

UNIVERSIDADE DA REGIÃO DE JOINVILLE – UNIVILLE  
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO – PRPPG  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS –  
PPGEP

**APLICAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE PRATA E COBRE NO  
DESENVOLVIMENTO DE TINTA EM PÓ À BASE DE RESINA POLIÉSTER COM  
PROPRIEDADES ANTIBACTERIANAS E ANTIFÚNGICAS**

LUCAS SCHAPPO BREIS

JOINVILLE – SC  
2023

LUCAS SCHAPPO BREIS

**APLICAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE PRATA E COBRE NO  
DESENVOLVIMENTO DE TINTA EM PÓ À BASE DE RESINA POLIÉSTER COM  
PROPRIEDADES ANTIBACTERIANAS E ANTIFÚNGICAS**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos, Mestrado em Engenharia de Processos, da Universidade da Região de Joinville (Univille), como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia de Processos.

Orientadora: Profa. Dra. Andréa Lima dos Santos Schneider.

Coorientador: Prof. Dr. André Lourenço Nogueira.

JOINVILLE – SC

2023

Catálogo na publicação pela Biblioteca Universitária da Univille

B835a Breis, Lucas Schappo  
Aplicação de nanopartículas de prata e cobre no desenvolvimento de tinta em pó à base de resina poliéster com propriedades antibacterianas e antifúngicas / Lucas Schappo Breis; orientadora Dra. Andréa Lima dos Santos Schneider, coorientador Dr. André Lourenço Nogueira. – Joinville: UNIVILLE, 2023.  
174 f.: il.  
Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos – Universidade da Região de Joinville)  
1. Tintas – Indústria. 2. Gomas e resinas sintéticas. 3. Nanopartículas. I. Schneider, Andrea Lima dos Santos (orient.). II. Nogueira, André Lourenço. III. Título.

CDD 667.4

## **Termo de Aprovação**

**“Aplicação de Nanopartículas de Prata e Cobre no Desenvolvimento de Tinta em Pó à Base de Resina Poliéster com Propriedades Antibacterianas e Antifúngicas”**

por

Lucas Schappo Breis

**Banca Examinadora:**

Profª. Dra. Andréa Lima dos Santos Schneider  
Orientadora (UNIVILLE)

Prof. Dr. André Lourenço Nogueira  
Coorientador

Dra. Patrícia Zigoski Uchôa  
(NÓRIO NANOTECNOLOGIA)

Dra. Palova Santos Balzer  
(UNIVILLE)

Dissertação julgada para a obtenção do título de Mestre em Engenharia de Processos, área de concentração Desenvolvimento e Gestão de Processos e Produtos e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos.



Profª. Dra. Andréa Lima dos Santos Schneider  
Orientadora (UNIVILLE)



Profª. Dra. Ana Paula Testa Pezzin  
Coordenadora do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos

Joinville, 20 de dezembro de 2023.

## **AGRADECIMENTOS**

Inicialmente, quero agradecer a Deus por tudo que me proporcionou durante o período de aprendizado do curso, sendo a principal fonte da minha fé.

Aos meus pais, Cicero e Lucinei, e a minha irmã Juliana, que durante todo o período sempre me deram força e confiança para seguir em frente nas dificuldades, além de comemorar comigo todas as minhas conquistas.

Aos professores Dr. André Lourenço Nogueira, meu coorientador, e Dra. Andréa Lima dos Santos Schneider, minha orientadora, por sanarem todas as minhas dúvidas, que ao longo do tempo surgiam, sem medir esforços.

A todos os professores, que durante o curso inteiro, dispuseram do seu tempo para me ensinar e transmitir um pouco do conhecimento que possuem.

E por fim, agradeço aos meus avós, José e Laura, e aos meus amigos, que participam junto comigo deste momento de conquista e felicidade.

O sucesso nasce do querer, da determinação e persistência em se chegar a um objetivo. Mesmo não atingindo o alvo, quem busca e vence obstáculos, no mínimo fará coisas admiráveis.

José de Alencar

## RESUMO

No Brasil, a produção de tintas aumentou significativamente em 2022, tornando o país um dos cinco maiores mercados de tintas do mundo. No entanto, o crescimento constante da indústria de tintas deve ser acompanhado por melhorias na eficiência dos seus produtos. Como alternativa, os nanomateriais desempenham um papel crucial na busca por aprimorar produtos, oferecendo características únicas, como propriedades antimicrobianas, catalíticas e magnéticas. Esses nanomateriais têm aplicações em diversas áreas, incluindo a indústria de tintas. As propriedades que as nanopartículas (Nps) possuem, dependem da sua morfologia e composição, tornando a síntese de Nps metálicas e semicondutoras essencial para diversas aplicações. As nanopartículas de prata (NpsAg) e nanopartículas de cobre (NpsCu) possuem destaque por suas propriedades antimicrobianas, podendo ser incorporadas em tintas, tornando-as ideais para ambientes sensíveis à contaminação, como hospitais e cozinhas industriais. Entretanto, como as tintas líquidas possuem solventes nocivos à saúde, opta-se na sua grande maioria em incorporar essas nanopartículas em tintas em pó (livres de solvente). Sendo assim, a presente dissertação concentrou-se em explorar o potencial das nanopartículas de prata e cobre como agentes antimicrobianos, incorporadas em resinas poliésteres, utilizadas em tintas em pó, visando melhorar a eficiência antimicrobiana, atendendo assim às necessidades de setores sensíveis à contaminação. O estudo foi dividido em quatro etapas: a primeira, consistiu em caracterizar as nanopartículas a fim de conhecer as suas estruturas e características de tamanhos; a segunda etapa referiu-se à produção das resinas poliésteres sem e com nanopartículas de cobre e prata; a terceira etapa, foi destinada à produção das tintas em pó com as resinas produzidas; e por fim, a quarta etapa consistiu em realizar ensaios destrutivos e microbiológicos na tinta já aplicada. Em relação à caracterização das nanopartículas, foi possível identificar no ensaio de MEV-EDS que as NpsAg da Norio, apresentaram morfologias esféricas e triangulares, com dimensões de 39 a 96 nm, influenciadas pela presença de *clusters* de prata com diferentes formatos; já a amostra de prata da TNS, obteve uma morfologia tendendo apenas à esfericidade, com dimensões de 80 nm. Para as amostras de cobre, todas apresentaram morfologias tendendo à esfericidade, porém com tamanhos elevados (entre 170 e 185 nm). Na análise de espectrofotometria de UV-Vis, após 30 dias de descanso em prateleira, as amostras de prata obtiveram estabilidade com pico de

absorvência em 400 nm, como é de se esperar para as NpsAg. Já as NpsCu, apresentaram alta instabilidade, o que pode ser comprovado mediante constatação de corpo de fundo ao final da análise. No ensaio de DLS, as NpsAg da Norio e da TNS, obtiveram diâmetro hidrodinâmico médio de 128,64 nm. Em relação ao potencial zeta, os dados obtidos em UV-Vis foram comprovados, mostrando a estabilidade das NpsAg e a instabilidade das NpsCu. O processo produtivo das resinas poliésteres sem e com incorporação de Nps ocorreu de forma controlada, com exceção da amostra com 1,5 % de NpsCu + Monoetilenoglicol (MEG) da TNS onde, foi necessário adicionar mais 40 g de ácido isoftálico para aumentar o índice de acidez, visto que, este estava bem abaixo do especificado pelo processo. A caracterização das resinas não apresentou diferenças significativas entre os produtos testados, com exceção da resina com 1,5 % de NpsCu + MEG (TNS), que obteve resultados inferiores quando comparado com as demais resinas. Pode-se perceber também que as resinas com NpsCu obtiveram uma coloração escura devido à adição do cobre; isso por sua vez, não seria ideal visto que, resinas devem ser límpidas para que não influenciem na cor final da tinta em pó produzida. A análise de TGA não obteve variação entre as resinas poliésteres com e sem Nps, ficando em torno de 400 °C o início da degradação. Para o ensaio de DSC, a Tg das resinas ficara em torno de 62 °C, com exceção das resinas com adição de NpsCu + MEG (TNS), que obtiveram Tg DE 56 °C. No ensaio de HPLC/GPC a ordem de grandeza da massa molar das resinas produzidas não apresentou variação significativa em função da adição das nanopartículas de prata e cobre. No ensaio de FTIR e Raman, pode-se observar as bandas características de uma resina poliéster que são: estiramento aromático do (C-H) em 3098 cm<sup>-1</sup>, estiramento simétrico do (-CH<sub>2</sub>-) entre 2856-2942 cm<sup>-1</sup>, grupo alquino (O-H) em 2230-2360 cm<sup>-1</sup>, estiramento éster (C=O) em 1716 cm<sup>-1</sup>, estiramento do anel aromático (C=C-C) em 1379 cm<sup>-1</sup>, estiramento do (O-C-C) em 1103 cm<sup>-1</sup>, estiramento do (C-O-H) em 1097 cm<sup>-1</sup>, dobramento no plano aromático (C-H) em 996 e 873 cm<sup>-1</sup>, benzeno orto substituído em 742 cm<sup>-1</sup>. No que diz respeito à produção e caracterização das tintas em pó, todas elas apresentaram desempenhos similares no ensaio de granulometria (D90 de 103,5 µm). Nos ensaios destrutivos de névoa salina neutra e umidade saturada todas as amostras não apresentaram pontos de corrosão e empolamento (bolhas). Para o ensaio de impacto, todas as amostras apresentaram resistência de 200 kgf.cm<sup>-2</sup>, com exceção das tintas com NpsCu + MEG (TNS), que obtiveram valores de impacto inferior a 40 kgf.cm<sup>-2</sup>. No ensaio de flexibilidade por

mandril cônico, nenhuma amostra apresentou trincas, apenas as tintas com NpsCu + MEG (TNS). Em relação ao ensaio de intemperismo artificial com raios UV-A e UV-B, as tintas obtiveram baixas variações de cor e brilho, já a amostra com 1,5 % de NpsCu + MEG não obteve bons resultados, visto que, apresentou uma variação de cor e brilho de quase 90 %. Por fim, para o ensaio de resistência microbiológica, as tintas com 1,5 % de NpsAg da TNS e da Norio obtiveram eficácia em torno de 99,0 % para *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli*, *Aspergillus niger*, *Talaromyces pinophilus* e *Cladosporium cladosporoides*. Já as amostras com NpsCu não apresentaram bons resultados, obtendo valores de resistência antimicrobiana em torno de 75,0 %, abaixo do requisito legal de 99,9 %. Além disso, seu desempenho térmico e mecânico é inferior ao das tintas com resinas poliéster sem ou com nanopartículas de prata. Já as nanopartículas de prata incorporadas em resina poliéster, fornecidas pelas empresas Norio e TNS, mostram um desempenho antimicrobiano superior quando comparado com as resinas sem nanopartículas e com nanopartículas de cobre (cerca de 99,0 %). As nanopartículas de prata obtidas por síntese química mantiveram uma morfologia mais uniforme e uma eficácia antimicrobiana aceitável, enquanto as produzidas por síntese verde apresentaram variação morfológica e menor eficácia.

**Palavras-chave:** antimicrobiano; nanopartículas de prata; nanopartículas de cobre; resina poliéster; tinta em pó.

## ABSTRACT

In Brazil, paint production increased significantly in 2022, making the country one of the five largest paint markets in the world. However, the constant growth of the paint industry must be accompanied by improvements in the efficiency of its products. As an alternative, nanomaterials play a crucial role in the quest to improve products, offering unique characteristics such as antimicrobial, catalytic and magnetic properties. These nanomaterials have applications in various areas, including the paint industry. The properties that nanoparticles (Nps) possess depend on their morphology and composition, making the synthesis of metallic and semiconductor Nps essential for various applications. Silver nanoparticles (AgNps) and copper nanoparticles (CuNps) stand out for their antimicrobial properties and can be incorporated into paints, making them ideal for environments sensitive to contamination, such as hospitals and industrial kitchens. However, as liquid paints contain solvents that are harmful to health, most people choose to incorporate these nanoparticles into powder paints (solvent-free). Therefore, this dissertation focused on exploring the potential of silver and copper nanoparticles as antimicrobial agents, incorporated into polyester resins used in powder paints, with the aim of improving antimicrobial efficiency, thus meeting the needs of sectors sensitive to contamination. The study was divided into four stages: the first consisted of characterizing the nanoparticles in order to learn about their structures and size characteristics; the second stage concerned the production of polyester resins without and with copper and silver nanoparticles; the third stage was aimed at producing powder paints with the resins produced; and finally, the fourth stage consisted of carrying out destructive and microbiological tests on the paint already applied. Regarding the characterization of the nanoparticles, it was possible to identify in the SEM-EDS test that the Norio AgNps had spherical and triangular morphologies, with dimensions ranging from 39 to 96 nm, influenced by the presence of silver clusters with different shapes; the TNS silver sample, on the other hand, had a morphology tending only towards sphericity, with dimensions of 80 nm. For the copper samples, all showed morphologies tending towards sphericity, but with large sizes (between 170 and 185 nm). In the UV-Vis spectrophotometry analysis, after 30 days on the shelf, the silver samples were stable with an absorbance peak at 400 nm, as is to be expected for AgNps. The CuNps samples, on the other hand, were highly unstable, which can be proven by the presence of a background body at the end of the analysis. In the DLS

test, the AgNps from Norio and TNS had an average hydrodynamic diameter of 128.64 nm. With regard to zeta potential, the data obtained in UV-Vis was confirmed, showing the stability of AgNps and the instability of CuNps. The production process of the polyester resins without and with the incorporation of Nps took place in a controlled manner, with the exception of the sample with 1.5 % CuNps + TNS monoethylene glycol (MEG), where it was necessary to add another 40 g of isophthalic acid to increase the acidity index, as this was well below that specified by the process. The characterization of the resins showed no significant differences between the products tested, with the exception of the resin with 1.5 % CuNps + MEG (TNS), which obtained inferior results when compared to the other resins. It can also be seen that the resins with CuNps obtained a darker color due to the addition of copper; this in turn would not be ideal since resins should be clear so that they do not influence the final color of the powder paint produced. The TGA analysis did not show any variation between the polyester resins with and without Nps, with the onset of degradation being around 400 °C. For the DSC test, the Tg of the resins was around 62 °C, with the exception of the resins with the addition of CuNps + MEG (TNS), which obtained a Tg of 56 °C. In the HPLC/GPC test, the order of magnitude of the molar mass of the resins produced did not vary significantly due to the addition of the silver and copper nanoparticles. In the FTIR and Raman tests, the characteristic bands of a polyester resin can be observed, which are: aromatic stretching of (C-H) at 3098 cm<sup>-1</sup>, symmetrical stretching of (-CH<sub>2</sub>-) between 2856-2942 cm<sup>-1</sup>, alkyne group (O-H) at 2230-2360 cm<sup>-1</sup>, ester stretching (C=O) at 1716 cm<sup>-1</sup>, stretching of the aromatic ring (C=C-C) at 1379 cm<sup>-1</sup>, stretching of (O-C-C) at 1103 cm<sup>-1</sup>, stretching of (C-O-H) at 1097 cm<sup>-1</sup>, folding in the aromatic plane (C-H) at 996 and 873 cm<sup>-1</sup>, ortho substituted benzene at 742 cm<sup>-1</sup>. With regard to the production and characterization of the powder coatings, they all performed similarly in the particle size test (D90 of 103.5 μm). In the destructive neutral salt spray and saturated humidity tests, all the samples showed no corrosion or blistering. For the impact test, all the samples showed resistance of 200 kgf.cm<sup>-2</sup>, with the exception of the paints with CuNps + MEG (TNS), which obtained impact values of less than 40 kgf.cm<sup>-2</sup>. In the conical mandrel flexibility test, no sample showed cracks, only the paints with CuNps + MEG (TNS). With regard to the artificial weathering test with UV-A and UV-B rays, the paints obtained low variations in color and gloss, while the sample with 1.5 % CuNps + MEG did not obtain good results, since it showed a variation in color and gloss of almost 90 %. Finally, for the microbiological resistance

test, the paints with 1.5 % AgNps from TNS and Norio were around 99.0 % effective against *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli*, *Aspergillus niger*, *Talaromyces pinophilus* and *Cladosporium cladosporoides*. On the other hand, the samples with CuNps did not show good results, obtaining antimicrobial resistance values of around 75.0 %, below the legal requirement of 99.9 %. In addition, their thermal and mechanical performance is inferior to that of paints with polyester resins without or with silver nanoparticles. On the other hand, silver nanoparticles incorporated into polyester resins, supplied by Norio and TNS, show superior antimicrobial performance when compared to resins without nanoparticles and with copper nanoparticles (around 99.0 %). The silver nanoparticles obtained by chemical synthesis maintained a more uniform morphology and acceptable antimicrobial efficacy, while those produced by green synthesis showed morphological variation and lower efficacy.

**Keywords:** antimicrobial; silver nanoparticles; copper nanoparticles; polyester resin; powder coating.

## REUSMEN

En Brasil, la producción de pinturas aumentó significativamente en 2022, convirtiendo al país en uno de los cinco mayores mercados de pinturas del mundo. Sin embargo, el crecimiento constante de la industria de pinturas debe ir acompañado de mejoras en la eficiencia de sus productos. Como alternativa, los nanomateriales desempeñan un papel crucial en la búsqueda de la mejora de los productos, ofreciendo características únicas como propiedades antimicrobianas, catalíticas y magnéticas. Estos nanomateriales tienen aplicaciones en diversos ámbitos, incluida la industria de la pintura. Las propiedades que poseen las nanopartículas (Nps) dependen de su morfología y composición, por lo que la síntesis de Nps metálicas y semiconductoras resulta esencial para diversas aplicaciones. Las nanopartículas de plata (NpsAg) y las de cobre (NpsCu) destacan por sus propiedades antimicrobianas y pueden incorporarse a las pinturas, lo que las hace ideales para entornos sensibles a la contaminación, como hospitales y cocinas industriales. Sin embargo, como las pinturas líquidas contienen disolventes nocivos para la salud, la mayoría opta por incorporar estas nanopartículas en pinturas en polvo (sin disolventes). Por ello, esta tesis se centró en explorar el potencial de las nanopartículas de plata y cobre como agentes antimicrobianos incorporados a resinas de poliéster utilizadas en recubrimientos en polvo, con el objetivo de mejorar su eficacia antimicrobiana y satisfacer así las necesidades de los sectores sensibles a la contaminación. El estudio se dividió en cuatro etapas: la primera consistió en la caracterización de las nanopartículas para conocer sus estructuras y características de tamaño; la segunda etapa se refirió a la producción de resinas de poliéster sin y con nanopartículas de cobre y plata; la tercera etapa tuvo como objetivo la producción de pinturas en polvo con las resinas producidas; y, por último, la cuarta etapa consistió en la realización de ensayos destructivos y microbiológicos en la pintura ya aplicada. En cuanto a la caracterización de las nanopartículas, fue posible identificar en la prueba SEM-EDS que las Norio NpsAg presentaban morfologías esféricas y triangulares, con dimensiones que oscilaban entre 39 y 96 nm, influenciadas por la presencia de clusters de plata con diferentes formas; la muestra de plata TNS presentaba una morfología tendente sólo a la esfericidad, con dimensiones de 80 nm. En cuanto a las muestras de cobre, todas presentaban morfologías tendentes a la esfericidad, pero con tamaños grandes (entre 170 y 185 nm). En el análisis de espectrofotometría UV-

Vis, tras 30 días de reposo en la estantería, las muestras de plata se mostraron estables con un pico de absorbancia a 400 nm, como es de esperar para el NpsAg, mientras que las muestras de NpsCu eran muy inestables, lo que puede comprobarse por la presencia de un cuerpo de fondo al final del análisis. En la prueba DLS, el NpsAg de Norio y TNS tenía un diámetro hidrodinámico medio de 128,64 nm. En cuanto al potencial zeta, se confirmaron los datos obtenidos en UV-Vis, que mostraban la estabilidad del NpsAg y la inestabilidad del NpsCu. El proceso de producción de las resinas de poliéster sin y con la incorporación de Nps se desarrolló de forma controlada, a excepción de la muestra con 1,5 % de NpsCu + monoetilenglicol (MEG) de TNS en la que fue necesario añadir 40 g más de ácido isoftálico para aumentar el índice de acidez, ya que éste se encontraba muy por debajo del especificado por el proceso. La caracterización de las resinas no mostró diferencias significativas entre los productos ensayados, a excepción de la resina con 1,5 % de NpsCu + MEG (TNS), que obtuvo resultados inferiores en comparación con las demás resinas. También se puede observar que las resinas con NpsCu obtuvieron un color más oscuro debido a la adición de cobre; esto a su vez no sería lo ideal ya que las resinas deben ser claras para que no influyan en el color final de la pintura en polvo producida. El análisis TGA no mostró variación entre las resinas de poliéster con y sin Nps, siendo el inicio de la degradación alrededor de 400 °C. En el ensayo DSC, la Tg de las resinas se situó en torno a 62 °C, con la excepción de las resinas con NpsCu + MEG (TNS) añadido, que obtuvieron una Tg de 56 °C. En el ensayo HPLC/GPC, el orden de magnitud de la masa molar de las resinas producidas no varió significativamente debido a la adición de las nanopartículas de plata y cobre. En los ensayos FTIR y Raman se observan las bandas características de una resina de poliéster, que son: estiramiento aromático del (C-H) a 3098 cm<sup>-1</sup>, estiramiento simétrico del (-CH<sub>2</sub>-) entre 2856-2942 cm<sup>-1</sup>, grupo alquino (O-H) a 2230-2360 cm<sup>-1</sup>, estiramiento del éster (C=O) a 1716 cm<sup>-1</sup>, estiramiento del anillo aromático (C=C-C) a 1379 cm<sup>-1</sup>, estiramiento de (O-C-C) a 1103 cm<sup>-1</sup>, estiramiento de (C-O-H) a 1097 cm<sup>-1</sup>, plegamiento en el plano aromático (C-H) a 996 y 873 cm<sup>-1</sup>, benceno ortosustituido a 742 cm<sup>-1</sup>. En cuanto a la producción y caracterización de los recubrimientos en polvo, todos se comportaron de forma similar en el ensayo de tamaño de partícula (D90 de 103,5 µm). En los ensayos destructivos de niebla salina neutra y humedad saturada, todas las muestras no mostraron corrosión ni formación de ampollas. En el ensayo de impacto, todas las muestras presentaron resistencias de 200 kgf.cm<sup>-2</sup>, a excepción de las pinturas con

NpsCu + MEG (TNS), que obtuvieron valores de impacto inferiores a 40 kgf.cm<sup>-2</sup>. En el ensayo de flexibilidad con mandril cónico, ninguna muestra presentó grietas, sólo las pinturas con NpsCu + MEG (TNS). En cuanto al ensayo de intemperismo artificial con rayos UV-A y UV-B, las pinturas obtuvieron bajas variaciones de color y brillo, mientras que la muestra con 1,5 % de NpsCu + MEG no obtuvo buenos resultados, ya que mostró una variación de color y brillo de casi el 90 %. Por último, en la prueba de resistencia microbiológica, las pinturas con 1,5 % de NpsAg de TNS y Norio tuvieron una eficacia de alrededor del 99,0 % frente a *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli*, *Aspergillus niger*, *Talaromyces pinophilus* y *Cladosporium cladosporoides*. Por otro lado, las muestras de NpsCu no mostraron buenos resultados, obteniendo valores de resistencia antimicrobiana de alrededor del 75,0 %, por debajo del requisito legal del 99,9 %. Además, sus prestaciones térmicas y mecánicas son inferiores a las de las pinturas con resinas de poliéster sin o con nanopartículas de plata. Por otro lado, las nanopartículas de plata incorporadas a la resina de poliéster, suministradas por Norio y TNS, muestran un rendimiento antimicrobiano superior en comparación con las resinas sin nanopartículas y con nanopartículas de cobre (en torno al 99,0 %). Las nanopartículas de plata obtenidas por síntesis química mantuvieron una morfología más uniforme y una eficacia antimicrobiana aceptable, mientras que las producidas por síntesis verde mostraron variación morfológica y menor eficacia.

**Palabras clave:** antimicrobiano; nanopartículas de plata; nanopartículas de cobre; resina de poliéster; pintura en polvo.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

|                                                                                                                                        |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 1 – Constituintes básicos das tintas líquidas.....                                                                              | 31 |
| Figura 2 – Esquema da reação de cura da tinta em pó do tipo poliéster puro.....                                                        | 34 |
| Figura 3 – Número de publicações acadêmicas e científicas relacionadas ao termo "Nanotecnologia" ao longo dos anos de 2000 a 2022..... | 38 |
| Figura 4 – Tipos de nanoestruturas de acordo com as características físico-químicas. ....                                              | 39 |
| Figura 5 – Diagrama generalizado dos tipos de nanopartículas e alguns exemplos. ....                                                   | 40 |
| Figura 6 – Diferentes materiais nanoestruturados, baseados nas suas dimensões. ....                                                    | 42 |
| Figura 7 – Representação esquemática da produção de nanomateriais.....                                                                 | 43 |
| Figura 8 – Fluxograma geral das etapas envolvidas no presente estudo.....                                                              | 49 |
| Figura 9 – Árvore de amostragem para produção das resinas poliésteres. ....                                                            | 55 |
| Figura 10 – Conjunto da destilação utilizando uma coluna de recheio. ....                                                              | 56 |
| Figura 11 - Fluxograma do processo produtivo da resina poliéster. ....                                                                 | 58 |
| Figura 12 – (a) Viscosidade de Gardner; (b) Escala Gardner.....                                                                        | 59 |
| Figura 13 – Cápsula tipo cachimbo. ....                                                                                                | 61 |
| Figura 14 – (a) Início do aquecimento; (b) Início do amolecimento da resina; (c) Ponto de amolecimento obtido.....                     | 62 |
| Figura 15 – (a) Amostra antes da fusão; (b) Amostra após a fusão. ....                                                                 | 63 |
| Figura 16 – Padrões colorimétricos.....                                                                                                | 63 |
| Figura 17 – Amostras após inoculação.....                                                                                              | 70 |
| Figura 18 – (a) Plaqueamento; (b) Incubação das placas. ....                                                                           | 71 |
| Figura 19 – Microscopia da amostra diluída de NpsAg da Nório: (a) 30.000X; (b) 50.000X; (c) 200.000X; (d) 500.000X. ....               | 79 |
| Figura 20 – Microscopia da amostra concentrada de NpsAg da Nório: (a) 50.000X; (b) 200.000X.....                                       | 80 |
| Figura 21 – Microscopias da amostra concentrada com NpsAg da TNS: (a) 50.000X; (b) 200.000X.....                                       | 81 |
| Figura 22 – Microscopias da amostra concentrada com NpsCu + MEG da TNS: (a) 20.000X; (b) 300.000X.....                                 | 81 |
| Figura 23 – Microscopias da amostra de NpsCu + PEG 400 concentradas da TNS: (a) 10.000X; (b) 15.000X.....                              | 82 |
| Figura 24 – Média da triplicata da amostra 1: 10 ppm (NpsAg – TNS). ....                                                               | 84 |
| Figura 25 – Média da triplicata da amostra 2: 285 ppm (NpsAg – Nório). ....                                                            | 84 |
| Figura 26 – Média da triplicata da amostra 3: 20 ppm (NpsCu + MEG – TNS). ....                                                         | 85 |
| Figura 27 – Média da triplicata da amostra 4: 20 ppm (NpsCu + PEG 400 – TNS). ....                                                     | 86 |
| Figura 28 – Distribuição do tamanho de partícula – Intensidade (NpsAg TNS 10 ppm). ....                                                | 87 |
| Figura 29 – Distribuição do tamanho de partícula – Intensidade (NpsAg Norio 10 ppm).....                                               | 87 |
| Figura 30 – Distribuição do potencial zeta da amostra de NpsAg TNS – 10 ppm.....                                                       | 88 |
| Figura 31 – Distribuição do potencial zeta da amostra de NpsAg Norio – 10 ppm. ....                                                    | 89 |
| Figura 32 – Distribuição do potencial zeta da amostra de NpsCu + MEG – 10 ppm. ....                                                    | 89 |
| Figura 33 – Corpo de fundo da amostra de NpsCu + MEG após 30 dias de repouso.....                                                      | 89 |
| Figura 34 – Distribuição do potencial zeta da amostra de NpsCu + PEG 400 – 10 ppm. ....                                                | 90 |
| Figura 35 – Corpo de fundo da amostra de NpsCu + PEG 400 após 30 dias de repouso. ...                                                  | 90 |
| Figura 36 – Distribuição do potencial zeta da amostra de NpsCu + MEG – 10 ppm. ....                                                    | 91 |
| Figura 37 – Distribuição do potencial zeta da amostra de NpsCu + PEG 400 – 10 ppm. ....                                                | 91 |
| Figura 38 - Condições do processo de produção das resinas até o início da destilação.....                                              | 92 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Figura 39 – Reação da 1ª fase ocorrendo, conforme aumento da temperatura. ....                                                                                                                                                                                                                                        | 93  |
| Figura 40 – Ponto de gota clara (etapa final da 1ª fase de reação). ....                                                                                                                                                                                                                                              | 94  |
| Figura 41 – Resultados do ensaio de cor de Gardner para as resinas: (1) Sem Nps; (6) 0,5 % NpsAg – Norio; (7) 1,5 % NpsAg – Norio; (8) 0,5 % NpsAg – TNS; (9) 1,5 % NpsAg – TNS; (10) 0,5 % NpsCu + MEG – TNS; (11) 1,5 % NpsCu + MEG – TNS; (12) 0,5 % NpsCu + PEG 400 – TNS; (13) 1,5 % NpsCu + PEG 400 – TNS. .... | 98  |
| Figura 42 – Espectros comparativos entre a resina sem Nps e as resinas com NpsAg. ....                                                                                                                                                                                                                                | 102 |
| Figura 43 – Espectros comparativos entre a resina sem Nps e as resinas com NpsCu. ....                                                                                                                                                                                                                                | 102 |
| Figura 44 – (a) Resina sem Nps com ampliação de 400x; (b) Resina com 1,5 % de NpsAg – TNS com ampliação de 400x; (c) Resina com 1,5 % de NpsCu + MEG – TNS com ampliação de 400x; (d) Resina com 1,5 % de NpsCu + PEG 400 – TNS com ampliação de 400x. ....                                                           | 103 |
| Figura 45 – Sobreposição entre os espectros de FTIR obtidos. ....                                                                                                                                                                                                                                                     | 104 |
| Figura 46 – Espectros de FTIR empilhados. ....                                                                                                                                                                                                                                                                        | 106 |
| Figura 47 – Imagem da superfície da amostra: (a) sem nanopartículas; (b) 1,5 % de NpsAg – Norio; (c) 1,5 % de NpsAg – TNS; (d) 1,5 % de NpsCu + MEG – TNS; (e) 1,5 % de NpsCu + PEG 400 – TNS. ....                                                                                                                   | 107 |
| Figura 48 – Eficiência microbiológica das tintas em pó com e sem nanopartículas. ....                                                                                                                                                                                                                                 | 109 |
| Figura 49 – Placas após ensaio de eficiência microbiológica. ....                                                                                                                                                                                                                                                     | 110 |
| Figura 50 – Tinta sem nanopartículas (a) antes do ensaio de névoa salina neutra; (b) após o teste e antes da delaminação; (c) após a delaminação. ....                                                                                                                                                                | 113 |
| Figura 51 – Tinta sem nanopartículas (a) antes do ensaio de umidade saturada; (b) após o ensaio de umidade saturada. ....                                                                                                                                                                                             | 115 |
| Figura 52 – Variação de cor ( $\Delta E$ ) das tintas em pó submetidas ao ensaio de intemperismo artificial com raios UV-A (340 nm). ....                                                                                                                                                                             | 115 |
| Figura 53 – Variação de brilho (UB) das tintas em pó submetidas ao ensaio de intemperismo artificial com raios UV-A (340 nm). ....                                                                                                                                                                                    | 116 |
| Figura 54 – Variação de cor ( $\Delta E$ ) das tintas em pó submetidas ao ensaio de intemperismo artificial com raios UV-B (313 nm). ....                                                                                                                                                                             | 117 |
| Figura 55 – Variação de brilho (UB) das tintas em pó submetidas ao ensaio de intemperismo artificial com raios UV-B (313 nm). ....                                                                                                                                                                                    | 118 |
| Figura 56 – Tinta com 1,5 % de NpsCu + MEG – TNS (a) antes do ensaio de UV-A; (b) após o ensaio de UV-A. ....                                                                                                                                                                                                         | 118 |
| Figura 57 – Tinta com 1,5 % de NpsCu + MEG – TNS após o ensaio de flexibilidade por mandril cônico. ....                                                                                                                                                                                                              | 120 |
| Figura 58 – Imagem ampliada da tinta com 1,5 % de NpsCu + MEG – TNS após o ensaio de flexibilidade por mandril cônico. ....                                                                                                                                                                                           | 120 |
| Figura 59 – Tinta com 1,5 % de NpsCu + MEG – TNS (a) após o ensaio de impacto reverso; (b) após o ensaio de impacto direto. ....                                                                                                                                                                                      | 122 |
| Figura 60 – Diagrama de Bode para as amostras com 0,5 % de NpsAg – TNS. ....                                                                                                                                                                                                                                          | 124 |
| Figura 61 – Diagrama de Nyquist para as amostras com 0,5 % de NpsAg – TNS. ....                                                                                                                                                                                                                                       | 125 |

## LISTA DE TABELAS

|                                                                                                                                 |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Tabela 1 – Características de controle das resinas poliésteres. ....                                                            | 58  |
| Tabela 2 – Parâmetros de análise Raman. ....                                                                                    | 66  |
| Tabela 3 – Dimensões dos corpos de prova. ....                                                                                  | 69  |
| Tabela 4 – Condições ideais para incubação das bactérias e fungos utilizados no ensaio... ..                                    | 71  |
| Tabela 5 – Condições de ensaio para névoa salina neutra. ....                                                                   | 73  |
| Tabela 6 – Condições de ensaio para umidade saturada. ....                                                                      | 74  |
| Tabela 7 – Condições dos ensaios de intemperismo artificial UV-A e UV-B.....                                                    | 75  |
| Tabela 8 - Resultados de EDS para as amostras de prata e cobre.....                                                             | 83  |
| Tabela 9 – Avaliações do índice de refração do destilado. ....                                                                  | 93  |
| Tabela 10 – Avaliações do índice de acidez e viscosidade de Gardner da 1ª fase. ....                                            | 95  |
| Tabela 11 – Avaliações do índice de acidez e viscosidade de Gardner da 2ª fase. ....                                            | 95  |
| Tabela 12 – Avaliações do índice de acidez e viscosidade de Gardner da 3ª fase (etapa de vácuo) das resinas. ....               | 96  |
| Tabela 13 – Avaliações do ponto de amolecimento, ponto de fusão e cor de Gardner das resinas produzidas (amostragem única)..... | 97  |
| Tabela 14 – Temperaturas de degradação das resinas durante ensaio de TGA. ....                                                  | 99  |
| Tabela 15 – Resultados de DSC para segundo aquecimento. ....                                                                    | 100 |
| Tabela 16 – Resultados de HPLC/GPC das resinas. ....                                                                            | 101 |
| Tabela 17 – Resultados de granulometria das tintas em pó. ....                                                                  | 108 |
| Tabela 18 – Resultados das amostras submetidas ao ensaio de névoa salina neutra por 1000 horas.....                             | 112 |
| Tabela 19 – Resultados das amostras submetidas ao ensaio de umidade saturada por 1000 horas.....                                | 114 |
| Tabela 20 – Resultados das amostras submetidas ao ensaio flexibilidade.....                                                     | 119 |
| Tabela 21 – Resultados das amostras submetidas ao ensaio impacto. ....                                                          | 121 |
| Tabela 22 – Identificação das amostras submetidas ao ensaio EIS.....                                                            | 123 |
| Tabela 23 – Resultados das amostras submetidas ao ensaio impacto. ....                                                          | 126 |

## LISTA DE QUADROS

|                                                                                |    |
|--------------------------------------------------------------------------------|----|
| Quadro 1 – Propriedades das tintas em pó em função das resinas utilizadas..... | 33 |
| Quadro 2 – Lista de aditivos utilizados nas tintas e suas funções. ....        | 36 |
| Quadro 3 – Propriedades físico-químicas das NpsAg e das NpsCu. ....            | 50 |
| Quadro 4 – Parâmetros para seleção do experimento de EIS. ....                 | 77 |

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

|          |                                                                                                                                                |
|----------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| ABRAFATI | - Associação Brasileira dos Fabricantes de Tintas                                                                                              |
| Abs.     | - Absorbância                                                                                                                                  |
| AFM      | - Microscopia de força atômica                                                                                                                 |
| AMPP     | - <i>The Association for Materials Protection and Performance</i><br>(Associação para Proteção e Desempenho de Materiais)                      |
| ASTM     | - <i>American Society for Testing and Materials</i> (Sociedade Americana de Testes e Materiais)                                                |
| ATCC     | - <i>American Type Culture Collection</i>                                                                                                      |
| ATR      | - Refletância Total Atenuada                                                                                                                   |
| COV's    | - Compostos Orgânicos Voláteis                                                                                                                 |
| DLS      | - Dispersão de luz dinâmica                                                                                                                    |
| DSC      | - Calorimetria exploratória diferencial                                                                                                        |
| EDS      | - Espectroscopia por energia dispersiva                                                                                                        |
| EIS      | - Espectroscopia de impedância eletroquímica                                                                                                   |
| ELS      | - Espalhamento de luz eletroforético                                                                                                           |
| FISPQ    | - Ficha de Informação de Segurança para Produtos Químicos                                                                                      |
| FTIR     | - Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier                                                                                  |
| FEG      | - Feixe principal de elétrons                                                                                                                  |
| HPLC/GPC | - Cromatografia líquida de alta eficiência com permeação em gel                                                                                |
| MET      | - Microscopia eletrônica de transmissão                                                                                                        |
| MEV      | - Microscopia eletrônica de varredura                                                                                                          |
| NIOSH    | - <i>The National Institute for Occupational Safety and Health</i><br>(Instituto Nacional de Segurança e Saúde Ocupacional dos Estados Unidos) |
| Nms      | - Nanomateriais                                                                                                                                |
| Nps      | - Nanopartículas                                                                                                                               |
| NpsAg    | - Nanopartículas de prata                                                                                                                      |
| NpsCu    | - Nanopartículas de cobre                                                                                                                      |
| OMS      | - Organização Mundial da Saúde                                                                                                                 |
| PDI      | - Índice de polidispersividade                                                                                                                 |
| pH       | - Potencial hidrogeniônico                                                                                                                     |

|        |                                                  |
|--------|--------------------------------------------------|
| PIB    | - Produto Interno Bruto                          |
| PVP    | - Polivinilpirrolidona                           |
| ROS    | - Espécies reativas de oxigênio                  |
| SI     | - Sistema Internacional de Unidades              |
| Tg     | - Transição vítrea                               |
| TGA    | - Análise termogravimétrica                      |
| TGIC   | - Triglicidil-isocianurato                       |
| UFC    | - Unidade Formadora de Colônia                   |
| UV-Vis | - Espectroscopia de absorção na região do UV-vis |

## LISTA DE SÍMBOLOS

|                                |                                                                       |
|--------------------------------|-----------------------------------------------------------------------|
| a                              | Fator exponencial (empregado na modelagem de capacitores imperfeitos) |
| Ag                             | Prata                                                                 |
| Al                             | Alumínio                                                              |
| Au                             | Ouro                                                                  |
| C                              | Capacitância                                                          |
| C <sub>dl</sub>                | Capacitância da camada dupla                                          |
| C <sub>rev</sub>               | Capacitância do revestimento                                          |
| Cd                             | Cádmio                                                                |
| CHDM 90                        | 1,4-ciclohexanodimetanol                                              |
| Co                             | Cobalto                                                               |
| Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Óxido de cromo                                                        |
| Cu                             | Cobre                                                                 |
| DMF                            | Dimetilformamida                                                      |
| E <sub>oc</sub>                | Potencial de circuito aberto                                          |
| F <sub>c</sub>                 | Fator de correção da solução de KOH 0,1 N                             |
| Fe                             | Ferro                                                                 |
| MBTO                           | Ácido Butil Estanoico                                                 |
| MEG                            | Monoetilenoglicol                                                     |
| M <sub>n</sub>                 | Média numérica de peso molecular                                      |
| M <sub>w</sub>                 | Peso molecular médio                                                  |
| M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub> | Polidispersividade                                                    |
| M <sub>z</sub>                 | Peso molecular médio z                                                |
| N                              | Normalidade da solução                                                |
| nm                             | Nanômetro                                                             |
| NMP                            | N-metil-pirrolidona                                                   |
| NPG                            | Neopentilglicol                                                       |
| Ω                              | Ohm                                                                   |
| Pa                             | Peso da amostra (g)                                                   |
| PEG 400                        | Polietilenoglicol 400                                                 |
| R                              | Resistência                                                           |

|            |                                                  |
|------------|--------------------------------------------------|
| $R_{pol}$  | Resistência à transferência de carga             |
| $R_{poro}$ | Resistência do poro                              |
| $R_u$      | Resistência da solução                           |
| s          | Segundo                                          |
| $T_s$      | Teor de sólidos da resina                        |
| TEP        | Brometo trifenil-etil-fosfônio                   |
| THF        | Tetrahidrofurano                                 |
| TINUVIN    | Sebacato de bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidilo) |
| TMP        | Trimetilolpropano                                |
| TNPP       | Tris-nonilfenilfosfito                           |
| $V_g$      | Volume gasto em mL da solução de KOH 0,1 N       |
| V          | Volts                                            |
| W          | Elemento de fase de Warburg                      |
| Y          | Elemento de fase                                 |
| Z          | Impedância                                       |
| $Z'$       | Impedância real                                  |
| $-Z'$      | Impedância imaginária                            |
| $\zeta$    | Zeta                                             |
| Zn         | Zinco                                            |

## SUMÁRIO

|          |                                                                                  |    |
|----------|----------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>1</b> | <b>INTRODUÇÃO</b>                                                                | 26 |
| <b>2</b> | <b>OBJETIVOS</b>                                                                 | 29 |
| 2.1      | Objetivo geral                                                                   | 29 |
| 2.2      | Objetivos específicos                                                            | 29 |
| <b>3</b> | <b>REVISÃO DE LITERATURA</b>                                                     | 30 |
| 3.1      | Tintas                                                                           | 30 |
| 3.1.1    | Desenvolvimento e uso de tintas em pó com propriedades antimicrobianas           | 32 |
| 3.1.2    | Resinas                                                                          | 33 |
| 3.1.2.1  | Resina Poliéster                                                                 | 34 |
| 3.1.3    | Pigmentos                                                                        | 34 |
| 3.1.4    | Cargas                                                                           | 35 |
| 3.1.5    | Aditivos                                                                         | 36 |
| 3.2      | Nanotecnologia                                                                   | 37 |
| 3.2.1    | Nanomateriais                                                                    | 39 |
| 3.2.1.1  | Nanomateriais zero-dimensionais (0D)                                             | 41 |
| 3.2.1.2  | Nanomateriais unidimensionais (1D)                                               | 41 |
| 3.2.1.3  | Nanomateriais bidimensionais (2D)                                                | 41 |
| 3.2.1.4  | Nanomateriais tridimensionais (3D)                                               | 42 |
| 3.2.1.5  | Nanopartículas de prata (NpsAg)                                                  | 44 |
| 3.2.1.6  | Nanopartículas de cobre (NpsCu)                                                  | 44 |
| 3.3      | Corrosão                                                                         | 45 |
| 3.4      | Aspectos ambientais e de saúde                                                   | 46 |
| 3.5      | Mercado nacional e global de tintas em pó                                        | 47 |
| <b>4</b> | <b>METODOLOGIA</b>                                                               | 49 |
| 4.1      | Nanopartículas de prata e de cobre                                               | 50 |
| 4.2      | Caracterização das NpsAg e NpsCu                                                 | 51 |
| 4.2.1    | Preparação das amostras de prata e cobre                                         | 51 |
| 4.2.2    | Análise de espectrofotometria de UV-vis (UV-vis)                                 | 51 |
| 4.2.3    | Análise de dispersão de luz dinâmica (DLS)                                       | 52 |
| 4.2.4    | Análise de espalhamento de luz eletroforético (ELS) – Potencial zeta ( $\zeta$ ) | 52 |
| 4.3      | Preparação da resina poliéster sem e com NpsAg e NpsCu                           | 54 |
| 4.3.1    | Análise de índice de refração                                                    | 58 |
| 4.3.2    | Determinação da viscosidade de Gardner                                           | 59 |
| 4.3.3    | Determinação do índice de acidez                                                 | 60 |

|          |                                                                                                            |           |
|----------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 4.3.4    | Ensaio de ponto de amolecimento .....                                                                      | 60        |
| 4.3.5    | Ensaio de ponto de fusão .....                                                                             | 62        |
| 4.3.6    | Determinação de cor Gardner .....                                                                          | 63        |
| 4.4      | Caracterização das resinas com e sem NpsAg e NpsCu .....                                                   | 64        |
| 4.4.1    | Análise termogravimétrica (TGA).....                                                                       | 64        |
| 4.4.2    | Calorimetria diferencial de varredura (DSC) .....                                                          | 65        |
| 4.4.3    | Cromatografia líquida de alta eficiência com permeação em gel (HPLC/GPC).....                              | 65        |
| 4.4.4    | Espectroscopia Raman .....                                                                                 | 65        |
| 4.4.5    | Microscopia eletrônica de varredura (MEV) com espectroscopia de raios-x por energia dispersiva (EDS) ..... | 66        |
| 4.4.6    | Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....                                    | 66        |
| 4.4.7    | Microscopia de força atômica (AFM).....                                                                    | 67        |
| 4.5      | Produção da tinta em pó com e sem NpsAg e NpsCu .....                                                      | 67        |
| 4.6      | Ensaio de granulometria.....                                                                               | 69        |
| 4.7      | Ensaio de resistência microbiológica .....                                                                 | 70        |
| 4.8      | Ensaio destrutivos nas tintas aplicadas .....                                                              | 72        |
| 4.8.1    | Preparo das amostras para ensaios destrutivos .....                                                        | 72        |
| 4.8.2    | Ensaio de névoa salina neutra .....                                                                        | 73        |
| 4.8.3    | Ensaio de umidade saturada.....                                                                            | 74        |
| 4.8.4    | Ensaio de resistência ao intemperismo artificial (UV-A e UV-B) .....                                       | 74        |
| 4.8.6    | Ensaio de impacto.....                                                                                     | 76        |
| 4.8.7    | Ensaio de impedância eletroquímica (EIS) .....                                                             | 76        |
| 4.8.8    | Teste de <i>Ageing</i> .....                                                                               | 78        |
| <b>5</b> | <b>RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>                                                                       | <b>79</b> |
| 5.1      | Resultados do ensaio de MEV-EDS.....                                                                       | 79        |
| 5.2      | Análise de espectrofotometria de UV-Vis (UV-Vis).....                                                      | 83        |
| 5.3      | Análise de dispersão de luz dinâmica (DLS).....                                                            | 86        |
| 5.4      | Análise de espalhamento de luz eletroforético (ELS) – Potencial zeta ( $\zeta$ ).....                      | 88        |
| 5.5      | Preparação da resina poliéster sem e com NpsAg e NpsCu .....                                               | 91        |
| 5.6      | TGA.....                                                                                                   | 98        |
| 5.7      | DSC .....                                                                                                  | 99        |
| 5.8      | HPLC/GPC .....                                                                                             | 100       |
| 5.9      | Raman .....                                                                                                | 101       |
| 5.10     | MEV-EDS.....                                                                                               | 103       |
| 5.11     | Resultados do ensaio de FTIR .....                                                                         | 104       |
| 5.12     | Resultados do ensaio de AFM .....                                                                          | 106       |

|          |                                                                                                                         |            |
|----------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 5.13     | Granulometria.....                                                                                                      | 108        |
| 5.14     | Resultados do ensaio de eficiência microbiológica.....                                                                  | 109        |
| 5.15     | Névoa salina neutra .....                                                                                               | 111        |
| 5.16     | Umidade saturada .....                                                                                                  | 113        |
| 5.17     | Intemperismo artificial com raios UV-A e UV-B .....                                                                     | 115        |
| 5.18     | Flexibilidade em mandril cônico .....                                                                                   | 119        |
| 5.19     | Impacto direto e reverso .....                                                                                          | 121        |
| 5.20     | Impedância eletroquímica .....                                                                                          | 123        |
| 5.21     | Resultados do teste de <i>ageing</i> .....                                                                              | 125        |
| <b>6</b> | <b>CONCLUSÃO .....</b>                                                                                                  | <b>127</b> |
|          | <b>REFERÊNCIAS .....</b>                                                                                                | <b>130</b> |
|          | <b>APÊNDICE A – RAZÕES DE DILUIÇÃO PARA ENSAIOS DE UV-VIS, DLS E ELS.....</b>                                           | <b>147</b> |
|          | <b>APÊNDICE B – GRÁFICOS DE MEDIÇÕES INDIVIDUAIS DE CAMADA .....</b>                                                    | <b>148</b> |
|          | <b>APÊNDICE C – CURVAS TG DAS AMOSTRAS DE RESINA POLIÉSTER .....</b>                                                    | <b>151</b> |
|          | <b>APÊNDICE D – CURVAS DE DSC DAS AMOSTRAS DE RESINA POLIÉSTER.....</b>                                                 | <b>153</b> |
|          | <b>APÊNDICE E – CROMATOGRAMAS E CÁLCULOS DE GPC DAS RESINAS SEM E COM<br/>NANOPARTÍCULAS .....</b>                      | <b>158</b> |
|          | <b>APÊNDICE F – EFICIÊNCIA MICROBIOLÓGICA DAS TINTAS COM E SEM<br/>NANOPARTÍCULAS DE PRATA E COBRE.....</b>             | <b>163</b> |
|          | <b>ANEXO A – ESCALA DE VISCOSIDADE GARDNER .....</b>                                                                    | <b>165</b> |
|          | <b>ANEXO B – ESCALA GARDNER DE CORES.....</b>                                                                           | <b>166</b> |
|          | <b>ANEXO C – SIGLAS, DEFINIÇÕES E PARÂMETROS DO ENSAIO DE IMPEDÂNCIA<br/>ELETROQUÍMICA .....</b>                        | <b>167</b> |
|          | <b>ANEXO D – COMPARAÇÃO DA VELOCIDADE DE SUBIDA DA BOLHA DE AR NA<br/>AMOSTRA (AM) ENTRE OS PADRÕES “W” E “X” .....</b> | <b>171</b> |
|          | <b>ANEXO E – PARÂMETROS DE ENSAIOS CORROSIVOS .....</b>                                                                 | <b>172</b> |
|          | <b>ANEXO F – PARÂMETROS DE ENSAIOS DE DEGRADAÇÃO DE COR E BRILHO .....</b>                                              | <b>173</b> |

## 1 INTRODUÇÃO

A tinta pode ser definida como um produto que possui em sua composição um ou mais pigmentos dispersos e outros compostos, como por exemplo, resinas, aditivos e solventes, que ao ser submetida ao processo de cura, adere ao substrato formando um filme que possui a função de proteger e embelezar as superfícies (FAZENDA; DINIZ, 2005). Em 202, o Brasil produziu um volume de 1,715 bilhão de litros de tinta, o que representa um crescimento no setor (em volume) de 5,7 % frente ao ano de 2020 (que produziu 1,623 bilhão de litros), colocando o Brasil como um dos cinco maiores mercados de tintas no mundo (ABRAFATI, 2022).

Os nanomateriais (Nms) estão integrados em todos os ramos da ciência e da engenharia e, por isso, é de suma importância o estudo destes como alternativa para melhorar a eficiência dos produtos (CUCURACHI; ROCHA, 2018; SEMENZIN et al., 2019). Além disso, os Nms possuem diversas aplicações em diversos campos de atuação, como por exemplo, na indústria de tintas, fornecendo características únicas, tais como propriedades antibacterianas, fungicidas, catalíticas e magnéticas. Para obtenção e desenvolvimento de novas tecnologias, a síntese de nanopartículas (Nps) metálicas (principalmente os metais nobres) e Nps semicondutoras, desempenham um papel importante nas suas potenciais aplicações (KIM; SONG, 2010).

As propriedades únicas das Nps que elevam o desempenho dos materiais ou agregam funcionalidades nestes, aumentaram o interesse do mercado a partir dos anos 2000, visto que, elas representam um rico recurso para os processos químicos, empregado tanto na indústria quanto na academia (BORDIGA et al., 2013; SENANAYAKE; STACCHIOLA; RODRIGUEZ, 2013). Diferentes rotas químicas, físicas e biológicas vêm sendo desenvolvidas por engenheiros e cientistas para aplicações específicas das Nps, pois estas possuem propriedades químicas e físicas únicas, mas que dependem da morfologia que apresentam (NOGUEIRA et al., 2016). O rápido desenvolvimento da metodologia sintética facilitou o estudo desses sistemas, permitindo a preparação de Nps com composições, formas, tamanhos e estruturas ajustáveis, isoladas ou apoiadas em outros materiais (ASTRUC, 2020; SCHLÖGL; HAMID, 2004).

Como mencionado anteriormente, estudos mostraram que algumas Nps específicas apresentam propriedades antibacterianas e fungicidas, como por exemplo, as nanopartículas de prata e cobre (NpsAg e NpsCu). Estas, por sua vez,

podem ser utilizadas em tintas para conferirem tais características ao produto final que, por consequência, pode ser aplicado em locais que necessitem um cuidado maior com respeito a contaminações, como por exemplo, hospitais, consultórios e cozinhas industriais (FRESTA et al., 1995; HAMOUDA et al., 1999).

Devido ao desenvolvimento ao longo dos anos de cepas resistentes, algumas bactérias e fungos aumentaram a sua resistência aos bactericidas e fungicidas convencionais, respectivamente (SONDI; SALOPEK-SONDI, 2004). Em 2017, uma lista disponibilizada pela Organização Mundial da Saúde (OMS) apresentou os 12 micróbios mais perigosos para a saúde humana e apontou que o maior risco de contaminação está presente em ambientes hospitalares (MORAES, 2017). Em complemento, um estudo em superfícies de ambiente hospitalar realizado por Oliveira e Damasceno (2010), mostrou que os micróbios *Acinetobacter baumannii*, *Pseudomonas aeruginosa* e principalmente *Staphylococcus aureus*, estavam presentes em maçanetas, cadeiras, assentos sanitários e mesas dos hospitais analisados. Esse estudo confirma o que foi dito por Kayabas et al. (2008), onde eles afirmam que a presença de bactérias é comum em superfícies inanimadas e equipamentos.

Portanto, a formulação de novas tintas com agentes antibacterianos e antifúngicos, seguros e econômicos, e que são extremamente tóxicos para as bactérias e fungos, são de grande interesse industrial. Assim, a preparação, caracterização, modificação de superfície e funcionalização das Nps abre a possibilidade de formular novas tintas com desempenhos superiores e funcionalidades adicionais às existentes (SONDI; SALOPEK-SONDI, 2004).

O conhecimento de que os íons de prata e os compostos à base de prata são altamente tóxicos para os micróbios, apresentando forte efeito biocida em mais de 16 espécies de bactérias, incluindo a *Escherichia coli* (ótimo indicador de esterilização em ambientes), já está bem disseminado (SLAWSON et al., 1992; SPADARO et al., 1974; ZHAO; STEVENS, 1998). Entretanto, essas Nps possuem um valor agregado que acaba encarecendo o produto final onde elas seriam utilizadas, proporcionando assim, a atratividade do mercado para Nms preparados a partir de metais mais abundantes na natureza e de menor custo (ZAERA, 2013).

Neste contexto, as nanopartículas de cobre (NpsCu) são uma opção, visto que o cobre (Cu) é abundante na natureza e possui baixo custo, além de apresentar várias maneiras práticas e diretas para a produção de Nms à base dele (AHMED; ELVATI;

VIOLI, 2015; EVANO; BLANCHARD; TOUMI, 2008; HUANG et al., 2015). Porém, mesmo que o Cu a granel seja utilizado em grande escala nos mais diversos segmentos da indústria, o uso das NpsCu ainda é restrito devido à instabilidade inerente do Cu na escala nanométrica sob condições atmosféricas, tornando-o propenso à oxidação. Em função dessa instabilidade, novos métodos e materiais de suporte que aumentam a estabilidade das NpsCu, alterando a sua sensibilidade ao oxigênio, água e outros produtos químicos, estão sendo desenvolvidos, como alternativas à base de Cu, com estruturas mais complexas (GAWANDE et al., 2016).

Sendo assim, o intuito desta dissertação é realizar uma análise comparativa do desempenho entre as NpsAg e as NpsCu como agentes antibacterianos e antifúngicos em tintas em pó a base de resinas de poliéster, visando desenvolver um produto eficiente e aplicável ao mercado.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo geral

Desenvolver uma tinta em pó a base de resina de poliéster com propriedades antibacterianas e fungicidas avaliando o desempenho do produto mediante a incorporação de nanopartículas de prata e cobre (NpsAg e NpsCu).

### 2.2 Objetivos específicos

- Caracterizar as nanopartículas de prata e cobre, comercialmente disponíveis no mercado;
- Produzir e caracterizar as resinas poliésteres sem e com nanopartículas de prata e de cobre separadamente em concentrações de 0,5 e 1,5 % em massa, visando a obtenção de uma condição ideal de inibição e/ou inativação de bactérias e fungos;
- Avaliar a superfície e a dispersão das nanopartículas, incorporadas em concentrações de 0,5 e 1,5 %, nas resinas poliésteres;
- Identificar a estrutura química das resinas produzidas para identificação de possíveis interferências reacionais causadas pela incorporação das nanopartículas de prata e cobre;
- Analisar a massa molar das resinas produzidas;
- Produzir as tintas em pó à base da resina poliéster com concentrações de 0,5 e 1,5 % das nanopartículas e aplicá-las em chapas de aço carbono;
- Realizar ensaios de corrosão e proteção superficial para analisar a proteção anticorrosiva fornecida pela tinta e a perda de cor e brilho das amostras. Analisar o desempenho mecânico da tinta;
- Validar a eficiência das atividades antibacteriana e antifúngica da tinta em pó com diferentes concentrações de nanopartículas de prata e cobre, empregando como micro-organismos testes as bactérias *Escherichia coli* (Gram-negativa) e *Staphylococcus aureus* (Gram-positiva) de acordo com a norma JIS Z 2801 (bactérias) e os fungos *Aspergillus oryzae*, *Cladosporium cladosporoides* e *Talaromyces pinophilus* de acordo com a norma ABNT NBR 14941 (fungos).

### 3 REVISÃO DE LITERATURA

A área da nanotecnologia vem sendo estudada e debatida por muitos pesquisadores dedicados a desenvolver e utilizar novas técnicas e tecnologias devido às propriedades únicas que os materiais nesta escala de tamanho apresentam e afetam o comportamento físico, químico e biológico dos produtos onde são aplicados (CAMPOS, 2019; NIOSH, 2020).

#### 3.1 Tintas

Existem diversas maneiras de classificar as tintas. Uma delas, descrita por Santana (2017), diz que as tintas líquidas, de acordo com o solvente utilizado, podem ser classificadas como tinta à base de água ou à base de solvente. Nas tintas com água, não existe a emissão de poluentes tóxicos. Entretanto, a sua secagem leva mais tempo quando comparada com as tintas com solventes. Já as tintas com utilização de solventes orgânicos são consideradas combustíveis e explosivas, sendo necessário um cuidado maior.

Basicamente, as tintas são formadas por três componentes, as resinas, os solventes e os pigmentos. Além disso, tem-se os componentes complementares, que são os aditivos que conferem características específicas à tinta como, por exemplo, ação de autolimpeza, secante e espessante (FREITAS, 2020; KEMPARTS, 2018). A presença de NpsAg e NpsCu em tintas, por exemplo, pode reforçar a cor e o brilho, além de conferirem propriedades antibacterianas e antifúngicas à tinta (GONÇALVES; MARGARIDO, 2012). A Figura 1 ilustra de forma simples os constituintes básicos de uma tinta líquida.

Alguns autores definem ainda que a composição básica de uma tinta líquida é formada por veículos e pigmentos, onde os veículos são divididos em fixos e voláteis (FRAGATA, 2002; GNECCO, 1984).

Figura 1 – Constituintes básicos das tintas líquidas.



Fonte: Adaptado de Linhares (2020).

Existem também as tintas em pó, onde em sua composição não é utilizado nenhum tipo de solvente, sendo assim, não agredem o meio ambiente e a saúde humana devido à liberação de COV's (compostos orgânicos voláteis) que são comuns nas tintas à base de solvente. A composição da tinta em pó é muito similar à tinta líquida, com exceção do solvente, que confere fluidez (MISSIAGGIA, 2018; WAKIM, 2017).

Em virtude de apresentar baixo custo, facilidade de aplicação e ser livre de solvente, o mercado de tintas em pó vem tornando-se a principal alternativa nas indústrias como substituição à tinta líquida, visto as regulamentações ambientais rigorosas existentes (BARLETTA et al., 2007; MISSIAGGIA et al., 2018). Nesta tecnologia, obtém-se um rendimento médio de 98 %, onde utiliza-se a tinta não aderida ao substrato novamente por meio de sistemas de recuperação de pó (KOSLOWSKI et al., 2017). Além disso, é possível economizar energia no processo de cura, uma vez que o ar contido na estufa pode ser continuamente circulado com uma baixa compensação de ar (BARMUTA; CYWIŃSKI, 2001; YE; DOMNICK, 2003).

Na indústria de tintas, especialmente a destinada para revestimentos, utilizam-se várias matérias-primas para gerar diversos produtos com características diferenciadas. A escolha dessas matérias-primas deve-se à fatores como: método de aplicação, superfície de aplicação e desempenho desejado (COELHO et al., 2006; DU et al., 2016).

### 3.1.1 Desenvolvimento e uso de tintas em pó com propriedades antimicrobianas

As tintas em pó têm sido amplamente utilizadas como revestimentos industriais devido às suas características de resistência e durabilidade. Recentemente, um novo desenvolvimento tem despertado interesse no campo das tintas em pó: a incorporação de propriedades antimicrobianas, especialmente em formulações à base de resina poliéster, visto que, esse tipo de resina já possui um alto desempenho no que tange à degradação de cor e brilho (ASSUNÇÃO, 2018; DU *et al.*, 2016). Essa inovação promete combater o crescimento de microrganismos negativos em superfícies pintadas, trazendo benefícios influentes para diversos setores, como saúde, alimentar e industrial (PINTO *et al.*, 2022; RAMANATHAN; BANGAR; RAMANATHAN, 2022).

Um estudo realizado por Liu *et al.* (2016) exploraram a incorporação de agentes antimicrobianos em tintas em pó à base de resina poliéster para aplicações em revestimentos de ambientes fechados. Os pesquisadores destacaram a importância de combater a infecção de microrganismos em ambientes fechados, como hospitais e escritórios, e obtiveram resultados promissores na redução da contagem bacteriana com o uso dessas tintas.

Outros estudos realizados por Wu *et al.* (2019) e Tripathi *et al.* (2022) focaram na adição de nanopartículas de prata em tintas em pó à base de resina poliéster e epóxi, respectivamente, para revestimentos de equipamentos de processamento de alimentos. Os resultados causam uma redução significativa da atividade bacteriana, evidenciando o potencial desses revestimentos na indústria alimentícia, onde a higiene é fundamental.

Além disso, Chen *et al.* (2021) exploraram a adição de nanopartículas de cobre em tintas em pó à base de resina poliéster e avaliaram tanto as propriedades antimicrobianas quanto as propriedades mecânicas desses revestimentos. Os resultados apreciaram uma melhoria na resistência ao crescimento de bactérias e fungos, sem comprometer a qualidade e a durabilidade dos revestimentos.

Em ambientes de saúde, como hospitais e clínicas, esses revestimentos podem contribuir para a redução da internação hospitalar e manter um ambiente mais seguro para pacientes e profissionais de saúde (SERRANO, FERNANDES, ROMÃO, 2018). Na indústria alimentícia, o uso dessas tintas em equipamentos de processamento e armazenamento de alimentos pode ajudar a prevenir a contaminação microbiológica, garantindo a qualidade e a segurança dos produtos (BANGAR; RAMANATHAN;

RAMANATHAN, 2022; PEREIRA *et al.*, 2022). Além disso, esses revestimentos podem encontrar aplicação em áreas como ambientes industriais, laboratórios, escolas, entre outros, onde a higiene e a proteção antimicrobiana são essenciais (ZHAO *et al.*, 2021; ZHANG *et al.*, 2021; RODRIGUES; FREITAS; GIL, 2020).

### 3.1.2 Resinas

Os polímeros são macromoléculas formadas pela repetição de uma grande quantidade de unidades químicas iguais. Esses polímeros podem ser classificados em homopolímeros (provenientes de uma única unidade repetitiva monomérica) ou copolímeros (quando são formados por duas ou mais unidades repetitivas monoméricas diferentes) (DE PAOLI, 2009). Posto isto, a resina é tida como material polimérico, assim como os termorrígidos, os termoplásticos e as borrachas (BATISTA, 2004).

As resinas utilizadas na produção de tintas em pó devem apresentar uma temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) muito acima da temperatura ambiente para que as tintas não compactem durante o armazenamento, mantendo suas características ideais até a sua utilização (WAKIM, 2017). No Quadro 1, apresenta-se um comparativo entre as propriedades das resinas mais utilizadas na fabricação de tintas em pó, servindo como guia para realizar a melhor escolha para aplicação final da tinta. Além disso, vale salientar que as tintas em pó, em sua maioria, possuem a denominação comercial da resina utilizada em seu processo produtivo (FERNÁNDEZ-ÁLVAREZ; VELASCO; BAUTISTA, 2020; PILCH-PITERA *et al.*, 2019).

Quadro 1 – Propriedades das tintas em pó em função das resinas utilizadas.

| Métodos utilizados                    | Epóxi | Poliéster | Vinil | Acrílico | Poliuretano | Polietileno |
|---------------------------------------|-------|-----------|-------|----------|-------------|-------------|
| Durabilidade exterior                 | R     | E         | E     | E        | E           | R           |
| Resistência à corrosão (névoa salina) | E     | MB        | E     | MB       | B           | B           |
| Impacto                               | B     | B         | -     | -        | -           | R           |
| Flexibilidade                         | R     | R         | E     | R        | E           | E           |
| Resistência dielétrica                | E     | E         | MB    | B        | B           | E           |

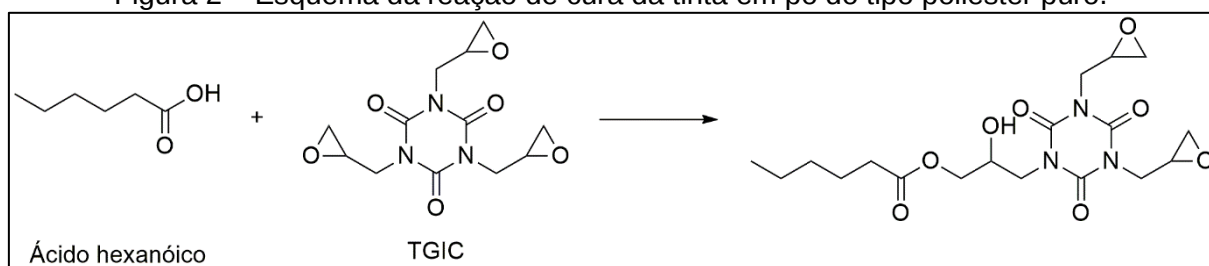
E – Excelente / MB – Muito bom / B – Bom / R – Ruim

Fonte: Lange (2004).

### 3.1.2.1 Resina Poliéster

A resina poliéster apresenta o grupo éster em sua estrutura química e é obtida por meio da reação entre poliácidos e poliálcoois (FLETCHER, 2022). Além disso, pode ser classificada conforme a sua reticulação, podendo ser do tipo poliéster pura, híbrida ou poliuretânica (MISSIAGGIA, 2018). Dependendo de qual componente estiver em excesso molar, o poliéster pode ser terminado com grupos carboxil ou hidroxil (LANGE, 2004). Na Figura 2, apresenta-se o poliéster puro mais utilizado nos revestimentos, reagindo com o agente de cura triglicidil-isocianurato (TGIC).

Figura 2 – Esquema da reação de cura da tinta em pó do tipo poliéster puro.



Fonte: Adaptado de Piazza et al., (2012).

De maneira geral, todas as reações para preparação de ésteres podem ser utilizadas para a produção de resinas poliésteres, o que vai determinar a sua utilização industrial são razões técnicas e de custo. Tintas em pó à base de resina poliéster são preparadas a partir de polímeros lineares de alta massa molar. Existem dois métodos de preparo, sendo eles, esterificação e transesterificação (LANGE, 2004). As tintas com presença de resina poliéster apresentam resistência aos raios UV, boa flexibilidade, proteção contra corrosão e boa resistência química (FLETCHER, 2022).

### 3.1.3 Pigmentos

Os pigmentos podem ser definidos como materiais particulados sólidos, insolúveis no substrato no qual estão incorporados e que não são afetados física e quimicamente pelo meio em que estão dispersos. Assim, os pigmentos não se dissolvem durante a aplicação e, portanto, ficam depositados na superfície do revestimento (OYARZÚN, 2015). Diante disso, independentemente de onde os pigmentos forem aplicados, eles manterão as suas estruturas cristalinas (HERBST et

al., 2004). Estabilidade e durabilidade são propriedades presentes nos pigmentos, que expandem a vida útil do produto final (SARKODIE et al., 2019).

A classificação desses materiais pode ser feita de vários modos: com base na origem, cor, constituição química, método de preparo ou uso. Porém, a classificação mais geral divide os pigmentos em dois grandes grupos: pigmentos orgânicos e inorgânicos, podendo ser naturais ou sintéticos (BONDIOLI; MANFREDINI; OLIVEIRA, 1998; SARKODIE et al., 2019).

Para o estudo dos pigmentos, utiliza-se a colorimetria para expressar as cores destes, onde são obtidos três parâmetros de caracterização da cor: tonalidade, luminosidade e saturação (MELCHIADES; BOSCHI, 1999). A tonalidade caracteriza-se como o comprimento de onda predominante. A luminosidade descreve a quantidade de luz refletida ou absorvida por um objeto. E a saturação descreve a pureza do tom (cor), de acordo com as proporções ocupados por cada comprimento de onda na radiação eletromagnética (CASQUEIRA; SANTOS, 2008).

#### 3.1.4 Cargas

As cargas podem ser encontradas em formas granulares ou em pó. São praticamente insolúveis, como os pigmentos, e são utilizados como constituinte da tinta para baratear o custo final do produto, além de melhorar a cobertura e resistência às intempéries naturais (COELHO et al., 2006; MAFRA, 2019). Além disso, as cargas servem para dar corpo (enchimento) às tintas em pó, aumentando assim a sua durabilidade, melhorando suas propriedades impermeáveis e sua elasticidade (BEETSMA, 2021; LOPES, 2009).

Devido à grande quantidade de cargas minerais, costuma-se dividi-las em categorias, sendo elas: carbonatos, silicatos, sulfatos, óxidos e cargas orgânicas. Além disso, as cargas podem ser classificadas em sintéticas e/ou naturais. As cargas naturais geralmente são produzidas por meio de um processo físico/mecânico de minerais naturais. Já as cargas sintéticas, possuem uma produção mais complexa e específica, com a maioria dos processos sendo baseados em reações químicas de precipitação (GYSAU, 2017).

### 3.1.5 Aditivos

Os aditivos permitem diversificar as aplicações de uma mesma tinta, visto que, podem conferir diferentes características e qualidades a um mesmo tipo de material, agregando assim, valor ao produto. Eles podem ser líquidos, sólidos, orgânicos ou inorgânicos e podem ser obtidos de fontes naturais, sintéticas ou minerais (RABELLO; DE PAOLI, 2013).

De acordo com Rabello e De Paoli (2013), os aditivos podem ser classificados em classes gerais, como: aditivos protetores, aditivos de processamento e aditivos modificadores. Os protetores são aqueles que atuam no controle da durabilidade da tinta, seja pela ação das intempéries ou pela ação de agentes externos. Os aditivos de processamento auxiliam na reação da tinta, acelerando o processo, alterando propriedades reológicas ou controlando propriedades específicas de processamento. Já os aditivos modificadores, como o próprio nome sugere, produzem uma alteração controlada de certas propriedades visando uma aplicação final específica (CRUZ, 2021). No Quadro 2, constam alguns exemplos e funcionalidades de cada uma dessas três classes citadas. Além disso, os nanoaditivos vêm sendo utilizados como forma de substituição de alguns materiais visto a alta eficiência que apresentam, como por exemplo, as NpsAg e NpsCu, que são utilizadas como aditivos protetores do tipo antimicrobiano ou biocida (JÚNIOR, 2019; RAMIN, 2016).

Quadro 2 – Lista de aditivos utilizados nas tintas e suas funções.

| Classe              | Tipos                       | Função                                                                                                    | Referências             |
|---------------------|-----------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------|
| ADITIVOS PROTETORES | Estabilizantes              | Inibe ou reduz a degradação da tinta por: oxidação, temperatura, irradiação ultravioleta ou visível, etc. | (DING et al., 2020)     |
|                     | Antiácidos                  | Desativam ácidos ou sítios ácidos que podem acelerar a degradação da resina.                              | (MÜLLER, 2011)          |
|                     | Antimicrobianos ou Biocidas | Evitam a formação ou crescimento de microrganismos no interior ou na superfície da tinta.                 | (CUI et al., 2020)      |
|                     | Retardantes de chama        | Diminuem a inflamabilidade ou retardam a queima da tinta.                                                 | (YAMANAKA et al., 2022) |

(continua)

Quadro 2 – Lista de aditivos utilizados nas tintas e suas funções.

(continuação)

| Classe                    | Tipos                                | Função                                                                                                                               | Referências                      |
|---------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------|
| ADITIVOS MODIFICADORES    | Antiestáticos e <i>anti-fogging</i>  | Aceleram a dissipação de cargas elétricas e alteram a energia superficial da tinta para evitar formação de microbolhas na superfície | (ERTELT et al., 2020)            |
|                           | Agentes reticulantes                 | Proporcionam a formação de ligações químicas intermoleculares                                                                        | (WIESINGER; WANG; HELLWEG, 2021) |
|                           | Agentes de cor                       | Alteram a aparência final da tinta                                                                                                   | (DE SOUSA, 2008)                 |
|                           | Espumantes                           | Proporcionam a formação de espaços vazios, reduzindo a densidade do material                                                         | (STRANGE et al., 2022)           |
|                           | Nucleantes                           | Permitem controlar o grau de cristalinidade da resina                                                                                | (LIBSTER; ASERIN; GARTI, 2007)   |
| ADITIVOS DE PROCESSAMENTO | Plastificantes                       | Deslocam a Tg da resina, aumentando a flexibilidade à temperatura ambiente                                                           | (NAVARRO et al., 2017)           |
|                           | Lubrificantes e desmoldantes         | Reduzem a viscosidade da resina                                                                                                      | (ZWEIFEL; MAIER; SCHILLER, 2009) |
|                           | Agentes deslizantes ou anti-bloqueio | Evitam a aglomeração de particulados de tintas em pó                                                                                 | (RABELLO; DE PAOLI, 2013)        |

Fonte: Adaptado de Fazenda e Diniz (2005).

### 3.2 Nanotecnologia

O termo “nanotecnologia” foi definido pela primeira vez por Norio Taniguchi em 1974, onde ele descreveu como sendo um processo de consolidação, separação e deformação de materiais por uma molécula ou por um átomo (HEY, 2018). Uma definição mais atual estabelecida pelo Instituto Nacional de Segurança e Saúde Ocupacional dos Estados Unidos (NIOSH, 2020), diz que a nanotecnologia é a manipulação da matéria em escala quase atômica, com o objetivo de produzir novas estruturas, dispositivos e materiais, obtendo assim, avanços científicos em diversos setores, como manufatura, medicina e energia. Vollath (2013), por sua vez, define nanotecnologia como sendo a compreensão e o controle da matéria em escala nanométrica.

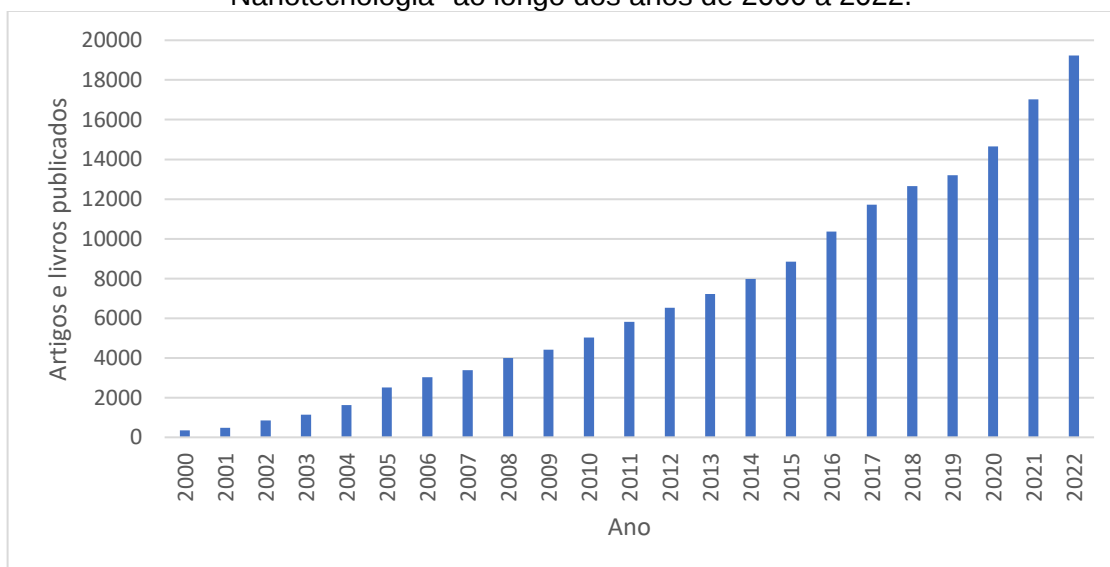
Os materiais em nanoescala apresentam propriedades distintas daqueles em escala macroscópica, como por exemplo, grande área superficial e propriedades

ópticas, mecânicas e químicas de elevados desempenhos (EXTERKOETTER, 2018). Segundo Mubarak *et al.* (2021), para serem considerados como nanomateriais, devem possuir uma ou mais dimensões externas variando entre 1 a 100 nm. Já para Palit e Hussain (2020), os Nms podem variar de 1 a 1000 nm, mas normalmente a maior parte fica por definição habitual entre 1 e 100 nm. As partículas entre 100 e 1000 nm acabam sendo consideradas como submicrométricas (ABREU, 2011). A ciência que estuda esses materiais recebe o nome de nanociência, porém é mais conhecida como nanotecnologia (DURÁN *et al.*, 2016).

Do grego “anão”, a palavra nano é um prefixo aceito na ciência, para determinar uma magnitude dimensional, que possui ordem de grandeza  $10^{-9}$ , o que representa 1 bilionésimo de 1 metro. No Sistema Internacional de Unidades (SI) utiliza-se o prefixo “n”, antecedendo a unidade de medida (VOLLATH, 2013).

Na última década, pesquisas relacionadas à área da nanotecnologia, em especial à síntese de nanoestruturas com diferentes morfologias, vêm crescendo consideravelmente, pois esses materiais possuem uma ampla gama de aplicações devido às suas características físicas e/ou químicas. Porém, a exploração de materiais com propriedades maximizadas continua sendo o foco do mercado (ALIVISATOS *et al.*, 2015; MARASCHIN, 2016). Na Figura 3, pode-se verificar o aumento das produções científicas e acadêmicas relacionadas com o termo “nanotecnologia” ao longo de 22 anos, disponíveis no site *Science Direct*.

Figura 3 – Número de publicações acadêmicas e científicas relacionadas ao termo “Nanotecnologia” ao longo dos anos de 2000 a 2022.

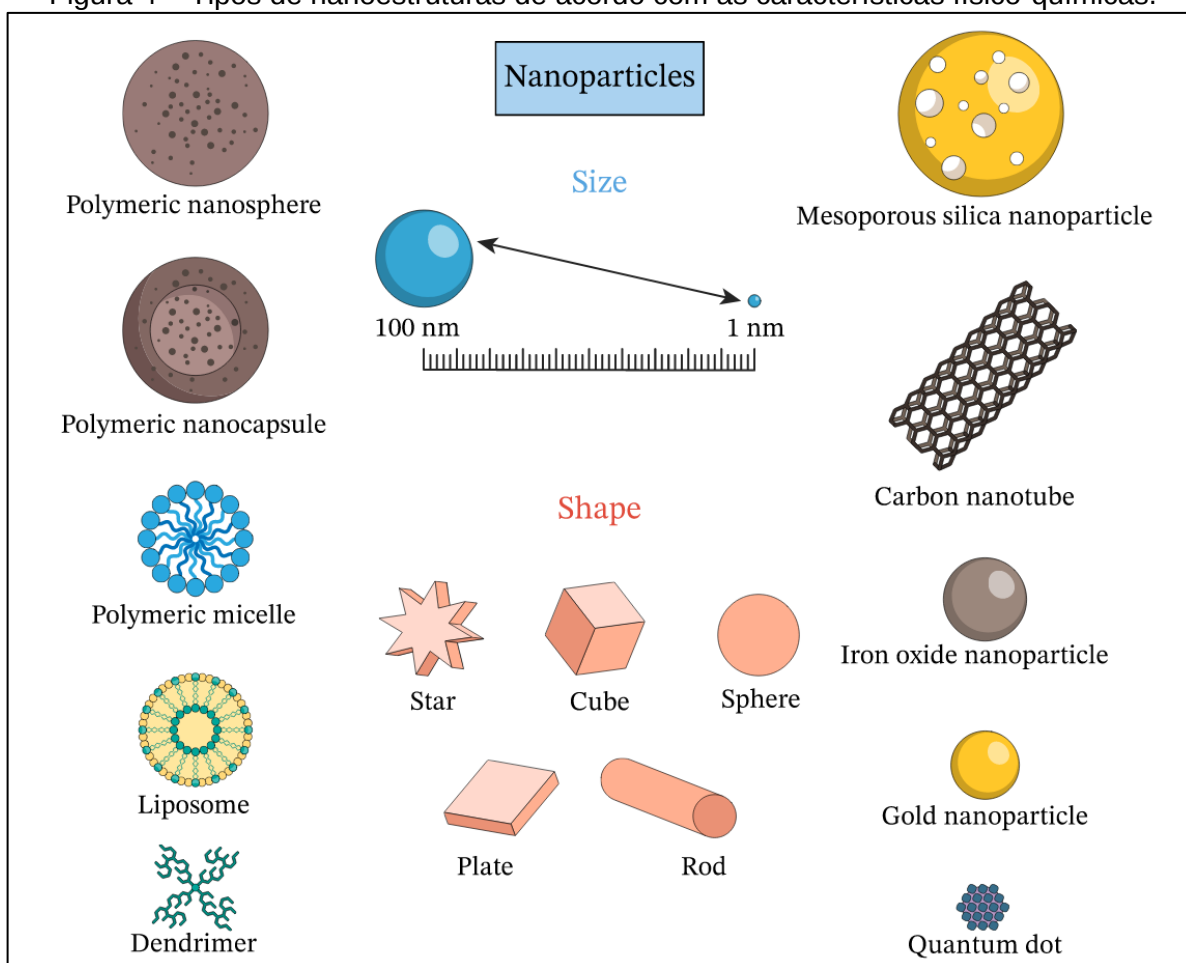


Fonte: Adaptado de Science Direct (2022).

### 3.2.1 Nanomateriais

Os nanomateriais podem ser classificados em naturais e sintéticos onde, os naturais existem no ambiente e podem ser produzidos a partir de fontes naturais (materiais orgânicos ou inorgânicos) e o segundo são aqueles que não ocorrem naturalmente no universo e, para obtê-los, é necessário que o material (orgânico ou inorgânico) passe por diferentes reações químicas em laboratório (ASTRUC, 2008; AWAN; TEHSEEN; BASHIR, 2020; JAIN et al., 2021). Além disso, outros tipos de nanoestruturas são definidas de acordo com as propriedades físico-químicas que os nanomateriais apresentam (Figura 4), como por exemplo, suas composições (orgânicos, inorgânicos ou híbridos), suas dimensões (tamanhos pequenos ou grandes), formas (esferas, bastonetes, multicamadas, etc.) e propriedade de superfície (grupos funcionais, carga de superfície e processos de revestimento ou fixação) (LOMBARDO; KISELEV; CACCAMO, 2019).

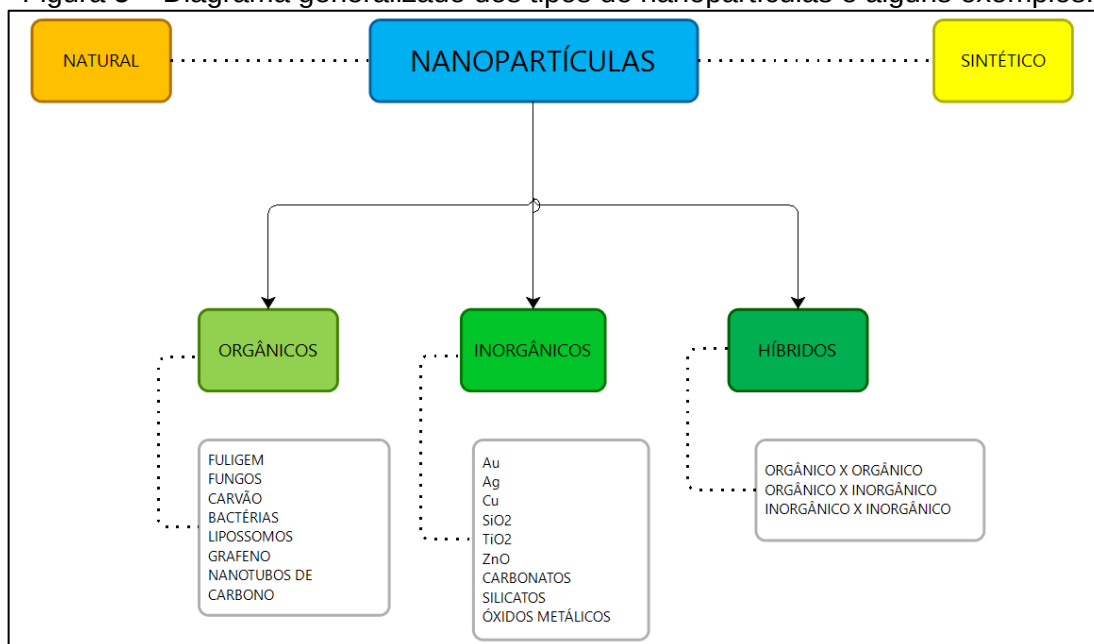
Figura 4 – Tipos de nanoestruturas de acordo com as características físico-químicas.



Fonte: Nagwa (2022).

Uma outra classificação também é apresentada na Figura 5, onde pode-se verificar alguns exemplos para cada tipo de nanopartículas, com base em sua composição química: orgânica, inorgânica ou híbrida. Cada categoria inclui vários tipos de nanopartículas que pertencem à classe especificada.

Figura 5 – Diagrama generalizado dos tipos de nanopartículas e alguns exemplos.



Fonte: Adaptado de Al-Mubaddel *et al.* (2017) e Peralta-Videa *et al.* (2011).

De uma forma geral, se o processo de produção das nanopartículas for modificado, a sua estrutura também irá modificar (para nano-esferas, nanofios, nanobastões, etc.) e, provavelmente suas propriedades serão diferentes (GODDARD III *et al.*, 2002). Assim, essas alterações são realizadas para modificar a performance de determinadas nanopartículas, que podem ser classificadas em função do número de dimensões que estão na escala “nano” (CONTI, 2017).

Em 1995, Gleiter propôs pela primeira vez uma classificação para os tipos de nanomateriais, porém essa classificação foi feita com base na forma cristalina e na composição química destes, o que não estava completo pois, não incluía a dimensionalidade das nanoestruturas. Assim, em 2007, um novo esquema de classificação dos Nms, levando em conta a dimensão das nanoestruturas, foi proposto por Pokropivny e Skorokhod. De acordo com as dimensões, os nanomateriais estão divididos em quatro tipos: 0D, 1D, 2D e 3D. Esta classificação de Nms é baseada no número de dimensões de um material, que estão fora da faixa de nanoescala (TAHIR; SAGIR; ASIRI, 2021).

### 3.2.1.1 Nanomateriais zero-dimensionais (0D)

São materiais onde o movimento dos elétrons está confinado em todas as direções (x, y, z) – chamado de efeito de confinamento quântico – dentro da nanoescala (< 100 nm). Nesta categoria encontram-se os aglomerados atômicos, os filamentos, os pontos quânticos (*quantum dots*), entre outros. Os Nms zero-dimensionais podem ser amorfos, cristalinos ou policristalinos e além disso, podem possuir elementos únicos ou serem multi-químicos (CONTI, 2017; RANI et al., 2018).

### 3.2.1.2 Nanomateriais unidimensionais (1D)

Os nanomateriais unidimensionais (1D) possuem duas dimensões que se encontram na escala nanométrica e uma que reside fora dessa escala. Geralmente, são dispositivos eletrônicos e/ou ópticos, como por exemplo, nanofios, nanotubos e nanobastões. Os Nms 1D são de grande importância para a indústria e podem ser encontrados tanto na sua forma impura como pura, estar presentes como cristais individuais ou em forma de matriz, ou ainda em formas poliméricas ou cristalinas metálicas (GONG; CHENG, 2017; JEEVANANDAM et al., 2018).

As nanoestruturas 1D têm vantagens semelhantes às nanoestruturas 0D, ou seja, capacidades para transporte de carga com velocidade rápida, sendo utilizados em dispositivos de armazenamento de energia eletroquímica. Porém, essas nanoestruturas também têm algumas desvantagens, tais como baixa condutividade e baixa estabilidade mecânica, o que dificulta a sua aplicação para alguns segmentos como o de tintas (LIU; DUAY; LEE, 2011).

### 3.2.1.3 Nanomateriais bidimensionais (2D)

São nanomateriais com dimensões transversais superiores a 100 nm, enquanto as suas espessuras são tipicamente inferiores a 5 nm, ou seja, possuem apenas uma dimensão em escala nanométrica. Além disso, apresentam alta área superficial e algumas propriedades anisotrópicas físicas e/ou químicas (HU et al., 2019; TAN et al., 2017).

Os Nms 2D oferecem máxima flexibilidade mecânica e transparência óptica devido às suas espessuras atômicas. Também possuem o confinamento de elétrons

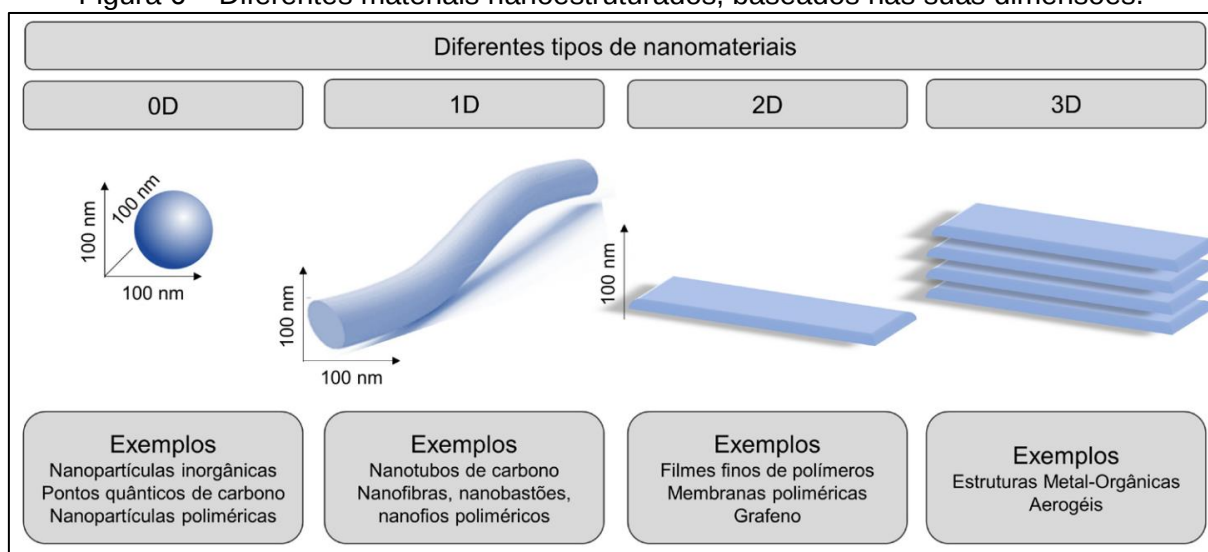
entre camadas, fazendo com que elas não interajam, permitindo propriedades elétricas melhores quando comparados com outros nanomateriais. Alguns exemplos são: compósitos à base de grafeno, nanofolhas de carbono, etc. (ZHANG, 2015).

#### 3.2.1.4 Nanomateriais tridimensionais (3D)

Estes Nms são formados por arranjos de nanoestruturas 0D, 1D e 2D, ou ainda estruturas porosas 3D, cujo formato final possui todas as dimensões fora da região de nanoescala ( $>100$  nm), porém preservam a estrutura nanométrica dos seus constituintes (SANFELICE; PAVINATTO; CORRÊA, 2022). Logo, em um primeiro momento, essa definição induz ao erro, visto que as três dimensões estão fora da escala nanométrica, e que, portanto, não seria considerado um Nm. Porém, esses materiais são formados por diferentes camadas de materiais nanométricos. Um exemplo são os filmes finos multicamadas, que possuem espessura final resultante em escala micrométrica e os filmes individuais possuem tamanhos nanométricos. (SHEHZAD et al., 2016; TAHIR; SAGIR; ASIRI, 2021).

Na Figura 6, são apresentados alguns exemplos dos itens supracitados referentes às dimensões dos Nms.

Figura 6 – Diferentes materiais nanoestruturados, baseados nas suas dimensões.

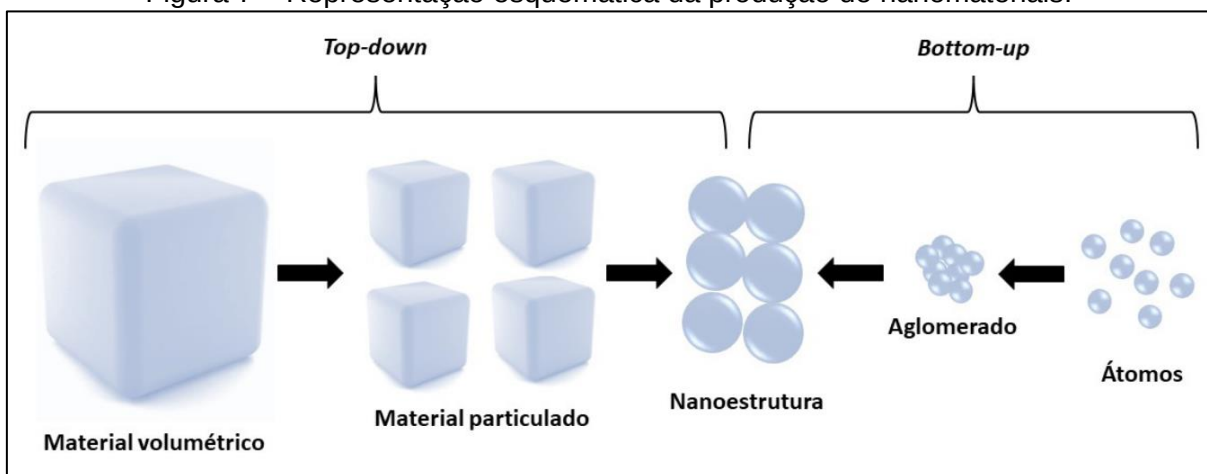


Fonte: Sanfelice; Pavinatto; Corrêa (2022).

Devido aos notáveis avanços no campo da nanotecnologia nas últimas décadas, muitas técnicas para fabricação de Nms de morfologias particulares, foram desenvolvidas. Atualmente, na fabricação desses Nms utilizam-se vários métodos, incluindo métodos biológicos, químicos e físicos (MAMALIS, 2007; SINGH; DU; YI, 2017). No mecanismo físico, alguns métodos como deposição em fase gasosa, litografia por feixe de elétrons, pirólise induzida por laser, moagem de esferas em pó e ablação por laser pulsado, são utilizados para produção dos Nms (IJAZ et al., 2020; PIMPIN; SRITURAVANICH, 2012; RANE et al., 2018; TRAN; NGUYEN, 2017). Já no mecanismo químico, nanoemulsão, deposição hidrotérmica, coprecipitação, eletroquímica e decomposição térmica são alguns exemplos (MERCANTE et al., 2021; SALEM et al., 2022; ŞENGÜL; THEIS; GHOSH, 2008). Por fim, no método biológico, os Nms são obtidos por meio de fungos, algas, bactérias e leveduras, passando por um processo enzimático biogênico (ALSHARIF et al., 2020; EID et al., 2020; SARAVANAN et al., 2021).

Esses métodos podem ser utilizados mediante duas abordagens. Uma delas denomina-se “*Top-down*”, onde os materiais estão em tamanhos maiores e são quebrados à um tamanho nanométrico por meio de moagem ou por forças de corte com a ajuda de um mecanismo semelhante à emulsificação convencional. E a segunda abordagem denomina-se “*Bottom-up*”, onde realiza-se uma combinação de materiais em escala atômica para produzir os Nms (DE MATTEIS; RINALDI, 2018; WANG; XIA, 2004). A Figura 7, representa um esquema da produção dos Nms.

Figura 7 – Representação esquemática da produção de nanomateriais.



Fonte: Sanfelice; Pavinatto; Corrêa (2022).

Os Nms à base de metais como cobre (Cu), ouro (Au), prata (Ag), chumbo (Pb), ferro (Fe), zinco (Zn), alumínio (Al), cádmio (Cd) e cobalto (Co), em sua maioria, são sintetizados utilizando o método “*Bottom-up*”, porém, é possível encontrar a produção destes materiais utilizando o método “*Top-down*” (IJAZ et al., 2020). Contudo, esses materiais de ponta possuem processos de produção críticos para poderem obter tamanho e forma controlada (KHAN; SAEED; KHAN, 2017; KONSOLAKIS; LYKAKI, 2021; ZÁRATE et al., 2020).

#### 3.2.1.5 Nanopartículas de prata (NpsAg)

A partir de 1980, devido às pesquisas relacionadas à nanotecnologia, foi possível integrar a prata, na forma de nanopartículas, aos revestimentos, criando um efeito antibacteriano. Quanto menores as nanopartículas melhores serão os efeitos antibacterianos, devido ao aumento da área superficial, fazendo com que haja maior liberação de íons de prata da superfície para inativação das bactérias (PLACHKOV, 2006; SEPEUR; LARYEA; GOEDICKE, 2008). O cátion  $\text{Ag}^+$  é um dos mais tóxicos para as bactérias, visto que ele possui uma forte afinidade com as proteínas e ácidos nucleicos das bactérias (KANG; ALVAREZ; ZHU, 2014).

As soluções coloidais de prata são extremamente interessantes devido à facilidade com que podem ser preparadas e modificadas quimicamente (MELO JR et al., 2012). Os íons de prata formam complexos, com vários grupos funcionais de células bacterianas que contêm enxofre, oxigênio e nitrogênio, atuando como grupos doadores de elétrons para inibição das bactérias (SEPEUR; LARYEA; GOEDICKE, 2008).

#### 3.2.1.6 Nanopartículas de cobre (NpsCu)

O cobre é um dos metais mais antigos descobertos pela humanidade, e é utilizado desde então para aplicação em diversos segmentos, como por exemplo, eletromecânica, química, aeroespacial e da saúde (GANG; XIAOHONG; ZHIJUN, 2011). Entretanto, com o avanço da ciência verificou-se que esses materiais em tamanhos nanométricos detinham propriedades distintas que poderiam ser utilizadas em diferentes campos da fabricação química, aplicações biológicas, conversão de energia e tecnologia ambiental (BORDIGA et al., 2013; SENANAYAKE;

STACCHIOLA; RODRIGUEZ, 2013). Assim, comprovou-se que devido às formas e tamanhos únicos, as Nps metálicas possuem melhor atividade catalítica do que seus materiais a granel (RANA; VARADWAJ; JONNALAGADDA, 2021).

Existem Nps de metais nobres como Au e Ag, porém essas Nps geralmente são caras, tóxicas e/ou instáveis (ZAERA, 2013). Assim, Nps como o Cu, são atraentes devido à sua alta abundância e baixo custo, possuindo diferentes estados de oxidação ( $\text{Cu}^0$ ,  $\text{Cu}^I$ ,  $\text{Cu}^{II}$  e  $\text{Cu}^{III}$ ), podendo ser oxidadas e reduzidas facilmente, promovendo diversas reações para exigências energéticas, ambientais e industriais (BAIG; VARMA, 2013; GAWANDE et al., 2016; MONDAL et al., 2015; RANA; VARADWAJ; JONNALAGADDA, 2021). Além das propriedades apresentadas e das suas potenciais aplicações, a síntese das NpsCu ganhou destaque nas últimas décadas, em razão de apresentarem propriedades antifúngicas, antibacterianas, mecânicas, elétricas e de condutividade térmica (FARCAU et al., 2010; SASTRY et al., 2013; YANG et al., 2007).

### 3.3 Corrosão

A corrosão pode ser entendida como a degradação de um material, geralmente metálico, mediante uma ação química ou eletroquímica do meio ambiente, podendo estar atrelada a esforços mecânicos ou não (REVIE; UHLIG, 2008). Desgastes, variações químicas ou modificações estruturais, são algumas das alterações indesejáveis causadas pela interação físico-química entre o material e o seu meio operacional, deixando o material inadequado para o uso. Porém, em alguns casos, a corrosão possui relativa importância industrial como, por exemplo, na oxidação de aços inoxidáveis, onde ocorre a formação de uma película protetora de óxido de cromo ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ), e na fosfatização do alumínio, que melhora a aderência das tintas em superfícies metálicas (GENTIL, 2017).

O processo corrosivo ocorre quando existe a transformação de compostos mais estáveis na forma de óxidos, hidróxidos e sais, por meio de reações espontâneas e liberação de energia. Energeticamente, o metal se desloca espontaneamente da sua condição metaestável para sua forma iônica, obtendo estabilidade, porém sofrendo alterações estruturais que geram desgaste e perda de propriedades (SILVA, 2018). Alguns metais adquirem uma resistência à corrosão, devido a um fenômeno denominado passivação, que por sua vez ocorre devido à formação de uma fina

película de óxido, formada na superfície de um metal fino, que bloqueia a tendência do metal de sofrer nova reação de oxidação (NEGRELLO; FERNANDES; AZEVEDO, 2018; RIJN; ROSSINI, 2022).

Para Assis (2000), é imprescindível conhecer as propriedades físicas e químicas dos produtos oriundos da reação de corrosão, pois estes produtos influenciam diretamente na taxa de corrosão de um material. Ele ainda exemplifica que, caso os produtos de corrosão sejam insolúveis e aderentes, pode ocorrer a redução ou até mesmo a interrupção do processo de corrosão. Entretanto, como a maioria desses produtos formados são solúveis e se formam longe da interface metal/meio, acabam não produzindo a proteção anticorrosiva. Desta forma, o material necessita, em sua maioria, de um revestimento que cumpra esse papel de proteção.

De fato, o custo da corrosão não pode ser subestimado: a maioria dos estudos estima que o custo anual gerado pela corrosão varia de 1,5% a 5,2% do produto interno bruto (PIB) de um país. Uma estimativa da Associação para Proteção e Desempenho de Materiais (AMPP), apresenta um gasto de aproximadamente US\$ 2,5 trilhões por ano com custos indiretos, por exemplo, perda de produção, perda de produto, custo de contaminação, entre outros. Portanto, a utilização de tintas com bom desempenho de proteção contra a corrosão assume um significado muito maior do que simplesmente o de estética (RIJN; ROSSINI, 2022).

### 3.4 Aspectos ambientais e de saúde

Nas últimas décadas, a utilização incorreta de solventes em tintas, têm deixado os produtores de muitas regiões do Brasil preocupados, frente às pressões regulatórias que eles vêm sofrendo. Essas regulamentações visam a diminuição da poluição do ar e, para isso, as emissões de compostos orgânicos voláteis (COV's) estão sendo limitadas para os usuários de solventes. Os COV's, ao entrarem em contato com óxidos de nitrogênio presentes na atmosfera, reagem fotoquimicamente, produzindo ozônio de baixo nível que, por sua vez, é o principal componente do "smog" (nevoeiro contaminado por fumaças) (NATALENSE et al., 2005).

Em razão da alta utilização de solventes, no século XXI, o Protocolo de Montreal identificou a necessidade de reavaliação dos processos químicos identificando e quantificando o uso de COV's e o impacto desses no meio ambiente (MARRA; LEITE, 2007). Diante desses fatores, o interesse por tintas em pó aumentou

pelo fato de não ser necessário a utilização de solventes para a sua produção. Entretanto, preocupações referentes a toxicologia das nanopartículas no meio ambiente e para a saúde humana são pontos de estudo atualmente, visto que esses nanomateriais começaram a ser utilizados em novos produtos devido à sua alta eficiência (LOSADA-GARCIA *et al.*, 2023; ZHAO *et al.*, 2016). Contudo esses estudos vêm mostrando que em concentrações baixas, como as utilizadas em tintas em pó, não interferem e prejudicam o meio ambiente e a saúde humana. Assim, as nanopartículas continuam sendo uma ótima alternativa para solucionar problemas de desempenho das tintas em pó (EUROPEAN COMMISSION, 2014; VIEGAS, 2018).

### 3.5 Mercado nacional e global de tintas em pó

De acordo com um levantamento realizado por Jandhyala e Chandrakumar (2020), o tamanho global do mercado de tintas em pó foi de US\$ 11,9 bilhões em 2020. Além disso, espera-se que este mercado cresça a uma taxa de crescimento anual composta de 7,2% de 2021 a 2028, atingindo US\$ 20,8 bilhões até 2028. O levantamento também cita que países como Brasil, Rússia, China, Índia e África do Sul são as economias que mais crescem no mundo em relação ao mercado de tintas em pó.

Os principais fatores que vêm impulsionando o crescimento desse mercado incluem a regulamentação ambiental de suporte e aplicações de produtos crescentes nos setores automotivo, de bens de consumo e industrial em geral. Em 2020, o segmento de bens de consumo apresentou a maior participação no mercado de tintas em pó (23,69%). Também, vale ressaltar que o segmento de resinas poliésteres (matéria-prima utilizada como base de estudo desta pesquisa) representou 28,11% de participação de volume no mercado de tintas em pó no ano de 2020 em virtude das propriedades favoráveis do poliéster, como secagem rápida, resistência química, resistência à temperatura, resistência à abrasão e proteção da superfície (JANDHYALA; CHANDRAKUMAR, 2020).

De encontro ao tema proposto nesta dissertação, dados apontam que o mercado global de revestimentos em pó antimicrobianos presenciará um crescimento significativo. Essa afirmação é validada por estudos realizados pela *Precedence Research* (2022) onde, o mercado global de tintas em pó antimicrobianas está projetado para ultrapassar cerca de US\$ 30,2 bilhões até 2030, em comparação com

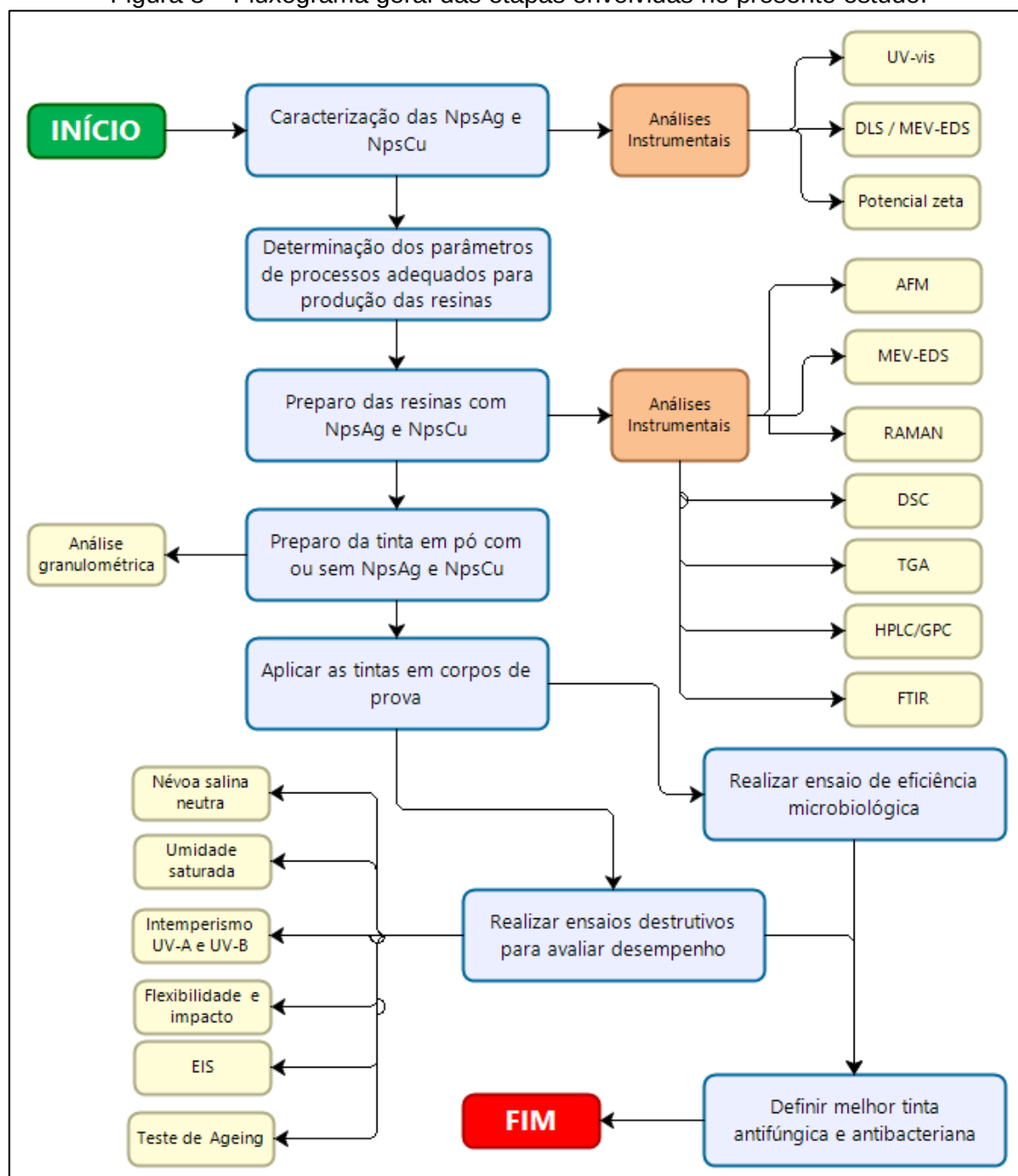
o ano de 2021, que foi de US\$ 10,0 bilhões. Já o *Grand View Research* (2022), apontou como US\$ 9,0 bilhões o tamanho do mercado de tintas em pó antimicrobianas em 2021 e com uma estimativa de taxa de crescimento anual de 13,8% de 2022 a 2030, atingindo US\$ 28,4 bilhões até 2030.

No Brasil, a demanda por tintas em pó vem aumentando devido ao crescimento da economia (pós pandemia do Covid-19), incluindo os segmentos automotivos, industrial e de bens de consumo. O país possui uma indústria de tintas consolidada e diversificada, com presença de empresas nacionais e internacionais. Além disso, a utilização de tintas em pó ganhou destaque devido às suas vantagens, como maior resistência a produtos químicos, durabilidade, facilidade de aplicação e menor impacto ambiental em comparação a tintas líquidas convencionais (THURSTON, 2022). O faturamento no mercado brasileiro de tintas foi de aproximadamente US\$ 181 milhões para importações e US\$ 180 milhões para exportações (ABRAFATI, 2022).

#### 4 METODOLOGIA

Um revestimento em pó à base de resina poliéster com adição de nanopartículas de prata e de cobre foi produzido e analisado para avaliar a eficácia antibacteriana e antifúngica. Auxiliando assim a aplicabilidade desse material em locais que necessitam uma baixa carga microbiana. Na Figura 8 é mostrado o fluxograma geral das etapas executadas e áreas envolvidas no projeto de pesquisa.

Figura 8 – Fluxograma geral das etapas envolvidas no presente estudo.



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

O estudo foi dividido em quatro etapas: a primeira, consiste em caracterizar as nanopartículas a fim de conhecer as suas estruturas e características de tamanhos; a segunda etapa refere-se à produção da resina poliéster com e sem nanopartículas de cobre e prata; a terceira etapa, é destinada à produção da tinta pó com as resinas produzidas; e por fim, a quarta etapa consiste em realizar ensaios destrutivos e microbiológicos na tinta já aplicada.

#### 4.1 Nanopartículas de prata e de cobre

As NpsAg e NpsCu utilizadas neste estudo foram produzidas pela TNS Nano, localizada na cidade de Florianópolis/SC, e pela Nório Nanotecnologia, localizada na cidade de Joinville/SC, e suas propriedades físico-químicas são apresentadas no Quadro 3.

Quadro 3 – Propriedades físico-químicas das NpsAg e das NpsCu.

| Nanopartícula                          | Prata                                          | Prata                                          | Cobre                                                                                        | Cobre                                                                                             |
|----------------------------------------|------------------------------------------------|------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Fabricante                             | Nório Nanotecnologia                           | TNS                                            | TNS                                                                                          | TNS                                                                                               |
| Nome comercial                         | NpsAg                                          | Silver One                                     | SynerSafe                                                                                    | CypriumMax                                                                                        |
| Fabricação                             | 16/02/2023                                     | 09/08/2022                                     | 15/01/2022                                                                                   | 05/10/2022                                                                                        |
| Lote                                   | AG 02/23                                       | AQ 22/22                                       | CZ 01/22                                                                                     | CYP 07/22                                                                                         |
| Aparência                              | Líquido marrom escuro, amarelado ou esverdeado | Líquido marrom escuro, amarelado ou esverdeado | Líquido marrom escuro (quando concentrado) e amarelo (quando diluído a baixas concentrações) | Líquido marrom escuro (quando concentrado) e marrom claro (quando diluído a baixas concentrações) |
| Solubilidade                           | Solúvel em água                                | Solúvel em água                                | Solúvel em água e solventes orgânicos                                                        | Solúvel em água e solventes orgânicos                                                             |
| Densidade a 25 °C (g/cm <sup>3</sup> ) | ~1,00                                          | 0,95 – 1,10                                    | ~1,17                                                                                        | ~1,13                                                                                             |
| pH                                     | 3,0 – 7,0                                      | 3,0 – 7,0                                      | 6,0 – 12,0                                                                                   | 7,0 – 11,4                                                                                        |
| Concentração de Nps (%)                | 0,1                                            | 0,05 – 0,15                                    | 0,5 – 1,5                                                                                    | 0,15 – 0,25                                                                                       |
| Concentração de Nps (ppm)              | 1000                                           | 500 – 1500                                     | 5000 – 15000                                                                                 | 1500 – 2500                                                                                       |
| Meio de diluição                       | Água                                           | Água                                           | Monoetilenoglicol                                                                            | Polietilenoglicol                                                                                 |

Fonte: TNS Nano (FISPQ e Boletim Técnico).

## 4.2 Caracterização das NpsAg e NpsCu

As nanopartículas de prata e cobre foram caracterizadas por meio dos ensaios de espectrofotometria de UV-Vis (UV-Vis), de espectroscopia por energia dispersiva acoplado à um microscópio eletrônico de varredura (MEV-EDS), de dispersão de luz dinâmica (DLS) e de espalhamento de luz eletroforético (ELS). Para estes ensaios, as nanopartículas foram diluídas com concentrações diferentes, conforme mostrado no Apêndice A.

### 4.2.1 Preparação das amostras de prata e cobre

As nanopartículas de cobre foram homogeneizadas com o auxílio de um sonicador ultrassônico da marca Hielscher, modelo UP400St, durante 15 minutos, disponibilizado pelo laboratório de desenvolvimento de resinas e eletroisolantes, da empresa Paumar S.A. – Indústria e Comércio, Guaramirim – SC. Essa homogeneização se fez necessária devido ao tempo de prateleira que as nanopartículas dispersas ficaram e ao tamanho submicrométrico que as NpsCu apresentavam (informação disponibilizada pelo fornecedor). Para as nanopartículas de prata não foi necessário realizar a sonicação pois a dispersão coloidal estava estável e as nanopartículas já estavam em tamanhos nanométricos.

### 4.2.2 Análise de espectrofotometria de UV-vis (UV-vis)

A análise de UV-vis foi realizada para avaliar a estabilidade das nanopartículas no meio em que estão dispersas. Ainda que esse ensaio não forneça uma informação direta sobre o tamanho das Nps, as bandas plasmáticas de superfície (espectros de absorção) são influenciadas pelo tamanho e forma das Nps, bem como pela constante dielétrica (NOGUEIRA et al., 2014). Essa técnica consiste na interação dos fótons de luz com a estrutura eletrônica e de ligação dos átomos, íons ou moléculas, que constituem o material, gerando o espectro de absorbância (GONÇALVES; MARGARIDO, 2012).

As análises foram realizadas em um espectrofotômetro de varredura UV/Visível de feixe duplo, modelo UV-1800, marca Shimadzu, localizado no laboratório de práticas farmacêuticas da Univille, Joinville – SC. As amostras utilizadas foram

homogeneizadas durante 5 min em um agitador magnético e, em seguida, caracterizadas com comprimento de onda variando de 300 a 700 nm (para as NpsAg) e de 250 a 700 nm (para as NpsCu).

Para as análises, foi utilizada uma cubeta de quartzo com abertura quadrada (percurso óptico de 10 mm) e passo de 1 nm, e foi coletado aproximadamente cerca de 3 mL de cada amostra e colocada na cubeta. Elas foram realizadas em triplicata, no tempo 0 (inicial) e após 7 e 30 dias de repouso, e os espectros de absorbância apresentados nos resultados, representam os valores da média das três medidas das análises realizadas.

#### 4.2.3 Análise de dispersão de luz dinâmica (DLS)

A análise de DLS foi realizada para obter informações do tamanho médio e da dispersão de tamanho das nanopartículas de prata e cobre, presentes nas amostras. Trata-se de um método em que é combinado um processo de medida óptica através de difração de laser com a concentração e tamanho das nanopartículas presentes na amostra (BECHTOLD, 2011). A análise foi realizada no equipamento Litesizer 500, marca Anton Paar, localizado na seção de desenvolvimento de resinas e eletroisolantes, da empresa Paumar S.A. – Indústria e Comércio, Guaramirim – SC, com os detectores posicionados em um ângulo de 90° para a detecção da frequência da luz. Para as análises, utilizou-se uma cubeta de quartzo com abertura quadrada (percurso óptico de 10 mm) contendo aproximadamente 1,0 mL de cada dispersão coloidal.

#### 4.2.4 Análise de espalhamento de luz eletroforético (ELS) – Potencial zeta ( $\zeta$ )

O ELS é uma técnica utilizada para medir a mobilidade eletroforética (frequentemente convertida em potencial  $\zeta$ ) das nanopartículas em dispersão ou moléculas em solução (SIEBEN; DE FREITAS, 2018). O potencial  $\zeta$  é descrito como o potencial elétrico no plano hidrodinâmico de cisalhamento entre a partícula em fluxo e o solvente. De modo geral, é determinado pelo potencial da superfície das Nps e pela dupla camada elétrica formada por íons e contra-íons (MALVERN, 2013). Na prática, quanto maior o valor, em módulo, do potencial  $\zeta$  mais provável que a

suspensão seja estável, pois as partículas carregadas se repelem umas às outras e essa força supera a tendência natural à agregação.

A análise de potencial  $\zeta$  foi realizada em um analisador de potencial  $\zeta$ , marca Brookhaven, modelo ZetaPALS, localizado no Instituto SENAI de Inovação em Eletroquímica, Curitiba – PR, onde foi utilizada uma cubeta ômega (Mat. N°. 225288) realizando o ensaio em triplicata, para avaliar a estabilidade da dispersão coloidal das nanopartículas de prata e cobre.

Para descrever a relação entre a mobilidade de uma partícula e o potencial zeta, utilizou-se duas expressões de aproximação: a de Helmholtz-Smoluchowski e a de Hückel. O limite de Helmholtz-Smoluchowski é independente da forma da partícula, já o de Hückel só serve para partículas esféricas (DINGER, 2006). Desta forma, as amostras com nanopartículas de prata foram analisadas com a aproximação de Hückel (com resolução de 200 V) e as amostras com nanopartículas de cobre por possuírem uma morfologia de cristal, utilizou-se a aproximação de Helmholtz-Smoluchowski (com resolução de 200 V).

#### 4.2.5 Análise de Microscopia eletrônica de varredura (MEV) com espectroscopia de raios-X por energia dispersiva (EDS)

A análise de MEV-EDS foi realizada para caracterizar a morfologia e determinar a distribuição granulométrica das nanopartículas de prata e cobre. A técnica de MEV consiste em usar um feixe de elétrons de alta energia gerado por um canhão de elétrons, processado por lentes magnéticas, focado na superfície do corpo de prova e sistematicamente analisado (varrido) em toda a superfície de uma amostra. A imagem do MEV é formada a partir de um fluxo de dados em série, ou seja, é uma imagem eletrônica (WILLIAMS; CARTER, 2009).

O procedimento foi realizado no Instituto de Inovação SENAI – Materiais Avançados, em São Bernardo do Campo – SP, em um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), da marca ZEISS, modelo Auriga. Foram utilizadas também duas metalizadora: uma da marca QUORUM, modelo Q150T (para as nanopartículas de prata) e outra da marca LEICA, modelo ACE 600 (para as nanopartículas de cobre).

A metalizadora é usada para preparação de amostras antes do ensaio de MEV para obter a condutividade das amostras. As amostras são revestidas com íons

metálicos (ouro, paládio, cromo, carbono) para criar um filme estável que gera elétrons secundários, criando assim um contorno detalhado da amostra.

As amostras foram preparadas para análise de três formas diferentes: coletada na forma decantada, concentrada e diluída. As amostras foram gotejadas na superfície de uma placa de silício dopada aderida no *stub* (suporte de amostras) com fita de carbono e na sequência secas em estufa a vácuo (marca Vacucell modelo Evo line). As amostras com NpsAg foram secas à 70 °C por duas horas; as amostras com NpsCu dispersas em MEG, ficaram por duas horas à 180 °C; e as amostras com NpsCu dispersas em PEG 400, foram secas à 250 °C por uma hora. Depois disso, as amostras foram recobertas com ouro, utilizando uma metalizadora e em seguida deixadas em um dessecador até a realização do ensaio.

Para a análise no MEV utilizou-se duas técnicas para obtenção das imagens: a primeira foi a observação por elétrons retroespalhados (BSE – *Backscattered Electrons*) que permite observar imagens com diferentes contrastes. Esta característica facilita diferenciar as fases contendo elementos químicos leves das fases que apresentam elementos químicos com densidade maior. E a segunda foi a técnica de observação com elétrons secundários (SE – *Secondary Electrons*) que, permite observações de aspectos de topografia da amostra em estudo.

A análise por EDS (*Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*) foi realizada utilizando um detector da OXFORD X-ACT, para identificar os elementos químicos da amostra e os resultados foram tratados pelo *software* AZTEC/INCA Ver 3.1.

#### 4.3 Preparação da resina poliéster sem e com NpsAg e NpsCu

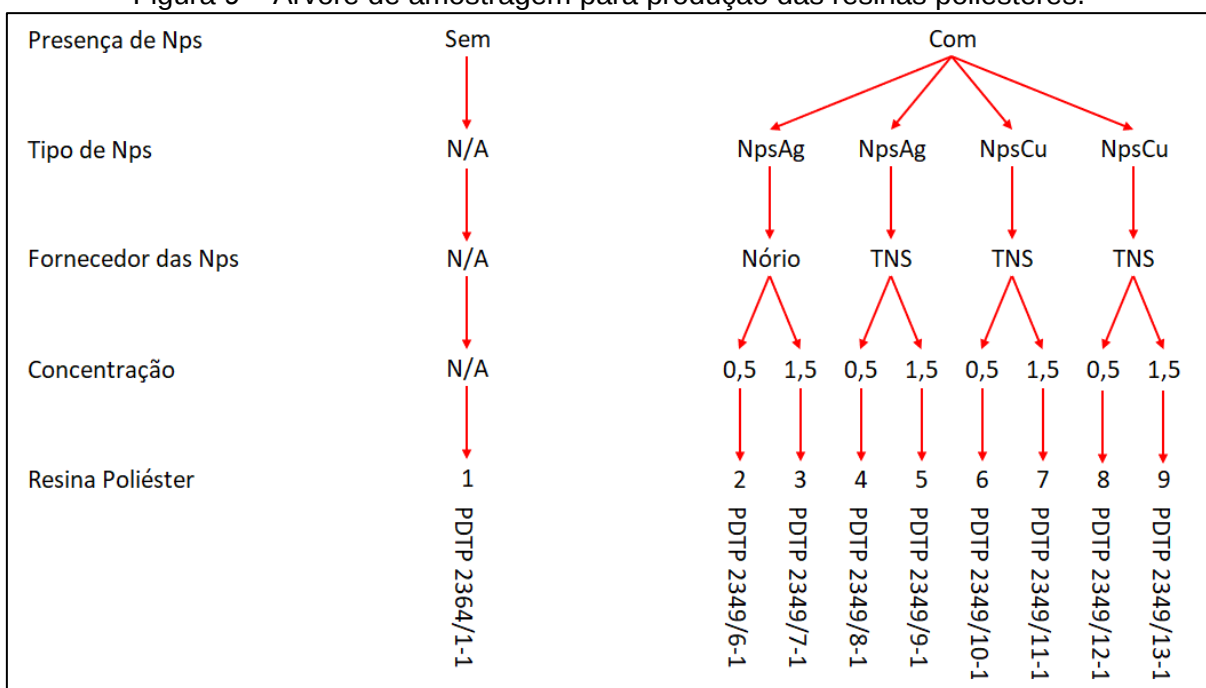
Para a obtenção desse tipo de resina deve-se misturar um álcool e um ácido carboxílico, que resulta na formação de um éster. Quando essa reação acontecer diversas vezes, obtém-se então, vários grupos funcionais éster na cadeia principal da resina, obtendo assim uma resina poliéster (CRUZ, 2021).

O desenvolvimento das resinas foi realizado no laboratório de desenvolvimento de resinas e eletroisolantes da empresa Paumar S.A. – Indústria e Comércio, Guaramirim – SC, acompanhado por uma formuladora do próprio laboratório e pela gestão da área. O procedimento em questão não apresentará quantidades (em massa e/ou porcentagens) das matérias-primas utilizadas, visto que, trata-se de um produto

de linha da empresa e outros de desenvolvimento, desta forma preza-se pelo sigilo industrial.

Foram produzidas nove resinas conforme árvore de amostragem apresentada na Figura 9. A produção das resinas foi realizada de forma que os parâmetros e condições de produção fossem os mesmos para todas as amostras com e sem NpsAg e NpsCu.

Figura 9 – Árvore de amostragem para produção das resinas poliésteres.



Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

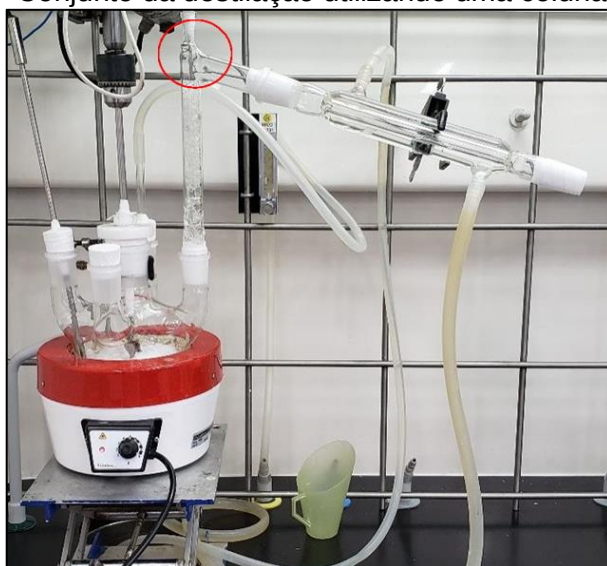
A descrição do procedimento abaixo foi realizada de forma única, entretanto, sabe-se que a produção da resina foi realizada nove vezes, variando as concentrações de nanopartículas de cobre e prata (0,5 % e 1,5 %). Inicialmente, em um balão de fundo redondo de quatro juntas e de três litros, adicionou-se três álcoois, o NPG (Neopentilglicol), o CHDM 90 (1,4-ciclohexanodimetanol) e o TMP (Trimetilolpropano). Também se adicionou as nanopartículas, com concentrações de 0,5 e 1,5 % em massa, quantidades essas definidas com base em estudos anteriores realizados internamente na empresa Paumar S.A.- Ind. e Com.

Logo em seguida, preparou-se o sistema de destilação composto por: manta de aquecimento, balão de quatro juntas e de três litros, uma coluna de recheio, onde utilizou-se anéis de *Rasching* de vidro borossilicato, termopares para controle das temperaturas da resina e do topo da coluna de recheio, uma proveta de 250 mL (para

coleta do destilado) e uma coluna de resfriamento. Em seguida, aqueceu-se a mistura até fundir em uma temperatura entre 100 e 110 °C, mantendo sempre uma corrente de nitrogênio ligada (10 a 20 mL/min) para manter o ambiente interno do balão inerte.

Depois de verificar uma homogeneização completa, utilizando uma rotação de 240 rpm (rotações por minuto), adicionou-se ácido tereftálico (ácido carboxílico), ácido fosforoso e catalisador MBTO (ácido butil estanoico). Logo após, aqueceu-se aos poucos a mistura até 240 °C, garantindo que a temperatura de topo não ultrapassasse 98 °C para que a água não carregasse outros compostos durante a sua destilação, conforme indicado na Figura 10.

Figura 10 – Conjunto da destilação utilizando uma coluna de recheio.



Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

Após o início da destilação, a cada 50 mL obtidos no destilado, realizou-se uma avaliação do índice de refração, pois sabe-se que, para a água, o índice de refração é de 1,333, todavia, caso o valor fosse maior, a água estaria arrastando outros compostos na destilação (BATISTA, 2004).

Depois de obter o ponto de gota clara da resina (passagem do aspecto visual fosco para límpido), o sistema foi mantido sob agitação e realizou-se as análises de viscosidade de Gardner (WPS-4895) e de índice de acidez do fluido do balão. De acordo com a norma de procedimento interno da empresa (WPS-3747), o índice de acidez na 1ª fase deve ser menor que 10 mgKOH/g. Sendo assim, após a obtenção de um índice de acidez menor que 10 mgKOH/g, a primeira fase da resina foi finalizada resfriando a resina até 210 °C.

Em seguida, deu-se início à segunda fase, onde adicionou-se os seguintes ácidos: isoftálico, adípico e fosforoso. Essa adição é necessária para que esses ácidos reajam com o álcool ainda presente em solução.

Depois da adição, novamente aqueceu-se aos poucos a mistura até 240 °C, garantindo que a temperatura de topo não ultrapassasse 98 °C, evitando que a água arrastasse outros compostos. Quando a temperatura estabiliza em 240 °C e a temperatura do topo fica abaixo de 75 °C, significa que a reação está finalizando e deve-se realizar a avaliação do índice de acidez novamente, que deve estar nessa segunda etapa entre 40 a 44 mg KOH/g, e de viscosidade de Gardner que deve estar entre U e W. Caso o valor fique acima ou abaixo, deve-se manter a reação ocorrendo por mais uma hora e, posteriormente, realizar uma nova avaliação. Esse processo foi realizado até que o índice de acidez e a viscosidade de Gardner ficasse dentro do estipulado pela norma interna da empresa.

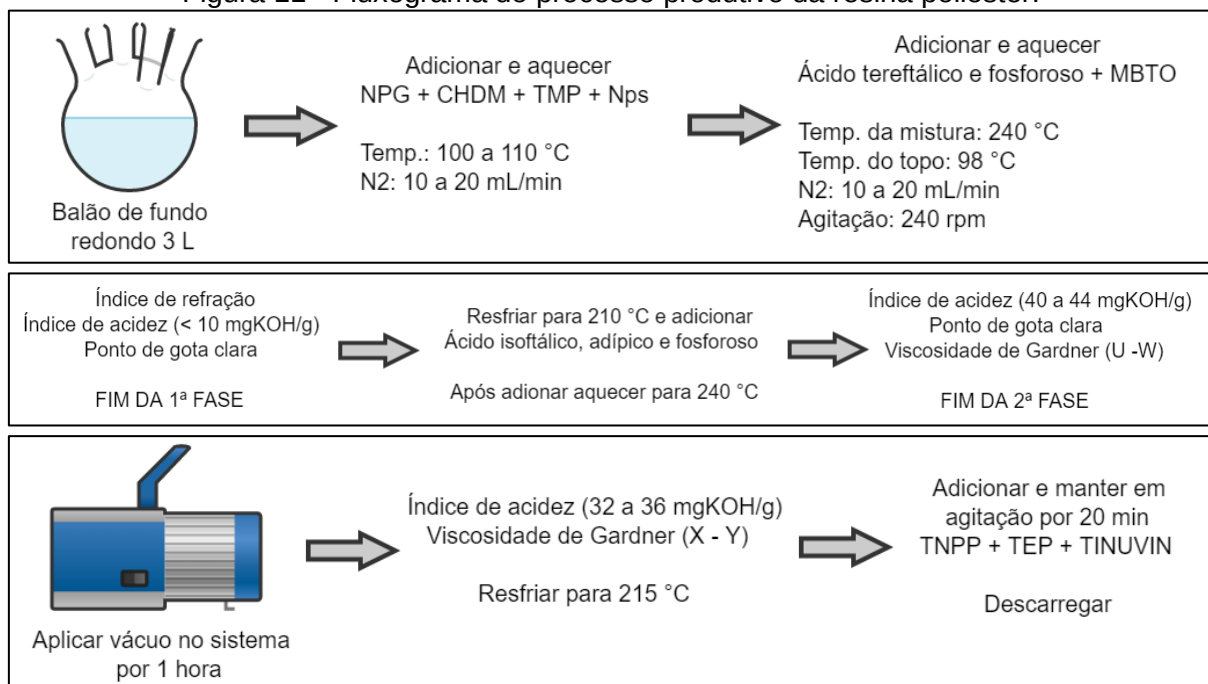
Obtido esses parâmetros em todas as resinas, encerrou-se a segunda etapa e o último procedimento se iniciou. O procedimento seguiu-se aplicando o vácuo no sistema por uma hora a 240 °C. O vácuo é utilizado nessa etapa, pois chega um momento em que a água possui dificuldade para sair do sistema, pois ela evapora e condensa antes mesmo de sair da coluna e entrar no condensador. Assim, aplica-se o vácuo para forçar a saída desta.

Passados os 60 minutos, foi realizada a avaliação de índice de acidez que deveria estar nessa última etapa entre 32 a 36 mgKOH/g e a viscosidade de Gardner entre X e Y. Caso o valor obtido fique acima ou abaixo, deve-se manter o vácuo por mais 30 a 45 minutos e, posteriormente, realizar uma nova avaliação. Esse processo é feito até que o índice de acidez e a viscosidade fique dentro do estipulado pela norma interna da empresa.

Por último, resfriou-se para 215 °C e acrescentou-se à mistura os aditivos TNPP (Tris-nonilfenilfosfite), TEP (Brometo trifenil-etil-fosfônio) e TINUVIN (Sebacato de bis[2,2,6,6-tetrametil-4-piperidilo]). Manteve-se por 20 minutos para homogeneizar e descarregou a resina do reator e deixou-a resfriando por 30 minutos.

O procedimento de produção da resina poliéster apresentado acima está compilado em um fluxograma, conforme mostrado na Figura 11.

Figura 11 - Fluxograma do processo produtivo da resina poliéster.



Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

Por fim, para definir as características de controle das resinas produzidas, foram realizados os ensaios descritos na Tabela 1, conforme especificações definidas comercialmente para as resinas poliésteres.

Tabela 1 – Características de controle das resinas poliésteres.

| Ensaio de controle            | Método   | Texto descritivo | Especificação |
|-------------------------------|----------|------------------|---------------|
| Índice de refração            | WPS-3628 | -                | 1,330 – 1,336 |
| Viscosidade de Gardner        | WPS-4895 | NMP 50 %         | X – Z         |
| Índice de acidez (mg KOH / g) | WPS-3747 | -                | 30,00 – 36,00 |
| Ponto de amolecimento (°C)    | WPS-4374 | -                | 100 – 110     |
| Ponto de Fusão (°C)           | WPS-4773 | -                | 80 – 100      |
| Cor Gardner                   | WPS-4069 | DMF 50 %         | < 5           |

Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

#### 4.3.1 Análise de índice de refração

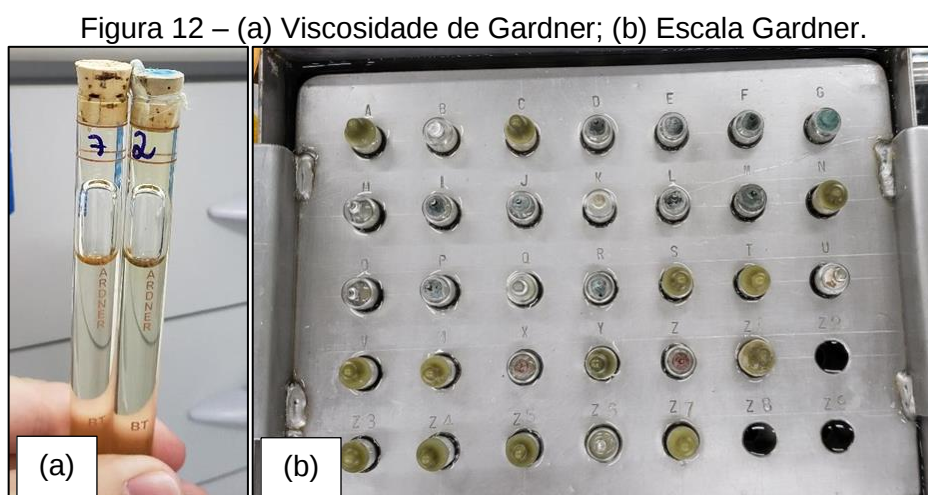
O procedimento de determinação do índice de refração foi realizado conforme norma interna da empresa Paumar S.A. – Indústria e Comércio, Guaramirim, SC (WPS-3628 Rev. 04).

#### 4.3.2 Determinação da viscosidade de Gardner

O procedimento de determinação da viscosidade de Gardner foi realizado conforme norma interna da empresa Paumar S.A. – Indústria e Comércio, Guaramirim, SC (WPS-4895 Rev. 08). A viscosidade Gardner é caracterizada pela velocidade de subida de uma bolha de ar no líquido sob ensaio em um tubo padrão. É obtida pela comparação com dois tubos de viscosidade conhecida, chamados padrões de Gardner (ASTM D 1725-12, 2019).

Para o teste de viscosidade de Gardner (viscosidade cinemática), foi retirado uma amostra do balão, onde a resina estava sendo feita, com o auxílio de um bastão de metal. Logo em seguida, colocou-se sob uma balança semi-analítica um béquer e um bastão de vidro e em seguida tarou-se a balança; foi pesado nesse béquer 50% em massa de resina e 50% em massa de 2-pirrolidona (aproximadamente sete gramas de cada), e foi aquecido até fundir a resina em uma chapa de aquecimento.

Terminada a etapa de fusão a amostra foi resfriada à temperatura ambiente (23 °C) e adicionou-se a quantidade de solvente que foi evaporada devido ao aquecimento inicial. Em seguida, a solução foi transferida para um tubo Gardner até a linha dos 10 cm. Introduziu-se a rolha de cortiça até a linha superior do tubo e depois foi deixado esfriar junto com os padrões da escala de Gardner, a uma temperatura de 22 °C. O resultado foi obtido através da comparação da viscosidade, baseado em padrões da escala Gardner (conforme mostrado no Anexo A), com base no tempo de escoamento de uma bolha em um tubo contendo a resina analisada. Na Figura 12 pode-se verificar os tubos de Gardner das resinas produzidas e da escala utilizada.



Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

#### 4.3.3 Determinação do índice de acidez

O procedimento de determinação do índice de acidez foi realizado conforme norma interna da empresa Paumar S.A. – Indústria e Comércio, Guaramirim, SC (WPS-3747 Rev. 09). Inicialmente foi retirado uma amostragem (líquida), espalhando-a sobre uma placa de vidro com o auxílio de uma espátula. Em seguida, aguardou-se o resfriamento à temperatura ambiente e coletou-se parte da amostra onde foi triturada até atingir aspecto de pó com o auxílio de um almofariz de porcelana e um pistilo. Em um erlenmeyer de 250 mL colocou-se aproximadamente 50 mL de dimetilformamida (DMF) e em seguida 3 a 4 gotas de solução de fenolftaleína 1 % (indicador). Depois neutralizou-se o solvente DMF com solução de hidróxido de potássio (KOH) 0,1 N até a coloração ficar levemente roxa. Em seguida tarou-se o erlenmeyer na balança e foi adicionado aproximadamente 1,0 g da resina e anotado o peso da amostra (Pa). A solução foi agitada e aquecida até a dissolução total da resina e em seguida foi novamente resfriada com um banho de gelo. Por fim, foi adicionado de 3 a 4 gotas de solução de fenolftaleína 1 % (indicador) na amostra e depois foi titulada com a solução de KOH 0,1N até a viragem para rosa claro; O volume gasto (Vg) foi anotado.

Após a realização do procedimento supracitado, o índice de acidez do material foi obtido por meio da Equação 1:

$$\text{Índice de acidez: } \frac{\left( \frac{Vg * N * Fc * 56,1}{Pa} \right)}{T} \text{ mgKOH/g} \quad (1)$$

Onde:

N= 0,1 N (normalidade da solução)

Fc= 1,003 (fator de correção da solução de KOH 0,1N)

T= 1 (teor de sólidos da resina)

#### 4.3.4 Ensaio de ponto de amolecimento

O procedimento de determinação do ponto de amolecimento de resinas foi realizado conforme norma interna da empresa Paumar S.A. – Indústria e Comércio,

Guaramirim, SC (WPS-4374 Rev. 06). A especificação de aprovação do ponto de amolecimento é de 100 a 110 °C. Antes de iniciar o ensaio, foi necessário preparar cápsulas tipo cachimbo de papel alumínio (6 a 8 camadas de papel) a partir de um molde cilíndrico com medidas aproximadas de 3 cm de diâmetro e 5 cm de altura (conforme ilustrado na Figura 13).

Figura 13 – Cápsula tipo cachimbo.



Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

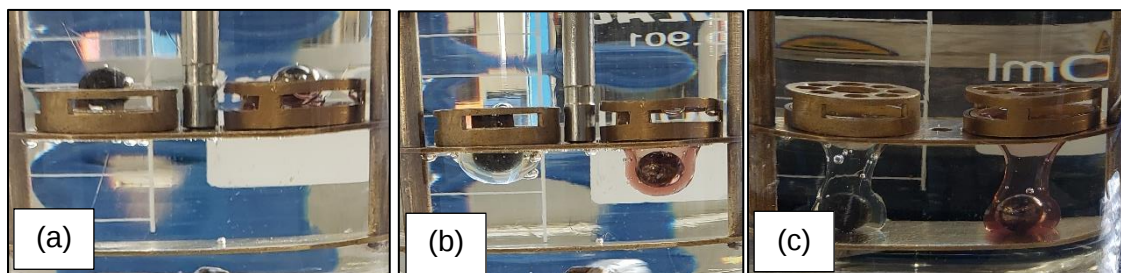
Em seguida, foi pega uma quantidade da resina pronta (suficiente para encher a cápsula) e com o auxílio de um almofariz de porcelana e um pistilo foi realizado a moagem e logo após transferido para a cápsula tipo cachimbo, para fundir com o auxílio de uma chapa aquecedora. Após a fusão da amostra transferiu-se a resina para os anéis metálicos. Esperou-se até que as amostras (já nos anéis metálicos) atingissem a temperatura ambiente e se solidificassem.

Para que a amostra estivesse no nível dos anéis, foi necessário retirar os excessos, colocando um pedaço de papel alumínio sobre a chapa de aquecimento e passando os anéis com a amostra sobre ele fazendo movimentos circulares, até o nivelamento. Foi montado o conjunto, colocando as esferas sobre os anéis e seus respectivos guias metálicos. Depois da amostra estar pronta, iniciou-se o processo de montagem, onde acoplou-se os anéis e o PT100 no suporte.

Em um béquer adicionou-se aproximadamente 800 mL de glicerina, colocou-se o suporte e uma barra magnética para agitação. Ligou-se a agitação em 100 rpm e o aquecimento em 300 °C de modo que ocorresse o aumento gradativo da temperatura. Quando a glicerina atingiu aproximadamente 70 °C, o conjunto em análise foi observado cuidadosamente, pois, a partir deste ponto inicia o amolecimento da

amostra, que é indicada com a criação de uma bolsa que a esfera faz na amostra de acordo com a elevação da temperatura. O ponto de amolecimento é a temperatura em graus Celsius, lida no momento em que a esfera tocar a placa de referência, conforme mostrado na Figura 14.

Figura 14 – (a) Início do aquecimento; (b) Início do amolecimento da resina; (c) Ponto de amolecimento obtido.



Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

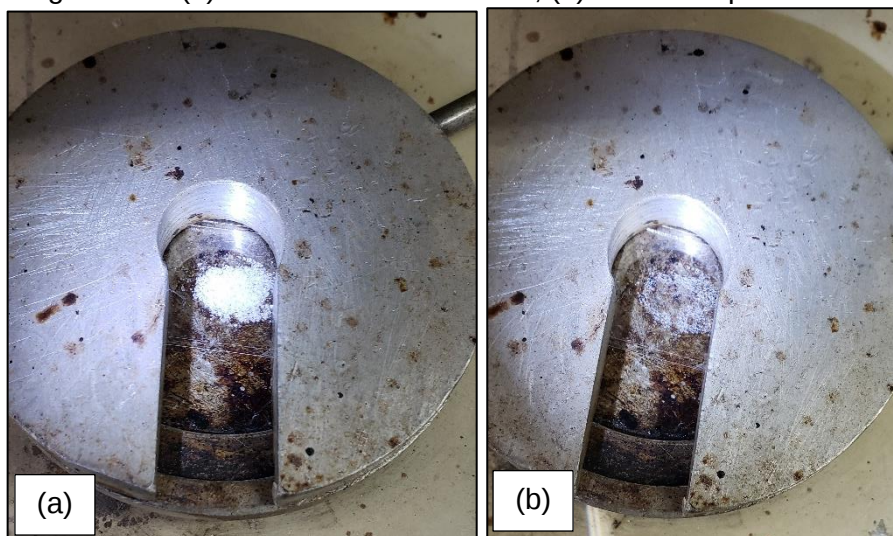
#### 4.3.5 Ensaio de ponto de fusão

O procedimento de determinação do ponto de fusão de resinas foi realizado conforme norma interna da empresa Paumar S.A. – Indústria e Comércio, Guaramirim, SC (WPS-4773 Rev. 03). A especificação de aprovação do ponto de fusão é de 80 a 100 °C. O equipamento digital de ponto de fusão utilizado é da empresa Microquímica Indústria e Comércio LTDA, modelo MQAPF-301.

O início do ensaio consistiu em colocar uma pequena quantidade da amostra moída a ser analisada sobre uma lâmina de vidro (com dimensões de 20x20 mm e espessura entre 0,13 a 0,16 mm) e cobrir a mesma com outra lâmina de vidro. Após foi colocado a tampa de alumínio sobre as lâminas, de forma que a amostra conseguisse ser visualizada e ajustou-se o foco da lente para uma boa observação.

Em seguida foi ajustado a taxa de aquecimento do ensaio. Assim, de acordo com a norma interna de procedimento (WPS-4773), a taxa inicial de aquecimento foi de 30 °C/min até que a temperatura alcançasse 50 % do valor do ponto de fusão do produto em teste, informado no plano de controle (documento interno da empresa). Após a obtenção do valor de 50 % do ponto de fusão da especificação do plano de controle, reduziu-se a taxa de aquecimento para 5 °C/min. E por fim, observou-se o início da fusão da amostra (Figura 15) e anotou-se o valor de temperatura.

Figura 15 – (a) Amostra antes da fusão; (b) Amostra após a fusão.



Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

#### 4.3.6 Determinação de cor Gardner

O procedimento de determinação de cor Gardner das resinas produzidas foi realizado conforme norma interna da empresa Paumar S.A. – Indústria e Comércio, Guaramirim, SC (WPS-4069 Rev. 08).

Para o teste de cor Gardner colocou-se sob uma balança analítica um béquer e um bastão de vidro e em seguida tarou-se a balança; foi pesado nesse béquer 50 % em massa de resina pronta e 50 % em massa de DMF (aproximadamente sete gramas de cada), e foi aquecido até fundir a resina em uma chapa de aquecimento.

Terminada a etapa de fusão a amostra foi resfriada à temperatura ambiente (23 °C) e adicionou-se a quantidade de solvente que foi evaporada devido ao aquecimento inicial. Em seguida, a solução foi transferida para um tubo Gardner até atingir o nível da primeira marca, efetuando depois a leitura mediante comparação com padrões colorimétricos da empresa Byk, conforme mostrado na Figura 16.

Figura 16 – Padrões colorimétricos.



Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

O resultado da cor foi obtido através do número do padrão cuja cor coincidiu com a amostra, baseado nos padrões de cor da escala Gardner, conforme mostrado no Anexo B. A especificação solicitada pela norma foi menor que 5 para aprovação.

#### 4.4 Caracterização das resinas com e sem NpsAg e NpsCu

Para avaliar uma possível alteração nas características térmicas da resina, causada pela adição de nanopartículas, foi realizada uma caracterização da resina sem e com nanopartículas de prata e cobre, nas concentrações de 0,5 % e 1,5 %, por meio das técnicas de TGA e DSC. Além disso, para avaliar a massa molar das resinas, foi realizada a análise de HPLC/GPC. Foi realizado também a análise de FTIR para identificar possíveis anomalias geradas nas reações das resinas poliésteres com nanopartículas de cobre e prata.

Por fim, para identificar a estrutura química das resinas produzidas realizou-se o ensaio de espectroscopia Raman e para avaliar a superfície e a dispersão das nanopartículas nas resinas poliésteres foi realizado os ensaios de espectroscopia por energia dispersiva acoplado à um microscópio eletrônico de varredura (MEV-EDS) e microscopia de força atômica (AFM).

##### 4.4.1 Análise termogravimétrica (TGA)

Para avaliar a influência da adição de nanopartículas de cobre e prata na estabilidade térmica da resina poliéster foi utilizada a técnica de TGA. Trata-se de um método destrutivo, que calcula a medida de variação de massa da amostra sólida em função da temperatura, em um determinado intervalo de tempo. A análise deu-se em um equipamento da marca Shimadzu, modelo TGA-50, da seção de inovação e tecnologia, da Paumar S.A. – Indústria e Comércio, Guaramirim, SC, seguindo o procedimento interno (WPS-48615).

Inicialmente foi necessário preparar as resinas realizando a moagem destas com o auxílio de um almofariz e um pistilo. Isso se fez necessário pois amostras em pó ou finos grânulos geram melhores resultados de análise devido à melhor transferência de calor. Em seguida, ajustou-se a taxa de nitrogênio em 20 mL/min.

Por fim, utilizando o *software* LabSolutions TA, foi ajustado a rampa de aquecimento em 10 °C/min de 25 a 600 °C, sob atmosfera inerte, mantendo uma

estabilização de temperatura durante 5 minutos em 25 e 600 °C. Em seguida, foi iniciado a análise, com medições realizadas a cada 0,1 s.

#### 4.4.2 Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

A diferença da quantidade de calor absorvido ou liberado pelas amostras com concentrações diferentes de nanopartículas pode ser verificada com a técnica de DSC. A análise foi realizada conforme norma interna da empresa Paumar S.A. – Indústria e Comércio, Guaramirim, SC (WPS-48616) em um equipamento da marca Shimadzu, modelo DSC-60A Plus, da seção de inovação e tecnologia. As análises ocorreram numa faixa de temperatura de 25 a 220 °C, com taxa de aquecimento e resfriamento de 5 °C/min, no tempo de 60 minutos para cada amostra. A temperatura máxima de aquecimento foi definida com base em ensaios já realizados pela empresa com outros tipos de resinas poliésteres. O objetivo dessa análise foi obter a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) das amostras, ou seja, a temperatura abaixo da qual a cadeia principal da resina não possui mobilidade.

#### 4.4.3 Cromatografia líquida de alta eficiência com permeação em gel (HPLC/GPC)

A análise em HPLC foi realizada de acordo com o procedimento interno (WPS-48613) da seção de inovação e tecnologia, da empresa Paumar S.A. – Indústria e Comércio, Guaramirim, SC, acompanhada pela laboratorista da área em um equipamento da marca Shimadzu do Brasil. As amostras analisadas foram: as resinas retiradas após o fim da primeira etapa de produção (1ª fase) e as resinas obtidas no fim do processo, totalizando 18 amostras.

As amostras foram diluídas com THF (Tetrahidrofurano) em uma concentração de 0,05 % da amostra. Em seguida, as amostras ficaram em repouso por uma hora para ocorrer a diluição total da resina e foram lidas no equipamento.

#### 4.4.4 Espectroscopia Raman

A análise de espectroscopia Raman foi realizada no Instituto SENAI de Inovação em Eletroquímica, Curitiba, PR. As medidas de espectroscopia Raman

combinadas com a microscopia ótica foram realizadas em um equipamento Bruker modelo SENTERRA. Os parâmetros de análise são apresentados na Tabela 2, onde foi empregada uma linha de excitação laser de 785 nm, cujo critério de seleção consistiu em minimizar efeitos indesejáveis de fluorescência que poderiam prejudicar a identificação das bandas características Raman. A potência do laser na superfície das amostras foi de 1 mW para evitar possíveis efeitos de degradação, com resolução de 3 a 5  $\text{cm}^{-1}$ .

Tabela 2 – Parâmetros de análise Raman.

| <b>Linha do laser</b> | <b>Potência do laser</b> | <b>Lente</b> | <b>Abertura da lente</b> | <b>Resolução</b>     | <b>Coadditions</b> | <b>Tempo de integração</b> |
|-----------------------|--------------------------|--------------|--------------------------|----------------------|--------------------|----------------------------|
| 785 nm                | 1 mW                     | 20x          | 50 x 1000 nm             | 3-5 $\text{cm}^{-1}$ | 1                  | 20                         |

Fonte: Berton et al. (2023).

#### 4.4.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) com espectroscopia de raios-x por energia dispersiva (EDS)

O ensaio de MEV/EDS foi realizado no Instituto SENAI de Inovação em Eletroquímica, Curitiba, PR. A análise foi utilizada para avaliar características morfológicas das amostras, onde foi utilizado o microscópio eletrônico de varredura da marca Hitachi, modelo TM3000. As amostras foram acomodadas no suporte de amostras do equipamento, com o auxílio de fitas adesivas de cobre, para tornar a amostra condutora de elétrons e possibilitar a observação no microscópio. Foram realizadas microscopias nas ampliações de 100 e 400x, enquanto a análise de EDS foi feita a partir das microscopias com ampliação de 400x.

#### 4.4.6 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A análise de FTIR foi realizada de acordo com o procedimento interno (WPS-48563) da seção de inovação e tecnologia, da empresa Paumar S.A. – Indústria e Comércio, Guaramirim, SC, em um equipamento da marca Shimadzu, modelo IRTracer-100. Foram realizadas 64 varreduras por amostra, de 400 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ , com resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ . As amostras sólidas foram maceradas e solubilizadas em

solvente diclorometano e na sequência foram analisadas por reflectância total atenuada (ATR).

#### 4.4.7 Microscopia de força atômica (AFM)

O procedimento foi realizado no Instituto de Inovação SENAI – Materiais Avançados, em São Bernardo do Campo – SP, em microscópio de força atômica da marca Park Systems modelo XE-100.

As amostras foram preparadas para análise considerando as superfícies originais durante observação visual. Foram fragmentadas em um tamanho que se ajustou no suporte de amostra do microscópio de força atômica. A aquisição de dados utilizada foi o modo não contato, que consiste na medida de interação de uma frequência elétrica imposta pelo *cantilever* à amostra, que responde de acordo com a sua estrutura. Este modo é indicado para o estudo de fases em polímeros, nanoestruturas fracamente presas ao substrato e materiais biológicos, pois evita danos à superfície da amostra. Os canais utilizados para obtenção dos dados foram modo topografia e modo fase. O modo topografia considera o vale mais profundo dentro dos limites de detecção do *cantilever* e o pico considera os limites de medidas do *scanner* utilizados. Já as imagens de contraste de fase levam em consideração as durezas dos materiais utilizados, onde a dureza de cada material ocasionará alteração na fase de detecção do *cantilever* que vibra durante a varredura da amostra de forma diferente para cada fase encontrada.

#### 4.5 Produção da tinta em pó com e sem NpsAg e NpsCu

Geralmente, uma tinta em pó é formada por: 55 % de resina, 40 % de pigmentos e cargas, 4,5 % de aditivos e 0,05 % de agentes de cura (FAZENDA; DINIZ, 2005).

A produção das tintas em pó foi realizada no laboratório de desenvolvimento de tintas em pó, da empresa Paumar S.A. – Indústria e Comércio, Guaramirim, SC, acompanhado por um formulador do próprio laboratório. O procedimento em questão não apresentará quantidades (em massa e/ou porcentagens) das matérias-primas utilizadas, visto que, trata-se de um produto de linha da empresa e outros de desenvolvimento, desta forma preza-se pelo sigilo industrial.

Inicialmente, realizou-se a moagem das resinas para deixá-las com uma granulometria com aspecto de cristais de açúcar, utilizando um liquidificador industrial para facilitar no processo seguinte de extrusão. Depois de obtidas as resinas em partículas menores, estas foram pesadas com as demais matérias-primas sólidas, sendo elas: um reticulante (que reage com a resina para formar o filme/película), um alastrante (que auxilia no “espalhamento” do filme), um desgaseificante (que minimiza o efeito de fervura), um antioxidante (que evita o amarelamento na hora da cura), a cera de polietileno (que proporciona maior brilho, resistência mecânica e aumento da eficiência na extrusora), um agente eletrostático (que reduz os efeitos da eletricidade estática), o sulfato de bário (que serve como carga) e o dióxido de titânio rutilo (pigmento branco que dá cor à tinta).

Com a pesagem realizada, foi feita uma pré-mistura manualmente antes que as matérias-primas passassem na extrusora da marca Teck Triu, modelo dupla rosca. Além disso, foi necessário realizar a limpeza do equipamento (extrusora), passando uma mistura de resinas de descarte, para que não houvesse nenhuma contaminação quando a tinta fosse extrusada.

Essa extrusora também possuía um sistema de resfriamento que se faz necessário para que, a tinta que sair da extrusora sofra um choque térmico ao passar pelos cilindros e se solidifique novamente. A alimentação do processo de extrusão foi fixada em 15 rpm e o aquecimento interno do equipamento fixado em 110 °C. Depois de determinado os parâmetros de processo, foi acrescentado a mistura das matérias-primas e se iniciou a extrusão.

Conforme a tinta era retirada, quebrou-se em pedaços médios manualmente, e posteriormente em pedaços menores com o auxílio de um martelo de borracha. Depois de ter feito isso, a tinta foi reextrusada para ocorrer uma melhor homogeneização dos constituintes.

Depois de passar na extrusora, foi adicionado o agente fluidizante que serve para evitar a formação de grumos e após a tinta passou pelo processo de moagem. O equipamento utilizado foi um moinho tipo martelo, onde a amostra foi alimentada no funil superior e descarregada no funil inferior.

Após a moagem, a tinta foi peneirada com uma peneira de malha 120 µm finalizando assim o processo de produção da tinta em pó. Em seguida, iniciou-se o processo para a aplicação em chapas de aço carbono. Para isso, foi realizado o preparo da superfície, limpando as chapas com o solvente xileno (para retirada de

óleos e outras impurezas das chapas) e com água e sabão para retirada do restante das impurezas. Depois disso, as chapas de aço carbono desengraxadas foram secas com ar comprimido.

Com as chapas secas, iniciou-se o processo de aplicação. Este procedimento foi realizado em uma cabine de pintura, com uma pistola eletrostática com tensão elétrica regulada em 100 kV e vazão de 3,5 m<sup>3</sup>/h. Essas regulagens do sistema de aplicações foram definidas de acordo com a norma interna da empresa, quanto ao procedimento de aplicação (WPS-10767).

Ao total foram aplicadas 537 chapas, sendo 81 chapas com a resina sem nanopartículas e 57 chapas para cada variação das resinas com nanopartículas de cobre ou prata. Também houve a variação do tamanho das chapas de acordo com o teste em que elas foram submetidas. Na Tabela 3, é apresentado as dimensões e quantidades de cada tipo de corpo de prova.

Tabela 3 – Dimensões dos corpos de prova.

| Dimensão (mm) | Quantidade de chapas necessárias | Observações                                                                   |
|---------------|----------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------|
| 50 x 50       | 294                              | Foi utilizado uma chapa maior e depois foi recortado na dimensão especificada |
| 70 x 70       | 27                               | -                                                                             |
| 150 x 75      | 81                               | -                                                                             |
| 200 x 100     | 135                              | -                                                                             |

Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

Depois da aplicação, as chapas foram levadas até uma estufa da marca NaveTherm, modelo ERN, para a tinta sofrer o processo de cura. Para este tipo de tinta a cura ocorre a uma temperatura de 200 °C por 10 minutos. Sendo assim, como a estufa demora 5 minutos para atingir o *set point* da temperatura desejada e possui uma variação na medição da temperatura de  $\pm 3$  °C, as chapas ficaram dentro da estufa por 15 minutos à 200 °C.

#### 4.6 Ensaio de granulometria

Para avaliar a granulometria das tintas foi realizado o ensaio para medição do tamanho dos grãos. O ensaio deu-se em um equipamento da marca Bettersize –

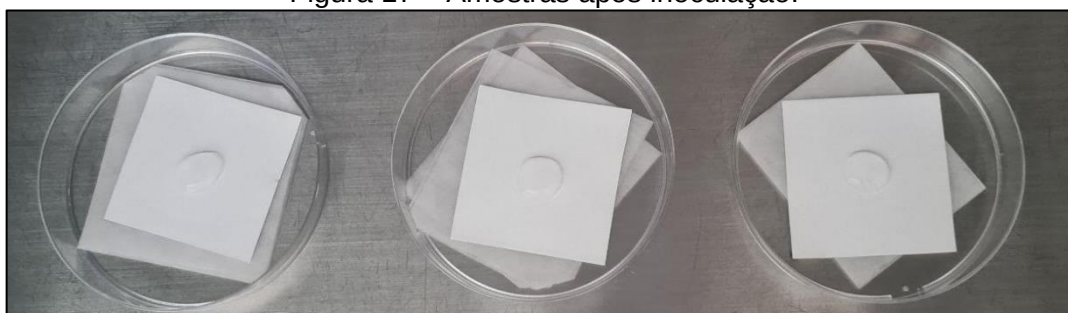
Better Particle Size Solutions, modelo Bettersizer 2600, acoplado ao módulo de dispersão seca BT-902 (**Erro! Fonte de referência não encontrada.**), do laboratório de desenvolvimento de tintas em pó, da Paumar S.A. – Indústria e Comércio, Guaramirim, SC. O módulo BT-902 é adequado para medições de pó seco e o gás utilizado pode ser ar comprimido.

#### 4.7 Ensaio de resistência microbiológica

O ensaio foi realizado na empresa Controlbio em São Paulo, SP. As tintas com e sem nanopartículas de cobre e prata tiveram suas capacidades inibitórias avaliadas contra os fungos *Aspergillus niger* (ATCC 6275), *Cladosporium cladosporoides* (ATCC 16022), *Talaromyces pinophilus* (ATCC 11797), e contra as bactérias Gram-negativa *Escherichia coli* (ATCC 8739) e Gram-positiva *Staphylococcus aureus* (ATCC 6538P), utilizando-se os métodos de avaliação descritos pelas normas ABNT NBR 14941 (fungos) e JIS Z 2801 (bactérias).

Para cada teste realizado, foram necessárias três amostras tratadas (com nanopartículas de cobre ou prata) e seis amostras não tratadas (sem nanopartículas), com dimensões de 5 x 5 cm. Os corpos de prova foram esterilizados com álcool 70 %, de maneira que a superfície não estivesse danificada e não contivesse mais microrganismos que poderiam interferir no resultado. Logo após, as superfícies das amostras foram inoculadas em placas de Petri com microrganismos, em triplicata, utilizando em cada chapa separadamente, 0,4 mL (Figura 17). Em seguida, o inóculo microbiano foi coberto com uma película fina e estéril, fazendo com que ele fosse espalhado. Além disso, essa cobertura evita que o inóculo evapore e garante contato próximo com a superfície antimicrobiana. As concentrações microbianas foram determinadas no “tempo zero” por eluição seguida de diluição e plaqueamento.

Figura 17 – Amostras após inoculação.



Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

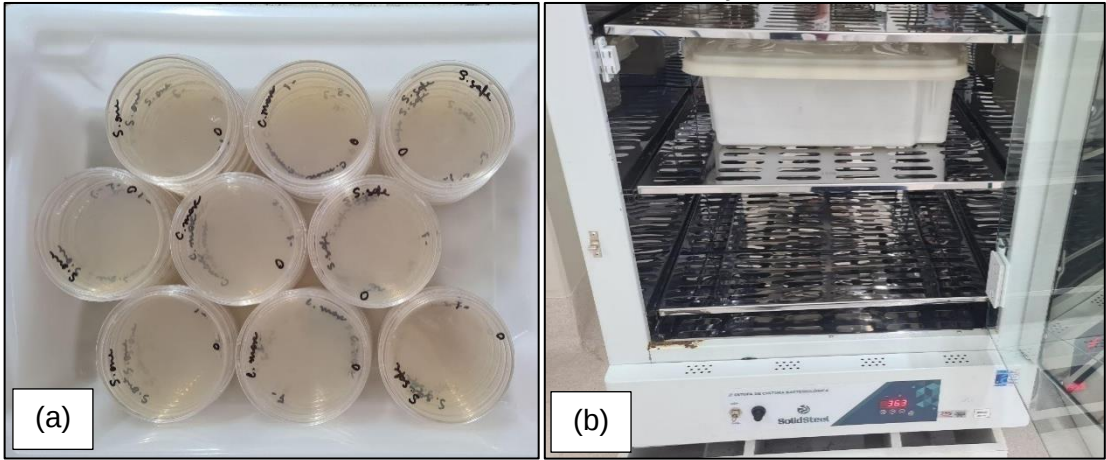
Depois disso, as amostras foram incubadas em condições ideais para o crescimento das bactérias e dos fungos, conforme apresentado na Tabela 4, por 24 horas em estufa de cultura da marca *SolidSteel* (Figura 18).

Tabela 4 – Condições ideais para incubação das bactérias e fungos utilizados no ensaio.

| Microrganismo                      | Temperatura (°C) | Umidade relativa (%) | Referências                  |
|------------------------------------|------------------|----------------------|------------------------------|
| <i>Aspergillus niger</i>           | 28               | 90                   | (DUTRA <i>et al.</i> , 2014) |
| <i>Cladosporium cladosporoides</i> | 28               | 90                   | (SILVA, 2015)                |
| <i>Talaromyces pinophilus</i>      | 27               | 90                   | (ELIAS, 2015)                |
| <i>Escherichia coli</i>            | 35               | 90                   | (CRUZ, 2021)                 |
| <i>Staphylococcus aureus</i>       | 35               | 90                   | (SAKIHARA; HEIGHT, 2023)     |

Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

Figura 18 – (a) Plaqueamento; (b) Incubação das placas.



Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

Após a incubação, as concentrações microbianas foram determinadas pelo método de plaqueamento em profundidade, onde a redução decimal de microrganismos em relação às concentrações iniciais e à superfície de controle foi calculada usando a Equação 2:

$$RD = \log \left( \frac{N_o}{N_T} \right) \tag{2}$$

Onde:

RD é a redução decimal;

$N_0$  é a contagem inicial do inóculo;

$N_T$  é a contagem obtida no tempo de contato T com a amostra.

Uma vez obtida a RD, foi possível calcular a porcentagem de redução da população microbiana (PR) obtida pelo contato do microrganismo com a amostra por meio da Equação 3:

$$PR = \left[ 1 - \left( \frac{1}{10^{RD}} \right) \right] * 100 \quad (3)$$

Para fins científicos, considera-se a redução decimal como o parâmetro correto para designar a redução de população microbiana. Porém, ainda frequentemente encontra-se dados expressos em % de redução, pois estes são mais compreensíveis para a população em geral (AMARAL; SOUZA, 2015).

#### 4.8 Ensaios destrutivos nas tintas aplicadas

Para saber se as tintas produzidas atendem às expectativas desejadas, ou ainda, se elas possuem características superiores à tinta em pó poliéster já utilizada no mercado, foi necessário realizar diversos testes de qualidade. Esses testes foram executados conforme metodologia definida em normas externas (nacionais e internacionais). Todas as análises foram realizadas em chapas com as tintas aplicadas e curadas. Os ensaios foram: névoa salina neutra, umidade saturada, intemperismo artificial com radiação UV-A e UV-B, flexibilidade em mandril cônico, impacto, impedância eletroquímica (EIS) e teste de *ageing*.

##### 4.8.1 Preparo das amostras para ensaios destrutivos

Antes de iniciar os ensaios foram realizadas as medições de camada seca em todas as chapas com um medidor da marca Tecnomedição, modelo SMEC II Plus. Os gráficos de todas as medições são apresentados no Apêndice B.

Para as amostras submetidas aos ensaios de névoa salina neutra e umidade saturada, foi aplicada uma tinta epóxi (que possui uma maior resistência anticorrosiva)

nas bordas das chapas pois, após a cura (secagem) da tinta os cantos das chapas ficaram expostos (sem tinta), desta forma, caso não possuíssem nenhuma proteção, poderia ocorrer oxidação nas extremidades das chapas, interferindo nos resultados finais. Após a aplicação da tinta nas bordas, as chapas ficaram secando por 24 horas.

#### 4.8.2 Ensaio de névoa salina neutra

O ensaio de névoa salina neutra (em inglês, *neutral salt spray*) foi realizado no laboratório de corrosão, da empresa Paumar S.A. – Indústria e Comércio, Guaramirim, SC. O equipamento utilizado foi da marca Equilam, modelo SS1000e e as condições de teste foram definidas conforme descrito na norma ISO 9227 e apresentadas na Tabela 5. O ensaio foi realizado em triplicata, utilizando chapas de aço carbono com dimensões de 200 x 100 mm e que estavam aplicadas com tintas em pó com e sem nanopartículas de prata e cobre.

Tabela 5 – Condições de ensaio para névoa salina neutra.

| Descrição                                         | Valor                        |
|---------------------------------------------------|------------------------------|
| Concentração de NaCl P.A. (%)                     | 5,0                          |
| Temperatura dentro da câmara (°C)                 | 34 a 37                      |
| Temperatura no saturador (°C)                     | 48                           |
| Taxa de névoa coletada (mL/h)                     | 1 a 2                        |
| Pressão do ar no saturador (kgf/cm <sup>2</sup> ) | 1,0                          |
| Posicionamento das amostras (°)                   | 20 ± 5 em relação à vertical |
| pH                                                | 6,5 a 7,2                    |
| Abertura original do entalhe (mm)                 | 0,6                          |

Fonte: ISO 9227 (2017).

Inicialmente, foi realizado um corte longitudinal com espessura de 0,6 mm e comprimento de 100 mm com o auxílio de uma régua e um riscador de película. Em seguida, as amostras foram colocadas na câmara e deixadas em teste durante 500 horas. Dado esse período, as chapas foram retiradas da câmara, lavadas com água corrente e deixadas secar em temperatura ambiente (23 °C) por um dia. Logo após, foi realizado a avaliação do grau de empolamento (bolhas), grau de oxidação e delaminação e corrosão ao redor do corte, de todas as chapas. A delaminação ao

redor do corte, consiste em retirar a tinta não aderida que está ao longo do corte, marcar dez pontos, espaçados igualmente, ao longo do comprimento do corte original e medir qual a distância deslocada de um lado ao outro.

#### 4.8.3 Ensaio de umidade saturada

O ensaio de umidade saturada foi realizado no laboratório de corrosão, da empresa Paumar S.A. – Indústria e Comércio, Guaramirim, SC. O equipamento utilizado foi da marca Equilam, modelo KEQUM-300e e as condições de teste foram definidas conforme descrito na norma ISO 6270-2 e apresentadas na Tabela 6. O ensaio também foi realizado em triplicata em chapas de aço carbono com dimensões de 200 x 100 mm.

As amostras foram colocadas na câmara e deixadas em teste durante 500 horas. Dado esse período, as chapas foram retiradas da câmara, lavadas com água corrente e deixadas secar em temperatura ambiente (23 °C) por um dia. Logo após, foi realizado a avaliação do grau de empolamento (bolhas) e grau de oxidação em todas as chapas.

Tabela 6 – Condições de ensaio para umidade saturada.

| Descrição                         | Valor                        |
|-----------------------------------|------------------------------|
| Temperatura dentro da câmara (°C) | 40 ± 3                       |
| Posicionamento das amostras (°)   | 20 ± 5 em relação à vertical |
| Umidade relativa do ar (%)        | ~ 100                        |

Fonte: ISO 6270-2 (2017).

#### 4.8.4 Ensaio de resistência ao intemperismo artificial (UV-A e UV-B)

O ensaio de intemperismo artificial foi realizado no laboratório de intemperismo artificial, da empresa Paumar S.A. – Indústria e Comércio, Guaramirim, SC. Para isso, utilizou-se um equipamento da marca Q-LAB, modelo QUV-SE.

O ensaio foi realizado em triplicata conforme as condições definidas na norma ASTM G 154 e apresentadas na Tabela 7. Os corpos de prova utilizados eram de aço carbono e possuíam dimensões de 150 x 75 mm.

Tabela 7 – Condições dos ensaios de intemperismo artificial UV-A e UV-B.

| Descrição                       | UV-A                    | UV-B                    |
|---------------------------------|-------------------------|-------------------------|
|                                 | Valor                   |                         |
| Ciclo                           | 1                       | 2                       |
| Período de lâmpada              | 8 h UV-A 340 nm a 60 °C | 4 h UV-B 313 nm a 60 °C |
| Período de condensação          | 4 h a 50 °C             | 4 h a 50 °C             |
| Irradiância (W/m <sup>2</sup> ) | 0,83                    | 0,71                    |

Fonte: ASTM G 154 (2016).

As medições de cor foram realizadas em um espectrofotômetro da marca Datacolor, modelo 200M e as medições de brilho foram realizadas em um equipamento modelo Micro-gloss 60°, da marca Byk Gardner.

Inicialmente, foram lidos os valores das coordenadas L\*, a\* e b\* e o brilho de todas as amostras e salvo no software Datacolor Tools. Em seguida, as amostras foram alocadas nos equipamentos e avaliadas parcialmente a cada 24 horas, realizando a leitura novamente dos valores das coordenadas L\*, a\* e b\* e do brilho, até completarem 500 horas de teste. Este tempo foi definido devido ao fato de comercialmente ser adotado este tempo para validação de produtos em QUV.

#### 4.8.5 Ensaio de flexibilidade por mandril cônico

O ensaio de flexibilidade por mandril cônico, foi realizado no laboratório de intemperismo artificial, da empresa Paumar S.A. – Indústria e Comércio, Guaramirim, SC. O equipamento utilizado era da marca TKB Erichsen Instruments, modelo MOC 07/13 e as condições de teste foram definidas conforme descrito na norma ASTM D 522 / D 522M (2017). O ensaio também foi realizado em triplicata em chapas de aço carbono com dimensões de 200 x 100 mm.

Em primeiro lugar o corpo de prova foi colocado em uma posição vertical entre o mandril e a barra de tração com o lado a ser avaliado voltado para a barra de tração. Em seguida, moveu-se a alavanca por cerca de 180° em velocidade uniforme para dobrar o corpo de prova em aproximadamente 135°. Depois foi analisado se houve ou não rachaduras na película de tinta. Se sim, foi medido o comprimento da rachadura e em seguida foi trazido a alavanca para a posição inicial e removido o painel do mandril.

#### 4.8.6 Ensaio de impacto

O ensaio de impacto, foi realizado no laboratório de intemperismo artificial, da empresa Paumar S.A. – Indústria e Comércio, Guaramirim, SC. O equipamento utilizado era da marca TKB Erichsen Instruments e as condições de teste foram definidas conforme descrito na norma ASTM D 2794 (1999). O ensaio foi realizado em triplicata em chapas de aço carbono com dimensões de 200 x 100 mm.

As amostras foram fixadas no equipamento, em seguida ergueu-se o peso de dois quilos até a altura máxima do tubo e soltou-o de modo que ele atingisse a superfície da chapa, causando uma deformação. Em seguida, foi realizada a avaliação e caso houvesse trincas na tinta, era realizado o ensaio novamente, porém diminuindo cinco centímetros de altura por vez, até que não houvesse nenhuma falha na tinta.

#### 4.8.7 Ensaio de impedância eletroquímica (EIS)

O ensaio de impedância eletroquímica, foi realizado no laboratório de análise instrumental, da empresa Paumar S.A. – Indústria e Comércio, Guaramirim, SC. Os equipamentos utilizados foram uma gaiola de Faraday (em aço inox) e um potenciostato da marca Gamry, modelo Ref.3000 e as condições de teste foram definidas conforme descrito na norma ISO 16773 (2016). O ensaio também foi realizado em triplicata em chapas de aço carbono com dimensões de 7 x 7 cm.

O ensaio de EIS foi realizado de acordo com metodologia adaptada de Kending *et al.* (1996), onde as amostras foram analisadas ao longo de períodos de *stress* em imersão em NaCl 1 mol/L por 1000 horas. Demais informações de conceitos, siglas e parâmetros do ensaio de impedância eletroquímica são apresentadas no Anexo C.

Inicialmente, foi realizado uma falha em uma das extremidades de cada amostra, com o auxílio de uma Dremel com ponteira de óxido de alumínio 3/8". Em seguida, foi preparado o tubo de acrílico para receber a solução de NaCl 1 mol/L, utilizando uma fita adesiva MAP TAPE 9485-8B para aderir o tubo na chapa. Após isso, adicionou-se a solução iônica de modo suficiente a submergir os eletrodos que seriam inseridos no tubo.

Depois disso, as amostras foram deixadas em repouso e avaliadas nos tempos de 250 e 1000 horas. Para avaliação, foi preparado os eletrodos auxiliar (espiral de liga contendo cromo alumínio) e referência (calomelano ou Ag/AgCl), conferindo-os e

fixando-os em um suporte que foi conectado no topo do tubo. Em seguida, foi aberto a gaiola de Faraday com a chave apropriada e conectado os eletrodos na amostra a ser analisada. O potenciostato é composto por seis eletrodos com colorações distintas, como descrito no Quadro 4, em especial foi conferido se o jacaré preto estava em contato com a gaiola, uma vez que é este cabeamento que aterriza a gaiola evitando ruídos eletromagnéticos (EM) externos.

Quadro 4 – Parâmetros para seleção do experimento de EIS.

| Cor      | Função                            | Conexão               |
|----------|-----------------------------------|-----------------------|
| Preto    | Terra flutuante                   | Gaiola                |
| Branco   | Referência                        | Calomelano ou Ag/AgCl |
| Vermelho | Eletrodo auxiliar                 | Liga de Cr/Al         |
| Laranja  | Eletrodo auxiliar <i>sense</i>    | Isolado               |
| Verde    | Eletrodo de trabalho              | Corpo de prova        |
| Azul     | Eletrodo de trabalho <i>sense</i> | Corpo de prova        |

Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

Logo após, foi analisado o contato elétrico entre a carcaça e a porta, uma vez que em geral as dobradiças são confeccionadas de material isolante, logo permitindo a passagem de ruído EM, por isso a carcaça foi conectada diretamente com a porta com um material condutor, neste caso foi empregado fio de cobre trançado. Para averiguar se havia contato efetivo entre a carcaça e a porta utilizou-se um multímetro configurado para análise de resistência com fixação dos eletrodos em pontos distintos da gaiola. Assim, como a medida da resistência foi inferior a 50  $\Omega$ , houve contato entre a carcaça e porta. Com isso, conectou-se os eletrodos e pôde-se iniciar a análise.

Os resultados obtidos da EIS experimentais ( $|Z|$ , frequência), obtidos pelo software *Gamry Echem Analyst* e simulados por meio de circuitos equivalentes ( $R_{\text{poro}}$ ,  $R_{\text{pol}}$ ) foram computados, comparados e tabelados, utilizando o software *Gamry Instruments Framework*. Para a avaliação dos resultados de EIS foi empregado a simulação do circuito de Randles, sendo utilizado três conjuntos de circuitos, um para cada interface:

- (i) Solução –  $R_u$ ;
- (ii) Revestimento –  $R_{\text{poro}}$  e  $C_{\text{rev}}$  ( $Y_{\text{rev}} + a_{\text{rev}}$ );
- (iii) Substrato –  $R_{\text{pol}}$  e  $C_{\text{dl}}$  ( $Y_{\text{dl}} + a_{\text{dl}}$ ).

#### 4.8.8 Teste de Ageing

O teste de *ageing*, foi realizado nos laboratórios de análise instrumental e de corrosão, da empresa Paumar S.A. – Indústria e Comércio, Guaramirim, SC. Os equipamentos utilizados foram os mesmos dos ensaios de umidade saturada e impacto. Além disso, foi utilizado uma estufa seca da marca Binder, modelo 9010-0305. O ensaio foi realizado em triplicata em chapas de aço carbono com dimensões de 200 x 100 mm, de acordo com o procedimento interno da empresa.

Esse ensaio consistiu em submeter as chapas aplicadas por sete ciclos, onde cada ciclo constituiu um dia. Inicialmente bateu-se impacto nas chapas, com força de 160 kgf/cm<sup>2</sup>, em seguida as chapas foram deixadas por 16 horas em umidade saturada à 40 °C e por fim, levadas em estufa seca a 40 °C por 8 horas, completando assim um ciclo (24 horas).

Os ciclos foram realizados na sequência apresentada até completar uma semana. Caso a película trincasse e o substrato ficasse exposto, era realizado uma batida de impacto menor, seguindo a sequência de: 160, 120, 80 e 40 kgf/cm<sup>2</sup>. O ensaio consiste em envelhecer a tinta submetendo-a a ciclos de calor úmido e seco.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

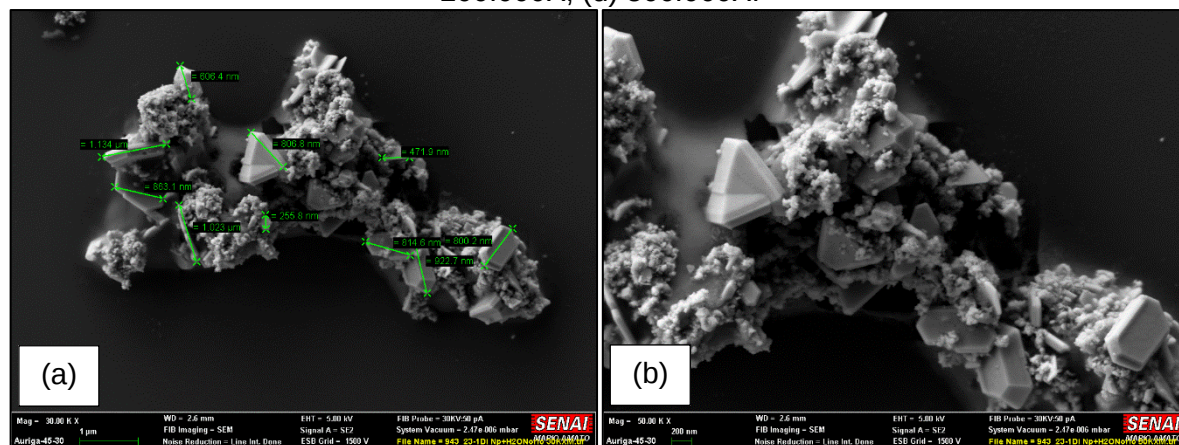
A primeira etapa do estudo consistiu em caracterizar as nanopartículas a fim de conhecer as suas estruturas morfológicas e características de tamanhos. Com isso, foram obtidos os seguintes resultados para as análises de MEV-EDS, UV-Vis, DLS e ELS.

### 5.1 Resultados do ensaio de MEV-EDS

A análise de MEV-EDS teve como objetivo determinar o diâmetro médio e a morfologia das nanopartículas de prata e cobre.

Na Figura 19, observa-se pontos característicos das nanopartículas de prata dispersas em água, conforme apresentado também por Melo *et al.* (2012) e Garcia *et al.* (2021). Entretanto, percebe-se uma variedade de formas geométricas, como por exemplo, triangulares, esféricas e várias outras disformes, como já mencionados em alguns estudos e comprovado novamente com essa análise (ALBERNAZ, 2014).

Figura 19 – Microscopia da amostra diluída de NpsAg da Nório: (a) 30.000X; (b) 50.000X; (c) 200.000X; (d) 500.000X.

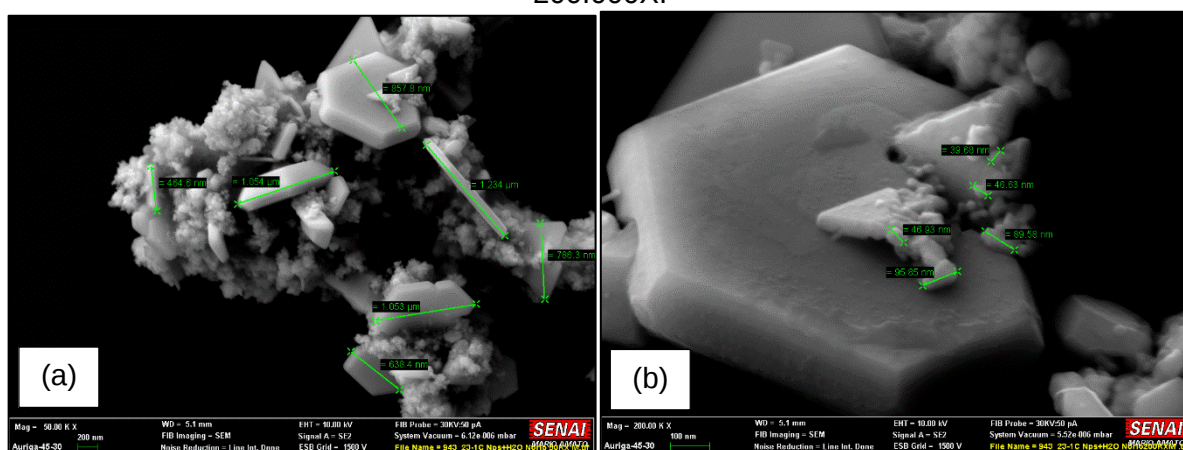


Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

Por fim, na Figura 20 observa-se algumas morfologias, como esféricas e triangulares. De acordo com Nogueira *et al.* (2014) e Jiang *et al.* (2011), duas explicações justificariam a presença destas morfologias. A primeira pode estar relacionada à presença de *clusters* de prata com diferentes formatos (por exemplo,  $\text{Ag}_4^{+2}$ ,  $\text{Ag}_8^{+4}$ ,  $\text{Ag}_3^{+}$  ou  $\text{Ag}_3$ ). Neste cenário, os agrupamentos triméricos têm a capacidade de atuar como núcleos para a incorporação de átomos de prata recém-

formados, resultando eventualmente na formação de nanoplacas triangulares. Já os *clusters*  $\text{Ag}_4^{+2}$  e  $\text{Ag}_8^{+4}$  podem beneficiar a formação de nanopartículas com formas esféricas (XIONG *et al.*, 2007). A segunda razão pode ser atribuída à estrutura fundamental das moléculas de prata, normalmente exibindo um arranjo cúbico de face centrada (fcc). Essas moléculas comumente se manifestam como estruturas monocristalinas, individuais ou múltiplas, todas as quais podem coexistir em uma síntese padrão. A distribuição das moléculas estruturadas de forma diferente é influenciada pela termodinâmica estatística das energias livres associadas a várias espécies, em conjunto com fatores cinéticos que governam a geração e incorporação de átomos metálicos em um núcleo.

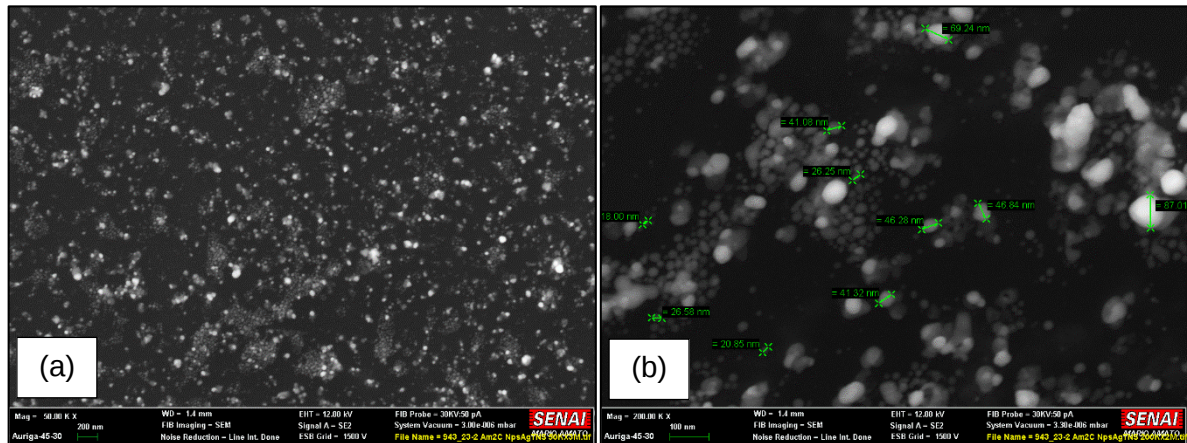
Figura 20 – Microscopia da amostra concentrada de NpsAg da Nório: (a) 50.000X; (b) 200.000X.



Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

O material Silver One da empresa TNS, contendo nanopartículas de prata foi analisado de forma concentrada. Na Figura 21, apresenta-se a amostra de nanopartículas de prata concentradas da TNS. Na imagem com ampliação de 50.000x, observa-se cristais com dimensões na escala micrométrica. Entretanto, à medida que essa imagem foi sendo ampliada foi possível verificar que algumas regiões estavam com nanopartículas aglomeradas e que essas por sua vez possuíam tamanhos nanométricos.

Figura 21 – Microscopias da amostra concentrada com NpsAg da TNS: (a) 50.000X; (b) 200.000X.

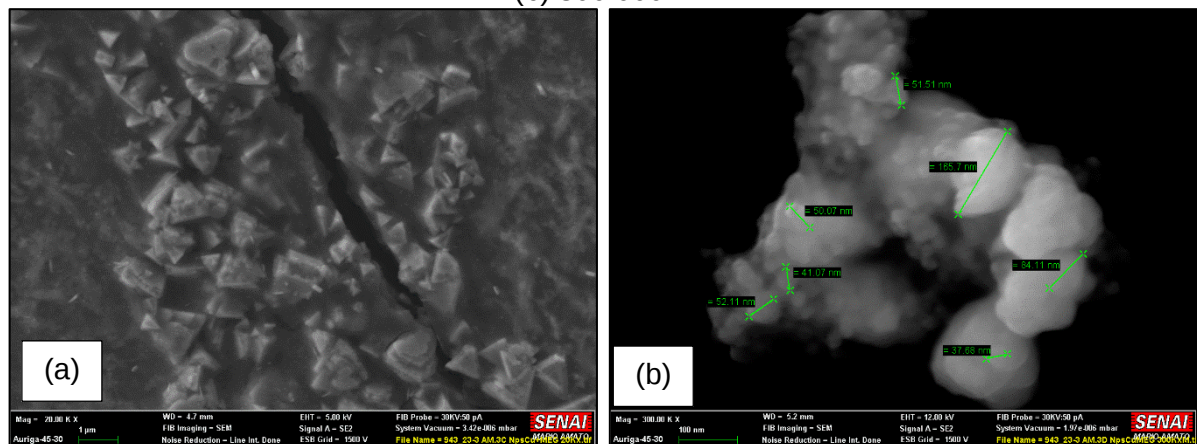


Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

Também foi avaliado as amostras com nanopartículas de cobre fornecidas pela TNS e dispersas em dois meios: MEG e PEG 400. Os materiais Syner Safe e Cyprium Max foram analisados na forma concentrada.

Na Figura 22, apresenta-se a amostra de nanopartículas de cobre + MEG concentradas da TNS. Na imagem com ampliação de 100.000x, observa-se cristais com dimensões na escala micrométrica (aproximadamente 130 a 170 nm). A morfologia predominante nas nanopartículas de cobre analisadas é esférica. Rodrigues (2022), obteve morfologias próximas às encontradas em seu estudo, sugerindo assim a presença de cobre na solução.

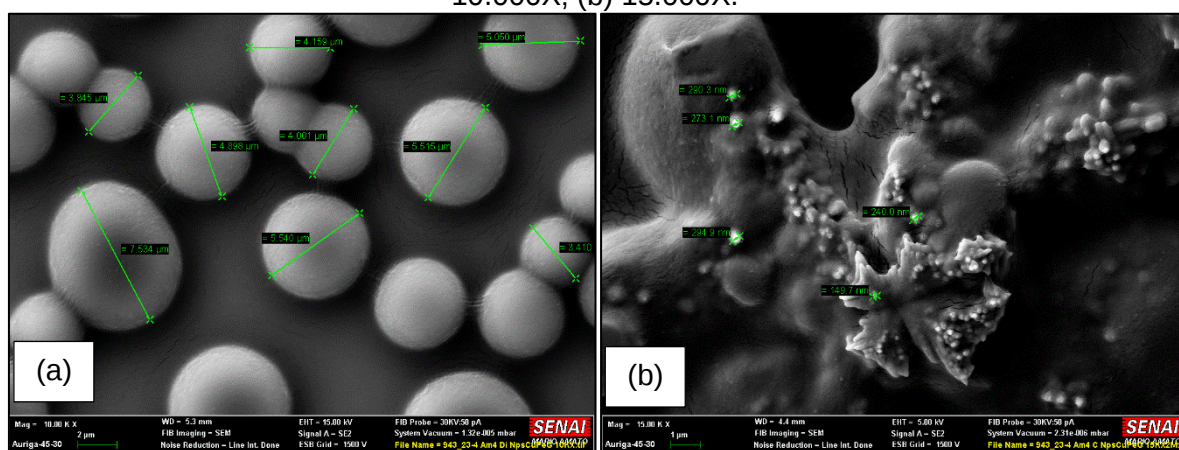
Figura 22 – Microscopias da amostra concentrada com NpsCu + MEG da TNS: (a) 20.000X; (b) 300.000X.



Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

Nas microscopias da amostra Cyprium Max da TNS, contendo NpsCu e PEG 400, percebe-se uma morfologia esférica quase que perfeita, entretanto em uma ampliação de 10.000x nota-se que as partículas estão em tamanhos bem superiores a nanométricos. Em relação à amostra concentrada de NpsCu com PEG 400, apresentada na Figura 23, observou-se a mesma característica da amostra diluída. Uma alta carga de carbono e baixa de cobre, partículas tendendo a esféricas e com tamanhos submicrométricos. De maneira geral, esse material disperso em polietilenoglicol não apresenta uma boa dispersão e tamanhos similares de nanopartículas quando comparado com os demais produtos que estão sendo testados.

Figura 23 – Microscopias da amostra de NpsCu + PEG 400 concentradas da TNS: (a) 10.000X; (b) 15.000X.



Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

Foi realizado também a EDS, conforme indicado na Tabela 8. Para as amostras de prata da Norio, percebe-se a presença de prata, silício, oxigênio, sódio e carbono. Já na amostra de prata da TNS foram indicados a presença oxigênio, sódio, cobre, zinco, nitrogênio, cloro e alumínio. Essas constatações são comprovadas com informações da FISPQ do produto, disponibilizada pelo fornecedor (TNS), no qual evidencia esses elementos na composição do produto final. O aparecimento de alumínio na análise pode ser oriundo do ruído do aparelho, conforme detectado também por Silva e Moraes (2018).

Analisando os resultados de EDS para as nanopartículas de cobre + MEG observa-se que detectado uma grande quantidade de cobre. Isso sugere que as nanopartículas estejam aglomeradas em pontos específicos do meio, o que é de se esperar já que estas amostras foram secas para poder realizar as micrografias. Além

disso, observa-se uma pequena quantidade de oxigênio, o que sugere a predominância de cobre com baixo teor de oxigênio. Essas conclusões foram vistas também por Silva e Moraes (2018). Também foram identificados outros elementos como carbono e oxigênio, oriundos do monoetilenoglicol (meio onde as nanopartículas de cobre estão dispersas). Por fim, para as nanopartículas de cobre + PEG 400, existe uma baixa presença de cobre e uma alta presença de carbono e outros elementos, o que sugere que o material está disperso em uma quantidade muito alta de polietilenoglicol.

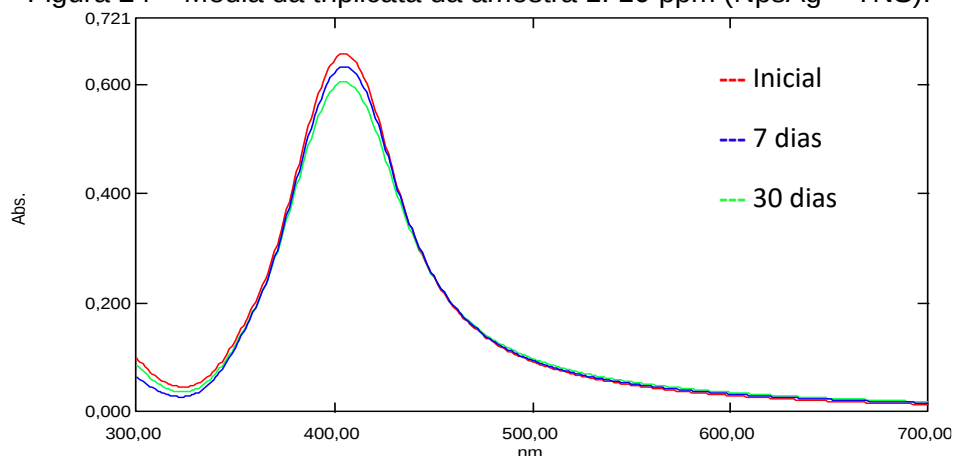
Tabela 8 - Resultados de EDS para as amostras de prata e cobre.

| Elemento  | NpsAg - Norio | NpsAg - TNS | NpsCu + MEG | NpsCu + PEG 400 |
|-----------|---------------|-------------|-------------|-----------------|
| <b>Ag</b> | 92,0 %        | 85,9 %      | -           | -               |
| <b>Si</b> | 3,7 %         | 4,4 %       | 32,5 %      | 9,5 %           |
| <b>O</b>  | 2,9 %         | 4,9 %       | 9,3 %       | 12,9 %          |
| <b>Na</b> | 1,4 %         | 0,7 %       | 3,4 %       | 0,8 %           |
| <b>Al</b> | -             | 0,2 %       | -           | -               |
| <b>Cl</b> | -             | 3,8 %       | -           | 1,4 %           |
| <b>Cu</b> | -             | -           | 50,5 %      | 2,7 %           |
| <b>Zn</b> | -             | -           | 4,3 %       | -               |
| <b>C</b>  | -             | -           | -           | 72,8 %          |

## 5.2 Análise de espectrofotometria de UV-Vis (UV-Vis)

Para esse ensaio foram preparadas três amostras para cada material e feito a leitura de absorbância em três tempos: 0, após 7 dias e após 30 dias de prateleira. Na Figura 24 observa-se as análises realizadas para a amostra 1 (Silver One) com 10 ppm de NpsAg do fornecedor TNS. Nela pode-se concluir que as amostras parecem ser estáveis, entretanto, nota-se aparentemente uma sutil redução da absorbância (Abs.) ao longo do tempo, contudo, essa redução pode estar relacionada a erros de diluição no preparo das amostras. Também é possível identificar o pico de absorbância em 400 nm para as três amostras, ponto este, característico das nanopartículas de prata com morfologia esférica menores que 50 nm (NOGUEIRA *et al.*, 2014).

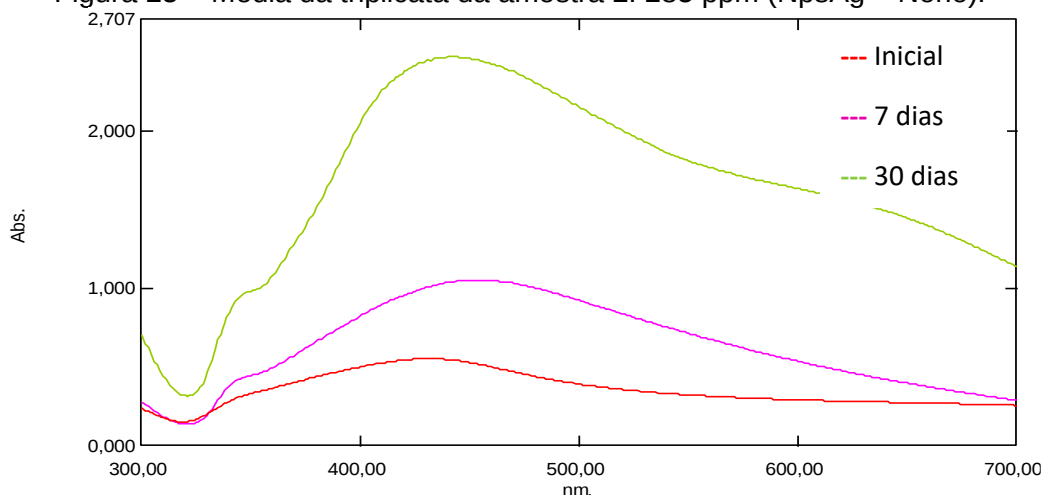
Figura 24 – Média da triplicata da amostra 1: 10 ppm (NpsAg – TNS).



Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

Para a amostra 2 (Figura 25) da empresa Nório, ao prepará-la com concentração de 10 ppm de NpsAg, foi visto que a absorbância estava muito baixa, assim a amostra foi concentrada até 285 ppm. Porém, ao realizar a análise de 7 dias e de 30 dias, observou-se que a absorbância aumentou, o que tecnicamente não aconteceria, pois ao longo do tempo a absorbância tende a diminuir (RAOTA, 2018). Esses resultados, entretanto, podem ser justificados, visto que a produção dessas nanopartículas de prata foi realizada via síntese verde e, assim, com o passar do tempo, pode ter ocorrido a formação de mais nanopartículas de prata devido a uma reação de redução dos íons  $\text{Ag}^+$  para  $\text{Ag}^0$  com cinética lenta. Já o aumento da largura da banda plasmônica deve estar associada à formação de nanopartículas de prata com grande dispersão de tamanhos, como visto nas micrografias apresentadas neste trabalho (RAO; TANG, 2017).

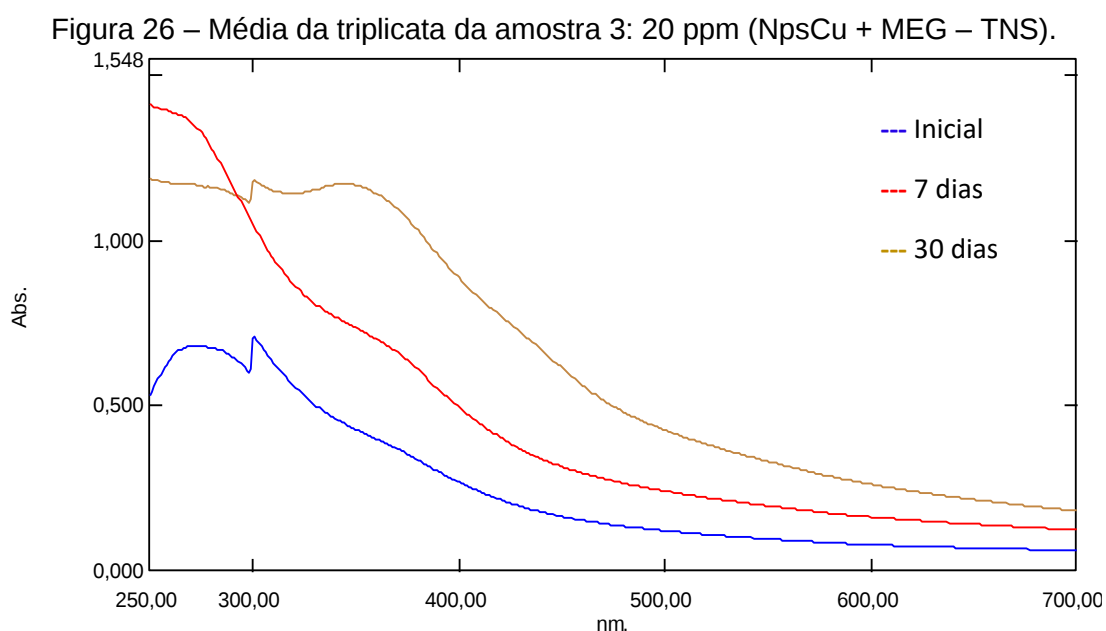
Figura 25 – Média da triplicata da amostra 2: 285 ppm (NpsAg – Nório).



Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

Em relação às nanopartículas de cobre, foram avaliados dois materiais, um chamado *Syner Safe* (disperso em MEG) e outro chamado *Cyprium Max* (disperso em PEG 400). A amostra 3 (Figura 26) refere-se à amostra *Syner Safe* diluída até 20 ppm de nanopartículas de cobre.

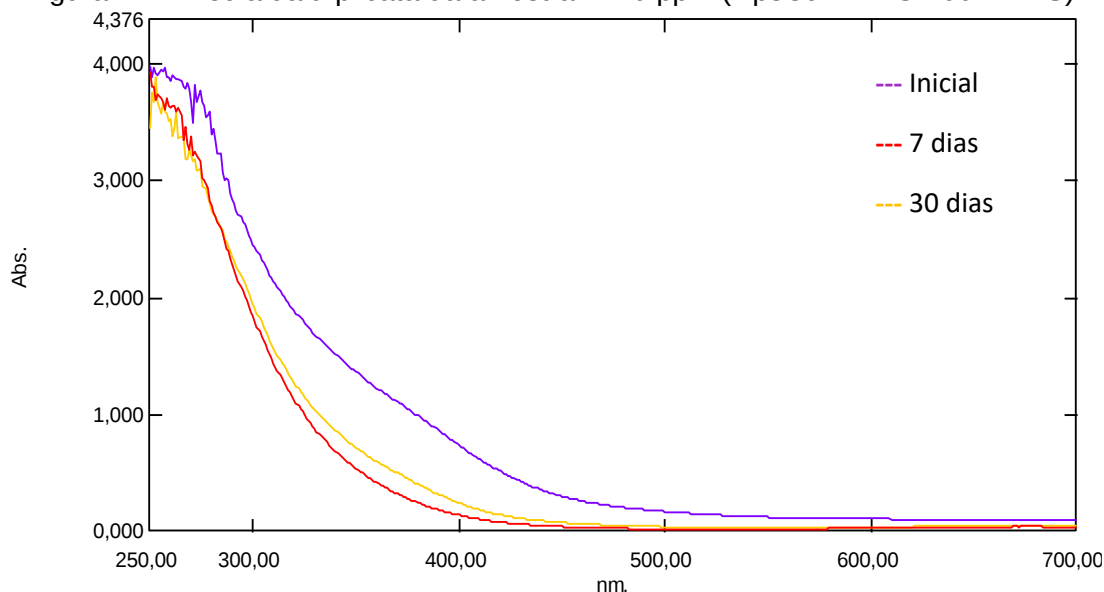
Observa-se picos entre 250 e 400 nm, ou seja, acima destes comprimentos de onda as concentrações de nanopartículas maiores estão diminuindo. Entretanto, esta banda de absorção é característica do óxido de cobre (II), visto que, a absorção das NpsCu ocorre entre 500 e 600 nm. Essa oxidação do cobre deve-se ao contato da solução coloidal com o ar atmosférico. Essas conclusões são comprovadas pelos estudos realizados por Lopes (2017), Soares e Conceição (2020) e Swarnkar, Singh e Gopal (2009). Também se observa um decaimento da absorbância após 30 dias evidenciando uma instabilidade do sistema coloidal devido à oxidação do cobre.



Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

Por fim, para a amostra 4 (Figura 27), (sob nome comercial *Cyprium Max*) foi utilizado o solvente PEG 400 diluindo as NpsCu até 20 ppm. Com isso, nota-se alguns ruídos nas análises decorrentes do solvente utilizado para dispersão dessas Nps, visto que este é um solvente mais viscoso e, além disso, possui faixa de absorção próxima à lida nos ensaios (DUQUE *et al.*, 2015).

Figura 27 – Média da triplicata da amostra 4: 20 ppm (NpsCu + PEG 400 – TNS).



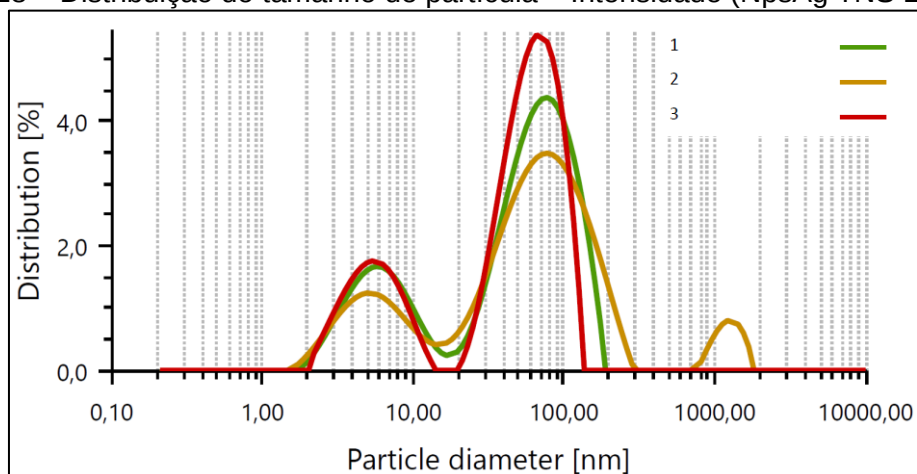
Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

Além disso, pode-se observar que o pico de absorbância se deu no intervalo de 250 e 300 nm, indicando mais uma vez a oxidação do cobre devido ao seu contato com o ar atmosférico (DO AMARAL *et al.*, 2019; MACEDO, 2017). Também se observa um sutil decaimento da absorbância após 30 dias evidenciando uma instabilidade do sistema coloidal.

### 5.3 Análise de dispersão de luz dinâmica (DLS)

Para esse ensaio foram realizadas triplicatas para cada tipo de material. Os produtos da TNS (Silver One) e da Nório (NpsAg) geraram resultados similares em relação ao tamanho das nanopartículas. Além do mais, como as nanopartículas de prata tendem a ser esféricas (conforme mostrado no ensaio de MEV-EDS), não existe uma dispersão grande de luz e os resultados obtidos, de tamanho de nanopartículas, são similares com alguns estudos já realizados (ALBERNAZ, 2014). Na Figura 28, são apresentadas as leituras das triplicatas da distribuição do tamanho de partícula da amostra Silver One (nanopartículas de prata da TNS).

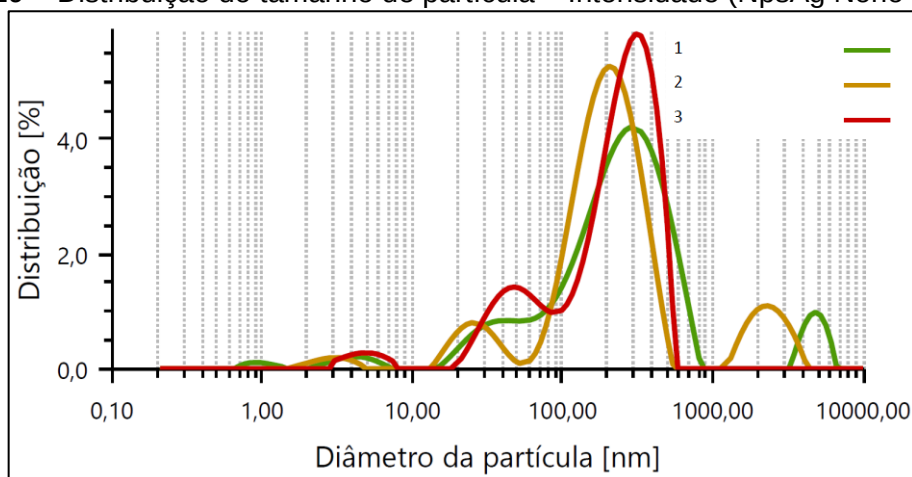
Figura 28 – Distribuição do tamanho de partícula – Intensidade (NpsAg TNS 10 ppm).



Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

Na Figura 29, são apresentadas as leituras das triplicatas da distribuição do tamanho de partícula da amostra de nanopartículas de prata da empresa Nório. Comparativamente, pode-se observar que o valor médio do diâmetro hidrodinâmico das NpsAg da TNS foi aproximadamente quatro vezes menor do que o diâmetro hidrodinâmico encontrado nas NpsAg da Nório. Já a polidispersividade para ambas as amostras não houve grande variação, demonstrando assim uma homogeneidade da solução coloidal testada.

Figura 29 – Distribuição do tamanho de partícula – Intensidade (NpsAg Nório 10 ppm).



Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

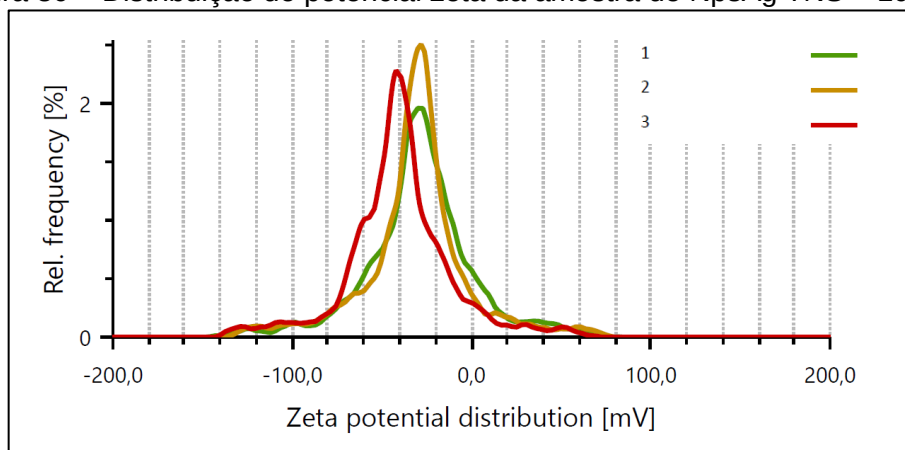
Para as amostras com nanopartículas de cobre, as análises de DLS não foram válidas pois, devido à suspeita inicial de que o Cu pudesse ter oxidado (conforme apresentado no ensaio de UV-vis) e analisando os resultados de MEV-EDS observou-se que a sua morfologia tendia a disformidade e com a superfície rugosa, fazendo

com que a luz emitida fosse dispersa em vários ângulos e os resultados de tamanhos estivessem superdimensionados.

#### 5.4 Análise de espalhamento de luz eletroforético (ELS) – Potencial zeta ( $\zeta$ )

Para esse ensaio, foram realizadas triplicatas para cada tipo de material. Para definição da aproximação matemática a ser utilizada para o cálculo do potencial  $\zeta$ , levou-se em consideração a definição proposta por Dinger (2006), onde ele apresenta que a aproximação de Helmholtz-Smoluchowski é independente da forma da partícula já o de Hückel só serve para partículas esféricas. Sendo assim, utilizou-se o modelo de Helmholtz-Smoluchowski para as NpsCu e o modelo de Hückel para as NpsAg, levando em consideração os resultados obtidos nas micrografias para essa escolha. Na Figura 30, pode-se analisar a distribuição do potencial zeta para a amostra Silver One (NpsAg TNS). Avaliando as três amostras analisadas, conclui-se que o produto Silver One se encontra estável, visto que, o potencial zeta médio está fora do intervalo de -30 a +30 mV, significando um material com boa estabilidade.

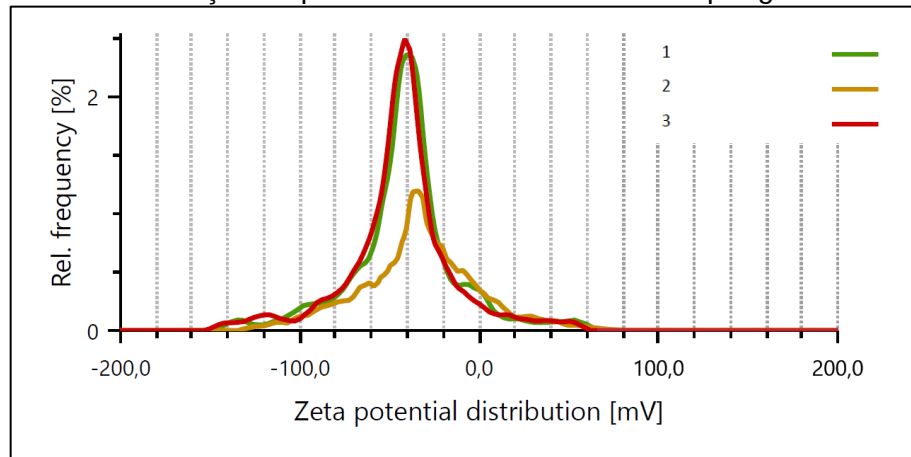
Figura 30 – Distribuição do potencial zeta da amostra de NpsAg TNS – 10 ppm.



Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

Na Figura 31, pode-se analisar a distribuição do potencial zeta para a amostra NpsAg da Nório. Avaliando as três amostras analisadas, conclui-se que o produto da Nório (NpsAg) possui uma estabilidade levemente maior do que o produto da TNS (Silver One).

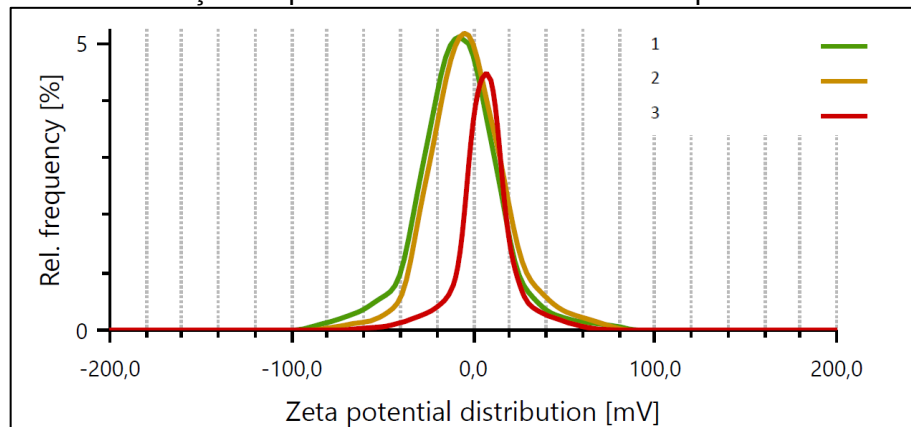
Figura 31 – Distribuição do potencial zeta da amostra de NpsAg Norio – 10 ppm.



Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

Na Figura 32, pode-se analisar a distribuição do potencial zeta para a amostra Syner Safe. Avaliando as três amostras analisadas, é possível verificar que as amostras são instáveis e tendem a precipitar. Essa afirmação pode ser comprovada por meio da Figura 33, onde temos uma amostra que ficou em repouso por 30 dias e gerou corpo de fundo (NpsCu).

Figura 32 – Distribuição do potencial zeta da amostra de NpsCu + MEG – 10 ppm.



Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

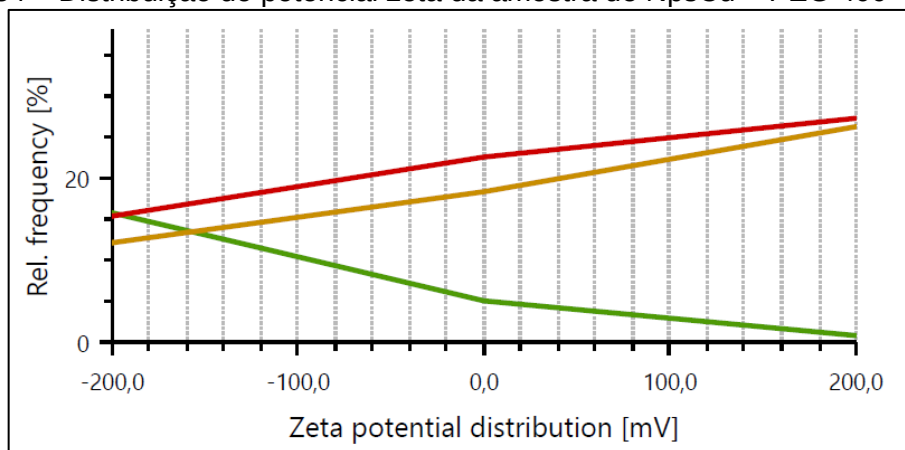
Figura 33 – Corpo de fundo da amostra de NpsCu + MEG após 30 dias de repouso.



Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

Na Figura 34, pode-se analisar a distribuição do potencial zeta para a amostra Cyprium Max. Avaliando as três amostras analisadas, é possível verificar que as amostras são instáveis e tendem a precipitar. Essa afirmação pode ser comprovada por meio da Figura 35, onde temos uma amostra que ficou em repouso por 30 dias e gerou corpo de fundo (NpsCu).

Figura 34 – Distribuição do potencial zeta da amostra de NpsCu + PEG 400 – 10 ppm.



Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

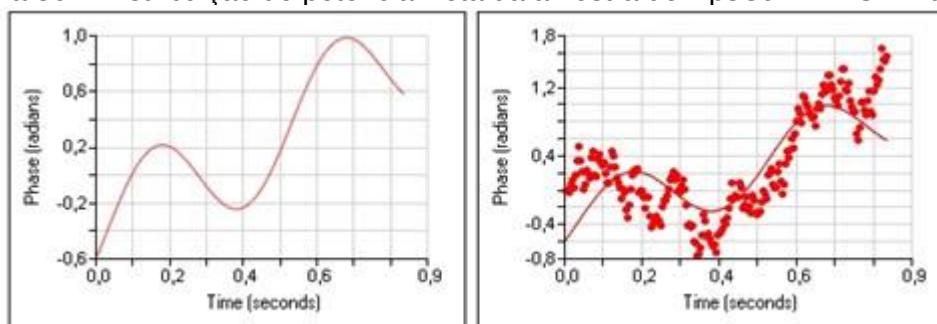
Figura 35 – Corpo de fundo da amostra de NpsCu + PEG 400 após 30 dias de repouso.



Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

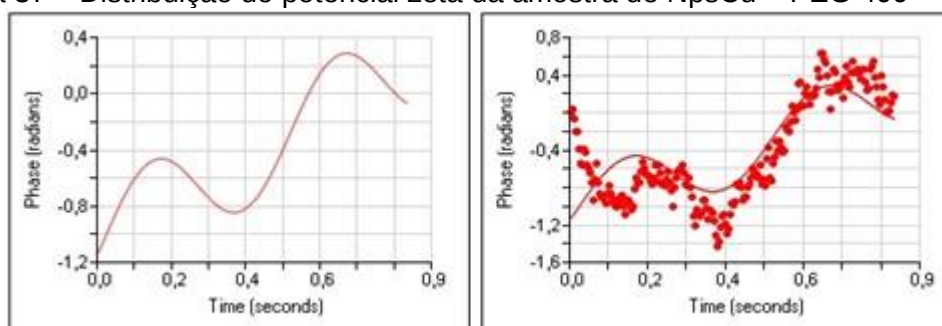
Para certificar-se dos resultados encontrados para as nanopartículas de cobre, o ensaio foi realizado em outro equipamento DLS (modelo Litesizer 500, marca Anton Paar), confirmando assim que o material é instável. Na Figura 36, encontrou-se uma média de +1,49 mV com desvio padrão de 0,99 e erro de 0,57. Já na Figura 37, encontrou-se uma média de +1,57 mV com desvio padrão de 0,23 e erro de 0,13.

Figura 36 – Distribuição do potencial zeta da amostra de NpsCu + MEG – 10 ppm.



Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

Figura 37 – Distribuição do potencial zeta da amostra de NpsCu + PEG 400 – 10 ppm.



Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

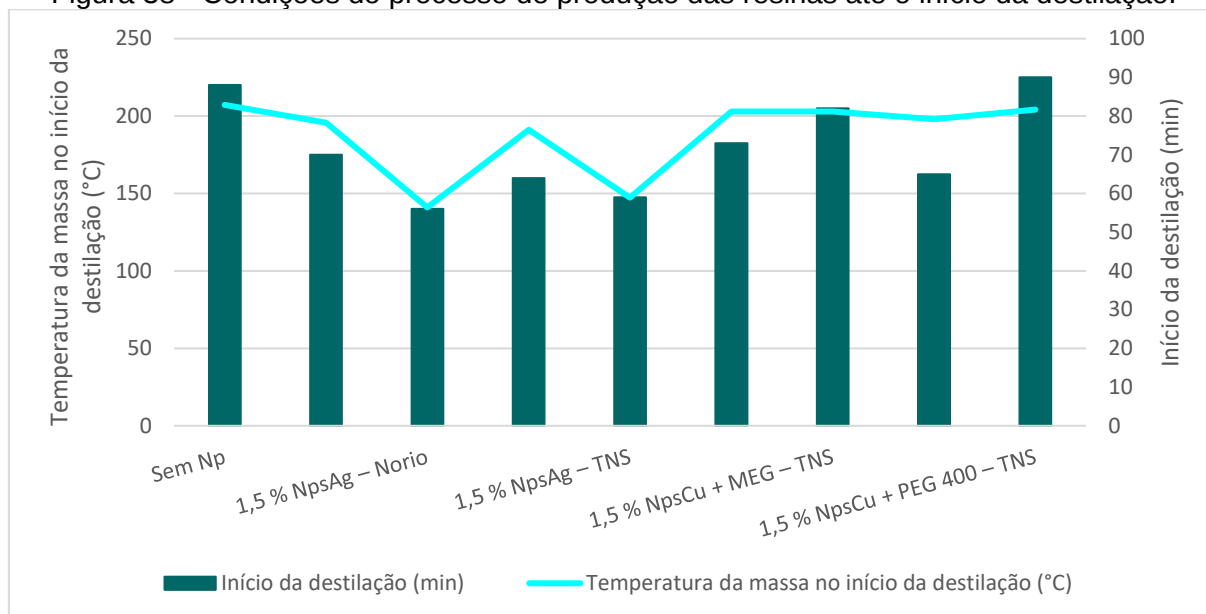
### 5.5 Preparação da resina poliéster sem e com NpsAg e NpsCu

A produção da resina foi realizada em três etapas: 1ª fase, 2ª fase e etapa de vácuo. Na primeira fase foi controlado o tempo em que o processo de destilação foi iniciado para cada resina. Esse controle faz-se necessário para verificar se os agentes dispersantes das nanopartículas adicionados às resinas, influenciam no tempo de destilação do processo, dificultando a retirada da água da reação. As faixas de tempo e condições do processo para as nove resinas, até o início da destilação, podem ser analisadas na Figura 38.

Analisando os resultados percebe-se que a destilação iniciou de forma mais rápida nos materiais com 1,5 % de NpsAg, o que se justifica visto que, o meio dispersante dessas nanopartículas é a água. Além disso, outro fator que pode ter influenciado a diferença de temperatura da massa no início da destilação, de uma amostra para a outra, é a quantidade de recheio da coluna, visto que, quanto menor a quantidade de recheio, mais facilmente a água é retirada do processo. Em contrapartida, as amostras com 1,5 % de NpsCu e dispersas em MEG e PEG 400

demoraram mais para iniciar a destilação do processo, evidenciando assim um retardo da reação.

Figura 38 - Condições do processo de produção das resinas até o início da destilação.



Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

Com o início da destilação, inicia-se a reação de esterificação, onde ao misturar um álcool e um ácido carboxílico, forma-se éster e água. A temperatura foi aumentada até 240 °C, para que as cadeias de ligação se abrissem para a reação acontecer.

Para ter-se um controle maior do processo foi realizado a coleta do destilado, a cada 50 mL, para realizar a análise de índice de refração, garantindo assim que somente água estava sendo retirada do sistema. Esse controle é necessário para minimizar e/ou corrigir possíveis reações indesejadas e parâmetros incorretos do processo. As avaliações realizadas são apresentadas na Tabela 9.

De acordo com as especificações da empresa, o intervalo de aceitação do índice de refração é de 1,3300 a 1,3360. Sendo assim, todas as amostras obtiveram estabilidade no processo de destilação e retirada de água do meio reacional, garantindo assim que não houvesse perda de outros compostos e/ou matérias-primas no processo.

Tabela 9 – Avaliações do índice de refração do destilado.

| Tipo de resina              | Valor para 50 mL de destilado | Valor para 100 mL de destilado | Valor para 150 mL de destilado | Valor para 200 mL de destilado |
|-----------------------------|-------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| Sem Np                      | 1,3350                        | 1,3350                         | 1,3340                         | 1,3340                         |
| 0,5 % NpsAg – Norio         | 1,3335                        | 1,3350                         | 1,3350                         | 1,3350                         |
| 1,5 % NpsAg – Norio         | 1,3350                        | 1,3335                         | 1,3330                         | 1,3335                         |
| 0,5 % NpsAg – TNS           | 1,3345                        | 1,3345                         | 1,3340                         | 1,3345                         |
| 1,5 % NpsAg – TNS           | 1,3335                        | 1,3340                         | 1,3345                         | 1,3350                         |
| 0,5 % NpsCu + MEG – TNS     | 1,3340                        | 1,3345                         | 1,3345                         | 1,3350                         |
| 1,5 % NpsCu + MEG – TNS     | 1,3345                        | 1,3345                         | 1,3345                         | 1,3345                         |
| 0,5 % NpsCu + PEG 400 – TNS | 1,3340                        | 1,3340                         | 1,3340                         | 1,3340                         |
| 1,5 % NpsCu + PEG 400 – TNS | 1,3350                        | 1,3355                         | 1,3350                         | 1,3350                         |

Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

Durante o período de reação, o aspecto visual do fluido dentro do balão era esbranquiçado, conforme mostra a Figura 39. O aspecto esbranquiçado ao longo da reação deve-se a presença de água no sistema. Isso se deve por conta da reação de polimerização que forma os poliésteres que são policondensações, onde a reação de polimerização ocorre entre os grupos funcionais dos monômeros. Chama-se policondensação porque ocorre a liberação de pequenas moléculas, neste caso água, que precisa ser removida do sistema para deslocar o equilíbrio no sentido da formação dos produtos.

Figura 39 – Reação da 1ª fase ocorrendo, conforme aumento da temperatura.



Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

Após atingir a temperatura de 240°C, foi necessário trocar a coluna de recheio por uma sem recheio, pois a maioria do álcool já tinha sido reagido e existia pouca

água para ser extraída do sistema. Quando a reação estava finalizando, a solução começou a ter um aspecto límpido, obtendo-se assim, o ponto de gota clara, como verificado na Figura 40.

Figura 40 – Ponto de gota clara (etapa final da 1ª fase de reação).



Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

Após o ponto de gota clara da resina foi realizada a análise de índice de acidez do fluido do balão. O índice de acidez de uma resina é expresso como a quantidade de hidróxido de potássio (KOH) necessária para neutralizar os grupos ácidos livres num grama de amostra. Um número reduzido de funções ácido geralmente corresponde a um produto esterificado (COSTA, 2021). De acordo com a norma de procedimento interno da empresa, esse índice na 1ª fase deveria ser menor que 10 mgKOH/g. Além disso, foi realizado a análise de viscosidade de Gardner para acompanhar a viscosidade do processo reacional. O Anexo D serviu como material complementar para determinação das viscosidades de Gardner.

Na Tabela 10, são apresentados os valores de índice de acidez obtidos para as resinas produzidas bem como a viscosidade de Gardner. Desta forma, a primeira fase foi concluída e o sistema começou a ser resfriado até uma temperatura de 210 °C, para então iniciar a segunda fase. O resfriamento se faz necessário pois, ao adicionar os ácidos, evita-se que haja uma reação muito violenta e também perdas no sistema.

Analizando as viscosidades das resinas, constata-se que não houve grande variação entre elas. Em relação ao índice de acidez, apenas as amostras de 1,5 % de NpsAg da Norio, 0,5 % de NpsCu + PEG 400 e MEG, foram necessárias manter em meio reacional por mais 30 minutos para que o índice de acidez fosse reduzido por conta da retirada da água.

Tabela 10 – Avaliações do índice de acidez e viscosidade de Gardner da 1ª fase.

| <b>Tipo de resina</b>       | <b>1ª Análise (mgKOH/g)</b> | <b>2ª Análise (mgKOH/g)</b> | <b>Viscosidade de Gardner</b> |
|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-------------------------------|
| Sem Np                      | 6,78                        | -                           | H                             |
| 0,5 % NpsAg – Norio         | 9,48                        | -                           | H -                           |
| 1,5 % NpsAg – Norio         | 12,96                       | 9,86                        | H                             |
| 0,5 % NpsAg – TNS           | 6,55                        | -                           | H -                           |
| 1,5 % NpsAg – TNS           | 8,39                        | -                           | G +                           |
| 0,5 % NpsCu + MEG – TNS     | 10,81                       | 8,88                        | F – G                         |
| 1,5 % NpsCu + MEG – TNS     | 6,56                        | -                           | E -                           |
| 0,5 % NpsCu + PEG 400 – TNS | 21,82                       | 9,25                        | I -                           |
| 1,5 % NpsCu + PEG 400 – TNS | 9,89                        | -                           | F -                           |

Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

Depois da adição de novas matérias-primas, novamente aqueceu-se aos poucos a mistura até 240 °C. Ao final da segunda fase, foi realizado novamente as análises de índice de acidez e de viscosidade de Gardner. Na Tabela 11 são apresentados os resultados referentes às análises feitas nas resinas. Na amostra com 1,5 % de NpsCu + MEG da TNS, foi adicionado 40 g de ácido isoftálico para aumentar o índice de acidez, visto que o mesmo estava bem abaixo do especificado.

Tabela 11 – Avaliações do índice de acidez e viscosidade de Gardner da 2ª fase.

| <b>Tipo de resina</b>       | <b>1ª Análise (mgKOH/g)</b> | <b>2ª Análise (mgKOH/g)</b> | <b>3ª Análise (mgKOH/g)</b> | <b>Viscosidade de Gardner</b> |
|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-------------------------------|
| Sem Np                      | 49,90                       | 43,69                       | 42,46                       | V +                           |
| 0,5 % NpsAg – Norio         | 47,29                       | 45,25                       | 41,81                       | V                             |
| 1,5 % NpsAg – Norio         | 46,61                       | 45,03                       | 41,64                       | V +                           |
| 0,5 % NpsAg – TNS           | 45,32                       | 42,72                       | -                           | U                             |
| 1,5 % NpsAg – TNS           | 47,06                       | 45,18                       | 42,50                       | V                             |
| 0,5 % NpsCu + MEG – TNS     | 40,52                       | -                           | -                           | U +                           |
| 1,5 % NpsCu + MEG – TNS     | 29,55                       | 37,00                       | -                           | V                             |
| 0,5 % NpsCu + PEG 400 – TNS | 47,24                       | 43,21                       | -                           | V -                           |
| 1,5 % NpsCu + PEG 400 – TNS | 45,65                       | 42,40                       | -                           | V -                           |

Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

Após as análises observa-se que a amostra com 0,5 % de NpsCu + MEG da TNS precisou apenas de uma análise para obtenção do índice de acidez dentro do especificado pela norma (abaixo de 44 mgKOH/g). As demais resinas necessitaram de maior tempo de processo para a obtenção desse parâmetro, porque ainda existia muito ácido para ser reagido no sistema.

Em seguida foi aplicado vácuo ao sistema para finalizar o processo reacional, realizando novamente as avaliações de índice de acidez e viscosidade de Gardner, conforme apresentado na Tabela 12.

Tabela 12 – Avaliações do índice de acidez e viscosidade de Gardner da 3ª fase (etapa de vácuo) das resinas.

| <b>Tipo de resina</b>       | <b>1ª Análise<br/>(mgKOH/g)</b> | <b>2ª Análise<br/>(mgKOH/g)</b> | <b>3ª Análise<br/>(mgKOH/g)</b> | <b>Viscosidade<br/>de Gardner</b> |
|-----------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|-----------------------------------|
| Sem Np                      | 40,22                           | 37,44                           | -                               | X +                               |
| 0,5 % NpsAg – Norio         | 36,14                           | 34,99                           | -                               | Y -                               |
| 1,5 % NpsAg – Norio         | 35,82                           | -                               | -                               | Y -                               |
| 0,5 % NpsAg – TNS           | 35,39                           | -                               | -                               | Y -                               |
| 1,5 % NpsAg – TNS           | 38,17                           | 35,59                           | -                               | X – Y                             |
| 0,5 % NpsCu + MEG – TNS     | 33,05                           | -                               | -                               | Y -                               |
| 1,5 % NpsCu + MEG – TNS     | 31,44                           | -                               | -                               | X +                               |
| 0,5 % NpsCu + PEG 400 – TNS | 37,46                           | 36,45                           | 35,74                           | X +                               |
| 1,5 % NpsCu + PEG 400 – TNS | 34,08                           | -                               | -                               | X                                 |

Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

Os resultados obtidos de viscosidade de Gardner mostram que as resinas obtiveram valores dentro do especificado e com variações irrelevantes para o processo. Em relação ao índice de acidez a amostra com 0,5 % NpsCu + PEG 400 da TNS levou mais tempo de processo para obter a especificação desejada (de 32 a 36 mgKOH/g), o que não é coerente visto que, a amostra mais concentrada do mesmo produto obteve o índice de acidez ideal na primeira análise.

Por último, as amostras foram resfriadas, depois foi acrescentada à mistura os aditivos, foi homogeneizado e descarregado as resinas dos reatores. Depois de solidificada foi realizado três análises de qualidade da resina poliéster: o ponto de amolecimento, o ponto de fusão e a determinação de cor Gardner. Essas análises se

fazem necessárias para garantir que o processo de produção da tinta em pó ocorra conforme parâmetros de processo previstos nos procedimentos internos da empresa.

O ponto de amolecimento corresponde à temperatura de deformação da resina é importante para garantir a temperatura máxima de utilização da resina sem que ela se torne maleável. Este, normalmente está diretamente relacionado com a viscosidade, ou seja, quanto maior o ponto de amolecimento, maior a viscosidade. Conforme a norma ASTM E28 – 18 (2020), à medida que a temperatura do sistema aumenta, a resina passa de um material quebradiço para um líquido menos viscoso.

O ponto de fusão é de suma importância para definir a temperatura utilizada na etapa de extrusão do processo produtivo de uma tinta em pó. Além disso, pode ser usado para identificar uma substância e como indicação de sua pureza.

Para a cor, precisa-se definir em que escala ela se encontra para definir quais espectros de cores possíveis para utilização nas tintas que possuem essa resina. Normalmente, os ésteres são produzidos numa atmosfera inerte (nitrogênio) para prevenir a oxidação, uma vez que a presença de oxigênio, mesmo em baixas concentrações, contribui para a deterioração da cor da resina (COSTA, 2021).

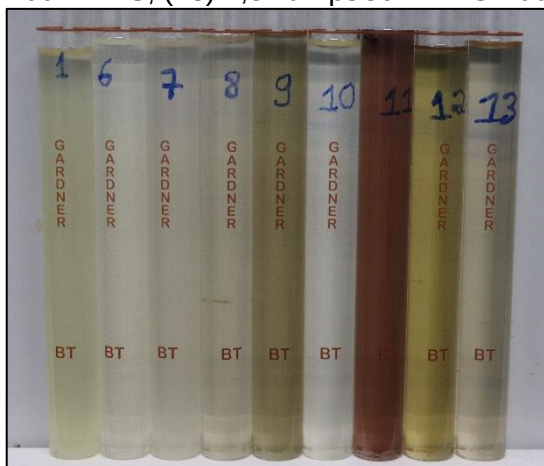
Os dados obtidos nas análises são apresentados na Tabela 13. Além disso, os resultados visuais do ensaio de cor de Gardner podem ser vistos na Figura 41.

Tabela 13 – Avaliações do ponto de amolecimento, ponto de fusão e cor de Gardner das resinas produzidas (amostragem única).

| <b>Tipo de resina</b>       | <b>Ponto de fusão (°C)</b> | <b>Ponto de amolecimento (°C)</b> | <b>Cor de Gardner</b> |
|-----------------------------|----------------------------|-----------------------------------|-----------------------|
| Sem Np                      | 96,3                       | 103,5                             | 4                     |
| 0,5 % NpsAg – Norio         | 92,8                       | 102,4                             | 2                     |
| 1,5 % NpsAg – Norio         | 93,8                       | 101,9                             | 3                     |
| 0,5 % NpsAg – TNS           | 98,3                       | 100,5                             | 3                     |
| 1,5 % NpsAg – TNS           | 91,1                       | 101,0                             | 5                     |
| 0,5 % NpsCu + MEG – TNS     | 95,4                       | 102,3                             | 1                     |
| 1,5 % NpsCu + MEG – TNS     | 89,7                       | 100,3                             | 15                    |
| 0,5 % NpsCu + PEG 400 – TNS | 89,5                       | 101,2                             | 7                     |
| 1,5 % NpsCu + PEG 400 – TNS | 86,8                       | 100,0                             | 3                     |

Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

Figura 41 – Resultados do ensaio de cor de Gardner para as resinas: (1) Sem Nps; (6) 0,5 % NpsAg – Norio; (7) 1,5 % NpsAg – Norio; (8) 0,5 % NpsAg – TNS; (9) 1,5 % NpsAg – TNS; (10) 0,5 % NpsCu + MEG – TNS; (11) 1,5 % NpsCu + MEG – TNS; (12) 0,5 % NpsCu + PEG 400 – TNS; (13) 1,5 % NpsCu + PEG 400 – TNS.



Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

Analisando os resultados apresentados na Tabela 13, pode-se verificar que não houve variação significativa do ponto de fusão e do ponto de amolecimento das resinas produzidas, desta forma, não é necessário fazer nenhum ajuste de temperatura no processo de produção da tinta em pó (etapa de extrusão). Em relação à cor de Gardner, a amostra com 1,5 % NpsCu + MEG da TNS, apresentou uma cor bem discrepante das demais, sugerindo um problema durante a etapa de reação da resina. Análises como DSC e FTIR serão apresentadas para comprovar possíveis anomalias da reação. Também se percebe que as resinas incorporadas com cobre possuem uma cor mais escura, o que para a produção de tinta em pó não é bom, visto que, uma resina límpida (translúcida) auxilia no controle da cor. Sendo assim, resinas escuras tendem a dificultar a produção de tintas com cores claras, como por exemplo, o branco.

## 5.6 TGA

Com o ensaio de TGA foi possível determinar as estabilidades térmicas das resinas. A estabilidade térmica das resinas é de extrema importância para o seu processamento e determinante nas condições de uso, pois avalia as propriedades em função da temperatura refletindo em mudanças físicas e químicas do material (DA ROCHA, 2018).

Na Tabela 14 são apresentadas as temperaturas iniciais e finais de degradação das amostras obtidas a partir das curvas de TG, apresentadas no Apêndice C. Observando os dados conclui-se que não houve grande variação da temperatura de início da degradação, que foi de aproximadamente 400 °C. As resinas com nanopartículas de cobre iniciaram a degradação 3 °C acima das demais somente. Estudos como o de Prata (2010) e Da Silva (2020), obtiveram valores próximos a esse encontrado, com relação ao início da degradação de resinas poliésteres.

As resinas com nanopartículas de prata e cobre obtiveram resultados similares aos da resina sem nanopartículas. Sendo assim, em relação às propriedades térmicas, as resinas com nanopartículas de prata e cobre mantiveram as características intrínsecas de uma resina poliéster sem adição de nanopartículas (WIDMANN, 2001).

Tabela 14 – Temperaturas de degradação das resinas durante ensaio de TGA.

| <b>Tipo de resina</b>       | <b>Temperatura inicial de degradação (°C)</b> | <b>Temperatura final de degradação (°C)</b> |
|-----------------------------|-----------------------------------------------|---------------------------------------------|
| Sem Np                      | 401,43                                        | 510,24                                      |
| 0,5 % NpsAg – Norio         | 403,77                                        | 512,48                                      |
| 1,5 % NpsAg – Norio         | 402,43                                        | 511,86                                      |
| 0,5 % NpsAg – TNS           | 401,95                                        | 511,18                                      |
| 1,5 % NpsAg – TNS           | 401,27                                        | 510,89                                      |
| 0,5 % NpsCu + MEG – TNS     | 404,21                                        | 513,17                                      |
| 1,5 % NpsCu + MEG – TNS     | 404,03                                        | 512,83                                      |
| 0,5 % NpsCu + PEG 400 – TNS | 402,43                                        | 512,07                                      |
| 1,5 % NpsCu + PEG 400 – TNS | 403,04                                        | 512,75                                      |

Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

## 5.7 DSC

Na Tabela 15 apresenta-se os resultados de DSC para o segundo aquecimento das amostras de resinas com e sem nanopartículas. Como complemento, no Apêndice D são apresentadas as curvas de DSC das resinas poliésteres com e sem nanopartículas de prata e cobre, para uma faixa de temperatura de 25 a 220 °C numa taxa de aquecimento de 5 °C.min<sup>-1</sup>.

Analisando as curvas de DSC, observou-se que as resinas apresentaram um pico endotérmico concomitante a Tg na primeira varredura dinâmica. Este pico é

característico neste tipo de resina, verificando-se para todas as resinas avaliadas nesta dissertação e é atribuído à relaxação de segmentos da cadeia, conforme já demonstrado por De Camargo (2002).

Tabela 15 – Resultados de DSC para segundo aquecimento.

| <b>Tipo de resina</b>       | <b>Onset / °C</b> | <b>Endset / °C</b> | <b>Transition / mW.g<sup>-1</sup></b> | <b>Tg / °C</b> |
|-----------------------------|-------------------|--------------------|---------------------------------------|----------------|
| Sem Np                      | 62,94             | 65,53              | -0,03                                 | 63,99          |
| 0,5 % NpsAg – Norio         | 63,10             | 66,11              | -0,03                                 | 64,63          |
| 1,5 % NpsAg – Norio         | 63,64             | 65,83              | -0,03                                 | 64,54          |
| 0,5 % NpsAg – TNS           | 63,55             | 72,58              | -0,03                                 | 65,06          |
| 1,5 % NpsAg – TNS           | 62,72             | 64,79              | -0,02                                 | 63,85          |
| 0,5 % NpsCu + MEG – TNS     | 60,80             | 62,65              | -0,03                                 | 61,46          |
| 1,5 % NpsCu + MEG – TNS     | 55,93             | 55,92              | -0,03                                 | 57,96          |
| 0,5 % NpsCu + PEG 400 – TNS | 61,29             | 63,87              | -0,03                                 | 62,42          |
| 1,5 % NpsCu + PEG 400 – TNS | 60,07             | 62,00              | -0,02                                 | 61,03          |

Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

Por meio das análises de DSC, verificou-se que as amostras com adição de nanopartículas de cobre obtiveram uma Tg aproximadamente 5 °C abaixo da Tg da resina sem nanopartículas. Já as amostras com nanopartículas de prata obtiveram Tg bem próxima à Tg da resina sem adição de nanopartículas. Esse resultado pode estar atrelado ao processo reacional da resina no qual foi adicionado as nanopartículas dispersas com MEG e PEG 400, onde, durante a polimerização, há geração de moléculas de baixa massa molecular, que tendem a sofrer volatilização em meio ao próprio processo que as origina (CANEVAROLO, 2017). Além disso o MEG e o PEG 400 podem estar agindo como agentes plastificantes na resina, fazendo com que ocorra uma redução da Tg e consequentemente interferindo no processo de fusão das resinas (WAKIM, 2017).

## 5.8 HPLC/GPC

Na Tabela 16 apresenta-se os resultados de HPLC/GPC para as resinas com e sem nanopartículas. Os cromatogramas e os resultados do cálculo de GPC são apresentados no Apêndice E.

Tabela 16 – Resultados de HPLC/GPC das resinas.

| Tipo de resina              | Massa molar (g/mol) |      |       | Mw/Mn   | Tempo de retenção (min) |
|-----------------------------|---------------------|------|-------|---------|-------------------------|
|                             | Mn                  | Mw   | Mz    |         |                         |
| Sem Np                      | 4297                | 8617 | 13436 | 2,00555 | 54,181                  |
| 0,5 % NpsAg – Norio         | 4164                | 8438 | 13295 | 2,02637 | 54,326                  |
| 1,5 % NpsAg – Norio         | 4240                | 8457 | 13114 | 1,99439 | 54,244                  |
| 0,5 % NpsAg – TNS           | 4182                | 8442 | 13309 | 2,01882 | 54,306                  |
| 1,5 % NpsAg – TNS           | 4336                | 8683 | 13595 | 2,00224 | 54,202                  |
| 0,5 % NpsCu + MEG – TNS     | 4119                | 8324 | 13072 | 2,02084 | 54,356                  |
| 1,5 % NpsCu + MEG – TNS     | 4230                | 8468 | 13192 | 2,00199 | 54,261                  |
| 0,5 % NpsCu + PEG 400 – TNS | 4208                | 8483 | 13367 | 2,01605 | 54,335                  |
| 1,5 % NpsCu + PEG 400 – TNS | 4257                | 8452 | 13281 | 1,98557 | 54,355                  |

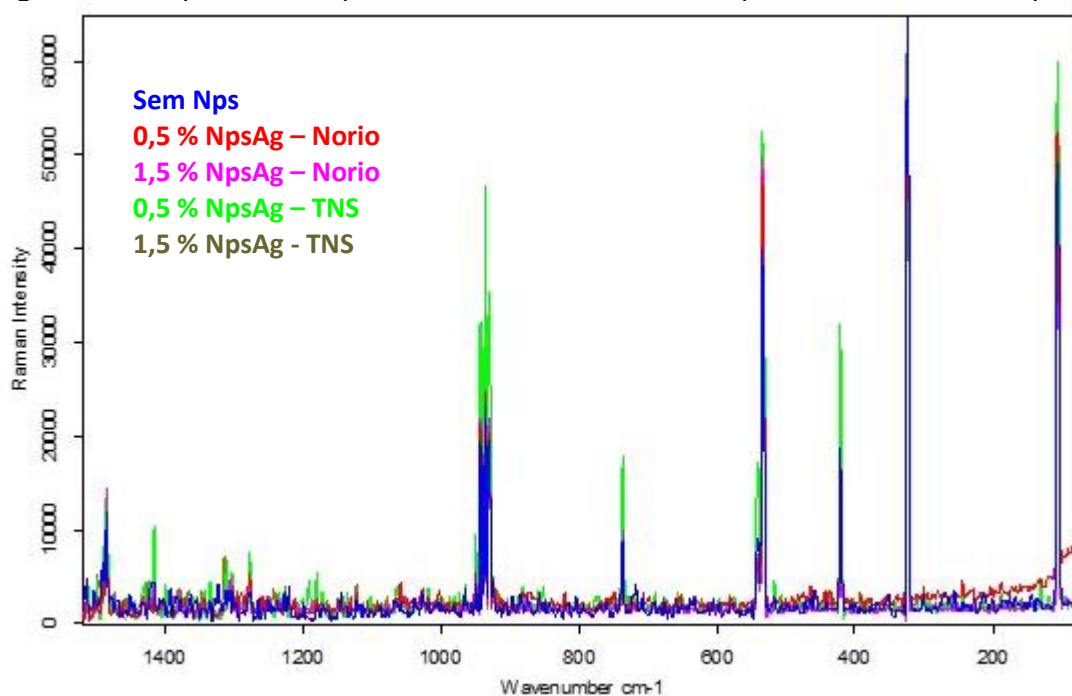
Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

Com base nos dados apresentados verificou-se que a ordem de grandeza da massa molar das resinas produzidas não apresentou variação significativa em função da adição das nanopartículas de prata e cobre, conforme já esperado, uma vez que não houve variação na quantidade de monômeros de uma reação para a outra, ou seja, foi mantida sempre a mesma massa de reagentes.

## 5.9 Raman

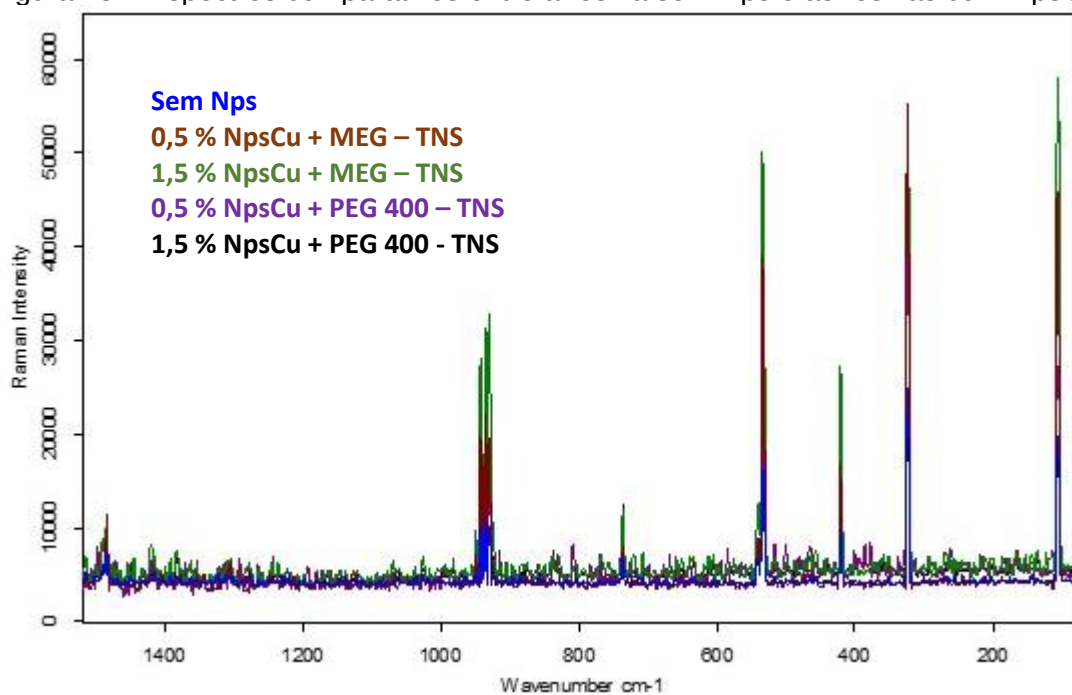
As amostras de resina foram analisadas por meio de espectroscopia Raman para identificação dos modos vibracionais da sua composição química. A seguir são apresentados os espectros das resinas com e sem nanopartículas. A Figura 42 apresenta a sobreposição dos espectros das resinas sem e com nanopartículas de prata da TNS e da Norio. Já a Figura 43 a apresenta a sobreposição dos espectros das resinas sem nanopartículas e com nanopartículas de cobre. Segundo Pearson *et al.* (2013), a intensidade dos picos é resultado de reações de substituição galvânica de diferentes íons metálicos, transformados em nanopartículas bimetálicas.

Figura 42 – Espectros comparativos entre a resina sem Nps e as resinas com NpsAg.



Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

Figura 43 – Espectros comparativos entre a resina sem Nps e as resinas com NpsCu.



Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

Os espectros Raman obtidos não indicaram diferenciação entre as resinas sem nanopartículas e as resinas contendo nanopartículas de cobre e prata. Foram identificadas bandas padrão da deformação axial do grupo epóxi, em 937 e 930 cm<sup>-1</sup>, assim como modos vibracionais das ligações de N-H em 943 cm<sup>-1</sup>, C-C em 736 cm<sup>-1</sup>

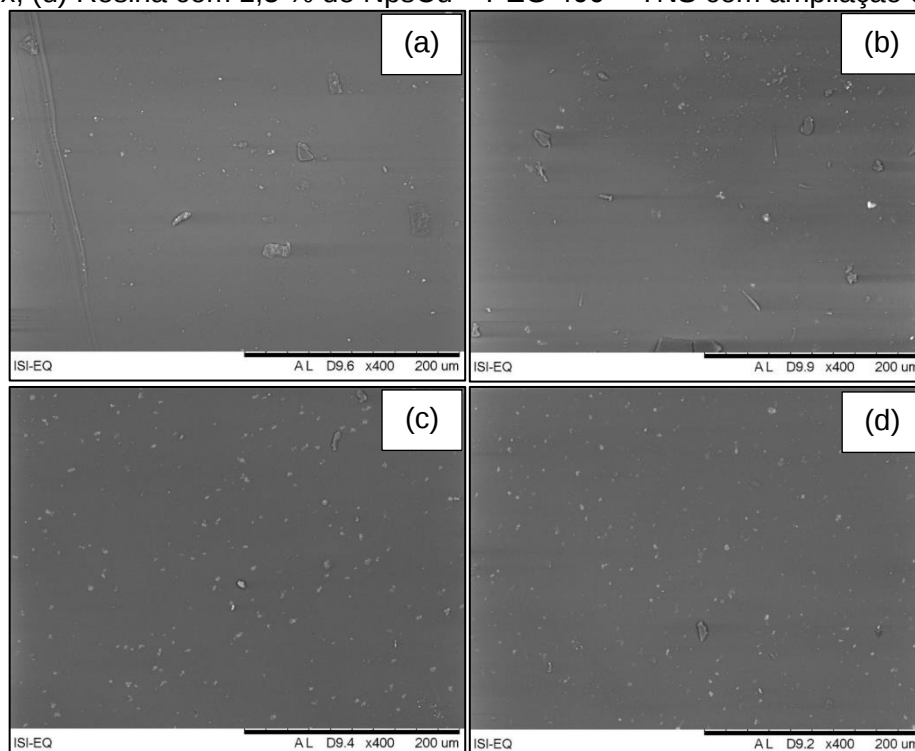
e das ligações O-H em 540 e 533  $\text{cm}^{-1}$ . As bandas em 1485-1490  $\text{cm}^{-1}$  podem ser oriundas de vibrações laterais das ligações C-H (DE CAMARGO, 2002; RULE; VIKESLAND, 2009).

#### 5.10 MEV-EDS

As resinas foram analisadas por meio de MEV para investigação de características morfológicas. Após a análise de MEV as amostras foram analisadas por EDS para estudo da composição elementar das resinas sem e com nanopartículas de cobre e prata.

As amostras analisadas por MEV mostram uma superfície lisa (Figura 44), com a presença de pontos mais claros, que se apresentam de forma aleatória, com maior ou menor intensidade. Também é notável a presença de impurezas sobre a superfície da área analisada, que pode tratar-se de pequenos pedaços da própria amostra, os quais são provenientes da preparação da mesma para posterior deposição no *stub* para realização da análise.

Figura 44 – (a) Resina sem Nps com ampliação de 400x; (b) Resina com 1,5 % de NpsAg – TNS com ampliação de 400x; (c) Resina com 1,5 % de NpsCu + MEG – TNS com ampliação de 400x; (d) Resina com 1,5 % de NpsCu + PEG 400 – TNS com ampliação de 400x.



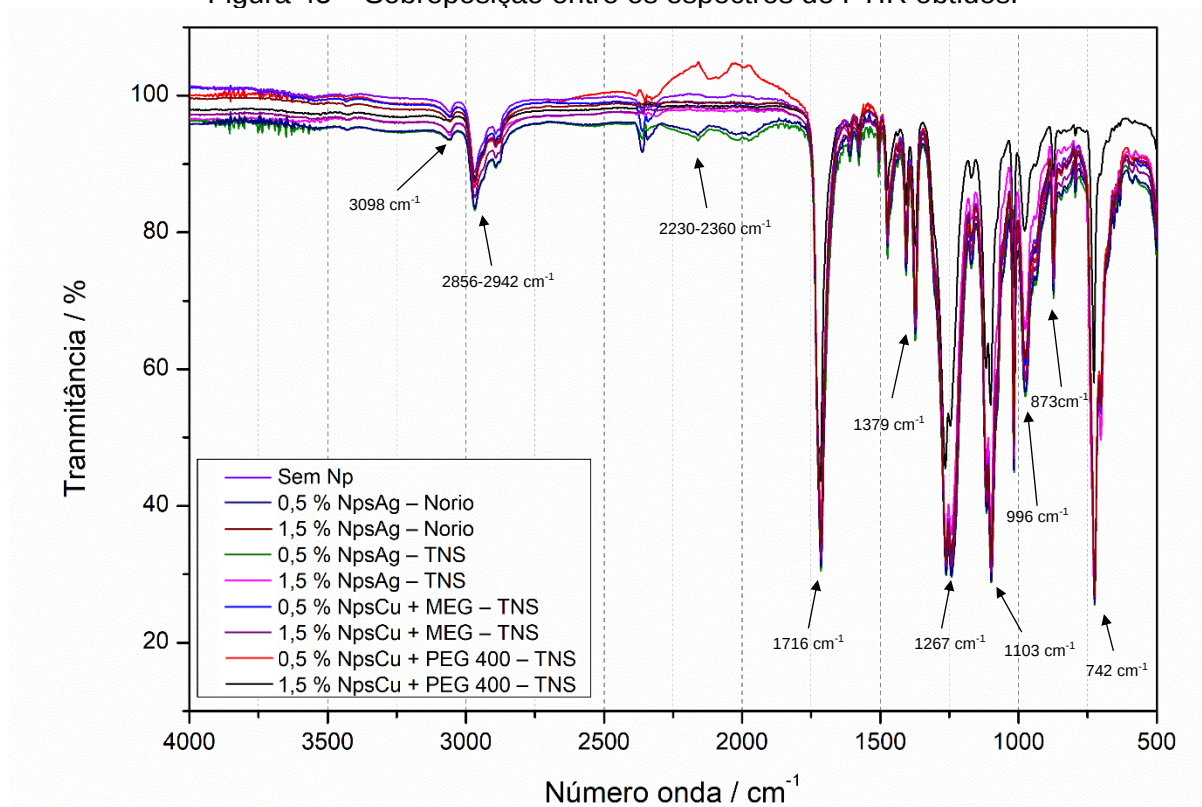
Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

A análise de EDS detectou apenas os elementos carbono e oxigênio. Isso pode estar relacionado com o fato de as nanopartículas estarem dispersas na matriz de forma que a varredura feita pela análise não detecte as mesmas, visto que a análise de EDS é uma análise feita superficialmente, ou seja, não penetra todo o volume da amostra. A porcentagem de nanopartículas introduzida à matriz também é um fator preponderante, pois o equipamento utilizado possui determinada sensibilidade, estando sujeito a não detectar baixas porcentagens de elementos.

### 5.11 Resultados do ensaio de FTIR

Os espectros das resinas sem e com nanopartículas de prata e cobre são apresentadas a seguir em que, na Figura 45 é apresentado a sobreposição dos espectros de FTIR obtidos.

Figura 45 – Sobreposição entre os espectros de FTIR obtidos.



Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

Na imagem supracitada, pode-se observar as bandas características de uma resina poliéster que são: estiramento aromático do (C-H) em 3098  $\text{cm}^{-1}$ , estiramento simétrico do (-CH<sub>2</sub>-) entre 2856-2942  $\text{cm}^{-1}$ , grupo alquino (O-H) em 2230-2360  $\text{cm}^{-1}$ ,

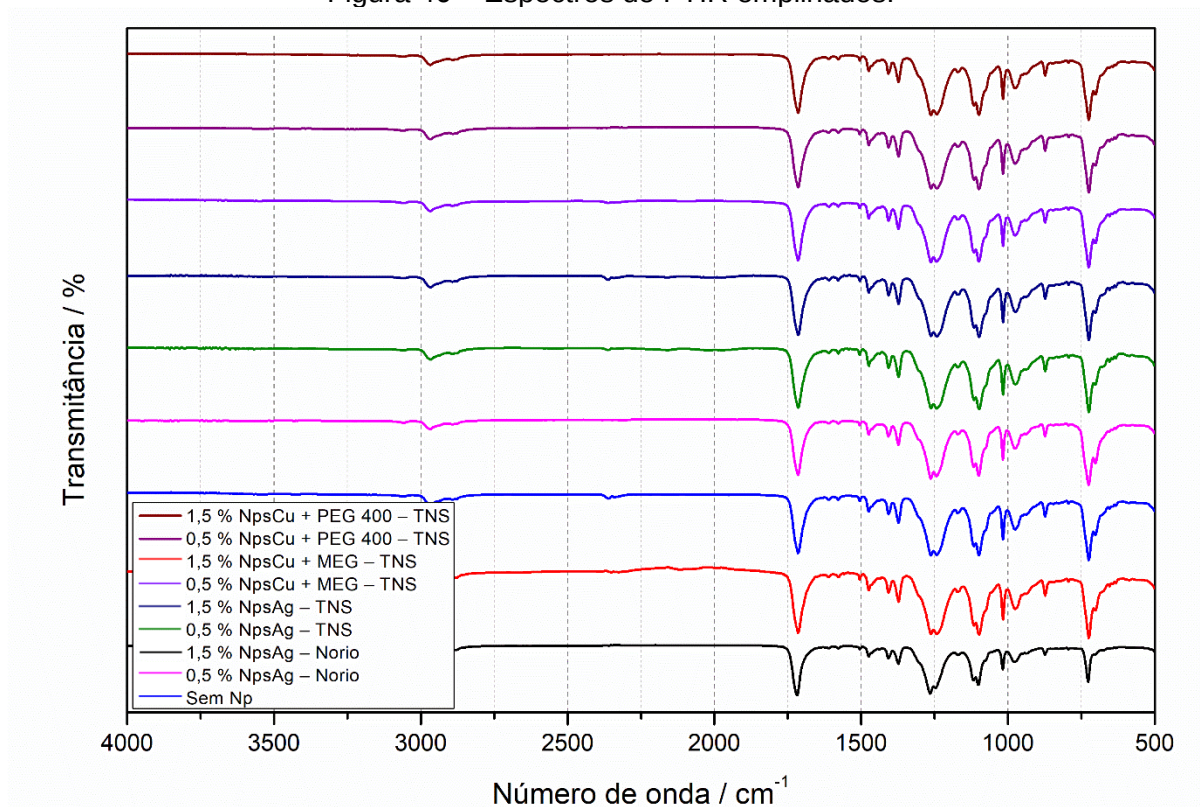
estiramento éster (C=O) em  $1716\text{ cm}^{-1}$ , estiramento do anel aromático (C=C-C) em  $1379\text{ cm}^{-1}$ , estiramento do (C-C-O) ou ainda estiramento éster (C-O) em  $1267\text{ cm}^{-1}$ , estiramento do (O-C-C) em  $1103\text{ cm}^{-1}$ , estiramento do (C-O-H) em  $1097\text{ cm}^{-1}$ , dobramento no plano aromático (C-H) em  $996$  e  $873\text{ cm}^{-1}$ , benzeno orto substituído em  $742\text{ cm}^{-1}$  (NASEER *et al.*, 2021; MARCHINI, 2018; SILVERSTEIN, WEBSTER, KIEMLE, 2005; DE CASTRO, 2003).

Segundo Balik, Bulut e Erdogan (2019) as nanopartículas de cobre podem apresentar-se entre  $698\text{-}418\text{ cm}^{-1}$ , a depender se estão ligados a outros elementos ou não. Para o espectro de nanopartículas de prata Ranoszek-Soliwoda *et al.* (2017), afirmam em suas análises que, elas são identificadas em bandas características entre  $1196\text{-}1690\text{ cm}^{-1}$ . Entretanto, o espectro onde as nanopartículas vão ser identificadas depende de fatores como síntese utilizada e meio dispersante (GANGWAR *et al.*, 2021; WANG *et al.*, 2020; ABUDALO *et al.*, 2019).

Além disso, Sanfelice, Pavinatto e Corrêa (2022) alertam que, deve-se tomar cuidado ao identificar nanopartículas em espectros de FTIR pois em alguns casos, não é possível observar grandes modificações desses espectros em relação à matriz pura, e isto pode ser devido a uma baixa porcentagem das nanopartículas, sendo limitada pela resolução do equipamento, ou ainda pela natureza da nanopartícula, a qual pode não ser detectável por esta técnica, como é o caso de nanopartículas metálicas.

Na Figura 46 apresenta-se os espectros de FTIR empilhados, onde não é possível identificar grandes variações dos espectros, mesmo possuindo nanopartículas diferentes. Isso justifica-se devido a concentração de nanopartículas incorporadas que foi baixa e não detectável facilmente no equipamento devido a acurácia do equipamento utilizado.

Figura 46 – Espectros de FTIR empilhados.



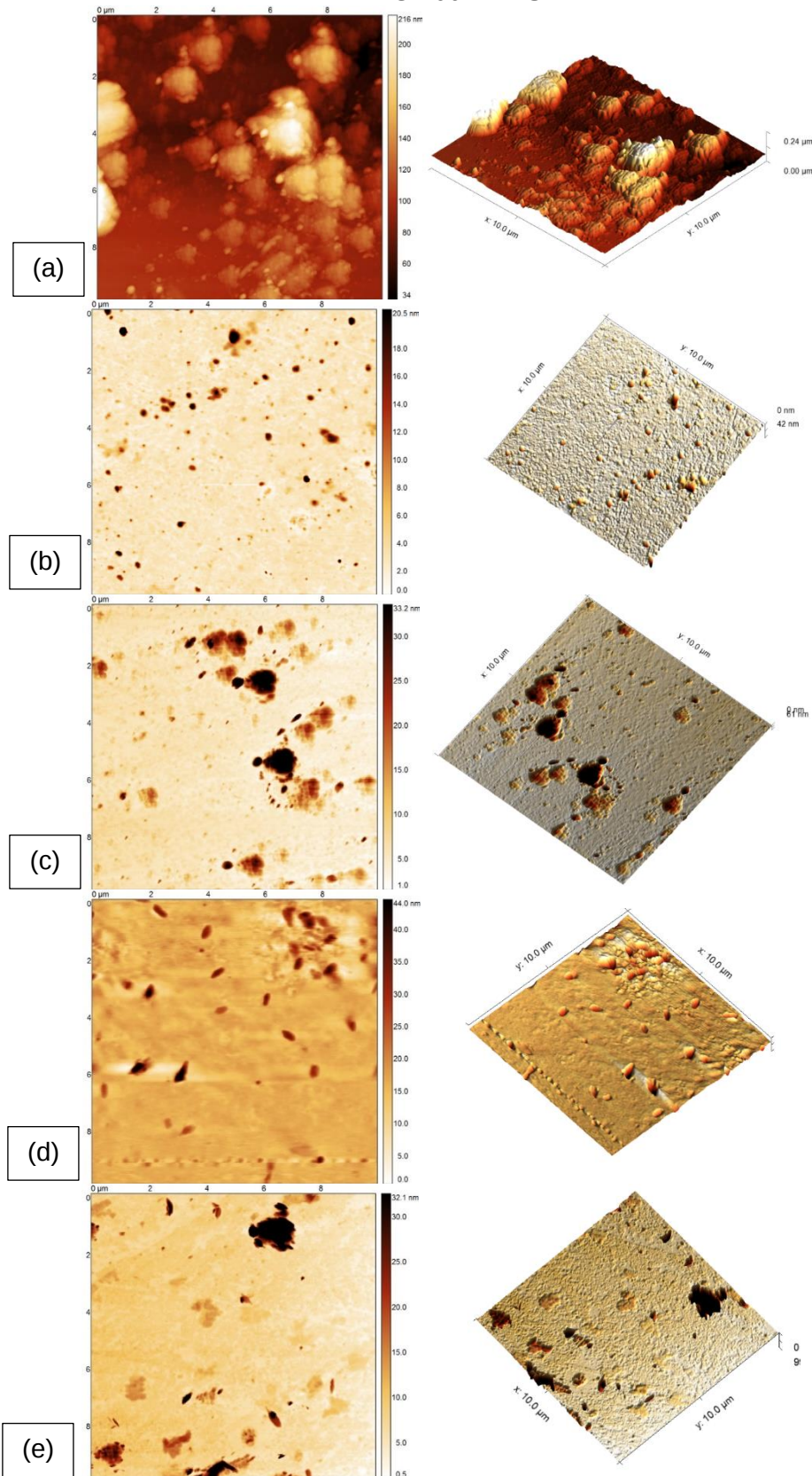
Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

## 5.12 Resultados do ensaio de AFM

A seguir são apresentadas as imagens de microscopia de força atômica (AFM), com modo de operação de não contato, e os resultados obtidos durante a observação. Na Figura 47 apresentam-se as microscopias com modo de topografia para as resinas sem e com nanopartículas de prata e cobre, onde nota-se a presença de aglomeração de material. As topografias apresentadas em 2D e 3D possuem recorte de 10x10  $\mu\text{m}$ .

Nas imagens da resina sem nanopartícula percebe-se a presença de material aglomerado na superfície, podendo ser o acúmulo de resina após o corte da amostra. Já para as demais amostras com nanopartículas a técnica permitiu identificar a presença de nanopartículas de prata e cobre (pontos em preto e marrom na imagem) com variações nos tamanhos na superfície da amostra, dispersão e pontos de aglomeração.

Figura 47 – Imagem da superfície da amostra: (a) sem nanopartículas; (b) 1,5 % de NpsAg – Norio; (c) 1,5 % de NpsAg – TNS; (d) 1,5 % de NpsCu + MEG – TNS; (e) 1,5 % de NpsCu + PEG 400 – TNS.



Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

Analisando as imagens de topografia e de contraste de fase, observa-se que os metais evaporados (cobre e prata) formam em toda a superfície da resina poliéster camadas descontínuas de *clusters* esféricos tridimensionais. Estudos realizados por Zaporojtchenko *et al.* (2000) com outros polímeros, condizem com os resultados encontrados para a resina de estudo. Além disso, as imagens apresentam pouca definição do tamanho dos *clusters*. Nas análises mais ampliadas não foi possível distinguir a nanopartícula de prata da resina poliéster (LAL *et al.*, 2021).

De Andrade (2012) apresentou a densidade e o tamanho dos *clusters*, como fatores dependentes dos parâmetros de deposição. Essa afirmação se comprovou no presente trabalho onde, foi observado que a densidade de *clusters* depende especialmente da quantidade de prata ou cobre depositada na superfície da resina poliéster. Notou-se também que para camadas entre 1 e 10 nm não foi observada grande diferença na densidade de *clusters*, já para deposições acima de 10 nm essas diferenças tornam-se mais evidentes.

### 5.13 Granulometria

Depois da produção da tinta em pó, foi realizado o ensaio de granulometria que é apresentado de forma resumida na Tabela 17.

Tabela 17 – Resultados de granulometria das tintas em pó.

| <b>Tipo de resina incorporada na tinta em pó</b> | <b>D10 (µm)</b> | <b>D50 (µm)</b> | <b>D90 (µm)</b> | <b>Peek size (µm)</b> |
|--------------------------------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------------|
| Sem Np                                           | 20,72           | 57,24           | 103,80          | 71,50                 |
| 0,5 % NpsAg – Norio                              | 22,19           | 59,01           | 106,10          | 73,53                 |
| 1,5 % NpsAg – Norio                              | 21,64           | 57,39           | 103,50          | 70,34                 |
| 0,5 % NpsAg – TNS                                | 20,36           | 57,34           | 102,30          | 71,51                 |
| 1,5 % NpsAg – TNS                                | 20,84           | 57,74           | 102,80          | 72,76                 |
| 0,5 % NpsCu + MEG – TNS                          | 21,41           | 58,80           | 105,10          | 73,41                 |
| 1,5 % NpsCu + MEG – TNS                          | 22,58           | 58,92           | 104,00          | 72,81                 |
| 0,5 % NpsCu + PEG 400 – TNS                      | 22,63           | 59,77           | 105,70          | 73,39                 |
| 1,5 % NpsCu + PEG 400 – TNS                      | 23,90           | 60,33           | 106,50          | 73,52                 |

Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

Para uma tinta em pó com granulometria media ideal, as partículas devem encontrar-se entre 30 e 60 µm. Partículas finas, ou seja, menores que 10 µm dificultam

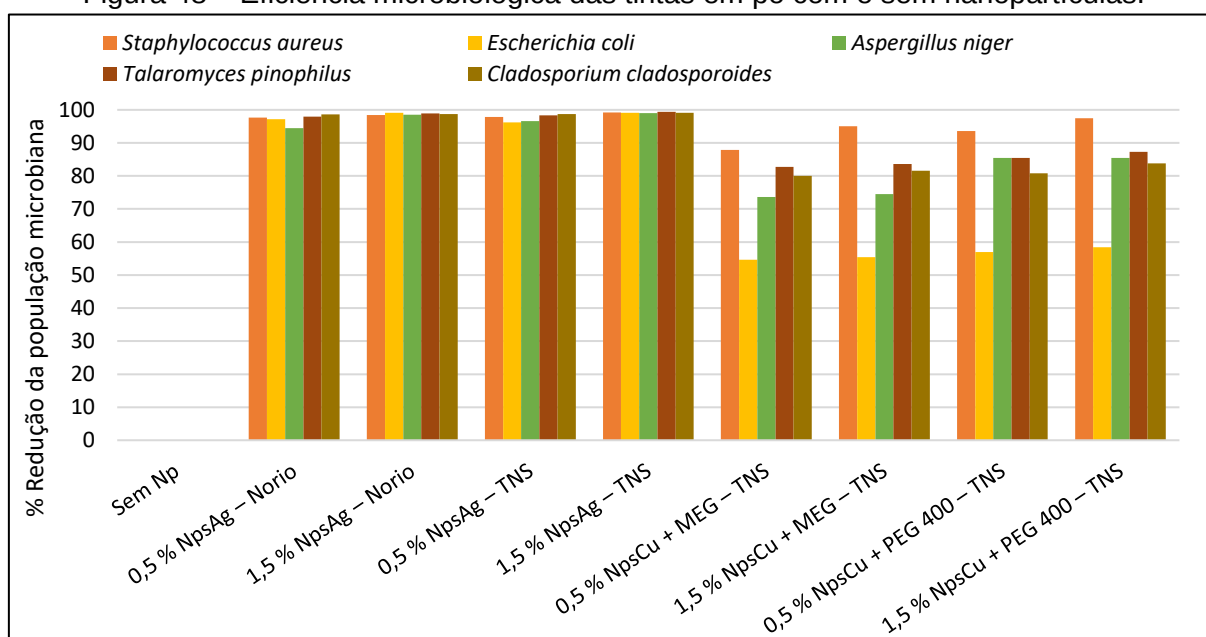
a aplicação da tinta pois tendem a não aderir ao substrato. Partículas grossas, ou seja, maiores que 125  $\mu\text{m}$  tendem a deixar a tinta, depois de curada, com um aspecto de casca de laranja. Assim, percebe-se que as tintas apresentaram granulometria aproximada de 100  $\mu\text{m}$  desta forma após a cura a amostra pode apresentar uma dispersão maior de brilho devido à sua característica superficial. Estudos apontam que uma granulometria mais uniforme facilita a cura da tinta, visto que, elas estão atreladas a reatividade das matrizes poliméricas (ARAGÃO, 2022). Outros estudos sugerem que fatores como distribuição da granulometria, área superficial e rigidez da tinta particulada podem afetar as propriedades mecânicas destas (BERMAN, 2020; KAULLY; SIEGMANN; SHACHAM, 2008).

#### 5.14 Resultados do ensaio de eficiência microbiológica

Para o presente ensaio foram utilizados cinco microrganismos sendo duas bactérias e três fungos. No Apêndice F são apresentados os resultados das tintas testadas em *Staphylococcus aureus* (ATCC 6538P), *Escherichia coli* (ATCC 8739), *Aspergillus niger* (ATCC 6275), *Talaromyces pinophilus* (ATCC 11797) e *Cladosporium cladosporoides* (ATCC 16022).

A compilação dos dados pode ser vista na Figura 48, onde é demonstrado de forma comparativa o desempenho das tintas frente aos microrganismos testados.

Figura 48 – Eficiência microbiológica das tintas em pó com e sem nanopartículas.

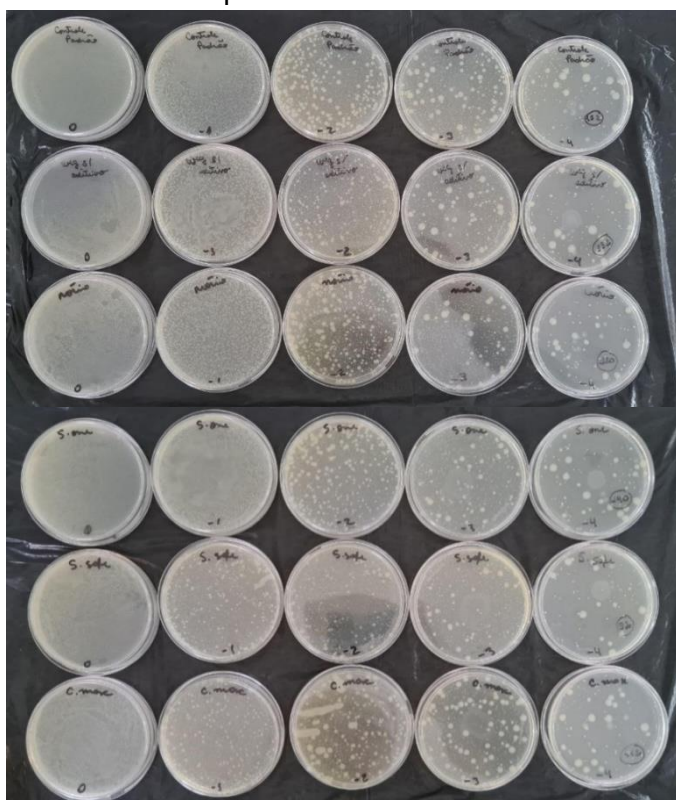


Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

Para uma boa atividade antimicrobiana, as tintas utilizam nanopartículas para interagir com os microrganismos. O estresse oxidativo por exemplo, é a principal razão da atividade antimicrobiana das Nps, causando a ruptura celular dos microrganismos (DENLUCK *et al.*, 2018; LIU *et al.*, 2019). Estudos demonstraram que as Nps tendendo à esfericidade têm um efeito antibacteriano maior devido à sua capacidade de penetrar na membrana celular bacteriana (SELIM *et al.*, 2018; XIONG; XIA, 2007).

Na Figura 49 é exposto as placas submetidas ao ensaio de eficiência microbiológica após 24 horas de contato com os microrganismos.

Figura 49 – Placas após ensaio de eficiência microbiológica.



Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

Após as análises pode-se verificar que a tinta em pó com 1,5 % de NpsAg da TNS foi a mais promissora comparado com as demais tintas. Já as tintas em pó com os piores desempenhos foram as com adição de NpsCu + MEG da TNS. Nota-se também que as nanopartículas de prata possuem desempenho superior às nanopartículas de cobre para todos os microrganismos testados. Essa característica pode ser justificada devido ao tamanho das nanopartículas de cobre estarem maiores do que as de prata. Assim quanto menor for o tamanho das nanopartículas melhor será a sua penetração nas membranas celulares e o dano celular ocorrerá por meio

da reação dos íons positivos das nanopartículas com a superfície negativa das cepas dos microrganismos (NASEER *et al.*, 2021; MORONES *et al.*, 2005). Além disso, verificou-se que para a *Escherichia coli* as amostras com nanopartículas de cobre apresentaram uma baixa eficiência antimicrobiana (cerca de 50 %).

Naseer *et al.* (2021) e Heinlaan *et al.* (2008), demonstraram em seus estudos que quando o cobre está oxidado (CuO) as nanopartículas possuem uma alta capacidade de absorção e penetração nos microrganismos. Isso ocorre porque existe um aumento na sua área superficial e com isso as nanopartículas podem causar a ruptura da membrana celular pelo contato direto, causando alterações no ambiente circundante dos microrganismos, desencadeando a geração de ROS (espécies reativas de oxigênio) que causam danos às células (BONDARENKO *et al.*, 2012; WANG *et al.*, 2012).

Já para as nanopartículas de prata, a sua eficiência microbiológica, está atrelada a sua morfologia e ao seu tamanho (VAZQUEZ-MUÑOZ; AVALOS-BORJA; CASTRO-LONGORIA, 2014). Por exemplo, as propriedades antimicrobianas das NpsAg com formatos diferentes contra *E. coli* foram consideradas dependentes do formato, conforme citado por Pal, Tak e Song (2007). Além disso, as nanopartículas de prata podem liberar íons  $Ag^+$ , que interagem com grupos dissulfeto ou tiol de enzimas ou DNA e, em seguida, interrompem os processos metabólicos, geram ROS ou ainda interrompem a replicação do DNA (YIN *et al.*, 2013).

Em relação à eficiência microbiológica percebe-se zonas de inibição para as amostras com nanopartícula de prata e cobre, que corroboram com os resultados obtidos em estudos de alguns pesquisadores, como por exemplo, Carlson *et al.* (2008), Cao *et al.* (2010) e Segala *et al.* (2015).

#### 5.15 Névoa salina neutra

As chapas de aço carbono desengraxadas aplicadas com as tintas com e sem nanopartículas de cobre e prata, foram testadas em névoa salina neutra por 1000 horas. Esse tempo foi definido de acordo com o tempo utilizado comercialmente para esse teste e para esse tipo de produto. Depois disso, as amostras foram delaminadas e avaliadas conforme dados dispostos na Tabela 18. Os parâmetros de avaliação utilizados foram retirados das normas da ISO e estão apresentados no Anexo E.

Tabela 18 – Resultados das amostras submetidas ao ensaio de névoa salina neutra por 1000 horas.

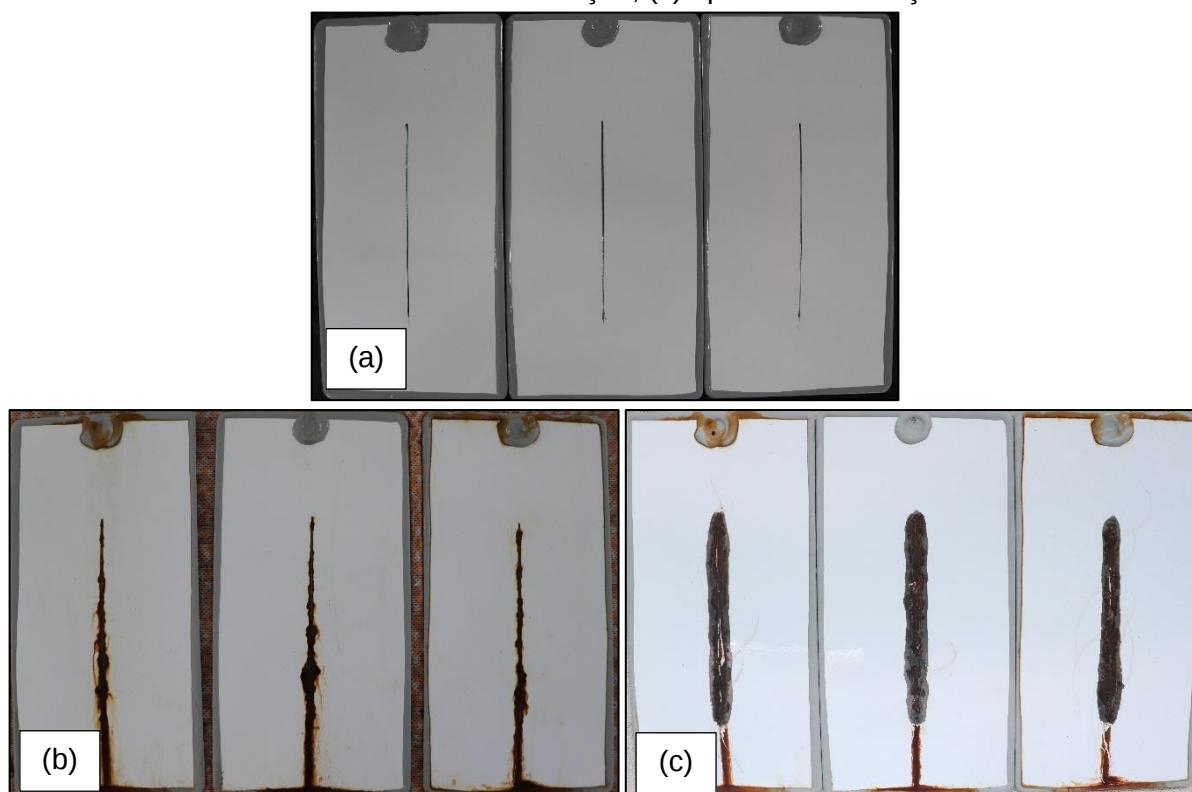
| <b>Tipo de resina incorporada na tinta em pó</b> | <b>Espessura camada (µm)</b> | <b>Grau de oxidação (ISO 4628-3)</b> | <b>Grau de empolamento (ISO 4628-2)</b> | <b>Delaminação ao redor do corte (mm)</b> | <b>Corrosão ao redor do corte (mm)</b> |
|--------------------------------------------------|------------------------------|--------------------------------------|-----------------------------------------|-------------------------------------------|----------------------------------------|
| Sem Np                                           | 58 – 66                      | Ri 0                                 | 0 (S0)                                  | 5,12                                      | 2,80                                   |
|                                                  | 54 – 68                      | Ri 0                                 | 0 (S0)                                  | 4,55                                      | 2,55                                   |
|                                                  | 60 – 75                      | Ri 0                                 | 0 (S0)                                  | 4,40                                      | 2,72                                   |
| 0,5 % NpsAg – Norio                              | 52 – 72                      | Ri 0                                 | 0 (S0)                                  | 7,20                                      | 2,65                                   |
|                                                  | 68 – 100                     | Ri 0                                 | 0 (S0)                                  | 10,75                                     | 3,22                                   |
|                                                  | 43 – 50                      | Ri 0                                 | 0 (S0)                                  | 5,07                                      | 2,15                                   |
| 1,5 % NpsAg – Norio                              | 54 – 62                      | Ri 0                                 | 0 (S0)                                  | 5,90                                      | 3,80                                   |
|                                                  | 68 – 80                      | Ri 0                                 | 0 (S0)                                  | 6,95                                      | 3,35                                   |
|                                                  | 62 – 92                      | Ri 0                                 | 0 (S0)                                  | 4,92                                      | 3,20                                   |
| 0,5 % NpsAg – TNS                                | 49 – 74                      | Ri 0                                 | 0 (S0)                                  | 4,27                                      | 3,17                                   |
|                                                  | 47 – 60                      | Ri 0                                 | 0 (S0)                                  | 8,75                                      | 3,62                                   |
|                                                  | 50 – 66                      | Ri 0                                 | 0 (S0)                                  | 5,05                                      | 3,55                                   |
| 1,5 % NpsAg – TNS                                | 70 – 94                      | Ri 0                                 | 0 (S0)                                  | 5,20                                      | 4,15                                   |
|                                                  | 62 – 80                      | Ri 0                                 | 0 (S0)                                  | 6,00                                      | 3,62                                   |
|                                                  | 64 – 80                      | Ri 0                                 | 0 (S0)                                  | 5,20                                      | 3,42                                   |
| 0,5 % NpsCu + MEG – TNS                          | 66 – 94                      | Ri 0                                 | 0 (S0)                                  | 7,92                                      | 2,23                                   |
|                                                  | 60 – 88                      | Ri 0                                 | 0 (S0)                                  | 7,60                                      | 3,32                                   |
|                                                  | 56 – 76                      | Ri 0                                 | 0 (S0)                                  | 7,25                                      | 4,02                                   |
| 1,5 % NpsCu + MEG – TNS                          | 70 – 88                      | Ri 0                                 | 0 (S0)                                  | 19,02                                     | 9,05                                   |
|                                                  | 58 – 92                      | Ri 0                                 | 0 (S0)                                  | 10,22                                     | 7,77                                   |
|                                                  | 58 – 68                      | Ri 0                                 | 0 (S0)                                  | 10,05                                     | 7,05                                   |
| 0,5 % NpsCu + PEG 400 – TNS                      | 76 – 90                      | Ri 0                                 | 0 (S0)                                  | 5,87                                      | 2,15                                   |
|                                                  | 58 – 86                      | Ri 0                                 | 0 (S0)                                  | 5,00                                      | 3,07                                   |
|                                                  | 66 – 86                      | Ri 0                                 | 0 (S0)                                  | 5,35                                      | 1,82                                   |
| 1,5 % NpsCu + PEG 400 – TNS                      | 68 – 76                      | Ri 0                                 | 0 (S0)                                  | 8,07                                      | 4,32                                   |
|                                                  | 66 – 98                      | Ri 0                                 | 0 (S0)                                  | 10,97                                     | 6,82                                   |
|                                                  | 54 – 80                      | Ri 0                                 | 0 (S0)                                  | 7,97                                      | 5,15                                   |

Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

As amostras não apresentaram pontos de corrosão e empolamento (bolhas) na superfície da tinta. Entretanto, analisando os resultados de corrosão ao redor do corte, pode-se observar que houve uma redução na resistência anticorrosiva da tinta quando essa está incorporada com nanopartículas de prata ou cobre. De acordo com Gysau (2017), essa característica pode estar atrelada a redução da porosidade da tinta, visto

que, as nanopartículas se alocam nesses poros, fazendo com que a área porosa da tinta se reduza. Na Figura 50 apresenta-se um exemplo visual da tinta sem nanopartículas, antes e depois do teste de névoa salina neutra.

Figura 50 – Tinta sem nanopartículas (a) antes do ensaio de névoa salina neutra; (b) após o teste e antes da delaminação; (c) após a delaminação.



Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

#### 5.16 Umidade saturada

As chapas de aço carbono desengraxadas aplicadas com as tintas com e sem nanopartículas de cobre e prata, foram testadas em umidade saturada por 1000 horas, com o intuito de verificar a porosidade da tinta frente à alta umidade relativa. Esse tempo foi definido de acordo com o tempo utilizado comercialmente para esse teste e para esse tipo de produto. Depois disso, as amostras foram avaliadas conforme dados dispostos na Tabela 19. Os parâmetros de avaliação utilizados foram retirados das normas da ISO e estão apresentados no Anexo E.

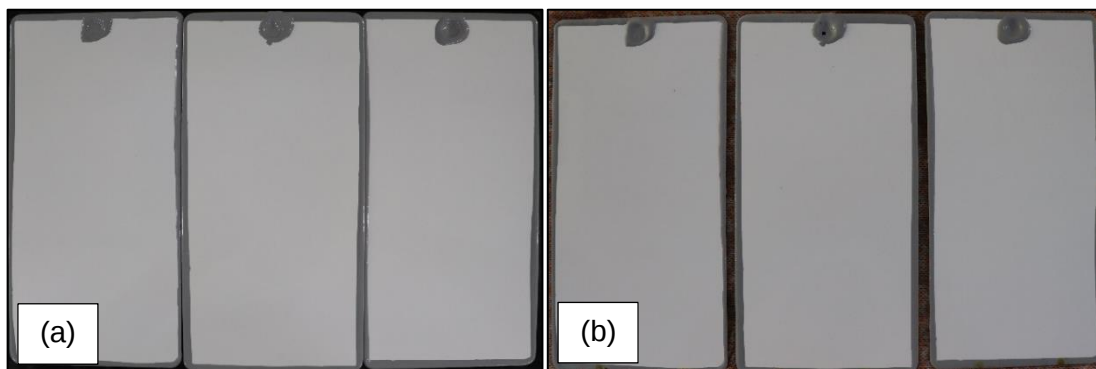
Tabela 19 – Resultados das amostras submetidas ao ensaio de umidade saturada por 1000 horas.

| <b>Tipo de resina incorporada na tinta em pó</b> | <b>Espessura camada (µm)</b> | <b>Grau de oxidação (ISO 4628-3)</b> | <b>Grau de empolamento (ISO 4628-2)</b> |
|--------------------------------------------------|------------------------------|--------------------------------------|-----------------------------------------|
| Sem Np                                           | 58 – 74                      | Ri 0                                 | 0 (S0)                                  |
|                                                  | 68 – 78                      | Ri 0                                 | 0 (S0)                                  |
|                                                  | 60 – 74                      | Ri 0                                 | 0 (S0)                                  |
| 0,5 % NpsAg – Norio                              | 47 – 70                      | Ri 0                                 | 0 (S0)                                  |
|                                                  | 54 – 76                      | Ri 0                                 | 0 (S0)                                  |
|                                                  | 62 – 92                      | Ri 0                                 | 0 (S0)                                  |
| 1,5 % NpsAg – Norio                              | 60 – 72                      | Ri 0                                 | 0 (S0)                                  |
|                                                  | 56 – 64                      | Ri 0                                 | 0 (S0)                                  |
|                                                  | 62 – 84                      | Ri 0                                 | 0 (S0)                                  |
| 0,5 % NpsAg – TNS                                | 62 – 78                      | Ri 0                                 | 0 (S0)                                  |
|                                                  | 68 – 100                     | Ri 0                                 | 0 (S0)                                  |
|                                                  | 50 – 74                      | Ri 0                                 | 0 (S0)                                  |
| 1,5 % NpsAg – TNS                                | 72 – 94                      | Ri 0                                 | 0 (S0)                                  |
|                                                  | 72 – 94                      | Ri 0                                 | 0 (S0)                                  |
|                                                  | 96 – 114                     | Ri 0                                 | 0 (S0)                                  |
| 0,5 % NpsCu + MEG – TNS                          | 66 – 82                      | Ri 0                                 | 0 (S0)                                  |
|                                                  | 80 – 120                     | Ri 0                                 | 0 (S0)                                  |
|                                                  | 62 – 86                      | Ri 0                                 | 0 (S0)                                  |
| 1,5 % NpsCu + MEG – TNS                          | 74 – 88                      | Ri 0                                 | 0 (S0)                                  |
|                                                  | 60 – 72                      | Ri 0                                 | 0 (S0)                                  |
|                                                  | 66 – 82                      | Ri 0                                 | 0 (S0)                                  |
| 0,5 % NpsCu + PEG 400 – TNS                      | 66 – 76                      | Ri 0                                 | 0 (S0)                                  |
|                                                  | 60 – 78                      | Ri 0                                 | 0 (S0)                                  |
|                                                  | 66 – 76                      | Ri 0                                 | 0 (S0)                                  |
| 1,5 % NpsCu + PEG 400 – TNS                      | 76 – 84                      | Ri 0                                 | 0 (S0)                                  |
|                                                  | 70 – 82                      | Ri 0                                 | 0 (S0)                                  |
|                                                  | 72 – 92                      | Ri 0                                 | 0 (S0)                                  |

Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

As amostras não apresentaram pontos de corrosão e empolamento (bolhas) na superfície da tinta. Com isso constata-se que as amostras foram curadas de forma eficiente visto que, a água não conseguiu permear o filme e oxidar o substrato. Na Figura 51 tem-se um exemplo visual da tinta sem nanopartículas, antes e depois do teste de umidade saturada.

Figura 51 – Tinta sem nanopartículas (a) antes do ensaio de umidade saturada; (b) após o ensaio de umidade saturada.

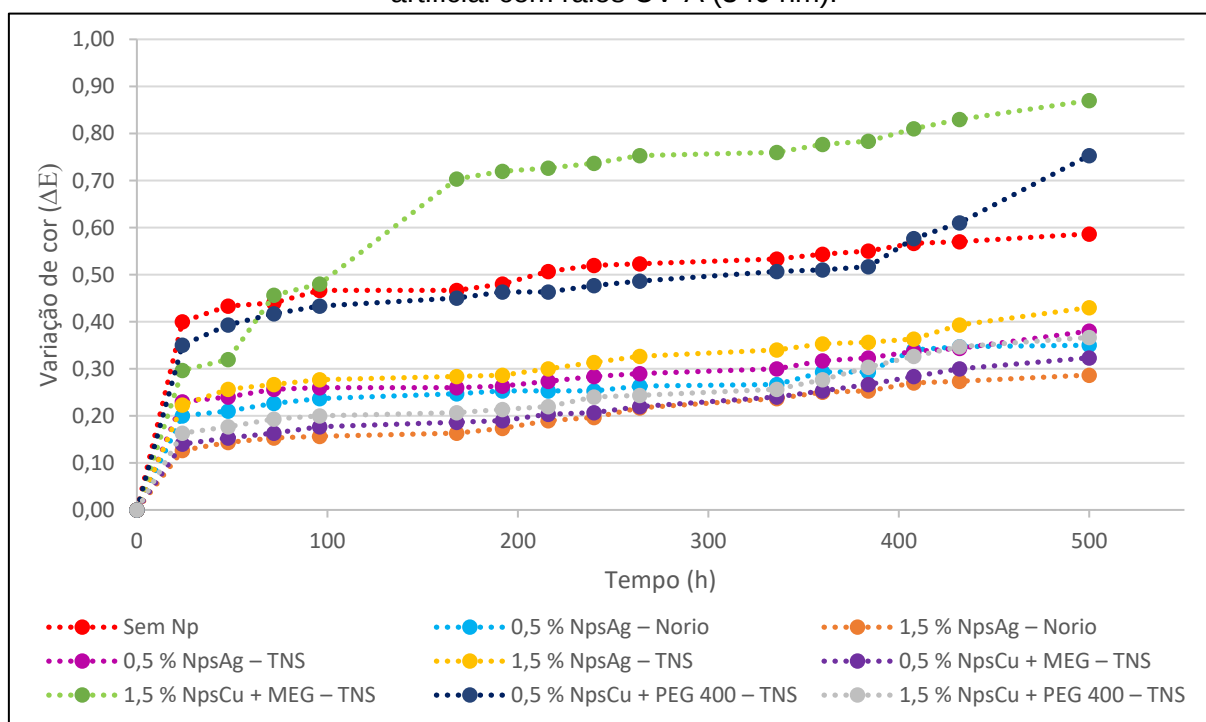


Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

### 5.17 Intemperismo artificial com raios UV-A e UV-B

As tintas em pó com e sem NpsAg e NpsCu foram retiradas do teste após 500 horas e os resultados podem ser vistos nas figuras a seguir. Esse tempo foi definido de acordo com o tempo utilizado comercialmente para esse teste e para esse tipo de produto. Os parâmetros de avaliação utilizados foram retirados da norma ASTM G 154 e estão apresentados no Anexo F. Na Figura 52 apresenta-se a variação de cor das tintas em pó para o ensaio de UV-A.

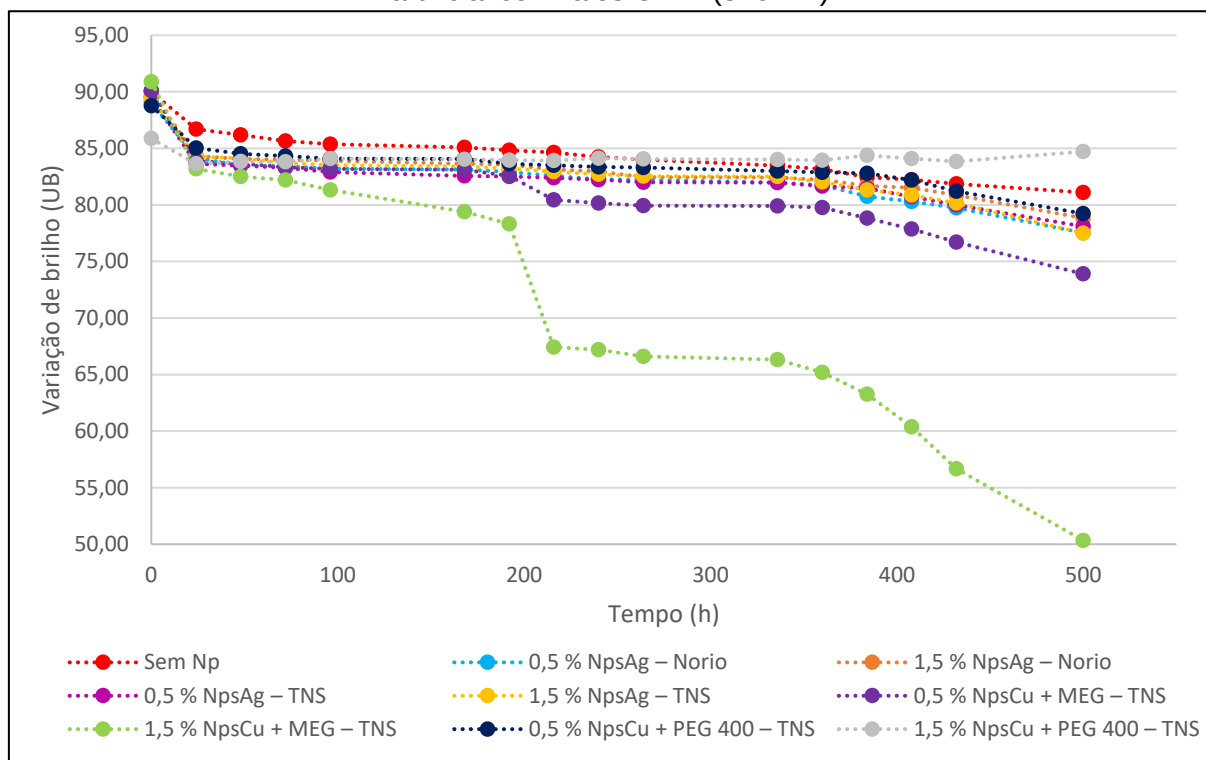
Figura 52 – Variação de cor ( $\Delta E$ ) das tintas em pó submetidas ao ensaio de intemperismo artificial com raios UV-A (340 nm).



Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

Em relação ao ensaio de intemperismo acelerado com raios UV-A, a amostra com menor variação de cor foi a tinta com 1,5 % de NpsAg da Norio. Além disso, percebe-se que as amostras com NpsAg obtiveram uma redução da variação de cor em relação a tinta sem nanopartículas, desta forma, nota-se uma resistência maior à degradação do polímero quando incorporado nanopartículas de prata nele. Na Figura 53 apresenta-se a variação de brilho das tintas em pó para o ensaio de UV-A.

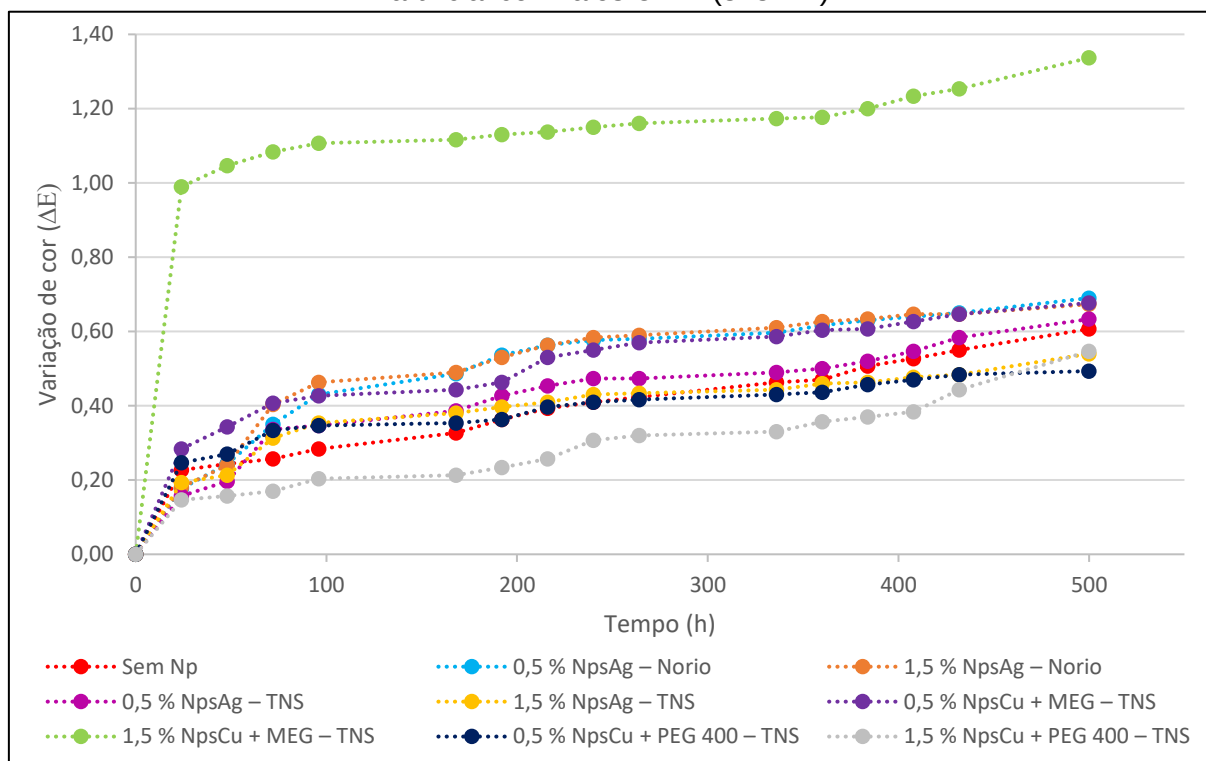
Figura 53 – Variação de brilho (UB) das tintas em pó submetidas ao ensaio de intemperismo artificial com raios UV-A (340 nm).



Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

Para o ensaio de intemperismo acelerado com raios UV-A, a amostra com menor variação de brilho foi a tinta com 1,5 % de NpsCu + PEG 400 da TNS. De maneira geral, a radiação UV e a formação de radicais são responsáveis pela degradação da própria resina. De acordo com Silva (2019), para a resina poliéster a degradação do polímero ocorre a partir do ataque químico do radical  $\text{ROO}\cdot$ , que foi formado por foto oxidação. Com isso, há a formação de um anidrido, que apenas é estável na ausência de água. Entretanto no ensaio existe a presença de água que hidrolisa o composto e provoca redução de brilho do revestimento (MAETENS, 2007). Na Figura 54 apresenta-se a variação de cor das tintas em pó para o ensaio de UV-B.

Figura 54 – Variação de cor ( $\Delta E$ ) das tintas em pó submetidas ao ensaio de intemperismo artificial com raios UV-B (313 nm).



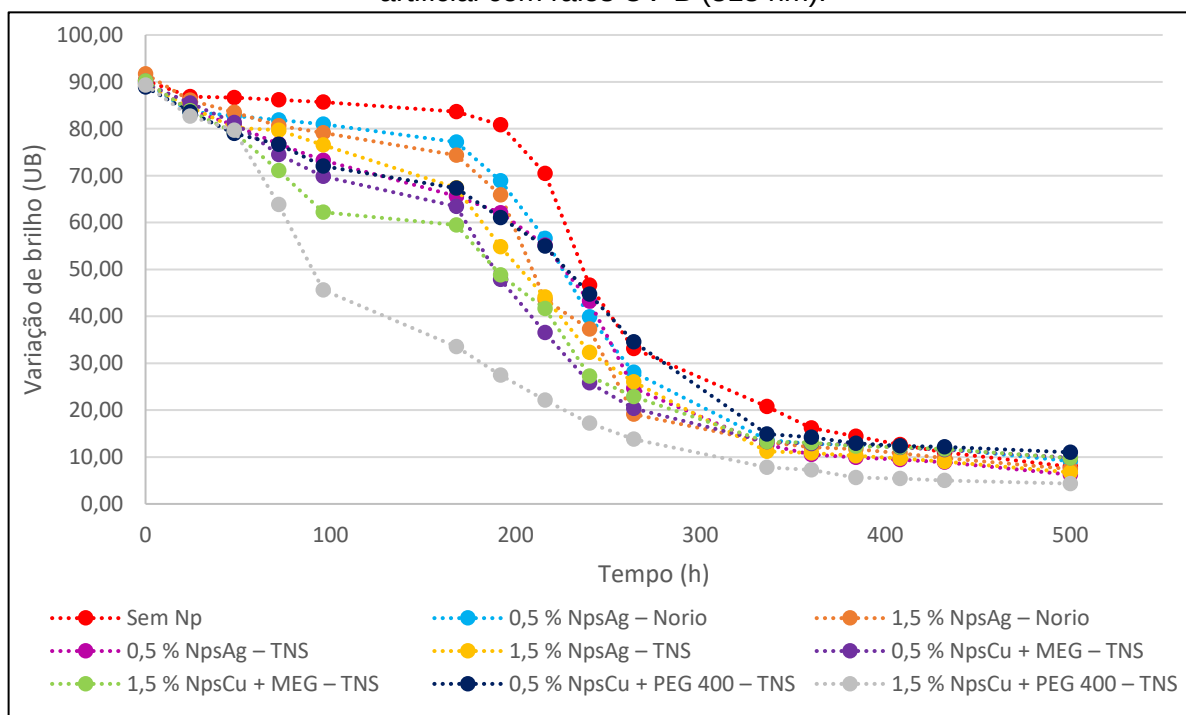
Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

Em relação ao ensaio de intemperismo acelerado com raios UV-B a amostra que obteve menor variação de cor e de brilho foi a tinta com 0,5 % de NpsCu + PEG 400. A radiação UV-B acaba sendo mais agressiva à tinta devido ao comprimento de onda ser menor e a radiação conseguir penetrar com mais facilidade no filme. Com isso, existe a formação de radicais livres, atribuída por reações fotoquímicas na superfície dos pigmentos (neste caso, o dióxido de titânio). Ainda que este pigmento seja capaz de absorver parte da radiação, protegendo a resina, a restante inicia um processo cíclico de redução e oxidação do titânio. Na primeira fase há reação do titânio com um grupo hidroxila, presente na sua superfície, formando-se radicais hidroxila e reduzindo o titânio. Na segunda fase há a oxidação do titânio por ação do oxigênio atmosférico, voltando-se assim ao estado inicial.

Em relação ao pior desempenho, a amostra com 1,5 % de NpsCu + MEG obteve a maior variação de cor e brilho para ambos os ensaios. Com isso, existe um alto indicativo de que a resina, durante o seu processo, não foi bem polimerizada, visto que, resinas poliésteres com cadeias menores possuem um desempenho inferior quando comparado com cadeias maiores em relação à radiação (FAZENDA; DINIZ,

2005; LANGE, 2004). Na Figura 55 apresenta-se a variação de brilho das tintas em pó para o ensaio de UV-B.

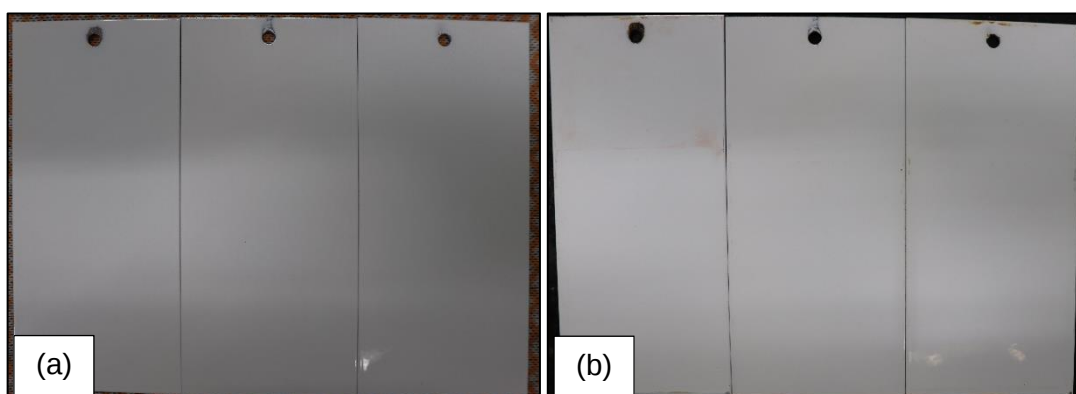
Figura 55 – Variação de brilho (UB) das tintas em pó submetidas ao ensaio de intemperismo artificial com raios UV-B (313 nm).



Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

Com isso conclui-se que para fins estéticos a amostra com 1,5 % de NpsCu + MEG não apresenta bons resultados, visto que, apresenta uma variação de cor e brilho de quase 90 %. Na Figura 56 tem-se um exemplo visual da tinta com 1,5 % de NpsCu + MEG, antes e depois do teste de intemperismo artificial UV-A.

Figura 56 – Tinta com 1,5 % de NpsCu + MEG – TNS (a) antes do ensaio de UV-A; (b) após o ensaio de UV-A.



Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

### 5.18 Flexibilidade em mandril cônico

As chapas de aço carbono desengraxadas, aplicadas com as tintas com e sem nanopartículas de cobre e prata, foram testadas em flexibilidade por mandril cônico com o intuito de verificar a maleabilidade da tinta em se deformar junto ao substrato após uma deformação variável. Depois disso, as amostras foram avaliadas conforme dados dispostos na Tabela 20.

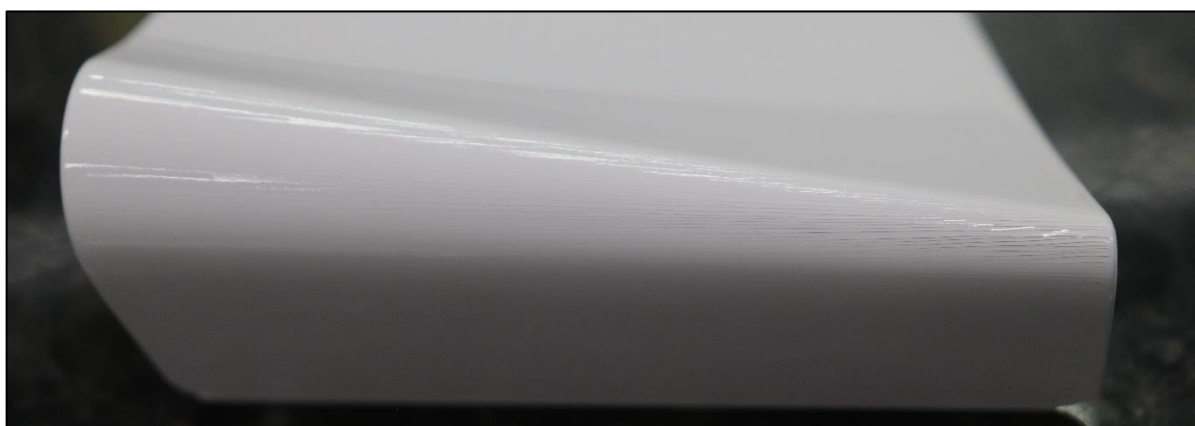
Tabela 20 – Resultados das amostras submetidas ao ensaio flexibilidade.

| <b>Tipo de resina incorporada na tinta em pó</b> | <b>Espessura camada (µm)</b> | <b>Espaçamento da trinca formada (mm)</b> |
|--------------------------------------------------|------------------------------|-------------------------------------------|
| Sem Np                                           | 54 – 68                      | 0,0                                       |
|                                                  | 76 – 98                      | 0,0                                       |
|                                                  | 62 – 70                      | 0,0                                       |
| 0,5 % NpsAg – Norio                              | 56 – 80                      | 0,0                                       |
|                                                  | 54 – 86                      | 0,0                                       |
|                                                  | 62 – 76                      | 0,0                                       |
| 1,5 % NpsAg – Norio                              | 43 – 62                      | 0,0                                       |
|                                                  | 68 – 82                      | 0,0                                       |
|                                                  | 49 – 78                      | 0,0                                       |
| 0,5 % NpsAg – TNS                                | 56 – 84                      | 0,0                                       |
|                                                  | 58 – 70                      | 0,0                                       |
|                                                  | 54 – 68                      | 0,0                                       |
| 1,5 % NpsAg – TNS                                | 58 – 82                      | 0,0                                       |
|                                                  | 60 – 72                      | 0,0                                       |
|                                                  | 74 – 90                      | 0,0                                       |
| 0,5 % NpsCu + MEG – TNS                          | 70 – 100                     | 0,0                                       |
|                                                  | 64 – 88                      | 0,0                                       |
|                                                  | 80 – 112                     | 0,0                                       |
| 1,5 % NpsCu + MEG – TNS                          | 74 – 76                      | 75,0                                      |
|                                                  | 70 – 74                      | 75,0                                      |
|                                                  | 60 – 88                      | 75,0                                      |
| 0,5 % NpsCu + PEG 400 – TNS                      | 74 – 84                      | 0,0                                       |
|                                                  | 68 – 78                      | 0,0                                       |
|                                                  | 68 – 80                      | 0,0                                       |
| 1,5 % NpsCu + PEG 400 – TNS                      | 86 – 90                      | 0,0                                       |
|                                                  | 66 – 94                      | 0,0                                       |
|                                                  | 54 – 60                      | 0,0                                       |

Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

As amostras não apresentaram trincas na tinta após serem submetidas a deformação variável com mandril cônico com exceção da amostra com 1,5 % de NpsCu + MEG que apresentou trincas ao longo de toda a largura da chapa, conforme demonstrado na Figura 57. Com isso, conclui-se que essa amostra possui uma alta dureza, fazendo com que ela não resista a deformações contínuas ou pontuais do substrato. Isso pode estar atrelado ao processo de cura da tinta no qual, tintas com tempo excessivo de cura tendem a aumentar a sua dureza.

Figura 57 – Tinta com 1,5 % de NpsCu + MEG – TNS após o ensaio de flexibilidade por mandril cônico.



Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

Na Figura 58 foi utilizado um microscópio óptico apenas para facilitar a visualização das trincas e verificar se realmente o substrato foi exposto, o que é comprovado por meio da imagem.

Figura 58 – Imagem ampliada da tinta com 1,5 % de NpsCu + MEG – TNS após o ensaio de flexibilidade por mandril cônico.



Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

### 5.19 Impacto direto e reverso

As chapas de aço carbono desengraxadas, aplicadas com as tintas com e sem nanopartículas de cobre e prata, foram testadas no ensaio de impacto com o intuito de verificar a maleabilidade da tinta em se deformar junto ao substrato após uma deformação pontual.

Foram analisadas duas formas de deformação pontual: uma que é chamada de impacto direto, onde a matriz de impacto atinge a chapa no lado em que está sendo avaliado, formando uma espécie de vale, e outra chamada de impacto reverso onde a matriz de impacto atinge a chapa no lado contrário em que está sendo avaliado, formando uma elevação da tinta.

Os resultados obtidos de impacto direto e reverso nas amostras estão dispostos na Tabela 21. Esses resultados referem-se ao valor máximo em que a chapa não obteve nenhum tipo de trinca na sua película. O limite mínimo de força da matriz de impacto é de 40 kgf.cm<sup>-2</sup> e o máximo é de 200 kgf.cm<sup>-2</sup>.

Tabela 21 – Resultados das amostras submetidas ao ensaio impacto.

| <b>Tipo de resina incorporada na tinta em pó</b> | <b>Espessura camada (µm)</b> | <b>Impacto direto (kgf.cm<sup>-2</sup>)</b> | <b>Impacto reverso (kgf.cm<sup>-2</sup>)</b> |
|--------------------------------------------------|------------------------------|---------------------------------------------|----------------------------------------------|
| Sem Np                                           | 54 – 66                      | 200                                         | 200                                          |
|                                                  | 54 – 64                      | 200                                         | 200                                          |
|                                                  | 58 – 72                      | 200                                         | 200                                          |
| 0,5 % NpsAg – Norio                              | 56 – 90                      | 200                                         | 200                                          |
|                                                  | 56 – 74                      | 200                                         | 200                                          |
|                                                  | 58 – 78                      | 200                                         | 200                                          |
| 1,5 % NpsAg – Norio                              | 54 – 60                      | 200                                         | 200                                          |
|                                                  | 56 – 66                      | 200                                         | 200                                          |
|                                                  | 45 – 64                      | 200                                         | 200                                          |
| 0,5 % NpsAg – TNS                                | 66 – 84                      | 200                                         | 200                                          |
|                                                  | 70 – 90                      | 200                                         | 200                                          |
|                                                  | 46 – 70                      | 200                                         | 200                                          |
| 1,5 % NpsAg – TNS                                | 88 – 104                     | 200                                         | 200                                          |
|                                                  | 72 – 82                      | 200                                         | 200                                          |
|                                                  | 84 – 106                     | 200                                         | 200                                          |

(continua)

Tabela 21 – Resultados das amostras submetidas ao ensaio impacto.

(continuação)

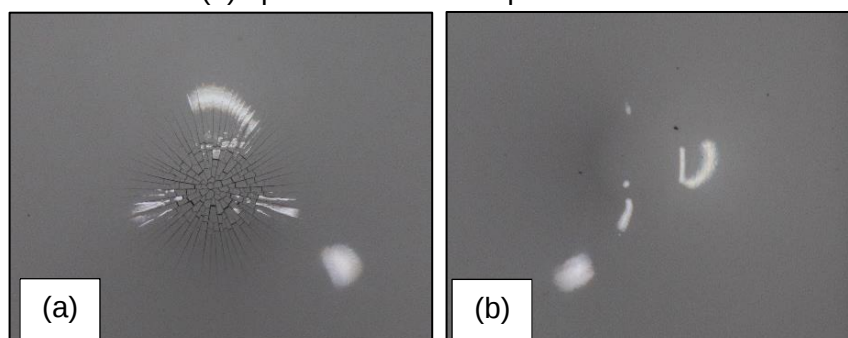
| Tipo de resina incorporada na tinta em pó | Espessura camada ( $\mu\text{m}$ ) | Impacto direto ( $\text{kgf.cm}^{-2}$ ) | Impacto reverso ( $\text{kgf.cm}^{-2}$ ) |
|-------------------------------------------|------------------------------------|-----------------------------------------|------------------------------------------|
| 0,5 % NpsCu + MEG – TNS                   | 76 – 112                           | 190                                     | 40                                       |
|                                           | 68 – 96                            | 200                                     | 60                                       |
|                                           | 62 – 86                            | 190                                     | 40                                       |
| 1,5 % NpsCu + MEG – TNS                   | 56 – 76                            | 40                                      | < 40                                     |
|                                           | 76 – 94                            | 40                                      | < 40                                     |
|                                           | 80 – 100                           | 40                                      | < 40                                     |
| 0,5 % NpsCu + PEG 400 – TNS               | 74 – 84                            | 200                                     | 200                                      |
|                                           | 68 – 106                           | 200                                     | 200                                      |
|                                           | 70 – 74                            | 200                                     | 200                                      |
| 1,5 % NpsCu + PEG 400 – TNS               | 64 – 80                            | 200                                     | 200                                      |
|                                           | 66 – 72                            | 200                                     | 200                                      |
|                                           | 70 – 80                            | 200                                     | 200                                      |

Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

As amostras não apresentaram trincas na tinta após serem submetidas a deformação pontual com a matriz de impacto com exceção das amostras com NpsCu + MEG que apresentaram uma redução da resistência à deformação, conforme apresentado na Figura 59.

Portanto, constata-se que essa amostra possui uma alta dureza, fazendo com que ela não resista a deformações contínuas ou pontuais do substrato. Isso pode estar atrelado ao processo de cura da tinta ou ainda a adição de muita carga no qual, tintas com tempo excessivo de cura tendem a aumentar a sua dureza. Além disso, pode haver uma correlação direta entre a resina e o MEG, onde este enrijeceu a resina e diminuiu a sua mobilidade, durante o processo reacional.

Figura 59 – Tinta com 1,5 % de NpsCu + MEG – TNS (a) após o ensaio de impacto reverso; (b) após o ensaio de impacto direto.



Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

## 5.20 Impedância eletroquímica

Os corpos de prova foram submetidos ao ensaio de impedância eletroquímica por 1000 horas com avaliação parcial em 250 horas. Na Tabela 22 estão compilados os produtos e medidas de camadas de cada amostra.

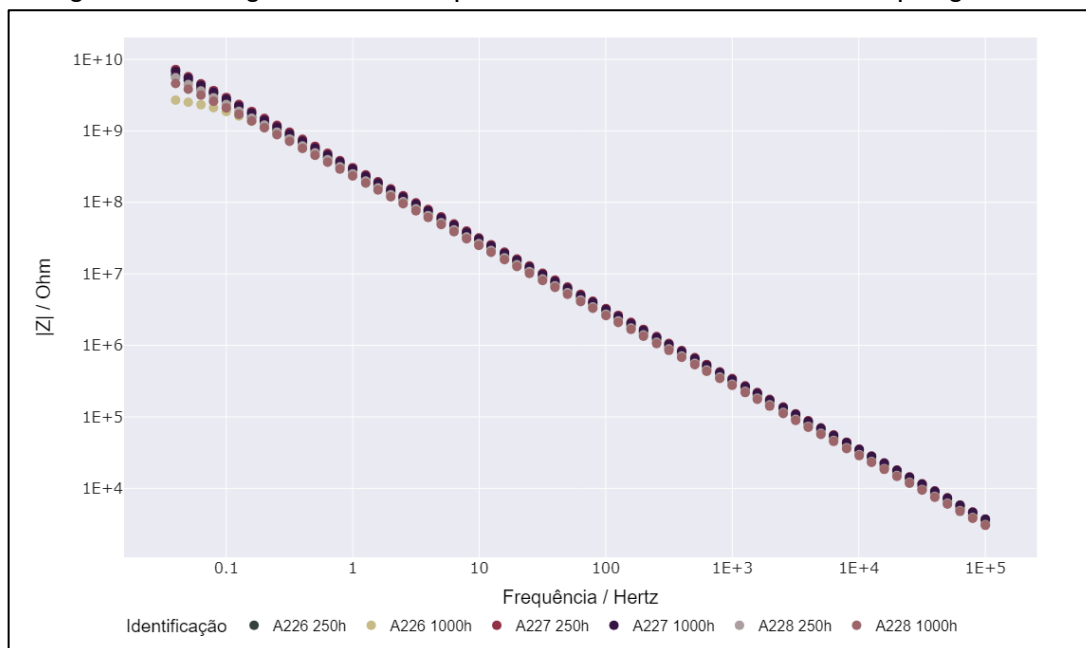
Tabela 22 – Identificação das amostras submetidas ao ensaio EIS.

| <b>Tipo de resina incorporada na tinta em pó</b> | <b>Número do corpo de prova</b> | <b>Espessura camada (µm)</b> |
|--------------------------------------------------|---------------------------------|------------------------------|
| Sem Np                                           | 55                              | 72                           |
|                                                  | 56                              | 71                           |
|                                                  | 57                              | 66                           |
| 0,5 % NpsAg – Norio                              | 112                             | 67                           |
|                                                  | 113                             | 66                           |
|                                                  | 114                             | 58                           |
| 1,5 % NpsAg – Norio                              | 169                             | 79                           |
|                                                  | 170                             | 86                           |
|                                                  | 171                             | 76                           |
| 0,5 % NpsAg – TNS                                | 226                             | 79                           |
|                                                  | 227                             | 77                           |
|                                                  | 228                             | 73                           |
| 1,5 % NpsAg – TNS                                | 283                             | 114,5                        |
|                                                  | 284                             | 94                           |
|                                                  | 285                             | 61                           |
| 0,5 % NpsCu + MEG – TNS                          | 340                             | 92                           |
|                                                  | 341                             | 66                           |
|                                                  | 342                             | 68                           |
| 1,5 % NpsCu + MEG – TNS                          | 397                             | 54,5                         |
|                                                  | 398                             | 59                           |
|                                                  | 399                             | 62                           |
| 0,5 % NpsCu + PEG 400 – TNS                      | 454                             | 78                           |
|                                                  | 455                             | 71                           |
|                                                  | 456                             | 76                           |
| 1,5 % NpsCu + PEG 400 – TNS                      | 511                             | 96                           |
|                                                  | 512                             | 71                           |
|                                                  | 513                             | 78                           |

Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

Os espectros de impedância eletroquímica das tintas com e sem nanopartículas de cobre e prata apresentaram alta similaridade. Sendo assim, abaixo apresenta-se dois resultados que obtiveram uma leve alteração quando comparado com as demais amostras. Na Figura 60 é apresentado o diagrama de Bode para a amostra com 0,5 % de NpsAg da TNS.

Figura 60 – Diagrama de Bode para as amostras com 0,5 % de NpsAg – TNS.

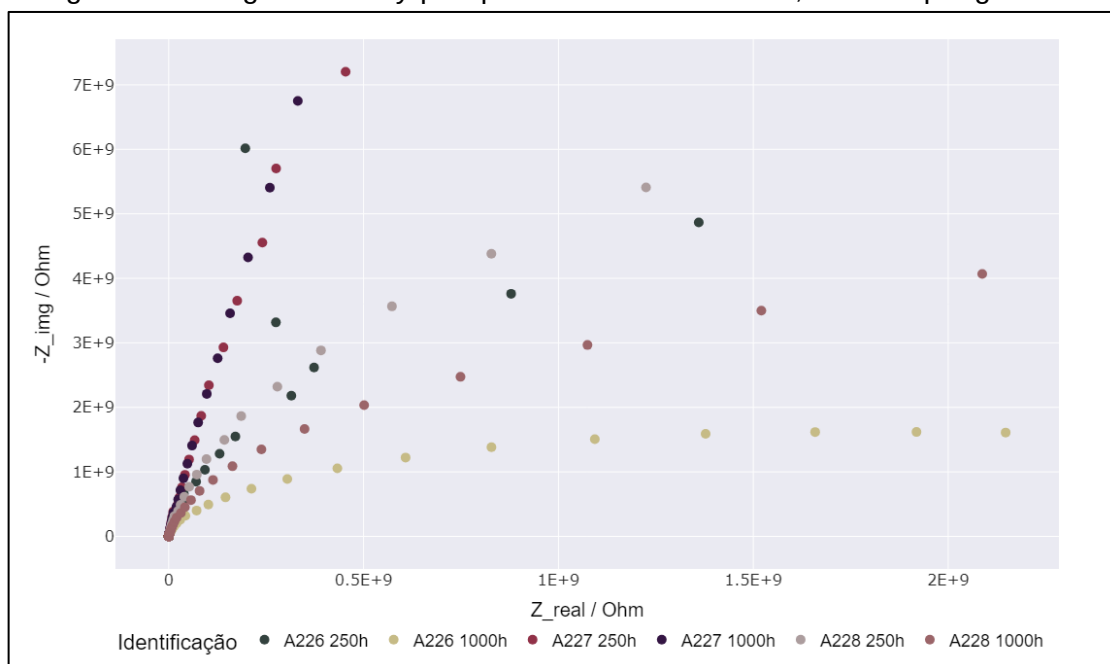


Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

No quesito resistência à corrosão, mesmo não se tratando de uma tinta anticorrosiva, as amostras não apresentaram indícios de corrosão no substrato, pois o módulo de impedância permaneceu constante com o passar do tempo. Para fins comparativos, as amostras com 1,5 % de NpsAg da Norio, 0,5 % de NpsAg da TNS e 0,5 % de NpsCu + MEG da TNS apresentaram leve decaimento no módulo de impedância.

Na Figura 61 é apresentado o diagrama de Nyquist para a amostra com 0,5 % de NpsAg da TNS.

Figura 61 – Diagrama de Nyquist para as amostras com 0,5 % de NpsAg – TNS.



Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

De acordo com os resultados, todos os produtos apresentaram baixa hidratação de água após o período de ensaio, comportamento visível pela obtenção de altos valores de  $R_{\text{poro}}$ . Resultado esse que significa que a tinta possui uma alta resistência à corrosão, visto que, a sua porosidade é baixa.

### 5.21 Resultados do teste de *ageing*

As chapas de aço carbono desengraxadas, aplicadas com as tintas com e sem nanopartículas de cobre e prata, foram testadas no ensaio de *ageing* com o intuito de verificar a maleabilidade da tinta em se deformar junto ao substrato após uma deformação pontual com o filme (tinta) envelhecida termicamente.

Os resultados obtidos de impacto reverso nas amostras estão dispostos na Tabela 23. Esses resultados referem-se ao valor máximo em que a chapa não obteve nenhum tipo de trinca na sua película, após ciclos térmicos de 40 °C secos e úmidos. O limite mínimo de força da matriz de impacto é de 40 kgf.cm<sup>-2</sup> e o máximo é de 200 kgf.cm<sup>-2</sup>.

Tabela 23 – Resultados das amostras submetidas ao ensaio impacto.

| <b>Tipo de resina incorporada na tinta em pó</b> | <b>Espessura camada (<math>\mu\text{m}</math>)</b> | <b>Quantidade de ciclos</b> | <b>Impacto reverso (<math>\text{kgf.cm}^{-2}</math>)</b> |
|--------------------------------------------------|----------------------------------------------------|-----------------------------|----------------------------------------------------------|
| Sem Np                                           | 52 – 68                                            | 6                           | 160                                                      |
|                                                  | 56 – 72                                            | 6                           | 160                                                      |
|                                                  | 56 – 68                                            | 6                           | 160                                                      |
| 0,5 % NpsAg – Norio                              | 43 – 60                                            | 6                           | 160                                                      |
|                                                  | 56 – 90                                            | 6                           | 120                                                      |
|                                                  | 62 – 80                                            | 6                           | 160                                                      |
| 1,5 % NpsAg – Norio                              | 56 – 64                                            | 6                           | 160                                                      |
|                                                  | 56 – 76                                            | 6                           | 160                                                      |
|                                                  | 62 – 80                                            | 6                           | 160                                                      |
| 0,5 % NpsAg – TNS                                | 74 – 92                                            | 6                           | 80                                                       |
|                                                  | 66 – 88                                            | 6                           | 120                                                      |
|                                                  | 56 – 88                                            | 6                           | 160                                                      |
| 1,5 % NpsAg – TNS                                | 54 – 64                                            | 6                           | 160                                                      |
|                                                  | 70 – 96                                            | 6                           | 160                                                      |
|                                                  | 76 – 94                                            | 6                           | 160                                                      |
| 0,5 % NpsCu + MEG – TNS                          | 64 – 82                                            | 2                           | 40                                                       |
|                                                  | 74 – 96                                            | 2                           | 40                                                       |
|                                                  | 70 – 86                                            | 2                           | 40                                                       |
| 1,5 % NpsCu + MEG – TNS                          | 52 – 62                                            | Início                      | 40                                                       |
|                                                  | 54 – 64                                            | Início                      | 40                                                       |
|                                                  | 70 – 78                                            | Início                      | 40                                                       |
| 0,5 % NpsCu + PEG 400 – TNS                      | 70 – 82                                            | 6                           | 160                                                      |
|                                                  | 70 – 84                                            | 6                           | 120                                                      |
|                                                  | 68 – 88                                            | 6                           | 160                                                      |
| 1,5 % NpsCu + PEG 400 – TNS                      | 82 – 88                                            | 3                           | 40                                                       |
|                                                  | 70 – 76                                            | 4                           | 40                                                       |
|                                                  | 64 – 84                                            | 3                           | 40                                                       |

Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

Após avaliação dos resultados percebe-se que as tintas com adição de nanopartículas de cobre possuem menor resistência ao envelhecimento térmico, quando comparadas com as tintas com e sem nanopartículas de prata. Outro fator importante de se destacar é que as amostras com 1,5 % NpsCu + MEG – TNS não chegaram a ser testadas pois obtiveram valores mínimos de  $40 \text{ kgf.cm}^{-2}$  no início do ensaio.

## 6 CONCLUSÃO

As tintas em pó à base de resina poliéster com propriedades antimicrobianas representam um avanço promissor no campo dos revestimentos industriais. Os estudos citados evidenciam os esforços da pesquisa e desenvolvimento para incorporar a atividade antimicrobiana a esses revestimentos, demonstrando resultados positivos na inibição do crescimento bacteriano e fúngico. Esses avanços têm o potencial de trazer benefícios para a saúde, segurança e qualidade em diversos setores.

Na atualidade, em decorrência das inovações tecnológicas das tintas antimicrobianas, esses produtos passaram a ser considerados produtos saneantes, sendo legislados de acordo com a Lei nº 6360/1976, que define que para um produto ser definido como antimicrobiano ele deve possuir no mínimo 99 % ação antimicrobiana. Assim, analisando os resultados obtidos conclui-se que, mesmo as tintas com resina poliéster contendo nanopartículas de cobre possuem um desempenho antimicrobiano de aproximadamente 85 %, esse valor não atende às legislações para ser considerado um produto eficientemente bom. Além disso, o seu desempenho térmico e mecânico ficou abaixo do desempenho das tintas com as resinas poliéster sem e com nanopartículas de prata.

Em contrapartida, as tintas com resina poliéster contendo nanopartículas de prata com concentrações de 0,5 e 1,5 %, fornecidas pelas empresas Norio e TNS, apresentaram resultados superiores (~ 99,0 %) de eficiência antimicrobianas. A produção das NpsAg da Norio deu-se por síntese verde e da TNS deu-se por síntese química. Comparativamente, as nanopartículas de prata produzidas via síntese verde (Norio) apresentaram uma variação maior em relação à sua morfologia além de apresentarem uma redução na eficiência antimicrobiana, enquanto as nanopartículas via síntese química (TNS) mantiveram uma uniformidade na sua morfologia tendendo à esfericidade e obtiveram uma eficiência antimicrobiana aceitável.

Em relação à caracterização das nanopartículas, foi possível identificar que somente as nanopartículas de prata apresentaram boa estabilidade no meio em que estava dispersa. No ensaio de MEV-EDS esses resultados também são constatados, confirmando os resultados obtidos no potencial zeta. O processo produtivo das resinas poliésteres sem e com incorporação de Nps ocorreu de forma controlada, com exceção da amostra com 1,5 % de NpsCu + Monoetilenoglicol (MEG) da TNS onde,

foi necessário adicionar mais 40 g de ácido isoftálico para aumentar o índice de acidez, visto que, este estava bem abaixo do especificado pelo processo.

A caracterização das resinas não apresentou diferenças significativas entre os produtos testados, com exceção da resina com 1,5 % de NpsCu + MEG (TNS), que obteve resultados inferiores quando comparado com as demais resinas. Pode-se perceber também que as resinas com NpsCu obtiveram uma coloração escura devido à adição do cobre; isso por sua vez, não seria ideal visto que, as resinas devem ser límpidas para que não influenciem na cor final da tinta em pó produzida. A análise de TGA não obteve variação entre as resinas poliésteres com e sem Nps, ficando em torno de 400 °C o início da degradação. Para o ensaio de DSC, a Tg das resinas ficara em torno de 62 °C, com exceção das resinas com adição de NpsCu + MEG (TNS), que obtiveram Tg DE 56 °C.

No ensaio de HPLC/GPC a ordem de grandeza da massa molar das resinas produzidas não apresentou variação significativa em função da adição das nanopartículas de prata e cobre. No ensaio de FTIR e Raman, pode-se observar as bandas características de uma resina poliéster que são: estiramento aromático do (C-H) em 3098  $\text{cm}^{-1}$ , estiramento simétrico do (-CH<sub>2</sub>-) entre 2856-2942  $\text{cm}^{-1}$ , grupo alquino (O-H) em 2230-2360  $\text{cm}^{-1}$ , estiramento éster (C=O) em 1716  $\text{cm}^{-1}$ , estiramento do anel aromático (C=C-C) em 1379  $\text{cm}^{-1}$ , estiramento do (O-C-C) em 1103  $\text{cm}^{-1}$ , estiramento do (C-O-H) em 1097  $\text{cm}^{-1}$ , dobramento no plano aromático (C-H) em 996 e 873  $\text{cm}^{-1}$ , benzeno orto substituído em 742  $\text{cm}^{-1}$ .

No que diz respeito a produção e caracterização das tintas em pó, todas elas apresentaram desempenhos similares no ensaio de granulometria (D90 de 103,5  $\mu\text{m}$ ). Nos ensaios destrutivos de névoa salina neutra e umidade saturada todas as amostras não apresentaram pontos de corrosão e empolamento (bolhas). Para o ensaio de impacto, todas as amostras apresentaram resistência de 200  $\text{kgf.cm}^{-2}$ , com exceção das tintas com NpsCu + MEG (TNS), que obtiveram valores de impacto inferior a 40  $\text{kgf.cm}^{-2}$ . No ensaio de flexibilidade por mandril cônico, nenhuma amostra apresentou trincas, apenas as tintas com NpsCu + MEG (TNS). Em relação ao ensaio de intemperismo artificial com raios UV-A e UV-B, as tintas obtiveram baixas variações de cor e brilho, já a amostra com 1,5 % de NpsCu + MEG não obteve bons resultados, visto que, apresentou uma variação de cor e brilho de quase 90 %.

Portanto, para fins de estudo e aplicação as tintas com as resinas poliésteres com 1,5 % de NpsAg da Norio e da TNS, possuem potencial aplicabilidade no

processo produtivo de tintas em pó, para obtenção de um produto que possua um desempenho antimicrobiano. Para futuros projetos, sugere-se aumentar a porcentagem de nanopartículas incorporadas na resina (aproximadamente 3 %) ou ainda, secar essas nanopartículas de prata e incorporar 1,5 % delas sólidas diretamente no processo produtivo da tinta, antes da etapa de extrusão, misturando com as demais matérias-primas do processo.

## REFERÊNCIAS

- ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas). 2020. Tintas para construção civil — Método para avaliação de desempenho de tintas para edificações não industriais — Determinação da resistência de tintas, vernizes e complementos ao crescimento de fungos em placas de Petri sem lixiviação. **ABNT NBR 14941**. Rio de Janeiro, 2020.
- ABRAFATI. **Setor de tintas**. 2022. Disponível em: <<https://abrafati.com.br/setor-de-tintas/dados-do-setor/>>. Acesso em: 26 jul. 2022.
- ABREU, S. L. **Caracterização e dispersão em meio aquoso da  $\alpha$ -Alumina com tamanho de partícula submicrométrico e nanométrico**. Dissertação (Mestrado) – Ouro Preto: Universidade Federal de Ouro Preto, abr. 2011.
- ABUDALO, M. A. *et al.* Synthesis of silver nanoparticles using a modified Tollens' method in conjunction with phytochemicals and assessment of their antimicrobial activity. **PeerJ**, v. 2019, n. 2, 2019.
- AHMED, A.; ELVATI, P.; VIOLI, A. Size-and phase-dependent structure of copper(ii) oxide nanoparticles. **RSC Advances**, v. 5, n. 44, p. 35033–35041, 2015.
- ALBERNAZ, V. L. **Síntese verde de nanopartículas de prata com extrato aquoso de folhas de *Brosimum gaudichaudii*, caracterização fisicoquímica, morfológica e suas aplicações no desenvolvimento de um nanobiossensor eletroquímico**. Dissertação (Mestrado) – Brasília: Universidade de Brasília, 4 jul. 2014.
- ALIVISATOS, A. P. *et al.* ACS nano and nano letters, partners in leading nanoscience and nanotechnology. **Nano Letters**, v. 15, n. 8, p. 4845–4845, 12 ago. 2015.
- AL-MUBADDEL, F. S. *et al.* Engineered nanostructures: A review of their synthesis, characterization and toxic hazard considerations. **Arabian Journal of Chemistry**, Elsevier B.V., v. 10, n. 1, p. S376-S388, 1 fev. 2017.
- ALSHARIF, S. M. *et al.* Multifunctional properties of spherical silver nanoparticles fabricated by different microbial taxa. **Heliyon**, v. 6, n. 5, 1 maio 2020.
- AMARAL, R.; SOUZA, J. **Guia de microbiologia**. 1. ed. São Paulo: v. 1, 2019.
- AMORIM, A. L.; WEISS, L. C. **Características visuais de revestimentos com alta proteção de barreira**. Guaramirim: 2023.
- ARAGÃO, R. DE A. **Compósitos de resina poliéster insaturado com diferentes cargas obtidos pelo processo SMC**. Dissertação (Mestrado) – Vitória: Instituto Federal do Espírito Santo, 25 fev. 2022.
- ASSIS, S. L. DE. **Estudo comparativo de ensaios acelerados para simulação da corrosão atmosférica**. Dissertação (Mestrado) – São Paulo: Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, 2000.
- ASSUNÇÃO, A. R. C. **Revestimentos à base de cobre e a sua influência no comportamento das bactérias**. Dissertação (Mestrado) – Covilhã: Universidade da Beira Interior, out. 2018.

ASTM D 522 / D 522M. **Standard test methods for mandrel bend test of attached organic coatings**. United States, 2017.

ASTM D 2794. **Standard test method for resistance of organic coatings to the effects of rapid deformation (impact)**. United States, 1999.

ASTM D 4065. **Plastics: dynamic mechanical properties: Determination and report of procedures**. United States, 2021.

ASTM D 1544-04. **Standard test method for color of transparent liquids (Gardner color scale)**. United States, 2005.

ASTM D 1725-12. **Standard practice for preparing resin solutions for viscosity measurement by bubble time method**. United States, 2019

ASTM E 28 - 18. **Standard test methods for softening point of resins derived from pine chemicals and hydrocarbons, by ring-and-ball apparatus**. United States, 2020.

ASTM G 154. **Standard practice for operating fluorescent ultraviolet (UV) lamp apparatus for exposure of nonmetallic materials**. United States: 2016.

ASTRUC, D. **Introduction: Nanoparticles in Catalysis**. In: Chemical Reviews. American Chemical Society, v. 120, n. 2, p. 461-463, 22 jan. 2020.

ASTRUC, D. **Nanoparticles and Catalysis**. Bordéus: Wiley, v. 1, 2008.

AWAN, T. I.; TEHSEEN, A.; BASHIR, A. **Chemistry of nanomaterials - Fundamentals and applications**. Pakistan: Elsevier, v. 1, 2020.

BAIG, N.; VARMA, R. Copper Modified Magnetic Bimetallic Nano-catalysts Ligand Regulated Catalytic Activity. **Current Organic Chemistry**, v. 17, n. 20, p. 2227–2237, 1 out. 2013.

BALIK, M.; BULUT, V.; ERDOGAN, I. Y. Optical, structural and phase transition properties of Cu<sub>2</sub>O, CuO and Cu<sub>2</sub>O/CuO: Their photoelectrochemical sensor applications. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 44, n. 34, p. 18744–18755, 12 jul. 2019.

BANGAR, N.; RAMANATHAN, K.; RAMANATHAN, M. Preparation and characterization of polyester-based powder coatings with enhanced antimicrobial activity using chitosan and copper nanoparticles. **Journal of Coatings Technology and Research**, v. 19, n. 6, p. 1871-1891, 2022.

BARLETTA, M. *et al.* Epoxy-based thermosetting powder coatings: Surface appearance, scratch adhesion and wear resistance. **Surface and Coatings Technology**, v. 201, n. 16–17, p. 7479–7504, 21 maio 2007.

BARMUTA, P.; CYWIŃSKI, K. Electrodeposition and efficiency of deposition during electrostatic powder coating. **Journal of Electrostatics**, v. 51–52, n. 52, p. 239–244, maio 2001.

BATISTA, M. A. J. **Síntese de poliésteres e caracterização de revestimentos poliéster/melamina após degradação em intemperismo acelerado**. Dissertação (Mestrado) – Lorena: Faculdade de engenharia química de Lorena, dez. 2004.

BECHTOLD, M. **Síntese e caracterização de nanopartículas de prata e aplicação como agente biocida em tinta poliuretânica hidrossolúvel**. Dissertação (Mestrado) – Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, 19 maio 2011.

BEETSMA, J. **The basics of powder coatings**, 2021. Disponível em: <<https://www.ulprospector.com/knowledge/11788/pc-the-basics-of-powder-coatings/>>. Acesso em: 08 nov. 2022.

BERMAN, A. **Reinforced syntactic foam SMC composites for automotive lightweighting**. Dissertação (Mestrado) – Atlanta: Georgia Institute of Technology, 2020.

BERTON, M. *et al.* **Caracterização de amostras por Microscopia eletrônica de Varredura (MEV) com Espectroscopia de raios-x por Energia Dispersiva (EDS), espectroscopia Raman e Potencial Zeta**. Curitiba: Instituto SENAI de Inovação Eletroquímica, jun. 2023.

BONDARENKO, O. *et al.* Sub-toxic effects of CuO nanoparticles on bacteria: Kinetics, role of Cu ions and possible mechanisms of action. **Environmental Pollution**, v. 169, p. 81–89, out. 2012.

BONDIOLI, F.; MANFREDINI, T.; OLIVEIRA, A. P. N. Pigmentos inorgânicos: Projeto, produção e aplicação industrial. **Cerâmica Industrial**, v. 3, p. 4–6, 1 jul. 1998.

BORDIGA, S. *et al.* Reactivity of surface species in heterogeneous catalysts probed by in situ x-ray absorption techniques. **Chemical Reviews**, v. 113, n. 3, p. 1736–1850, 13 mar. 2013.

BRASIL. Lei nº 6360, de 23 setembro de 1976. Dispõe sobre a vigilância sanitária a que ficam sujeitos os medicamentos, as drogas, os insumos farmacêuticos e correlatos, cosméticos, saneantes e outros produtos, e dá outras providências. Diário Oficial da União, Brasília, DF, 24 set. 1976.

CAMPOS, P. **Nanopartículas de prata e nanotoxicologia**. São Paulo, 2019. Disponível em: <<http://www.each.usp.br/nanoeach/?p=1955>>. Acesso em: 22 jun. 2022.

CANEVAROLO, S. V. **Técnicas de caracterização de polímeros**. 3. ed. São Carlos: Artliber, 2017.

CAO, X. *et al.* Immobilization of silver nanoparticles onto sulfonated polyethersulfone membranes as antibacterial materials. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 81, n. 2, p. 555–562, dez. 2010.

CARLSON, C. *et al.* Unique cellular interaction of silver nanoparticles: Size-dependent generation of reactive oxygen species. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 112, n. 43, p. 13608–13619, 30 out. 2008.

CASQUEIRA, R. DE G.; SANTOS, S. F. **Pigmentos inorgânicos propriedades, métodos de síntese e aplicações**. Rio de Janeiro: Cetem, 2008.

CHEN, L. *et al.* Development of a novel polyester powder coating with enhanced antimicrobial properties for medical device applications. **Progress in Organic Coatings**, v. 420, n. 2, p. 127–133, 2021.

COELHO, L. R. *et al.* **Tintas e vernizes: guia técnico ambiental tintas e vernizes – série P+L**. 1. ed. São Paulo: CETESB, 2006.

CONTI, T. **Classificação das nanoestruturas**. São Paulo: 2017. Disponível em: <<http://nchemi.blogspot.com/2017/05/classificacao-das-nanoestruturas.html>>. Acesso em: 29 jun. 2022.

COSTA, S. M. **Determinação do índice de hidroxila em resinas naturais**. Dissertação (Mestrado) – Portugal: Universidade do Minho, nov. 2021.

CRUZ, B. C. S. **Estudo das propriedades antimicrobianas de tintas em pó**. Dissertação (Mestrado) – Porto: Universidade do Porto, 2021.

CUCURACHI, S.; ROCHA, C. F. B. Life-cycle assessment of engineered nanomaterials. In: **Nanotechnology in Eco-efficient Construction: Materials, Processes and Applications**. United States: Woodhead, 2 ed., p. 815–846, 2018.

CUI, J. *et al.* Fabrication of  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cu}_2^+$ , and  $\text{Zn}_2^+$  ternary ion-exchanged zeolite as an antimicrobial agent in powder coating. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 59, n. 2, p. 751–762, 15 jan. 2020.

DA ROCHA, V. M. K. **Estudo da cinética de degradação da resina poliéster proveniente de fonte renovável**. Dissertação (Mestrado) – Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2018.

DA SILVA, E. J. **Obtenção, caracterização e aplicação de um compósito com resina de poliéster e carga de pó de cimento**. Tese (Doutorado) – Natal: Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 5 nov. 2020.

DE ANDRADE, J. E. **Caracterização de filmes finos de nanopartículas de prata depositadas por sputtering sobre resina epóxi**. Tese (Doutorado) – São Cristóvão: Universidade Federal de Sergipe, 8 ago. 2012.

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

DE CASTRO, A. J. **Resina poliéster: caracterização e estudo das condições de cura e propriedades mecânicas**. TCC (Graduação) – Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, 2003.

DE MATTEIS, V.; RINALDI, R. Toxicity assessment in the nanoparticle era. In: **Advances in Experimental Medicine and Biology**. Leece: Springer New York LLC, v. 1048, p. 1–19, 2018.

DE PAOLI, M. A. **Degradação e estabilização de polímeros**. 1. ed. São Paulo: Artliber, 2009.

DE SOUSA, A. R. **Estudo do efeito combinado da degradação por radiação gama e fratura sob tensão ambiental (ESC) nas propriedades de polímeros vítreos**. Tese (Doutorado) – Recife: Universidade Federal de Pernambuco, set. 2008.

DE SOUZA, A. J.; MONTEIRO, E. R. **WPS-10767: Aplicação de tinta em pó - Sistema corona**. Guaramirim: 2022.

DENLUCK, L. *et al.* Reactive oxygen species generation is likely a driver of copper based nanomaterial toxicity. **Environmental Science: Nano**, v. 5, n. 6, p. 1473–1481, 2018.

DING, J. *et al.* Nafion-Endowed Graphene Super-Anticorrosion Performance. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 8, n. 40, p. 15344–15353, 12 out. 2020.

DINGER, D. Medidas de pontos isoelétricos sem o uso de analisador de potencial zeta. **Cerâmica Industrial**, v. 11, n. 3, p. 23–24, jun. 2006.

DO AMARAL, M. V. C. *et al.* **Síntese e caracterização de nanopartículas de cobre para sensoriamento a fibra óptica baseado em LSPR**. XVII Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química. Pôster apresentado no XVII Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química, Rio de Janeiro, 2019.

DREWS, J. L.; BAIER, J. G. **WPS-3628: Determinação do índice de refração de resinas, solventes e produtos similares**. Guaramirim: 2022.

DU, Z. *et al.* The Review of Powder Coatings. **Journal of Materials Science and Chemical Engineering**, v. 04, n. 03, p. 54–59, 2016.

DUQUE, J. S. *et al.* Análisis UV-Vis de nanopartículas metálicas crecidas en ambiente líquido mediante PLD. **El Hombre y la Máquina**, v. 1, n. 47, p. 37–42, jul. 2015.

DURÁN, N. *et al.* Silver nanoparticles: A new view on mechanistic aspects on antimicrobial activity. **Nanomedicine: nanotechnology, biology, and medicine**, Elsevier Inc., v. 12, n. 3, p. 789-799, 1 abr. 2016.

DUTRA, R. C. L. *et al.* Avaliação do efeito da moagem no desempenho e na caracterização DRIFT-NIR de microbicidas na superfície de tintas comerciais. **Polímeros**, v. 24, n. 2, p. 250–258, 2014.

EID, A. M. *et al.* Endophytic streptomyces laurentii mediated green synthesis of Ag-NPs with antibacterial and anticancer properties for developing functional textile fabric properties. **Antibiotics**, v. 9, n. 10, p. 1–18, 1 out. 2020.

ELIAS, L. M. **Bioprospecção de fungos endofíticos isolados de guaranazeiros da Amazônia**. Tese (Doutorado) – Piracicaba: Universidade de São Paulo, 2015.

ERTELT, M. J. *et al.* Bacterial additives improve the water resistance of mortar. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 8, n. 14, p. 5704–5715, 13 abr. 2020.

EUROPEAN COMMISSION, D. G. FOR H. & CONSUMERS. **Opinion on nanosilver: safety, health and environmental effects and role in antimicrobial resistance**. Luxembourg [European Commission], p. 1-103, 10 jun. 2014.

EVANO, G.; BLANCHARD, N.; TOUMI, M. Copper-mediated coupling reactions and their applications in natural products and designed biomolecules synthesis. **Chemical Reviews**, v. 108, n. 8, p. 3054-3131, 2008.

EXTERKOETTER, A. C. **Incorporação de nanopartículas de prata em partículas de celulose microcristalina para uso na desinfecção de água**. Dissertação (Mestrado) – Joinville: Universidade da Região de Joinville, 2018.

FARCAU, C. *et al.* Tunable conductive nanoparticle wire arrays fabricated by convective self-assembly on nonpatterned substrates. **ACS Nano**, v. 4, n. 12, p. 7275–7282, 28 dez. 2010.

FAZENDA, J. M. R.; DINIZ, F. D. Introdução, história e composição básica. In: **Tintas & Vernizes: Ciência e Tecnologia**. São Paulo: Edgard Blücher, 3 ed., p 03-05, 2005.

FERNÁNDEZ-ÁLVAREZ, M.; VELASCO, F.; BAUTISTA, A. Epoxy powder coatings hot mixed with nanoparticles to improve their abrasive wear. **Wear**, v. 448–449, 15 maio 2020.

FLETCHER, B. **Navigating the PVDF landscape: a market in transition**. Akzo Nobel. United States: 2022.

FRAGATA, F. **Corrosão e proteção de metais nas atmosferas ibero-americanas**. 1. ed. Madrid: Public, 2002.

FREITAS, W. **Tintas - Compostos químicos**. Info escola: 2020. Disponível em: <<https://www.infoescola.com/compostos-quimicos/tintas/>>. Acesso em: 31 jul. 2021.

FRESTA, M. *et al.* Pefloxacin mesilate - and ofloxacin - loaded polyethylcyanoacrylate nanoparticles: Characterization of the colloidal drug carrier formulation. **Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 84, n. 7, p. 895–902, jul. 1995.

GANG, L.; XIAOHONG, L.; ZHIJUN, Z. Preparation methods of copper nanomaterials. **Progress in Chemistry**, v. 23, n. 8, p. 1644–1656, 3 ago. 2011.

GANGWAR, C. *et al.* Growth kinetic study of tannic acid mediated monodispersed silver nanoparticles synthesized by chemical reduction method and its characterization. **ACS Omega**, v. 6, n. 34, p. 22344–22356, 31 ago. 2021.

GARCIA, D. G. *et al.* Synthesis of silver nanoparticles by electrodeposition technique for biosensor development. **Brazilian Journal of Development**, v. 7, n. 3, p. 31130–31145, 2021.

GAWANDE, M. B. *et al.* Cu and Cu-based nanoparticles: Synthesis and applications in catalysis. **Chemical Reviews**, v. 116, n. 6, p. 3722–3811, 23 mar. 2016.

GENTIL, V. **Corrosão**. Rio de Janeiro: LTC, 6 ed., v. 1, 2017.

GNECCO, C. **Pintura de Manutenção Industrial**. São Paulo: IPT, 1 ed., 1984.

GODDARD III, W. A. *et al.* **Handbook of nanoscience, engineering, and technology**. United States: CRC Press, 1 ed., 2002.

GOLÇALVES, J.; DA SILVA, S. M. G. **WPS-4374: Determinação do ponto de amolecimento de resinas e breu pelo método esferas e anel**. Guaramirim: 2022.

GONÇALVES, J.; HEYDER, S. **WPS-48615: Realizar análise térmica através de TGA**. Guaramirim: 2022.

GONÇALVES, J.; HEYDER, S. **WPS-48616: Realizar análise térmica através de DSC - Differential Scanning Calorimetry**. Guaramirim: 2022.

GONÇALVES, J.; MONTEIRO, E. R. **WPS-4895: Determinação da viscosidade Gardner**. Guaramirim: 2022.

GONÇALVES, J.; SPENGLER, A. B. **WPS-48613: Quantificar massa molar através de HPLC - High Performance Liquid Chromatography**. Guaramirim: 2022.

GONÇALVES, M. C.; MARGARIDO, F. Nanomateriais. In: **Ciência e engenharia de materiais de construção**. Lisboa: IST Press, 1 ed., v. 1, p. 725–771, 2012.

GONG, S.; CHENG, W. One-dimensional nanomaterials for soft electronics. **Advanced Electronic Materials**, v. 3, n. 3, 1 mar. 2017.

GRAND VIEW RESEARCH. **Antimicrobial coatings market size, share & trends analysis report by application (construction, medical devices), by product (antimicrobial powder coatings, surface modifications & coatings), and segment forecasts, 2022 - 2030**. San Francisco: 2022. Disponível em: <<https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/antimicrobial-coatings-market>>. Acesso em: 27 out. 2022.

GYSAU, D. **Fillers for paints: fundamentals and applications**. Hanover: European Coatings Library, 3 ed., 2017.

HAMOUDA, T. *et al.* A novel surfactant nanoemulsion with broad-spectrum sporicidal activity against *Bacillus* species. **The Journal of Infectious Diseases**, v. 180, n. 6, p. 1939–1949, dez. 1999.

HEINLAAN, M. *et al.* Toxicity of nanosized and bulk ZnO, CuO and TiO<sub>2</sub> to bacteria *Vibrio fischeri* and crustaceans *Daphnia magna* and *Thamnocephalus platyurus*. **Chemosphere**, v. 71, n. 7, p. 1308–1316, abr. 2008.

HERBST, W. *et al.* **Industrial organic pigments**. Frankfurt: Wiley, 3 ed., 2004.

HEY, A. **Feynman and computation**. Boca Raton: CRC Press, 1 ed., p. 464, 2018.

HU, T. *et al.* Two-dimensional nanomaterials: fascinating materials in biomedical field. **Science Bulletin**, v. 64, n. 22, p. 1707-1727, 30 nov. 2019.

HUANG, H. *et al.* Catalytic oxidation of gaseous benzene with ozone over zeolite-supported metal oxide nanoparticles at room temperature. **Catalysis Today**, v. 258, p. 627–633, 25 out. 2015.

IJAZ, I. *et al.* Detail review on chemical, physical and green synthesis, classification, characterizations and applications of nanoparticles. **Green Chemistry Letters and Reviews**, v. 13, n. 3, p. 59-81, 2 jul. 2020.

ISO (International Organization for Standardization). 2016. Paints and varnishes - Evaluation of degradation of coatings - Designation of quantity and size of defects, and of intensity of uniform changes in appearance - Part 2: Assessment of degree of blistering. **ISO 4628-2**. Geneva: 2016.

ISO (International Organization for Standardization). 2016. Paints and varnishes - Evaluation of degradation of coatings - Designation of quantity and size of defects, and of intensity of uniform changes in appearance - Part 3: Assessment of degree of rusting. **ISO 4628-3**. Geneva: 2016.

ISO (International Organization for Standardization). 2017. Paints and varnishes - Determination of resistance to humidity - Part 2: Condensation (in-cabinet exposure with heated water reservoir). **ISO 6270-2**. Geneva: 2017.

ISO (International Organization for Standardization). 2017. Corrosion tests in artificial atmospheres - Salt Spray tests. **ISO 9227**. Geneva: 2017.

ISO (International Organization for Standardization). 2016. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) on coated and uncoated metallic specimens. **ISO 16773**. Geneva: 2016.

JAIN, N. *et al.* Green synthesized plant-based silver nanoparticles: therapeutic prospective for anticancer and antiviral activity. **Micro and Nano Systems Letters**, v. 9, n. 1, 1 dez. 2021.

JANDHYALA, H.; CHANDRAKUMAR, B. J. G. **Powder coatings market size, share & trends analysis report by resin (polyester, epoxy-polyester), by application (consumer goods, automotive), by region (APAC, Europe), and segment forecasts, 2021 - 2028**. San Francisco: 2021. Disponível em: <<https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/powder-coatings-market-analysis>>. Acesso em: 26 out. 2022.

JEEVANANDAM, J. *et al.* Review on nanoparticles and nanostructured materials: History, sources, toxicity and regulations. **Beilstein Journal of Nanotechnology**, v. 9, n. 1, p. 1050-1074, 3 abr. 2018.

JIANG, X. *et al.* Role of temperature in the growth of silver nanoparticles through a synergetic reduction approach. **Nanoscale Research Letters**, v. 6, n. 1, p. 32, 23 set. 2011.

JIS (Japanese Industrial Standard). 2012. Antibacterial products – Test for antibacterial activity and efficacy. **JIS Z 2801**. Akasaka, Minato-ku, Tokyo, Japan, 2012.

JÚNIOR, A. B. **Síntese verde e caracterização de nanopartículas de cobre**. TCC (Graduação) – Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2019.

KANG, F.; ALVAREZ, P. J.; ZHU, D. Microbial extracellular polymeric substances reduce Ag<sup>+</sup> to silver nanoparticles and antagonize bactericidal activity. **Environmental Science and Technology**, v. 48, n. 1, p. 316–322, 7 jan. 2014.

KAULLY, T.; SIEGMANN, A.; SHACHAM, D. Mechanical behavior of highly filled natural CaCO<sub>3</sub> composites: Effect of particle size distribution and interface interactions. **Polymer Composites**, v. 29, n. 4, p. 396–408, abr. 2008.

KAYABAS, U. *et al.* An outbreak of *Pseudomonas aeruginosa* because of inadequate disinfection procedures in a urology unit: A pulsed-field gel electrophoresis-based epidemiologic study. **American Journal of Infection Control**, v. 36, n. 1, p. 33–38, fev. 2008.

KEMPARTS. **Descubra quais são as principais matérias-primas das tintas**. Itajaí: 2018. Disponível em: <<https://kemparts.com.br/blog/produtos-e-aplicacoes/principais-materias-primas-das-tintas/>>. Acesso em: 30 jul. 2021.

KENDIG, M. *et al.* Rapid electrochemical assessment of paint. **Journal of Coatings Technology**, v. 68, p. 39–47, 1996.

KHAN, I.; SAEED, K.; KHAN, I. Nanoparticles: Properties, applications and toxicities. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 12, n. 7, p. 908-931, 10 maio 2017.

KIM, B. S.; SONG, J. Y. Biological synthesis of gold and silver nanoparticles using plant leaf extracts and antimicrobial application. In: **Biocatalysis and biomolecular engineering**. John Wiley & Sons ed. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., v. 1p. 447–457, 2010.

KONSOLAKIS, M.; LYKAKI, M. Facet-dependent reactivity of ceria nanoparticles exemplified by CeO<sub>2</sub>-based transition metal catalysts: A critical review. **Catalysts**, v. 11, n. 4, p. 452, 1 abr. 2021.

KOSLOWSKI, L. A. D. *et al.* **Avaliação do efeito de aditivos nas propriedades de tintas em pó poliéster para substratos de aço galvanizado e vidro**. Comunicação apresentada no 5º Congresso Internacional de Tintas e 15ª Exposição Internacional de Fornecedores para Tintas, São Paulo: 30 out. 2017.

LAL, H. M. *et al.* **Polymer nanocomposites based on Silver nanoparticles**. Cham: Springer International Publishing, 1 ed., 2021.

LANGE, P. G. DE. **Powder coating chemistry and technology**. Germany: Vincentz, 2 ed., v. 1, 2004.

LIBSTER, D.; ASERIN, A.; GARTI, N. Advanced nucleating agents for polypropylene. **Polymers for Advanced Technologies**, v. 18, n. 9, p. 685-695, set. 2007.

LINHARES, H. **O que é tinta e qual é sua composição?** Só Hélices, São Paulo: 2020. Disponível em: <<http://sohelices.com.br/o-que-e-tinta-e-qual-sua-composicao/>>. Acesso em: 30 jul. 2021.

LIU, R.; DUAY, J.; LEE, S. B. Heterogeneous nanostructured electrode materials for electrochemical energy storage. **Chemical Communications**, v. 47, n. 5, p. 1384–1404, 7 fev. 2011.

LIU, X. *et al.* Rational design of sensitivity enhanced and stability improved TEA gas sensor assembled with Pd nanoparticles-functionalized In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composites. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 285, p. 1–10, 15 abr. 2019.

LIU, Z. *et al.* Antimicrobial and antifungal coatings for indoor air applications. **ACS Applied Materials & Interfaces**, 2016.

LOMBARDO, D.; KISELEV, M. A.; CACCAMO, M. T. Smart nanoparticles for drug delivery application: Development of versatile nanocarrier platforms in biotechnology and nanomedicine. **Journal of Nanomaterials**, v. 2019, 2019.

LOPES, A. A. DE S. **Avaliação de uma gama comercial de pigmentos anticorrosivos num sistema de pintura a seleccionar**. Dissertação (Mestrado) – Lisboa: Universidade Nova de Lisboa, 2009.

LOPES, J. R. **Síntese de nanopartículas de prata (NpsAg) em soluções aquosas de fibroína de seda e gelatina**. Dissertação (Mestrado) – Campinas: Universidade Estadual de Campinas, 30 jan. 2017.

LOSADA-GARCIA, N. *et al.* Preparation of highly stable and cost-efficient antiviral materials for reducing infections and avoiding the transmission of viruses such as SARS-CoV-2. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 15, n. 18, p. 22580–22589, 10 maio 2023.

MACEDO, G. M. DE. **Análises termogravimétricas e físico-químicas visando descrever os efeitos térmicos da decomposição do monoetilenoglicol em meio aquoso salino**. TCC (Graduação) – Natal: Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2017.

MAETENS, D. Weathering degradation mechanism in polyester powder coatings. **Progress in organic coatings**, v. 58, n. 2-3, p. 172-179, 2007.

MAFRA, R. M. **A adequada destinação das latas de tintas bicomponentes e a legislação**. Dissertação (Mestrado) – Palhoça: Universidade do Sul de Santa Catarina, 1 dez. 2019.

MALVERN, I. Zetasizer nano user manual. **MANO485**, n. 1.1, p. 1–250, abr. 2013.

MAMALIS, A. G. Recent advances in nanotechnology. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 181, n. 1- 3 SPEC. ISS., p. 52–58, 1 jan. 2007.

MARASCHIN, T. G. **Preparação de óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido e dispersão em matriz polimérica biodegradável**. Dissertação (Mestrado) – Porto Alegre: Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, 2016.

MARCHINI, L. G. **Estudo da incorporação de nanopartículas de prata na matriz polimérica de termoplástico elastomérico poliéster (TPE-E) por diferentes técnicas de processamento visando ação bactericida**. Tese (Doutorado) – São Paulo: Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, 2018.

MARQUARDT, T. **WPS-4773: Determinação do ponto de fusão de amostras sólidas pelo aparelho digital MQAPF-301**. Guaramirim: 2020.

MARQUARDT, T.; MONTEIRO, E. R. **WPS-4069: Determinação da cor Gardner em breu, resinas e vernizes**. Guaramirim: 2022.

MARRA, F.; LEITE, A. C. Panorama mercado de solventes industriais. In: **Solventes industriais: seleção, formulação e aplicações**. São Paulo: Blucher: Rhodia, 1 ed., p. 3–16, 2007.

MEDEIROS, C.; GONÇALVES, J. **WPS-48563: Metodologia de análise e operação do equipamento FTIR**. Guaramirim: 2022.

MELCHIADES, F. G.; BOSCHI, A. O. Cores e tonalidades em revestimentos cerâmicos. **Cerâmica Industrial**, v. 4, n. 1–6, p. 1–6, 30 jan. 1999.

MELO JR, M. A. *et al.* Preparação de nanopartículas de prata e ouro: um método simples para a introdução da nanociência em laboratório de ensino. **Química Nova**. Campinas, SP: p. 1872-1878, 2012.

MERCANTE, L. A. *et al.* Electrospun nanofibers and their applications: advances in the last decade. **Química Nova**, v. 44, n. 6, p. 717-736, 2021.

MISSIAGGIA, A. **Desenvolvimento de tintas em pó base epóxi-poliéster para aplicação em móveis de aço**. Dissertação (Mestrado) – Farroupilha: Instituto Federal de Educação, 19 nov. 2018.

MISSIAGGIA, A. *et al.* Avaliação de diferentes tintas em pó, do tipo híbrido e poliéster, para aplicação em produtos de linha branca. **3º Seminário de Pós-Graduação**, v. 3, n. 1, p. 1–14, 24 nov. 2018.

MIUCI, M. B.; KOBAYASHI, M. **Relatório de análise de microscopia eletrônica de transmissão**. São Carlos: p. 11, 2023.

MONDAL, J. *et al.* CuO nanoparticles deposited on nanoporous polymers: A recyclable heterogeneous nanocatalyst for ullmann coupling of aryl halides with amines in water. **Scientific Reports**, v. 5, 6 fev. 2015.

MORAES, A. L. **As 12 superbactérias que apresentam maior risco à saúde**. Vjea Saúde, São Paulo: 2017. Disponível em: <<https://saude.abril.com.br/medicina/as-12-superbacterias-que-apresentam-maior-risco-a-saude/>>. Acesso em: 27 jul. 2022.

MORONES, J. R. *et al.* The bactericidal effect of silver nanoparticles. **Nanotechnology**, v. 16, n. 10, p. 2346–2353, 1 out. 2005.

MUBARAK, N. M. *et al.* **Contemporary Nanomaterials in Material Engineering Applications**. Cham: Springer International Publishing, 1 ed., v. 1, 2021.

MÜLLER, B. **Understanding Additives**. Hanover: European Coatings Tech Files, 1 ed., v. 1, 2011.

NAGWA. **Lesson Explainer: Nanoparticles**. Nagwa, British: 2022. Disponível em: <<https://www.nagwa.com/en/explainers/640142370207/>>. Acesso em: 28 jun. 2022.

NASEER, M. *et al.* Facile green synthesis of copper oxide nanoparticles for the eradication of multidrug resistant *Klebsiella pneumonia* and *Helicobacter pylori* biofilms. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 159, p. 105-201, 1 abr. 2021.

NATALENSE, J. C. *et al.* Solventes. In: **Tintas & Vernizes: Ciência e Tecnologia**. 3. ed. São Paulo: Edgard Blücher, p. 498–518, 2005.

NAVARRO, R. *et al.* Macromolecular rapid communications. **Macromolecular Rapid Communications**, v. 38, n. 6, 20 mar. 2017.

NEGRELLO, A.; FERNANDES, B.; AZEVEDO, C. P. Inibição da corrosão do aço AISI 1020 em contato com solução de hidrocarbonetos e óleo de casca de banana. **Corrosão e proteção de materiais**, v. 37, n. 1–2, p. 10–14, 2018.

NIOSH, T. N. I. FOR O. S. H. **Nanotechnology**. United States: 2020. Disponível em: <<https://www.cdc.gov/niosh/topics/nanotech/default.html>>. Acesso em: 23 jun. 2022.

NOGUEIRA, A. L. *et al.* Synthesis and characterization of silver nanoparticles produced with a bifunctional stabilizing agent. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 53, n. 9, p. 3426–3434, 5 mar. 2014.

NOGUEIRA, A. L. *et al.* Influence of process parameters and scalability of the semi-batch production of functionalized silver nanoparticles. **Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 94, n. 8, p. 1472–1485, 1 ago. 2016.

OLIVEIRA, A. C. DE; DAMASCENO, Q. S. Superfícies do ambiente hospitalar como possíveis reservatórios de bactérias resistentes: uma revisão. **Revista da Escola de Enfermagem da USP**, v. 44, n. 4, p. 1118–1123, dez. 2010.

OYARZÚN, J. M. **Pigment processing physico-chemical principles**. 2. ed. Hanover: European Coating Library, 2015.

PAL, S.; TAK, Y. K.; SONG, J. M. Does the antibacterial activity of silver nanoparticles depend on the shape of the nanoparticle? A study of the gram-negative bacterium *Escherichia coli*. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 73, n. 6, p. 1712–1720, mar. 2007.

PALIT, S.; HUSSAIN, C. M. Functionalization of nanomaterials for industrial applications: recent and future perspectives. In: **Handbook of Functionalized Nanomaterials for Industrial Applications**. Nova Jersey: Elsevier, p. 3–14, 2020.

PEARSON, A. *et al.* Combining the UV-switchability of keggin Ions with a galvanic replacement process to fabricate TiO<sub>2</sub> – Polyoxometalate – Bimetal nanocomposites for improved surface enhanced Raman scattering and solar light photocatalysis. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 5, n. 15, p. 7007–7013, 14 ago. 2013.

PERALTA-VIDEA, J. R. *et al.* Nanomaterials and the environment: A review for the biennium 2008-2010. **Journal of Hazardous Materials**, v. 186, n. 1, p. 1-15, 15 fev. 2011.

PEREIRA, A. S. *et al.* Antibacterial and self-healing properties of powder coatings containing microcapsules with essential oils. **Journal of Materials Science**, 2022.

PIAZZA, D. *et al.* Polyester-based powder coatings with montmorillonite nanoparticles applied on carbon steel. **Progress in Organic Coatings**, v. 73, n. 1, p. 42–46, jan. 2012.

PILCH-PITERA, B. *et al.* Conductive polyurethane-based powder clear coatings modified with carbon nanotubes. **Progress in Organic Coatings**, v. 137, 1 dez. 2019.

PIMPIN, A.; SRITURAVANICH, W. Reviews on micro- and nanolithography techniques and their applications. **Engineering Journal**, v. 16, n. 1, p. 37-55, 2012.

PINTO, E. G. *et al.* **Ciência e tecnologia de alimentos: Pesquisas e avanços**. São Paulo: Agron Food Academy, 2022.

PLACHKOV, N. S. **Bakterizid-ausrüstung von kunststoffen mittels silber-und silberlegierungs-nanopartikeln**. Dissertação (Mestrado) – Saarbrücken: Universität des Saarlandes, 2006.

POKROPIVNY, V. V.; SKOROKHOD, V. V. Classification of nanostructures by dimensionality and concept of surface forms engineering in nanomaterial science. **Materials Science and Engineering C**, v. 27, n. 5- 8 SPEC. ISS., p. 990–993, set. 2007.

PRATAVIERA, R. **Comportamento térmico e mecânico de resinas termocuráveis para aplicação como revestimento adesivo em fios esmaltados**. Dissertação (Mestrado) – São Carlos: Universidade Federal de São Carlos, 1 abr. 2010.

PRECEDENCE RESEARCH. **Antimicrobial coatings market size to surpass USD 30.2 Bn by 2030**. Globe Newswire, USA: 2022. Disponível em: <<https://www.globenewswire.com/en/news-release/2022/07/27/2487361/0/en/Antimicrobial-Coatings-Market-Size-to-Surpass-USD-30-2-Bn-by-2030.html>>. Acesso em: 27 out. 2022.

RABELLO, M.; DE PAOLI, M.-A. **Aditivação de termoplásticos**. 1. ed. São Paulo: Artliber Editora, 2013.

RAMANATHAN, K.; BANGAR, N.; RAMANATHAN, M. Recent advances in antimicrobial and anti-fouling polymeric coatings. **Progress in Organic Coatings**, 2022.

RAMIN, B. B. S. **Síntese, caracterização e avaliação de nanopartículas de prato com o plurônico F-127**. TCC (Graduação) – Apucarana: Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2016.

RANA, S.; VARADWAJ, G. B. B.; JONNALAGADDA, S. B. Green synthesis of Cu nanoparticles in modulating the reactivity of amine-functionalized composite materials towards cross-coupling reactions. **Nanomaterials**, v. 11, n. 9, 1 set. 2021.

RANE, A. V. *et al.* Methods for synthesis of nanoparticles and fabrication of nanocomposites. In: **Synthesis of Inorganic Nanomaterials**. Kidlington: Elsevier, p. 121–139, 2018.

RANI, A. *et al.* A review on the progress of nanostructure materials for energy harnessing and environmental remediation. **Journal of Nanostructure in Chemistry**, v. 8, n. 3, p. 255-291, 1 set. 2018.

RANOSZEK-SOLIWODA, K. *et al.* The role of tannic acid and sodium citrate in the synthesis of silver nanoparticles. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 19, n. 8, p. 273, 4 ago. 2017.

RAO, B.; TANG, R. C. Green synthesis of silver nanoparticles with antibacterial activities using aqueous *Eriobotrya japonica* leaf extract. **Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology**, v. 8, n. 1, 1 mar. 2017.

RAOTA, C. S. **Síntese verde de nanopartículas de prata a partir do extrato do bagaço de *Vitis labrusca* (Cultivar Ives), caracterização e aplicação na desinfecção de efluentes industriais**. Dissertação (Mestrado) – Caxias do Sul: UCS – Universidade de Caxias do Sul, 2018.

REVIE, R. W.; UHLIG, H. H. **Corrosion and corrosion control: An introduction to corrosion science and engineering**. 4. ed. Danvers: Wiley-Interscience, 2008.

RIJN, J. VAN; ROSSINI, T. Innovations and solutions in corrosion protection. **Akzo Nobel Powder Coatings Ltd. Interpon**, n. 1, p. 1–16, mar. 2022.

RODRIGUES, M. A. L. DE O. **Síntese verde de nanopartículas de cobre e suas aplicações: revisão de literatura**. TCC (Graduação) – Natal: Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2022.

RODRIGUES, P. B.; FREITAS, M. S.; GIL, M. H. Antimicrobial powder coatings based on polyester resin and nanostructured silver. **Progress in Organic Coatings**, 2020.

RULE, K. L.; VIKESLAND, P. J. Surface-enhanced resonance raman spectroscopy for the rapid detection of *Cryptosporidium parvum* and *Giardia lamblia*. **Environmental Science & Technology**, v. 43, n. 4, p. 1147–1152, 15 fev. 2009.

SAKIHARA, V.; HEIGHT, M. **Infográfico sobre JIS Z 2801 / ISO 22196**. TNS, Florianópolis: 2023. Disponível em: < <https://tnsnano.com/chem/infografico-normas-jis-z-2801-iso-22196/> >. Acesso em: 06 set. 2023.

SALEM, S. S. *et al.* A comprehensive review of nanomaterials: Types, synthesis, characterization, and applications. **Biointerface Research in Applied Chemistry**, v. 13, n. 1, p. 1–30, 24 jan. 2022.

SANFELICE, R. C.; PAVINATTO, A.; CORRÊA, D. S. **Nanotecnologia Aplicada a Polímeros**. 1. ed. São Paulo: Editora Blucher, 2022.

SANTANA, C. **Tintas: conheça como são classificadas as tintas**. 2017. Disponível em: <<https://tintasepintura.pt/conheca-os-varios-tipos-de-tinta/>>. Acesso em: 30 jul. 2021.

SARAVANAN, A. *et al.* A review on biosynthesis of metal nanoparticles and its environmental applications. **Chemosphere**, v. 264, 1 fev. 2021.

SARKODIE, B. *et al.* Characteristics of pigments, modification, and their functionalities. **Color Research and Application**, v. 44, n. 3, p. 396–410, 1 jun. 2019.

SASTRY, A. B. S. *et al.* Large-scale green synthesis of Cu nanoparticles. **Environmental Chemistry Letters**, v. 11, n. 2, p. 183–187, jun. 2013.

SCHLÖGL, R.; HAMID, S. B. A. Nanocatalysis: Mature science revisited of something really new? **Angewandte Chemie – International Edition**, v. 43, n. 13, p. 1628–1637, 19 mar. 2004.

SCHMIDT, D. P. **WPS-3747: Determinação do índice de acidez de verniz e resina**. Guaramirim: 2022.

SCIENCEDIRECT. **Nanotechnology**. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/>>. Acesso em: 23 jun. 2022.

SEGALA, K. *et al.* Silver nanoparticles incorporated into nanostructured biopolymer membranes produced by electrospinning: A study of antimicrobial activity. **Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 51, n. 4, p. 911–921, 1 out. 2015.

SELIM, M. S. *et al.* Facile design of reduced graphene oxide decorated with Cu<sub>2</sub>O nanocube composite as antibiofilm active material. **Materials Chemistry and Physics**, v. 239, 1 jan. 2020.

SEMENZIN, E. *et al.* Controlling the risks of nano-enabled products through the life cycle: The case of nano copper oxide paint for wood protection and nano-pigments used in the automotive industry. **Environment International**, v. 131, 1 out. 2019.

SENANAYAKE, S. D.; STACCHIOLA, D.; RODRIGUEZ, J. A. Unique properties of ceria nanoparticles supported on metals: Novel inverse ceria/copper catalysts for CO oxidation and the water-gas shift reaction. **Accounts of Chemical Research**, v. 46, n. 8, p. 1702–1711, 20 ago. 2013.

ŞENGÜL, H.; THEIS, T. L.; GHOSH, S. Toward sustainable nanoproducts: an overview of nanomanufacturing methods. **Journal of Industrial Ecology**, v. 12, n. 3, p. 329-359, jun. 2008.

SEPEUR, STEFAN.; LARYEA, NORA.; GOEDICKE, STEFAN. **Nanotechnology: Technical basics and applications**. Vincentz Network, 2008.

SERRANO, E. G.; FERNANDES, A. L. P.; ROMÃO, L. P. C. Antimicrobial and antifouling strategies for polymeric medical devices. **Expert Review of Medical Devices**, 2018.

SHEHZAD, K. *et al.* Three-dimensional macro-structures of two-dimensional nanomaterials. **Chemical Society Reviews**, v. 45, n. 20, p. 5541-5588, 21 out. 2016.

SIEBEN, P. G.; DE FREITAS, R. A. **Potencial Zeta**. Curitiba: 2018. Disponível em: <<http://www.biopol.ufpr.br/equipamentos/potencial-zeta-2/>>. Acesso em: 15 fev. 2023.

SILVA, E. C. **Ação de Cladosporium cladosporoides (Fresen.) G.A de Vries Isolado de ambientes climatizados sobre as vias respiratórias de camundongos**. Dissertação (Mestrado) – Maceió: Universidade Federal de Alagoas, 2015.

SILVA, M. DO N. **Grafeno como nanoaditivo em compósitos para proteção anticorrosiva**. Dissertação (Mestrado) – Rio de Janeiro: Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2018.

SILVA, P. A. M. **Estudo da TSR de tintas em pó**. Dissertação (Mestrado) - Portugal: Faculdade de Engenharia - Universidade do Porto, 2019.

SILVA, R. S.; MORAES, V. T. **Síntese de nanopartículas de cobre**. Mauá: 2018.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Spectrometric identification of organic compounds**. 7. ed. United States of America: John Wiley & Sons, 2005.

SINGH, H.; DU, J.; YI, T. H. Biosynthesis of silver nanoparticles using *Aeromonas* sp. THG-FG1.2 and its antibacterial activity against pathogenic microbes. **Artificial Cells, Nanomedicine and Biotechnology**, v. 45, n. 3, p. 584–590, 3 abr. 2017.

SLAWSON, R. M. *et al.* Germanium and silver resistance, accumulation, and toxicity in microorganisms. **Plasmid**, v. 27, n. 1, p. 72–79, jan. 1992.

SOARES, J. L.; CONCEIÇÃO, G. G. DA. Estabilidade de nanopartículas de cobre e de prata em meio aquoso. **Diálogos Interdisciplinares**, v. 9, n. 1, p. 41–47, 10 abr. 2020.

SONDI, I.; SALOPEK-SONDI, B. Silver nanoparticles as antimicrobial agent: A case study on *E. coli* as a model for Gram-negative bacteria. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 275, n. 1, p. 177–182, 1 jul. 2004.

SPADARO, J. A. *et al.* Antibacterial effects of silver electrodes with weak direct current. **Antimicrobial Agents and Chemotherapy**, v. 6, n. 5, p. 637–642, nov. 1974.

STRANGE, N. A. *et al.* Reactive vapor-phase additives toward destabilizing  $\gamma$ -Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> for improved hydrogen release. **ACS Applied Energy Materials**, v. 5, n. 2, p. 1690–1700, 28 fev. 2022.

SWARNKAR, R. K.; SINGH, S. C.; GOPAL, R. Synthesis of copper/copper-oxide nanoparticles: Optical and structural characterizations. **AIP Conference Proceedings**, v. 1147, p. 205-210, 2009.

TAHIR, M. B.; SAGIR, M.; ASIRI, A. M. **Nanomaterials: Synthesis, characterization, hazards and safety**. Pakistan: Elsevier, 2021.

TAN, C. *et al.* Recent advances in ultrathin two-dimensional nanomaterials. **Chemical Reviews**, v. 117, n. 9, p. 6225-6331, 10 maio 2017.

THURSTON, C. W. **Demanda brasileira por tintas em pó esquentas**. 2022. Disponível em: <[https://www.coatingsworld.com/issues/2022-02-01/view\\_latin-america-reports/brazil-demand-for-powder-coatings-warms/](https://www.coatingsworld.com/issues/2022-02-01/view_latin-america-reports/brazil-demand-for-powder-coatings-warms/)>. Acesso em: 27 out. 2022.

TRAN, K. T. M.; NGUYEN, T. D. Lithography-based methods to manufacture biomaterials at small scales. **Journal of Science: Advanced Materials and Devices**, v. 2, n. 1, p. 1-14, 1 mar. 2017.

TRIPATHI, S. K. *et al.* Antibacterial and antifungal properties of epoxy-based powder coatings containing silver nanoparticles. **Journal of Applied Polymer Science**, 2022.

VAZQUEZ-MUÑOZ, R.; AVALOS-BORJA, M.; CASTRO-LONGORIA, E. Ultrastructural analysis of candida albicans when exposed to silver nanoparticles. **PLoS ONE**, v. 9, n. 10, 7 out. 2014.

VIEGAS, M. DE F. T. F. **Avaliação da qualidade de revisões sistemáticas sobre toxicidade de nanopartículas de prata**. Dissertação (Mestrado) – Rio de Janeiro: Fundação Oswaldo Cruz, 2018.

VOLLATH, D. **Nanoparticles - Nanocomposites – Nanomaterials: An introduction for beginners**. Stutensee, Alemanha: WILEY-VCH Verlag GmbH Co. KGaA, 2013.

WAKIM, W. **Estudo do fosqueamento de tintas em pó, sistema poliéster/TGIC**. Dissertação (Mestrado) – São Paulo: Universidade de São Paulo, 26 maio 2017.

WANG, M. *et al.* Dispersibility and size control of silver nanoparticles with anti-algal potential based on coupling effects of polyvinylpyrrolidone and sodium tripolyphosphate. **Nanomaterials**, v. 10, n. 6, p. 1042, 29 maio 2020.

WANG, Y.; XIA, Y. Bottom-up and top-down approaches to the synthesis of monodispersed spherical colloids of low melting-point metals. **Nano Letters**, v. 4, n. 10, p. 2047–2050, out. 2004.

WANG, Z. *et al.* CuO nanoparticle interaction with human epithelial cells: Cellular uptake, location, export, and genotoxicity. **Chemical Research in Toxicology**, v. 25, n. 7, p. 1512–1521, 16 jul. 2012.

WIDMANN, G. **Interpreting TGA curves**. Switzerland, 2001.

WIESINGER, H.; WANG, Z.; HELLWEG, S. Deep dive into plastic monomers, additives, and processing aids. **Environmental Science and Technology**, v. 55, n. 13, p. 9339–9351, 6 jul. 2021.

WILLIAMS, D. B.; CARTER, C. B. **Transmission electron microscopy: a textbook for materials science**. New York: Springer, v. 4, 2009.

WU, T. *et al.* Antibacterial powder coatings for food processing equipment. **Progress in Organic Coatings**, 2019.

XIA, Y. *et al.* Shape-controlled synthesis of metal nanocrystals: Simple chemistry meets complex physics? **Angewandte Chemie – International Edition**, v. 48, n. 1, p. 60–103, 2009.  
XIONG, Y. *et al.* Trimeric clusters of silver in aqueous AgNO<sub>3</sub> solutions and their role as nuclei in forming triangular nanoplates of silver. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 46, n. 26, p. 4917–4921, 25 jun. 2007.

XIONG, Y.; XIA, Y. Shape-controlled synthesis of metal nanostructures: The case of palladium. **Advanced Materials**, v. 19, n. 20, p. 3385–3391, 19 out. 2007.

YAMANAKA, T. *et al.* High heat resistance of the structural coloration of colloidal arrays with inorganic black additives. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 14, n. 25, p. 29324–29330, 29 jun. 2022.

YANG, X. *et al.* Photoacoustic tomography of a rat cerebral cortex in vivo with Au nanocages as an optical contrast agent. **Nano Letters**, v. 7, n. 12, p. 3798–3802, dez. 2007.

YE, Q.; DOMNICK, J. On the simulation of space charge in electrostatic powder coating with a corona spray gun. **Powder Technology**, v. 135–136, p. 250–260, 2 out. 2003.

YIN, J. *et al.* Attachment of silver nanoparticles (AgNPs) onto thin-film composite (TFC) membranes through covalent bonding to reduce membrane biofouling. **Journal of Membrane Science**, v. 441, p. 73–82, 5 ago. 2013.

ZAERA, F. Nanostructured materials for applications in heterogeneous catalysis. **Chemical Society Reviews**, v. 42, n. 7, p. 2746–2762, 11 mar. 2013.

ZAPOROJTCHENKO, V. *et al.* Formation of metal-polymer interfaces by metal evaporation: influence of deposition parameters and defects. **Microelectronic Engineering**, v. 50, n. 1–4, p. 465–471, 2000.

ZÁRATE, D. O. DE *et al.* Green and sustainable manufacture of ultrapure engineered nanomaterials. **Nanomaterials**, v. 10, n. 3, p. 466, 1 mar. 2020.

ZHANG, H. Ultrathin Two-Dimensional Nanomaterials. **ACS Nano**, v. 9, n. 10, p. 9451–9469, 25 set. 2015.

ZHANG, Z. *et al.* Antibacterial and antifungal properties of polyester powder coatings modified with graphene oxide/silver nanocomposites. **Journal of Coatings Technology and Research**, 2021.

ZHAO, G.; STEVENS, S. E. JR. Multiple parameters for the comprehensive evaluation of the susceptibility of *Escherichia coli* to the silver ion. **BioMetals**, v. 11, p. 27–32, 17 set. 1998.

ZHAO, J. *et al.* Dual-Functional Antifogging/Antimicrobial Polymer Coating. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 8, n. 13, p. 8737–8742, 20 abr. 2016.

ZHAO, X. *et al.* Antibacterial performance and release behavior of antimicrobial additives in powder coatings. **Progress in Organic Coatings**, 2021.

ZWEIFEL, H.; MAIER, R.; SCHILLER, M. Lubricants. In: **Plastics Additives Handbook**. Munich: Hanser Publishers, 6 ed., v. 1, p. 511–552, 2009.

## APÊNDICE A – RAZÕES DE DILUIÇÃO PARA ENSAIOS DE UV-VIS, DLS E ELS

Tabela A1 – Diluições das amostras para o ensaio de UV-vis.

| <b>Amostra</b>                              | NpsAg                | Silver One | SynerSafe               | CypriumMax                      |
|---------------------------------------------|----------------------|------------|-------------------------|---------------------------------|
| <b>Fabricante</b>                           | Nório Nanotecnologia | TNS        | TNS                     | TNS                             |
| <b>Solvente</b>                             | Água                 | Água       | Monoetilenoglicol (MEG) | Polietilenoglicol 400 (PEG 400) |
| <b>Concentração antes da diluição (ppm)</b> | 1000                 | 1000       | 10000                   | 2000                            |
| <b>Razão de diluição</b>                    | [1:2,5]              | [1:100]    | [1:500]                 | [1:100]                         |
| <b>Concentração após diluição (ppm)</b>     | 287                  | 10         | 20                      | 20                              |

Tabela A2 – Diluições das amostras para o ensaio de DLS.

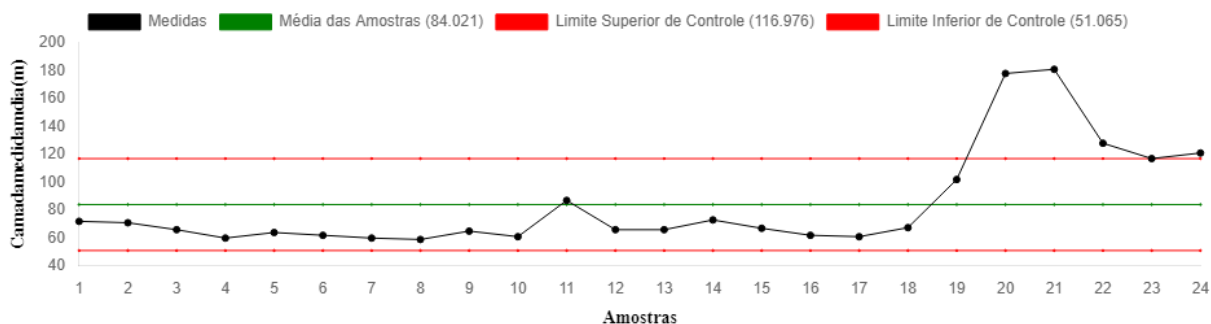
| <b>Amostra</b>                              | NpsAg                | Silver One | SynerSafe         | CypriumMax        |
|---------------------------------------------|----------------------|------------|-------------------|-------------------|
| <b>Fabricante</b>                           | Nório Nanotecnologia | TNS        | TNS               | TNS               |
| <b>Solvente</b>                             | Água                 | Água       | Monoetilenoglicol | Polietilenoglicol |
| <b>Concentração antes da diluição (ppm)</b> | 1000                 | 1000       | 10000             | 2000              |
| <b>Razão de diluição</b>                    | [1:100]              | [1:100]    | [1:1000]          | [1:200]           |
| <b>Concentração após diluição (ppm)</b>     | 10                   | 10         | 10                | 10                |

Tabela A3 – Diluições das amostras para o ensaio de potencial  $\zeta$ .

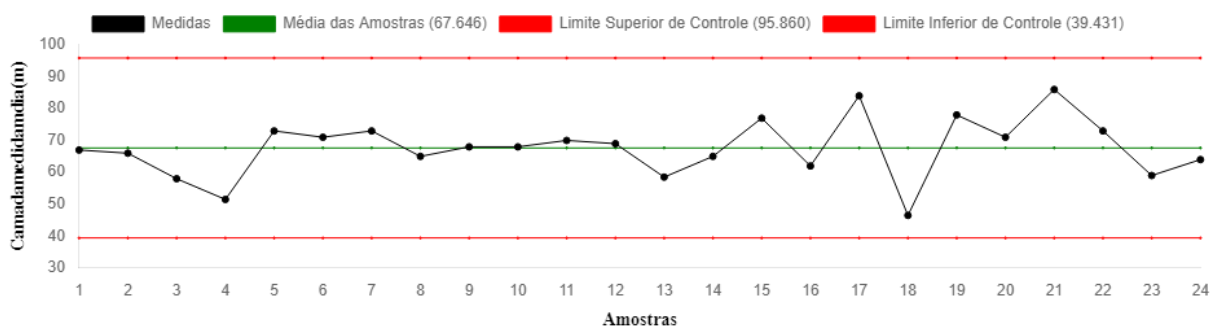
| <b>Amostra</b>                              | NpsAg                | Silver One | SynerSafe         | CypriumMax        |
|---------------------------------------------|----------------------|------------|-------------------|-------------------|
| <b>Fabricante</b>                           | Nório Nanotecnologia | TNS        | TNS               | TNS               |
| <b>Solvente</b>                             | Água                 | Água       | Monoetilenoglicol | Polietilenoglicol |
| <b>Concentração antes da diluição (ppm)</b> | 1000                 | 1000       | 10000             | 2000              |
| <b>Razão de diluição (amostra/solvente)</b> | [1:1]                | [1:1]      | [1:40]            | [1:20]            |

## APÊNDICE B – GRÁFICOS DE MEDIÇÕES INDIVIDUAIS DE CAMADA

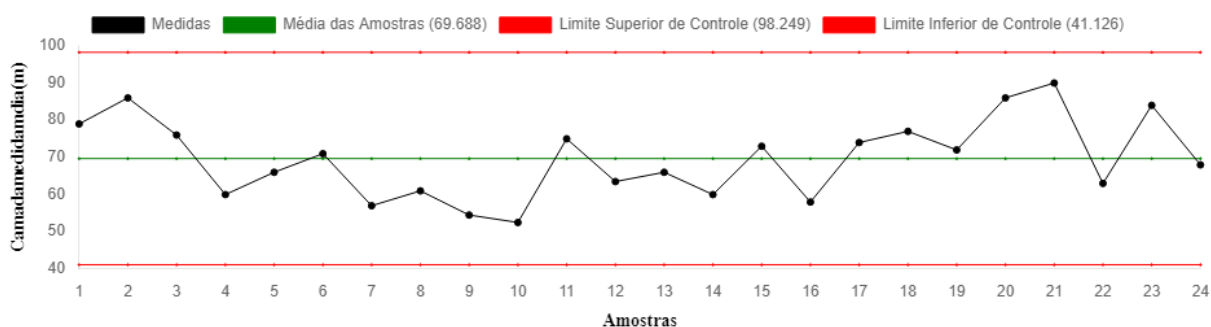
### Gráfico de Medições Individuais de amostras sem Nps



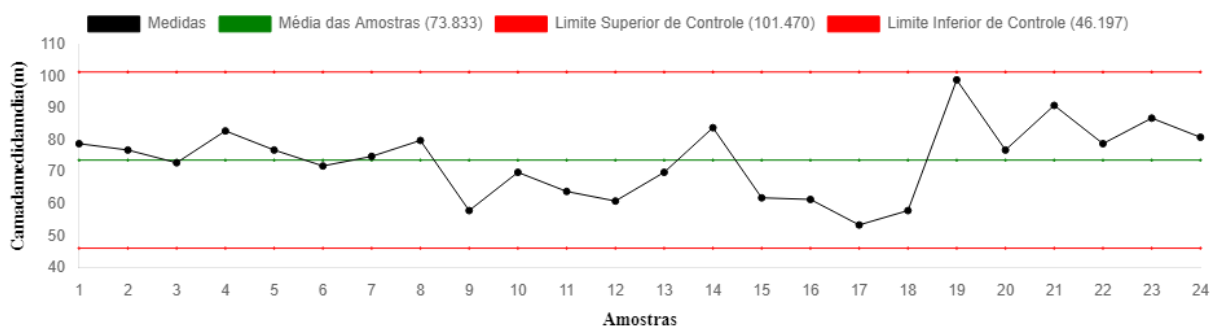
### Gráfico de Medições Individuais de amostras com 0,5 % de NpsAg - Norio



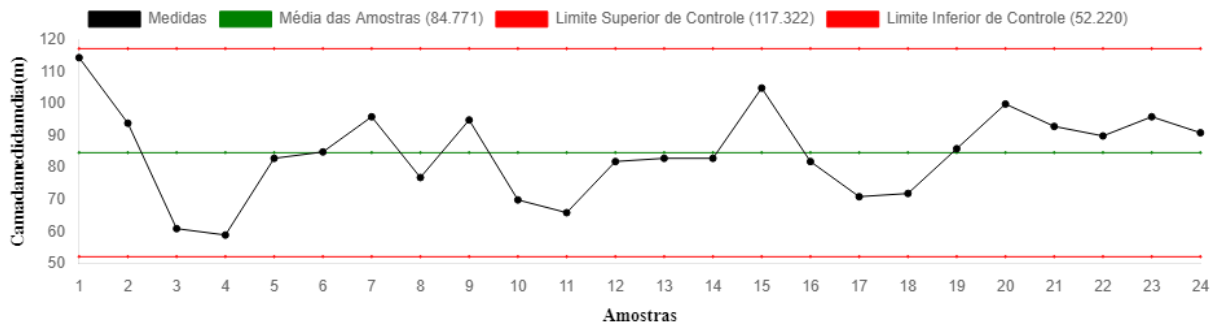
### Gráfico de Medições Individuais de amostras com 1,5 % de NpsAg - Norio



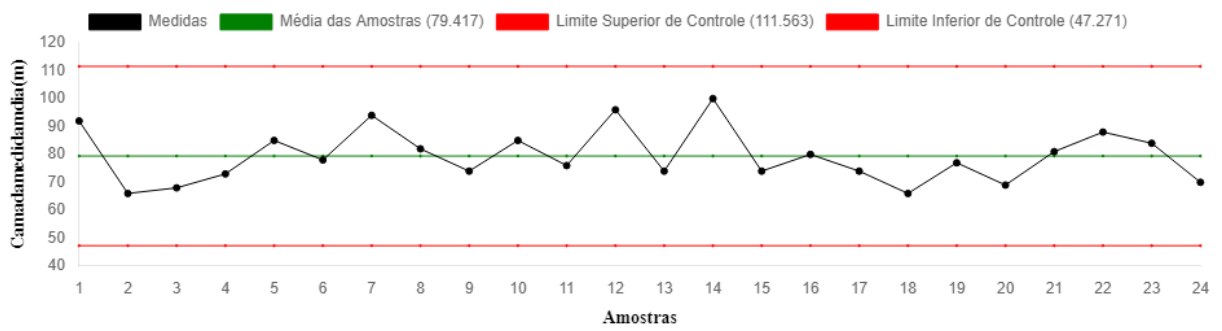
### Gráfico de Medições Individuais de amostras com 0,5 % de NpsAg - TNS



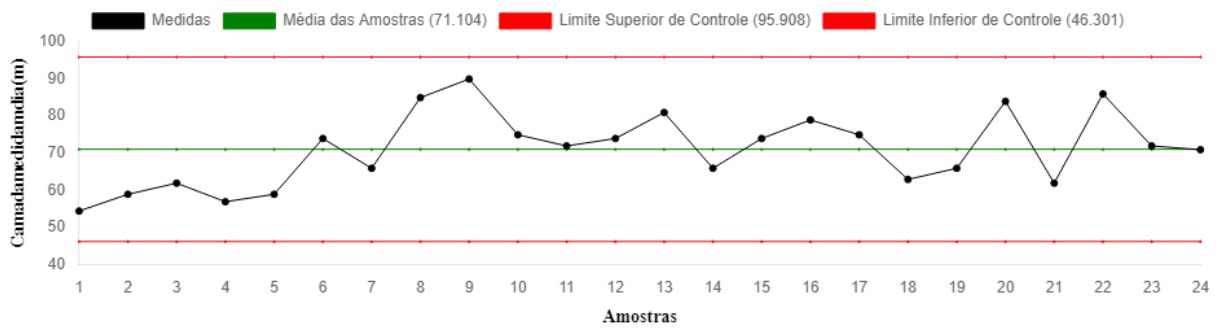
**Gráfico de Medições Individuais de amostras com 1,5 % de NpsAg - TNS**



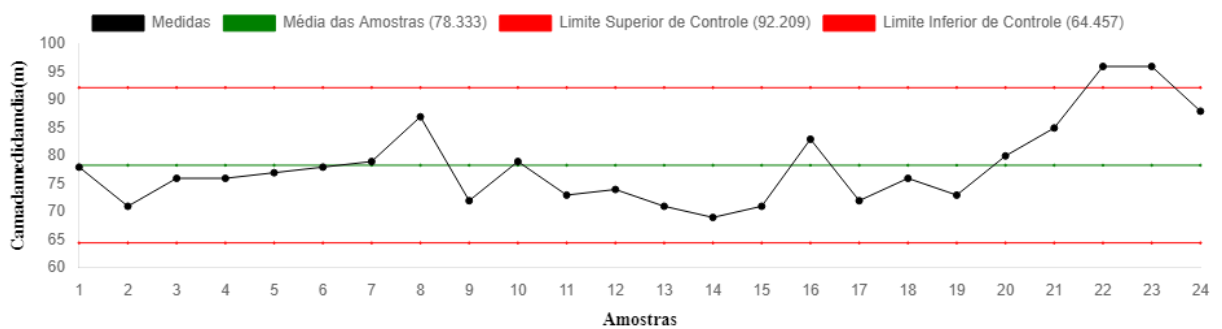
**Gráfico de Medições Individuais de amostras com 0,5 % de NpsCu + MEG - TNS**

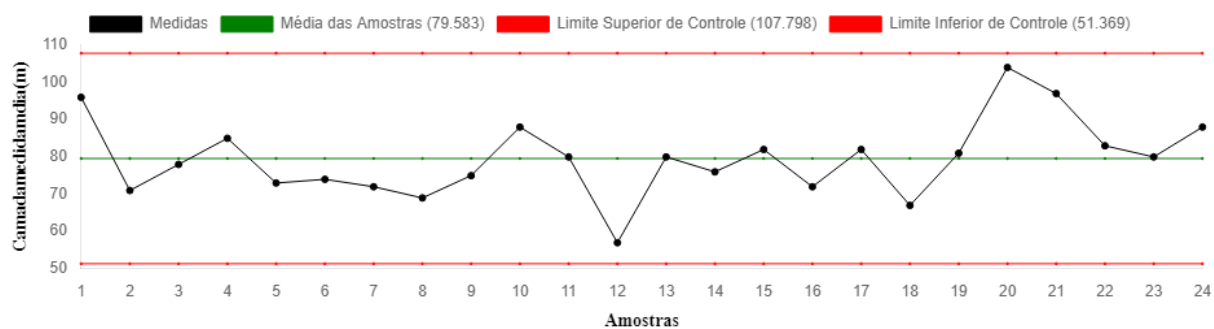


**Gráfico de Medições Individuais de amostras com 1,5 % de NpsCu + MEG - TNS**



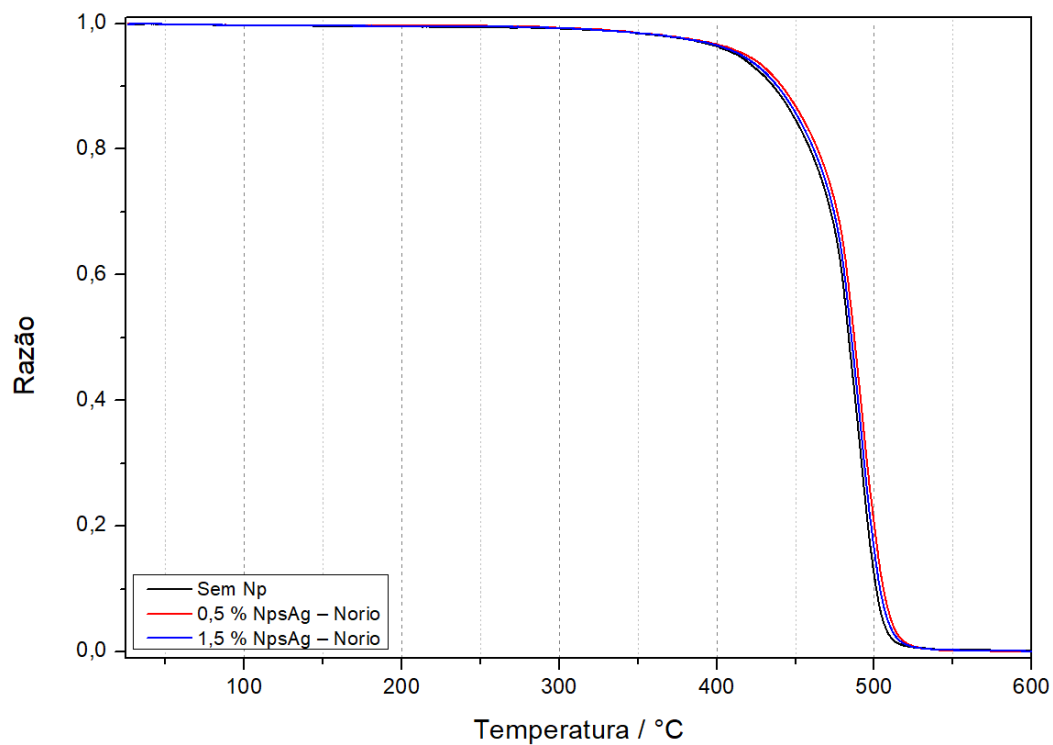
**Gráfico de Medições Individuais de amostras com 0,5 % de NpsCu + PEG 400 - TNS**



**Gráfico de Medições Individuais de amostras com 1,5 % de NpsCu + PEG 400 - TNS**

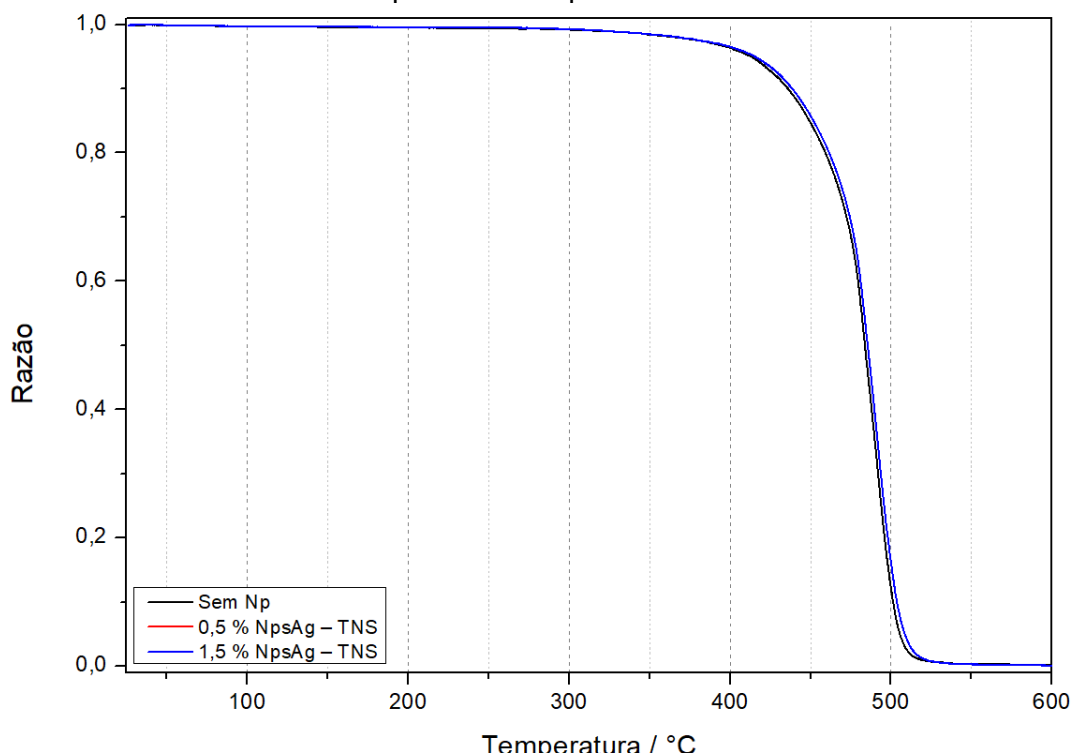
## APÊNDICE C – CURVAS TG DAS AMOSTRAS DE RESINA POLIÉSTER

Figura C1 – Curvas de perdas de massa com taxa de 5 °C.min<sup>-1</sup> para as resinas com e sem nanopartículas de prata da Norio.



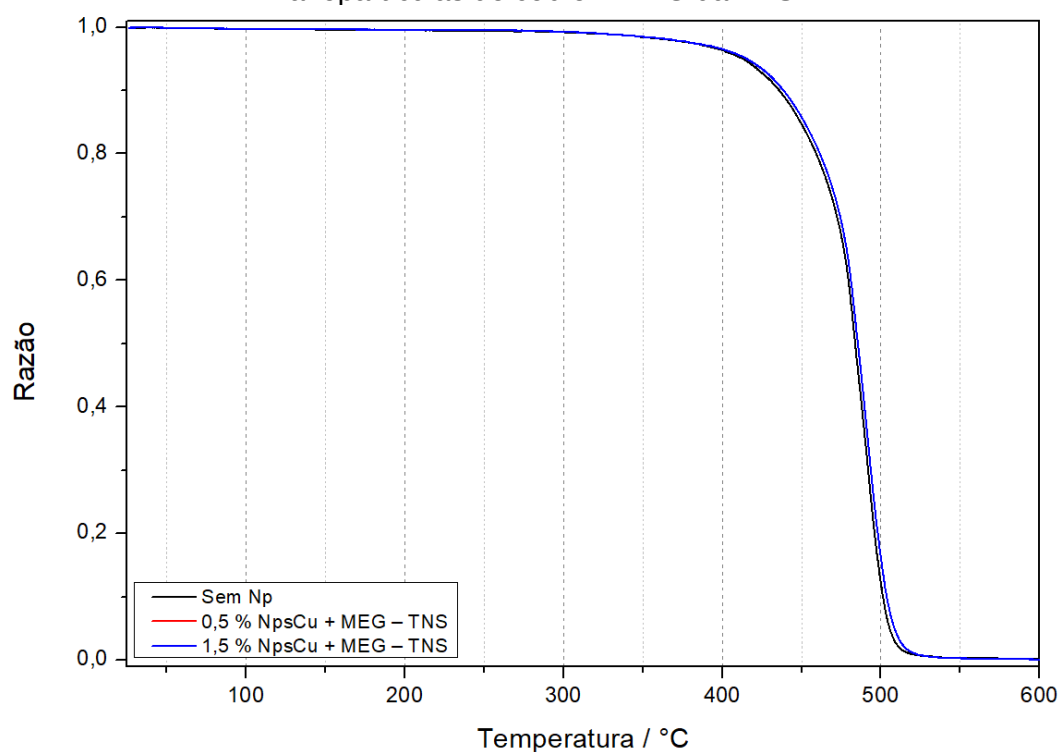
Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

Figura C2 – Curvas de perdas de massa com taxa de 5 °C.min<sup>-1</sup> para as resinas com e sem nanopartículas de prata da TNS.



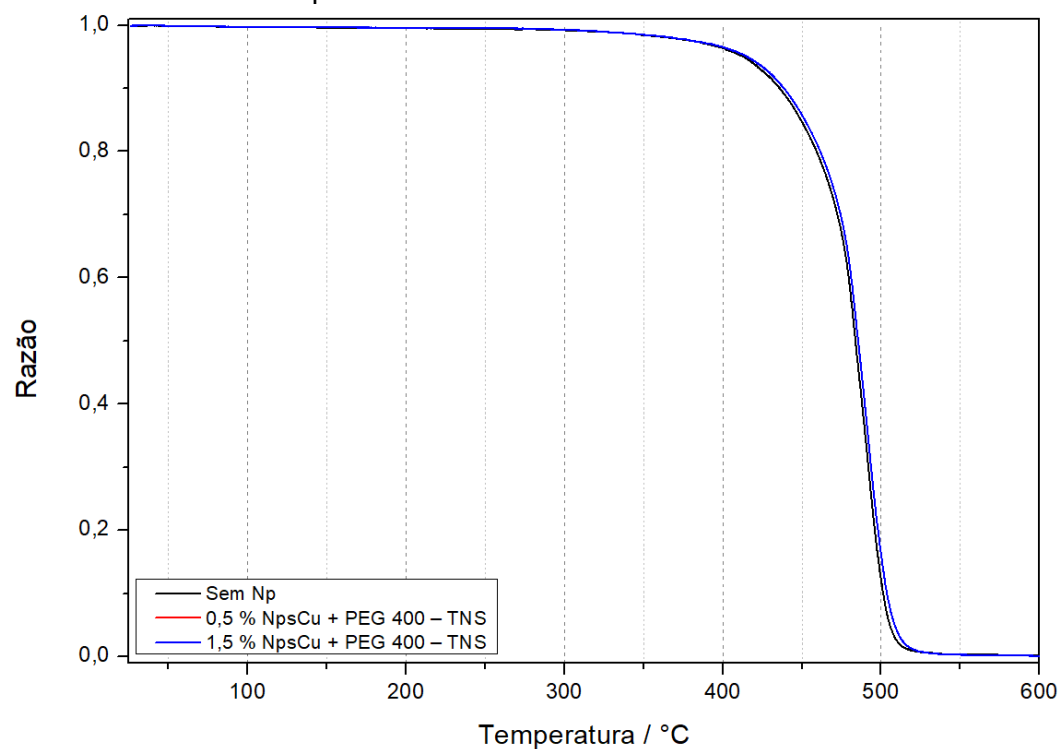
Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

Figura C3 – Curvas de perdas de massa com taxa de  $5\text{ }^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$  para as resinas com e sem nanopartículas de cobre + MEG da TNS.



Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

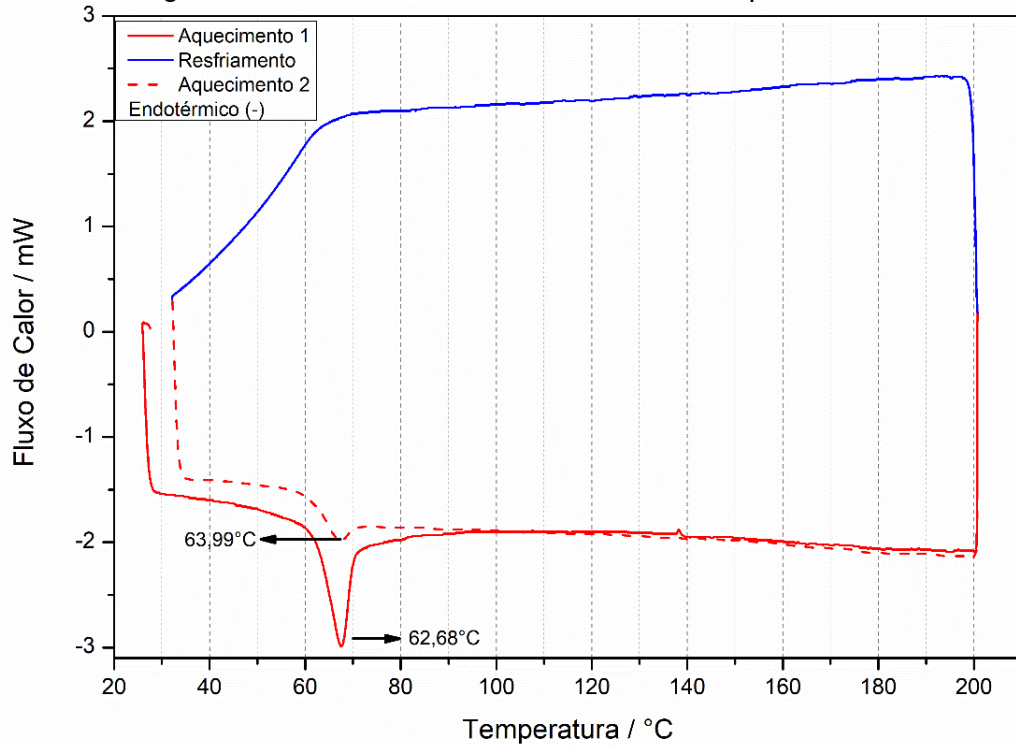
Figura C4 – Curvas de perdas de massa com taxa de  $5\text{ }^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$  para as resinas com e sem nanopartículas de cobre + PEG 400 da TNS.



Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

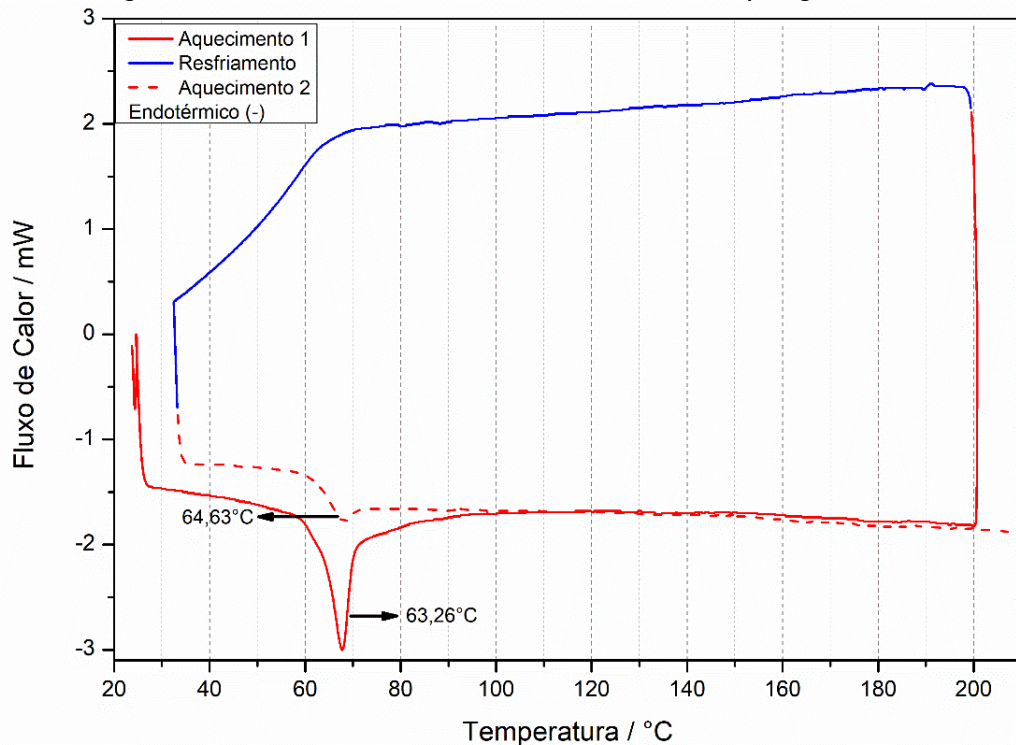
## APÊNDICE D – CURVAS DE DSC DAS AMOSTRAS DE RESINA POLIÉSTER

Figura D1 – Curvas de DSC: Resina sem nanopartículas.



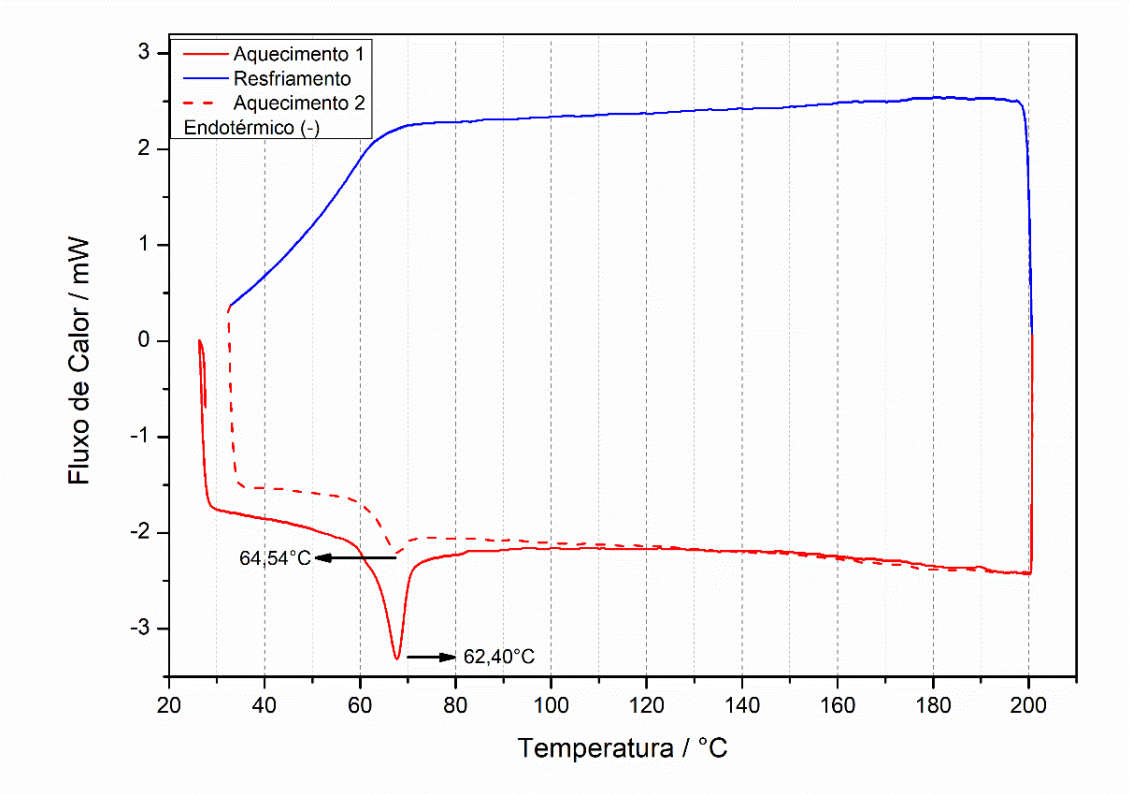
Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

Figura D2 – Curvas de DSC: Resina com 0,5 % NpsAg – Norio.



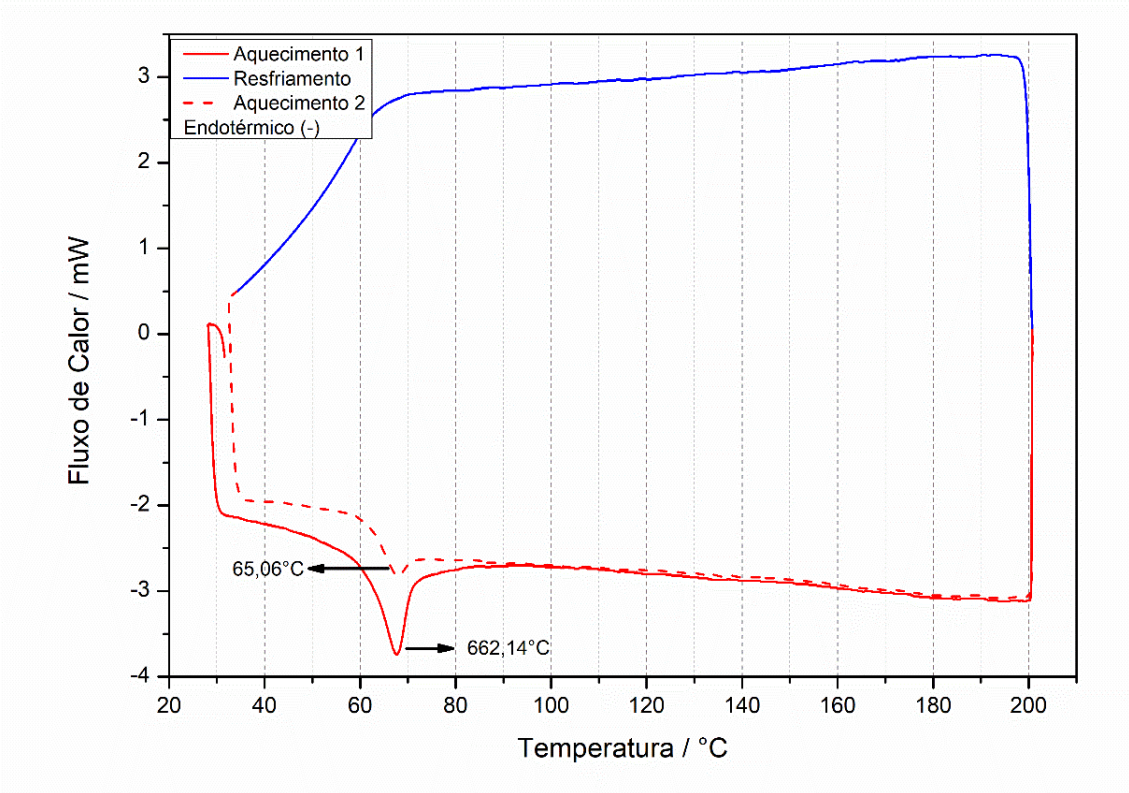
Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

Figura D3 – Curvas de DSC: Resina com 1,5 % NpsAg – Norio.



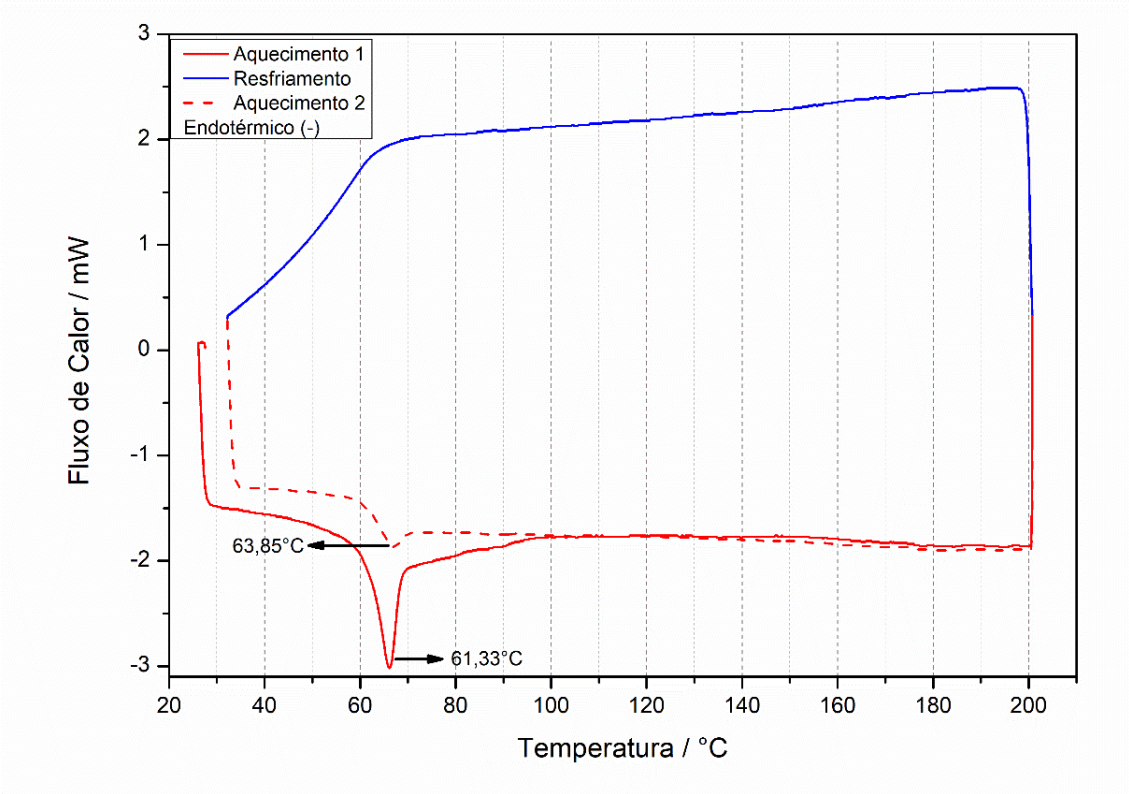
Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

Figura D4 – Curvas de DSC: Resina com 0,5 % NpsAg – TNS.



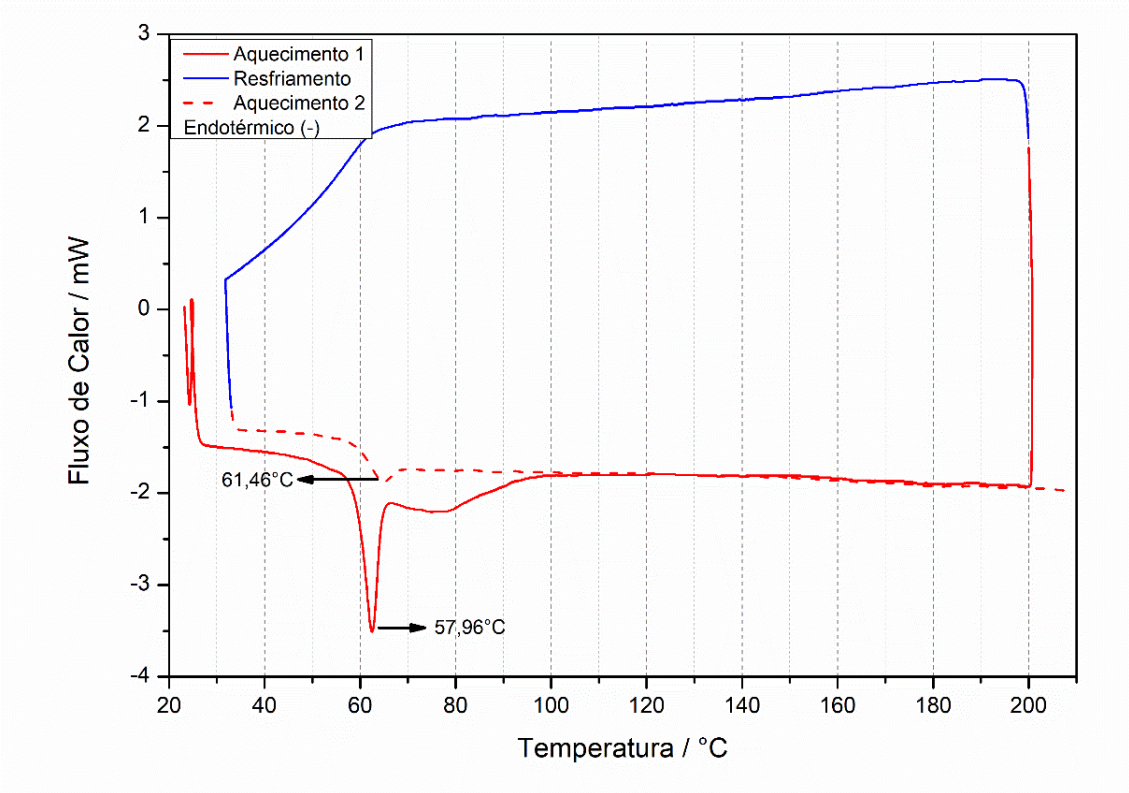
Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

Figura D5 – Curvas de DSC: Resina com 1,5 % NpsAg – TNS.



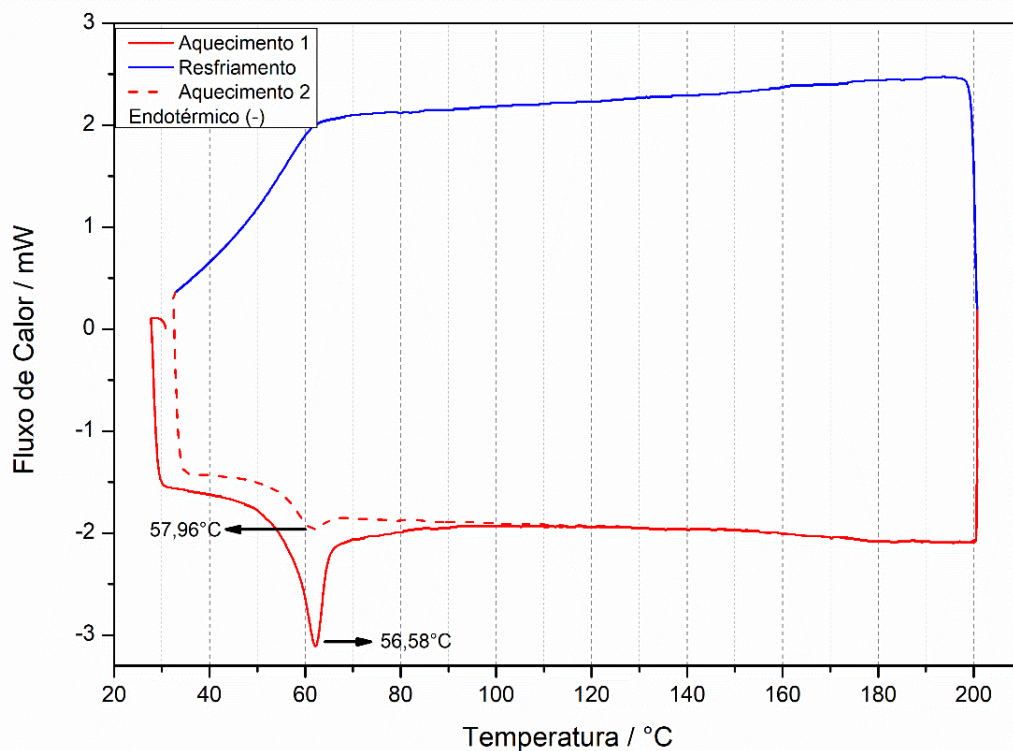
Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

Figura D6 – Curvas de DSC: Resina com 0,5 % NpsCu + MEG – TNS.



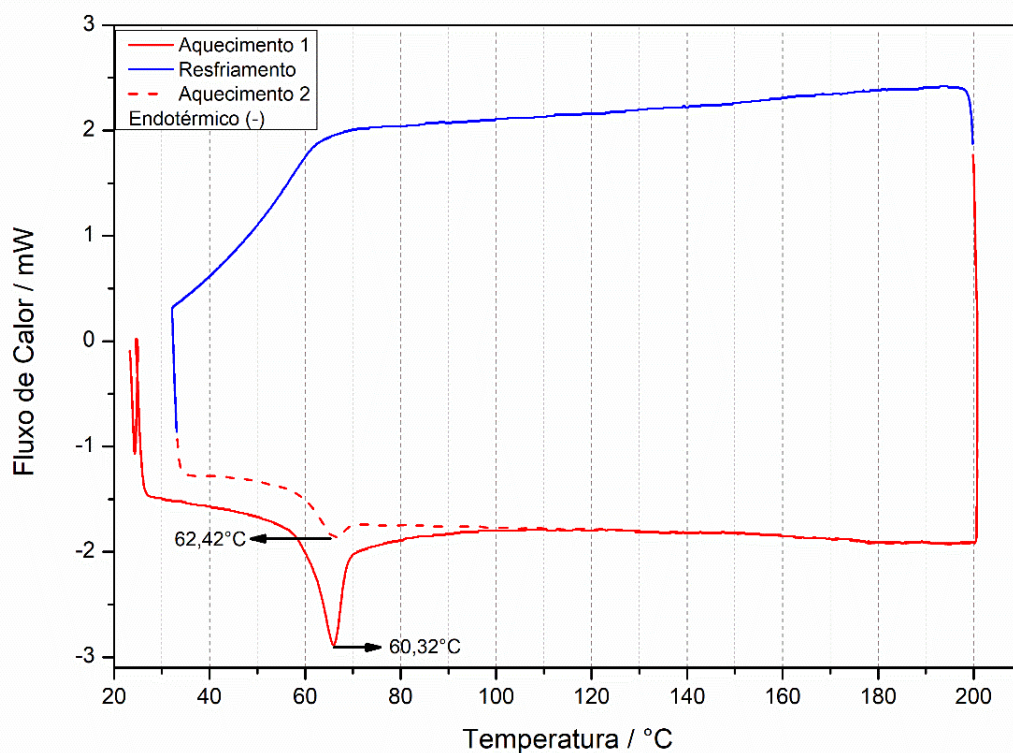
Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

Figura D7 – Curvas de DSC: Resina com 1,5 % NpsCu + MEG – TNS.



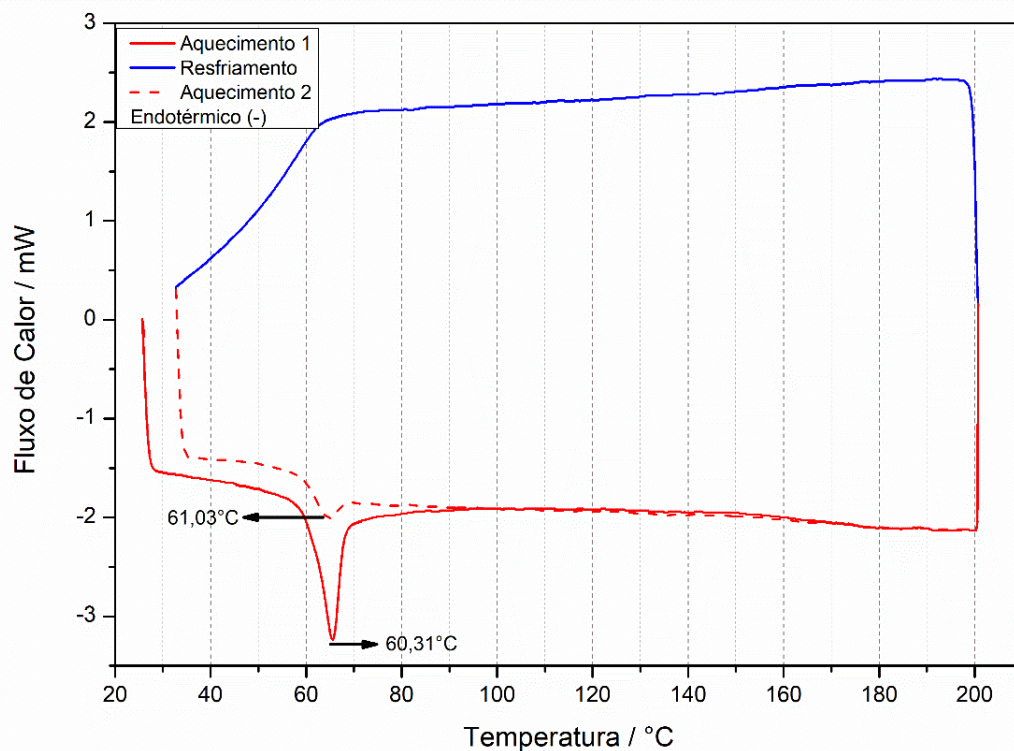
Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

Figura D8 – Curvas de DSC: Resina com 0,5 % NpsCu + PEG 400 – TNS.



Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

Figura D9 – Curvas de DSC: Resina com 1,5 % NpsCu + PEG 400 – TNS.

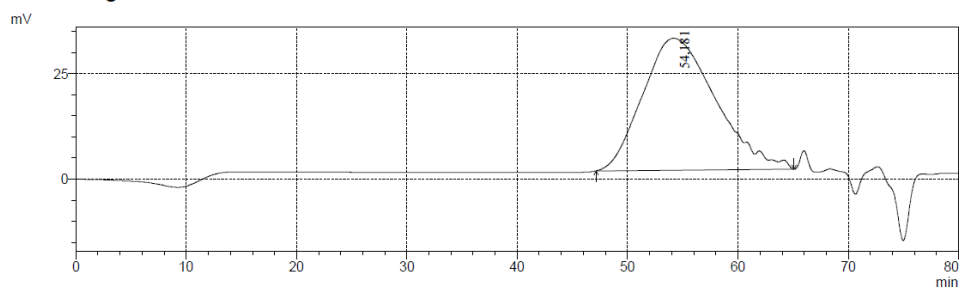


Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

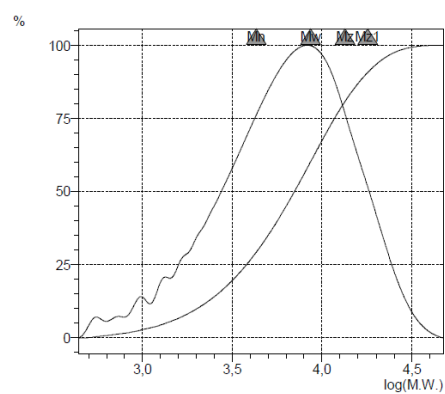
## APÊNDICE E – CROMATOGRAMAS E CÁLCULOS DE GPC DAS RESINAS SEM E COM NANOPARTÍCULAS

- Resina sem nanopartículas:

**Chromatogram**



**GPC Calculation Results**

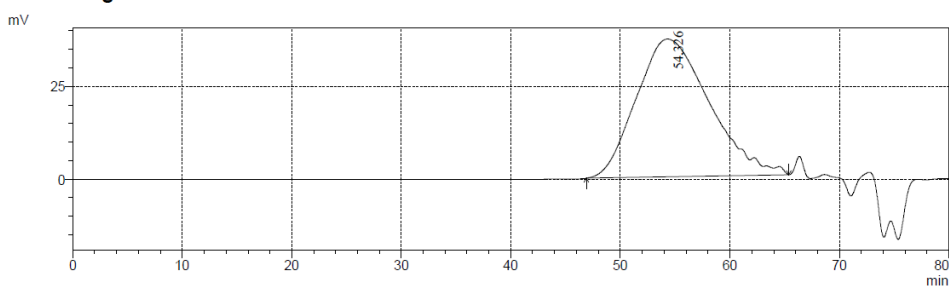


**[Peak Report]**

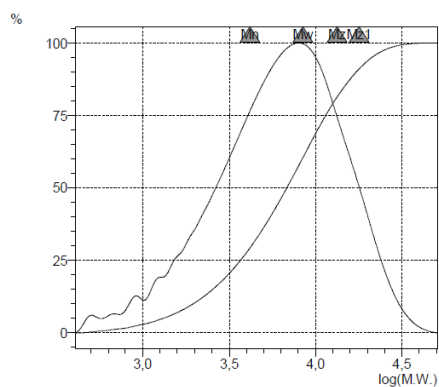
| Detector A Channel 1 |           |          |        |
|----------------------|-----------|----------|--------|
| Peak#                | Ret. Time | Area     | Height |
| 1                    | 54.181    | 14428540 | 31260  |
| Total                |           | 14428540 | 31260  |

- Resina com 0,5 % NpsAg – Norio:

**Chromatogram**



**GPC Calculation Results**

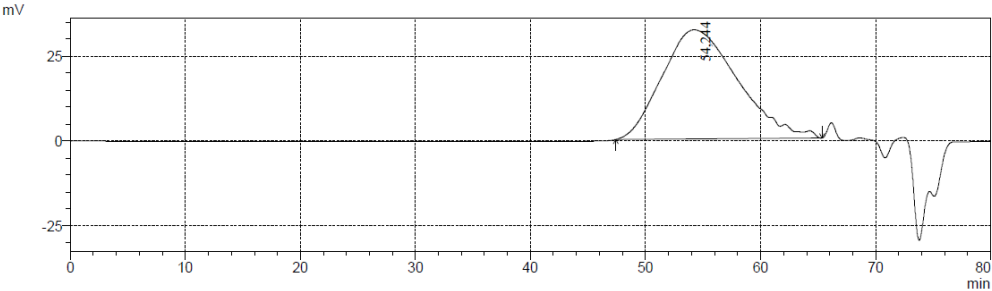


**[Peak Report]**

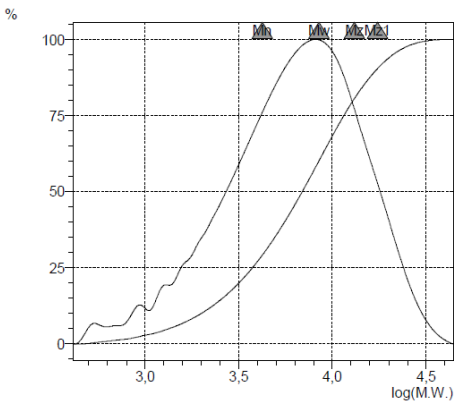
| Detector A Channel 1 |           |          |        |
|----------------------|-----------|----------|--------|
| Peak#                | Ret. Time | Area     | Height |
| 1                    | 54.326    | 17156316 | 36970  |
| Total                |           | 17156316 | 36970  |

- Resina com 1,5 % NpsAg – Norio:

Chromatogram



GPC Calculation Results



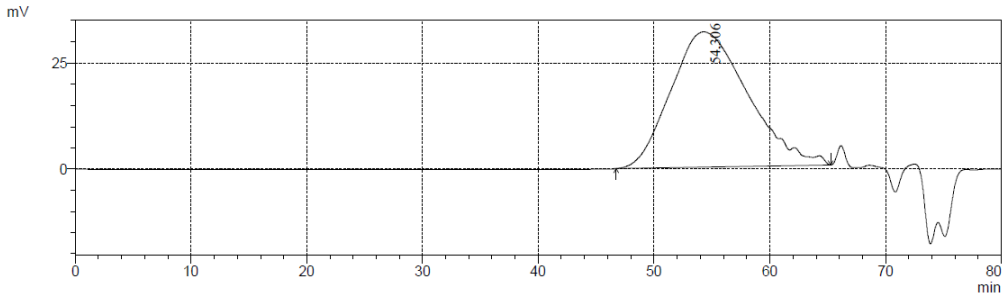
[Peak Report]

Detector A Channel 1

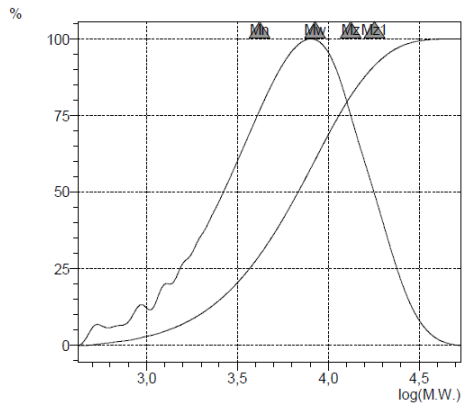
| Peak# | Ret. Time | Area     | Height |
|-------|-----------|----------|--------|
| 1     | 54.244    | 14754989 | 32125  |
| Total |           | 14754989 | 32125  |

- Resina com 0,5 % NpsAg – TNS:

Chromatogram



GPC Calculation Results



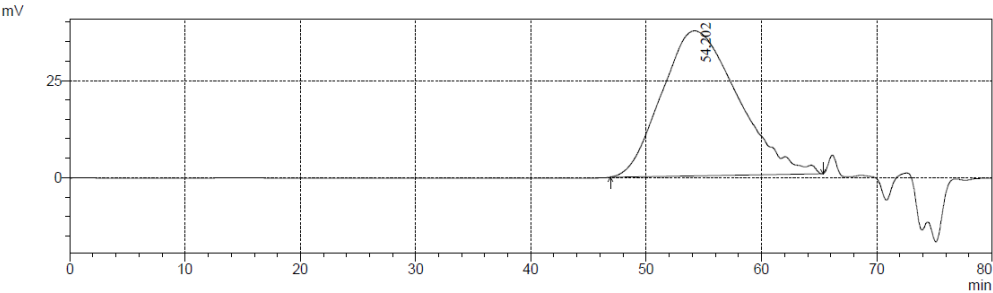
[Peak Report]

Detector A Channel 1

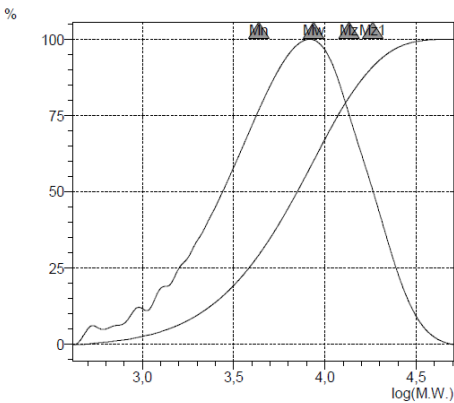
| Peak# | Ret. Time | Area     | Height |
|-------|-----------|----------|--------|
| 1     | 54.306    | 14774816 | 31870  |
| Total |           | 14774816 | 31870  |

- Resina com 1,5 % NpsAg – TNS:

Chromatogram



GPC Calculation Results

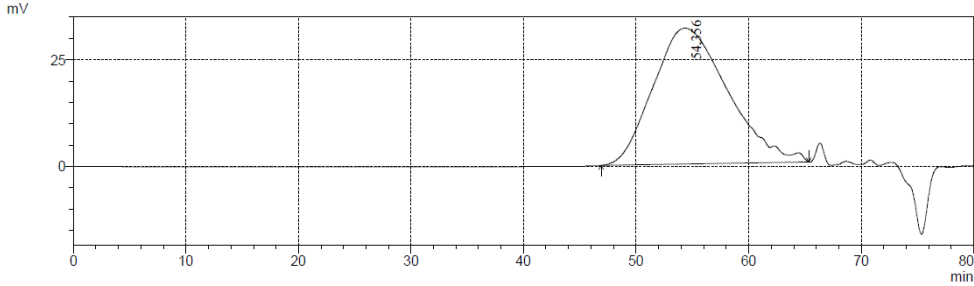


[Peak Report]

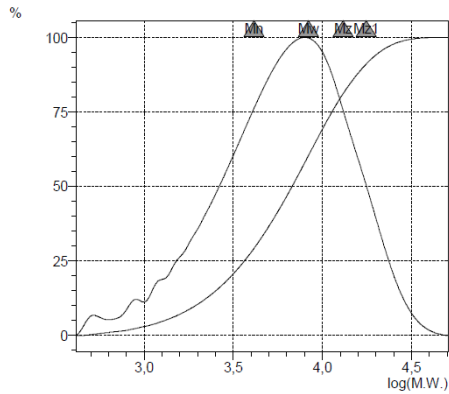
| Detector A Channel 1 |           |          |        |
|----------------------|-----------|----------|--------|
| Peak#                | Ret. Time | Area     | Height |
| 1                    | 54.202    | 17157845 | 37172  |
| Total                |           | 17157845 | 37172  |

- Resina com 0,5 % NpsCu + MEG – TNS:

Chromatogram



GPC Calculation Results

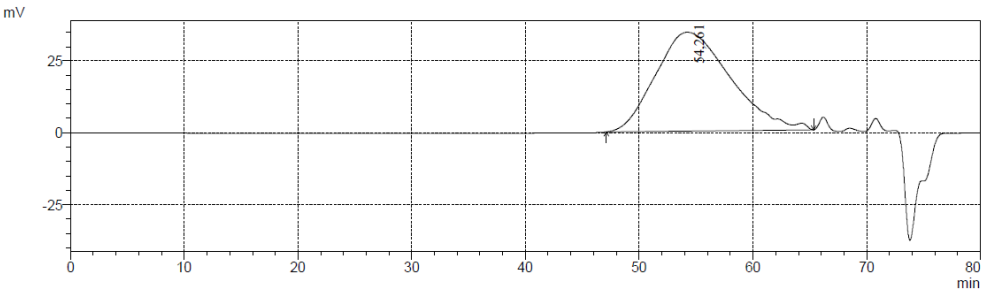


[Peak Report]

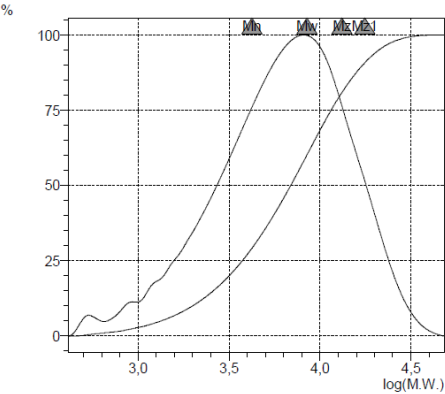
| Detector A Channel 1 |           |          |        |
|----------------------|-----------|----------|--------|
| Peak#                | Ret. Time | Area     | Height |
| 1                    | 54.356    | 14701493 | 31814  |
| Total                |           | 14701493 | 31814  |

- Resina com 1,5 % NpsCu + MEG – TNS:

Chromatogram



GPC Calculation Results



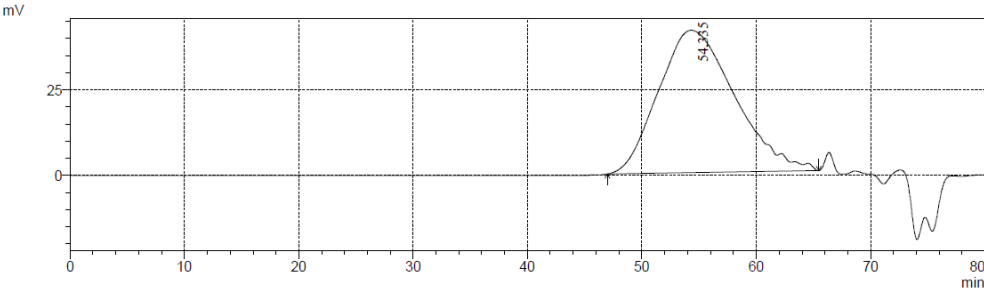
[Peak Report]

Detector A Channel 1

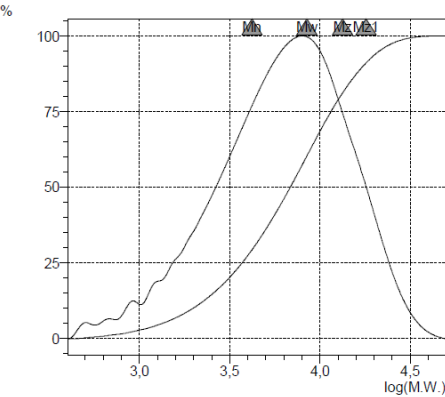
| Peak# | Ret. Time | Area     | Height |
|-------|-----------|----------|--------|
| 1     | 54.261    | 15784519 | 34377  |
| Total |           | 15784519 | 34377  |

- Resina com 0,5 % NpsCu + PEG 400 – TNS:

Chromatogram



GPC Calculation Results



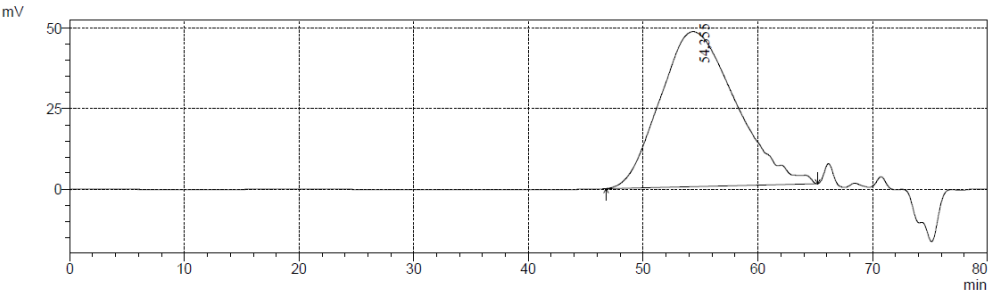
[Peak Report]

Detector A Channel 1

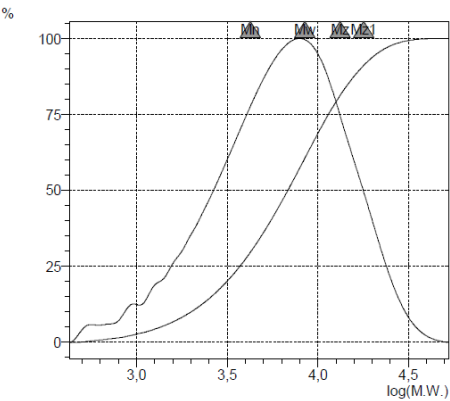
| Peak# | Ret. Time | Area     | Height |
|-------|-----------|----------|--------|
| 1     | 54.335    | 19289881 | 41561  |
| Total |           | 19289881 | 41561  |

- Resina com 1,5 % NpsCu + PEG 400 – TNS:

Chromatogram



GPC Calculation Results



[Peak Report]

| Detector A Channel 1 |           |          |        |
|----------------------|-----------|----------|--------|
| Peak#                | Ret. Time | Area     | Height |
| 1                    | 54.355    | 22115003 | 48001  |
| Total                |           | 22115003 | 48001  |

## APÊNDICE F – EFICIÊNCIA MICROBIOLÓGICA DAS TINTAS COM E SEM NANOPARTÍCULAS DE PRATA E COBRE

Nas tabelas a seguir a contagem de bactérias no tempo zero é identificado como  $N_0$ , a contagem de bactérias após 24 horas de contato como  $N_{24h}$  e a porcentagem de redução da população microbiana como PR.

Tabela F1 – Eficiência microbiológica das tintas para *Staphylococcus aureus*.

| Tipo de resina incorporada na tinta em pó | $N_0$<br>(UFC/cm <sup>2</sup> ) | $N_{24h}$<br>(UFC/cm <sup>2</sup> ) | Redução<br>logarítmica | PR (%) |
|-------------------------------------------|---------------------------------|-------------------------------------|------------------------|--------|
| Sem Np                                    | $1,4 \cdot 10^4$                | $1,5 \cdot 10^4$                    | Não houve              | 0,00   |
| 0,5 % NpsAg – Norio                       | $1,4 \cdot 10^4$                | $3,3 \cdot 10^2$                    | 1,6276                 | 97,64  |
| 1,5 % NpsAg – Norio                       | $1,4 \cdot 10^4$                | $2,2 \cdot 10^2$                    | 1,8037                 | 98,43  |
| 0,5 % NpsAg – TNS                         | $1,4 \cdot 10^4$                | $3,0 \cdot 10^2$                    | 1,6690                 | 97,86  |
| 1,5 % NpsAg – TNS                         | $1,4 \cdot 10^4$                | $1,1 \cdot 10^2$                    | 2,1047                 | 99,21  |
| 0,5 % NpsCu + MEG – TNS                   | $1,4 \cdot 10^4$                | $1,7 \cdot 10^3$                    | 0,9157                 | 87,86  |
| 1,5 % NpsCu + MEG – TNS                   | $1,4 \cdot 10^4$                | $6,9 \cdot 10^2$                    | 1,3073                 | 95,07  |
| 0,5 % NpsCu + PEG 400 – TNS               | $1,4 \cdot 10^4$                | $0,9 \cdot 10^3$                    | 1,1919                 | 93,57  |
| 1,5 % NpsCu + PEG 400 – TNS               | $1,4 \cdot 10^4$                | $3,6 \cdot 10^2$                    | 1,5898                 | 97,43  |

Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

Tabela F2 – Eficiência microbiológica das tintas para *Escherichia coli*.

| Tipo de resina incorporada na tinta em pó | $N_0$<br>(UFC/cm <sup>2</sup> ) | $N_{24h}$<br>(UFC/cm <sup>2</sup> ) | Redução<br>logarítmica | PR (%) |
|-------------------------------------------|---------------------------------|-------------------------------------|------------------------|--------|
| Sem Np                                    | $1,3 \cdot 10^4$                | $1,6 \cdot 10^4$                    | Não houve              | 0,00   |
| 0,5 % NpsAg – Norio                       | $1,3 \cdot 10^4$                | $3,7 \cdot 10^2$                    | 1,5457                 | 97,15  |
| 1,5 % NpsAg – Norio                       | $1,3 \cdot 10^4$                | $1,2 \cdot 10^2$                    | 2,0348                 | 99,08  |
| 0,5 % NpsAg – TNS                         | $1,3 \cdot 10^4$                | $4,9 \cdot 10^2$                    | 1,4237                 | 96,23  |
| 1,5 % NpsAg – TNS                         | $1,3 \cdot 10^4$                | $1,1 \cdot 10^2$                    | 2,0725                 | 99,15  |
| 0,5 % NpsCu + MEG – TNS                   | $1,3 \cdot 10^4$                | $5,9 \cdot 10^3$                    | 0,3431                 | 54,62  |
| 1,5 % NpsCu + MEG – TNS                   | $1,3 \cdot 10^4$                | $5,8 \cdot 10^3$                    | 0,3505                 | 55,38  |
| 0,5 % NpsCu + PEG 400 – TNS               | $1,3 \cdot 10^4$                | $5,6 \cdot 10^3$                    | 0,3657                 | 56,92  |
| 1,5 % NpsCu + PEG 400 – TNS               | $1,3 \cdot 10^4$                | $5,4 \cdot 10^3$                    | 0,3815                 | 58,46  |

Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

Tabela F3 – Eficiência microbiológica das tintas para *Aspergillus niger*.

| <b>Tipo de resina incorporada na tinta em pó</b> | <b>N<sub>0</sub><br/>(UFC/cm<sup>2</sup>)</b> | <b>N<sub>24h</sub><br/>(UFC/cm<sup>2</sup>)</b> | <b>Redução<br/>logarítmica</b> | <b>PR (%)</b> |
|--------------------------------------------------|-----------------------------------------------|-------------------------------------------------|--------------------------------|---------------|
| Sem Np                                           | 1,1.10 <sup>4</sup>                           | 1,3.10 <sup>4</sup>                             | Não houve                      | 0,00          |
| 0,5 % NpsAg – Norio                              | 1,1.10 <sup>4</sup>                           | 6,1.10 <sup>2</sup>                             | 1,2561                         | 94,46         |
| 1,5 % NpsAg – Norio                              | 1,1.10 <sup>4</sup>                           | 1,6.10 <sup>2</sup>                             | 1,8373                         | 98,55         |
| 0,5 % NpsAg – TNS                                | 1,1.10 <sup>4</sup>                           | 3,8.10 <sup>2</sup>                             | 1,4616                         | 96,55         |
| 1,5 % NpsAg – TNS                                | 1,1.10 <sup>4</sup>                           | 1,1.10 <sup>2</sup>                             | 2,0000                         | 99,00         |
| 0,5 % NpsCu + MEG – TNS                          | 1,1.10 <sup>4</sup>                           | 2,9.10 <sup>3</sup>                             | 0,5790                         | 73,64         |
| 1,5 % NpsCu + MEG – TNS                          | 1,1.10 <sup>4</sup>                           | 2,8.10 <sup>3</sup>                             | 0,5942                         | 74,54         |
| 0,5 % NpsCu + PEG 400 – TNS                      | 1,1.10 <sup>4</sup>                           | 1,6.10 <sup>3</sup>                             | 0,8373                         | 85,46         |
| 1,5 % NpsCu + PEG 400 – TNS                      | 1,1.10 <sup>4</sup>                           | 1,6.10 <sup>3</sup>                             | 0,8373                         | 85,46         |

Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

Tabela F4 – Eficiência microbiológica das tintas para *Talaromyces pinophilus*.

| <b>Tipo de resina incorporada na tinta em pó</b> | <b>N<sub>0</sub><br/>(UFC/cm<sup>2</sup>)</b> | <b>N<sub>24h</sub><br/>(UFC/cm<sup>2</sup>)</b> | <b>Redução<br/>logarítmica</b> | <b>PR (%)</b> |
|--------------------------------------------------|-----------------------------------------------|-------------------------------------------------|--------------------------------|---------------|
| Sem Np                                           | 1,1.10 <sup>4</sup>                           | 1,3.10 <sup>4</sup>                             | Não houve                      | 0,00          |
| 0,5 % NpsAg – Norio                              | 1,1.10 <sup>4</sup>                           | 2,3.10 <sup>2</sup>                             | 1,6797                         | 97,91         |
| 1,5 % NpsAg – Norio                              | 1,1.10 <sup>4</sup>                           | 1,2.10 <sup>2</sup>                             | 1,9622                         | 98,91         |
| 0,5 % NpsAg – TNS                                | 1,1.10 <sup>4</sup>                           | 1,8.10 <sup>2</sup>                             | 1,7861                         | 98,36         |
| 1,5 % NpsAg – TNS                                | 1,1.10 <sup>4</sup>                           | 0,7.10 <sup>2</sup>                             | 2,1963                         | 99,36         |
| 0,5 % NpsCu + MEG – TNS                          | 1,1.10 <sup>4</sup>                           | 1,9.10 <sup>3</sup>                             | 0,7626                         | 82,73         |
| 1,5 % NpsCu + MEG – TNS                          | 1,1.10 <sup>4</sup>                           | 1,8.10 <sup>3</sup>                             | 0,7861                         | 83,64         |
| 0,5 % NpsCu + PEG 400 – TNS                      | 1,1.10 <sup>4</sup>                           | 1,6.10 <sup>3</sup>                             | 0,8373                         | 85,46         |
| 1,5 % NpsCu + PEG 400 – TNS                      | 1,1.10 <sup>4</sup>                           | 1,4.10 <sup>3</sup>                             | 0,8953                         | 87,27         |

Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

Tabela F5 – Eficiência microbiológica das tintas para *Cladosporium cladosporoides*.

| <b>Tipo de resina incorporada na tinta em pó</b> | <b>N<sub>0</sub><br/>(UFC/cm<sup>2</sup>)</b> | <b>N<sub>24h</sub><br/>(UFC/cm<sup>2</sup>)</b> | <b>Redução<br/>logarítmica</b> | <b>PR (%)</b> |
|--------------------------------------------------|-----------------------------------------------|-------------------------------------------------|--------------------------------|---------------|
| Sem Np                                           | 1,3.10 <sup>4</sup>                           | 1,4.10 <sup>4</sup>                             | Não houve                      | 0,00          |
| 0,5 % NpsAg – Norio                              | 1,3.10 <sup>4</sup>                           | 1,8.10 <sup>2</sup>                             | 1,8587                         | 98,62         |
| 1,5 % NpsAg – Norio                              | 1,3.10 <sup>4</sup>                           | 1,6.10 <sup>2</sup>                             | 1,9098                         | 98,77         |
| 0,5 % NpsAg – TNS                                | 1,3.10 <sup>4</sup>                           | 1,6.10 <sup>2</sup>                             | 1,9098                         | 98,77         |
| 1,5 % NpsAg – TNS                                | 1,3.10 <sup>4</sup>                           | 1,2.10 <sup>2</sup>                             | 2,0348                         | 99,08         |
| 0,5 % NpsCu + MEG – TNS                          | 1,3.10 <sup>4</sup>                           | 2,6.10 <sup>3</sup>                             | 0,6990                         | 80,00         |
| 1,5 % NpsCu + MEG – TNS                          | 1,3.10 <sup>4</sup>                           | 2,4.10 <sup>3</sup>                             | 0,7337                         | 81,54         |
| 0,5 % NpsCu + PEG 400 – TNS                      | 1,3.10 <sup>4</sup>                           | 2,5.10 <sup>3</sup>                             | 0,7160                         | 80,77         |
| 1,5 % NpsCu + PEG 400 – TNS                      | 1,3.10 <sup>4</sup>                           | 2,1.10 <sup>3</sup>                             | 0,7917                         | 83,85         |

Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

## ANEXO A – ESCALA DE VISCOSIDADE GARDNER

| Clave      | Tubo | cSt     |
|------------|------|---------|
| GARDN09060 | A5   | 5.1     |
| GARDN09057 | A4   | 7.1     |
| GARDN09044 | A3   | 14.0    |
| GARDN09031 | A2   | 21.3    |
| GARDN09028 | A1   | 31.0    |
| GARDN09015 | A    | 53.6    |
| GARDN09073 | B    | 68.8    |
| GARDN09086 | C    | 92.7    |
| GARDN09099 | D    | 102.9   |
| GARDN09103 | E    | 122.7   |
| GARDN09116 | F    | 151.9   |
| GARDN09129 | G    | 160.0   |
| GARDN09132 | H    | 210.8   |
| GARDN09145 | I    | 224.2   |
| GARDN09158 | J    | 268.2   |
| GARDN09161 | K    | 287.9   |
| GARDN09174 | L    | 302.3   |
| GARDN09187 | M    | 335.4   |
| GARDN09190 | N    | 345.2   |
| GARDN09205 | O    | 377.9   |
| GARDN09218 | P    | 408.8   |
| GARDN09221 | Q    | 441.8   |
| GARDN09234 | R    | 467.4   |
| GARDN09247 | S    | 517.7   |
| GARDN09250 | T    | 547.2   |
| GARDN09263 | U    | 665.9   |
| GARDN09276 | V    | 889.2   |
| GARDN09289 | W    | 1,073   |
| GARDN09292 | X    | 1,200   |
| GARDN09306 | Y    | 1,737   |
| GARDN09319 | Z    | 2,289   |
| GARDN09322 | Z1   | 2,909   |
| GARDN09335 | Z2   | 4,056   |
| GARDN09348 | Z3   | 4,840   |
| GARDN09351 | Z4   | 7,241   |
| GARDN09364 | Z5   | 9,917   |
| GARDN09377 | Z6   | 15,080  |
| GARDN09380 | Z7   | 40,650  |
| GARDN09408 | Z9   | 91,500  |
| GARDN09411 | Z10  | 119,000 |

Fonte: ASTM D 1725-12 (2019).

## ANEXO B – ESCALA GARDNER DE CORES

**TABLE 1 Color Specifications of Reference Standards**

| Gardner<br>Color<br>Standard<br>Number | Chromaticity Coordinates <sup>A</sup> |        | Luminous<br>Transmittance<br>Y, % | Transmittance<br>Tolerance,<br>± |
|----------------------------------------|---------------------------------------|--------|-----------------------------------|----------------------------------|
|                                        | x                                     | y      |                                   |                                  |
| 1                                      | 0.3177                                | 0.3303 | 80                                | 7                                |
| 2                                      | 0.3233                                | 0.3352 | 79                                | 7                                |
| 3                                      | 0.3329                                | 0.3452 | 76                                | 6                                |
| 4                                      | 0.3437                                | 0.3644 | 75                                | 5                                |
| 5                                      | 0.3558                                | 0.3840 | 74                                | 4                                |
| 6                                      | 0.3767                                | 0.4061 | 71                                | 4                                |
| 7                                      | 0.4044                                | 0.4352 | 67                                | 4                                |
| 8                                      | 0.4207                                | 0.4498 | 64                                | 4                                |
| 9                                      | 0.4343                                | 0.4640 | 61                                | 4                                |
| 10                                     | 0.4503                                | 0.4760 | 57                                | 4                                |
| 11                                     | 0.4842                                | 0.4818 | 45                                | 4                                |
| 12                                     | 0.5077                                | 0.4638 | 36                                | 5                                |
| 13                                     | 0.5392                                | 0.4458 | 30                                | 6                                |
| 14                                     | 0.5646                                | 0.4270 | 22                                | 6                                |
| 15                                     | 0.5857                                | 0.4089 | 16                                | 2                                |
| 16                                     | 0.6047                                | 0.3921 | 11                                | 1                                |
| 17                                     | 0.6290                                | 0.3701 | 6                                 | 1                                |
| 18                                     | 0.6477                                | 0.3521 | 4                                 | 1                                |

<sup>A</sup>A duplicate standard shall have chromaticity coordinates that differ from the reference standard by no more than one third of the difference in x or y between adjacent reference standards. In any one set, no two standards shall be closer together than two thirds of the difference in x or y between corresponding reference standards.

Expressar a cor, através do número do padrão cuja cor coincidiu com a amostra ensaiada.

**Nota:** Se a cor da amostra ensaiada não coincidir com nenhum dos padrões, indicar o número do padrão com o qual o tom da amostra mais se aproxima, seguido do sinal “+” se mais próxima do padrão imediatamente inferior ou do sinal “-” se mais próxima do padrão imediatamente superior, ou ainda, indicando dois números dos padrões se o tom da amostra se situa exatamente entre as cores padrões.

Fonte: ASTM D 1544-04 (2005).

## ANEXO C – SIGLAS, DEFINIÇÕES E PARÂMETROS DO ENSAIO DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA

### C.1 Definições

Para análise de impedância as seguintes definições são importantes:

- **Potencial de circuito aberto ( $E_{oc}$ )** – Potencial (voltagem) medida entre o substrato e a solução.
- **Resistência ( $R$ )** – Capacidade de um objeto resistir a passagem de corrente, quanto maior for o valor menor será a passagem de corrente.
- **Capacitância ( $C$ )** – Elemento elétrico que possibilita o armazenamento de cargas entre polos carregados.
- **Elemento de fase ( $Y$ )** – Modela o comportamento de um capacitor imperfeito.
- **Fator exponencial ( $a$ )** – fator exponencial empregado na modelagem de capacitores imperfeitos, valor varia de 0 (resistência pura) e 1 (capacitor ideal).
- **Impedância ( $Z$ )** – Oposição à passagem de corrente alternada (AC), combinando os efeitos de resistência e capacitância, equivale a resistência real à passagem de corrente.
  - **Impedância real ( $Z'$ )** – Equivale a resistência do conjunto  $Z' \propto R$ .
  - **Impedância imaginária ( $-Z'$ )** – Equivale a capacitância do conjunto  $-Z' \propto C$ .
- **Elemento de fase de Warburg ( $W$ )** – Elemento de fase com parâmetros para simular efeito de difusão

### C.2 Parâmetros de avaliações gerais

Cada região do sistema possui uma combinação de elementos de circuito, como explicitado abaixo:

- **Solução**
  - Resistência da solução ( $R_u$ ) – Dificuldade da passagem de corrente pela solução, soluções com maior concentração salina possuem menor resistência.
- **Acabamento**

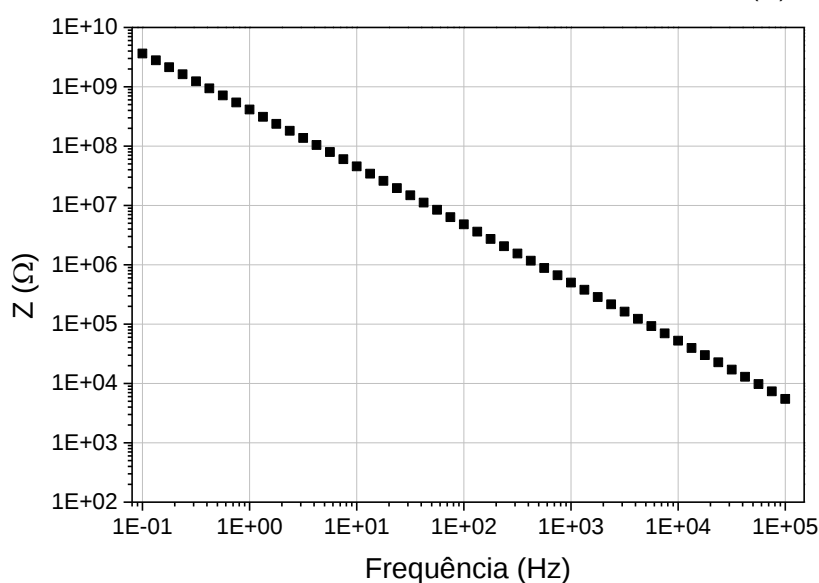
- Resistência do poro ( $R_{\text{poro}}$ ) – Reflete a porosidade do acabamento, quanto maior a resistência menor a porosidade.
- Capacitância do revestimento ( $C_{\text{rev}}$ ) – reflete o quanto o revestimento é isolante, quanto maior o valor mais água é absorvida.
- **Substrato**
  - Resistência à transferência de carga ( $R_{\text{pol}}$ ) – Reflete as reações de corrosão que ocorrem no substrato.
  - Capacitância da camada dupla ( $C_{\text{dl}}$ ) – Reflete falhas no revestimento e possível formação de óxidos.

Além dos elementos de circuito pode-se realizar a análise gráfica dos diagramas de Bode. As características visuais de revestimentos com alta proteção de barreira são apresentadas nas Figuras A-C e resumidas abaixo.

- **Revestimento Intacto:**

- Impedância real praticamente inalterada.
- Módulo de impedância é linear.

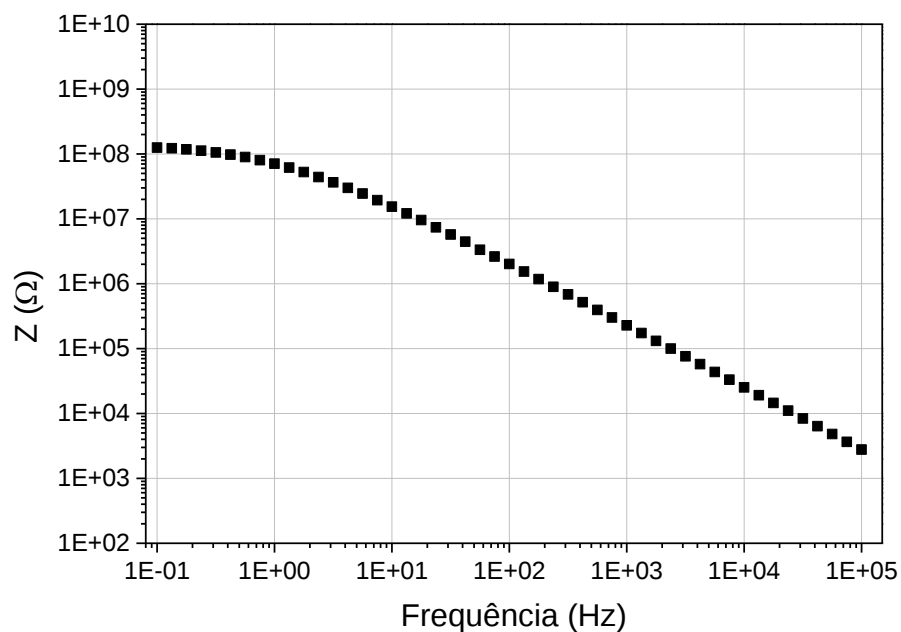
Figura A – Diagrama de Bode para revestimento convencional (alta proteção de barreira) sem falha.



- **Revestimento com Menor Resistência:**

- Variação da impedância real.
- Aparecimento de platô em baixas frequências.

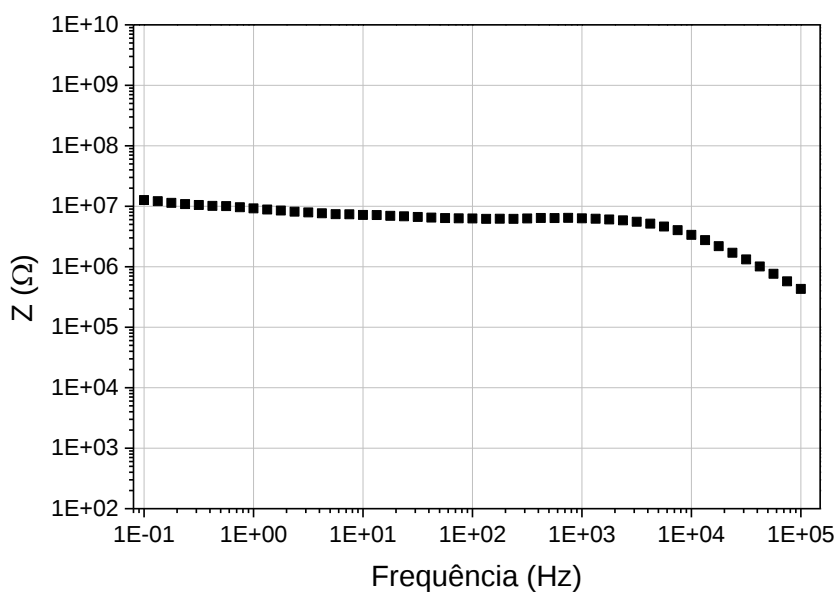
Figura B – Diagrama de Bode para revestimento convencional (alta proteção de barreira) com início de hidratação.



- **Revestimento com Falha:**

- Aumento da impedância real e variação da imaginária.
- Aparecimento de platô em frequências médias.

Figura C – Diagrama de Bode para revestimento convencional (alta proteção de barreira) com início de corrosão.



### C.3 Siglas

Na Tabela A estão apresentadas as siglas e alguns valores típicos de referência encontrados para revestimentos na literatura.

**Tabela A**

|                                                    | <b>Acrônimo</b>                      | <b>Valores típicos</b> |
|----------------------------------------------------|--------------------------------------|------------------------|
| <b>tempo / h</b>                                   | Tempo de imersão                     | -                      |
| <b>DFT / <math>\mu\text{m}</math></b>              | Espessura da camada seca             | -                      |
| <b><math>E_{oc}</math> / V</b>                     | Potencial circuito aberto            | -1 a 0,4               |
| <b><math>Z</math> / <math>\Omega</math></b>        | Impedância                           | > E7 (sem danos)       |
| <b><math>R_u</math> / <math>\Omega</math></b>      | Resistência da solução               | < 100                  |
| <b><math>R_{poro}</math> / <math>\Omega</math></b> | Resistência do poro                  | > E10 (película seca)  |
| <b><math>Y_{rev}</math> / <math>S^*s^a</math></b>  | Elemento de fase do revestimento     | -                      |
| <b><math>a_{rev}</math></b>                        | Fator exponencial do revestimento    | 0 – 1                  |
| <b><math>C_{rev}</math> / F</b>                    | Capacitância do revestimento         | -                      |
| <b><math>R_{pol}</math> / <math>\Omega</math></b>  | Resistência à transferência de carga | > E103 (sem corrosão)  |
| <b><math>Y_{dl}</math> / <math>S^*s^a</math></b>   | Elemento de fase da camada dupla     | -                      |
| <b><math>a_{dl}</math></b>                         | Fator exponencial da camada dupla    | 0 – 1                  |
| <b><math>C_{dl}</math> / F</b>                     | Capacitância da camada dupla         | -                      |
| <b><math>W</math> / <math>S S^{0,5}</math></b>     | Elemento de fase de Warburg          | -                      |

Fonte: AMORIM; WEISS (2023).

**ANEXO D – COMPARAÇÃO DA VELOCIDADE DE SUBIDA DA BOLHA DE AR  
NA AMOSTRA (AM) ENTRE OS PADRÕES “W” E “X”**

| CASOS             | 1º CASO                                                 | 2º CASO                                               | 3º CASO                                                                   | 4º CASO                                        | 5º CASO                                        |
|-------------------|---------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------|------------------------------------------------|
| Comparação visual | $O^W$<br>$O^{AM}$<br>$O^X$<br>Subindo proporcionalmente | $O^W$<br>$O^{AM}$<br>$O^X$<br>Subindo mais perto de W | $O^W$<br>$O^{AM}$<br>$O^X$<br>Subindo mais perto de X, porém mais rápido. | $O^W$ $AM$ $O$<br>$O^X$<br>Subindo junto com W | $O^W$<br>$O^{AM}$ $O^X$<br>Subindo junto com X |
| Resultado         | W X                                                     | W +                                                   | X -                                                                       | W                                              | X                                              |

Fonte: Gonçalves e Monteiro (2022).

## ANEXO E – PARÂMETROS DE ENSAIOS CORROSIVOS

Quadro 1 – Grau de pontos de corrosão.

| <b>Grau</b> | <b>Área oxidada (%)</b> |
|-------------|-------------------------|
| Ri 0        | 0                       |
| Ri 1        | 0,05                    |
| Ri 2        | 0,5                     |
| Ri 3        | 1                       |
| Ri 4        | 8                       |
| Ri 5        | 40 a 50                 |

Fonte: ISO 4628–3.

Quadro 2 – Empolamento (bolhas).

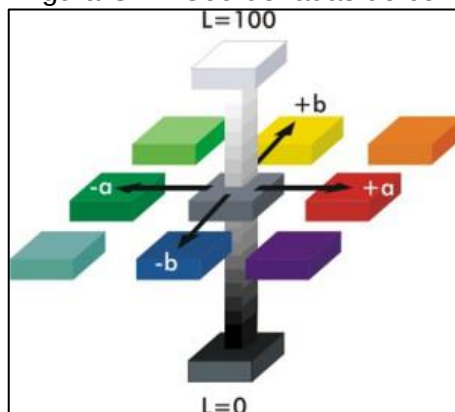
| <b>Grau</b> | <b>Quantidade</b> | <b>Grau</b> | <b>Tamanho</b>                                 |
|-------------|-------------------|-------------|------------------------------------------------|
| 0           | Nenhum            | S0          | Não visível com aumento de 10 x                |
| 1           | Muito pouco       | S1          | Visível somente com aumento de 10 x            |
| 2           | Pouco             | S2          | Levemente visível a olho nu (até 0,2 mm)       |
| 3           | Moderado          | S3          | Claramente visível a olho nu (>0,2 até 0,5 mm) |
| 4           | Considerável      | S4          | 0,5 a 5 mm                                     |
| 5           | Denso             | S5          | Maior que 5 mm                                 |

Fonte: ISO 4628–2.

## ANEXO F – PARÂMETROS DE ENSAIOS DE DEGRADAÇÃO DE COR E BRILHO

A avaliação da cor foi realizada conforme sistema colorimétrico CIE L\*a\*b\*.

Figura G1 – Coordenadas de cor.



Quadro 3 – Definição dos parâmetros de cor.

| Variação da cor | Descrição                                                                                                                       |
|-----------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $\Delta L$      | Variação da Luminância – eixo L: do <b>preto (-)</b> ao <b>branco (+)</b>                                                       |
| $\Delta a$      | Variação da Gama de cor – eixo a: do <b>verde (-)</b> ao <b>vermelho (+)</b>                                                    |
| $\Delta b$      | Variação da Gama de cor – eixo b: <b>azul (-)</b> ao <b>amarelo (+)</b>                                                         |
| $\Delta E$      | Variação total da cor em relação ao padrão: vetor resultante calculado por $[(\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2]^{1/2}$ |

### Termo de Autorização para Publicação de Teses e Dissertações

Na qualidade de titular dos direitos de autor da publicação, autorizo a Universidade da Região de Joinville (UNIVILLE) a disponibilizar em ambiente digital institucional, Biblioteca Digital de Teses e Dissertações (BDTD/IBICT) e/ou outras bases de dados científicas, sem ressarcimento dos direitos autorais, de acordo com a Lei nº 9610/98, o texto integral da obra abaixo citada, para fins de leitura, impressão e/ou download, a título de divulgação da produção científica brasileira, a partir desta data 01/02/2024.

1. Identificação do material bibliográfico: ( ) Tese (X) Dissertação ( ) Trabalho de Conclusão

2. Identificação da Tese ou Dissertação:

Autor: Lucas Schappo Breis

Orientador: Profa. Dra. Andréa Lima dos Santos Schneider

Coorientador: Prof. Dr. André Lourenço Nogueira

Data de Defesa: 20/12/2023

Título: Aplicação de nanopartículas de prata e cobre no desenvolvimento de tinta em pó à base de resina poliéster com propriedades antibacterianas e antifúngicas.

Instituição de Defesa: Universidade da Região de Joinville - Univille

3. Informação de acesso ao documento:

Pode ser liberado para publicação integral (X) Sim ( ) Não

Havendo concordância com a publicação eletrônica, torna-se imprescindível o envio do(s) arquivo(s) em formato digital PDF da tese, dissertação ou relatório técnico.



Assinatura do autor

Joinville, SC - 01/02/2024

Local/Data