporação do nitrato de cério na estrutura da argila foi confirmada pelo aparecimento de novas bandas de absorção nas regiões próxima a 870 cm^{-1} e abaixo de 700 cm^{-1} , correspondente as ligações Ce-O; e nas regiões próximas a 1350 cm^{-1} referente ao estiramento simétrico do nitrato $\nu_s(\text{N-O})$ do NO_3^- (GNANAM e RAJENDRAN, 2013; KAMADA *et al.*, 2012; KUMAR *et al.*, 2013).

Segundo Kamada *et al.* (2012), o $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$, adotado como fonte de Ce^{4+} , é dissociado em NH_4^+ e $\text{Ce}(\text{NO}_3)_6^{2-}$ em solução aquosa, e o ânion complexo se decompõe em um íon hidróxido com carga positiva através da reação de auto-hidrólise com a molécula da água, conforme a reação química apresentada abaixo. De acordo com Deshpande *et al.* (2004), os íons do hidróxido de cério irão se transformar em partículas de céria (CeO_2), evidenciando uma possível presença, na estrutura da argila, de CeO_2 e de NO_3^- dissociados.



A ausência de bandas características de NH_4^+ , indica que este íon NH_4^+ derivado do $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$, não participou da reação, comprovando a dissociação do nitrato. Tal comportamento, de acordo com Kamada *et al.* (2012), indica que o Ce^{4+} preferencialmente irá substituir o íon Na^+ na MMT, corroborando os resultados

de EDS, ao constatar a presença do elemento Ce na posição do pico característico do elemento Na.

A Figura 31 apresenta os espectros de FTIR das argilas OMMT-15A e OMMT-15ACe, e no Quadro 3 constam os valores das bandas observadas no espectro de FTIR e suas respectivas atribuições.

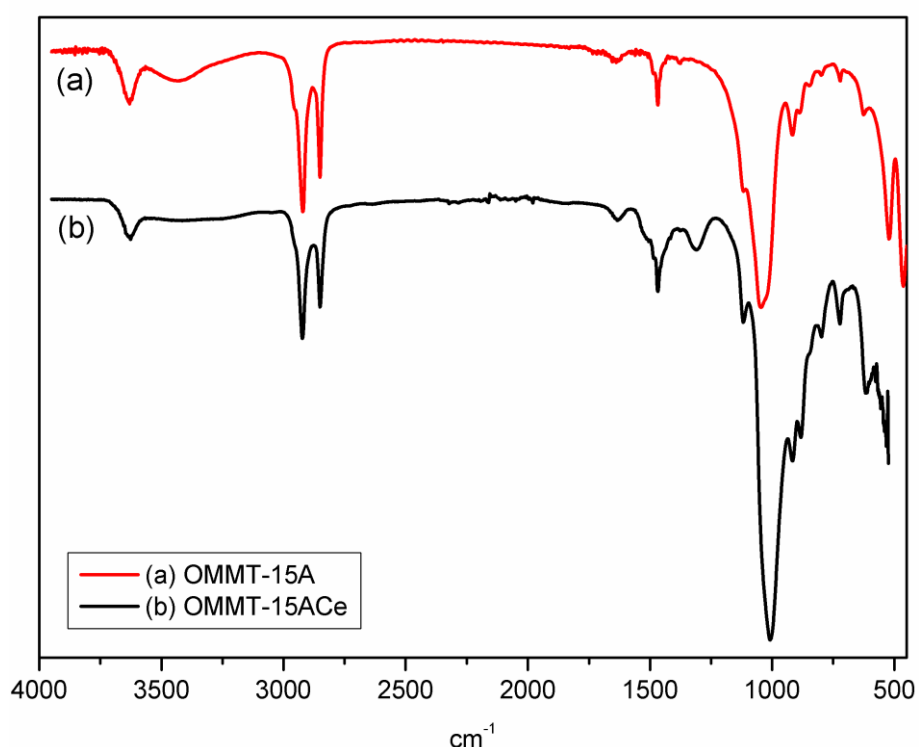


Figura 31 – Espectros de FTIR das argilas OMMT-15A e OMMT-15ACe

De forma similar ao observado nos espectros de FTIR da argila MMT- Na^+ , as argilas OMMT-15A e OMMT-15ACe também apresentam bandas de absorção próximas a 3630 cm^{-1} ($\nu(\text{O-H})$ hidroxilas estruturais), 3420 cm^{-1} ($\nu(\text{O-H})$ água),

1638 cm^{-1} ($\delta(\text{O-H})$ água), 1120 cm^{-1} (Si-O-Si), 1050 – 990 cm^{-1} (Si-O-Si), 920 – 915 cm^{-1} (Al(Al)OH), 800 – 795 cm^{-1} (Al(Mg)OH), e 520 cm^{-1} (Si-O-Al).

Quadro 3 - Bandas de absorção observadas nos espectros de FTIR das argilas OMMT-15A e OMMT-15ACe

Nº de onda (cm^{-1})	Atribuição	OMMT-15A	OMMT-15ACe
≈ 3630	$\nu(\text{O-H})$ hidroxilas estruturais	✓	✓
≈ 3420	$\nu(\text{OH})$ da H_2O	✓	-
≈ 2925	$\nu_{\text{as}}(\text{C-H})$	✓	✓
≈ 2841	$\nu_{\text{s}}(\text{C-H})$	✓	✓
≈ 1638	$\delta(\text{OH})$ da H_2O	✓	✓
≈ 1470	$\delta_{\text{as}}(\text{C-H})$ dos CH_3 e CH_2	✓	✓
≈ 1335	$\nu_{\text{s}}(\text{N-O})$ do NO_3^-	-	✓
≈ 1120	Si-O-Si	✓	✓
≈ 1050 – 990	Si-O-Si	✓	✓
≈ 920 – 915	Al(Al)OH	✓	✓
≈ 880	$\nu(\text{CeO})$ do CeO_2	-	✓
≈ 800 – 795	Al(Mg)OH	✓	✓
≈ 725 - 540	(Ce-O) do CeO_2	-	✓
≈ 520	Si-O-Al	✓	✓

Abreviações: ν = estiramento; δ = deformação; s = simétrica; as = assimétrica.

De acordo com os espectros de FTIR das argilas OMMT-15A e OMMT-15ACe, verifica-se a presença de bandas de absorção em 2925 cm^{-1} e 2841 cm^{-1} , correspondentes aos modos de vibração assimétrico ($\nu_{\text{as}}(\text{C-H})$) e simétrico ($\nu_{\text{s}}(\text{C-H})$), respectivamente, dos grupos CH_3 e CH_2 . Verifica-se ainda, bandas de absorção em 1470 cm^{-1} relacionadas aos estiramentos assimétricos das

ligações C-H ($\delta_{as}(C-H)$) dos grupos CH_3 e CH_2 . Essas bandas são relacionadas aos saís do modificador orgânico da argila (DE PAIVA *et al.*, 2008a; LEITE *et al.*, 2008).

Ao analisar de forma comparativa os espectros das argilas OMMT-15A e OMMT-15ACe, é possível constatar variações na estrutura da argila com a intercalação do óxido de cério. De forma similar ao verificado na argila sódica, observam-se variações nas intensidades das bandas próprias da OMMT, correspondentes às camadas octaédricas do aluminosilicato (1120 cm^{-1} (Si-O-Si), 920 cm^{-1} (Al(Al)OH), e 795 cm^{-1} (Al(Mg)OH)). Porém, observa-se o desaparecimento da banda localizada na região próxima a 3420 cm^{-1} , característica às vibrações de estiramento $\nu(OH)$ da H_2O , ligada diretamente à posição ao redor dos cátions trocáveis. O desaparecimento desta banda pode estar associado a uma redução do volume de água presente ao redor do modificador orgânico.

Verifica-se, no espectro de FTIR da argila OMMT-15ACe, o aparecimento de bandas de absorção correspondente às ligações Ce-O nas regiões abaixo de 700 cm^{-1} e próxima a 870 cm^{-1} e nas regiões próximas a 1350 cm^{-1} referente ao estiramento simétrico do nitrato $\nu_s(N-O)$ do NO_3^- (GNANAM e RAJENDRAN, 2013; KAMADA *et al.*, 2012; KUMAR *et al.*, 2013). O surgimento destas bandas, de forma similar ao constatado nos espectros de FTIR da argila MMT-NaCe, podem estar associadas à presença de CeO_2 e de NO_3 dissociados, localizados na estrutura da argila, confirmando a incorporação do elemento Ce na estrutura da argila.

Os espectros de FTIR das argilas OMMT-30B e OMMT-30BCe são apresentados na Figura 32, e os valores das bandas observadas no espectro de FTIR e suas respectivas atribuições constam no Quadro 4.

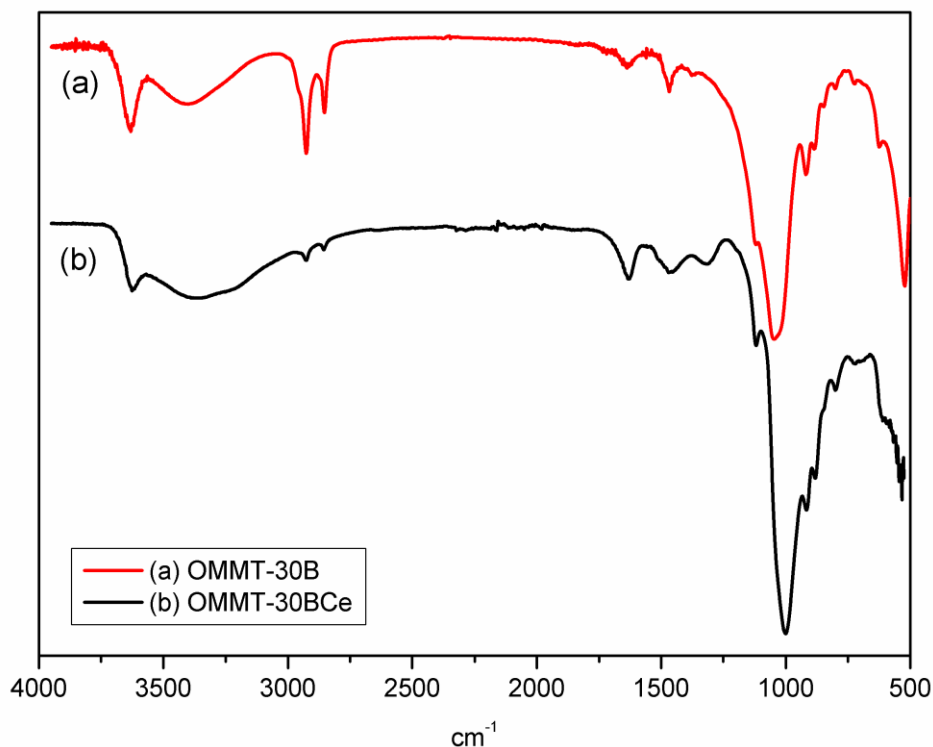


Figura 32 – Espectros de FTIR das argilas OMMT-30B e OMMT-30BCe

Com base nos espectros de FTIR das argilas OMMT-30B e OMMT-30BCe, de forma similar ao constatado nos espectros de FTIR das argilas MMT-Na⁺, MMT-NaCe, OMMT-15A e OMMT-15ACe, verifica-se a presença de bandas de absorção próximas a 3630 cm⁻¹ (ν (O-H) hidroxilas estruturais), 3421 cm⁻¹ (ν (O-H) água), 1635 cm⁻¹ (δ (O-H) água), 1122 cm⁻¹ (Si-O-Si), 1050 cm⁻¹ (Si-O-Si), 921 – 915 cm⁻¹ (Al(Al)OH), 790 cm⁻¹ (Al(Mg)OH), e 520 cm⁻¹ (Si-O-Al).

De forma similar aos espectros de FTIR das argilas OMMT-15A e OMMT-15ACe, bandas de absorção relacionadas aos sais do modificador orgânico da argila foram observadas em 2925 cm^{-1} e 2846 cm^{-1} , correspondentes aos modos de vibração assimétrico ($\nu_{as}(\text{C-H})$) e simétrico ($\nu_s(\text{C-H})$), dos grupos CH_3 e CH_2 , respectivamente; e em 1467 cm^{-1} , correspondente aos estiramentos assimétricos das ligações C-H ($\delta_{as}(\text{C-H})$) dos grupos CH_3 e CH_2 (DE PAIVA *et al.*, 2008a; LEITE *et al.*, 2008).

Quadro 4 - Bandas de absorção observadas nos espectros de FTIR das argilas OMMT-30B e OMMT-30BCe

Nº de onda (cm^{-1})	Atribuição	OMMT-30B	OMMT-30BCe
≈ 3630	$\nu(\text{O-H})$ hidroxilas estruturais	✓	✓
≈ 3421	$\nu(\text{OH})$ da H_2O	✓	✓
≈ 2925	$\nu_{as}(\text{C-H})$ do CH_2	✓	✓
≈ 2846	$\nu_s(\text{C-h})$ do CH_2	✓	✓
≈ 1635	$\delta(\text{OH})$ da H_2O	✓	✓
≈ 1467	$\delta_{as}(\text{C-H})$ dos CH_3 e CH_2	✓	✓
≈ 1310	$\nu_s(\text{N-O})$ do NO_3^-	-	✓
≈ 1122	Si-O-Si	✓	✓
≈ 1050	Si-O-Si	✓	✓
$\approx 921 - 915$	Al(Al)OH	✓	✓
≈ 880	$\nu(\text{CeO})$ do CeO_2	-	✓
≈ 790	Al(Mg)OH	✓	✓
$\approx 720 - 540$	(Ce-O) do CeO_2	-	✓
≈ 520	Si-O-Al	✓	✓

Abreviações: ν = estiramento; δ = deformação; s = simétrica; as = assimétrica.

Variações na estrutura da montmorilonita com a incorporação do Ce também foram observadas ao analisar de forma comparativa os espectros das argilas OMMT-30B e OMMT-30BCe. Bandas de absorção próprias da montmorilonita ($\approx 1122 \text{ cm}^{-1}$ (Si-O-Si), $\approx 1050 \text{ cm}^{-1}$ (Si-O-Si), $\approx 921 - 915 \text{ cm}^{-1}$ (Al(Al)OH), e $\approx 790 \text{ cm}^{-1}$ (Al(Mg)OH)), apresentaram variações na intensidade. Observa-se uma redução da intensidade das bandas características dos sais do modificador orgânico, localizadas nas regiões próximas a 2925 cm^{-1} e 2846 cm^{-1} . A redução da intensidade das bandas características do modificador orgânico pode estar associada a uma eliminação parcial do modificador orgânico, ocorrida durante a etapa de inserção do cério.

Verifica-se também no espectro de FTIR da argila OMMT-30BCe, de forma similar ao observado na literatura (GNANAM e RAJENDRAN, 2013; KAMADA *et al.*, 2012; KUMAR *et al.*, 2013), a presença de uma nova banda de absorção na região próxima a 1350 cm^{-1} , referente ao estiramento simétrico do nitrato $\nu_s(\text{N-O})$ do NO_3^- , e bandas de absorção correspondentes à ligação Ce-O na região próxima a 870 cm^{-1} e nas regiões abaixo de 700 cm^{-1} . O surgimento destas bandas, de forma similar ao constatado nos espectros de FTIR das argilas MMT-NaCe e OMMT-15ACe, podem estar associados à presença de CeO_2 e de NO_3^- dissociados, localizados na estrutura da argila, confirmando a incorporação do elemento Ce na estrutura da argila. Tal comportamento corrobora com os resultados de EDS ao constatar a presença de picos característicos do elemento Ce no espectro da OMMT-30BCe.

4.1.3. Análise estrutural por difração de raios-X

Os resultados das análises estruturais por DRX das argilas antes e após modificação com cério estão apresentados nos difratogramas da Figura 33 (MMT- Na^+ e MMT-NaCe), Figura 34 (OMMT-15A e OMMT-15ACe) e Figura 35 (OMMT-30B e OMMT-30BCe). Os difratogramas das argilas, não modificadas e modificadas com cério, apresentam picos distintos e com intensidades diferentes, sendo estes associados ao espaçamento basal “ d_{001} ”.

As argilas apresentaram deslocamento dos picos 2θ , com variações do espaçamento basal “ d_{001} ”, calculados com base na Lei de Bragg (Equação 1) e apresentados na Tabela 4, indicando a ocorrência de alterações na estrutura das argilas.

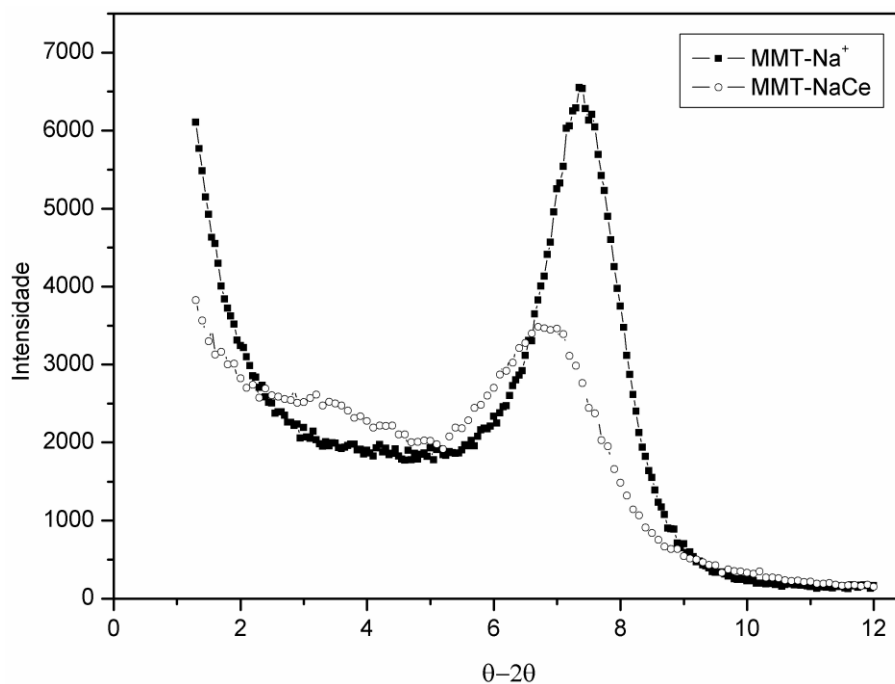


Figura 33 – Difratogramas de raios-X das argilas MMT- Na^+ e MMT-NaCe

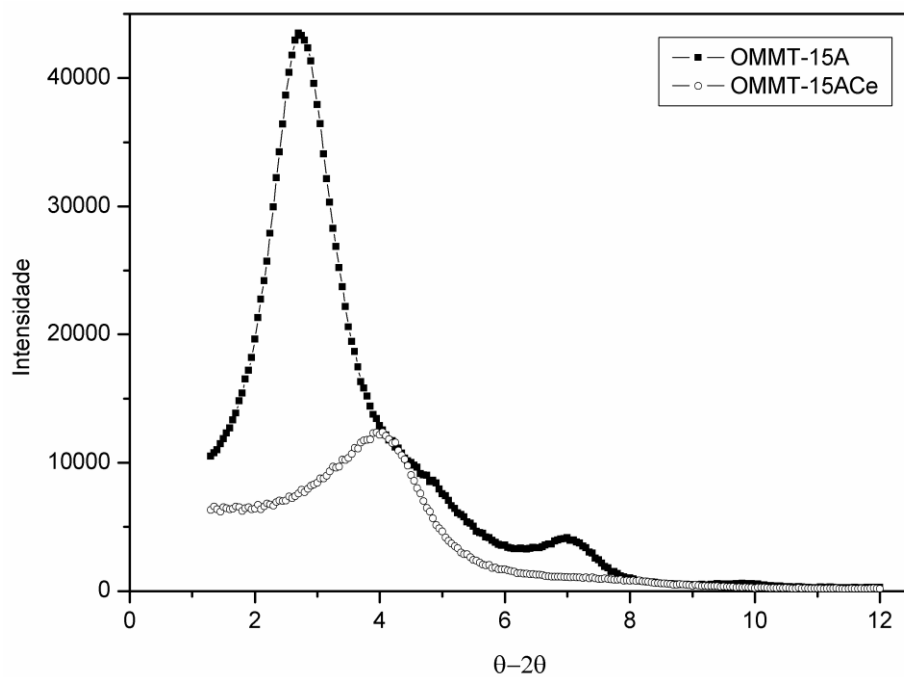


Figura 34 – Difratogramas de raios-X das argilas OMMT-15A e OMMT-15ACe

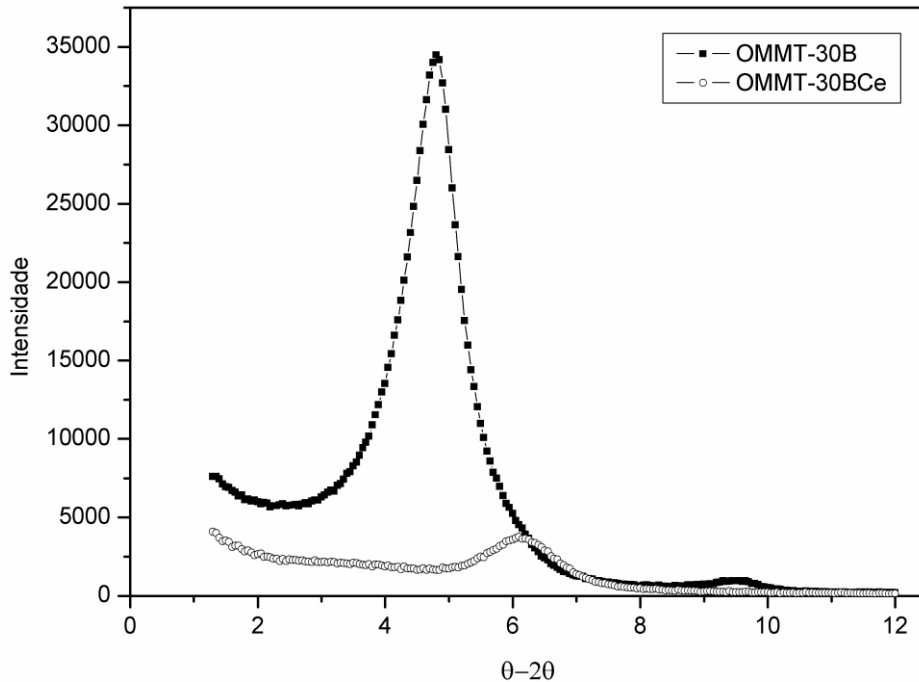


Figura 35 – Difratogramas de raios-X das argilas OMMT-30B e OMMT-30BCe

Tabela 4 – Espaçamento basal “ d_{001} ” calculados pela Lei de Bragg para as argilas antes e após modificação com cério.

Amostra	2θ (°)	d_{001} (nm)
MMT-Na⁺	7,35	1,20
MMT-NaCe	6,70	1,32
OMMT-15A	2,70	3,27
OMMT-15ACe	4,05	2,18
OMMT-30B	4,80	1,84
OMMT-30BCe	6,10	1,45

Com base nos difratogramas das argilas MMT-Na⁺ e MMT-NaCe, apresentados na Figura 33, e de acordo com os valores de espaçamento basal constantes na Tabela 4, observa-se um pequeno aumento do espaçamento basal “ d_{001} ” da MMT-Na⁺ após a modificação com CeO₂.

De forma similar ao observado na literatura, a MMT-Na⁺ apresentou um pico de difração em $2\theta = 7,35^\circ$ correspondente ao espaçamento basal “ d_{001} ” de 1,20 nm (BERTUOLI *et al.*, 2014a; DE PAIVA *et al.*, 2008a; KAMADA *et al.*, 2012), e, após a intercalação com CeO₂, foi observado um pequeno aumento do espaçamento basal “ d_{001} ” para 1,32 nm. Resultado similar foi observado por Rao e Mishra (2005).

O deslocamento da posição do plano basal “ d_{001} ” para ângulos inferiores, com a inserção de óxido de cério, indica a ocorrência de troca iônica no espaço interlamelar das argilas, sugerindo uma expansão da estrutura lamelar e redução da fase cristalina. O aumento do espaçamento basal, mesmo que em pequena proporção, pode ser atribuído a presença do óxido de cério intercalado na estrutura da argila, em substituição aos íons Na⁺.

A alteração na estrutura da argila com a intercalação de CeO₂ corrobora com os resultados de FTIR, ao constatar alteração da estrutura da argila com a adição de cério e, pela presença de bandas de absorção correspondentes à ligação Ce-O dissociadas do nitrato.

De acordo com os difratogramas de DRX das montmorilonitas OMMT-15A e OMMT-15ACe, constantes na Figura 34, e com base nos valores de espaçamento basal constantes na Tabela 4, verifica-se uma redução do espaçamento basal “d₀₀₁” da OMMT-15A após a intercalação com CeO₂. A OMMT-15A apresentou um pico de difração em $2\theta = 2,7^\circ$ correspondente ao espaçamento basal “d₀₀₁” de 3,27 nm, similar ao observado pelo autor em trabalho anterior (PIAZZA *et al.*, 2011a), e após a intercalação com cério foi observado uma redução do espaçamento basal “d₀₀₁” para 2,18 nm.

A redução da distância interplanar entre as lamelas da argila OMMT-15A, após a modificação com CeO₂ pode estar associada a uma redução do volume de água ao redor dos cátions trocáveis, corroborando com os resultados observados nos espectros de FTIR da OMMT-15ACe, ao verificar o desaparecimento da banda de absorção característica das vibrações de estiramento $\nu(\text{OH})$ da água.

Com base nos difratogramas de DRX das montmorilonitas OMMT-30B e OMMT-30BCe, constantes na Figura 35, e nos valores de espaçamento basal constantes na Tabela 4, também foi constatado uma pequena redução do espaçamento basal “d₀₀₁” da OMMT-30B após a intercalação com CeO₂. A OMMT-30B apresentou um pico de difração em $2\theta = 4,8^\circ$ correspondente ao

espaçamento basal “ d_{001} ” de 1,84 nm, similar ao observado na literatura (ISIK *et al.*, 2003; LEITE *et al.*, 2008; PIAZZA *et al.*, 2011b; PIAZZA *et al.*, 2012; PIAZZA *et al.*, 2015), e após a intercalação com CeO_2 o espaçamento basal “ d_{001} ” foi de 1,45 nm.

A redução da distância interplanar entre as lamelas da argila OMMT-30B após a intercalação com CeO_2 , observado pela redução dos valores do espaçamento basal “ d_{001} ”, pode estar associada a uma possível eliminação e/ou substituição do modificador orgânico (moléculas mais volumosas que as moléculas de CeO_2) durante a etapa de intercalação com cério. Estes resultados corroboram com o FTIR, ao constatar a redução da intensidade das bandas características dos sais do modificador orgânico, localizadas nas regiões próximas a 2925 cm^{-1} e 2846 cm^{-1} .

4.1.4. Análise térmica por termogravimetria

A Figura 36 apresenta a sobreposição dos termogramas de TGA e das derivadas termogravimétricas DTG das argilas MMT-Na^+ e MMT-NaCe .

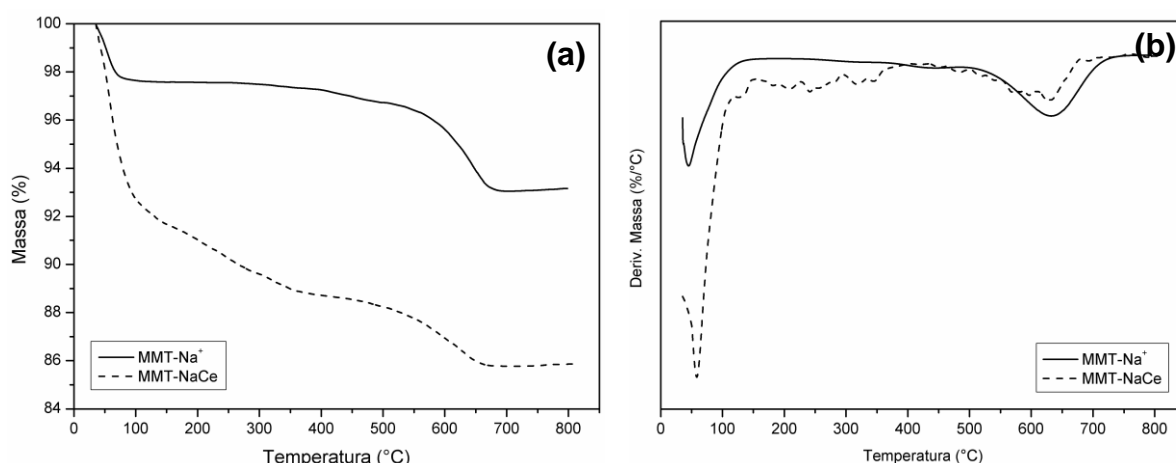
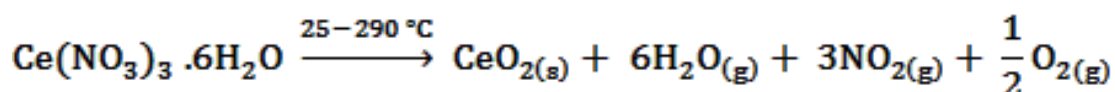


Figura 36 – Termogramas de (a) TGA e derivadas termogravimétricas (b) DTG das argilas MMT-Na^+ e MMT-NaCe .

A montmorilonita sódica (MMT-Na⁺) apresenta duas perdas de massa significativas, vinculadas às etapas de desidratação e de decomposição da argila. O primeiro evento de perda de massa, observado em temperaturas inferiores a 150 °C, apresenta uma desidratação da argila devido à dessorção da água fisicamente adsorvida e à perda de água livre. O segundo evento de perda de massa, observado em temperaturas acima de 500 °C, está associado à desidroxilação dos grupos OH estruturais das moléculas de água do retículo cristalino da argila, evidenciando uma decomposição da argila devido à desidroxilação do aluminossilicato. Resultados similares foram observados por Bertuoli *et al.* (2014a), De Paiva *et al.* (2008a), Leite *et al.* (2008), Sarier *et al.* (2010), e Xie *et al.* (2002).

Ao analisar de forma comparativa os termogramas de TGA e DTG das argilas MMT-Na⁺ e MMT-NaCe, observa-se similaridade nos eventos de perda de massa nas temperaturas abaixo de 130 °C e acima de 500 °C. Porém, na argila MMT-NaCe, verifica-se perda de massa na faixa próxima a 150 e 300 °C, podendo ser associada à decomposição do nitrato (NO₃⁻) dissociado do CeO₂, presente na estrutura da argila modificada, conforme constatado nos espectros de FTIR. Resultado similar foi observado por Alves *et al.* (2009), e Chourashiya *et al.* (2008). De acordo com Chourashiya *et al.* (2008), a eliminação do nitrato pode estar associado a uma possível decomposição térmica do nitrato de cério, que ocorre conforme reação química abaixo, praticamente de forma completa até 290 °C.



A argila MMT-NaCe apresentou a 800 °C um teor de resíduos ($\approx 84,1\%$) inferior do que a argila MMT-Na⁺ ($\approx 93,9\%$). A redução do teor de resíduos e a maior perda de massa observados na MMT-NaCe podem estar associadas à troca dos cátions trocáveis Na⁺ por Ce⁴⁺ na estrutura da argila, corroborando com os resultados de FTIR e DRX, ao constatar a presença do CeO₂ na argila, posicionado na região característica dos cátions trocáveis de Na⁺.

A sobreposição dos termogramas de TGA e das derivadas termogravimétricas DTG das argilas OMMT-15A e OMMT-15ACe são apresentadas na Figura 37.

Três eventos de perda de massa são observados nos termogramas da argila modificada organicamente (OMMT-15A). De forma similar ao observado na argila sódica, o evento de perda de massa, localizado em temperaturas abaixo de 150 °C, está associado à eliminação da água livre e à água presente nas galerias da argila. A decomposição do aluminossilicato, observada em temperaturas acima de 500 °C, ocorre devido à desidroxilação do OH estrutural. Observa-se, ainda, uma acentuada perda de massa entre a faixa de 200 e 500 °C, proveniente da decomposição dos sais de amônio do surfactante. De Paiva *et al.* (2008a) atribuiu os picos de perda de massa constantes na DTG, localizados nas temperaturas de 360,4 °C e de 434,2 °C, à decomposição dos íons butil amônio do surfactante.

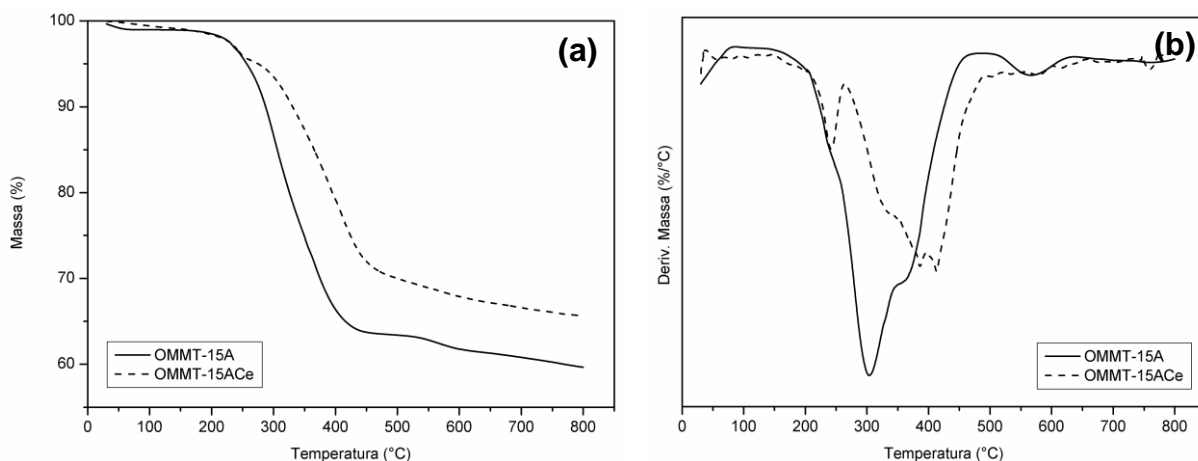


Figura 37 – Termogramas de (a) TGA e derivadas termogravimétricas (b) DTG das argilas MMT-15A e MMT-15ACe.

Com base nos termogramas de TGA e DTG da argila MMT-15ACe, também é possível observar a presença de três eventos de perda de massa que são associados à eliminação da água presente na estrutura da argila, à decomposição do modificador orgânico e à desidroxilação do OH estrutural. Porém, observa-se que a temperatura de decomposição do modificador orgânico (surfactante), com a intercalação do CeO_2 na estrutura da argila, resultou num aumento da temperatura máxima de perda de massa na região localizada entre 200 e 500 °C. Este comportamento pode estar associado a uma possível redução do teor de modificador orgânico presente na região interlamelar das argilas, e/ou ao efeito barreira gerado pelos óxidos metálicos (CeO_2) intercalados na estrutura da argila, dificultando a eliminação dos materiais orgânicos pertencentes à fração remanescente dos sais de amônio do surfactante.

Ao analisar de forma comparativa os termogramas de TGA das argilas OMMT-15A e OMMT-15ACe, observa-se a 800 °C que a argila isenta de cério em sua estrutura apresenta um teor de resíduos ($\approx 59,7\%$) inferior ao teor de resíduos

($\approx 65,7\%$) da argila contendo cério. O aumento do teor de resíduos observado na OMMT-15ACe pode estar associado à redução do volume de água na região interlamelar das argilas, corroborando com os resultados de DRX e FTIR.

A sobreposição dos termogramas de TGA e as derivadas termogravimétricas DTG das argilas OMMT-30B e OMMT-30BCe são apresentados na Figura 38.

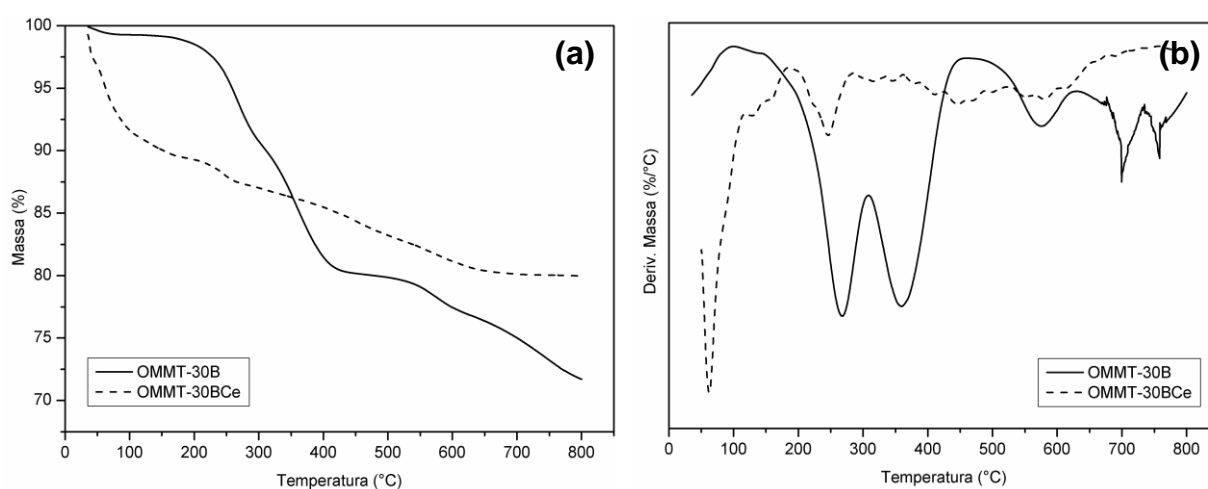


Figura 38 – Termogramas de (a) TGA e derivadas termogravimétricas (b) DTG das argilas MMT-30B e MMT-30BCe.

De forma similar ao observado na literatura (DE PAIVA *et al.*, 2008a), a argila OMMT-30B apresentou cinco eventos distintos de perda de massa. O primeiro evento de perda de massa, observado em temperaturas inferiores a 150 °C, também observado nos termogramas das argilas MMT- Na^+ e OMMT-15A, está associado à dessorção da água fisicamente adsorvida, livre e intercalada na estrutura da argila. O segundo e o terceiro evento térmico de perda de massa, localizados na faixa de temperatura de 200 a 500 °C estão associados à decomposição dos sais de amônio do surfactante. O quarto e o quinto evento de perda de massa, localizados acima da

temperatura de 500 °C, são relacionados à desidroxilação dos grupos OH estruturais das moléculas de água do retículo cristalino da argila.

Analisando de forma comparativa os termogramas de TGA e as derivadas termogravimétricas das argilas OMMT-30B e OMMT-30Ce, verifica-se que a intercalação do CeO₂ gerou a eliminação de um dos eventos de perda de massa característico do modificador orgânico, e o teor de resíduo a 800 °C para a OMMT-30BCe (≈ 80,1 %) é superior em relação à OMMT-30B (≈ 71,7 %). Tais comportamentos podem estar associados ao fato de que, durante a etapa de intercalação do CeO₂, pode ter ocorrido a supressão parcial do modificador orgânico e a redução do teor de água na estrutura da argila. Estes resultados corroboram com os resultados de DRX, ao verificar a redução do espaçamento basal “d₀₀₁” da OMMT-30B com a inserção do CeO₂, e com os espectros de FTIR, pela redução da intensidade de sinal das bandas de absorção características do modificador orgânico.

4.1.5. Conclusão preliminar da modificação das argilas

De acordo com a literatura (DESHPANDE *et al.* 2004; KAMADA *et al.* 2012), e com base nos resultados de EDS, ao constatar picos que indicam a presença do elemento cério nos espectros das argilas modificadas, e ainda, com base nos espectros de FTIR ao verificar a presença de bandas correspondente às ligações Ce-O do CeO₂, e do nitrato (NO₃⁻), e a ausência de bandas características do NH₄⁺, verifica-se que a modificação das argilas (MMT-Na⁺; OMMT-15A e OMMT-30B) com o nitrato de cério, conforme representação na Figura 39, resultou na incorporação de

CeO₂ e de NO₃⁻ dissociados na estrutura das argilas. O CeO₂ e o NO₃⁻ podem ainda, estar localizados, de forma similar ao proposto por Gianni *et al.* (2008) ao estudar a modificação da MMT-Na⁺ com glicidil-propil-trietoxisilano, em apenas uma e/ou em uma combinação das seguintes posições: (a) na superfície das lamelas das argilas; (b) nas bordas externas das lamelas; e (c) na região interlamelar.

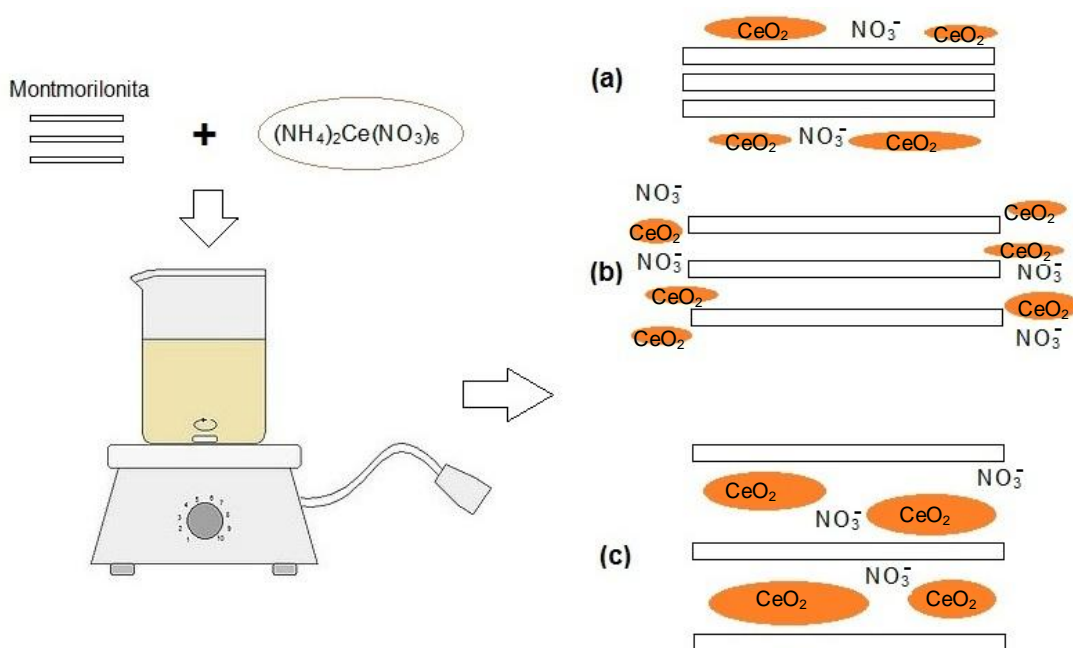


Figura 39 – Representação da presença de CeO₂ e NO₃⁻ dissociados presentes em diferentes regiões da estrutura das argilas: (a) superfície das lamelas; (b) bordas externas das lamelas; e (c) região interlamelar.

4.2. CARACTERIZAÇÃO DA TINTA EM PÓ BASE EPÓXI ANTES DA CURA

4.2.1. Análise granulométrica

As curvas de distribuição granulométrica das amostras de tinta em pó com e sem adição de montmorilonita, apresentadas na Figura 40, indicam, com base no pico e na área das curvas, que as partículas das tintas em pó em estudo apresentaram tamanho médio na faixa de 1 a 100 μm .

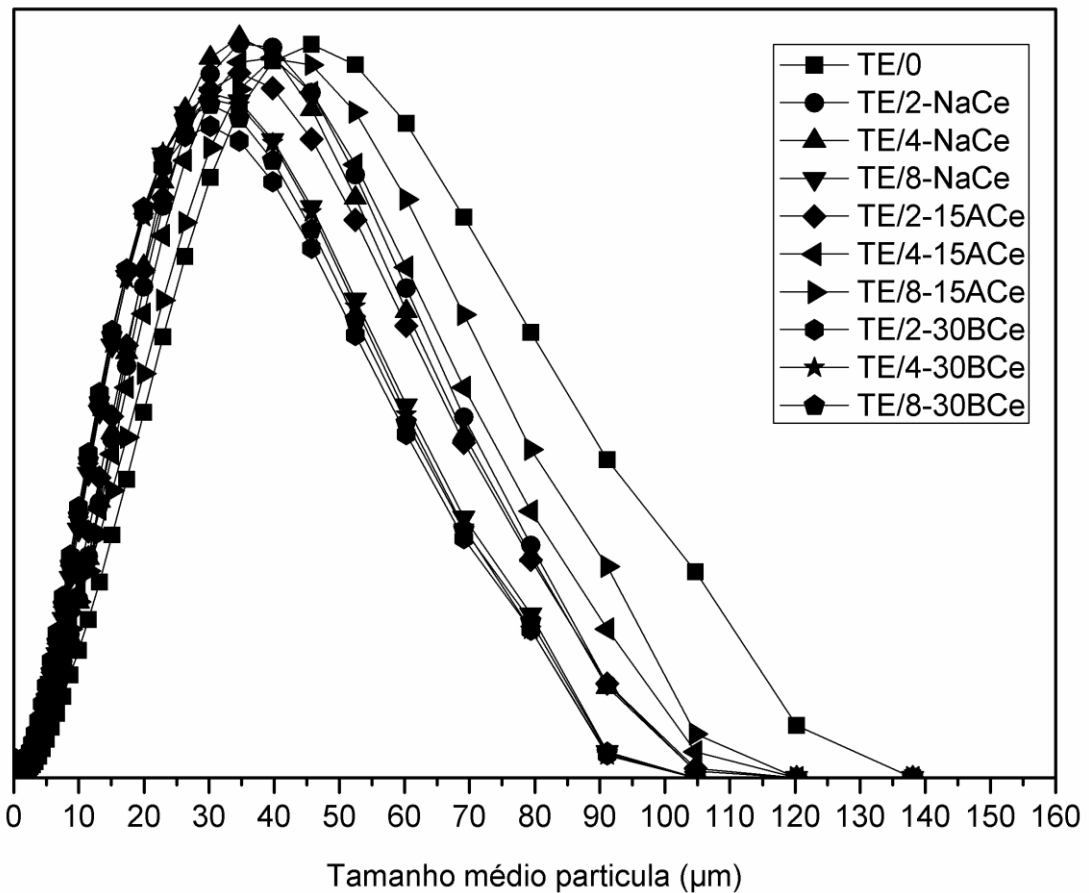


Figura 40 - Distribuição granulométrica das tintas em pó base epóxi com incorporação de 2, 4 e 8 % (m/m) das argilas MMT-NaCe, OMMT-15ACe, ou OMMT-30BCe.

A Tabela 5 apresenta os resultados da análise de tamanho médio de partícula das tintas em pó, fornecidos pelo *software* do granulômetro, com base na área das curvas de distribuição granulométrica.

Tabela 5 – Tamanho médio de partícula, obtidos por granulometria a laser, das tintas em pó base epóxi com incorporação de 2, 4 e 8 % (m/m) das argilas MMT-NaCe, OMMT-15ACe ou OMMT-30BCe.

Amostra	Tamanho médio (μm)
TE/0	36
TE/2-NaCe	33
TE/4-NaCe	32
TE/8-NaCe	28
TE/2-15ACe	31
TE/4-15ACe	33
TE/8-15ACe	36
TE/2-30BCe	26
TE/4-30BCe	27
TE/8-30BCe	27

De acordo com Fazenda *et al.* (2009) e Fu *et al.* (2013), o método de aplicação por pulverização eletrostática, utilizando uma pistola tipo corona, requer partículas de tinta em pó com tamanho médio entre 10 e 100 μm . Observa-se que todas as amostras de tinta em pó apresentaram tamanho médio de partículas dentro da faixa de tamanho médio necessário para a sua aplicação, visto que as tintas em pó base epóxi apresentaram tamanho médio de partícula na faixa de 26 a 36 μm .

Verifica-se, com base nos dados constantes na Tabela 5, que todas as amostras de tinta em pó contendo diferentes teores de argila (MMT-NaCe,

OMMT-15ACe, ou OMMT-30BCe) apresentaram tamanho de partícula médio ligeiramente inferior que a amostra TE/0. Este comportamento é mais significativo para as amostras contendo a argila OMMT-30BCe.

Segundo Shah *et al.* (2006), a uniformidade da camada de revestimento melhora à medida que o tamanho de partícula torna-se menor. Os autores constataram que partículas com tamanho inferior a 35 μm apresentam maior uniformidade na camada aplicada, comparado à partículas com tamanho superior a 35 μm , possibilitando maior facilidade no controle e regulagem das vazões do pó, resultando em economia na aplicação.

Em estudos anteriores, realizado pelo autor (PIAZZA, 2011; PIAZZA *et al.*, 2011a; PIAZZA *et al.*, 2011b; PIAZZA *et al.*, 2012; PIAZZA *et al.*, 2015), de desenvolvimento de tintas em pó base resina epóxi e poliéster, com a incorporação de montmorilonitas (não modificadas com cério), utilizando a mesma metodologia de obtenção e moagem de tinta, obteve-se partículas de tinta em pó com tamanhos superiores ao do atual estudo, acima de 40 a 60 μm . Podendo este, também ser um fator de interferência no desempenho da tinta quanto as propriedades mecânicas.

O tamanho da partícula da tinta em pó exerce influência no processo de aplicação e na qualidade final do revestimento. De acordo com Fu *et al.* (2013) e Meng *et al.* (2009), partículas grossas (maior do que 35 μm) apresentam menor eficiência de transferência e menor uniformidade de camada, porém partículas finas, com tamanho médio próximo a 10 μm tendem a se aglomerar.

4.2.2. Análise estrutural por difração de raios-X da tinta antes da cura

A sobreposição dos difratogramas de raios-X (DRX) das tintas em pó base epóxi, antes da cura, com a adição de diferentes teores (2, 4 e 8 % (m/m)) das argilas MMT-NaCe, OMMT-15ACe e OMMT-30BCe são apresentados nos gráficos da Figura 41, Figura 42 e Figura 43, respectivamente. Os difratogramas apresentam picos distintos e com intensidades diferentes associados ao espaçamento basal “ d_{001} ”.

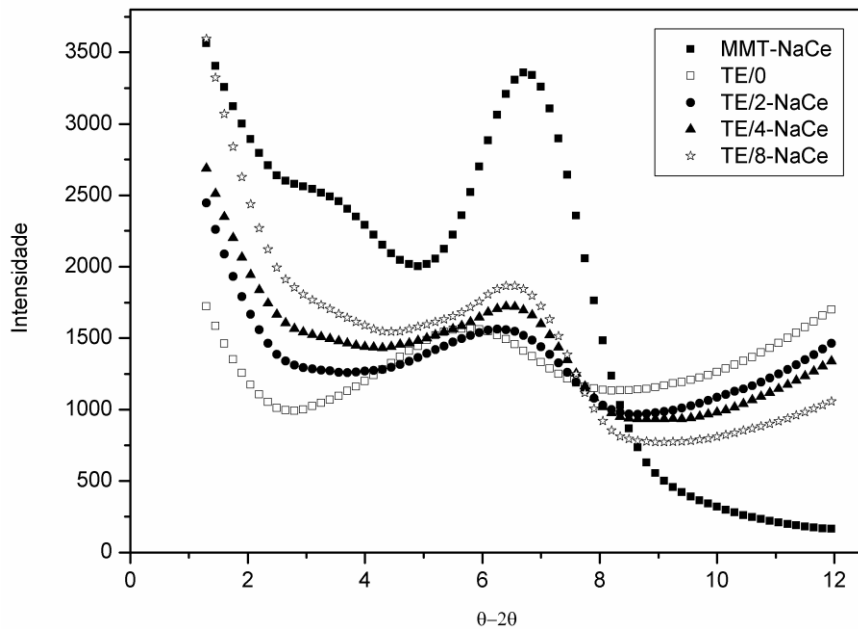


Figura 41 - Difratogramas de DRX da MMT-NaCe e das tintas em pó base epóxi contendo diferentes teores da MMT, antes da cura.

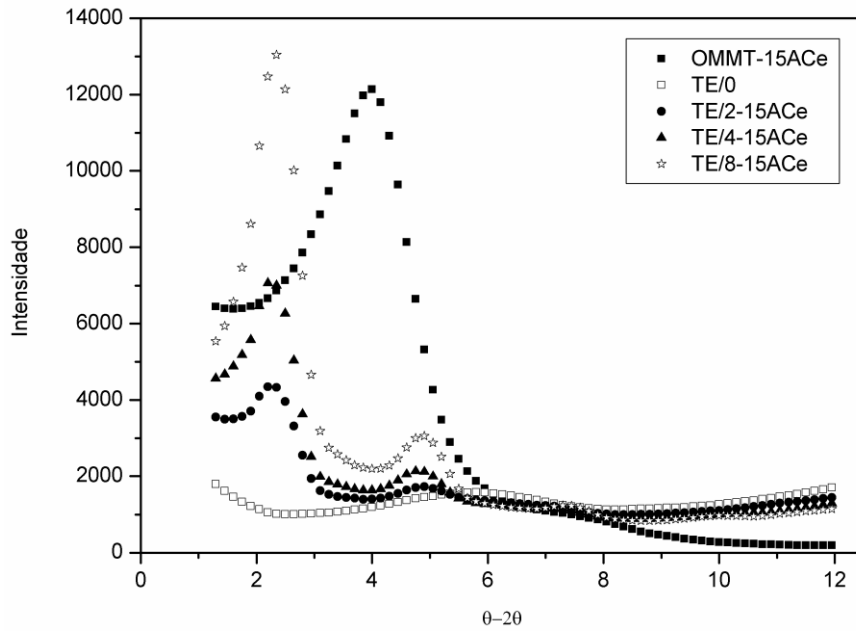


Figura 42 - difratogramas de DRX da OMMT-15ACe e das tintas em pó base epóxi contendo diferentes teores da OMMT, antes da cura.

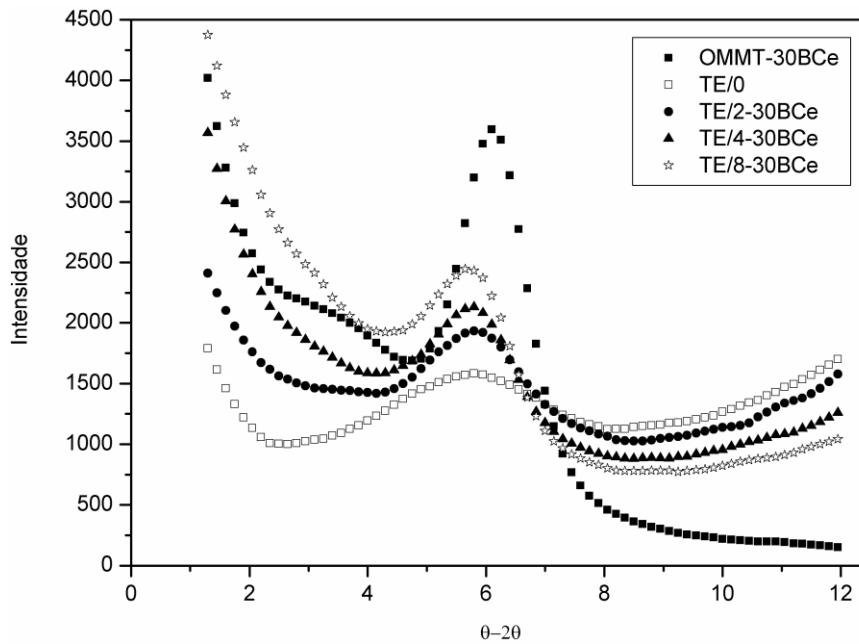


Figura 43 - Difratogramas de DRX da OMMT-30BCe e das tintas em pó base epóxi contendo diferentes teores da OMMT, antes da cura.

A Tabela 6 apresenta os valores do espaçamento basal “ d_{001} ” das tintas em pó contendo teores de 2, 4 e 8 % (m/m) das argilas MMT-NaCe, OMMT-15ACe, ou

OMMT-30BCe calculados com base na equação da lei de Bragg (Equação 1). Os difratogramas apresentaram deslocamento do pico característico ao plano basal das montmorilonitas modificadas para ângulos inferiores, indicando um aumento do espaçamento basal “ d_{001} ”.

Tabela 6 – Espaçamento basal “ d_{001} ” calculados pela lei de Bragg para as tintas em pó base epóxi com adição dos teores de 2, 4 e 8 % (m/m) das argilas modificadas com cério (MMT-NaCe, OMMT-15ACe, ou OMMT-30BCe), antes da cura.

Amostra	2θ (°)	d_{001} (nm)
TE/0	-	-
MMT-NaCe	6,70	1,32
TE/2-NaCe	6,25	1,41
TE/4-NaCe	6,45	1,37
TE/8-NaCe	6,50	1,36
OMMT-15ACe	4,05	2,18
TE/2-15ACe	2,25	3,93
TE/4-15ACe	2,25	3,93
TE/8-15ACe	2,35	3,76
OMMT-30BCe	6,10	1,45
TE/2-30BCe	5,80	1,52
TE/4-30BCe	5,75	1,54
TE/8-30BCe	5,70	1,55

Os difratogramas de DRX das tintas em pó base epóxi com adição da argila MMT-NaCe apresentaram alargamento, redução da intensidade e um pequeno deslocamento do pico da MMT-Na⁺ ($2\theta = 6,7^\circ$) para ângulos inferiores a $6,25^\circ$, apresentando, um pequeno aumento do espaçamento basal “ d_{001} ” de 1,32 nm para

valores superiores a 1,41 nm, com a incorporação de 2 % (m/m) de MMT-NaCe, indicando, de forma similar à literatura (BARBOSA *et al.*, 2007), uma intercalação parcial das cadeias da epóxi entre as camadas da argila e a presença de tactóides da argila presentes na matriz polimérica.

Os resultados de DRX, de acordo com os dados constantes na Tabela 6 e com base nos difratogramas da Figura 42, indicam que as tintas em pó base epóxi, contendo diferentes teores de OMMT-15ACe, apresentam uma tendência a formação de uma estrutura morfológica com predominância de fase esfoliada.

Os picos cristalinos de maior intensidade, pertencentes ao plano basal “ d_{001} ” da OMMT-15ACe, foram deslocados para ângulos inferiores ao característico da argila ($4,05^\circ$), conforme observado nos difratogramas da Figura 42, resultando num aumento do espaçamento do plano basal “ d_{001} ” de 2,18 nm para valores superiores a 3,76 nm (Tabela 6). O aumento do espaçamento basal observado indica que houve intercalação de moléculas da resina epóxi no interior das galerias da OMMT-15ACe, de forma análoga ao estudo realizado pelo autor (PIAZZA *et al.*, 2011a).

De acordo com a literatura (BAGHERZADEH e MAHDAVI, 2007; HUSSAIN *et al.*, 2007), baixos aumentos do espaçamento do plano basal “ d_{001} ” da montmorilonita, tende a resultar na formação de um nanocompósito com estrutura intercalada.

Um segundo pico e de menor intensidade, observado nos difratogramas das amostras TE/2-15ACe, TE-4-15ACe e TE/8-15ACe, indicam, de forma similar ao

observado na literatura (BARBOSA *et al.*, 2007; PIAZZA *et al.*, 2011a), que uma pequena parte das camadas da argila não foi intercalada pelas moléculas da epóxi, evidenciando uma tendência à formação de aglomerados.

De acordo com os valores de espaçamento basal “ d_{001} ”, calculados pela Lei de Bragg, constantes na Tabela 6, observa-se uma intercalação mais eficiente para as amostras contendo a argila OMMT-15ACe, em relação as amostras contendo MMT-NaCe e OMMT-30BCe. Este comportamento pode estar associado à presença do modificador orgânico da argila, que favorece a penetração das cadeias do polímero no interior das galerias da argila. Estes resultados corroboram com os espectros de FTIR da OMMT-15ACe ao constatar a presença de bandas relacionadas aos sais do modificador orgânico da argila, indicando que durante a etapa de modificação da argila OMMT-15A com CeO_2 não ocorreu a remoção do modificador orgânico.

Os difratogramas de DRX das tintas em pó base epóxi com adição da argila OMMT-30BCe, constantes na Figura 43, apresentaram alargamento e pequeno deslocamento do pico da OMMT ($2\theta = 6,1^\circ$) para ângulos inferiores a $5,8^\circ$, apresentando, um pequeno aumento da distância interplanar “ d_{001} ” de 1,45 nm para valores superiores a 1,52 nm (calculados com base na equação da lei de Bragg e constantes na Tabela 6).

De forma similar ao observado por Barbosa *et al.* (2007) e ao constante nos difratogramas de DRX das tintas com adição de MMT-NaCe, a incorporação de diferentes teores de OMMT-30BCe na formulação da tinta em pó base epóxi resultou

na formação de estruturas com intercalação parcial das cadeias da epóxi entre as camadas da argila. O pequeno aumento do espaçamento basal “ d_{001} ”, característico de uma estrutura intercalada, observado nos difratogramas de DRX das tintas com a incorporação dos diferentes teores de OMMT-30BCe, também podem ser justificado pela remoção parcial do modificador orgânico durante a etapa de intercalação do Ce^{4+} na argila, conforme observado na análise de FTIR da OMMT-30BCe.

4.2.3. Análise térmica por termogravimetria da tinta

O resultado do comportamento térmico das tintas em pó base epóxi contendo diferentes teores de MMT-NaCe, OMMT-15ACe e OMMT-30BCe são apresentados nos termogramas de TGA e nas derivadas termogravimétricas DTG constantes na Figura 44, Figura 45 e Figura 46, respectivamente. É possível observar em todas as amostras a presença de duas perdas de massa. A primeira perda de massa, observada em até 500 °C ocorre na atmosfera inerte de nitrogênio (N_2) e a segunda perda de massa, a partir de 500 °C ocorre após à mudança de atmosfera para ar sintético (atmosfera oxidativa), acelerando o processo de decomposição da resina.

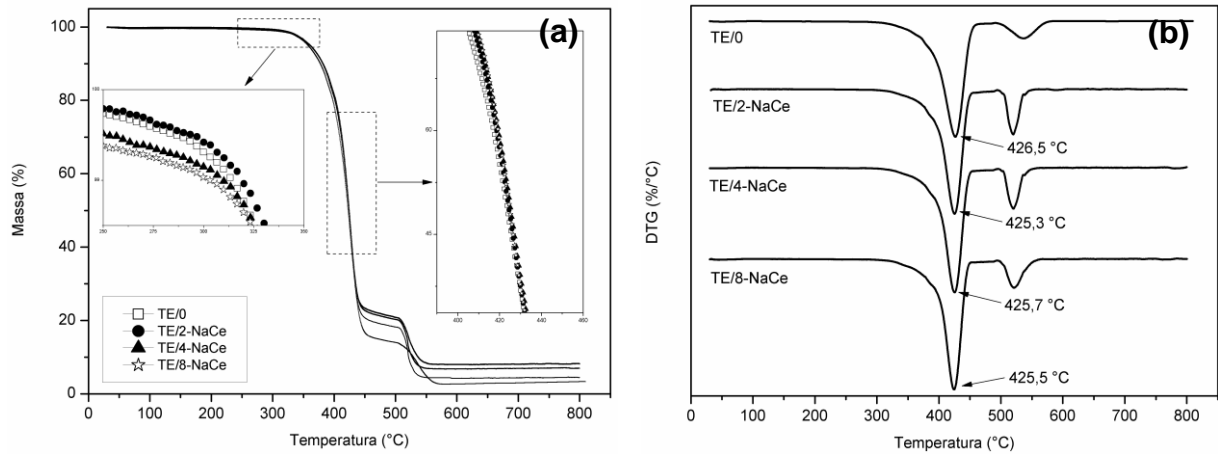


Figura 44 – Termogramas de (a) TGA e (b) DTG das tintas em pó base epóxi com adição de diferentes teores (2, 4 e 8 % (m/m)) de MMT-NaCe.

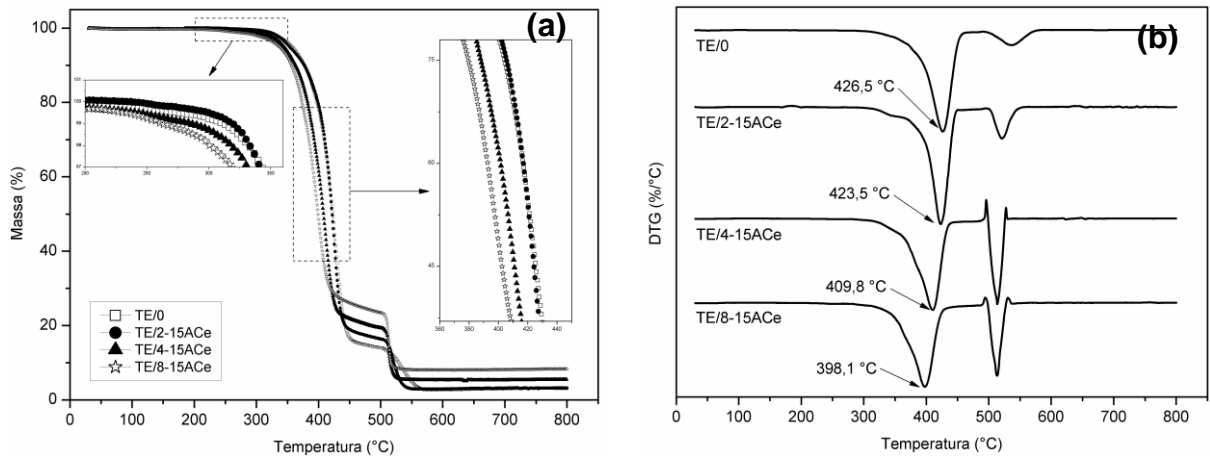


Figura 45 – Termogramas de (a) TGA e (b) DTG das tintas em pó base epóxi com adição de diferentes teores (2, 4 e 8 % (m/m)) de OMMT-15ACe.

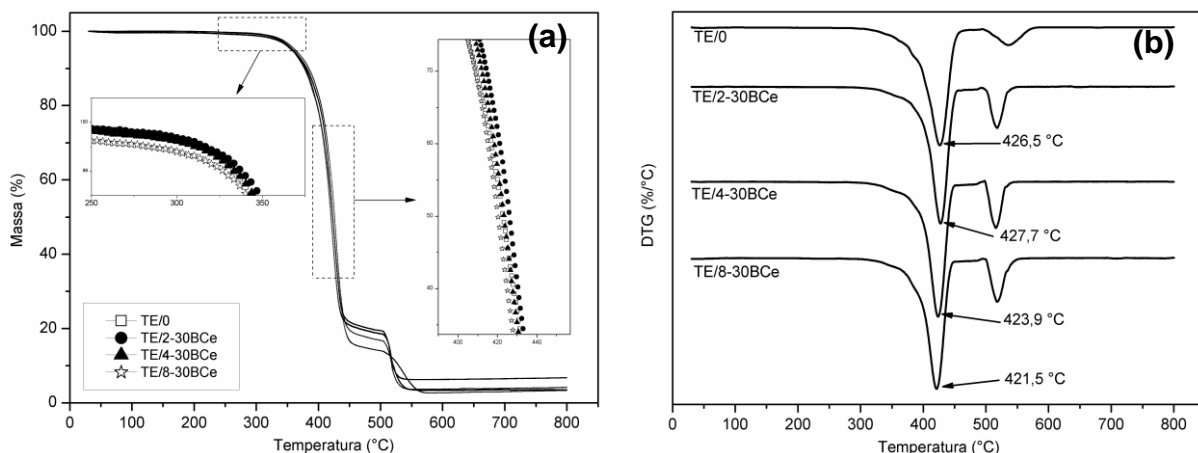


Figura 46 – Termogramas de (a) TGA e (b) DTG das tintas em pó base epóxi com adição de diferentes teores (2, 4 e 8 % (m/m)) de OMMT-30BCe.

Segundo Carmino *et al.* (2005) e Lakshmi *et al.* (2008), a acentuada perda de massa das amostras de tinta em pó base epóxi acima de 300 °C está associada à degradação da matriz polimérica. A primeira etapa de degradação da resina epóxi envolve a eliminação de água, ocasionando, possivelmente, insaturações de carbono-carbono. Nestas insaturações, as ligações carbono-oxigênio situadas na posição beta tornam-se termicamente frágeis para as estruturas de epóxi, tendendo à decomposição da estrutura reticulada com evaporação dos pequenos fragmentos produzidos. A extensiva ruptura de ligações químicas da epóxi leva à volatilização quase completa do polímero.

As temperaturas de perda de massa das tintas em pó base epóxi contendo diferentes teores de MMT-NaCe, OMMT-15ACe, ou OMMT-30BCe, obtidas a partir dos termogramas de TGA e DTG, são apresentadas na Tabela 7.

Tabela 7 – Temperaturas de perda de massa das amostras de tinta em pó base epóxi contendo diferentes teores de argila (MMT-NaCe, OMMT-15ACe ou OMMT-30BCe)

Amostra	Temperatura de perda de 1 % de massa (°C)	Pico DTG (°C)
TE/0	314,3	426,5
TE/2-NaCe	319,4	425,3
TE/4-NaCe	319,7	425,7
TE/8-NaCe	303,4	425,5
TE/2-15ACe	319,2	423,5
TE/4-15ACe	285,8	409,8
TE/8-15ACe	262,2	398,1
TE/2-30BCe	317,4	427,7
TE/4-30BCe	311,7	423,9
TE/8-30BCe	284,9	421,5

As amostras contendo teores de 2 % (m/m) das argilas (TE/2-NaCe, TE/2-15ACe, ou TE/2-30BCe) apresentaram temperatura de início de perda de massa superior a da amostra de tinta em pó isenta de carga (TE/0), indicando uma estabilidade térmica ligeiramente superior, conforme evidenciado nos detalhes dos termogramas da Figura 44, Figura 45 e Figura 46, e nos dados da Tabela 7.

O aumento da temperatura de início de degradação das amostras de tinta em pó base epóxi contendo teores de 2 % de argila, de acordo com Lakshmi *et al.* (2008), pode estar associado a dois fatores: o primeiro devido ao aumento da tortuosidade ocasionada pela elevada razão de aspecto da argila, gerando uma restrição da difusão de moléculas de gases; e o segundo fator vinculado a uma restrição da mobilidade molecular da epóxi presente no interior das galerias da argila.

Com base nos termogramas de TGA e DTG constantes na Figura 44, Figura 45 e Figura 46, e de acordo com as temperaturas de início de perda de massa constantes na Tabela 7, verifica-se que o aumento do teor (4 e 8 % (m/m)) de MMT-NaCe, OMMT-15ACe, ou OMMT-30BCe, com exceção para a amostra TE/4-NaCe, resultou na redução da temperatura de início de perda de massa das tintas em pó, indicando uma menor estabilidade térmica para estas tintas em relação a amostra isenta de carga (TE/0). O efeito catalítico do cério intercalado na estrutura das argilas pode ter auxiliado na redução da temperatura de início de perda de massa das tintas.

Observa-se, ainda, que o aumento do teor das argilas OMMT-15ACe ou OMMT-30BCe, resultou na redução da temperatura de máxima perda de massa, podendo ser associado à presença de maior concentração de modificador orgânico, corroborando com os resultados relatados por Gu e Liang (2003), Piazza *et al.* (2012) e Wang *et al.* (2008), ao verificarem ligeira redução da estabilidade térmica do material polimérico com aumento da concentração das nanopartículas.

Segundo Pavlidou e Papaspyrides (2008), quando uma pequena quantidade de montmorilonita é incorporada a um material polimérico, a argila tende a se dispersar melhor, propiciando um efeito barreira predominante. Porém, com o aumento do teor de carga na matriz o efeito catalítico de degradação, ocasionado pela argila, aumenta significativamente e torna-se predominante, de modo que a estabilidade térmica do nanocompósito diminui.

A redução da estabilidade térmica das tintas, evidenciada com o aumento da concentração das argilas OMMT-15ACe e OMMT-30BCe, pode ser associada à decomposição do modificador orgânico após reação de eliminação de Hoffman¹, e os produtos da decomposição do modificador orgânico contido nas argilas podem atuar como catalisadores, acelerando a degradação da matriz polimérica. Além deste fator, as argilas também podem apresentar ação catalítica, sendo estes dois mecanismos concorrentes entre si (PAVLIDOU e PAPASPYRIDES, 2008).

De forma distinta ao presente trabalho, o autor em estudo anterior (PIAZZA, 2011), ao incorporar diferentes teores de OMMT-30B sem cério, verificou um aumento das temperaturas de máxima perda de massa, e associou este aumento a dois fatores: o primeiro estaria relacionado à restrição da difusão de moléculas de gases e/ou líquidos para o interior dos nanocompósitos, devido ao aumento da tortuosidade ocasionada pela alta dispersão e elevada razão de aspecto das nanopartículas de argila na matriz polimérica; e o segundo evento estaria associado à forte interação existente entre a OMMT e a resina epóxi, formando uma rede polímero/argila capaz de restringir o movimento molecular e, conseqüentemente, elevando a temperatura de máxima degradação do material.

De um modo geral, verifica-se que os argilominerais podem apresentar funções distintas na estabilidade térmica dos nanocompósitos: um efeito de barreira,

¹ Eliminação de Hoffman: decomposição dos hidróxidos de amônio quaternário por aquecimento (SOLOMONS e FRYHLE, 2012).

quando aumenta a estabilidade térmica; e um efeito catalítico na degradação da matriz polimérica, quando reduz a estabilidade térmica.

4.2.4. Análise térmica por calorimetria exploratória diferencial

O resultado da análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC) das tintas em pó base epóxi contendo diferentes teores de MMT-NaCe, OMMT-15ACe, ou OMMT-30BCe são apresentados nos termogramas de DSC da Figura 47, Figura 48 e Figura 49, respectivamente. Na Tabela 8 constam os dados de temperatura de fusão das partículas de pó ($T_{\text{fusão pó}}$), temperatura de transição vítrea (T_g), calor de reação (ΔH) e temperatura de reticulação ($T_{\text{ret.}}$).

De forma análoga ao constante na literatura (MAFI *et al.*, 2005, 2008; PIAZZA *et al.*, 2011a, 2011b, 2012), os termogramas de DSC da primeira varredura dinâmica apresentam dois eventos térmicos significativos. O primeiro evento é associado à temperatura de fusão das partículas do pó da tinta ($T_{\text{fusão pó}}$), e o segundo evento associado à temperatura de reticulação dos sistemas ($T_{\text{ret.}}$).

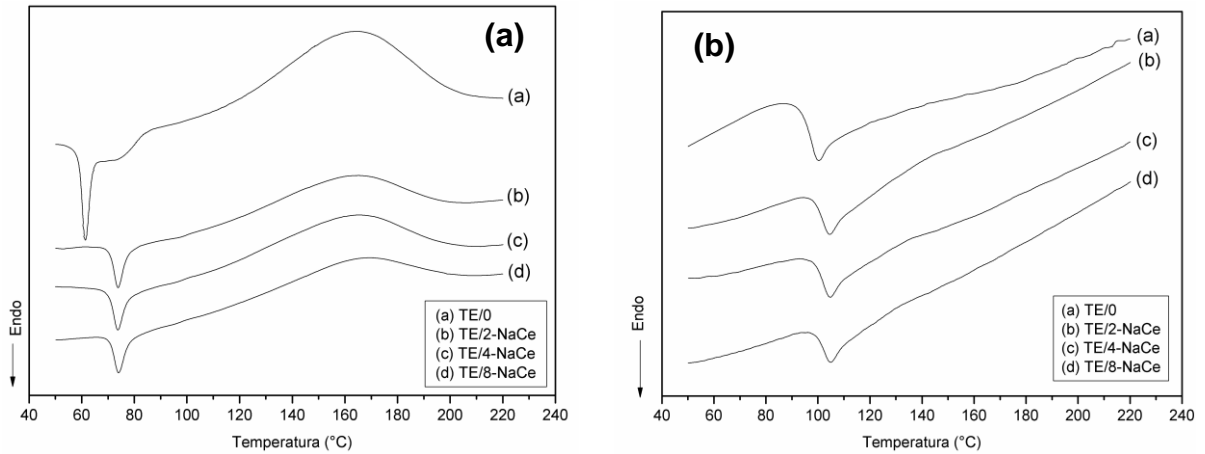


Figura 47 – Termogramas de DSC da (a) primeira varredura dinâmica e da (b) segunda varredura dinâmica, das tintas em pó base epóxi contendo teores de 2, 4 e 8 % (m/m) de MMT-NaCe.

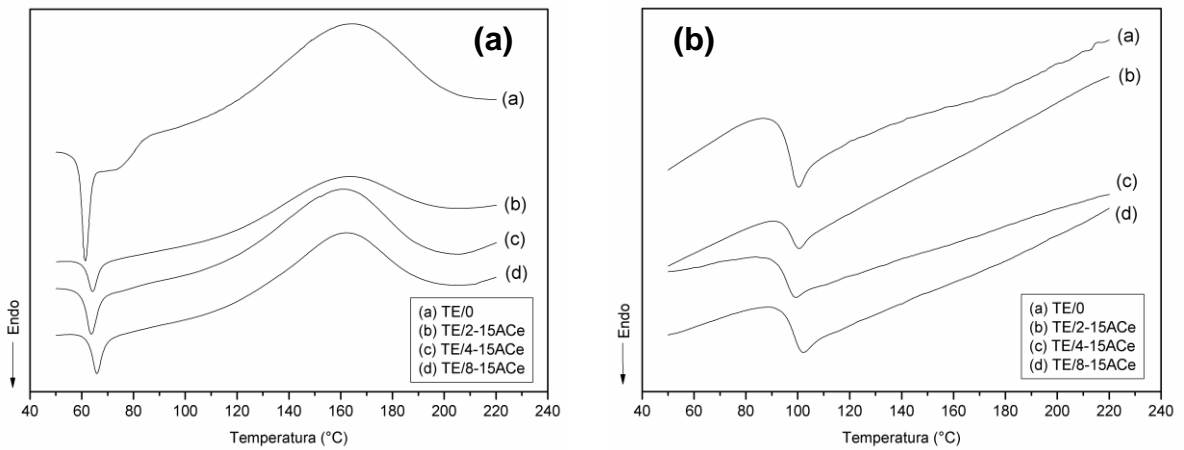


Figura 48 – Termogramas de DSC da (a) primeira varredura dinâmica e da (b) segunda varredura dinâmica, das tintas em pó base epóxi contendo teores de 2, 4 e 8 % (m/m) de OMMT-15ACe.

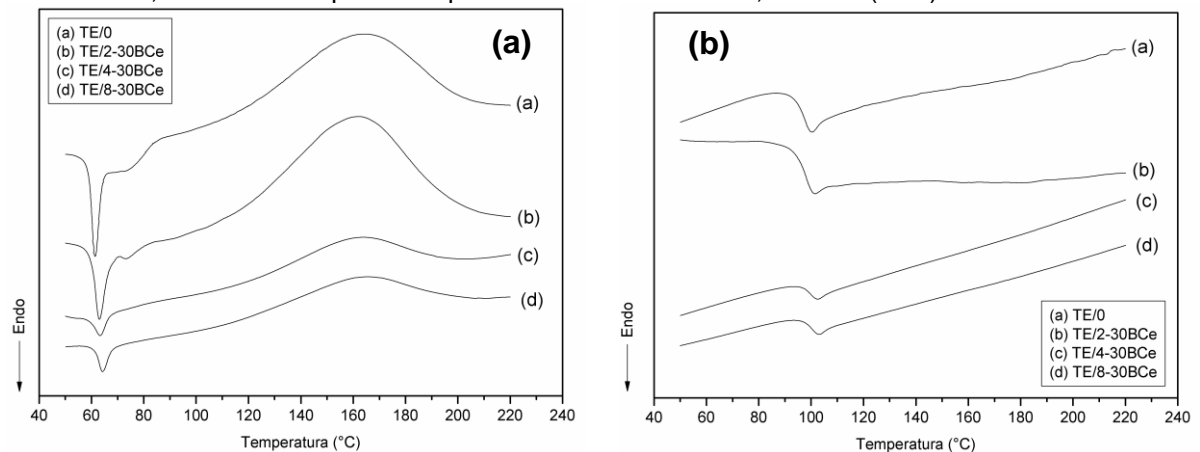


Figura 49 – Termogramas de DSC da (a) primeira varredura dinâmica e da (b) segunda varredura dinâmica das tintas em pó base epóxi contendo teores de 2, 4 e 8 % (m/m) de OMMT-30BCe.

Tabela 8 – Temperatura de fusão das partículas do pó ($T_{\text{fusão pó}}$), temperatura de reticulação ($T_{\text{ret.}}$), calor de reação (ΔH), e temperatura de transição vítrea (T_g) das amostras de tinta em pó base epóxi com adição de diferentes teores de MMT-NaCe, OMMT-15ACe ou OMMT-30BCe.

Amostra	$T_{\text{fusão pó}} (^{\circ}\text{C})$	$T_{\text{ret.}} (^{\circ}\text{C})$	$\Delta H (\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$T_g (^{\circ}\text{C})$
TE/0	61,4	164,6	115,4	96,2
TE/2-NaCe	73,9	165,0	57,9	101,4
TE/4-NaCe	73,8	165,8	65,2	101,7
TE/8-NaCe	74,0	169,3	54,6	101,8
TE/2-15ACe	64,1	163,8	54,0	97,0
TE/4-15ACe	63,7	161,1	75,8	95,1
TE/8-15ACe	65,8	162,5	67,7	98,2
TE/2-30BCe	63,0	162,1	129,6	97,3
TE/4-30BCe	63,3	164,3	40,8	99,3
TE/8-30BCe	64,3	165,8	41,7	99,9

A inexistência de picos exotérmicos, conforme observado nos termogramas de DSC da segunda corrida (Figura 47, Figura 48 e Figura 49), indicam que o processo de cura foi completo, sendo considerados a temperatura e o tempo utilizados (200 °C a 10 min) satisfatórios para o processo de cura.

Com base nos termogramas das DSC da Figura 47, Figura 48 e da Figura 49, e nos dados constantes na Tabela 8, verifica-se que a incorporação das argilas na formulação da tinta em pó base epóxi resultou em uma tendência no aumento das temperaturas de fusão das partículas de pó ($T_{\text{fusão pó}}$) e de transição vítrea (T_g). O aumento da T_g e da $T_{\text{fusão pó}}$ pode ser atribuído à restrição da mobilidade molecular, devido à interação das cadeias poliméricas com a elevada razão de aspecto da argila dispersa na matriz polimérica (GU e LIANG, 2003; LEAL *et al.*, 2010). Aumento da $T_{\text{fusão pó}}$ e da T_g tende a ser mais acentuado para as amostras contendo

MMT-NaCe, podendo estar associado, possivelmente a uma maior dispersão da carga na matriz polimérica.

O menor valor do calor de reação (ΔH) das amostras de tinta em pó base epóxi, indica uma diminuição da reatividade do sistema, ocasionada pela dispersão das partículas inorgânicas (silicatos lamelares) em meio reacional, dificultando a transferência de calor e massa (PIAZZA, 2011; PIAZZA *et al.*, 2011a).

Segundo Gu e Liang (2003), o teor de montmorilonita influencia na reatividade da resina epóxi. Menor reatividade geralmente implica em menor densidade de ligações cruzadas, e cadeias mais longas entre os pontos de ligação. Estes resultados corroboram com os resultados de TGA, visto que cadeias longas degradam em temperaturas inferiores às temperaturas de degradação das cadeias curtas. Comportamento distinto foi observado para a amostra TE/2-30BCe ao apresentar um calor de reação superior a da amostra TE/0, podendo ser associado a um aumento da densidade de ligações cruzadas e redução da cadeia, corroborando com os resultados de TGA ao verificar melhor estabilidade térmica da amostra TE/2-30BCe.

4.2.5. Tempo de gel

O resultado da análise do tempo de gel das amostras de tinta em pó base epóxi contendo diferentes teores de MMT-NaCe, OMMT-15ACe, ou OMMT-30BCe é apresentado no gráfico da Figura 50. A incorporação das argilas MMT-NaCe, OMMT-15ACe, ou OMMT-30BCe na formulação da tinta em pó resultou num

aumento do tempo de gel em relação à amostra isenta de argila, indicando uma diminuição da reatividade do sistema, corroborando com os resultados de DSC. O autor em estudo anterior (PIAZZA, 2011), também observou uma tendência a redução do tempo de gel com a incorporação de diferentes teores de OMMT-30B não modificada com cério.

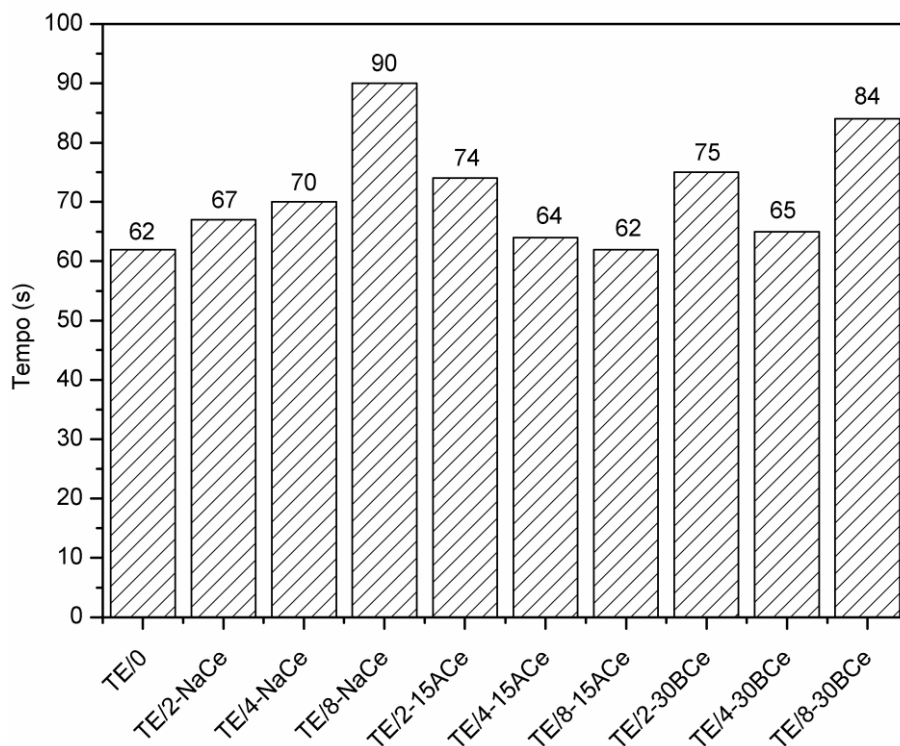


Figura 50 – Tempo de gel das tintas em pó base epóxi contendo diferentes teores de MMT-NaCe, OMMT-15ACe ou OMMT-30BCe.

O aumento do teor da argila MMT-NaCe ou OMMT-30BCe na formulação das tintas resulta numa tendência a aumentar o tempo de gel. Enquanto que as amostras contendo OMMT-15ACe apresentam uma redução do tempo de gel com o aumento do teor de carga. Esta redução pode estar associada a uma maior

concentração de modificador orgânico presente na estrutura da OMMT-15ACe, conforme observado nos termogramas de TGA, ao verificar menor estabilidade térmica.

Em estudo realizado por Arasa *et al.* (2010), ao avaliar a influência de iniciadores catiônicos a base de terras raras na cura dos nanocompósitos de epóxi, os autores verificaram que a presença de argila na estrutura da epóxi aumenta o tempo de gel, induzindo uma redução da reatividade do sistema. Porém, devido as suas propriedades catalíticas, o aumento do teor de iniciadores tende a reduzir o tempo de gel.

4.3. CARACTERIZAÇÃO DA TINTA EM PÓ BASE EPÓXI “CURADA”

4.3.1. Análise morfológica por microscopia eletrônica de varredura da tinta “curada”

As micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) das superfícies fraturadas dos filmes curados contendo diferentes teores de MMT-NaCe, OMMT-15ACe, ou OMMT-30BCe, são apresentadas na Figura 51, Figura 52, e Figura 53, respectivamente.

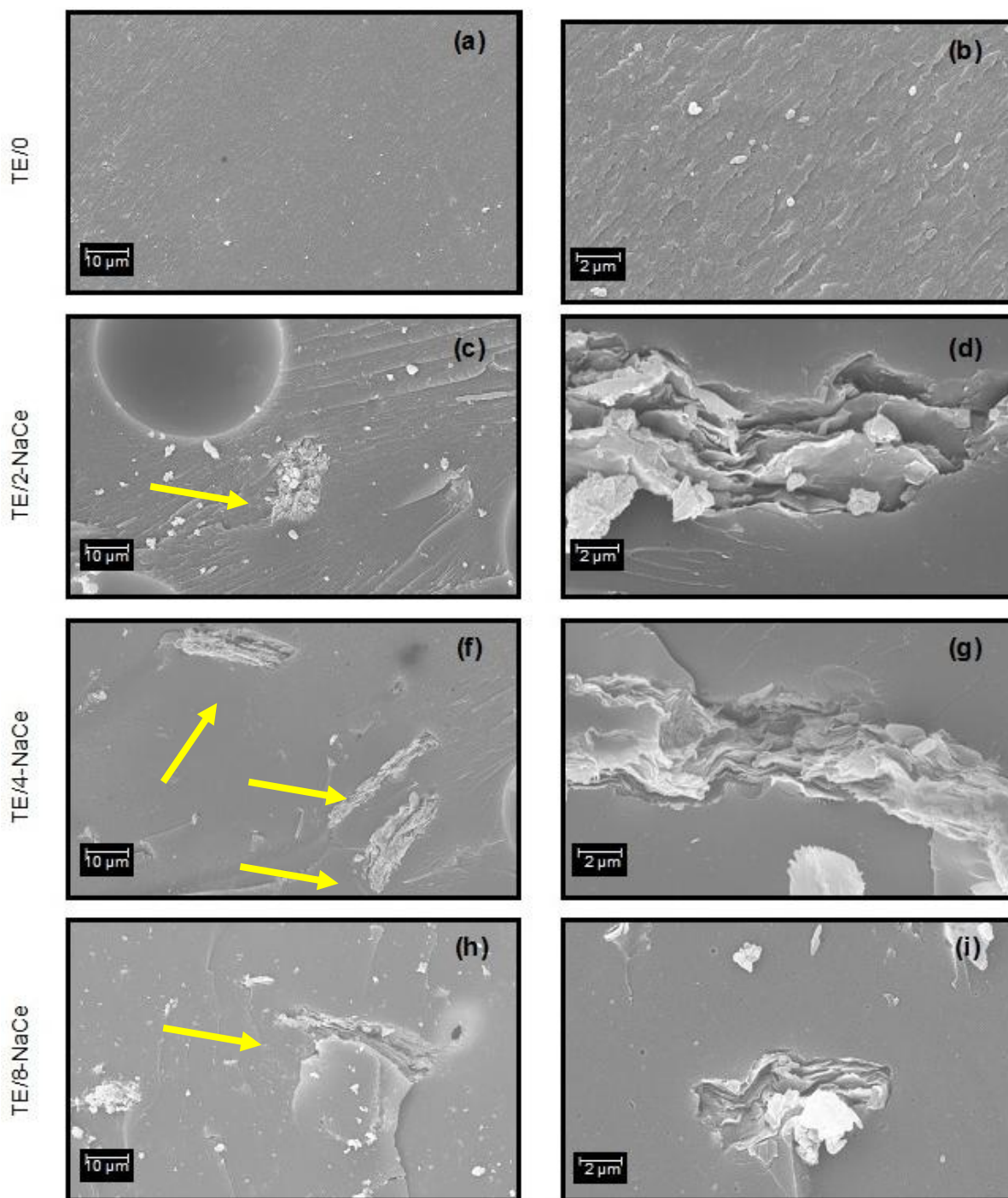


Figura 51 - Micrografias obtidas por MEV da superfície fraturada das tintas em pó base epóxi: (a) e (b) TE/0; (c) e (d) TE/2-NaCe; (f) e (g) TE/4-NaCe, e (h) e (i) TE/8-NaCe.

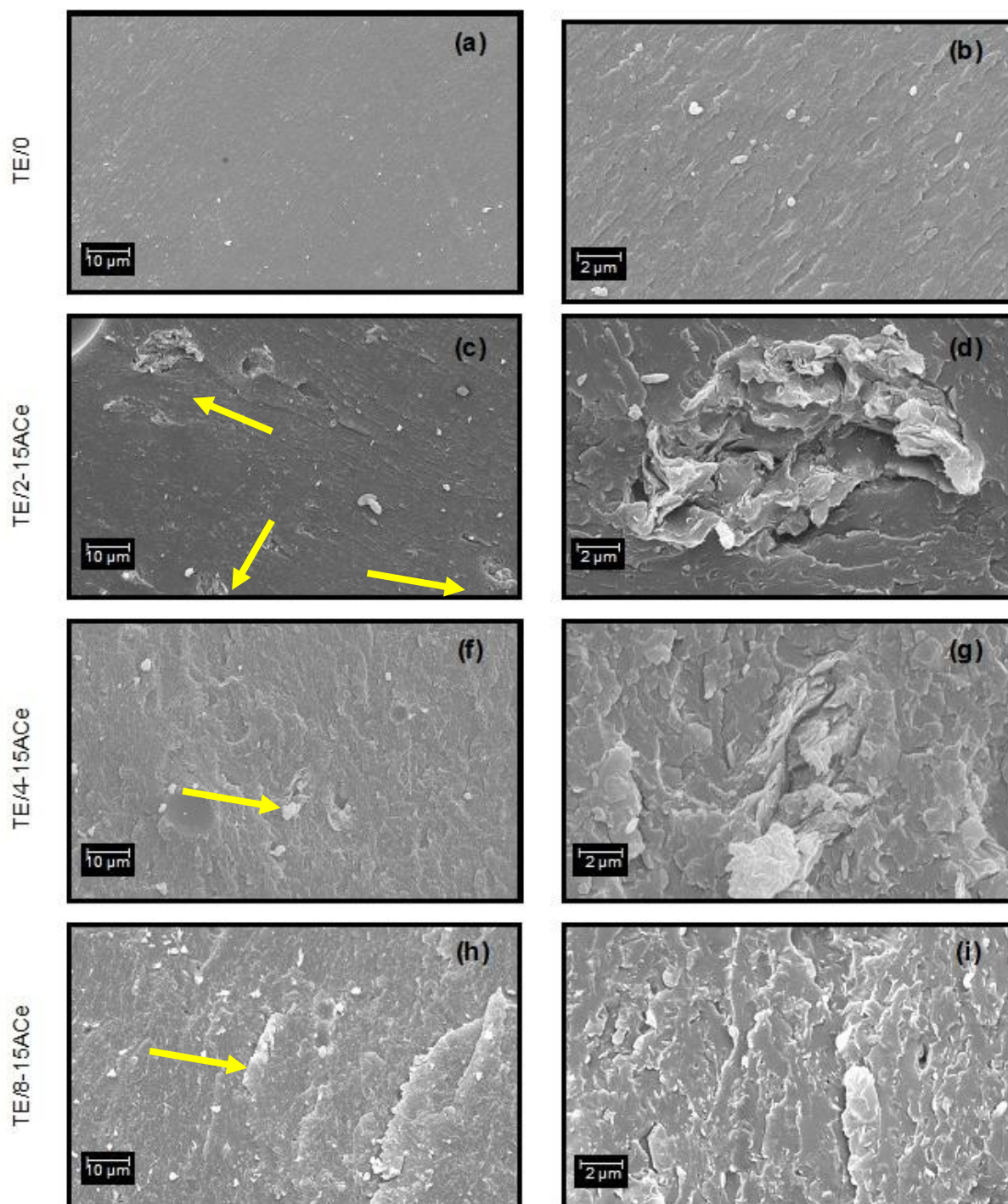


Figura 52 - Micrografias obtidas por MEV da superfície fraturada das tintas em pó base epóxi: (a) e (b) TE/0; (c) e (d) TE/2-15ACe; (f) e (g) TE/4-15ACe, e (h) e (i) TE/8-15ACe.

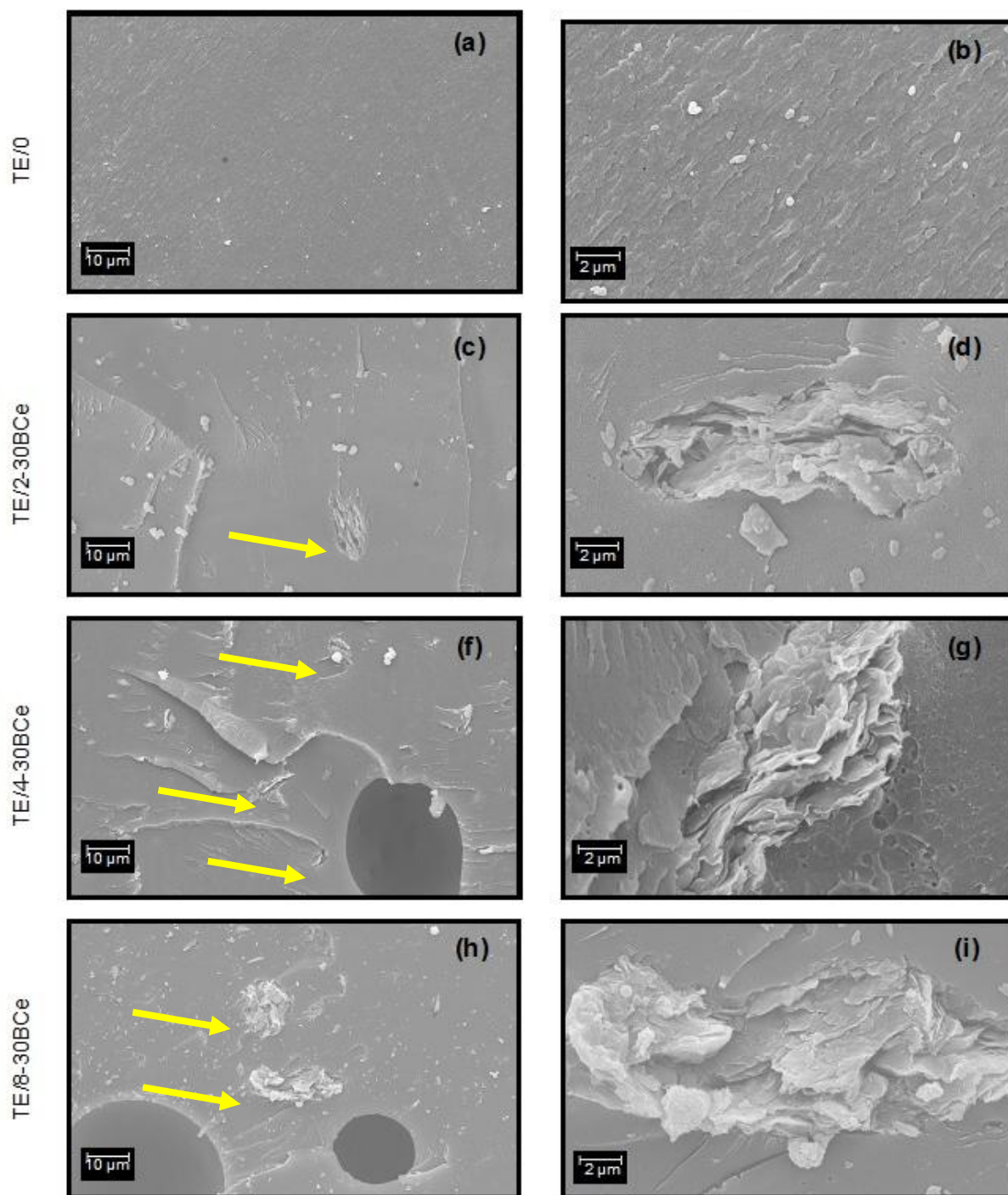


Figura 53 - Micrografias obtidas por MEV da superfície fraturada das tintas em pó base epóxi: (a) e (b) TE/0; (c) e (d) TE/2-30BCe; (f) e (g) TE/4-30BCe, e (h) e (i) TE/8-30BCe.

Com base nas micrografias, observam-se variações na morfologia da superfície fraturada dos filmes curados base epóxi com adição das montmorilonitas modificadas com CeO_2 (MMT-NaCe, OMMT-15ACe, ou OMMT-30BCe). A amostra isenta de carga (TE/0) apresentou superfície relativamente lisa, plana, característica dos sistemas epoxídicos. Irregularidade na superfície fraturada foi observada para as amostras contendo diferentes teores de argila, similar ao observado na literatura (AKBARI e BAGHERI, 2007; HA *et al.*, 2007; HUSSAIN *et al.*, 2007; LAKSHIMI *et al.*, 2008; PIAZZA *et al.*, 2011a; TRUC *et al.*, 2008; VELMURUGAN e MOHAN, 2009; WANG *et al.*, 2008; ZAINUDDIN *et al.*, 2009).

Os microporos, constatados na superfície fraturada das amostras, estão associados à presença de espaços vazios ocasionados pela metodologia adotada para obtenção dos corpos de prova para a fratura, obtidos a partir de simples deposição do pó das tintas em um molde, sem a presença de um sistema de compactação.

De forma similar ao observado por Piazza *et al.* (2011a), as amostras curadas da tinta em pó com a adição das argilas apresentaram um aumento da irregularidade da superfície fraturada criogenicamente. A variação da irregularidade superficial foi mais acentuada para as amostras de tinta em pó base epóxi com a adição da OMMT-15ACe, podendo ser associado a uma melhor interação entre carga e matriz.

Observa-se ainda, que o aumento da concentração das argilas MMT-NaCe, OMMT-15ACe e OMMT-30BCe na matriz polimérica tende a aumentar o teor de aglomerados de argila (tactóides), com dimensões variadas e estrutura lamelar

relativamente espessa, com boa adesão entre carga e matriz, e dispersos de forma randômica na matriz polimérica, conforme indicado nas micrografias de MEV das amostras de tinta (Figura 51, Figura 52 e Figura 53). Formação de aglomerados de argila em matriz epóxi também foi observada por Ha *et al.* (2007), Hang *et al.* (2007), Pluart *et al.* (2005), Velmurugan e Mohan (2009), Zainuddin *et al.* (2009).

De acordo com a literatura (AKBARI e BAGHERI, 2007; HUSSAIN *et al.*, 2007; PIAZZA *et al.*, 2011a), a presença de aglomerados na matriz polimérica pode resultar em pontos propícios a propagação de fissuras quando submetidas a forças de tensão e de tração nestes locais, podendo resultar em alterações no comportamento mecânico, tais como: redução da flexibilidade, da tenacidade e do impacto.

4.3.2. Microscopia eletrônica de transmissão da tinta “curada”

A análise de microscopia eletrônica de transmissão (MET) foi realizada com o intuito de observar a dispersão das argilas na matriz polimérica e a estrutura morfológica das amostras curadas. Na Figura 54 constam as micrografias de MET das tintas em pó base epóxi contendo diferentes tipos de argila (MMT-NaCe, OMMT-15ACe e OMMT-30BCe) e diferentes teores (2, 4 e 8 % (m/m)). Observam-se regiões claras, referentes à matriz epóxi, e regiões escuras, associadas às partículas de montmorilonita incorporadas na matriz epóxi.

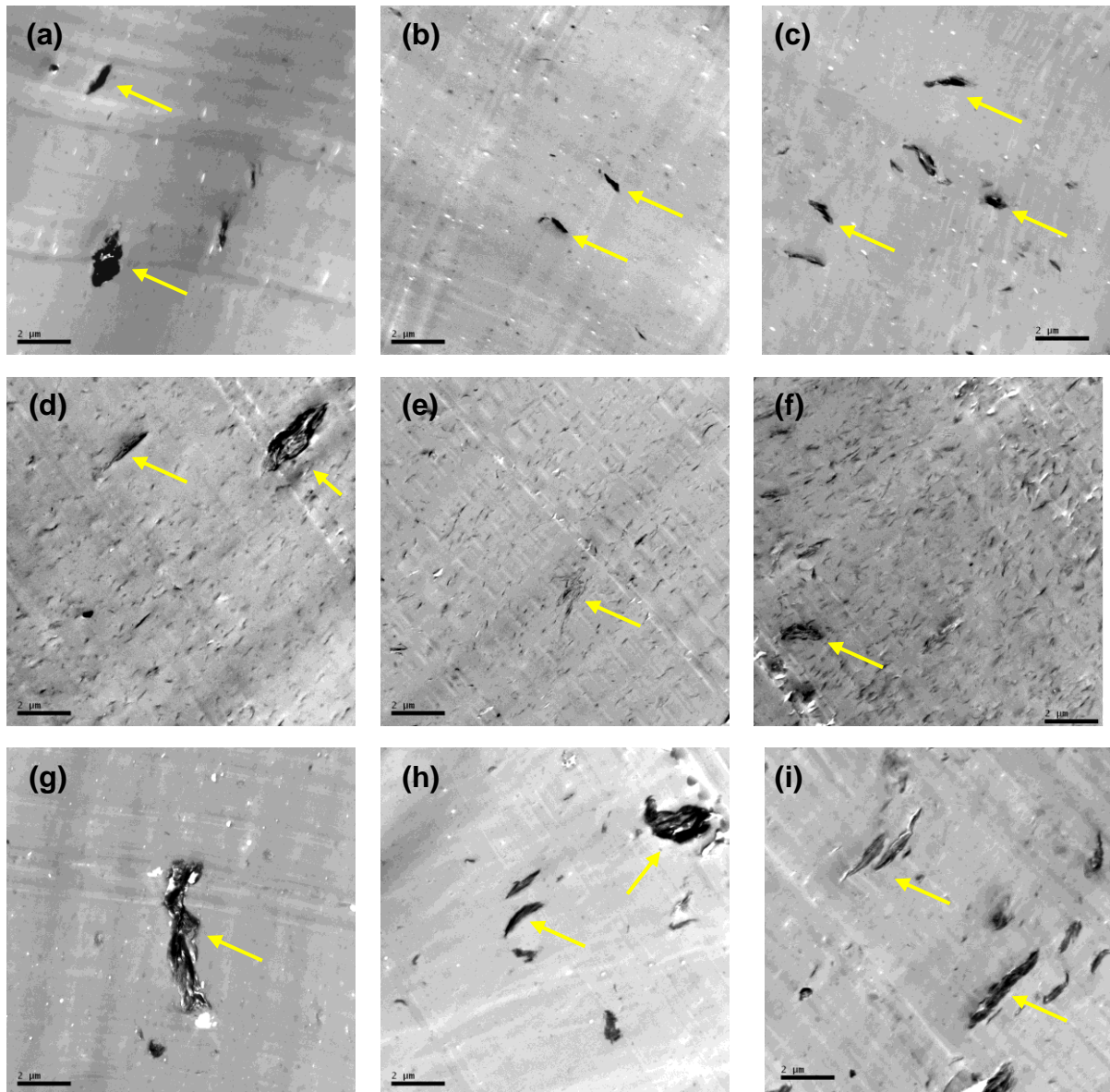


Figura 54 – Micrografias obtidas por MET dos filmes curados sobre substratos metálicos revestidos com as tintas em pó base resina epóxi contendo diferentes tipos e teores de argila: (a) TE/2-NaCe; (b) TE/4-NaCe; (c) TE/8-NaCe; (d) TE/2-15ACe; (e) TE/4-15ACe; (f) TE/8-15ACe; (g) TE/2-30BCe; (h) TE/4-30BCe; e (i) TE/8-30BCe.

As micrografias mostram elevada dispersão da argila OMMT-15ACe na matriz polimérica, orientada de forma randômica e não homogênea, similarmente ao

observado na literatura (PIAZZA *et al.*, 2015; SUEGAMA *et al.*, 2003; SUN *et al.*, 2008).

Nanocompósitos com predominância de fase esfoliada, com intercalação da resina epóxi no interior das galerias da OMMT (AKBARI e BAGHERI, 2007; PIAZZA *et al.*, 2015), são observados para as amostras contendo diferentes teores de argila OMMT-15ACe (Figura 54d, Figura 54e, e Figura 54f). Estes resultados corroboram com os difratogramas de DRX das amostras de tinta em pó base epóxi contendo diferentes teores (2, 4 e 8 % (m/m)) de OMMT-15ACe, ao verificar elevada proporção de intercalação das moléculas de resina epóxi para o interior das galerias da OMMT, conduzindo a sua esfoliação.

Observa-se ainda, para as amostras de tinta em pó base epóxi, contendo diferentes teores de OMMT-15ACe, a presença de algumas estruturas ordenadas de argila em que não houve intercalação do polímero no interior das argilas, tendendo à formação de alguns aglomerados (conforme indicado na Figura 54), também observado nos picos cristalinos de menor intensidade presentes nos difratogramas de DRX e nas micrografias de MEV, corroborando com os resultados de Akbari e Bagheri (2007) e Piazza *et al.* (2015).

A incorporação de diferentes teores (2, 4 e 8 % (m/m)) da argila MMT-NaCe ou OMMT-30BCe, na formulação da tinta em pó base epóxi, resultou na formação de estruturas ordenadas e com baixa intercalação das cadeias da epóxi entre as camadas da argila, que, segundo Akbari e Bagheri (2007), tende a formação de aglomerados (tactóides), com tamanhos distintos e dispersos de forma randômica na matriz polimérica, evidenciando uma morfologia similar a de um microcompósito. Isto

foi constatado nas micrografias de MEV pela presença de tactóides dispersos na matriz polimérica, e nos difratogramas de DRX, ao verificar que não houve aumento significativo do espaçamento basal com a incorporação das argilas MMT-NaCe e OMMT-30BCe.

A baixa intercalação e dispersão da argila OMMT-30BCe na matriz polimérica, pode também estar associada a remoção parcial do modificador orgânico, dificultando a interação com a matriz polimérica, e conseqüentemente, dificultando também a permeação do polímero no interior das galeiras.

De forma contrária ao presente estudo, nanocompósitos com predominância de fase esfoliada, com intercalação da resina epóxi no interior das galerias da OMMT-30B (não modificada com cério) foram observados nas micrografias de MET, constante nos estudos anteriores do autor (PIAZZA, 2011; PIAZZA *et al.*, 2012). Através das micrografias foi possível verificar a elevada dispersão da argila OMMT-30B na matriz polimérica, orientadas de forma randômica e não homogênea, sendo este aspecto mais significativo para as amostras processadas a 400 rpm em relação as processadas a 200 rpm. O autor constatou, ainda, a presença de algumas estruturas ordenadas de OMMT em que não houve intercalação do polímero no interior das galerias da argila, tendendo a formação de aglomerados.

4.3.3. Análise estrutural por difração de raios-X da tinta “curada”

A sobreposição dos difratogramas de raios-X (DRX) das tintas em pó base epóxi, após cura (película de filme não aplicado em substrato metálico), com a

adição de diferentes teores (2, 4 e 8 % (m/m)) das argilas MMT-NaCe, OMMT-15ACe e OMMT-30BCe são apresentados nos gráficos das Figura 55, Figura 56 e Figura 57, respectivamente. Os difratogramas apresentam picos distintos e com intensidades diferentes associados ao espaçamento basal “ d_{001} ”.

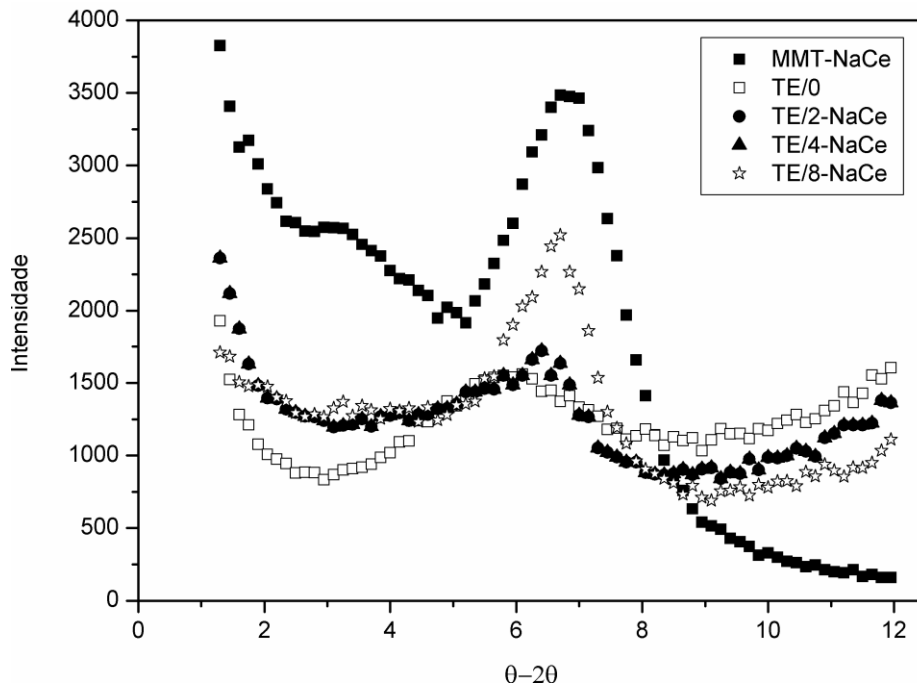


Figura 55 - Difratogramas de DRX da MMT-NaCe e das tintas em pó base epóxi contendo diferentes teores da MMT após a cura.

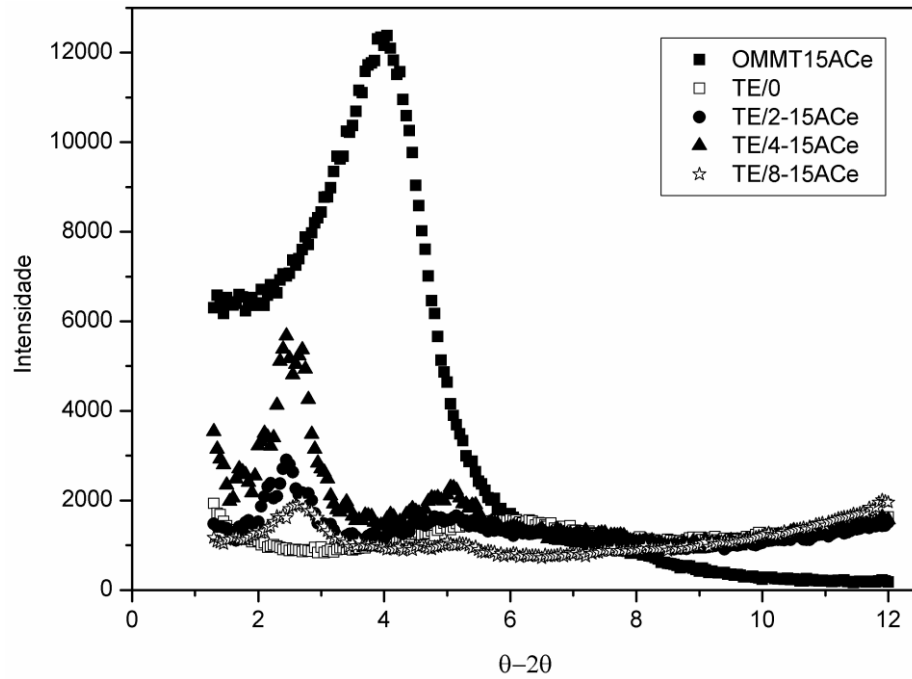


Figura 56 - Difratoformas de DRX da OMMT-15ACe e das tintas em pó base epóxi contendo diferentes teores da OMMT após a cura.

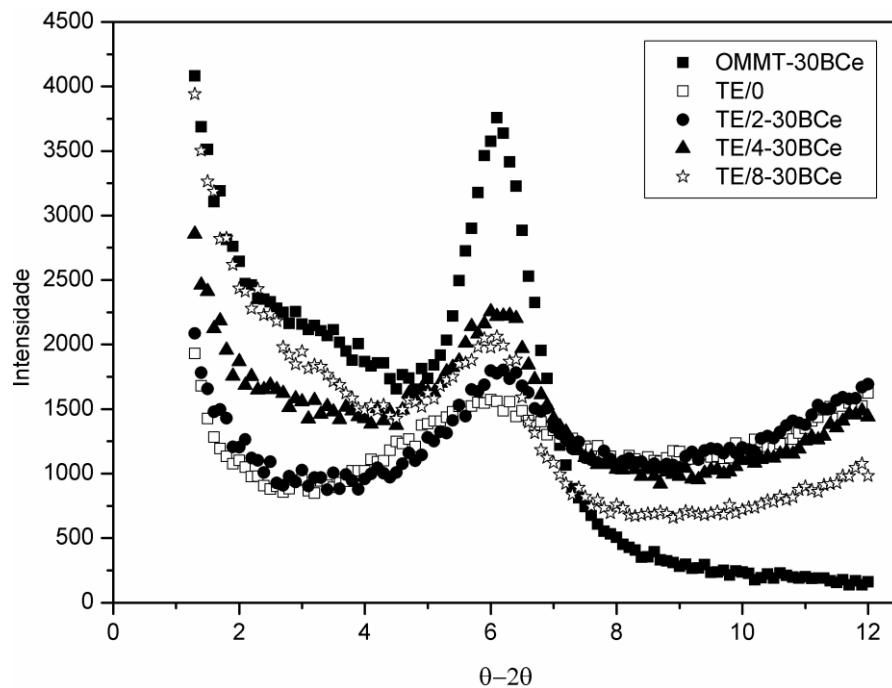


Figura 57 - Difratoformas de DRX da OMMT-30BCe e das tintas em pó base epóxi contendo diferentes teores da OMMT após a cura.

A Tabela 9 apresenta os valores do espaçamento basal “ d_{001} ” das tintas em pó, antes e após a cura, contendo teores de 2, 4 e 8 % (m/m) das argilas MMT-NaCe, OMMT-15ACe, ou OMMT-30BCe, calculados com base na equação da lei de Bragg (Equação 1).

Tabela 9 – Espaçamento basal “ d_{001} ” calculados pela lei de Bragg para as tintas em pó base epóxi, antes e após cura, com adição dos teores de 2, 4 e 8 % (m/m) das argilas modificadas com cério (MMT-NaCe, OMMT-15ACe, ou OMMT-30BCe)

Amostra	Antes da cura		Após a cura	
	2θ (°)	d_{001} (nm)	2θ (°)	d_{001} (nm)
TE/0	-	-	-	-
MMT-NaCe	6,70	1,32	6,70	1,32
TE/2-NaCe	6,25	1,41	6,40	1,38
TE/4-NaCe	6,45	1,37	6,40	1,38
TE/8-NaCe	6,50	1,36	6,60	1,34
OMMT-15ACe	4,05	2,18	4,05	2,18
TE/2-15ACe	2,25	3,93	2,45	3,61
TE/4-15ACe	2,25	3,93	2,45	3,61
TE/8-15ACe	2,35	3,76	2,70	3,27
OMMT-30BCe	6,10	1,45	6,10	1,45
TE/2-30BCe	5,80	1,52	6,05	1,46
TE/4-30BCe	5,75	1,54	6,05	1,46
TE/8-30BCe	5,70	1,55	6,05	1,46

De acordo com os dados constantes na Tabela 9, verifica-se que os valores de espaçamento basal “ d_{001} ” das tintas antes e após a cura, apresentaram similaridade. Segundo a literatura (MALUCELLI *et al.*, 2009), este comportamento

indica que a interação entre a argila e a resina ocorreu na etapa de obtenção do nanocompósito e não na etapa de cura.

Com base nos valores de espaçamento basal “ d_{001} ”, calculados pela Lei de Bragg, constantes na Tabela 9, verifica-se, de forma similar ao constatado na análise de DRX das tintas em pó antes da cura, uma intercalação mais eficiente para as amostras contendo a argila OMMT-15ACe em relação às tintas contendo as argilas MMT-NaCe e OMMT-30BCe, podendo ser associada à presença do modificador orgânico da argila, favorecendo a intercalação da cadeia polimérica ao interior das galerias da argila.

De forma contrária aos resultados observados na literatura [CARRASCO e PAGÈS, 2008; DANIEL *et al.*, 2003] quanto a microcompósitos convencionais ou a tintas líquidas, as tintas em pó base epóxi na forma de filme (após a cura) apresentaram deslocamento dos planos basais da argila inferior aos das tintas na forma de pó (antes da cura).

4.4. REVESTIMENTO APLICADO SOBRE O SUBSTRATO METÁLICO

4.4.1. Análise de cura por MEK

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

teste. Tal comportamento também foi observado nos estudos anteriores do autor (PIAZZA 2011, PIAZZA *et al.*, 2011a; PIAZZA *et al.*, 2011b; PIAZZA *et al.*, 2012; PIAZZA *et al.*, 2015), verificando que a modificação da argila com cério, quando aplicada em tinta em pó, não é um fator de interferência na cura das tintas.

4.4.2. Espessura média de camada do revestimento

Os resultados da medida da espessura média de camada dos revestimentos aplicados nos substratos metálicos constam na Tabela 10.

Tabela 10 - Espessura média dos revestimentos das tintas em pó base epóxi contendo diferentes teores e tipos de argilas (MMT-NaCe, OMMT-15ACe ou OMMT-30BCe) aplicados em painéis de aço carbono.

Amostra	Espessura média (μm)	Desvio padrão (μm)
TE/0	60,7	8,2
TE/2-NaCe	64,4	5,0
TE/4-NaCe	61,9	7,0
TE/8-NaCe	60,0	7,0
TE/2-15ACe	64,8	5,1
TE/4-15ACe	61,9	5,1
TE/8-15ACe	61,4	6,0
TE/2-30BCe	61,6	3,3
TE/4-30BCe	62,8	5,9
TE/8-30BCe	61,8	4,3

As amostras apresentaram pouca variação no valor da espessura média de camada do revestimento, estando estes resultados satisfatórios para uso como

controle de estudos comparativos (padrão) de proteção à corrosão e de resistência mecânica dos revestimentos.

4.4.3. Brilho do revestimento

A Figura 58 apresenta o resultado da análise de brilho (medidos em unidades de brilho (U.B.)) dos revestimentos base epóxi, contendo diferentes teores de MMT-NaCe, OMMT-15ACe, ou OMMT-30BCe, aplicados em painéis de aço carbono.

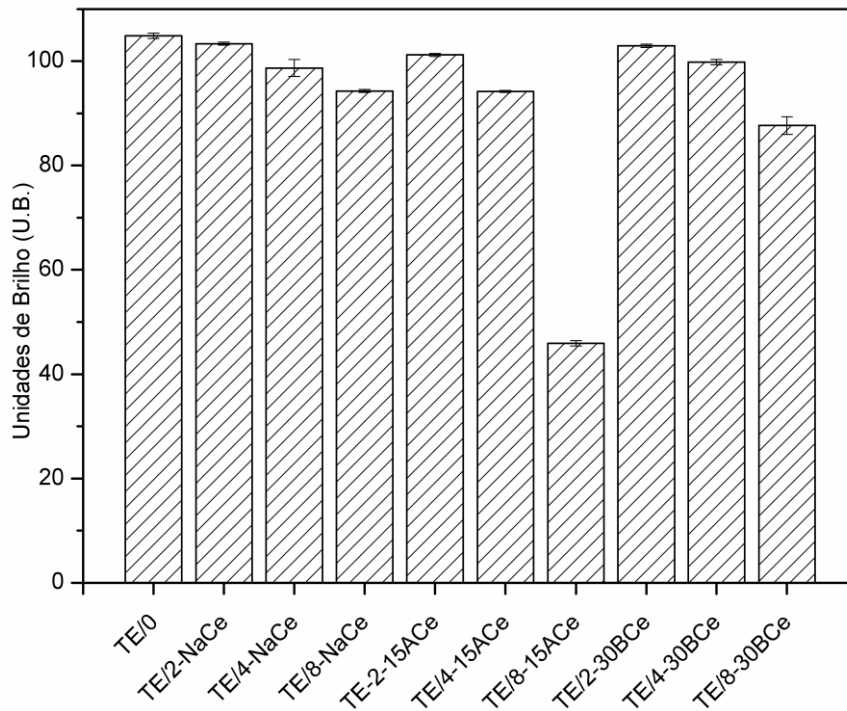


Figura 58 – Análise de brilho dos revestimentos base epóxi contendo diferentes teores de MMT-NaCe, OMMT-15ACe ou OMMT-30BCe aplicados em painéis metálicos.

O valor de brilho para a amostra isenta de carga (TE/0) e para as amostras contendo 2 % (m/m) das argilas (TE/2-NaCe, TE/2-30BCe, e TE/2-15ACe) ficaram acima do padrão industrial exigido para vernizes de alto brilho (100 U.B.). Porém,

observa-se que o aumento da concentração de ambas as argilas na formulação da tinta em pó ocasionou redução do brilho, sendo este efeito mais significativo para a amostra contendo 8 % (m/m) de OMMT-15ACe (TE/8-15ACe), que apresentou valor de brilho de $45,9 \pm 0,5$ U.B., abaixo dos padrões industriais para verniz semi-brilho que compreende a faixa de 50 a 80 U.B. As demais amostras apresentaram valores de brilho compreendidos na faixa de 80 a 100 U.B.

A redução do brilho com o aumento do teor de argila pode estar associada a um aumento da irregularidade superficial devido à presença de argila dispersa e/ou aglomerada na superfície do revestimento, afetando de forma direta na reflexão difusa da luz. Resultado similar foi observado por Piazza *et al.* (2011a, 2015) ao constatar redução do valor de brilho dos revestimentos em pó base epóxi e base poliéster com o aumento da concentração de montmorilonita na formulação das tintas, ocasionado pela variação da irregularidade superficial do revestimento. Lee *et al.* (2003) também constataram que o brilho do revestimento é afetado pela irregularidade superficial. A dispersão e a estabilidade das cargas também têm sido relacionadas como fatores que interferem nas propriedades do brilho de um revestimento (GÂREA e IOVU, 2006).

4.4.4. Microscopia óptica da superfície do revestimento

As imagens obtidas da análise de microscopia óptica da superfície dos revestimentos base epóxi, contendo diferentes tipos e teores de argila aplicados sobre o aço carbono, são mostradas na Figura 59.

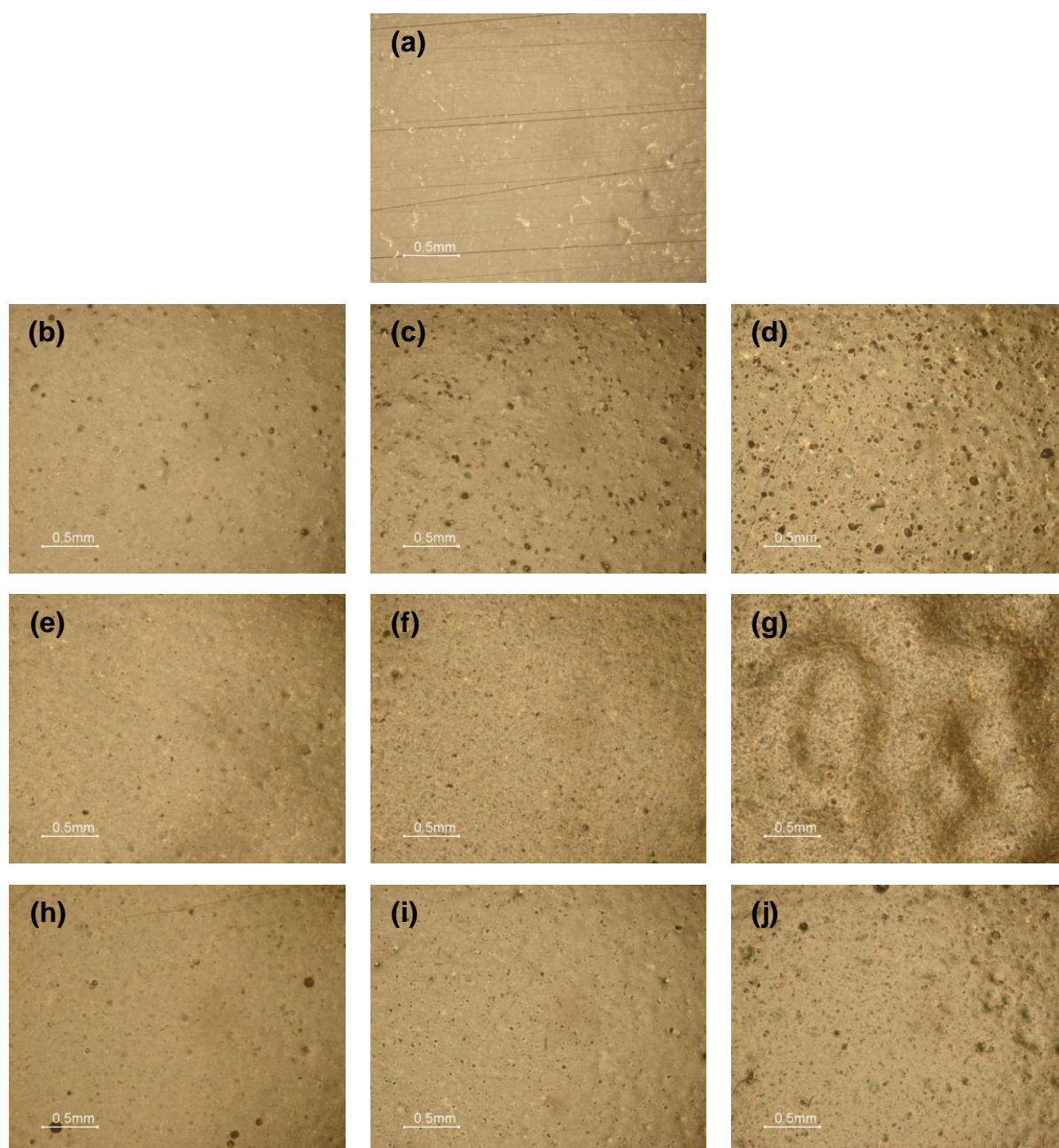


Figura 59 – Micrografias obtidas por MO dos substratos metálicos revestidos com as tintas em pó base resina epóxi: (a) TE/0; (b) TE/2-NaCe; (c) TE/4-NaCe; (d) TE/8-NaCe; (e) TE/2-15ACe; (f) TE/4-15ACe; (g) TE/8-15ACe; (i) TE/2-30BCe; (j) TE/4-30BCe; e (h) TE/8-30BCe.

De acordo com as micrografias da superfície dos revestimentos, apresentadas na Figura 59, observa-se que o aumento da concentração das argilas, incorporadas na formulação da tinta, influenciou no tamanho médio dos

aglomerados de argila, resultando em uma textura irregular dos revestimentos. Resultado similar foi observado por Renade *et al.* (2002) ao incorporar diferentes teores (1 e 2,5 % (m/m)) de OMMT em uma matriz de poliamida-imida. A variação da irregularidade superficial do revestimento é mais significativa com a incorporação de 8 % (m/m) de OMMT-15ACe, podendo ser associado a uma maior quantidade de argila localizada na superfície do revestimento. Superfícies irregulares tendem a reduzir os valores de brilho (LEE *et al.*, 2003)

A variação da irregularidade superficial compromete as propriedades estéticas do material, conforme observado na análise de brilho, em que há redução nos valores de brilho das tintas em pó base epóxi com a adição de 8 % (m/m) de argila, sendo mais significativo para a amostra contendo 8 % (mm) de OMMT-15ACe. Segundo Gârea e Iovu (2006), as propriedades de brilho são fortemente dependentes da dispersão da carga.

4.4.5. Análise de aderência do revestimento

O aspecto dos revestimentos base epóxi contendo diferentes teores (2, 4 e 8 % (m/m)) das argilas MMT-NaCe, OMMT-15ACe, ou OMMT-30BCe, aplicados em painéis de aço carbono, após a análise de aderência, é apresentado na Figura 60, e os resultados do teste de aderência, obtidos de forma comparativa com padrão de classificação da norma ASTM D3359-09 (Figura 23), são apresentados na Tabela 11.

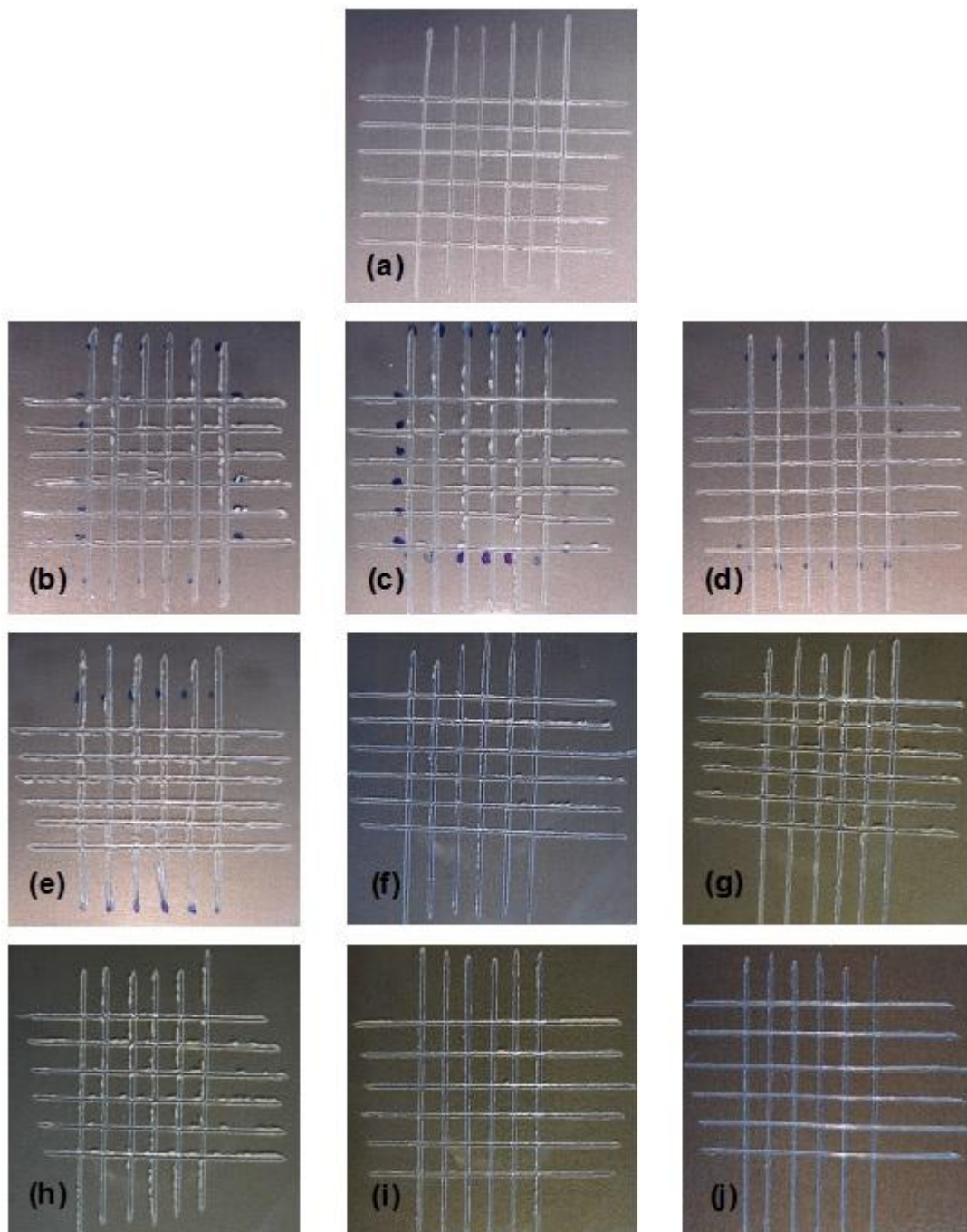


Figura 60 - Aspecto das amostras submetidas a análise de aderência das tintas em pó base epóxi aplicadas em aço carbono: (a) TE/0, (b) TE/2-NaCe, (c) TE/4-NaCe, (d) TE/8-NaCe, (e) TE/2-30BCe, (f) TE/4-30BCe, (g) TE/8-30BCe, (h) TE/2-15ACe, (i) TE/4-15ACe, e (j) TE/8-15ACe.

Tabela 11 – Aderência dos revestimentos das tintas em pó base epóxi contendo diferentes teores de argilas aplicados em aço carbono.

Amostra	Classificação de Aderência	Área Removida (%)
TE/0	5B	0
TE/2-NaCe	5B	0
TE/4-NaCe	5B	0
TE/8-NaCe	5B	0
TE/2-15ACe	5B	0
TE/4-15ACe	5B	0
TE/8-15ACe	5B	0
TE/2-30BCe	5B	0
TE/4-30BCe	5B	0
TE/8-30BCe	5B	0

De acordo com o aspecto dos revestimentos constante na Figura 60 e de acordo com os dados constantes na Tabela 11, constatou-se, em todas as amostras, a inexistência de áreas deslocadas, evidenciando a formação de revestimentos com boa adesão ao substrato metálico, classificados de acordo com a ASTM D3359-09 como revestimentos classe 5B (0 % de deslocamento). Estes resultados indicam a formação de revestimentos com elevada resistência mecânica quando relacionados à aderência, e que a adição de diferentes teores (2, 4 e 8 % (m/m)) e tipos de argilas (MMT-NaCe, OMMT-15ACe, ou OMMT-30BCe) na formulação da tinta não afetou o desempenho do revestimento quanto à adesão ao substrato metálico. Resultados similares têm sido relatados na literatura (BARGHERZADEH e MAHDAVI, 2007; BERTUOLI *et al.*, 2014; GÂREA e IOVU, 2006; KOWALCZYK e SPYCHAJ, 2008; PIAZZA, 2011; PIAZZA *et al.*, 2011a, 2015;

NEMATOLLAHI *et al.*, 2010), ao constarem que a adesão do revestimento base epóxi não é alterado com a variação dos teores de montmorilonita.

Forte adesão do revestimento base epóxi ao substrato metálico também tem sido relatado nos estudos de Atta *et al.* (2008), García *et al.* (2007) e de Gawne *et al.* (2013). Segundo Atta *et al.* (2008) e Vakili *et al.* (2015), a forte adesão entre o substrato e o revestimento impede e previne a passagem de íons e vapores de água pela interface do revestimento/substrato, evitando que ocorra empolamento do revestimento, fator este de extrema importância quanto às propriedades anticorrosivas dos revestimentos.

De acordo com Jang e Kim (1999) e Vakili *et al.* (2015), a força de adesão interfacial entre o aço e o revestimento desempenha um papel importante na proteção à corrosão. Segundo García *et al.* (2007), as boas propriedades de adesão da epóxi ao substrato metálico 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.

4.4.6. Dureza a lápis do revestimento

O resultado da análise de resistência ao corte (dureza a lápis) e resistência ao risco (dureza ao risco) dos revestimentos em pó base epóxi contendo diferentes teores de argila (MMT-NaCe, OMMT-15ACe ou OMMT-30BCe) aplicados nas chapas de aço carbono são apresentados na Tabela 12.

De acordo com os resultados constantes na Tabela 12, verifica-se que a incorporação dos diferentes tipos de argila na formulação da tinta em pó base epóxi não interferiu na resistência ao corte da maioria dos revestimentos, os quais apresentaram classificação “F” quanto à dureza à lápis. Apenas a amostra contendo 8 % (m/m) de OMMT-15ACe apresentou maior resistência ao corte ao apresentar classificação “2H” quanto à dureza à lápis.

Tabela 12- Dureza a lápis e ao risco dos revestimentos base epóxi contendo diferentes teores e tipos de argilas (MMT-NaCe, OMMT-30BCe e OMMT-15ACe) aplicados sobre o aço carbono

Amostra	Dureza à lápis	Dureza ao risco
TE/0	F	3B
TE/2-NaCe	F	B
TE/4-NaCe	F	3B
TE/8-NaCe	F	B
TE/2-15ACe	F	HB
TE/4-15ACe	F	3B
TE/8-15ACe	2H	HB
TE/2-30BCe	F	B
TE/4-30BCe	F	2B
TE/8-30BCe	F	B

Escala de dureza a lápis = 6B – 5B – 4B – 3B – 2B – B – HB – F – H – 2H – 3H – 4H – 5H – 6H
 Mais macio Mais duro →

O aumento da dureza apresentada pela amostra TE/8-15ACe pode ser associada à presença de argila, dispersa, em maior quantidade na superfície do revestimento do que nas demais amostras, visualizado na microscopia óptica. Estes resultados corroboram com os resultados da análise de brilho, ao observar significativa redução de brilho para a amostra TE/8-15ACe.

De acordo com estudo realizado por Mirabedini e Kiamanesh (2013), o aumento da dureza do revestimento se deve à presença de nanocarga na superfície do revestimento, alterando a rugosidade superficial do mesmo. Estudos realizados por Bakhit e Akbari (2012), Barletta *et al.* (2012), Fogelström *et al.* (2006 e 2010), Kowalczyk e Spychaj (2008), também constataram aumento da dureza do revestimento com a incorporação de nanocargas na matriz polimérica.

Um comportamento aperiódico quanto à dureza ao risco (variando de 3B a HB) foi constatado, podendo este comportamento estar associado à presença de aglomerados dispersos de forma aleatória na estrutura, conforme constatado nas micrografias de MEV.

Segundo Islam *et al.* (2016), o aumento do teor de nanocargas, associado a uma possível concentrações de tensões causadas pela formação de aglomerados ds cargas, pode resultar na redução das propriedades mecânicas dos revestimentos.

4.4.7. Resistência ao impacto do revestimento

O aspecto dos substratos metálicos revestidos com as tintas em pó base epóxi contendo concentrações de 2, 4 e 8 % (m/m) de MMT-NaCe, OMMT-15ACe, ou OMMT-30BCe, após submissão à análise da resistência dos revestimentos orgânicos à deformação rápida (resistência ao impacto), é apresentado nas Figura 61, Figura 62 e Figura 63, respectivamente.

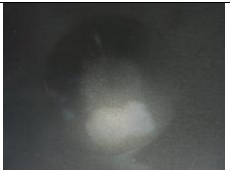
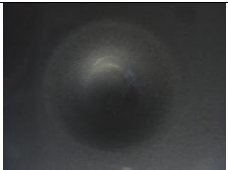
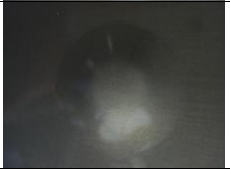
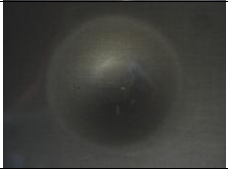



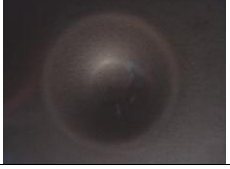
Amostra	Força de impacto $50 \text{ kg}\cdot\text{cm}^{-1}$	
	Direto	Reverso
TE/0		
TE/2-NaCe		
TE/4-NaCe		
TE/8-NaCe		

Figura 61 - Aspecto dos substratos metálicos, revestidos com tinta em pó base epóxi contendo 2, 4 e 8 % (m/m) de MMT-NaCe, após serem submetidos ao teste de resistência ao impacto.


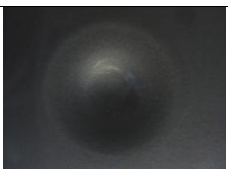




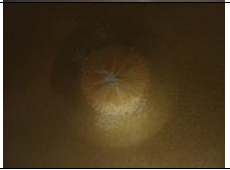
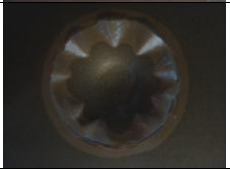
Amostra	Força de impacto $50 \text{ kg}\cdot\text{cm}^{-1}$	
	Direto	Reverso
TE/0		
TE/2-15ACe		
TE/4-15ACe		
TE/8-15ACe		

Figura 62 - Aspecto dos substratos metálicos, revestidos com tinta em pó base epóxi contendo 2, 4 e 8 % (m/m) de OMMT-15ACe, após serem submetidos ao teste de resistência ao impacto.

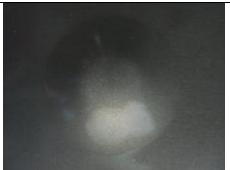
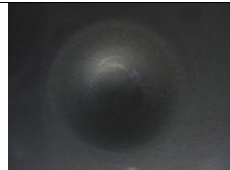

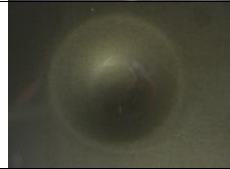



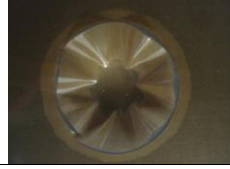
Amostra	Força de impacto 50 kg·cm ⁻¹	
	Direto	Reverso
TE/0		
TE/2-30BCe		
TE/4-30BCe		
TE/8-30BCe		

Figura 63 - Aspecto dos substratos metálicos, revestidos com tinta em pó base epóxi contendo 2, 4 e 8 % (m/m) de OMMT-30BCe, após serem submetidos ao teste de resistência ao impacto.

Com base na análise visual das amostras submetidas a uma deformação rápida por meio do teste de impacto foi observado que o revestimento isento de argila (TE/0), os revestimentos contendo diferentes teores de MMT-NaCe (TE/2-NaCe, TE/4-NaCe e TE/8-NaCe), e os revestimentos contendo 2 % (m/m) de OMMT-15ACe e OMMT-30BCe (TE/2-15ACe e TE/2-30BCe), apresentaram excelente resistência à deformação rápida. Esta resistência pode ser associada a uma dispersão mais homogênea da carga na matriz polimérica e a uma menor tensão interna (GARCÍA *et al.*, 2007; MIRABEDINI e KIAMANESH, 2013). Os revestimentos TE/4-15ACe, TE/8-15ACe, TE/4-30BCe e TE/8-30BCe apresentaram baixa resistência à deformação por impacto, conforme fissuras e deslocamentos apresentados nas Figura 62 e Figura 63.

Segundo Piazza *et al.* (2015), a redução da resistência à deformação por impacto dos revestimentos pode estar associada à maior quantidade de material cerâmico disperso na matriz polimérica, propiciando a formação de aglomerados de argila, com pontos propícios à propagação de trincas, conforme observado nas micrografias de MEV. O aumento do teor das argilas na formulação das tintas, devido à redução da mobilidade molecular causada pelas restrições impostas da intercalação das moléculas da resina epóxi no interior das galerias da argila, torna os revestimentos curados mais rígidos. A fragilidade dos revestimentos pode, ainda, ser associada à redução da reatividade das tintas, conforme observado nos termogramas de DSC e na análise de tempo de gel.

De acordo com Wetzel *et al.* (2003), a presença de aglomerados na matriz polimérica age como pontos concentradores de tensão. Cargas com elevada razão de aspecto, como as montmorilonitas, são capazes de induzir elevada concentração de tensão próxima as suas bordas. Desta forma, se as partículas das argilas ao serem introduzidas na matriz agirem como concentradoras de tensão, a resistência ao impacto da resina epóxi irá reduzir de forma significativa quanto mais argila for incorporada.

Nanopartículas têm sido incorporadas em matriz polimérica com o intuito de proporcionar um reforço, porém, requerem uma forte interação interfacial (adesão) entre a superfície da nanopartícula e a matriz polimérica, de forma a contribuir para uma transferência de tensão eficaz a partir da matriz para as nanopartículas, permitindo maior carga de deformação; requer ainda, uma boa dispersão das

nanopartículas na matriz polimérica, para que ocorra uma distribuição uniforme de tensões (HUTTUNEN-SAARIVIRTA *et al.*, 2013).

4.4.8. Análise de flexibilidade do revestimento

Os resultados do ensaio de flexibilidade dos revestimentos orgânicos pelo método do mandril cônico das tintas em pó base epóxi com adição de teores de 2, 4 e 8 % (m/m) de argila (MMT-NaCe, OMMT-15ACe, ou OMMT-30BCe), aplicadas no substrato de aço carbono, são apresentados na Figura 64.

Com base na análise visual de forma qualitativa dos substratos após submissão ao teste de flexibilidade por mandril cônico, com exceção da amostra TE/8-30BCe, os resultados indicaram a inexistência de trincas, fissuras ou deslocamentos para os revestimentos de tinta em pó base epóxi com adição de diferentes tipos e teores de argila, conforme detalhe da Figura 64. Este comportamento pode estar associado ao fato da análise de flexibilidade ser uma deformação lenta (progressiva), em que há possibilidade das cadeias poliméricas se moverem de forma a ajustarem-se a força aplicada.

De forma similar ao constatado na análise de resistência ao impacto, a fragilidade apresentada pelos revestimentos contendo 8 % (m/m) de OMMT-30BCe, pode ser associado à formação de aglomerados de argila que resultam em pontos propícios a fratura, ao aumento da rigidez do revestimento, e a redução da reatividade do sistema (PIAZZA *et al.*, 2015).


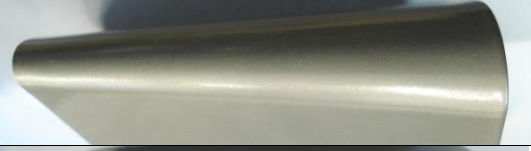
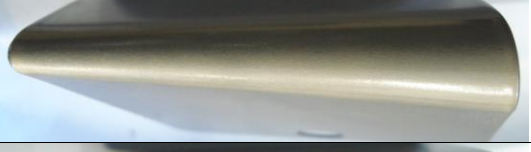







Amostra	Aspecto do painel metálico revestido
TE/0	
TE/2-NaCe	
TE/4-NaCe	
TE/8-NaCe	
TE/2-15ACe	
TE/4-15ACe	
TE/8-15ACe	
TE/2-30BCe	
TE/4-30BCe	
TE/8-30BCe	

Figura 64 - Aspecto das amostras após análise de flexibilidade por mandril cônico realizada nos painéis de aço carbono revestidos com tinta em pó base epóxi contendo diferentes teores e tipos de argilas (MMT-NaCe, OMMT-30BCe, ou OMMT-15ACe)








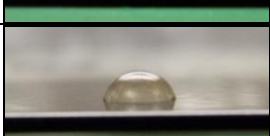

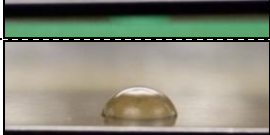
4.4.9. Ângulo de contato da superfície do revestimento

As medidas do ângulo de contato, com água, da superfície do revestimento de tinta em pó base epóxi, contendo diferentes teores (2, 4 e 8 % (m/m)) e tipos de argila (MMT-NaCe, OMMT-30BCe e OMMT-15ACe), aplicados sobre o substrato metálico, foram realizadas logo após a deposição da gota de água na superfície do revestimento (tempo zero). A Tabela 13 apresenta os valores do ângulo de contato da água com o revestimento e as imagens das gotas após a deposição da água na superfície do filme.

O revestimento isento de argila, e os revestimentos contendo diferentes teores de MMT-NaCe ou OMMT-30BCe, apresentaram similaridade quanto aos valores da medida de ângulo de contato da água com a superfície do revestimento, variando de 77 a 79°. Enquanto que, os revestimentos contendo diferentes teores de OMMT-15ACe apresentaram valores de ângulo de contato que variaram de 84 a 87°.

Segundo Luz *et al.* (2008), para que ocorra molhabilidade de uma superfície sólida por um líquido, o ângulo de contato (θ), que representa essa molhabilidade, deverá ser menor que 90° ($\theta < 90^\circ$), desta forma há a molhabilidade e o líquido se espalha espontaneamente.

Tabela 13 - Medidas do ângulo de contato da água com o revestimento base epóxi contendo diferentes teores e tipos de argila, e imagem da gota de água depositada na superfície do revestimento

Amostra	Ângulo de contato com a água (°)	Imagem da gota
TE/0	78 ± 1	
TE/2-NaCe	78 ± 4	
TE/4-NaCe	77 ± 2	
TE/8-NaCe	79 ± 2	
TE/2-15ACe	84 ± 1	
TE/4-15ACe	87 ± 2	
TE/8-15ACe	87 ± 3	
TE/2-30BCe	77 ± 2	
TE/4-30BCe	78 ± 3	
TE/8-30BCe	77 ± 2	

De acordo com os resultados de medida de ângulo de contato, verifica-se que os revestimentos contendo diferentes teores (2, 4 e 8 % (m/m)) de OMMT-15ACe, por apresentarem maior ângulo de contato, tendem a apresentar uma maior hidrofobicidade em relação aos demais revestimentos. Tal comportamento pode estar associado ao aumento da energia superficial, ocasionado pela morfologia do nanocompósito, que conforme observado nas micrografias de TEM e nos difratogramas de DRX, as amostras contendo a argila OMMT-15ACe tendem a apresentar uma morfologia com predominância de fase esfoliada e com uma maior dispersão da carga na matriz polimérica, orientada de forma randômica.

As variações da irregularidade superficial, e da heterogeneidade das superfícies sólidas influenciam na molhabilidade. Devido à superfície dos sólidos apresentarem irregularidades, conforme constatado nas análises de brilho e MO, podem ocorrer alterações pontuais nas energias superficiais, ocasionando alterações no valor do ângulo de contato, conhecida como histerese do ângulo de contato. Um dos fatores que pode causar a histerese do ângulo de contato é a não homogeneidade topográfica, causada pela irregularidade ou porosidade superficial (LUZ *et al.*, 2008; RAMEZANZADEH *et al.*, 2015).

4.4.10. Exposição à névoa salina

O desempenho de proteção à corrosão dos revestimentos de tinta em pó base resina epóxi, contendo diferentes teores (2, 4 e 8 % (m/m)) e tipos de argilas modificadas com cério (MMT-NaCe, OMMT-15ACe, ou OMMT-30BCe), aplicados

em painéis de aço carbono foi avaliado pela exposição à névoa salina. A Figura 65 apresenta o aspecto dos substratos metálicos revestidos pelas tintas em estudo após 504 h de exposição à névoa salina.

Após 24 h de exposição à névoa salina, todas as amostras apresentaram produto de corrosão vermelho na região da incisão. Nenhuma outra alteração até o término do ensaio (504 h) foi observada nos substratos metálicos revestidos com TE/2-NaCe, TE/4-NaCe, TE/8-NaCe, TE/2-30BCe, TE/8-30BCe e TE/2-15ACe, porém, os substratos revestidos pelas demais amostras (TE/0, TE/4-30BCe, TE/4-15ACe e TE/8-15ACe) apresentaram, em “uma única amostra”, a presença de pequenos pontos escuros e de corrosão vermelha na superfície, e alguns pontos escuros na área da incisão.

Defeitos pontuais nos revestimentos isentos e com a adição de nanocargas, observados na região próxima a incisão e na superfície dos substratos metálicos, também foi constatado por Bagherzadeh e Mousavinejad (2012), Bertuoli *et al.* (2014b), Huttunen-Saarivirta *et al.* (2013), Tomic *et al.*, (2014). Segundo Bertuoli *et al.* (2014b), as falhas pontuais dos revestimentos contendo argila podem estar associadas à formação de locais defeituosos devido à presença de aglomerados (tactóides) de argila na superfície do revestimento, favorecendo a penetração do eletrólito de forma a comprometer o desempenho anticorrosivo do revestimento, resultando em uma corrosão localizada. Segundo Suegama *et al.* (2003), o eletrólito penetra até o substrato por meio de pequenos defeitos, tais como microfissuras, propiciando a corrosão na interface metal/revestimento.

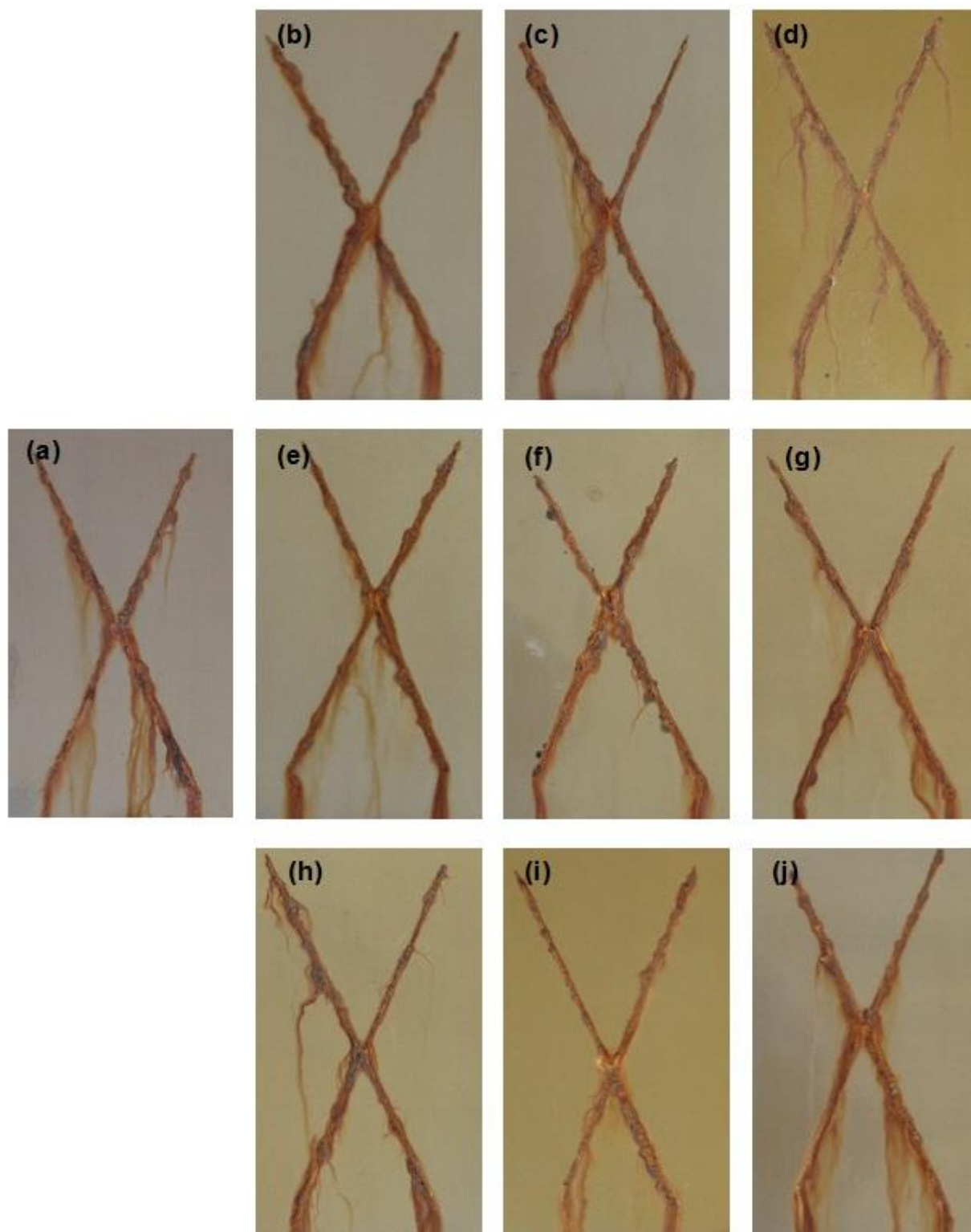


Figura 65 – Aspecto dos painéis de aço carbono, revestidos com tinta em pó base epóxi após 504 h de exposição à névoa salina: (a) TE/0; (b) TE/2-NaCe; (c) TE/4-NaCe; (d) TE/8-NaCe; (e) TE/2-30BCe; (f) TE/4-30BCe; (g) TE/8-30BCe; (h) TE/2-15ACe; (i) TE/4-15ACe; e (j) TE/8-15ACe.

Truc *et al.* (2008) observaram que os revestimentos líquidos base epóxi contendo argila modificada, após 840 horas de exposição à névoa salina, apresentaram bolhas e produto de corrosão preto somente na região da incisão, e em menor quantidade do que os revestimentos isentos de argila. Os autores associaram a melhoria do desempenho anticorrosivo do revestimento contendo argila ao efeito barreira provocado pela presença de argila na matriz polimérica.

Barherzadeh e Mahdavi (2007) constataram maior incidência de bolhas e penetração de eletrólito para revestimentos base epóxi isentos de carga.

Nematollahi *et al.* (2010), ao avaliarem o desempenho anticorrosivo dos revestimentos base epóxi com e sem adição de nanocargas após 500 h de exposição à névoa salina, constataram a presença de bolhas na região próxima à incisão e em toda a superfície do substrato revestido pela tinta isenta de carga. Os autores não constataram a presença de bolhas para os revestimentos contendo argila, mas na região próxima a incisão foi verificado delaminação do filme e penetração de água.

Após as 504 h de exposição em névoa salina, foi avaliada a migração subcutânea dos revestimentos base epóxi, contendo diferentes tipos e teores de argila, aplicados em substrato metálico. O aspecto dos revestimentos e os valores de deslocamento constam na Figura 66 e na Tabela 14, respectivamente.

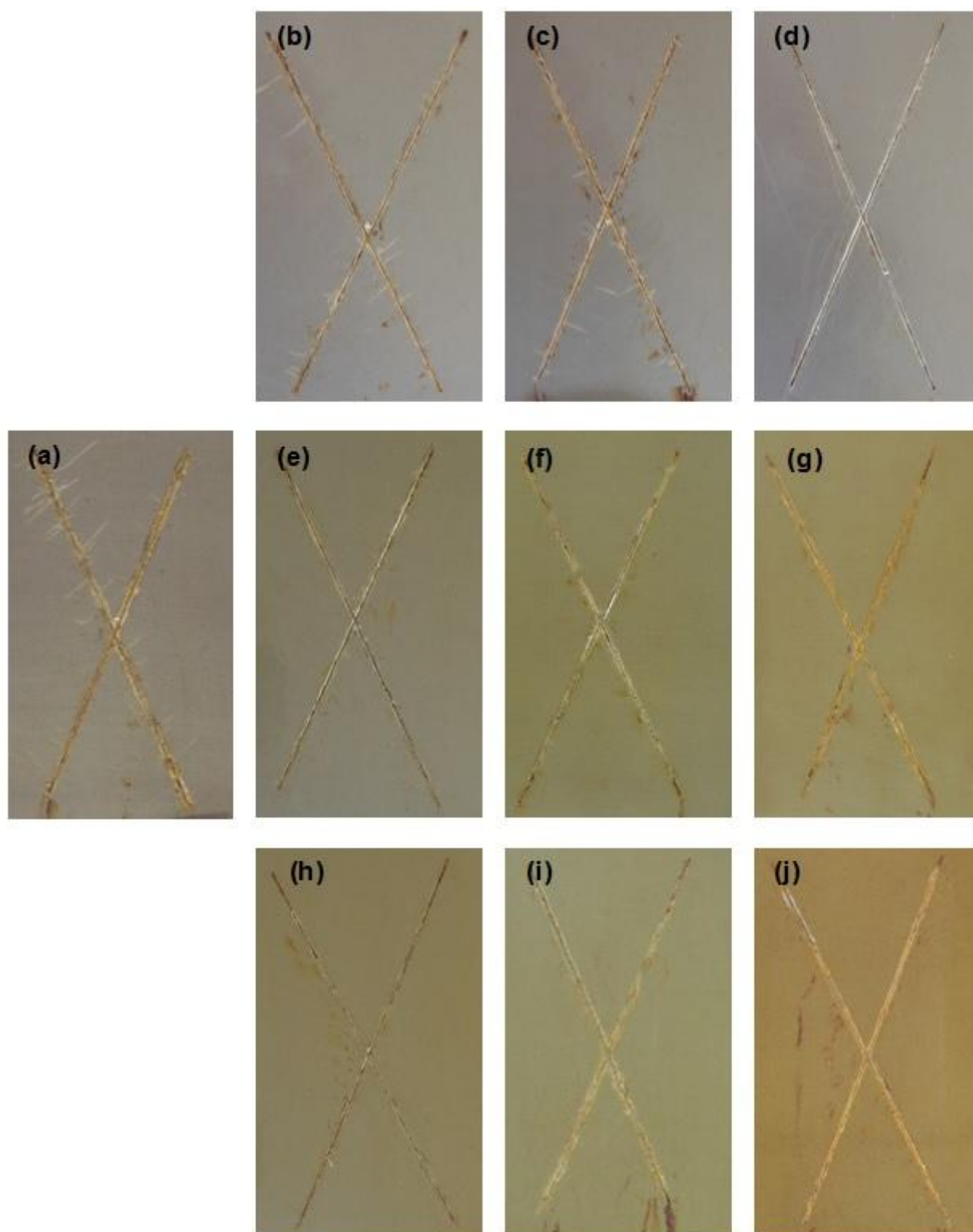


Figura 66 – Aspecto dos painéis de aço carbono revestidos com tinta em pó base epóxi após migração subcutânea: (a) TE/0; (b) TE/2-NaCe; (c) TE/4-NaCe; (d) TE/8-NaCe; (e) TE/2-30BCe; (f) TE/4-30BCe; (g) TE/8-30BCe; (h) TE/2-15ACe; (i) TE/4-15ACe; e (j) TE/8-15ACe.

Tabela 14 - Medidas da migração subcutânea realizadas nos revestimentos base epóxi contendo diferentes teores das argilas MMT-NaCe, OMMT-15ACe ou OMMT-30B aplicados sobre o aço carbono após 504 h de exposição à névoa salina

Amostra	Deslocamento (mm)		
	Mínimo	Médio	Máximo
TE/0	0,78	1,07	1,47
	0,00	0,00	0,00
	0,00	0,00	0,00
TE/2-NaCe	0,00	0,00	0,00
	0,00	0,00	0,00
	0,00	0,00	0,00
TE/4-NaCe	0,00	0,00	0,00
	0,00	0,00	0,00
	0,00	0,00	0,00
TE/8-NaCe	0,00	0,00	0,00
	0,00	0,00	0,00
	0,00	0,00	0,00
TE/2-15ACe	0,00	0,00	0,00
	0,00	0,00	0,00
	0,00	0,00	0,00
TE/4-15ACe	0,76	0,82	0,88
	0,00	0,00	0,00
	0,00	0,00	0,00
TE/8-15ACe	0,51	1,38	1,73
	0,00	0,00	0,00
	0,00	0,00	0,00
TE/2-30BCe	0,00	0,00	0,00
	0,00	0,00	0,00
	0,00	0,00	0,00
TE/4-30BCe	1,36	1,68	2,10
	0,00	0,00	0,00
	0,00	0,00	0,00
TE/8-30BCe	0,86	1,12	1,37
	0,00	0,00	0,00
	0,00	0,00	0,00

Com base nos resultados de migração subcutânea, é possível constatar a presença de deslocamento em apenas “uma das amostras em triplicata” (uma das três chapas metálicas) revestidas com TE/0, TE/4-15ACe, TE/8-15ACe, TE/4-30BCe e TE/8-30BCe. Verifica-se ainda, que em nenhuma das amostras ocorreu deslocamento total ao longo da incisão.

O melhor desempenho anticorrosivo, apresentado pelos revestimentos contendo MMT-NaCe e os contendo 2 % (m/m) de OMMT-15ACe e OMMT-30BCe, pode ser associado a uma melhor distribuição da carga na matriz polimérica, à

orientação paralela à superfície da carga, e ao aumento do efeito barreira devido à distribuição, forma e tamanho das cargas lamelares, que dificultam o caminho de difusão (tortuosidade) de líquidos ou moléculas gasosas ao longo do filme polimérico, corroborando com o constatado na literatura (EL SAEED *et al.*, 2015; HUTTUTNE-Saarivirta, 2013; Nematollahi *et al.*, 2010; Piazza *et al.*, 2011a, 2012, 2015; Tomić *et al.*, 2014).

A difusão de moléculas de água através dos aglomerados de argilas e na interface epóxi-argila é mais lento para os revestimentos nanoestruturados (contendo montmorilonita em sua formulação) do que os revestimentos isentos de carga. De acordo com a literatura (HUTTUTNE-Saarivirta, 2013; Nematollahi *et al.*, 2010), as argilas tendem a ocupar o volume livre (vazios e defeitos), que são caminhos preferenciais de difusão do eletrólito (moléculas de água, íons e oxigênio) através do revestimento, vindo a provocar a corrosão do substrato. Dependendo da orientação, as argilas bloqueiam não só os caminhos de difusão através do revestimento, mas também aqueles horizontalmente entre os cátodos e ânodos presentes ao longo da interface substrato-revestimento.

A redução do desempenho anticorrosivo observado para as amostras contendo maiores teores de OMMT-15ACe e OMMT-30BCe, conforme deslocamentos ocorridos após análise de migração subcutânea, pode ser associado ao aumento da concentração de material cerâmico, que induz à formação de maior quantidade de aglomerados de argila e à má distribuição da OMMT-30BCe na matriz polimérica, conforme constatado nas micrografias de MET.

Esta ligeira redução da resistência à corrosão também pode estar associado à presença de mesoporos na estrutura da argila, que, segundo KAMADA *et al.* (2012), são ocasionados pela formação de aglomerados e intercalação de CeO_2 no interior das galerias da montmorilonita. Os espaços vazios favorecem a difusão do eletrólito através do revestimento.

A redução da resistência à corrosão dos revestimentos contendo teores de 4 e 8 % (m/m) das argilas OMMT-15ACe ou OMMT-30BCe, também, pode ter sido influenciada pelo efeito catalítico do cério quando exposto ao calor durante a etapa de cura, acelerando a decomposição dos modificadores orgânicos, corroborando com os resultados de TGA, ao constatar redução da estabilidade térmica com o aumento da concentração de OMMT-15ACe e OMMT-30BCe.

De forma contrária ao presente estudo, o autor em estudos anteriores (PIAZZA, 2011; PIAZZA *et al.*, 2012), verificou que o aumento do teor (4 % (m/m)) de OMMT-15A e OMMT-30B (não modificadas com cério), tende há um melhor desempenho anticorrosivo dos revestimentos nanoestruturados, ao verificar menor deslocamento por meio da análise de migração subcutânea dos revestimentos após 504 h de exposição a névoa salina (504 h). De acordo com o autor, este comportamento pode estar associado ao fato de que a argila em nanocompósitos esfoliados pode agir preenchendo vazios, fendas e orifícios do revestimento e do substrato, melhorando a aderência do revestimento ao substrato.

De acordo com a avaliação visual dos substratos metálicos revestidos com as tintas em estudo e com base nos resultados constantes na Tabela 14, levando em consideração que o ensaio foi realizado em triplicata e somente uma das amostras ter apresentado deslocamento, e a impossibilidade de calcular a incerteza do resultado devido à baixa quantidade de pontos de deslocamentos, verificou-se um bom desempenho dos revestimentos quanto a resistência à corrosão.

O bom desempenho dos revestimentos quanto à corrosão, além da propriedade de barreira da argila, pode estar associado à formação de um revestimento de conversão por parte do cério na região próxima a incisão, conforme representado na Figura 67. A baixa quantidade de pontos de deslocamento indica uma boa adesão do revestimento sobre o filme mesmo na região próxima a incisão, inibindo a difusão do eletrólito (moléculas de água, íons e oxigênio) na interface revestimento/substrato, e a corrosão do substrato. Tal comportamento, de acordo com a ilustração da Figura 67, pode estar associado a uma possível liberação do cério presente na estrutura da argila, ocasionada pela ação mecânica do instrumento de corte utilizado na incisão, permitindo ao cério atuar como um revestimento de conversão na superfície metálica, impedindo o acesso do eletrólito na interface revestimento/substrato.

Estudos anteriores do autor (PIAZZA 2011, PIAZZA *et al.*, 2011a; PIAZZA *et al.*, 2011b; PIAZZA *et al.*, 2012; PIAZZA *et al.*, 2015), que utilizaram a mesma metodologia de obtenção e preparação dos revestimentos nanoestruturados de matriz epóxi ou poliéster, porém com a incorporação de montmorilonitas não modificadas com cério. O bom desempenho apresentado dos revestimentos

contendo montmorilonita em relação ao revestimento isendo de agila, pode estar associado ao fato de que as nanopartículas das MMT's, por apresentarem uma estrutura em forma de placas podem propiciar a formação de uma camada de barreira na matriz polimérica. Tal camada, pode impedir a penetração de íons corrosivos através do revestimento, e consequentemente, impedir a corrosão através do mecanismo de barreira. Além disso, a elevada razão de aspcto das argilas, tendem a aumentar a tortuosidade do percurso de penetração dos íons corrosivos, retardando o processo de corrosão.

Ao compararmos os resultados dos estudos anteriores do autor (revestimentos com adição de diferente tipos e teores de argilas), citados anteriormente, com o atual estudo (contendo montmorilonitas modificadas com cério), os revestimentos contendo montmorilonitas isentas de cério, apesar de obterem um bom desempenho anticorrosivo, todos apresentaram deslocamento superior aos atuais revestimentos contendo montmorilonita modificada com cério. Evidenciando, que a modificação das argilas com cério, tende a apresentar revestimentos com melhor desempenho anticorrosivo, quando exposto a névoa salina, possivelmente, devido a formação de um revestimento de conversão por parte do cério na região próxima a incisão.

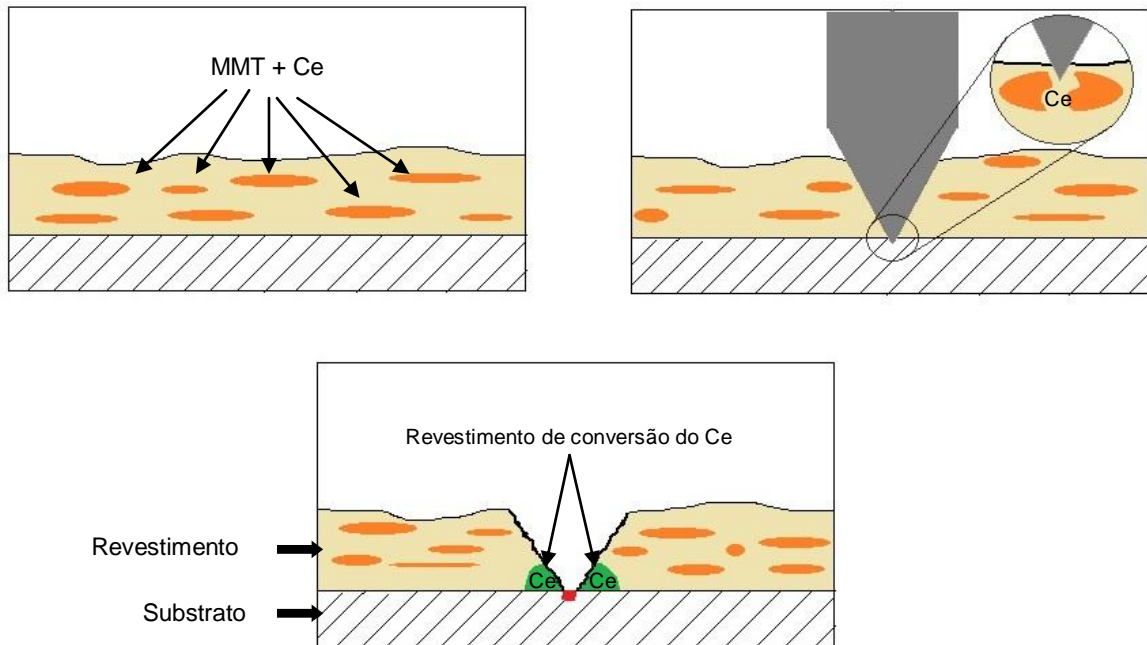


Figura 67 – Representação da formação de um revestimento de conversão do cério na região próxima a incisão

O melhor desempenho anticorrosivo, quando exposto a névoa salina, observado para os revestimentos contendo diferentes tipos e teores de montmorilonita modificadas com cério, de acordo com a literatura (DARMIANI *et al.*, 2013), podem estar associado ao fato de que os íons de Ce^{4+} mais solúveis são liberados do revestimento, que ao encontrar o ambiente de redução do metal exposto tende a se converter em CeO_2 . A formação da camada hidróxido/óxido ocorre, protegendo o metal exposto de uma corrosão subsequente.

O óxido de cério tende a bloquear os locais catódicos, dificultando à reação de redução do metal, e conseqüentemente a taxa de corrosão. A precipitação de hidróxidos/óxidos de cério, de acordo com a literatura (DARMINI *et al.*, 2013), é a chave para o nitrato de cério ser um inibidor de corrosão eficaz. O processo de inibição à corrosão pela camada de hidróxido/óxido, ocorre através do mecanismo

de formação de novos cátodos, de modo a contrabalancear qualquer atividade anódica (dissolução), e o processo é repetido até que toda a área ao redor do local anódico se tornem precipitados de cério. Tal comportamento indica que estes inibidores são lixiviados lentamente, melhorando a proteção contra a corrosão pelo nitrato de cério, provocando uma capacidade de autocura do revestimento.

4.4.11. Espectroscopia de impedância eletroquímica

Os resultados da análise de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) dos revestimentos de tinta em pó base epóxi, com adição de diferentes tipos e teores de montmorilonitas modificadas com cério (MMT-NaCe, OMMT-15ACe e OMMT-30BCe), aplicados sobre painéis de aço carbono, após diferentes tempos de imersão em solução de 3,5 % de NaCl (m/m), são apresentadas nos diagramas de Nyquist constantes nas Figura 68, Figura 69, Figura 70 e Figura 71.

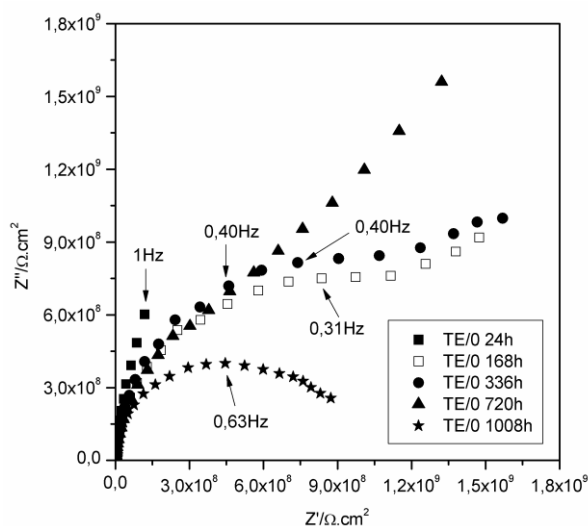


Figura 68 – Diagramas de Nyquist da tinta em pó base resina epóxi isenta de carga (TE/0), aplicada em substratos de aço-carbono após diferentes tempos de imersão em solução de 3,5 % de NaCl.

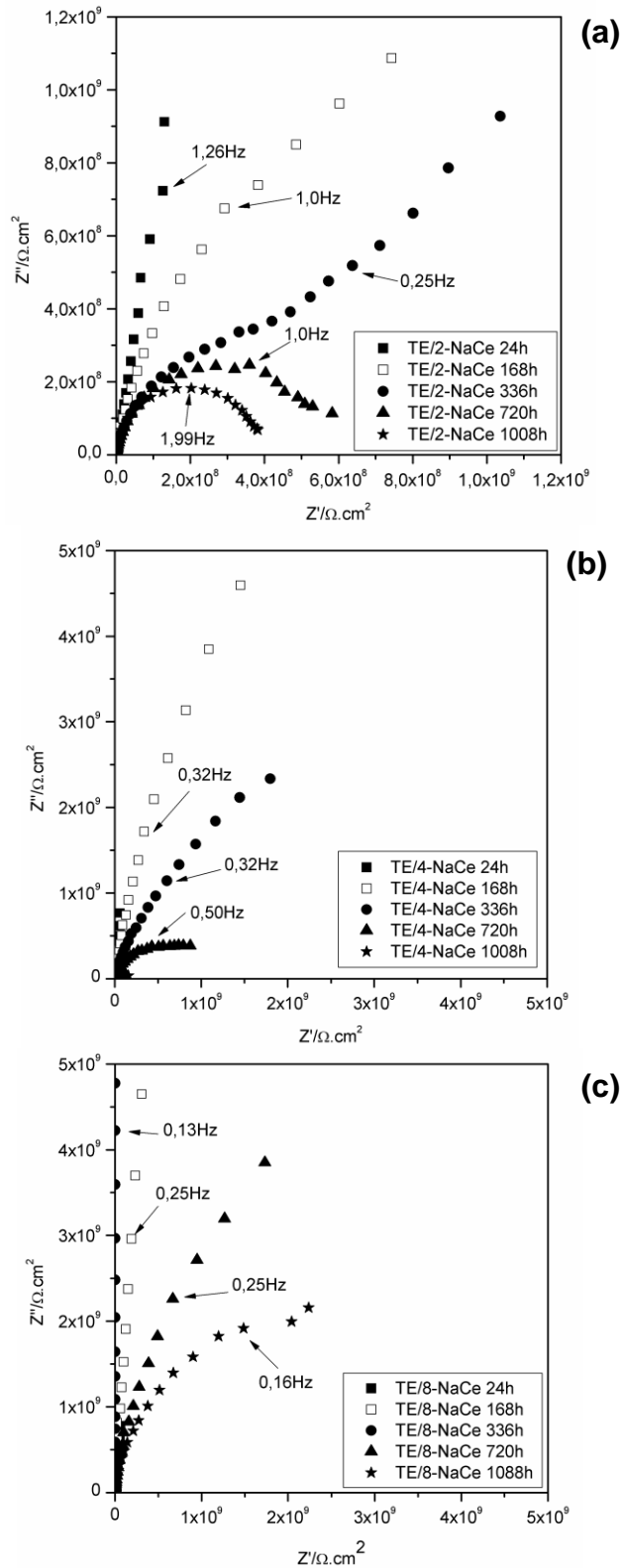


Figura 69 – Diagramas de Nyquist da tinta em pó base resina epóxi (a) TE/2-NaCe, (b) TE/4-NaCe; e (c) TE/8-NaCe, aplicada em substratos de aço carbono após diferentes tempos de imersão em solução de 3,5 % de NaCl.

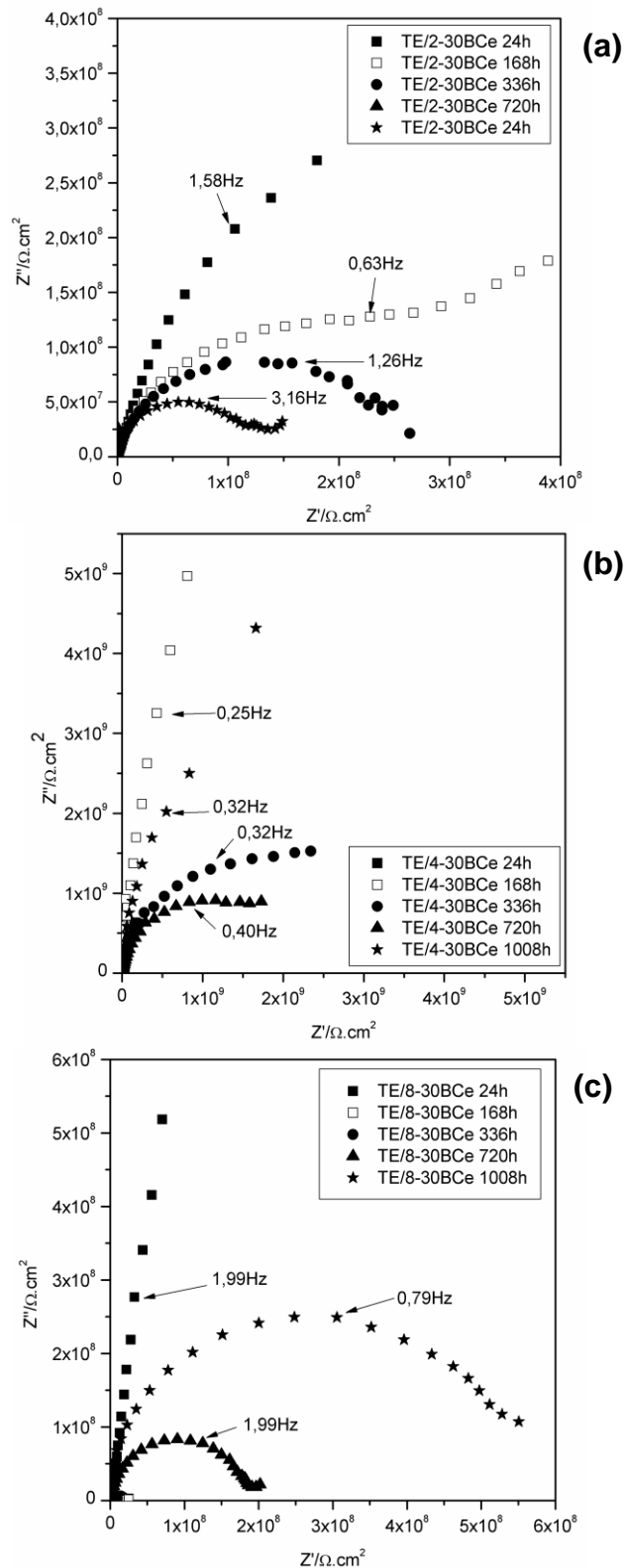


Figura 70 – Diagramas de Nyquist da tinta em pó base resina epóxi (a) TE/2-30BCe, (b) TE/4-30BCe; e (c) TE/8-30BCe, aplicada em substratos de aço carbono após diferentes tempos de imersão em solução de 3,5 % de NaCl.

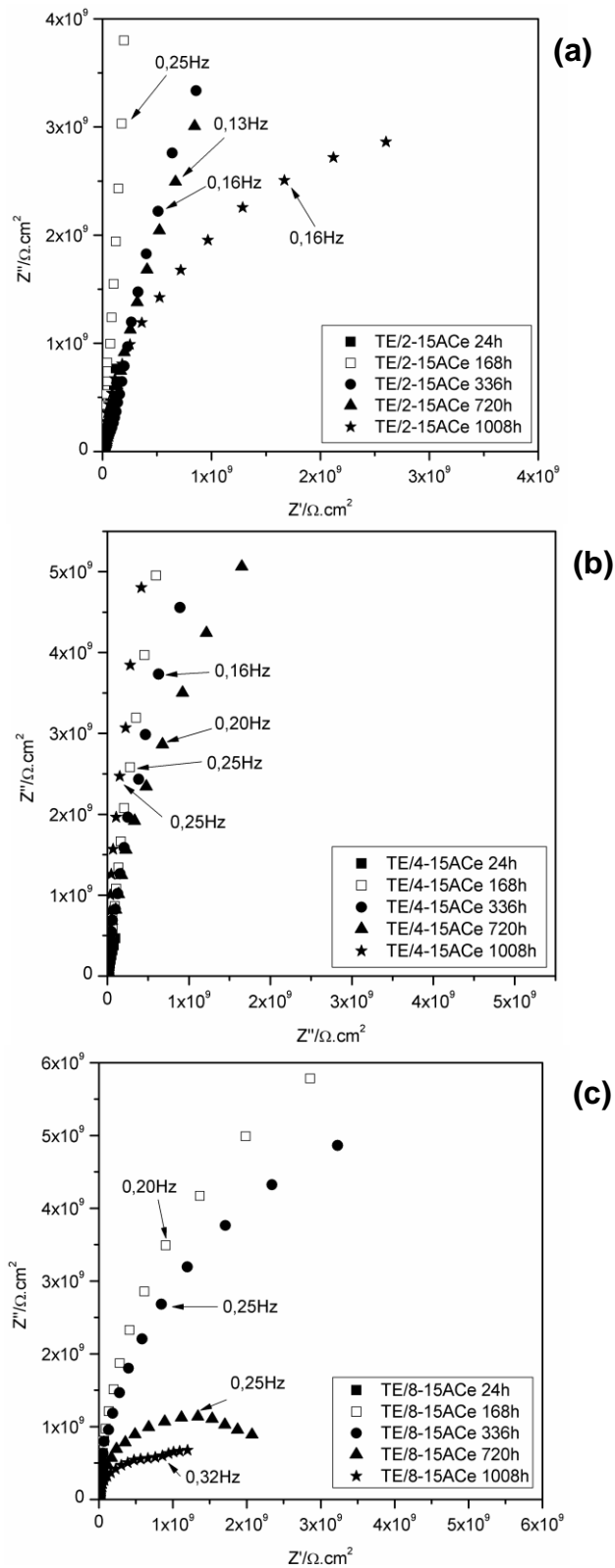


Figura 71 – Diagramas de Nyquist da tinta em pó base resina epóxi (a) TE/2-15ACe, (b) TE/4-15ACe; e (c) TE/8-15ACe, aplicada em substratos de aço carbono após diferentes tempos de imersão em solução de 3,5 % de NaCl.

De acordo com Zhang *et al.*, (2010), a EIE tem sido utilizada nos últimos anos como uma ferramenta, com conjunto com análises de superfície, para investigar as propriedades de proteção à corrosão de revestimentos orgânicos ou de óxidos para metais.

De acordo com os diagramas de Nyquist observou-se que, para os tempos de imersão analisados, os revestimentos contendo diferentes teores (2, 4 e 8 % (m/m)) da montmorilonita OMMT-15ACe apresentaram melhor desempenho anticorrosivo (proteção à corrosão) que o revestimento isento de carga (TE/0) e para os revestimentos contendo diferentes teores de MMT-NaCe e/ou OMMT-30BCe. Os revestimentos contendo 2 e 4 % de OMMT-15ACe (m/m) apresentaram um comportamento próximo a de um capacitor ideal, evidenciado pela formação de curvas quase retilíneas próximas ao eixo $Z_{\text{imaginário}} (Z'')$. De acordo com Hang *et al.* (2007), este comportamento é associado ao aumento da tortuosidade pela presença dos silicatos lamelares dispersos na matriz polimérica, dificultando a difusão de moléculas de gases e líquidos, corroborando com os resultados de MET, o qual mostrou uma distribuição mais homogênea das partículas da argila OMMT-15ACe na matriz polimérica.

Os revestimentos analisados por EIE, com exceção dos revestimentos TE/2-15ACe e TE/4-15ACe, com o passar do tempo de exposição em meio corrosivo, devido ao início do processo corrosivo ocasionado pela absorção de água e penetração dos íons cloreto (Cl^-), apresentaram uma evolução da degradação, conforme observado na redução dos valores de resistência apresentados nos

diagramas de Nyquist. Segundo Hang *et al.* (2007), a parte de altas frequências nos espectros de impedância dos revestimentos orgânicos está relacionada com as propriedades do revestimento, e a parte localizada em baixas frequências nos espectros é associada às reações ocorridas na interface metal/revestimento.

Conforme observado nos espectros da Figura 69, as amostras com teores de 8 % de MMT-NaCe (m/m) apresentaram propriedades de barreira superiores às amostras com menor concentração desta argila. Para as amostras contendo OMMT-30BCe e OMMT-15ACe, conforme espectros da Figura 70 e da Figura 71, respectivamente, observaram-se melhor desempenho anticorrosivo para as amostras contendo teores de 4 % (m/m). O aumento da concentração de argila pode gerar a formação de estruturas ordenadas da OMMT (tactóides) sem que ocorra a penetração das moléculas da resina epóxi no interior das galerias do silicato lamelar, podendo atuar como defeitos no filme, com locais propícios à penetração do eletrólito. Zand *et al.* (2014) também constatou que baixas concentrações de carga tendem a apresentar melhor comportamento anticorrosivo para os revestimentos de cério-silano. Segundo Suegama *et al.* (2003), o eletrólito penetra até o substrato por meio de pequenos defeitos, tais como microfissuras, propiciando a corrosão na interface metal/revestimento.

Verificou-se a formação de um arco capacitivo em baixas frequências após 336 h para o revestimento TE/2-30BCe, após 720 h para os revestimentos TE/4-30BCe, TE/8-30BCe e TE/8-15ACe, e após 1008 h para o revestimentos TE/2-NaCe. Tal comportamento indica a ocorrência de difusão do eletrólito e o início do processo

corrosivo, através de novos poros ou aumento do tamanho dos poros e/ou falhas constante no revestimento (BEHZADNASAB *et al.*, 2011), conforme local defeituoso identificado por MO da região submetida a EIE da amostra TE/2-30BCe (Figura 72), o que pode acarretar na redução nas propriedades anticorrosivas do filme.

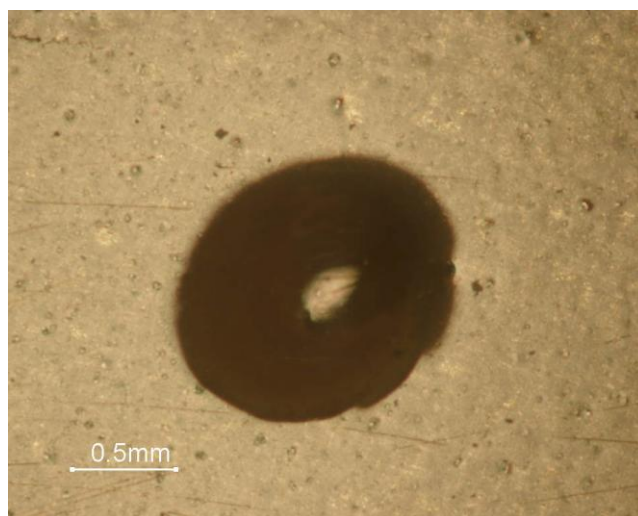


Figura 72 – Micrografia obtida por MO da região do revestimento TE/2-30BCe submetida a EIE, indicando um local defeituoso do revestimento.

De acordo com os diagramas de Nyquist, os revestimentos TE/0, TE/2-NaCe, TE/2-30BCe e TE/8-30BCe apresentaram um semicírculo incompleto, e os revestimentos TE/4-15ACe, TE/4-30BCe, e TE/8-15ACe apresentaram semicírculos achatados, indicando a ocorrência da difusão do eletrólito no interior do revestimento. De acordo com a literatura (BEHZADNASAB *et al.*, 2011; NEMATOLLAHI *et al.*, 2010), produtos de corrosão bloqueiam os poros e podem aumentar a resistência do filme, levando a formação de um segundo arco capacitivo.

Em trabalho anterior do autor (PIAZZA, 2011), ao estudar o efeito da velocidade de processamento e da incorporação de diferentes concentrações (2 e 4 % (m/m)) de OMMT-30B em tintas em pó base epóxi, constatou um melhor desempenho anticorrosivo (avaliado por EIE) dos revestimentos contendo montmorilonita em sua estrutura. Constatou-se ainda um melhor desempenho para as amostras contendo 2 % de argila (m/m), pois o aumento do teor de argila pode gerar a formação de estruturas ordenadas da OMMT (tactóides) sem que ocorra a penetração das moléculas da resina epóxi no interior das galerias do silicato lamelar, podendo atuar como defeitos no filme, com locais propícios a penetração do eletrólito. Também foi constatado que as amostras processadas a 400 rpm apresentaram resultados levemente melhores de EIE em comparação com as processadas a 200 rpm. Este resultado pode ser atribuído ao efeito barreira gerado pela melhor dispersão da argila aumentando as propriedades de proteção superficial.

4.5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A produção de revestimentos orgânicos em pó base resina epóxi, contendo em sua estrutura montmorilinita modificada com cério apresenta-se relevante e de interesse científico e tecnológico.

O presente estudo tem sua relevância alinhada de forma direta com fatores econômicos e produtivos, pois a metodologia utilizada no presente trabalho é similar aos métodos de produção de tinta em pó utilizados pelas indústrias, o que faz deste, um estudo com direta aplicação industrial.

Alinhado com a relevância, este trabalho apresenta um significativo interesse científico tecnológico, devido ao desenvolvimento de um revestimento base epóxi contendo nanocargas modificadas com cério, que apresenta uma promessa de autocura. Os revestimentos de autocura são identificados como a próxima fronteira dos materiais inteligentes.

No presente estudo, através da modificação da argila com cério (MMT + Ce), foram desenvolvidas “microcápsulas” de polímeros contendo inibidores de corrosão para serem aplicados em revestimentos anticorrosivos, evidenciando a promessa da capacidade de autocura dos revestimentos foco deste estudo, conforme Figura 67.

A resistência à corrosão dos revestimentos foi associada à incorporação de argila na matriz polimérica. Por apresentarem elevada razão de aspecto, as nanocargas lamelares, do tipo montmorilonita, quando incorporadas em matriz polimérica, tendem a reduzir a permeabilidade dos íons corrosivos, através do aumento da tortuosidade. Tal comportamento força os agentes corrosivos percorrerem um caminho de difusão/permeação mais longo antes de chegarem ao substrato. Porém, para que haja um bom desempenho anticorrosivo, as argilas deverão apresentar elevada dispersão e esfoliação.

O melhor desempenho anticorrosivo, pode ainda, estar associado a formação da camada hidróxido/óxido, protegendo o metal exposto de uma corrosão subsequente. Sendo a precipitação de hidróxidos/óxidos de cério, a chave para o nitrato de cério ser um inibidor de corrosão eficaz. Tal comportamento indica que estes inibidores são lixiviados lentamente, melhorando a proteção contra a corrosão pelo nitrato de cério, provocando uma capacidade de autocura do revestimento.

5. CONCLUSÕES

- *Modificação da argila com cério*

A metodologia utilizada para a incorporação do nitrato de cério IV e amônia na estrutura das argilas MMT-Na⁺, OMMT-15ACe e OMMT-30B apresentou-se eficiente, uma vez que foram constatadas mudanças na estrutura da argila por meio da análise de FTIR, ao verificar alterações nas bandas correspondentes às camadas octaédricas do aluminossilicato.

De acordo com a análise de FTIR, foi constatada a inexistência de bandas características de NH⁺₄, derivado do (NH₄)₂Ce(NO₃), indicando que o mesmo não participou da reação de modificação da argila, comprovando a incorporação do CeO₂ e do NO₃ de forma dissociada na estrutura das argilas, podendo estar localizados em uma e/ou em uma combinação das seguintes posições: (a) na superfície das lamelas das argilas; (b) nas bordas externas das lamelas; e (c) na região interlamelar.

A modificação das argilas OMMT-15A e OMMT-30B com o nitrato de cério, resultou na redução da distância interplanar entre as lamelas das argilas. Para a argila OMMT-15ACe, a redução do espaçamento basal foi associada a redução do volume de água ao redor dos cátions trocáveis, corroborando com o resultado de FTIR da amostra ao constatar a supressão das banda de absorção característica das vibrações de estiramento $\nu(\text{OH})$ da H₂O. E para a argila OMMT-30BCe, a

redução do espaçamento basal foi associado a uma possível eliminação e/ou remoção parcial do modificador orgânico.

- *Tinta em pó base epóxi*

A incorporação de diferentes tipos e teores de argila, apesar de utilizar a mesma metodologia de trabalho, somente resultou na obtenção de nanocompósitos com estrutura predominantemente esfoliada, para as amostras contendo diferentes teores (2, 4 e 8 % (m/m)) de OMMT-15ACe, conforme resultados de EDX e MET.

De acordo com a análise de TGA, com exceção do revestimento com 2% de argila (m/m), todos os demais revestimentos, apresentaram menor estabilidade térmica que a TE/0. A estabilidade térmica das tintas reduz com o aumento do teor de carga, independente do tipo de carga utilizada.

Os termogramas de DSC permitiram constatar redução da mobilidade molecular ao verificar aumento da $T_{\text{fusão pó}}$ e da T_g e redução do calor de reação com a incorporação das argilas, interferindo na reatividade da resina epóxi.

- *Revestimentos aplicados sobre o substrato metálico de aço-carbono*

A incorporação e aumento da concentração de ambas as argilas na formulação da tinta em pó ocasionou redução do brilho, possivelmente devido ao aumento da irregularidade superficial. Tal comportamento foi mais efeito mais significativo para a mostra contendo 8 % (m/m) de OMMT-15ACe.

A incorporação de diferentes teores das argilas MMT-Na, OMMT-15BC e MMT-30BCe na formulação da tinta em pó não interferiu (alterou) nas propriedades de adesão dos revestimentos ao substrato metálico. Porém, o aumento da concentração das argilas OMMT-15ACe e OMMT-30BCe na formulação da tinta em pó resultou em revestimentos com menores propriedades mecânicas quanto à resistência ao impacto.

Os revestimentos contendo diferentes teores (2, 4 e 8 % (m/m)) de OMMT-15ACe, apresentaram maior hidrofobicidade em relação aos demais revestimentos, devido ao aumento da energia superficial ocasionado pela morfologia com predominância esfoliada.

Quanto ao comportamento anticorrosivo dos revestimentos, por meio das análises de migração subcutânea realizadas após exposição à névoa salina, e análise de EIS, os resultados indicaram a presença de revestimentos com bom desempenho anticorrosivo. Ao comparar os resultados dos estudos anteriores do autor (revestimentos com adição de diferentes tipos e teores de argilas), com o atual estudo (contendo montmorilonitas modificadas com cério), os revestimentos contendo montmorilonitas isentas de cério, apesar de obterem um bom desempenho anticorrosivo, todos apresentaram desempenho anticorrosivo inferior aos atuais revestimentos contendo montmorilonita modificada com cério. O melhor desempenho anticorrosivo, podem estar associado ao fato de que o óxido de cério tende a bloquear os locais catódicos, dificultando a reação de redução do metal, e consequentemente a taxa de corrosão.

REFERÊNCIAS

- AKBARI, B.; BAGHERI, R. Deformation mechanism of epoxy/clay nanocomposite. **European Polymer Journal**, v.43, p.782-788, 2007.
- ALEXANDRE, M.; DUBOIS, P. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. **Materials Science and Engineering**, v.28, p.1-63, 2000.
- ALVES, A. K.; BERUTTI, F. A.; CLEMENS, F.; GRAULE, T.; BERGMANN, C. P. The effect of heat treatment temperature on CeO₂ and Y₂O₃ doped CeO₂ electrospun fibers. **Reviews on Advanced Materials Science**, v.28, p.200-204, 2009.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). **ASTM B117-11**: Standard Practice for Operating Salt Spray (Fog) Apparatus, EUA, 2011.
- _____. **ASTM D522/D522M-13**: Standard Test Methods for Mandrel Bend Test of Attached Organic Coatings, EUA, 2013.
- _____. **ASTM D523-08**: Standard Test Methods for Specular Gloss, EUA, 2008.
- _____. **ASTM D1654-08**: Standard Test Method for Evaluation of Painted or Coated Specimens Subjected to Corrosive Environments, EUA, 2008.
- _____. **ASTM D2794-93 (Reapproved 2010)**: Standard Test Method for Resistance of Organic Coatings to the Effects of Rapid Deformation (Impact), EUA, 2010.
- _____. **ASTM D3359-09^{E2}**: Standard Test Methods for Measuring Adhesion by Tape Test, EUA, 2009.
- _____. **ASTM D3363-05 (Reapproved 2011)^{E2}**: Standard Test Method for Film Hardness by Pencil Test, EUA, 2011.
- _____. **ASTM D4752-03**: Standard Test Method for Measuring MEK Resistance of Ethyl Silicate (Inorganic) Zinc-Rich Primers by Solvent Rub, EUA, 2003.
- _____. **ASTM D4217-07 (Reapproved 2013)**: Standard Test Method for Gel Time of Thermosetting Coating Powder, EUA, 2013.
- _____. **ASTM D7378-07**: Standard Practice for Measurement of Thickness of Applied Coating Powders to Predict Cured Thickness, EUA, 2007.
- ARASA, M.; PETHRICK, R. A.; MANTECÓN, A.; SERRA, A. New thermosetting nanocomposites prepared from diglycidyl ether of bisphenol and γ -valerolactone

- initiated by rare earth triflate initiators. **European Polymer Journal**, v.46, p.5-13, 2010.
- ARAÚJO, E. M.; DE MELO, T. J. A.; DE OLIVEIRA, A. D.; ARAÚJO, H. L. D.; ARAÚJO, K. D.; BARBOSA, R. Preparação de Argilas Organofílicas e Desenvolvimento de Nanocompósitos com Matrizes Poliméricas de Polietileno de Nylon 6. Parte 1: Comportamento Mecânico. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 16, nº4, p.38-45, 2006.
- 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.
- ATTA, A. M.; SHAKER, N. O.; NASSER, N. E. Synthesis of Bisphenol A Novalac Epoxy Resins for Coating Application. **Journal of Applied Polymer Science**, v.107, p.347-354, 2008.
- AZEEZ, A. A.; RHEE, H. Y.; PARK, S. J.; HUI, D. Epoxy clay nanocomposites - Processing, properties and applications: A review. **Composites Part B: Engineering**, v.45, p.308–320, 2013.
- BAKHIT, B.; AKBARI, A. Effect of particle size and co-deposition technique on hardness and corrosion properties of Ni-Co/SiC composite coatings. **Surface & Coatings Technology**, v.206, p.4964-4975, 2012.
- 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.
- BARBOSA, R.; ARAÚJO, E. M.; MELO, T. J. A. Efeitos de sais quaternários de amônio e de argila organofílica na estabilidade térmica e na inflamabilidade de nanocompósitos de polietileno de alta densidade. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v.1.1, p.50-57, 2006.
- BARBOSA, R.; ARAÚJO, E. M.; DE MELO, J. A.; ITO, E. N. Preparação de Argilas Organofílicas e Desenvolvimento de Nanocompósitos de Polietileno. Parte2: Comportamento de Inflamabilidade. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.17, nº2, p.104-112, 2007.
- 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, p.712-718, 2012.
- BARLETTA, M.; GISARIO, A.; TROVALUSCI, F.; VESCO, S. Visual appearance and scratch resistance of high performance thermoset and thermoplastic powder coatings. **Progress in Organic Coatings**, v.76, nº1, p.244–256, 2013.

- 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.
- BELDER, E. G.; RUTTEN, H. J. J.; PERERA, D. Y. Cure characterization of powder coatings. **Progress in Organic Coatings**, v.42, p.142-149, 2001.
- BERTUOLI, P. T.; PIAZZA, D.; SCIENZA, L. C.; ZATTERA, A. J. Preparation and characterization of montmorillonite modified with 3-aminopropyltriethoxysilane. **Applied Clay Science**, v. 87, p. 46-51, 2014a.
- BERTUOLI, P. T.; FRIZZO, V. P.; PIAZZA, D.; SCIENZA, L. C.; ZATTERA, A. J. Caracterização mecânica e de proteção à corrosão do aço carbono revestido com tinta em pó base epóxi contendo montmorilonita funcionalizada com silano. **Tecnol. Metal. Mater. Miner**, v.11, n°2, p.180-186, 2014b.
- BRITO, P. C. A. **Propriedades estruturais e magnéticas do sistema CeO_{2-δ}: M (M=Co, Ni, Fe)**. 2010, 89f. Tese (Doutorado em Física), Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, 2010.
- BUTZLOFF, P.; D'SOUZA, N. A.; GOLDEN, T. D.; GARRETI, D. Epoxy + Montmorillonite Nanocomposite: Effect of Composition on Reaction Kinetics. **Polymer Engineering and Science**, v.41, n°10, p.1794-1802, 2001.
- CARMINO, G.; TARTAGLIONE, G.; FRACHE, A.; MANFERTI, C.; COSTA, G. Thermal and combustion behaviour of layered silicate-epoxy nanocomposites. **Polymer Degradation and Stability**, v.90, p.354-362, 2005.
- CARRASCO, F.; PAGÈS, P. Thermal degradation and stability of epoxy nanocomposites: Influence of montmorillonite content and cure temperature. **Polymer Degradation and Stability**, v.93, p.1000-1007, 2008.
- CASTANO, C. E.; O'KEEFE, M. J.; FAHRENZOLTZ, W. G. Cerium-based oxide coatings. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, v.19, p.69-76, 2015.
- CHANG, K. -C.; CHEN, S. -T.; LIN, H. -F.; LIN, C. -Y.; HUANG, H. -H.; YEH, J. -M.; YU, Y. -H. Effect of clay on the corrosion protection efficiency of PMMA/Na⁺-MMT clay nanocomposite coatings evaluated by electrochemical measurements. **European Polymer Journal**, v.44, p.13-23, 2008.
- CHEN, C.; KHOBAID, M.; CURLISS, D. Epoxy layered-silicate nanocomposites. **Progress in Organic Coatings**, v.47, p.376-383, 2003.
- CHOURASHIYA, M. G.; PAWAR, S. H.; JADHAV, L. D. Synthesis and characterization of Gb_{0.1}Ce_{0.9}O_{1.95} thin films by spray pyrolysis technique. **Applied Surface Science**, v.254, p.3431-3435, 2008.

- COELHO, A. C. V.; SANTOS, P. S.; SANTOS, H. S. Argilas especiais: argilas quimicamente modificadas – uma revisão. **Química Nova**, v.30, nº5, p.1282-1294, 2007a.
- COELHO, A. C. V.; SANTOS, P. S.; SANTOS, H. S. Argilas especiais: o que são, caracterização e propriedades. **Química Nova**, v.30, nº1, p.146-152, 2007b.
- DA SILVA, S. D. – WEG INDÚSTRIAS S.A.-TINTAS; **Pintura Industrial em Pó – DT 13 (Desenvolvimento Tecnológico nº13)**, Santa Catarina, 2009, 91p.
- 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.
- DALTO, F. **Síntese e Caracterização da Difenil-4-amina Sulfonato de Cério (III) e sua Aplicação como Precursor do CeO₂**. 2011, 87f. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2011.
- DANIEL, I. M.; MIYAGAWA, H.; GDOUTOS, E. E.; LUO, J. J. Processing and Characterization of Epoxy/Clay Nanocomposites. **Experimental Mechanics**, v.43, nº3, p.348-354, 2003.
- DARMIANI, E.; DANAEE, I.; RASHED, G. R.; ZAAREI, D. Formulation and study of corrosion prevention behaviour of epoxy cerium nitrate – montmorillonite nanocompósito coated carbon steel. **Journal of Coatings Technology and Research**, p.1-23, 2013.
- DATIQUIM PRODUTOS QUÍMICOS LTDA. Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos e Catálogo Técnico de Produto. Produto: Benzoina. Disponível em <http://www.datiquim.com.br>. Acesso em 05 de fevereiro de 2012.
- DE LANGE, P. G. **Powder Coatings – Chemistry and Technology**, VICNCENTZ NETWORK, Germany, 2004, 383p.
- DE NICOLÒ, A.; PAUSSA, L.; GOBESSI, A.; LANZUTTI, A.; CEPEK, C.; ANDREATTA, F.; FEDRIZZI, L. Cerium conversion coating and sol-gel multilayer system for corrosion protection of AA6060. **Surface and Coatings Technology**, v.287, p.33-43, 2016.
- DE PAIVA, L. B.; MORALES, A. R.; GUIMARÃES, T. R. Propriedades Mecânicas de Nanocompósitos de Polipropileno e Montmorilonita Organofílica. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.16, nº2, p.136-140, 2006.
- DE PAIVA, L. B.; MORALES, A. R.; DÍAZ, F. R. V. Argilas organofílicas: características, metodologias de preparação, compostos de intercalação e técnicas de caracterização. **Cerâmica**, v.54, p.213-226, 2008a.

- DE PAIVA, L. B.; MORALES, A. R.; DÍAS, F. R. V. Organoclays: Properties, preparation and applications. **Applied Clay Science**, v.42, p.8-24, 2008b.
- DESHPANDE, A. S.; PINNA, N.; BEATO, P.; ANTONIETTI, M.; NIEDERBERGER, M. Synthesis and Characterization of Stable and Crystalline $Ce_{1-x}Zr_xO_2$ Nanoparticles Sols. **Chemical Materials**, v.16, p.2599-2604, 2004.
- EL SAEED, A. M.; ABD EL- FATTAH, M.; DARDIR, M. M. Synthesis and characterization of titanium oxide nanotubes and its performance in epoxy nanocomposite coating. **Progress in Organic Coatings**, v.78, p.83-89, 2015.
- ESTEVEES, A. C. C.; TIMMONS, A. B.; TRINDADE, T. Nanocompósitos de Matriz Polimérica: Estratégias de Síntese de Materiais Híbridos. **Química Nova**, v.27, nº5, p.798-806, 2004.
- ESTRON CHEMICAL, INC. Material Safety Data Sheet. Produto: Resiflow™ PV-60. Publicado em pdf.
- FAZENDA, J. M. R. et al. **Tintas - ciência e tecnologia**. ABRAFATI, 4ª ed., São Paulo, 2009, p.925-988.
- FU, J.; ZHANG, H.; ZHU, J. Improvement on the first pass transfer efficiency of fine polymer coating powders for corona spraying process. **Advanced Powder Technology**, v.24, nº6, p.1054-1062, 2013
- FERREIRA, R. **Síntese e caracterização de cerâmicas à base de céria duplamente dopada**. 2011, 65f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais), Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2011.
- FOGELSTRÖM, L.; ANTONI, P.; MALMSTRÖM, E.; HULT, A. UV-curable hyperbranched nanocomposite coatings. **Progress in Organic Coatings**, v.55, p.284-290, 2006.
- FOGELSTRÖM, L.; MALMSTRÖM, E.; JOHANSSON, M.; HULT, A. Hard and Flexible Nanocomposite Coatings using Nanoclay-Filled Hyperbranched Polymers. **Applied Materials & Interfaces**, v.2, nº6, p.1679-1684, 2010.
- 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.
- GÂREA, S.-A.; IOVU, H. New epoxy coating systems which contain multipurpose additives based on organophilic montmorillonite. **Progress in Organic Coatings**, v.56, p.319-326, 2006.

- GAWNE, D. T.; BAO, Y.; GAO, J.; ZUBIZARRETA, C.; GOIKOETXEA, J; BARRIGA, J. Thin film performance from hybrid PVD-powder coating process. **Surface and Coatings Technology**, v. 236, p. 388–393, 2013.
- GIANNI, A. D.; AMERIO, E.; MONTICELLI, O.; Bongiovanni, R. Preparation of polymer/clay mineral nanocomposites via dispersion of silylated montmorillonite in a UV curable epoxy matrix. **Applied Clay Science**, v.42, 116-124, 2008.
- GNANAM, S.; RAJENDRAN, V. Influence of Various Surfactants on Size, Morphology, and Optical Properties of CeO₂ Nanostructures via Facile Hydrothermal Route. **Journal of Nanoparticles**, v.2013, p.1-6, 2013.
- GU, A.; LIANG, G. Thermal degradation behaviour and kinetic analysis of epoxy/montmorillonite nanocomposites. **Polymer Degradation and Stability**, v.80, p.383-391, 2003.
- HA, S. R.; RYU, S. H.; PARK, S. J.; RHEE, K. Y. Effect of Clay surface modification and concentration on the tensile performance of clay/epoxy nanocomposites. **Materials Science and Engineering A**, v.448, p.264-268, 2007.
- HANG, T. T. X.; TRUC, T. A.; NAM, T. H.; OANH, V. K.; JORCIN, J. B.; PÉBÈRE, N. Corrosion protection of carbon steel by an epoxy resin containing organically modified clay. **Surface & Coatings Technology**, v.201, p.7408-7415, 2007.
- HASANNEJAD, H.; SHAHRABI, T.; JAFARIAN, M. Synthesis and properties of high corrosion resistant Ni-cerium oxide nano-composite coating. **Materials and Corrosion**, v.63, n°9999, p.1-10, 2012.
- HUANG, Q.; ZHANG, H.; ZHU, J. Flow properties of fine powders in powder coating. **Particuology**, v.8, p.19-27, 2010.
- HUNTSMAN. Folheto de Informações de Segurança de Produtos Químicos. Produto: ARALDITE GT 7004 ES. Disponível em: <http://www.huntsman.com>. Acesso em 05 de fevereiro de 2012.
- 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.
- HUTTUNEN-SAAIRIVIRTA, E.; VAGANOV, G. V.; YUDIN, V. E.; VUORINEN, J. Characterization and corrosion protection properties of epoxy powder coatings containing nanoclays. **Progress in Organic Coatings**, v.76, p.757-767, 2013.
- ISIK, I.; YILMAZER, U.; BAYRAM, G. Impact modified epoxy/montmorillonite nanocomposites: synthesis and characterization. **Polymer**, v.44, p.6371-6377, 2003.

- ISLAM, M. R.; BEG, M. D. H.; JAMARI, S. S. Dispersion of montmorillonite nanoclays and their effects on the thermomechanical, structural and drying properties of palm oil based coating. **Progress in Organic Coatings**, v.91, p.17-24, 2016.
- JANG, J.; KIM, E. K. Corrosion Protection of Epoxy-Coated Steel Using Different Silane Coupling Agents. **Journal of Applied Polymer Science**, v.71, p.585-593, 1999.
- JOSÉ, N. M.; PRADO, L. A. S. A. Materiais Híbridos Orgânico-Inorgânicos: Preparação e Algumas Aplicações. **Química Nova**, v.28, nº2, p.281-288, 2005.
- KAMADA, K.; KANG, J.-H.; PAEK, S.-M.; CHOY, J.-H. CeO₂-layered aluminosilicate nanohybrids for UV screening. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v.73, p. 1478-1482, 2012.
- KM, N. H.; MALHOTRA, S. V.; XANTHOS, M. Modification of cationic nanoclays with ionic liquids. **Microporous and Mesoporous Materials**, v.96, p.29-35, 2006.
- KIYOTA, S.; VALDEZ, B.; STOYTCHEVA, M.; ZLATEV, R.; BASTIDAS, J. M. Anticorrosion behavior of conversion coatings obtained from unbuffered cerium salts solutions on A6061-T6. **Journal of Rare Earths**, v.29, p.961-968, 2011.
- KOWALCZYK, K.; SPYCHAJ, T. Epoxy coatings with modified montmorillonites. **Progress in Organic Coatings**, v.63, p.425-429, 2008.
- KUMAR, E.; SELVARAJAN, P.; MUTHURAJ, D. Synthesis and Characterization of CeO₂ Nanocrystals by Solvothermal Route. **Materials Research**, v.16, p.269-276, 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.201-2013, 2008.
- LEAL, A. S. C.; DE ARAÚJO, C. J.; SILVA, S. M. L. Efeito do tipo de agente de cura, do tratamento de cura e de argila organofílica nas propriedades térmicas de resina epóxi. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v.5.3, p.34-41, 2010.
- LEITE, I. F.; RAPOSO, C. M. O.; SILVA, S. M. L. Caracterização estrutural de argilas bentoníticas nacional e importada: antes e após o processo de organofilização por autlização como nanocargas. **Cerâmica**, v.54, p.303-308, 2008.
- LEE, S. S.; KOO, J. H.; LEE, S. S.; CHAI, S. G.; LIM, J. C. Gloss reduction in low temperature curable hybrid powder coatings. **Progress in Organic Coatings**, v.46, p.266-272, 2003.

- LIMA, J. F. **Nanocompostos a base de cério com aplicações na absorção da radiação ultravioleta**. 2013, 184f. Tese (Doutorado em Química), Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2013.
- LUZ, A. P.; RIBEIRO, S.; PANDOLFELLI, V. C. Artigo revisão: Uso da molhabilidade na investigação do comportamento de corrosão de materiais refratários. **Cerâmica**, v.54, p.174-183, 2008.
- MAFI, R.; MIRABEDINI, S. M.; ATTAR, M. M.; MORADIAN, S. Cure characterization of epoxy and polyester clear powder coatings using Differential Scanning Calorimetry (DSC) and Dynamic Mechanical Thermal Analysis (DMTA). **Progress in Organic Coatings**, v.54, p.164-169, 2005.
- MAFI, R.; MIRABEDINI, S. M.; NADERI, R.; ATTAR, M. M. Effect of curing characterization on the corrosion performance of polyester and polyester/epoxy powder coatings. **Corrosion Science**, v.50, p.3280-3286, 2008.
- MALUCELLI, G.; DI GIANNI, A.; DEFLORIAN, F.; FEDEL, M.; BONGIOVANNI, R. Preparation of ultraviolet-cured nanocomposite coatings for protection against corrosion of metal substrates. **Corrosion Science**, v.51, p.1762-1771, 2009.
- MARDEL, J.; GARCIA, S.J.; CORRIGAN, P.A.; MARKLEY, T.; HUGHES, A. E.; MUSTER, T. H.; LAU, D.; HARVEY, T. G.; GLENN, A. M.; WHITE, P. A.; HARDIN, S. G.; LUO, C.; THOMPSON, G. E.; MOL, J. M. C. The characterization and performance of Ce(dbp)₃-inhibited epoxy coatings. **Progress in Organic Coatings**, v.70, p.91-101, 2011.
- MARTINS, T. S.; HEWER, T. L. R.; FREIRE, R. S. Cério: propriedades catalíticas, aplicações tecnológicas e ambientais. **Química Nova**, v.30, p.2001-2006, 2007.
- MENG, X.; ZHANG, H.; ZHU, J. (JESSE). Characterization of particle size evolution of the deposited layer during electrostatic powder coating processes. **Powder Technology**, v.195, n°3, p.264-270, 2009.
- MIRABEDINI, S. M.; KIAMANESH, A. The effect of micro and nano-sized particles on mechanical and adhesion properties of a clear polyester powder coating. **Progress in Organic Coatings**, v.76, p.1625-1632, 2013.
- NEMATOLLAHI, M.; HEIDARIAN, M.; PEIKARI, M.; KASSIRIHA, S. M.; ARIANPOUYA, N.; ESMAEILPOUR, M. Comparison between the effect of nanoglass flake and montmorillonite organoclay on corrosion performance of epoxy coating. **Corrosion Science**, v.52, p.1809-1817, 2010.
- PARK, J-H.; YAHG, J-H.; YOON, J-B; HWANG, S-J.; CHOY, J-H. **The Journal of Physical Chemistry**, v.110, n°4, p.1592-1598, 2006.

-
- PAVLIDOU, S.; PAPASPYRIDES, C. D. A review on polymer-layered silicate nanocomposites. **Progress in Polymer Science**, v.33, p.1119-1198, 2008.
- PAUL, D. R.; ROBESON, L. M. Polymer nanotechnology: Nanocomposites. **Polymer**, v.49, p.3187-3204, 2008.
- PAUL, S. **Surface Coatings: Science & Technology**, JOHN WILEY & SONS, 2^a ed, England, 1996, p.243-267 e p.788-843.
- PIAZZA, D. **Obtenção e Caracterização de Nanocompósitos de Resina Epóxi/Montmorillonita (MMT) Aplicados em Tita em Pó**. 2011, 129f. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais), Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2011.
- PIAZZA, D.; LORANDI, N. P.; PASQUAL, C. I.; SCIENZA, L. C.; ZATTERA, A. J. Influence of a microcomposite and a nanocomposite on the properties of an epoxy-based powder cating. **Materials Science and Engineering A**, v.528, p.6769-6775, 2011a.
- PIAZZA, D.; LORANDI, N. P.; RIEDER, E. S.; SCIENZA, L. C.; ZATTERA, A. J. Epoxy-Montmorillonite Nanocomposites Applied to Powder Coating. **Intern. Polymer Processing**, XXVI, v.5, p.478-483, 2011b.
- PIAZZA, D.; SILVEIRA, D. S.; LORANDI, N. P.; BIRRIEL, E. J.; SCIENZA, L. C.; ZATTERA, A. J. Polyester-based powder coating with montmorillonite nanoparticles applied on carbon steel. **Progress in Organic Coatings**, v.73, p.42-46, 2012.
- PIAZZA, D.; BALDISSERA, A. F.; KUNST, S. R.; RIEDER, E. S.; SCIENZA, L. C.; FERREIRA, C. A.; ZATTERA, A. J. Influence of the Addition of Montmorillonite in an Epoxy Powder Coating Applied on Carbon Steel. **Materials Research**, v.18, n°5, p.897-903, 2015.
- PIRES, G.; PEREIRA, D. S.; DIAS FILHO, N. L.; VECCHIA, G. D. Caracterização Físico-Química e Mecânica do Sistema Éster de Silsexquioxano/Resina Epóxi Dgeba/Dietilenotriamina. **Revista Matéria**, v.10, n°2, p.317-330, 2005.
- PLUART, L. L.; DUCHET, J.; SAUTEREAU, H. Epoxy/montmorillonite nanocomposites: influence of organophilic treatment on reactivity, morphology and fracture properties. **Polymer**, v.46, p.12267-12278, 2005.
- RAO, G. R.; MISHRA, B. G. A comparative UV-vis-diffuse reflectance study on the location and interaction of cerium íons in Al- and Zr-pillared montmorillonite clays. **Materials Chemistry and Physics**, v.89, p.110-115, 2005.

- RAMEZANZADEH, B.; VAKILI, H.; AMINI, R. Improved performance of cerium conversion coatings on steel with zinc phosphate post-treatment. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v.30, p.225-233, 2015.
- RAY, S. S.; OKAMOTO, M. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. **Progress in Polymer Science**, v.28, p.1539-1641, 2003.
- RENADE, A.; D'SOUZA, N. A.; GNADE, B. Exfoliated and intercalated polyamide-imide nanocomposites with montmorillonite. **Polymer**, v.43, p.3759-3766, 2002.
- ROUW, A. C. Model epoxy powder coatings and their adhesion to steel. **Progress in Organic Coatings**, v.34, p.181-192, 1998.
- SALAHUDDIN, N.; MOET, A.; HILTNER, A.; BAER, E. Nanoscale highly filled epoxy nanocomposite. **European Polymer Journal**, v.38, p.1477-1482, 2002.
- SALAHUDDIN, N. A. Layered silicate/epoxy nanocomposites: synthesis, characterization and properties. **Polymers for Advanced Technologies**, v.15, p.251-259, 2004.
- SANTOS, S. S. **Síntese e caracterização de materiais híbridos (PCHs e organoargilas) com aplicabilidade na adsorção de fenol, benzeno e tolueno**. 2013, 81f. Tese (Doutorado em Ciências na área de Geoquímica e Petrologia), Universidade Federal do Pará, Belém, 2013.
- SARIER, N.; ONDER, E.; ERSOY, S. The modification of Na-montmorillonite by salts of fatty acids: An easy intercalation process. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, v.371, p.40-49, 2010.
- SCHÜTZ, A.; KAISER, W-D. Powder Coatings for Corrosion Protection. **Macromolecular Symposia**, v.187, p.781-787, 2002.
- SHAH, U.; ZHANG, C.; ZHU, J. Comparison of electrostatic fine powder coating and coarse powder coating by numerical simulations. **Journal of Electrostatics**, v.64, p.345-354, 2006.
- 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.
- SOLOMONS, T. W. G.; FRYHLE, C. B. **Química Orgânica**. LTC, 2v., Rio de Janeiro, 2012, p.359.
- SOUTHERN CLAY PRODUCTS, INC. Product Bulletin/Cloisite®. Produto: Montmorilonita Cloisite® Na⁺. Disponível em <http://www.scprod.com>. Acesso em 05 de fevereiro de 2012a.

-
- _____. Produto: Montmorilonita Cloisite® 30B. Disponível em <http://www.scprod.com>. Acesso em 05 de fevereiro de 2012b.
- _____. Produto: Montmorilonita Cloisite® 15A. Disponível em <http://www.scprod.com>. Acesso em 05 de fevereiro de 2012c.
- SOUZA, M. A.; PESSAN, L. A.; RODOLFO JR, A. Nanocompósitos de Poli(Cloreto de Vinila)(PVC)/Argilas Organofílicas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.16, nº4, p.257-262, 2006.
- SOUZA, S. S. **Síntese e caracterização de materiais híbridos (PCHs e organoargilas) com aplicabilidade na adsorção de fenol, benzeno e tolueno**. 2013, 81f. Tese (Doutorado em Geoquímica e Petrologia), Universidade Federal do Pará, Belém, 2013.
- SUEGAMA, P. H.; FUGIVARA, C. S.; BENEDETTI, A. V.; DELGADO, J.; GUILMANY, J. M. Electrochemical Characterisation Study of Coatings Obtained by High Velocity Oxy-Fuel Sprayin (HVOF). **Portugaliae Electrochimica Acta**, v.21, p.141-154, 2003.
- 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.
- THOMAS, A.; SALEH, K.; GUIGON, P.; CZECHOWSKI, C. Characterization of electrostatic properties of powder coatings in relation with their industrial application. **Powder Technology**, v.190, p.230-235, 2009.
- THOMAS SWAN & CO. LTD. Certificate of Analysis. Produto: CASAMID 710 OILED (PR9990). Disponível em <http://www.thomas-swan.co.uk>. Acesso em 05 de fevereiro de 2012.
- 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.
- TRUC, T. A.; HANG, T. T. X.; OANH, V. K.; DANTRAS, E.; LACABANNE, C.; OQUAB, D.; PÉBÈRE, N. Incorporation of an indole-3 butyric acid modified clay in epoxy resin for corrosion protection of carbon steel. **Surface & Coatings Technology**, v.202, p.4945-4951, 2008.
- VAKILI, H. RAMEZANZADEH, B.; AMINI, R. The corrosion performance and adhesion properties of the epoxy coating applied on the steel substrates treated by cerium-based conversion coatings. **Corrosion Science**, v.94, p.466-475, 2015.

- VELMURUGAN, R.; MOHAN, T. P. Epoxy-Clay Nanocomposites and Hybrids: Synthesis and Characterization. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, v.28, p.17-37, 2009.
- VETEC QUÍMICA FINA LTDA. Folheto de Informações de Segurança de Produtos Químicos. Produto: NITRATO DE CÉRIO IV E AMÔNIO. Disponível em: <http://www.vetecquimica.com.br>. Acesso em 05 de fevereiro de 2012.
- WANG, W. S.; CHEN, H. S.; WU, Y. W.; TSAI, T. Y.; CHEN-YANG, Y. W. Properties of novel epoxy/clay nanocomposites prepared with a reactive phosphorus-containing organoclay. **Polymer**, v.49, p.4826-4836, 2008.
- WETZEL, B.; HAUPERT, F.; ZHANG, M. Q. Epoxy nanocomposites with high mechanical and tribological performance. **Composites Science and Technology**, v.63, p.2055-2067, 2003.
- XIE, W.; XIE, R.; PAN, W-P.; HUNTER, D.; KOENE, B.; TAN, L-L.; VAIA, R. Thermal stability of quaternary phosphonium modified montmorillonite. **Chemical Materials**, v.14, p.4837-4845, 2002.
- YEH, J. -M.; CHANG, K. -C. Polymer/layered silicate nanocomposite anticorrosive coatings. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v.14, p.275-291, 2008.
- ZAHARESCU, M.; PREDOANA, L.; BARAU, A.; RAPS, D.; GAMMEL, F.; ROSERO-NAVARRO, N. C.; CASTRO, Y.; DURÁN, A.; APARICIO, M. SiO₂ based hybrid inorganic-organic films doped with TiO₂-CeO₂ nanoparticles for corrosion protection of AA2024 and Mg-AZ31B alloys. **Corrosion Science**, v.51, p.1998-2005, 2009.
- ZAINUDDIN, S.; HOSUR, M. V.; ZHOU, Y.; KUMAR, A.; JEELANI, S. Durability studies of montmorillonite clay filled epoxy composites under different environmental conditions. **Materials Science and Engineering A**, v.507, p.117-123, 2009.
- ZAND, R. Z.; VERBEKEN, K.; FLEXER, V.; ADRIAENS, A. Effects of ceria nanoparticle concentrations on the morphology and corrosion resistance of cerium-silane hybrid coatings on electro-falvanized steel substrates. **Materials Chemistry and Physics**, v.145, p.450-460, 2014.
- ZHANG, S.; LI, Q.; CHEN, B.; YANG, X. Preparation and corrosion resistance studies of nanometric sol-gel-based CeO₂ film with a chromium-free pretreatment and AZ91D magnesium alloy. **Electrochimica Acta**, v.55, p.870-877, 2010.
- ZIVKOVIC, Lj. S.; JEGDIC, B. V.; POPIC, J. P.; BAJAT, J. B.; MISKOVIC-STANKOVIC, V. B. The influence of Ce-based coatings as pretreatments on

corrosion stability of top powder polyester coating on AA6060. **Progress in Organic Coatings**, v.76, p.1387-1395, 2013.