



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA PROGRAMA  
DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Daiane Priscila Schmidt

DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITO DE  
REVESTIMENTO EM PÓ À BASE DE POLIÉSTER SATURADO COM ÓXIDO DE  
GRAFITE

FLORIANÓPOLIS

2023

Daiane Priscila Schmidt

DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITO DE  
REVESTIMENTO EM PÓ À BASE DE POLIÉSTER SATURADO COM ÓXIDO DE  
GRAFITE

Dissertação submetida ao Programa de Pós-graduação  
em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade  
Federal de Santa Catarina para a obtenção do título de  
Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais  
Área de concentração: Polímeros  
Orientador: Prof. Dr. Guilherme Mariz de Oliveira Barra

FLORIANÓPOLIS

2023

### Ficha de identificação da obra

Schmidt, Daiane Priscila  
DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITO DE  
REVESTIMENTO EM PÓ À BASE DE POLIÉSTER SATURADO COM  
ÓXIDO DE  
GRAFITE / Daiane Priscila Schmidt ; orientador,  
Guilherme  
Mariz de Oliveira Barra, 2023.  
83 p.  
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa  
Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-  
Graduação em  
Ciência e Engenharia de Materiais, Florianópolis,  
2023.  
Inclui referências.  
1. Ciência e Engenharia de Materiais. 2. Resina  
poliéster com adição de óxido de grafite. I. Barra,  
Guilherme Mariz de Oliveira. II. Universidade Federal  
de  
Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Ciência e  
Engenharia de Materiais. III. Título.

Daiane Priscila Schmidt

DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITO DE  
REVESTIMENTO EM PÓ À BASE DE POLIÉSTER SATURADO COM ÓXIDO DE  
GRAFITE

O presente trabalho em nível de mestrado foi avaliado e aprovado, em 18 de agosto de 2023 pela banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof. Dr. João Batista Rodrigues Neto  
Instituição Universidade Federal de Santa Catarina

Profa. Cláudia Merlini  
Instituição Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Alex da Silva Sirqueira  
Instituição Universidade Estadual do Rio de Janeiro

Certificamos que esta é a versão original e final do trabalho de conclusão que foi julgado adequado para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

---

Coordenação do Programa de Pós-Graduação

---

Prof. Dr. Guilherme Mariz de Oliveira Barra  
Orientador

Florianópolis, 2023

Dedico este trabalho a meus irmãos Emerson, Wagner e Jackson, a meu marido Rafael, ao meu tio Romaldo e tia Ilca, que sempre estiveram presente na minha vida, nos momentos difíceis dando sempre apoio, compreensão e paciência.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a minha família em especial meus irmãos Emerson Ditmar Schmidt, Wagner Fernando Schmidt e Jackson Maciel Schmidt que tanto amo, pelo apoio e ajuda em momentos delicados de toda minha trajetória até aqui. Aos meus Pais (em memória).

Agradeço ao meu amor e melhor amigo Rafael Cristiano Wischral, pelo apoio em todo esse período delicado.

Ao Professor Dr. Guilherme Mariz de Oliveira Barra, pela paciência e atenção, por todo conhecimento compartilhado.

Ao Rogério Antônio Campos pelo apoio e paciência, junto a Coordenação do PGMAT.

Aos amigos e colegas de trabalho do laboratório de desenvolvimento de resinas e eletroisolantes, em especial a Amanda Z, Erik e Priscila por todo apoio nos momentos de dificuldade.

Aos amigos e colegas de trabalho do laboratório de pesquisa e inovação tecnológica, em especial a Amanda K, André e Gustavo pelo apoio na realização dos ensaios e conhecimentos compartilhados.

A WEG Tintas pela oportunidade em especial a Cristiane e ao Thiago por todo apoio e confiança.

As grandes ideias surgem da observação dos pequenos detalhes.

(Augusto Cury, 2014)

## RESUMO

Motivada por questões ambientais e tecnológicas, o desenvolvimento de revestimentos orgânicos livres de solventes tem se tornado foco de inúmeros grupos de pesquisas. As tintas em pó à base de poliéster saturado se inserem nesse contexto, tanto sob o ponto de vista científico, para compreender a relação entre a estrutura, propriedades e processamento desses novos materiais, como tecnológico tendo em vista a produção de revestimentos com baixo teor de Compostos orgânicos voláteis (VOC). As propriedades físico-químicas de revestimentos orgânicos podem ser melhoradas com a incorporação de aditivos funcionais capazes de atender aplicações específicas, como por exemplo, para proteção anticorrosiva em materiais metálicos. Neste contexto, o presente trabalho tem como objetivo desenvolver e caracterizar uma tinta em pó base poliéster contendo diferentes teores de óxido de grafite, utilizando um glicol específico para sua dissolução e posterior sonicação no Ultrassom. A tinta aplicada sobre substrato metálico (aço carbono) e a resina com óxido de grafite foram caracterizadas utilizando análises de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), espectroscopia Raman, termogravimetria (TGA), calorimetria exploratória diferencial (DSC), microscópio eletrônico de varredura (MEV), análise dinâmico mecânica (DMA), névoa salina e impedância eletroquímica. Devido a quantidade de óxido de grafite adicionada ao polímero ser baixa (0,1% e 0,3% em massa), não foi possível evidenciar a presença de óxido de grafite através da análise de (FTIR) e espectroscopia Raman. A micrografia dos compósitos avaliada por microscopia eletrônica de varredura na qual foi possível verificar a distribuição do grafite na matriz polimérica. Observou-se, pela análise dinâmico mecânica (DMA) um incremento significativo de aproximadamente 180% no módulo de armazenamento ( $E''$ ) com a adição de óxido de grafite na matriz do poliéster saturado. O ensaio de névoa salina apresentou resultados satisfatórios quando comparado com o substrato sem adição do óxido de grafite, mostrando redução de 35% na delaminação do material com 0,1% em massa de óxido de grafite. Foi possível evidenciar uma melhora na proteção de barreira no substrato aplicado com 0,1% de óxido de grafite no ensaio de impedância eletroquímica. Os resultados observados nesse trabalho indicam que as tintas de poliéster saturado modificadas com óxido de grafite têm potencial para serem utilizadas como revestimentos para a proteção de metais.

**Palavras-chave:** Tinta em Pó. Óxido de grafite. Resina Poliéster Anticorrosiva.

## ABSTRACT

Motivated by environmental and technological issues, the development of solvent-free organic coatings has become the focus of numerous research groups. Powder coatings based on saturated polyester are part of this context, both from a scientific point of view, to understand the relationship between the structure, properties, and processing of these new materials, and from a technological point of view, with a view to producing coatings with low Volatile organic compounds (VOC) content. The physicochemical properties of organic coatings can be improved with the incorporation of functional additives capable of meeting specific applications, such as, for example, for anticorrosive protection. In this context, the present work aims to develop and characterize a polyester-based powder paint containing different levels of graphite oxide, using a specific glycol for its dissolution and subsequent sonication in Ultrasound. The paint applied on metallic substrate (carbon steel) and the resin with graphite oxide were characterized using Fourier transform infrared analysis (FTIR), Raman spectroscopy, thermogravimetry (TGA), differential scanning calorimetry (DSC), scanning electron microscope (SEM), dynamic mechanical analysis (DMA), salt spray and electrochemical impedance. Due to the low amount of graphite oxide added to the polymer (0.1% and 0.3% by mass), it was not possible to show the presence of graphite oxide through (FTIR) analysis and Raman spectroscopy. The polymer morphology was evaluated through scanning electron microscopy which was possible to evaluate the graphite oxide dispersion in the polymer. The characterization of the mechanical properties was carried out through the mechanical dynamic analysis where a significant increase of approximately 180% in the storage modulus ( $E''$ ) can be observed. The saline mist test showed satisfactory results when compared to the substrate without the addition of graphite oxide, showing a 35% reduction in material delamination with 0.1% graphite oxide by mass. It was possible to demonstrate an improvement in barrier protection in the substrate applied with 0.1% graphite oxide in the electrochemical impedance test. The results observed in this work indicate that saturated polyester paints modified with graphite oxide have the potential to be used as coatings for the protection of metals.

**Keywords:** Powder Coatings. Graphite oxide. Anti-corrosion Polyester Resin

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Corrosão eletroquímica .....	21
Figura 2: Fluxograma produção Tinta em Pó 1-Resina, 2-Pigmentos, 3-Carga, 4-Aditivo/Endurecedor, 5-Pré-misturador, 6-Extrusora, 7-Filtro coletor de pó, 8-Saída da tinta para pesagem, 9-Tinta com granulometria .....	23
Figura 3: Representação do mecanismo de reação da esterificação direta de diácidos com dióis resulta na formação de poliéster e água como um subproduto .....	24
Figura 4: Reação de cura do sistema poliéster/TGIC .....	28
Figura 5: Estrutura do Grafeno (a)Fulereo (0D), (b)nanotubos de carbono de parede única (1D), (c)grafeno (2D), (d)grafite (3D) .....	29
Figura 6: Estrutura do grafite .....	30
Figura 7: Espectro de FTIR para o óxido de grafite (OG) e para o filme de grafeno/óxido de grafeno.....	30
Figura 8: Modelo composto para a atribuição dos espectros de RMN de <sup>13</sup> C de GO. Carbonos 1 e 2, carbono 3 e carbonos 4 e 5 correspondem a COC, C-OH e ligações duplas na estrutura de óxido de grafite. ....	31
Figura 9: Estrutura do óxido de grafite.....	32
Figura 10: Reação do Grafite para obtenção de óxido de grafeno e grafeno reduzido. ....	32
Figura 11: (a) Micrografia do grafite (b)Micrografia do óxido de grafeno.....	34
Figura 12: Fluxograma das principais etapas para a obtenção da resina de poliéster saturado.....	36
Figura 13: (a) Ultrasom utilizado para dispersar a solução de óxido de grafite, (b) solução preparada com propilenoglicol e água. ....	37
Figura 14: (a) Solução de óxido de grafeno com glicol utilizado na síntese (b) Solução após 24h (c) Solução após 48h. ....	38
Figura 15: Fluxograma resumido do processo de síntese da resina poliéster saturado com óxido de grafite.....	39
Figura 16:Aparato experimental utilizado para a reação de polimerização .....	39
Figura 17: (a) Resina poliéster saturado com adição de óxido de grafite (b) Amostra do final do processo de síntese. resina poliéster com óxido de grafite.....	40
Figura 18: Fluxograma composição de Tinta em Pó.....	41
Figura 19: Pintura eletrostática.....	42

Figura 20: Equipamento para ensaio de resistência ao impacto .....	47
Figura 21: (a) Orientação do entalhe (b) Medição da extensão da corrosão e delaminação ao redor do corte .....	48
Figura 22: Circuito equivalente de um revestimento orgânico em um substrato de metal sobreposto em um esquema de um metal pintado superfície. ....	49
Figura 23: Resina poliéster utilizada como padrão, sem adição de óxido de grafite .	52
Figura 24: Espectro do óxido de grafite .....	52
Figura 25: Sobreposição da análise de FTIR das resinas com óxido de grafite PDTP 2330/1 0,1% (cor laranja), PDTP 2330/3 0,3% (cor roxo) e Resina padrão 0,0% (cor verde)	53
Figura 26: Curva Termogravimétrica do óxido de grafite.....	54
Figura 27: Termograma da resina de poliéster saturado e dos compósitos sobrepostos. ....	55
Figura 28: DTG Resina com 0,1% de OG (Rosa), Resina com 0,3% de OG (Azul) e Resina Padrão (Verde).....	55
Figura 29: Comparação dos resultados de Curvas de DSC.....	57
Figura 30: Análise de Raman do óxido de grafite.....	58
Figura 31: Representação das estruturas a base de carbono obtidas por espectroscopia Raman. ....	59
Figura 32: Sobreposição Raman Resina Padrão (cor azul), PDTP 2330/1 (cor vermelha), PDTP 2330/3 (cor Rosa) .....	60
Figura 33: Micrografia amostra óxido de grafite utilizada nesse trabalho. ....	60
Figura 34: Micrografia eletrônica de varredura da amostra (a) Resina Padrão, (b) Resina PDTP 2330/1 e (c)Resina PDTP 2330/3 .....	61
Figura 35: Ensaio de resistência de impacto resina Padrão (a), PDTP 2330/1 (b) e PDTP 2330/3. ....	62
Figura 36: Painéis revestidos com Tinta em Pó (a)utilizado resina Padrão, (b) utilizado resina PDTP 2330/1 e (c) utilizado resina PDTP 2330/3 .....	63
Figura 37: Resina padrão antes da delaminação ao redor do corte .....	63
Figura 38: Resina padrão após delaminação ao redor do corte.....	64
Figura 39: Curvas de módulo de armazenamento - Resina Padrão (sem óxido de grafite – cor verde), PDTP 2330/1 (0,1% - cor vermelha) e PDTP 2330/3 (0,3%-cor azul) .....	65

Figura 40: Curvas de tangente delta (Tg) - Resina Padrão (sem óxido de grafite – cor verde), PDTP 2330/1 (0,1% - cor vermelha) e PDTP 2330/3 (0,3%-cor azul) .....	66
Figura 41: Diagrama de Nyquist para o revestimento contendo 0,1% em massa de óxido de grafite (Visualizar PDTP 2330/1-preto) .....	67
Figura 42: Diagrama de Nyquist (Revestimento Resina Padrão – cor vermelho) (Revestimento PDTP 2330/3 contendo 0,3% de óxido de grafite-cor amarelo) .....	68
Figura 43: Diagrama de Bode t=100h PDTP 2330-1 (cor preta), Resina Padrão (cor vermelha), PDTP 2330-3 (cor amarela).....	68

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Estrutura química de poliácidos que podem ser utilizados na síntese de resinas poliésteres. ....	26
Tabela 2: Estrutura química de poliálcoois que podem ser utilizados na síntese de resinas poliésteres. ....	27
Tabela 3: Principais bandas apresentadas no espectro de FTIR para o óxido de grafite. ....	31
Tabela 4: Principais bandas apresentadas no espectro de FTIR para o filme de grafeno/óxido de grafeno.....	31
Tabela 5: Lista das matérias-primas .....	35
Tabela 6: Quantidades de óxido de grafite utilizadas na formulação do compósito ..	38
Tabela 7: Equipamentos de medida e reagente utilizados para o teste de névoa salina .....	48
Tabela 8: Resultados de ensaios realizados durante a síntese e no final do processo	50
Tabela 9: Resultados de ensaios realiza após a síntese do polímero .....	51
Tabela 10: Resumo dos resultados de TGA .....	56
Tabela 11: Resultado da delaminação .....	64
Tabela 12: Propriedades termodinâmico mecânicas com concentração de 0,1 e 0,3% de óxido de grafite .....	66

## LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

DMF - Dimetilformamida

NMP - N-Metil-Pirrolidona

DSC - Calorimetria Exploratória Diferencial

FTIR - Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

EDS - Espectroscopia de Energia Dispersiva

TGA - Análise Termogravimétrica

EIS – Espectroscopia de Impedância eletroquímica

|Z| - Módulo de impedância

°C – Graus Celsius

mL – Mililitros

mm – Milímetros

$\Delta$  - Delta

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>17</b>
1.1	OBJETIVOS.....	19
1.1.1	Objetivos Específicos .....	19
<b>2.</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>19</b>
2.1	CORROSÃO.....	19
2.2	REVESTIMENTOS ORGÂNICOS.....	22
2.3	AGENTES DE CURA.....	28
2.3.1	Triglicidil Isocianurato (TGIC) .....	28
2.4	MATERIAIS CARBONÁCEOS.....	28
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>35</b>
3.1	MATÉRIA-PRIMA.....	35
3.2	FLUXOGRAMA PROCESSO.....	36
3.3	DISPERSÃO DE ÓXIDO DE GRAFITE .....	37
3.4	SÍNTESE DO POLÍMERO .....	38
3.5	PRODUÇÃO TINTA EM PÓ.....	41
<b>4</b>	<b>CARACTERIZAÇÕES.....</b>	<b>42</b>
4.1	ENSAIOS REALIZADOS NO POLÍMERO COM ADIÇÃO DO ÓXIDO DE GRAFITE .....	43
4.1.1	Índice de acidez .....	43
4.1.2	Viscosidade Gardner.....	43
4.1.3	Determinação da Funcionalidade da resina poliéster .....	43
4.1.4	Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier.....	44
4.1.5	Espectroscopia Raman .....	44
4.1.6	Análise Termogravimétrica (TGA) .....	44
4.1.7	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	45

4.1.8	Microscopia eletrônica de varredura (MEV-EDS).....	45
4.1.9	Análise Mecânica Dinamica (DMA) .....	45
4.2	ENSAIOS REALIZADOS NO SUBSTRATO METÁLICO APLICADO COM TINTA EM PÓ COM ADIÇÃO DO ÓXIDO DE GRAFITE.....	46
4.2.1	Ensaio de resistência ao Impacto .....	46
4.2.2	Névoa Salina ( <i>Salt Spray</i> ).....	47
4.2.3	Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) .....	48
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>50</b>
5.1	RESINA POLIÉSTER SATURADO .....	50
5.1.1	Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier.....	51
5.1.2	Análise Termogravimétrica (TGA) .....	54
5.1.3	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	56
3.1.1	Espectroscopia Raman .....	57
5.1.4	Microscopia Eletrônica de Varredura de alta resolução (MEV-FEG).....	60
5.1.5	Ensaio resistência ao impacto .....	62
5.1.6	Ensaio Névoa Salina .....	62
5.1.7	Análise Dinamo Mecânica (DMA).....	64
5.1.8	Impedância eletroquímica.....	67
<b>6</b>	<b>CONCLUSÃO.....</b>	<b>69</b>
<b>6.1</b>	<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>70</b>
<b>7</b>	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>71</b>
	<b>APÊNDICE A – CURVAS DE DSC .....</b>	<b>75</b>
	<b>APÊNDICE B – ESPECTROS FTIR .....</b>	<b>77</b>
	<b>APÊNDICE C – TERMOGRAMAS.....</b>	<b>78</b>
	<b>APÊNDICE D – ANÁLISE DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA COM ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA (MEV/EDS).....</b>	<b>80</b>
	<b>APÊNDICE E – ENSAIO DE NÉVOA SALINA .....</b>	<b>82</b>

## 1. INTRODUÇÃO

No mercado de tintas industriais existem, revestimentos orgânicos produzidos e aplicados em forma sólida, denominados de tintas em pó, as quais vêm ganhando popularidade e grande aceitação devido, à facilidade de aplicação e por serem um produto livre de solvente, oriundo de tecnologias limpas. Com a implementação de regulamentos mais rigorosos de compostos orgânicos voláteis (VOC), há uma necessidade crescente de composições de revestimento que resultem em um baixo teor de VOC, como revestimento em pó. Portanto, fabricantes e consumidores de tintas estão investigando alternativas para substituir tintas a base de solvente, em revestimentos em pó (David, 2011). Revestimentos em pó de resina de poliéster depositados eletrostaticamente têm sido extensivamente usados para pintura em aplicações industriais. Além disso, os revestimentos protetores são usados para evitar os efeitos deletérios no substrato em condições ambientais variáveis (Luévano-Cabrales et al., 2019).

A utilização de revestimentos de tinta em pó tem finalidade protetora e estética, suas principais aplicações são em janelas, móveis de jardim, utensílios de cozinha, peças automotivas e dispositivos de metal. Dentre as resinas em pó as resinas poliésteres vêm sendo amplamente usadas em diversas aplicações, principalmente pelas suas propriedades mecânicas e proporcionar excelente acabamento. Essas resinas apresentam grupos terminais carboxila, que reagem com agentes de cura apropriados, tais como isocianurato de triglicídila (TGIC), para formar o revestimento em pó (Piazza et al., 2012). As tintas em pó podem ser utilizadas também para proteger e decorar superfícies dos mais diversos tipos como madeira, plásticos, alvenaria, podendo também ser utilizadas na proteção contra a corrosão de materiais metálicos (Spyrou, 2012)

Dentro da tecnologia de revestimentos, há um grande interesse no desenvolvimento de aditivos anticorrosivos eficientes, capazes de substituir os pigmentos anticorrosivos inorgânicos convencionais, geralmente adicionados às tintas, que podem ter efeitos prejudiciais ao meio ambiente e à saúde. Conforme citado por (Armelin et al., 2007) a modificação de uma formulação de tinta com adição de uma baixa concentração de polímero condutor (0,2–0,3%) aumenta significativamente as propriedades protetoras do revestimento. Significativos avanços científicos e tecnológicos na fabricação de revestimentos têm sido relatados na literatura, conforme as seguintes citações (Armelin et al., 2007);(Andreatta et al., 2023); (Cui et al., 2019; Jiang et al., 2019). O principal objetivo dos trabalhos desenvolvidos é alcançar múltiplos meios

de proteção anticorrosiva em um único revestimento visando expandir a vida útil e corrosão do substrato metálico contra meios altamente corrosivos. A relação custo-benefício continua sendo um dos principais interesses do ponto de vista industrial, mas a sustentabilidade deve ser considerada nos tempos atuais (Nazeer & Madkour, 2018).

Dentre estes revestimentos, destaca-se a resina epóxi que é largamente utilizada para proteção anticorrosiva devido seu baixo custo e boa resistência química. Um dos problemas desse tipo de revestimento é sua degradação devido a exposição às intempéries e radiação solar, provocando alterações na estrutura e propriedades físicas, como por exemplo, alteração de cor e redução de propriedades de barreira. (Auepattana-Aumrung et al., 2022). Com o objetivo de melhorar o desempenho de proteção de revestimentos, geralmente são utilizados aditivos incorporados na matriz polimérica, como por exemplo nanopartículas de SiO<sub>2</sub> dispersas em resina epóxi (Auepattana-Aumrung et al., 2022).

Na literatura, são encontrados trabalhos com resultados promissores de revestimentos poliméricos compostos por resina epóxi com baixo teor de óxido de grafeno, Jiang e colaboradores demonstraram em seus estudos que, nanocompósitos de resina epóxi contendo (0,1% em massa de óxido de grafeno) possuem maior resistência à corrosão em comparação com os revestimentos constituídos por resina epóxi devido às excelentes propriedades de barreira (Jiang et al., 2019). A qualidade da dispersão de óxido de grafeno no polímero é o principal conceito para alcançar propriedades de barreira desejáveis e proteção contra corrosão em revestimentos. Pourhashem e colaboradores utilizaram quantidades de óxido de grafeno 0,05, 0,1, 0,3, e 0,5% em massa (Pourhashem et al., 2017). Outro revestimento polimérico avaliado na literatura é a matriz de poliuretano à base de água com objetivo de avaliar o comportamento anticorrosivo com adição de óxido de grafeno. Foi observado que todos os revestimentos apresentaram propriedades anticorrosivas melhoradas, em comparação com o PU puro. (Li et al., 2016).

Apesar dos avanços na área de revestimentos, ainda não há relatos na literatura a respeito do desenvolvimento de tintas em pó de resina de poliéster saturado contendo óxido de grafite e sim óxido de grafeno e grafeno. Com base nesse contexto este trabalho tem como objetivo desenvolver revestimento à base de poliéster carboxilado saturado, contendo óxido de grafite para proteção contra corrosão de aço carbono.

## 2. OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo geral desenvolver e caracterizar compósitos de resina poliéster saturado com diferentes concentrações de óxido de grafite para utilização como revestimentos em pós em superfícies metálicas.

### 3. Objetivos Específicos

- Investigar o efeito da incorporação de diferentes quantidades de óxido de grafite na estrutura e propriedades da resina poliéster;
- Avaliar as propriedades do revestimento para a proteção contra a corrosão de aço carbono;
- Obter um revestimento com delaminação ao redor do corte inferior a 4,5mm.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 CORROSÃO

A corrosão é definida como sendo o ataque eletroquímico destrutivo e, normalmente, tem seu início na superfície do material. O fenômeno da corrosão é comumente associado aos materiais metálicos devido ao impacto econômico significativo resultante da perda efetiva de material e a familiaridade com as consequências da corrosão, como enferrujamento de pontes, carrocerias e eletrodomésticos (CALLISTER, 2007)

Existem três principais motivos para preocupação e estudo da corrosão: segurança, economia e conservação. A falha prematura de pontes ou estruturas devido à corrosão pode resultar em ferimentos em humanos. A corrosão de estradas e pontes por produtos químicos, como a corrosão atmosférica de cercas de aço; a corrosão atmosférica de várias estruturas como edifícios, pontes, torres, automóveis e navios, e inúmeras outras aplicações expostas ao ambiente atmosférico (CALLISTER, 2007).

Estima-se que o custo da proteção contra a corrosão é aproximadamente 50% do custo total de todas as proteções contra corrosão (Schweitzer P, 2010). Para materiais metálicos, o processo de corrosão é normalmente um processo eletroquímico, isto é, uma reação química em que existe uma transferência de elétrons de um componente químico para outro. Os átomos metálicos, perdem ou cedem elétrons (Gentil, 2011).

Os metais mais comumente usados são instáveis na atmosfera. Os metais, com exceção de ouro e platina, são produzidos reduzindo os minérios artificialmente e, portanto, tendem a retornar ao seu estado original ou a compostos metálicos semelhantes quando expostos a atmosfera. Portanto a corrosão, é um processo de retorno de um metal ao estado termodinâmico mais estável. Para a maioria dos materiais, isso significa que formação dos óxidos ou sulfetos dos quais eles originalmente começaram quando foram retirados da terra antes de serem refinados em materiais de engenharia úteis (Schweitzer P, 2010)

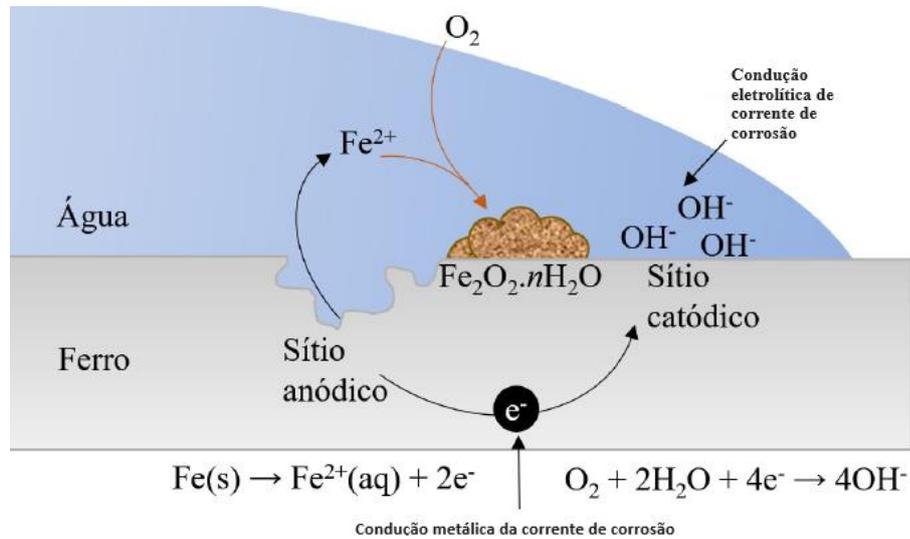
A difusão de agentes corrosivos, como  $H_2O$ ,  $O_2$  e íons agressivos como  $SO_4$  e  $Cl$  na interface metal / revestimento podem levar à formação de bolhas, reduzindo a estabilidade de adesão, aumentando a velocidade das reações catódicas e, conseqüentemente, a degradação do revestimento e do substrato (Piazza et al., 2012).

Uma das principais causas da corrosão é a diminuição da energia livre de Gibbs do sistema. Como resultado, o metal tem uma forte afinidade para voltar a sua origem, formando-se à sua forma de óxido que possui menor energia. Os revestimentos utilizados para inibição de corrosão devem oferecer uma proteção física eficaz, impedindo o acesso de materiais à superfície do metal (Nazeer & Madkour, 2018).

A corrosão ocorre na presença de um eletrólito, isto é, um meio condutor iônico líquido que permite a transferência de íons entre as áreas anódicas e catódicas. A água, sendo o solvente mais abundante na Terra, constitui a grande maioria dos eletrólitos que atuam nos processos corrosivos (SKOOG et al., 2005).

O revestimento comumente utilizado para proteger contra a corrosão é o “Primer” este é aplicado sobre o metal, o qual possui proteção de barreira desejada, de maneira geral o composto mais utilizado inclui metais pesados como o cromo e devido a questão ambiental e da área de saúde, o cromo sendo um material classificado como substância carcinogênica e de efeitos deletérios à saúde humana, existe o desejo de eliminar metais pesados de uma maneira geral (Ferraz Almada & Paulo, 2007). A Figura 1 apresenta a corrosão sobre o substrato metálico.

Figura 1: Corrosão eletroquímica



Fonte: (Nazeer & Madkour, 2018)

A corrosão acontece quando a superfície é exposta do metal/liga é totalmente oxidada em um ambiente com um eletrólito líquido, gasoso ou híbrido (organismos biológicos, sólido, água, etc.)

Não existe uma classificação única dos tipos de corrosão, mas a seguinte classificação é apresentada a seguir.

- **Corrosão Atmosférica** ocorre em tanques de aço, recipientes de aço, peças de Zn, placas de Al, etc.
- **Corrosão galvânica** entre metais/ligas diferentes ou fases microestruturais (aços perlíticos, ligas de cobre, ligas de chumbo).
- **Corrosão de alta temperatura** em aços cementados que forma uma incrustação porosa de várias fases de óxido de ferro.
- **Corrosão de Metal Líquido** em aço inoxidável exposto a um ambiente de cloreto de sódio (NaCl).
- **Corrosão por Sal Fundido** em aços inoxidáveis devido a fluoretos fundidos (LiF, BeF<sub>2</sub>, etc.).
- **Corrosão Biológica** em aço, Cu - ligas, Zn - ligas na água do mar. Corrosão por corrente parasita em um oleoduto perto de uma ferrovia (Perez, 2004).

A prevenção da corrosão pode ser resolvida selecionando um material adequado com uma microestrutura uniforme, obtendo um revestimento ou tinta que possua inibidor(es) para retardar ou suprimir a corrosão. Estes inibidores são classificados como venenos de evolução de hidrogênio do tipo adsorção, necrófagos, oxidantes e fase de vapor e por fim, proteção catódica, que é um processo eletroquímico para suprimir a corrosão em grandes estruturas de aço (Perez, 2004).

As formas mais comuns de corrosão são as atmosféricas e as galvânicas. Normalmente, um revestimento é aplicado em uma estrutura para prevenir ou suprimir a oxidação, pois é um método econômico. No entanto, a maioria dos revestimentos são polímeros sintéticos que oxidam em vários ambientes, levando à corrosão induzida por fragmentação (Perez, 2004).

Técnicas eletroquímicas têm sido utilizadas para estudar o efeito da adição de grafeno e materiais relacionados ao grafeno nas propriedades anticorrosivas. No entanto, não é possível prever o desempenho real dos revestimentos em ambientes corrosivos a partir de resultados eletroquímicos, uma vez que o significado físico dos resultados eletroquímicos é difícil de interpretar. Desta forma, neste estudo, o comportamento de corrosão de revestimentos poliéster com óxido de grafite foi investigado pelo teste de exposição em que substratos de aço revestidos foram imersos em uma solução aquosa de 3,5% em peso de NaCl (Kopsidas et al., 2021).

## 2.2 REVESTIMENTOS ORGÂNICOS

Existem vários tipos de revestimentos termofixos em pó, resina epóxi, poliéster e resina acrílica. A composição do revestimento em pó termofixo consiste em uma resina termofixa, agente de cura, corante, cargas e aditivos (Kung & Yang, 2020).

Uma tinta em pó é constituída basicamente pelos seguintes componentes:

- Resina;
- Pigmentos;
- Carga;
- Aditivo/Endurecedor

Os reagentes são primeiramente misturados de acordo com uma proporção específica, seguido por extrusão a quente e outros processos de preparação. O revestimento é então aplicado por spray eletrostático (Kung & Yang, 2020).

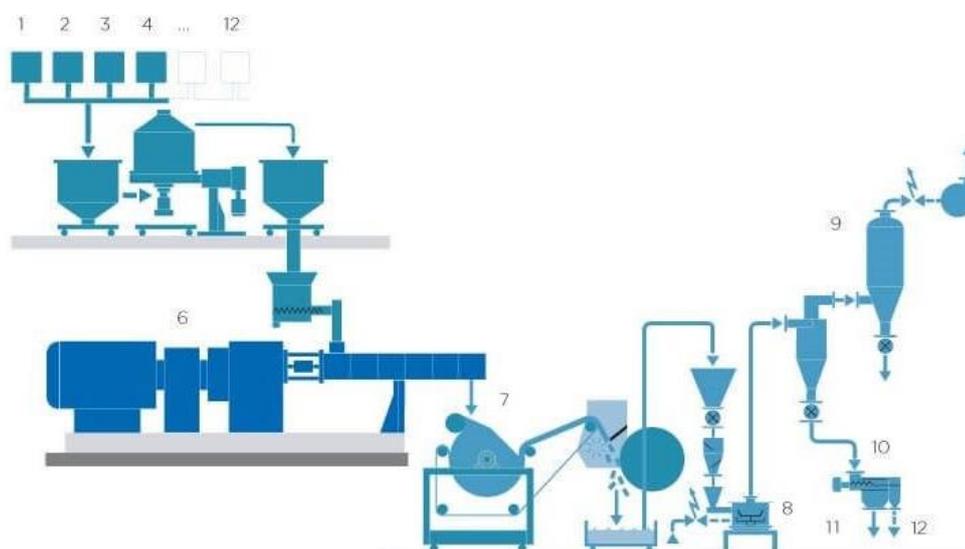
A cura de revestimentos em pó permite a formação de uma rede tridimensional. Desta forma, os ligantes de baixa massa molar são transformados durante a formação do filme e induzem a formação de ligações cruzadas no polímero contribuindo para alterações das propriedades físico-químicas e mecânicas (Kung & Yang, 2020).

As massas dos componentes são medidas separadamente e posteriormente misturadas em pré-misturador. A pré-mistura resultante é então dosada uniformemente na extrusora. Ao entrar no moinho, o material que sai da extrusora deve ser resfriado e granulado.

A última etapa do processo de produção inclui a classificação de partículas com recirculação do produto superdimensionado de volta ao moinho (Spyrou, 2012).

A Figura 2 apresenta esquematicamente o projeto de uma planta moderna para produção contínua.

Figura 2: Fluxograma produção Tinta em Pó 1-Resina, 2-Pigmentos, 3-Carga, 4- Aditivo/Endurecedor, 5-Pré-misturador, 6-Extrusora, 7-Filtro coletor de pó, 8-Saída da tinta para pesagem, 9-Tinta com granulometria



Fonte: <https://www.coperion.com/en/industries/chemicals/powder-coating>.

Data: 26/03/2023

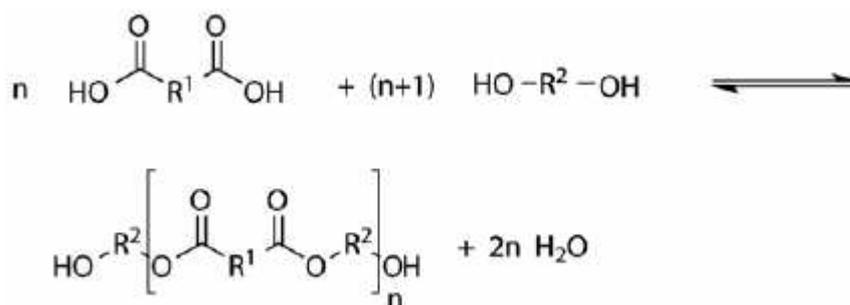
### 2.2.1 Resina Poliéster

Um poliéster é obtido pela reação entre um ácido ou um derivado de ácido e um álcool. Essa reação é chamada de esterificação. Para obter um poliéster, é necessário usar componentes

iniciais bifuncionais, sendo que a combinação de um ácido bifuncional com um álcool bifuncional induzirá a formação de um poliéster linear. Quando um dos componentes é multifuncional, obterá um poliéster ramificado (David, 2011). Revestimentos em pó à base de poliésteres são preparados a partir de polímeros de alto peso molecular produzidos por policondensação (Spyrou, 2012).

Poliésteres de alta massa molar pode ser produzida a partir da reação de esterificação direta de diácidos com dióis resulta na formação de poliéster e água como um subproduto conforme ilustrado na Figura 3 (Spyrou, 2012).

Figura 3: Representação do mecanismo de reação da esterificação direta de diácidos com dióis resulta na formação de poliéster e água como um subproduto



Fonte: (Spyrou, 2012)

As resinas poliésteres utilizadas na obtenção da tinta em pó são do tipo poliéster saturado, obtidas pela poliesterificação de poliácidos com poliálcoois, em que os diácidos e os glicóis são os mais comuns. Dependendo do componente que está em excesso, o poliéster pode ser terminado com o grupo carboxila ou hidroxila (Spyrou, 2012).

A escolha dos componentes de partida pode determinar as propriedades do poliéster obtido. Exemplos de propriedades que são afetadas pela escolha dos componentes iniciais incluem propriedades mecânicas (como resistência ao impacto), flexibilidade, resistência química, resistência à névoa salina e temperatura de transição vítrea. Outro parâmetro importante na reação de esterificação é a proporção do ácido ou derivado do ácido para o álcool. Esta reação determina, entre outras coisas, as características do poliéster para que seja funcional em ácido ou hidroxila, o número de ácido, peso molecular e funcionalidade do poliéster (David, 2011).

Exemplos de ácidos aromáticos difuncionais para uso neste trabalho incluem ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido adípico e anidridos como anidrido trimelítico e anidrido

ftálico e combinações deles. É preferível ter um tipo de grupos funcionais no componente multifuncional, portanto, tendo grupos funcionais carboxila ou hidroxila. Exemplos de Ácidos aromáticos multifuncionais adequados incluem ácido trimelítico, ácido piromelítico, seus anidridos e combinações deles. O poliéster utilizado na formulação é amorfo, sendo caracterizado por ser transparente a luz visível (David, 2011).

### 2.2.2 Monômeros

A escolha de monômeros usados em resina poliéster tem um efeito significativo na aparência, propriedades físicas e estabilidade de armazenamento (Eastman Chemical Company, 2009). Existe uma variedade significativa de poliácidos e poliálcoois disponíveis para a síntese de poliésteres carboxifuncionais com potencial para aplicação em tinta em pó. Esta variedade permite a obtenção de resinas poliésteres carboxifuncionais com propriedades e características adequadas para a fabricação de tinta em pó (Spyrou, 2012).

Para obtenção do polímero é necessário que o monômero seja capaz de ligar para formar a cadeia polimérica. Cada monômero deve-se combinar com outros dois monômeros, no mínimo, para que a reação de polimerização ocorra. (Jr. Canevarolo V. Sebastião, 2006).

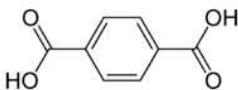
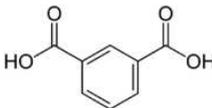
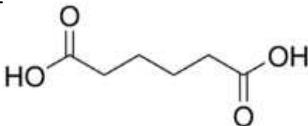
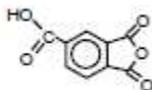
### 2.2.3 Poliacido

Alguns poliácidos são utilizados na síntese de resinas poliésteres cujas características estão descritas a seguir:

- **ÁCIDO ISOFTÁLICO (IPA)** - É um isômero do ácido ftálico e, diferentemente deste, não forma o anidrido correspondente. Necessita de altas temperaturas para esterificar cerca de 210°C. As ligações ésteres são fortes e, devido a isso, apresentam maior resistência à hidrólise o que contribui grandemente para a resistência da resina às intempéries (De Camargo, 2002). IPA é mais solúvel e, portanto, mais reativo que o TPA em glicóis fundidos e em resinas. Por esta razão, muitas vezes é o monômero de escolha para converter resinas hidroxilada em resinas carboxílicas durante o segundo estágio da síntese da resina. (Eastman Chemical Company, 2009).

- **ÁCIDO TEREFTÁLICO (TPA)** - O ácido tereftálico, isômero dos ácidos ftálico e isoftálico, confere ao poliéster excelentes características de flexibilidade e resistência a hidrólise. O seu alto ponto de fusão e baixa reatividade é uma desvantagem, pois dificulta a esterificação (De Camargo, 2002).
- **ÁCIDO ADÍPICO (AA)** – Por ser um ácido alifático linear confere flexibilidade ao poliéster devido à introdução de segmentos lineares flexíveis na estrutura desse. Utilizado em algumas sínteses de poliésteres para tinta em pó (De Camargo, 2002).
- **ANIDRIDO TRIMELÍTICO (TMA)** - É trifuncional e, portanto, conduz à formação de ramificações no poliéster, sendo adicionado em pequenas quantidades na síntese do mesmo. Confere excelente resistência à água, estabilidade à luz e ao calor (De Camargo, 2002). Tabela 1, apresenta a fórmula estrutural dos poliácidos que podem ser utilizados na síntese de resinas poliésteres.

Tabela 1: Estrutura química de poliácidos que podem ser utilizados na síntese de resinas poliésteres.

<b>Matéria-prima</b>	<b>Fórmula Estrutural</b>
Ácido Tereftálico (ácido 1,4-benzoldicarboxílico)	
Ácido Isoftálico (ácido benzeno-1,3-dicarboxílico)	
Ácido Adípico (ácido 1,6 hexanodóico)	
Anidrido Trimelítico	

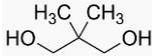
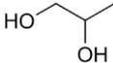
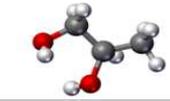
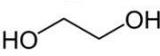
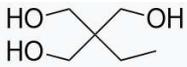
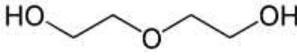
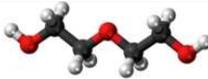
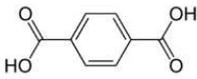
Fonte: Elaborada pela autora (2022)

## 2.2.4 Poliálcoois

Existe diversos poliálcoois no mercado podendo ser utilizados em sínteses de resinas poliésteres. Os poliálcoois mais utilizados são o etilenoglicol (EG), neopentilglicol (NPG), propilenoglicol e dietilenoglicol. É importante que haja ausência total destes glicóis livres no poliéster sintetizado, uma vez que poderiam afetar a resistência do revestimento à água. Assim como os poliácidos, o tipo de estrutura do poliálcool tem influência na flexibilidade/rigidez da cadeia polimérica e propriedades do filme formado(De Camargo, 2002).

Na Tabela 2, são apresentadas as fórmulas estruturais dos poliálcoois que podem ser utilizados na síntese de resinas poliésteres.

Tabela 2: Estrutura química de poliálcoois que podem ser utilizados na síntese de resinas poliésteres.

<b>Matéria-prima</b>	<b>Fórmula Estrutural</b>	<b>Fórmula Estrutural 3D</b>
Neopentilglicol (2,2-dimetil-1,3-propanodiol)		
Propilenoglicol (1,2-propanodiol)		
Etilenoglicol (1,2-etanodiol)		
Trimetilol propano (2,2-(dimetanol)butanol)		
Dietilenoglicol (β,β'-dihidroxi-dietil-éter)		
Ciclohexanodimetanol (1,4-(dietanol)ciclohexano)		

Fonte: Elaborada pela autora (2022)

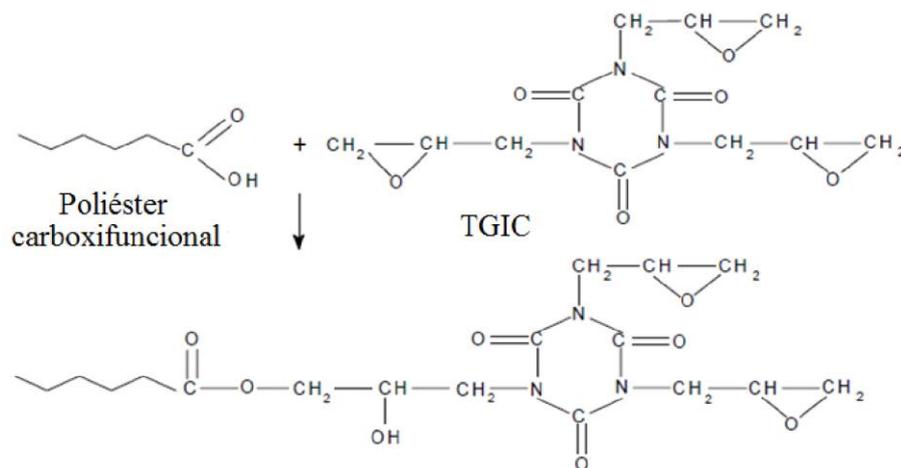
## 2.3 AGENTES DE CURA

Os agentes de cura mais utilizados para resinas poliésteres hidroxifuncionais são isocianatos bloqueados e para carboxifuncionais são poliepóxidos sólidos como o TGIC e as  $\beta$ -hidroxialquilamidas (HAA) (De Camargo, 2002).

### 2.3.1 Triglicidil Isocianurato (TGIC)

Isocianurato de triglicidila é um dos mais importantes agentes de cura para o grupo funcional carboxila, especificamente para poliésteres terminados em carboxilas. Na Europa, o mais popular utilizado para cura de revestimentos em pó de poliéster para uso externo, substituído pelos sistemas HAA ( $\beta$ -hidroxialquilamidas). A estrutura química do TGIC está ilustrada abaixo na Figura 4, com poliéster carboxifuncional gerando o revestimento em pó (Tinta em pó) (Piazza et al., 2012).

Figura 4: Reação de cura do sistema poliéster/TGIC



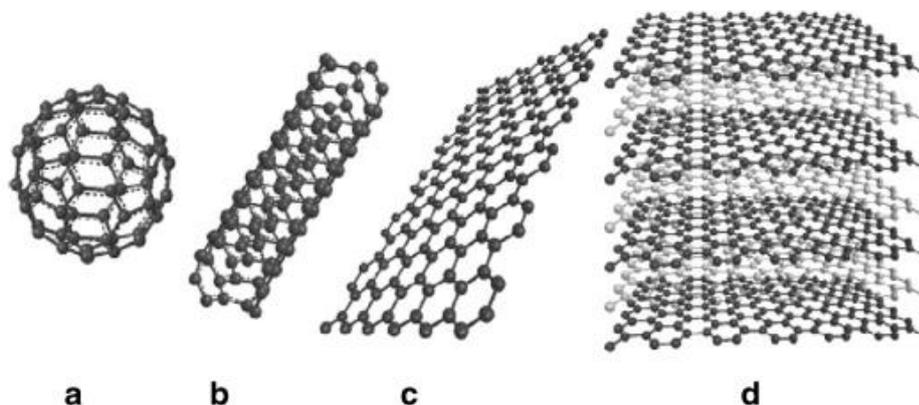
Fonte: (Piazza et al., 2012)

## 2.4 MATERIAIS CARBONÁCEOS

A síntese de novos materiais como nanocompósitos poliméricos é fundamental para geração de novos materiais com alto desempenho. O grafeno, constituído por uma monocamada plana de átomos de carbono organizados em sua rede bidimensional (2D), foi descoberto pela primeira vez em 2004 por Novoselov (Geim & Novoselov, 2007). Este material apresenta

excelentes propriedades eletrônicas, mecânicas e térmicas (Alam et al., 2017) que viabilizam o seu uso em uma ampla gama de aplicações, incluindo revestimentos anticorrosão (Nine et al., 2018). Além disso, apresenta uma vantagem de ser obtido através da oxidação do grafite, este possui baixo custo e é abundante na natureza (Gascho et al., 2014). A Figura 5 apresenta a estrutura do Fulereno (0D), nanotubos de carbono de parede única (1D), grafeno (2D) e grafite (3D) (Zhou et al., 2014).

Figura 5: Estrutura do Grafeno (a)Fulereno (0D), (b)nanotubos de carbono de parede única (1D), (c)grafeno (2D), (d)grafite (3D)



Fonte: (Zhou et al., 2014)

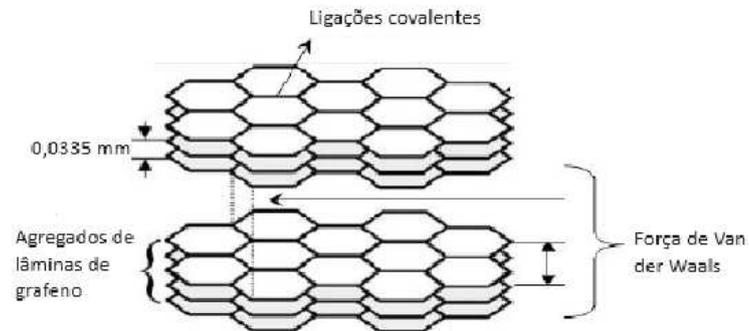
Como condutor de eletricidade, o óxido de grafeno, é similar ao cobre, como condutor de calor, supera todos os outros materiais conhecidos. É mais resistente e mais duro que o diamante, mas pode ser esticado 25% de seu comprimento (Pavoski, 2014).

As rotas de produção de grafeno incluem os processos de *bottom-up* e *topdown*. Os processos *bottom-up* estão relacionados com a síntese do material, o processo *topdown* estão relacionados com a fragmentação do material até alcançar a escala desejada (Pavoski, 2014).

O grafite (empilhamento de grafenos) é encontrado na natureza na forma de grafite natural ou em pó de vários tamanhos de partícula. É um mineral composto por diversas camadas de átomos de carbono com hibridação  $sp^2$ . Em cada camada, chamada de grafeno, formasse um arranjo planar de hexágonos fundidos. Os átomos se ligam covalentemente ao longo de um palmo e por forças de Van de Waals de plano para plano (Pavoski, 2014). Na Figura 6, observa-se a estrutura do grafite que consiste no empilhamento dos planos.

Sua estrutura apresenta ótima condutividade elétrica e térmica, e resistência a altas temperaturas (Pavoski, 2014).

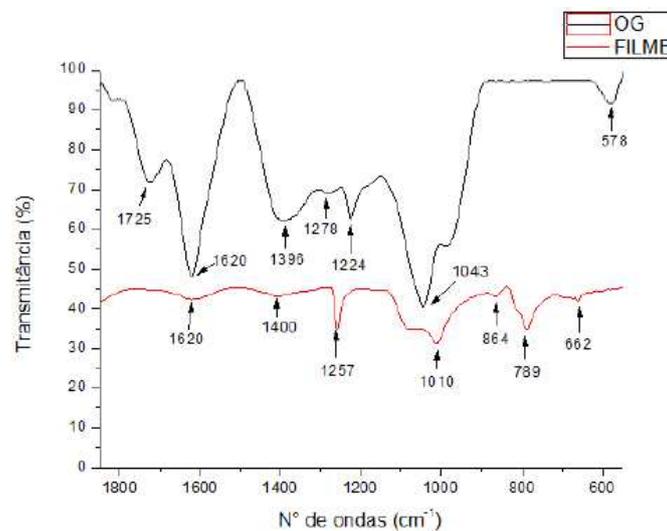
Figura 6: Estrutura do grafite



Fonte: (Pavoski, 2014)

A Figura 7 mostra espectros no Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) referentes ao óxido de grafite (OG) utilizado para a preparação do filme de grafeno/óxido de grafeno (Gascho et al., 2014).

Figura 7: Espectro de FTIR para o óxido de grafite (OG) e para o filme de grafeno/óxido de grafeno.



Fonte: (Gascho et al., 2014)

Tabela 3: Principais bandas apresentadas no espectro de FTIR para o óxido de grafite.

Bandas (cm <sup>-1</sup> )	Atribuições
1725	Deformação axial da ligação C=O (carbonila e cetona)
1620	Deformação axial da ligação C=C de anel aromático
1396	Deformação angular da ligação C–O–H
1278 e 1224	Deformação axial assimétrica da ligação C–O–C
1043	Deformação axial simétrica da ligação C–O–C

Fonte: (Gascho et al., 2014)

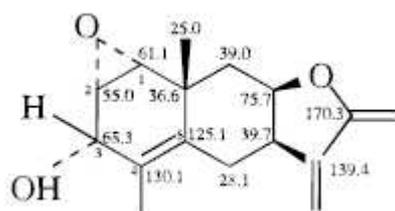
Tabela 4: Principais bandas apresentadas no espectro de FTIR para o filme de grafeno/óxido de grafeno.

Bandas (cm <sup>-1</sup> )	Atribuições
1620	Deformação axial da ligação C=C de anel aromático
1400	Deformação angular da ligação C–O–H
1257	Deformação axial assimétrica da ligação C–O–C
1010	Deformação axial normal de C–O de alcoóis
864 e 789	Deformação angular de C–H fora do plano do anel
662	Deformação C–H de alceno

Fonte: (Gascho et al., 2014)

O óxido de grafite (GO) foi preparado pela primeira vez na década de 1850 pela oxidação de grafite com KClO<sub>3</sub>/HNO<sub>3</sub> (Lerf et al., 1998). Figura 8 apresenta estrutura do óxido de grafite.

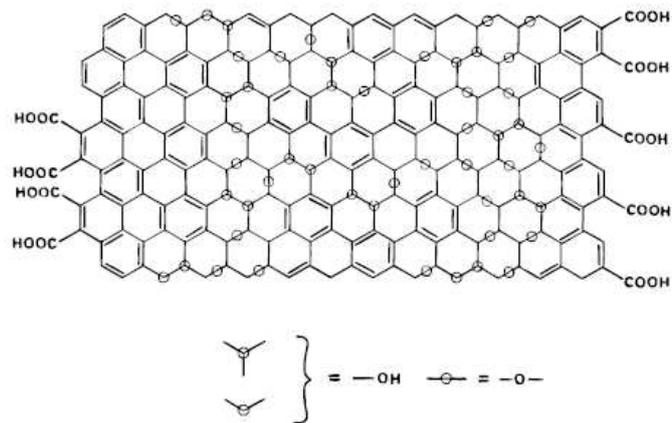
Figura 8: Modelo composto para a atribuição dos espectros de RMN de <sup>13</sup>C de GO. Carbonos 1 e 2, carbono 3 e carbonos 4 e 5 correspondem a COC, C-OH e ligações duplas na estrutura de óxido de grafite.



Fonte: (Lerf et al., 1998)

A estrutura do óxido de grafite consiste em dois tipos de regiões: regiões aromáticas com anéis de benzeno não oxidados e regiões contendo anéis alifáticos (Lerf et al., 1998). Figura 9 apresenta a estrutura do óxido de grafite.

Figura 9: Estrutura do óxido de grafite

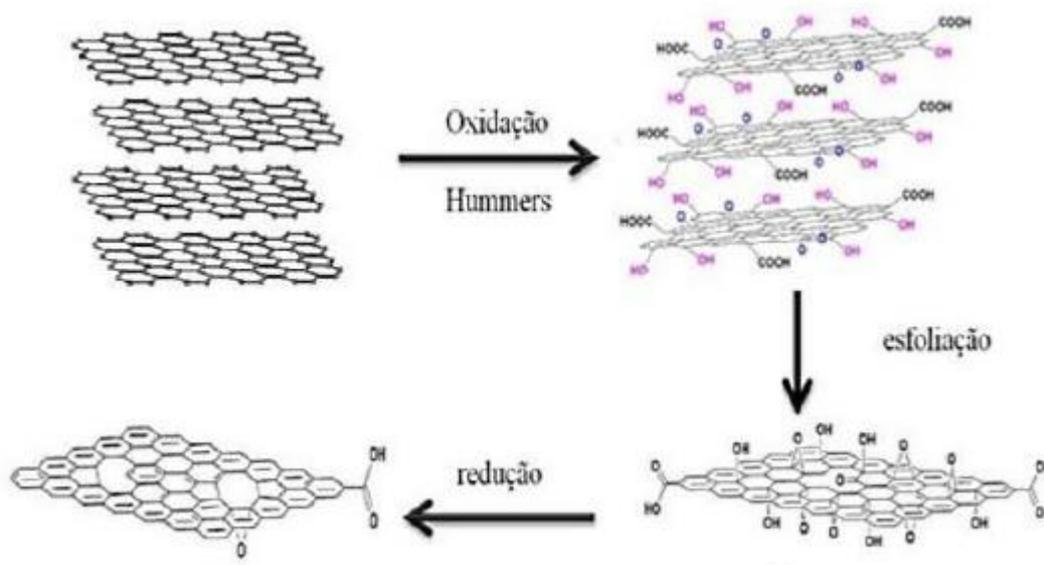


Fonte: (Lerf et al., 1998)

Em 1859, Benjamin Brody descobriu o método de sintetizar o óxido de grafeno e óxido de grafite. O método consistia em esfoliar o grafite cristalino natural este originava o óxido de grafeno de camada única. Infelizmente naquela época nada se sabia sobre o grafeno. Só depois de um século e meio depois “A ascensão do grafeno” (Geim & Novoselov, 2007), a velha invenção foi lembrada como uma maneira eficiente e barata de fazer o um material novo e promissor (Dideikin & Vul’, 2019).

Há três métodos para obtenção de grafeno e óxido de grafeno. Um deles é conhecido como microesfoliação mecânica, que consiste no uso de fitas adesivas para retirada de camadas do grafite. Outro é através da deposição química a vapor, em temperaturas elevadas, sobre substratos metálicos. Por último, e o mais utilizado, a microesfoliação química (Oliveira et al., 2018). O óxido de grafeno é um derivado do grafeno, este apresenta estrutura semelhante ao grafite, mas possui grupos funcionais contendo oxigênio, como carbonilas, hidroxilas e grupos epóxi (Oliveira et al., 2018). Figura 10 apresenta a reação do grafite para obtenção de óxido de grafeno e grafeno reduzido.

Figura 10: Reação do Grafite para obtenção de óxido de grafeno e grafeno reduzido.



Fonte: (Oliveira et al., 2018)

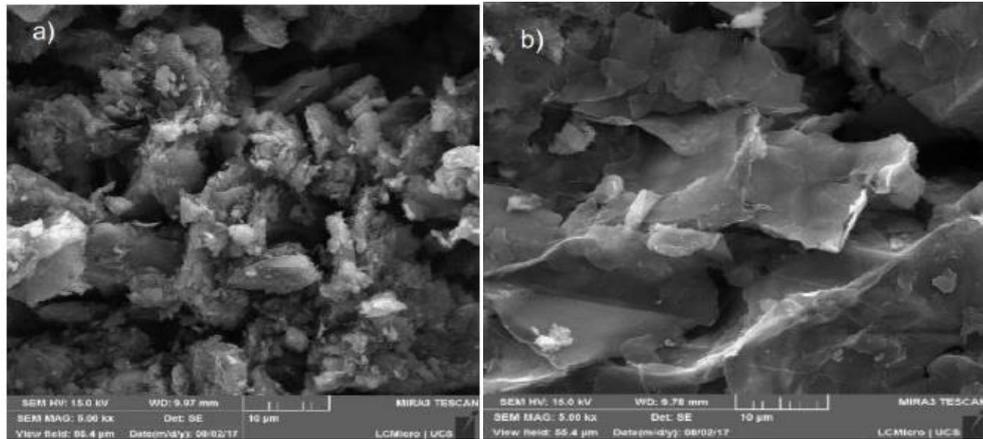
Embora óxido de grafeno como o grafeno seja carbono bidimensional, suas propriedades são extremamente distantes das do grafeno. O óxido de grafeno não absorve luz visível, têm condutância elétrica muito baixa em comparação com a do grafeno e demonstra significativamente maior atividade química (Dideikin & Vul', 2019).

O grafeno, devido à sua estrutura bidimensional, grande área superficial e alta impermeabilidade, é considerado um excelente potencial de enchimento para o desenvolvimento de revestimentos anticorrosivos, criando uma barreira natural para a difusão de eletrólitos (Kopsidas et al., 2021). Este tem sido considerado um material altamente promissor para o desenvolvimento de revestimentos de barreira anticorrosão devido à sua grande superfície área de 2.630 m<sup>2</sup> / g, estrutura 2D única, alta impermeabilidade e natureza inerte à oxidação (Kopsidas et al., 2021). O número de folhas/camadas do óxido de grafite utilizado neste trabalho é entre 10 à 30 e sua a dimensão lateral é < 2mm.

Os nanocompósitos poliméricos têm ampla aplicação em diversos setores industriais e têm sido extensivamente estudados nas últimas décadas. O óxido de grafite (GO) é um sólido lamelar com regiões aromáticas não oxidadas e regiões alifáticas contendo grupos fenólicos, carboxila e epóxido induzidos por oxidação. O óxido de grafite atraiu muita atenção de pesquisa como um compósito com polímeros pois sua incorporação em polímeros melhorou muito as propriedades elétricas e mecânicas dos polímeros (Wang & Dou, 2012).

A Figura 11 apresenta a micrografia do óxido de grafeno e grafite.

Figura 11: (a) Micrografia do grafite (b) Micrografia do óxido de grafeno



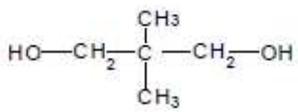
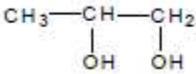
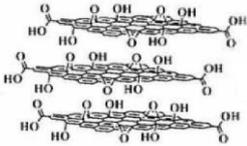
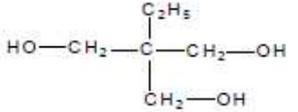
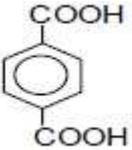
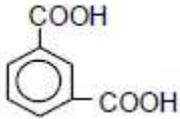
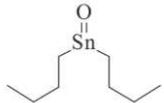
Fonte: (Oliveira et al., 2018)

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 MATÉRIA-PRIMA

A lista das matérias-primas utilizadas na síntese do polímero está descrita na Tabela 5. As informações de fornecedores não podem ser citadas devido ao sigilo da empresa.

Tabela 5: Lista das matérias-primas

Matéria-prima	Fórmula Estrutural
Neopentilglicol	
Propilenoglicol	
Óxido de grafite	
Trimetilolpropano	
Ácido tereftálico	
Ácido isoftálico	
Catalisador a base de estanho	

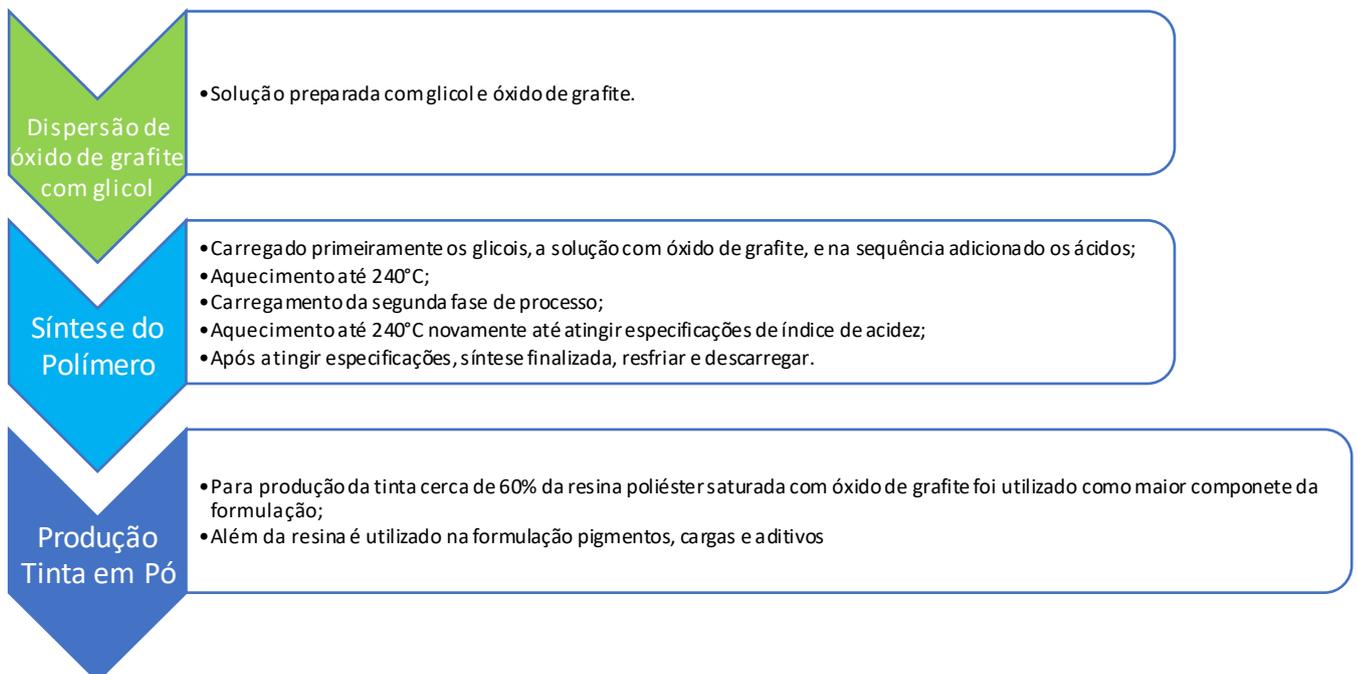
Fonte: Elaborada pela autora (2022)

### 3.2 FLUXOGRAMA PROCESSO

O processo obtenção do revestimento à base de resina de poliéster saturado e óxido de grafite iniciou-se com a preparação da dispersão de óxido de grafite, utilizando como matéria-prima o glicol e óxido de grafite, conforme ilustrado no esquema da Figura 12. Posteriormente produziu-se a resina poliéster saturado, adicionando a solução na primeira fase de processo com o carregamento dos glicóis. A síntese da resina foi realizada em duas etapas de processo, sendo a primeira etapa denominada como obtenção do pré-polímero, que será funcionalizado com ácido. Na segunda etapa, o pré-polímero é aquecido até 240°C até atingir especificações de índice de acidez estabelecidas pela empresa.

Após realizar a síntese, a resina poliéster foi descarregada em bandeja de aço inox e quebrada manualmente para sua utilização na tinta em pó. Para formulações de tinta em pó se faz necessário a adição de cerca de 60% de resina entre as outras matérias-primas como cargas, pigmentos e agente de cura.

Figura 12: Fluxograma das principais etapas para a obtenção da resina de poliéster saturado.



Fonte: Elaborada pela autora (2022)

As metodologias empregadas para a preparação da dispersão de óxido de grafite, síntese *in situ* da resina na presença da dispersão de óxido de grafite e produção da tinta em pó estão descritas em detalhes nos próximos itens.

### 3.3 DISPERSÃO DE ÓXIDO DE GRAFITE

A dispersão do óxido grafite foi preparada conforme procedimento desenvolvido por (Dideikin & Vul', 2019). Neste trabalho de dissertação, foi utilizada uma mistura de propilenoglicol e água com a finalidade de garantir a dispersão e distribuição do óxido de grafite durante a polimerização da resina de poliéster. A Figura 13 (a e b) apresentam o equipamento utilizado para dispersar de óxido de grafite em mistura de solventes propilenoglicol/água e a dispersão obtida, respectivamente.

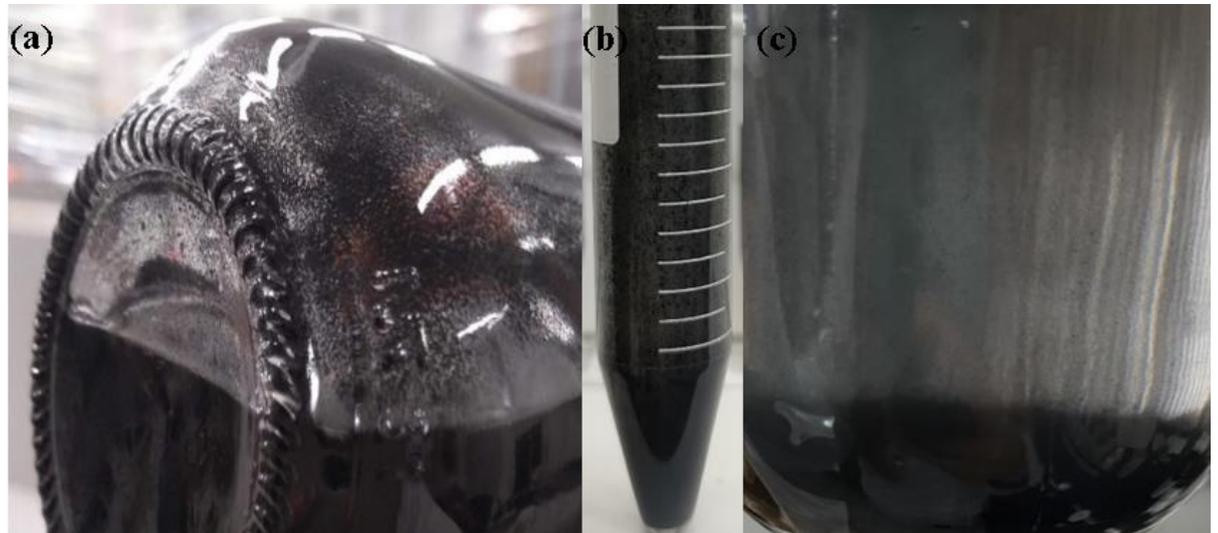
Figura 13: (a) Ultrassom utilizado para dispersar a solução de óxido de grafite, (b) solução preparada com propilenoglicol e água.



Fonte: Elaborada pela autora (2023).

A Figura 14 (a, b e c) apresenta a amostra obtida após a dispersão, figura a logo após a dispersão, figura b após 24h e figura c após 48h.

Figura 14: (a) Solução de óxido de grafeno com glicol utilizado na síntese (b) Solução após 24h (c) Solução após 48h.



Fonte: Elaborada pela autora (2023).

Com base nos trabalhos reportados na literatura (Li et al., 2016) (Pourhashem et al., 2017), e em consenso com o objetivo da empresa, decidiu-se utilizar concentrações de 0,10 e 0,30% em massa de óxido de grafite para serem incorporadas no poliéster saturado, conforme apresentado na Tabela 6.

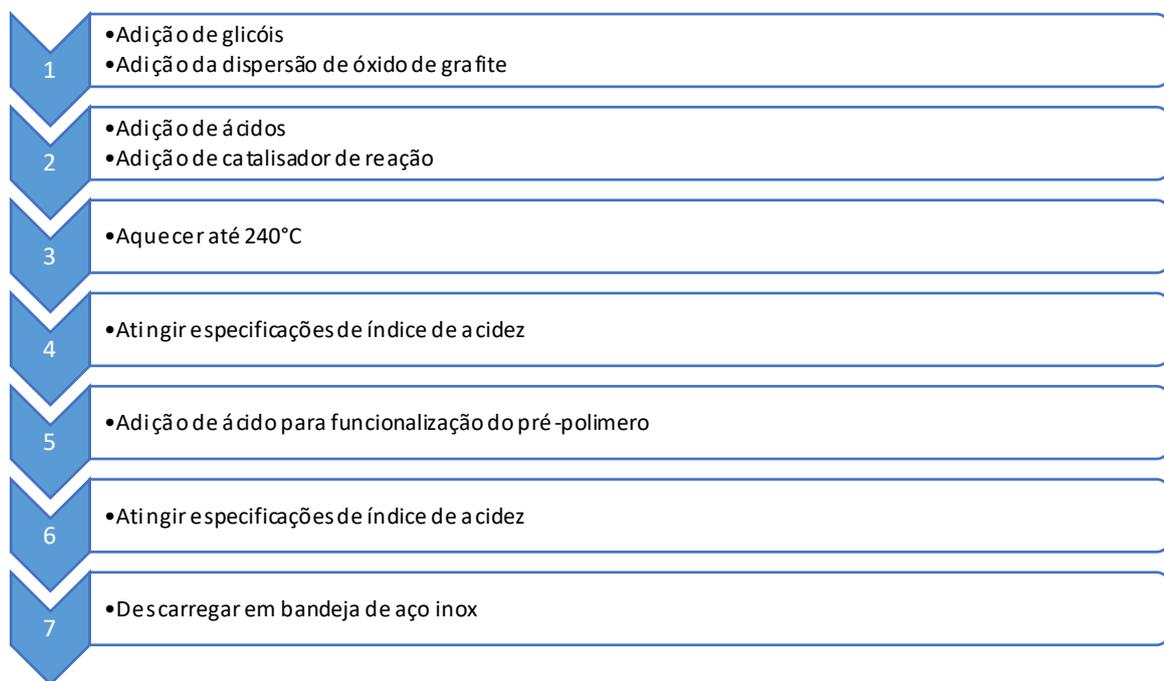
Tabela 6: Quantidades de óxido de grafite utilizadas na formulação do compósito

Código da resina	Quantidade de óxido de grafite (%m)
PDTP 2330/1	0,10
PDTP 2330/3	0,30

### 3.4 SÍNTESE DO POLÍMERO

O fluxograma do processo de síntese e o sistema utilizado para obtenção da resina de poliéster saturado contendo óxido de grafite estão apresentados na Figura 15. A Figura 16 ilustra o aparato experimental de reação utilizado para a obtenção do poliéster saturado.

Figura 15: Fluxograma resumido do processo de síntese da resina poliéster saturado com óxido de grafite



Fonte: Elaborada pela autora (2023)

Figura 16: Aparato experimental utilizado para a reação de polimerização



Fonte: Elaborada pela autora (2022).

O procedimento empregado para a síntese da resina consistiu-se em, primeiramente, adicionar os glicóis (Neopentilglicol, propilenoglicol e trimetilolpropano) e a dispersão de óxido de grafite em um reator de vidro. A massa foi aquecida até aproximadamente 100°C e

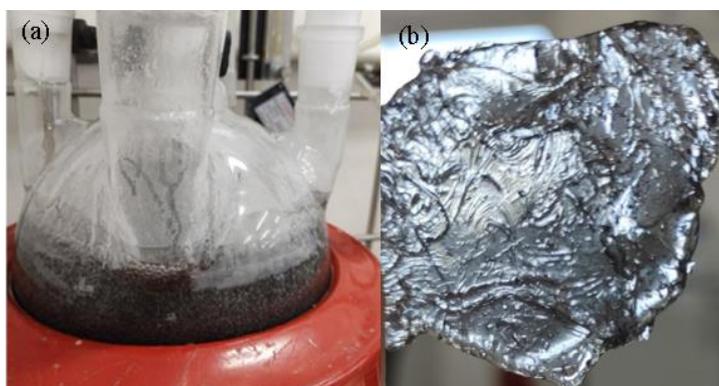
após a fusão adicionou-se os ácidos (tereftálico e isoftálico) e catalisador de reação. A temperatura de reação atingiu 240°C, mantendo-se a temperatura de destilação em no máximo 99,5°C. Durante a síntese foi extraído o subproduto composto por água e oligômeros.

Esta síntese é composta por duas etapas, sendo necessário, na primeira etapa, realizar a formação do pré-polímero até atingir a especificação de índice de acidez entre 10,00 e 15,00 mgKOH/g. Este pré-polímero é funcionalizado com uma quantidade de ácido a ser adicionado cerca de 5 – 15%. O ácido isoftálico é adicionado a 210°C posteriormente aquecido novamente para 240°C para funcionalização total do polímero. Após atingir essa temperatura foi realizado novamente a análise de índice de acidez. Posteriormente foi realizado vácuo para retirada de água residual e forçar a reação de oligômeros não formados.

O processo de vácuo tem como principal função obter cadeias com maior massa molar, evitando assim formações de oligômeros, que podem oferecer problemas na aplicação da tinta. O tempo de vácuo levou cerca de uma hora e posteriormente analisado índice de acidez de 32,00 – 36,00 mgKOH/g e viscosidade Gardner de X – Y. O polímero, após atingido as especificações, foi descarregado em bandeja de aço inox e posteriormente quebrado manualmente. Após esse processo, essa resina será utilizada para produção da tinta em pó.

A Figura 17, apresenta o polímero com adição de óxido de grafite ainda na fase de formação do pré-polímero.

Figura 17: (a) Resina poliéster saturado com adição de óxido de grafite (b) Amostra do final do processo de síntese. resina poliéster com óxido de grafite

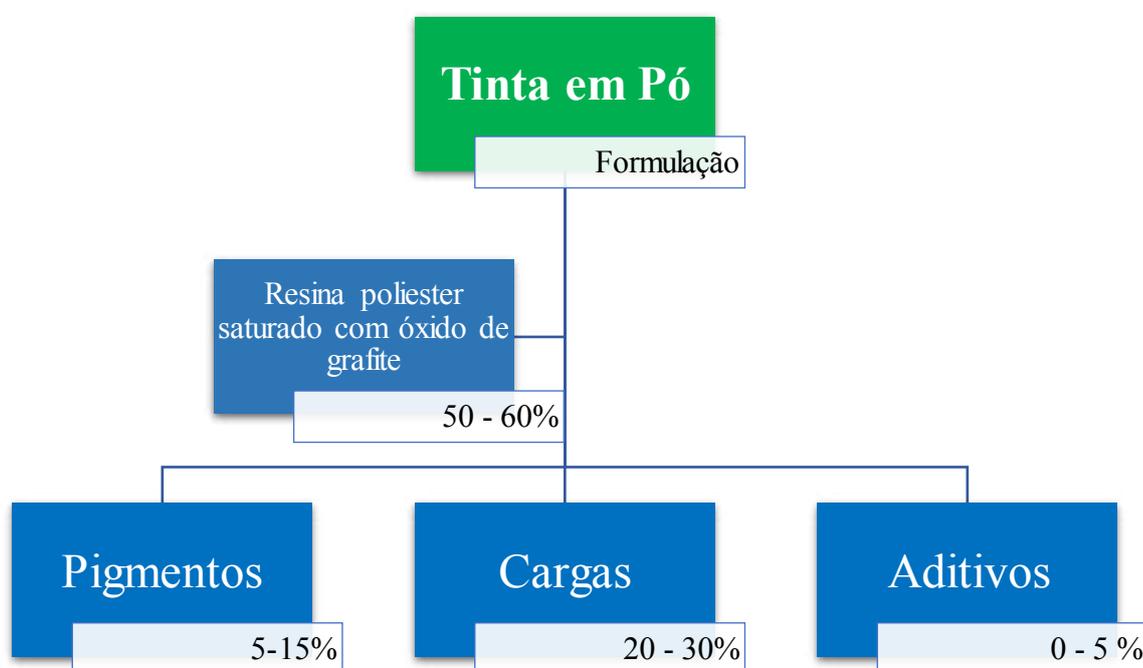


Fonte: Elaborada pela autora (2022).

### 3.5 PRODUÇÃO TINTA EM PÓ

Produziram-se três tintas para aplicação em chapa de aço carbono, para avaliação das características e propriedades finais de aplicação, como aspecto visual, resistência ao impacto, e impedância eletroquímica. A formulação básica da tinta foi composta pela resina poliéster saturada com adição de óxido de grafeno, pigmentos, cargas e aditivos, conforme esquema ilustrativo para a produção da tinta em pó. A Figura 18 apresenta o fluxograma da composição da tinta em pó.

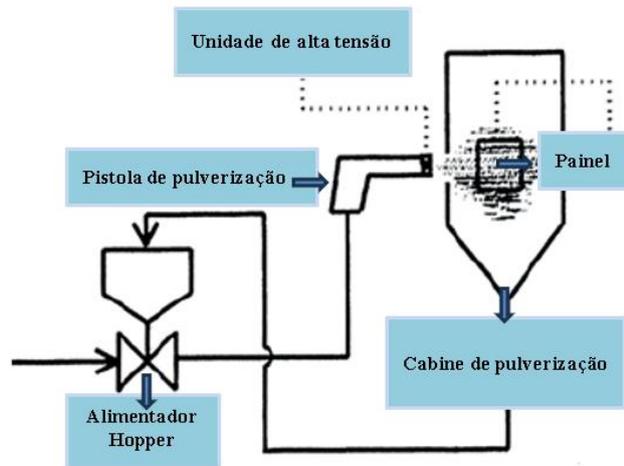
Figura 18: Fluxograma composição de Tinta em Pó



Fonte: Elaborado pela autora (2023).

A resina de poliéster contendo óxido de grafite foi misturada com pigmentos, cargas e aditivos em uma extrusora dupla rosca da Marca: Teck Tril Modelo: DCT-19 à uma temperatura de 110°C. O produto extrudado foi primeiramente triturado manualmente e depois moído em um moinho Marca: Retsch Modelo: ZM 200. A tinta foi peneirada em tela de aço de 150 micron. A aplicação da tinta no substrato metálico foi realizada utilizando-se uma pistola eletrostática, conforme Figura 19.

Figura 19: Pintura eletrostática



Fonte: (Spyrou, 2012)

Foram utilizados como substratos painéis de aço carbono SAE 1010 laminados a frio, nas dimensões de 200 x 100 x 0,8 mm, os painéis de aço foram limpos com acetona para remoção do óleo protetivo e impurezas superficiais. A cura da tinta em pó foi feita na estufa no tempo de 10 minutos a 200°C.

Esse processo de produção da tinta foi realizado no laboratório de Desenvolvimento de Tintas em Pó da Weg Tintas.

#### 4 CARACTERIZAÇÕES

As técnicas e condições de análise utilizadas na caracterização das resinas carboxifuncional estão descritas a seguir.

## 4.1 ENSAIOS REALIZADOS NO POLIMERO COM ADIÇÃO DO ÓXIDO DE GRAFITE

### 4.1.1 Índice de acidez

Essa análise foi utilizada como titulante o Hidróxido de Potássio (KOH) 0,1N, a massa da amostra foi medida e misturada com dimetilformamida (DMF) para dissolvê-la foi necessário aquecê-la. Utilizou-se a equação (1) para calcular a acidez da amostra:

$$I.A = Vg.56100.0,1.1/P. A \quad (1)$$

Onde:

I.A: índice de Acidez

Vg: Volume gasto

Massa molar KOH: 56100 g/mol

Normalidade do KOH: 0,1

Fator de correção: 1,0

P.A: Peso da amostra

### 4.1.2 Viscosidade Gardner

As amostras foram previamente trituradas em almofariz e pestilo, dissolvida em dimetilformamida (DMF), aquecendo-se o conjunto em chapa elétrica para dissolver a resina. A diluição foi feita a 50% de sólidos a solução resultante é transferida ao tubo de viscosidade Gardner avalia-se a 25° conforme norma técnica utilizando padrões fornecidos por BYK Gardner. Os padrões são constituídos de tubos com líquido viscoso com viscosidade conhecida da letra A até Z7. Sendo a letra “A” o tubo com líquido bem fluido e a letra “Z7” com líquido muito viscoso.

### 4.1.3 Determinação da Funcionalidade da resina poliéster

A funcionalidade ideal para que o polímero obtenha boas propriedades físicas e químicas é em torno de 2 para sistema com cura TGIC. A funcionalidade da resina foi

determinada em relação à massa molar média numérica (Mn) determinada por GPC, e o índice de acidez das resinas, calculada conforme a expressão (2):

$$F_n = I.A. \times M_n / 56100 \quad (2)$$

Onde:

F<sub>n</sub> é a funcionalidade da resina;

I.A. é o índice de acidez do poliéster em mg KOH/g amostra;

M<sub>n</sub> é a massa molar média numérica em g/mol;

56100 é o equivalente grama da KOH em mg/mol (Spyrou, 2012).

#### **4.1.4 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier**

As amostras foram analisadas no laboratório externo (ISI Eletroquímica) e no laboratório de pesquisa e inovação tecnológica da Weg Tintas. Foi utilizado o equipamento no ISI Eletroquímica o equipamento da Bruker OPTIK GmbH HTS-XT, modelo Vertex 70, operando no modo ATR (Refletância Total Atenuada) com cristal de diamante. As amostras foram depositadas na porta amostra do equipamento e as medidas foram realizadas numa faixa de observação de 4.000 cm<sup>-1</sup> a 400 cm<sup>-1</sup> com resolução de 4 cm<sup>-1</sup> e fazendo 32 varreduras.

O equipamento utilizado na Weg tintas foi utilizado FTIR IRTracer-100 Shimadzu.

#### **4.1.5 Espectroscopia Raman**

Esta análise foi realizada no laboratório do Senai Eletroquímica. As medidas de espectroscopia Raman combinadas com a microscopia ótica foram realizadas em um equipamento Bruker modelo SENTERRA. As medidas das amostras foram realizadas nas seguintes condições operacionais: Linha de Laser 532 nm; Potência de 0.2 mW; Ampliação ótica de 200x; Abertura da lente 50x 1000µm e resolução de 3-5 cm<sup>-1</sup>

#### **4.1.6 Análise Termogravimétrica (TGA)**

As amostras foram analisadas no laboratório de pesquisa e inovação tecnológica da Weg Tintas. O equipamento utilizado foi da marca PerkinElmer, modelo 4000, com

temperatura de 23°C a 1000°C em atmosfera de nitrogênio, utilizado taxa de aquecimento de 10°/min.

#### **4.1.7 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)**

A amostras foram analisadas no equipamento DSC-60 Plus Shimadzu, localizadas no laboratório de pesquisa e inovação tecnológica da Weg Tintas, com taxa de aquecimento de 10°C e fluxo de nitrogênio, atmosfera de Nitrogênio, com temperatura de alcance 180°C. Foi realizado isoterma de 1 min a -40°C, aquecimento de -40°C até 180°C por 10°C/min, após isoterma de 5 min a 180°C, feito resfriamento de 180°C até -40°C por 10°C/min, injeção de gás Nitrogênio a 20ml/min, realizado novamente isoterma de 3 min a -40°C e aquecimento de -40°C até 180°C por 10°C/min.

#### **4.1.8 Microscopia eletrônica de varredura (MEV-EDS)**

Esta análise foi realizada no laboratório do Senai Eletroquímica. Para realização dos ensaios de MEV as amostras foram preparadas, dentro do limite da geometria do porta amostra, colocadas no equipamento, onde é realizado o vácuo contínuo para obtenção da imagem. A amostra é varrida por toda sua superfície, procurando um foco e em seguida realizando diferentes ampliações para investigar sua topografia ou analisar outro parâmetro na imagem.

Foi utilizado o microscópio eletrônico de varredura Hitachi TM3000. As amostras foram acomodadas no porta-amostra do equipamento com o auxílio de fitas de carbono para aumentar a condutividade da amostra.

#### **4.1.9 Análise Mecânica Dinâmica (DMA)**

A análise de DMA foi realizada no Laboratório de Pesquisa e Inovação Tecnológica da Weg Tintas, utilizando-se um equipamento da marca NETZSCH, modelo Artemis 242E, utilizando os seguintes parâmetros de análise:

- Temperatura ambiente e umidade relativa: 19,2 °C e 50,6%;
- Temperatura de teste (°C): 25 a 100 °C;
- Taxa de aquecimento: 0,5 K/ min;

- Geometria de teste: Penetration test;
- Método de teste: Standard 12 ± 12 N;
- Parâmetro de força: 8 ± 8 N;
- Frequências utilizadas (Hz): 1,000/2,500/ 5,000;
- Amplitude programada: 25 µm.

## 4.2 ENSAIOS REALIZADOS NO SUBSTRATO METÁLICO APLICADO COM TINTA EM PÓ COM ADIÇÃO DO ÓXIDO DE GRAFITE

### 4.2.1 Ensaio de resistência ao Impacto

O revestimento foi aplicado sobre a superfície de uma chapa retangular, a qual foi colocado no equipamento conforme ilustrado na Figura 20. Com a parte a ser analisada voltada para baixo, levanta-se o cilindro do aparelho até a uma altura desejada, solta-se o cilindro sobre o corpo de substrato metálico.

Foi avaliado se houve existência de fissuras na região revestida onde sofreu o impacto. Não ocorrendo, repetiu-se o processo, fazendo-se incrementos sucessivos na altura do cilindro, de uma divisão de escala a cada novo ensaio, até ocorrerem fissuras. A resistência ao impacto foi calculada pela equação (3):

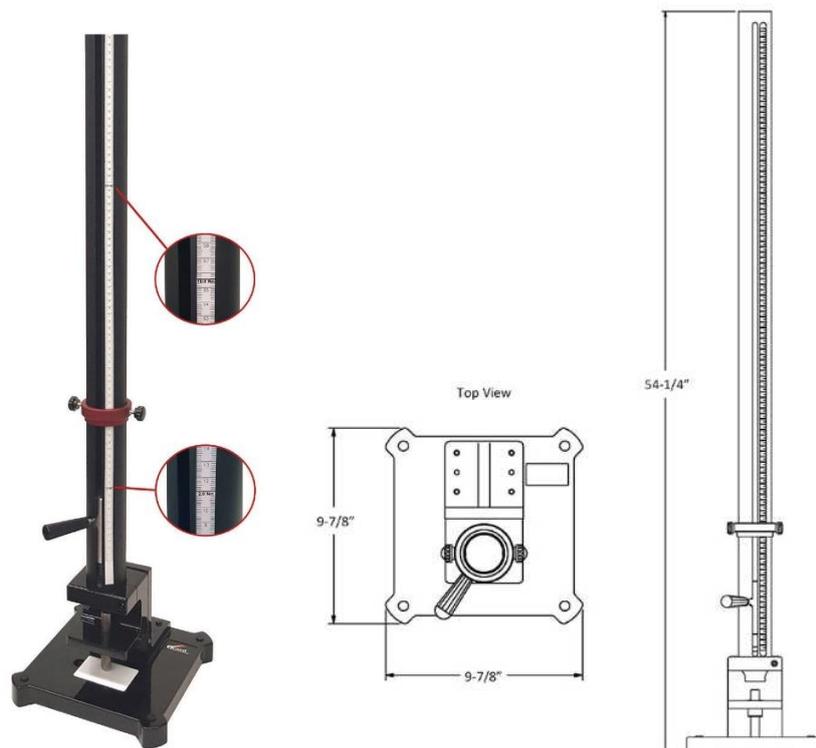
$$\text{IMPACTO} = P \times h \quad (3)$$

Em que:

P = Peso do cilindro (kg).

h = Distância percorrida pelo cilindro-peso (cm).

Figura 20: Equipamento para ensaio de resistência ao impacto



Fonte:ASTM D 2794

#### 4.2.2 Névoa Salina (*Salt Spray*)

Foram realizados testes de névoa salina para as amostras metálicas revestidas com a resina de poliéster saturado e compósitos. O teste realizado em nevoa salina possui concentração de NaCl P.A 5% temperatura de 34 a 37°C, temperatura do saturador de 48°C, taxa nevoa coletada de 1 a 2. Posicionamento das amostras foi de  $20 \pm 5$  em relação à vertical. Ph: 6,5 a 7,2, abertura original do entalhe (mm): 0,6 conforme descrito na figura 21.

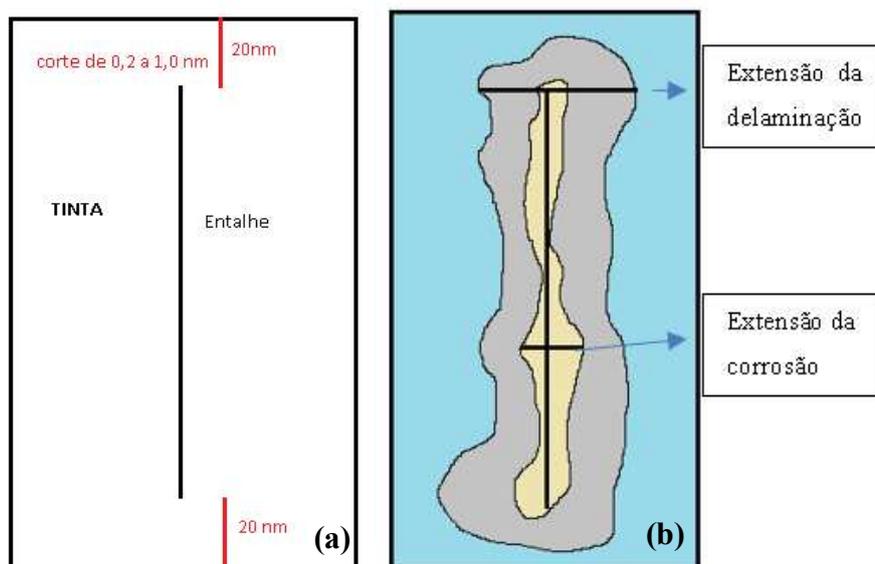
As medições foram realizadas conforme norma ISO 4628-8. A Tabela 7 apresenta os equipamentos de medida e reagente utilizados para a realização do teste de névoa salina.

Tabela 7: Equipamentos de medida e reagente utilizados para o teste de névoa salina

Material	Marca	Modelo	Nº Série/ Lote
Medidor de espessura de camadas em base ferrosa	Tecnomedição	SME-CII PLUS	280410
pHmetro	Mettler-Toledo	FG2	B346984947
Balança semi-analítica	Bell Engineering	Mark M 5202	746649
Cloreto de Sódio	Anidrol	P.A.	42.407-1
Câmara de névoa salina	Equilam	SS1000e	011.10.2013

A delaminação foi feita com um corte no centro do painel aplicado, após as 1000h de ensaio, foi realizado a raspagem da película solta em torno do corte conforme figura 21.

Figura 21: (a) Orientação do entalhe (b) Medição da extensão da corrosão e delaminação ao redor do corte



Fonte: Elaborado pela autora (2023).

#### 4.2.3 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS)

A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) tem sido amplamente utilizada na investigação do desempenho e grau de degradação dos revestimentos. Alguns parâmetros eletroquímicos relacionados ao desempenho do revestimento podem ser obtidos, como a resistência do revestimento, que é um parâmetro muito útil na análise do desempenho protetor de revestimentos (Xu et al., 2014).

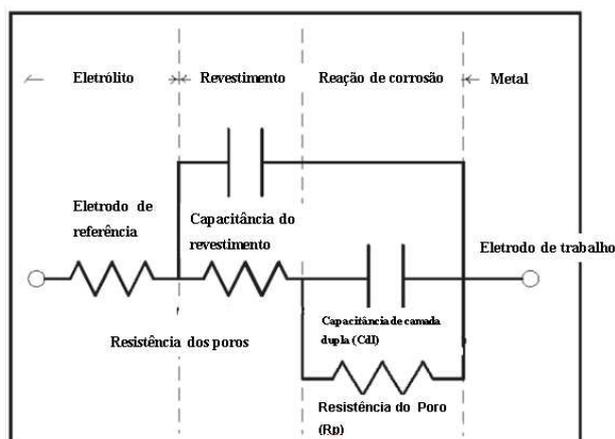
A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) trata-se de uma ferramenta empregada no monitoramento dos processos corrosivos que permite compreender o mecanismo o qual um inibidor protege os metais, para prever o tempo de vida do revestimento, para detectar mudanças no desempenho do revestimento após um tempo de exposição etc.

Para realizar as análises de EIS, necessita-se de uma célula eletroquímica de 3 eletrodos: referência, contra eletrodo e eletrodo de trabalho (Corpo de prova). Conecta-se a célula eletroquímica no equipamento mencionado acima, e então através do software do equipamento (Software Nova) realiza-se a análise. A seleção dos parâmetros de cada análise depende do tipo de amostra, do tipo de eletrólito e do tempo que se deseja acompanhar a evolução da Impedância. Será utilizado eletrólito aquoso padrão constituído de cloreto de sódio (NaCl) com 3,5% em massa dissolvido em água.

Os corpos de prova recebidos foram cortados nas dimensões de 7 por 7,5 cm e analisados com espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS). Todos os CPs foram monitorados ao longo do tempo após imersão em água salina 5% (m/v).

Após a obtenção dos dados, os resultados foram tratados utilizando o esquema de circuito equivalente disponível no software Gamry Echem Analyst. O circuito empregado é derivado do circuito de Randles adaptado. A Figura 22 apresenta um circuito de um revestimento aplicado em substrato metálico.

Figura 22: Circuito equivalente de um revestimento orgânico em um substrato de metal sobreposto em um esquema de um metal pintado superfície.



Fonte:(Loveday et al., 2004)

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 RESINA POLIÉSTER SATURADO

A Tabela 8 apresenta os valores de índice de acidez atingido durante a síntese da resina e dos compósitos obtidos nesse trabalho. O controle do índice de acidez durante a síntese é de extrema importância, uma vez que este ensaio determina qual a quantidade necessária de agente de cura para o sistema poliéster/TGIC. O índice de acidez normalmente utilizado em resinas poliésteres é na faixa de 30 a 36 mgKOH/g utilizando-se uma relação resina/TGIC 93:7. Quanto maior a acidez maior é a quantidade de TGIC. Devido ao TGIC ser altamente tóxico e apresentar custo elevado, as resinas desenvolvidas são preferencialmente formuladas com menor acidez.

A esterificação foi conduzida até que o produto apresentasse índice de acidez constante, valor este de acordo com a estequiometria prevista para a reação, sendo geralmente entre 8 a 15mgKOH/g.

O ensaio de viscosidade Gardner foi utilizado somente para avaliação qualitativa a fim de comparar com outros tipos de resinas. Avalia-se as diferenças de viscosidade e massas molares entre as resinas.

As análises complementares realizadas após a finalização do processo, são temperatura de Transição Vítrea (DSC-Tg) apresentando aproximadamente  $\geq 55^{\circ}\text{C}$ . Ponto de fusão entre  $70-100^{\circ}\text{C}$ , Ponto de Amolecimento entre  $102-112^{\circ}\text{C}$ .

As amostras foram identificadas como PDTP 2330/1 está contem 0,1% de óxido de grafite, PDTP 2330/3 contém 0,3% de óxido de grafite e a resina padrão não contem óxido de grafite.

Tabela 8: Resultados de ensaios realizados durante a síntese e no final do processo

Amostra	Acidez 1° fase (mgKOH/g)	Acidez Final (mgKOH/g)	Visc. Gardner
Padrão	8,20	32,00	X - Y
2330/1	9,40	30,15	X+
2330/3	7,50	32,54	X

A Tabela 9 apresenta os ensaios realizados após a finalização da síntese. Dentre os ensaios citados abaixo a determinação da massa molar via GPC e determinação da temperatura

de transição vítrea ( $T_g$ ), são os mais importantes. Com a determinação da massa molar ( $M_n$ ) pode-se calcular a funcionalidade do polímero, que é de extrema importância para saber se o polímero apresenta resistências físicas e químicas adequadas para a aplicação em revestimentos.

Tabela 9: Resultados de ensaios realiza após a síntese do polímero

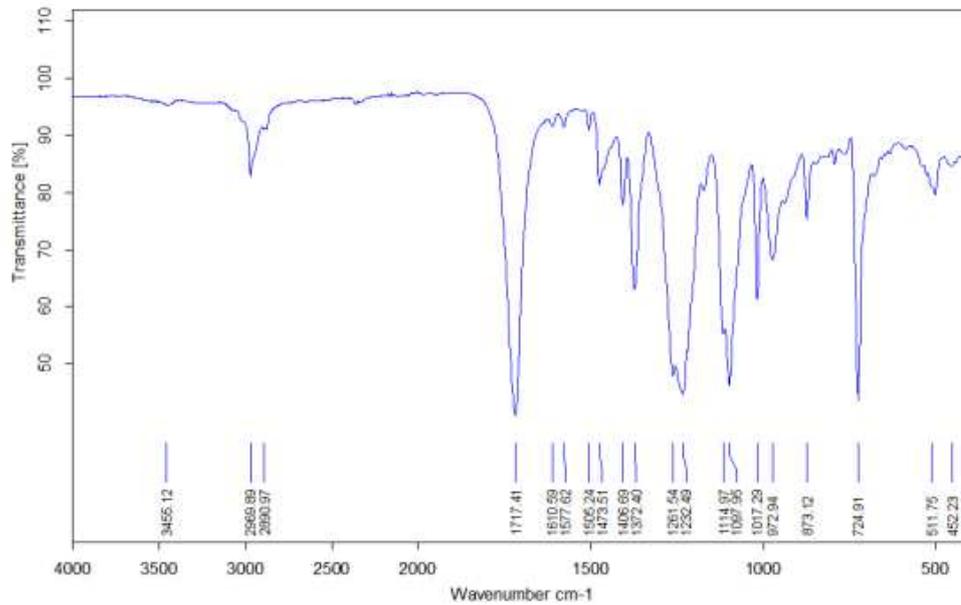
PDTP	Ponto de Amolecimento (°C)	Temperatura de Transição Vítrea $T_g$ (°C)	$M_n$ (g/mol)	Funcionalidade
Padrão	110,00	65,19	4222	2,41
2330/1	110,90	66,32	4498	2,42
2330/3	107,50	65,10	4558	2,64

Esses resultados apresentados na Tabela 8 e 9, que o polímero apresentou as especificações conforme esperado. A especificação de ponto de amolecimento é de 102,00 a 112,00°C, de temperatura de transição vítrea é maior que 55°C, peso molecular acima de 4000 e funcionalidade acima de 2,00.

### 5.1.1 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier

A Figura 23 apresenta o espectro de infravermelho da resina poliéster padrão. Observa-se no espectro a presença de estiramento da banda do grupo OH (hidroxila) em 3460 a 3000 $\text{cm}^{-1}$ . Na região entre 1720 e 1725 $\text{cm}^{-1}$  tem-se uma banda aguda correspondente ao estiramento axial de grupos C=O de poliésteres. Essa banda evidencia que a reação de esterificação ocorreu formando o poliéster saturado, uma vez que as bandas características de ácidos carboxílicos e anidridos localizadas em 1684 e 1695 $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente, foram deslocadas para a região características de poliésteres (1720 $\text{cm}^{-1}$ ). Estas estruturas indicam a ocorrência de reação de policondensação e a formação do polímero.

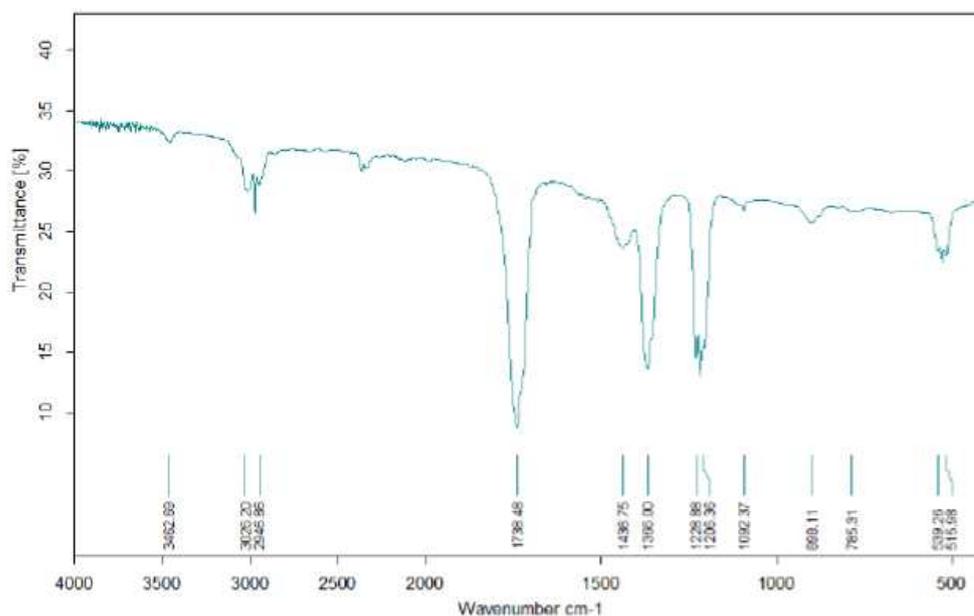
Figura 23: Resina poliéster utilizada como padrão, sem adição de óxido de grafite



Fonte: Elaborado pela autora (2022)

A Figura 24 apresenta o espectro do óxido de grafite. Observa-se a presença da banda em  $3455\text{ cm}^{-1}$  que é atribuída à vibração de alongamento O-H. A vibração de grupos carboxila e/ou carbonila é detectada em  $1717\text{ cm}^{-1}$ . A banda em  $1610\text{ cm}^{-1}$  é atribuída à vibração de alongamento CC. A banda de vibração em  $1372\text{ cm}^{-1}$  é atribuída à vibração de flexão de O-H. Os picos em  $1261\text{ cm}^{-1}$  e  $1097\text{ cm}^{-1}$  são atribuídos à vibração de alongamento C–O de C–OH ou C–O–C (Wang & Dou, 2012).

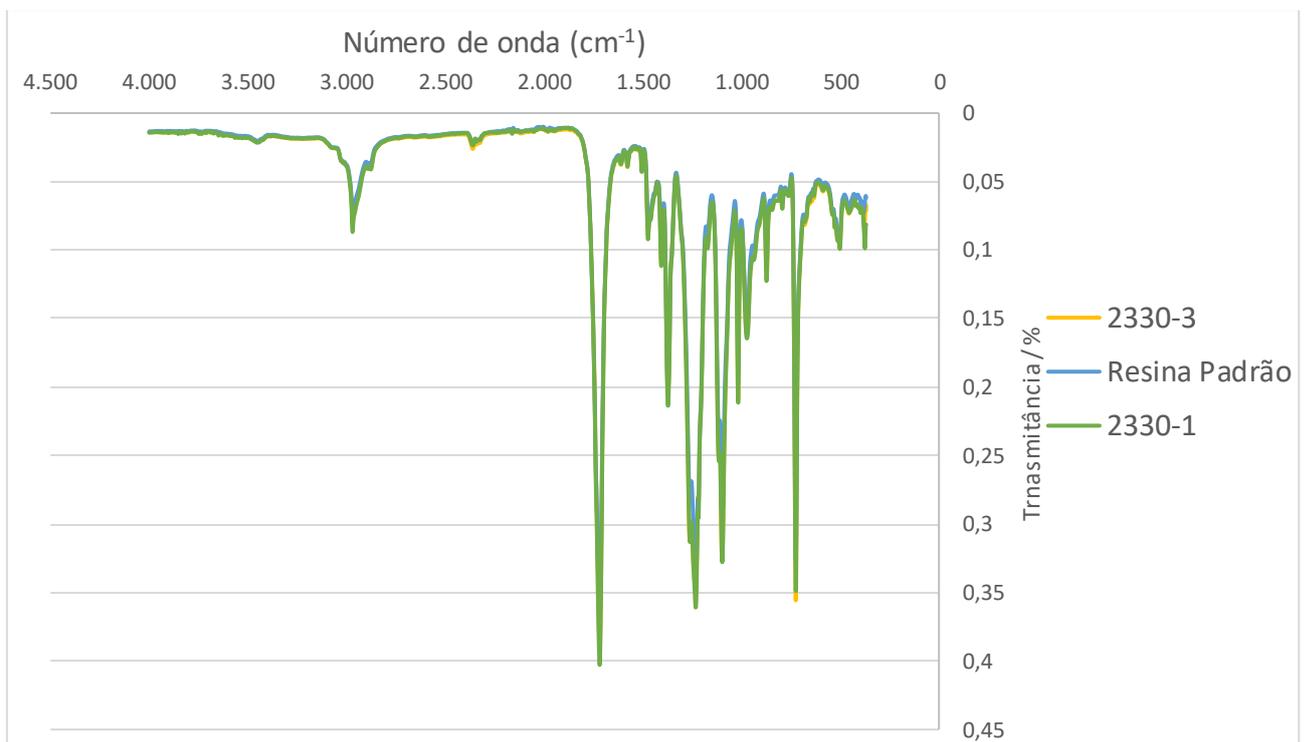
Figura 24: Espectro do óxido de grafite



Fonte: Elaborado pela autora (2022).

A Figura 25 apresenta a sobreposição dos espectros dos compósitos de resina de poliéster saturado contendo 0,1 e 0,3% em massa de óxido de grafite. Observam-se bandas de absorção na faixa de 3416 a 3552  $\text{cm}^{-1}$  devido às vibrações de estiramento das ligações OH. As bandas localizadas em 1610 e 1718  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídas às vibrações de estiramento dos grupos carbonila (ligações  $\text{C} = \text{O}$ ) e do grupo  $\text{COOH}$  presentes no óxido de grafite e no poliéster. Estruturas CO também são observadas na região de 1261  $\text{cm}^{-1}$ . Observam-se também bandas características das ligações  $\text{C} = \text{C}$  na região de 1610  $\text{cm}^{-1}$ , que são relacionadas à estrutura de carbonos  $\text{sp}^2$ . A banda na região de 1620  $\text{cm}^{-1}$  é atribuída às vibrações de estiramento das ligações  $\text{C} = \text{C}$  (Pavoski, 2014b) (Gascho et al., 2014).

Figura 25: Sobreposição da análise de FTIR das resinas com óxido de grafite PDTP 2330/1 0,1% (cor laranja), PDTP 2330/3 0,3% (cor roxo) e Resina padrão 0,0% (cor verde)



Fonte: Elaborado pela autora (2022)

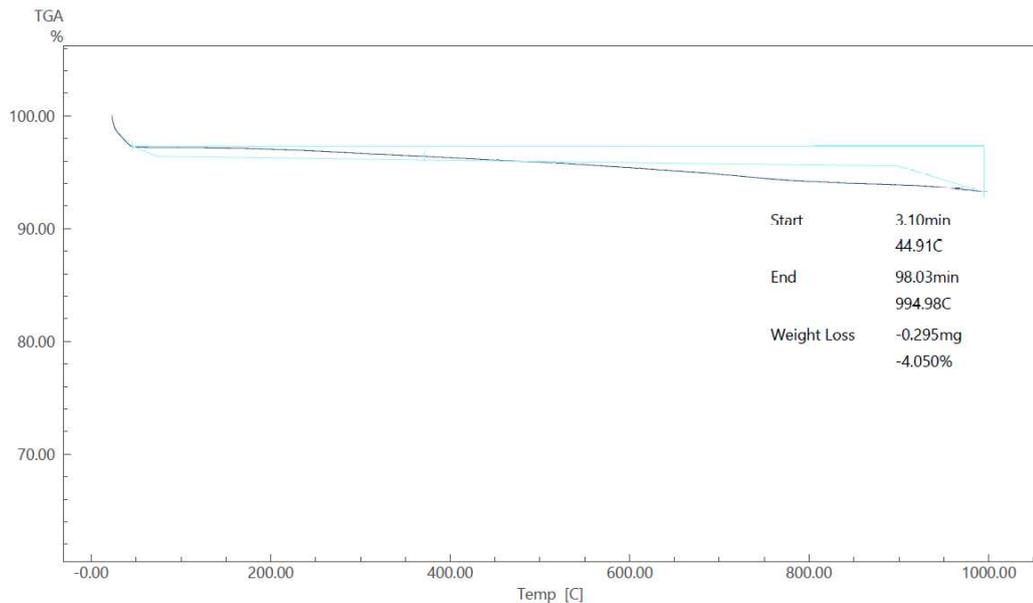
Não foi possível verificar alteração nos espectros nos polímeros com adição de óxido de grafite, isso deve-se à quantidade muito baixa do óxido inserido.

Os espectros de cada material encontram-se no Apêndice B.

### 5.1.2 Análise Termogravimétrica (TGA)

A Figura 26, apresenta o termograma do óxido de grafite, conforme pode-se observar este apresentou perda de massa inferior à 5% em massa.

Figura 26: Curva Termogravimétrica do óxido de grafite



Fonte: Elaborado pela autora (2022)

A estabilidade térmica da resina padrão e com óxido de grafite foi avaliada pela análise termogravimétrica (TGA). Foram avaliadas as temperaturas em que ocorreu perda de massa de 5% (Td5%), 10% (Td10%), 50% (Td50%), pela primeira derivada. As curvas de TGA e DTG de cada material encontram-se no Apêndice C. A Figura 27 apresenta a sobreposição das curvas de TGA e a Figura 28 primeira derivada (DTG).

Figura 27: Termograma da resina de poliéster saturado e dos compósitos sobrepostos.

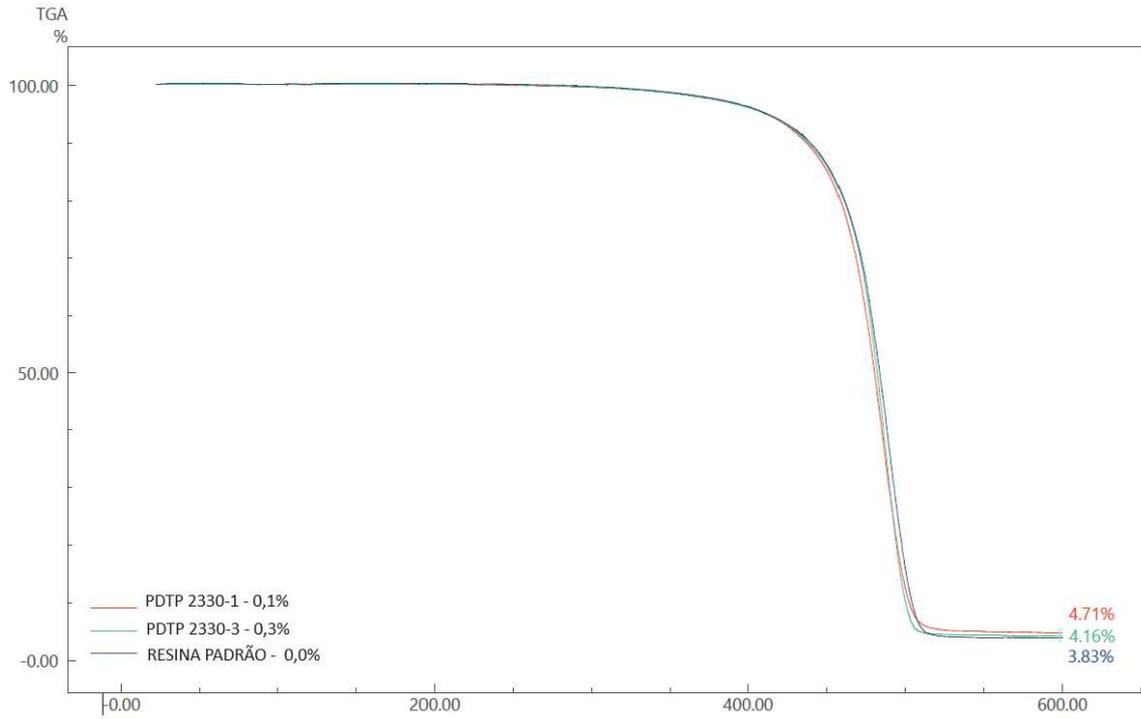
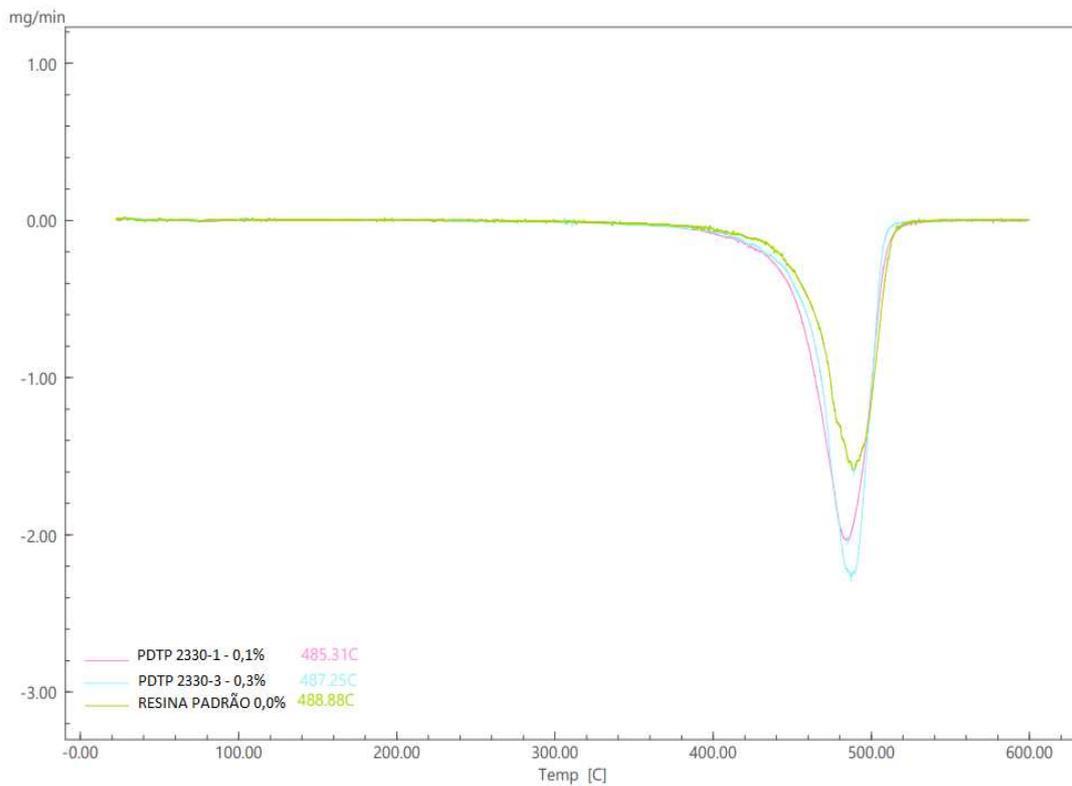


Figura 28: DTG Resina com 0,1% de OG (Rosa), Resina com 0,3% de OG (Azul) e Resina Padrão (Verde)



Conforme mostrado na Tabela 10, os valores de início de degradação ficaram muito próximos da resina padrão sem adição de óxido de grafite. Este comportamento pode estar relacionado a baixa quantidade de óxido de grafite (inferior à 0,3 % em massa) e devido à baixa interação entre o óxido de grafite com a matriz polimérica.

Tabela 10: Resumo dos resultados de TGA

Concentração Óxido de Grafite	Temperatura de perda de massa 5%	Temperatura de perda de massa 10%	Temperatura de perda de massa 50%	Perda de massa %	
0,00	410,25	439,36	483,31	96,17	3,83
0,10	410,20	437,26	480,1	95,29	4,71
0,30	409,19	437,78	481,73	95,84	4,16

Conforme apresentado no artigo (Bora et al., 2013), a incorporação de óxido de grafeno melhora na estabilidade térmica do polímero devido à interação com as cadeias do polímero. Isso não foi possível verificar neste trabalho devido à baixa quantidade e elevada dimensão do óxido de grafite em relação ao óxido de grafeno.

### 5.1.3 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A Figura 29 apresenta a curva de DSC da resina de poliéster e dos compósitos com diferentes concentrações de óxido de grafite. Observa-se que a resina com 0,1% de adição de óxido de grafite possui temperatura de transição vítrea aproximadamente de 67°C e com 0,3% de OG possui Tg de 65°C, sendo que a temperatura de transição vítrea da resina é de 65°C.

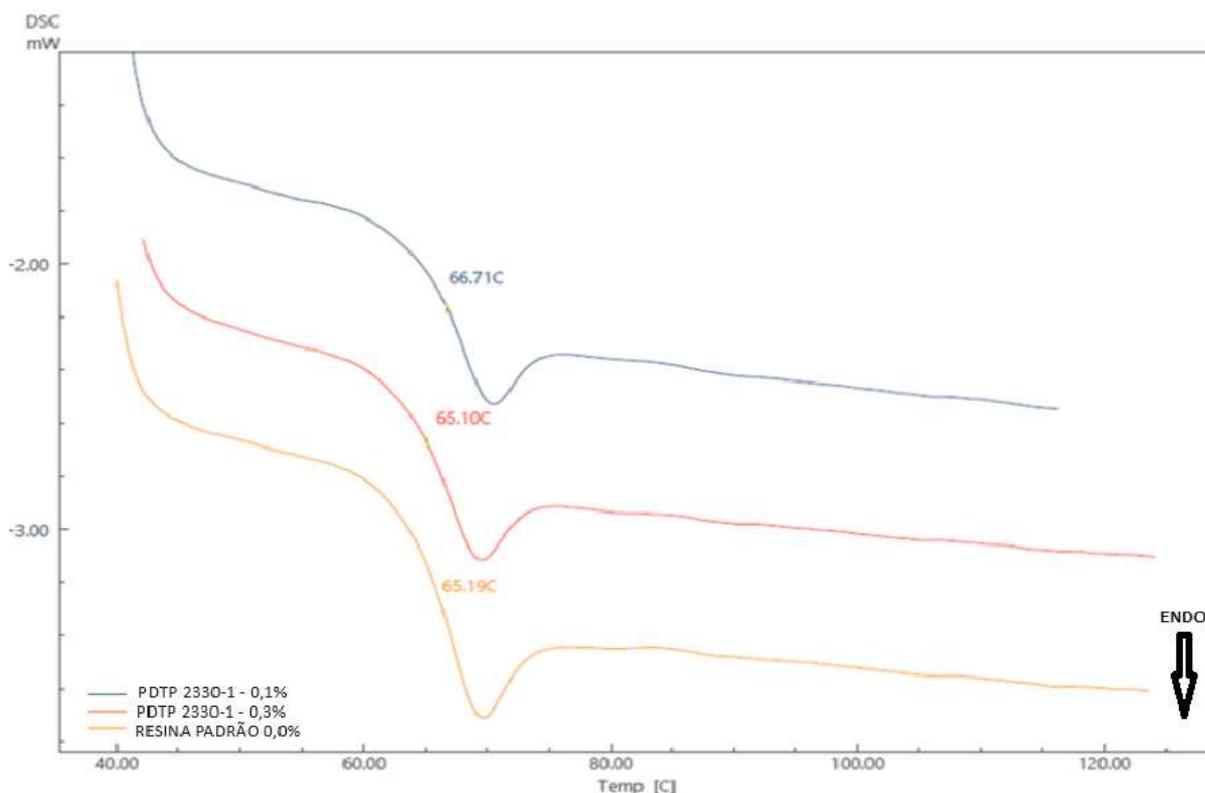
A adição de óxido de grafeno não alterou consideravelmente a temperatura de transição vítrea nesse compósito. Esse resultado sugere que as partículas de óxido de grafite não alteram a mobilidade das cadeias da resina de poliéster saturado devido a baixa interação entre o óxido de grafite e resina poliéster ou devido às suas dimensões e baixa concentração de óxido de grafite incorporado na matriz polimérica.

Conforme resultados apresentados no artigo (Bora et al., 2013) o óxido de grafeno auxiliou no incremento de aproximadamente 3% na temperatura de transição vítrea (Tg). Esse aumento pode ser atribuído ao efeito de reforço do óxido, que reduz o movimento segmentar da cadeia polimérica. A quantidade utilizada de óxido de grafeno foi de 1, 2 e 3% em massa, enquanto nesse trabalho é 0,1 e 0,3% em peso de óxido de grafite. Ou seja a quantidade utilizada

nesse trabalho é inferior ao mostrado no artigo (Bora et al., 2013) o que justifica resultados de temperatura de transição vítrea muito próximos.

As curvas de cada material encontram-se no Apêndice A.

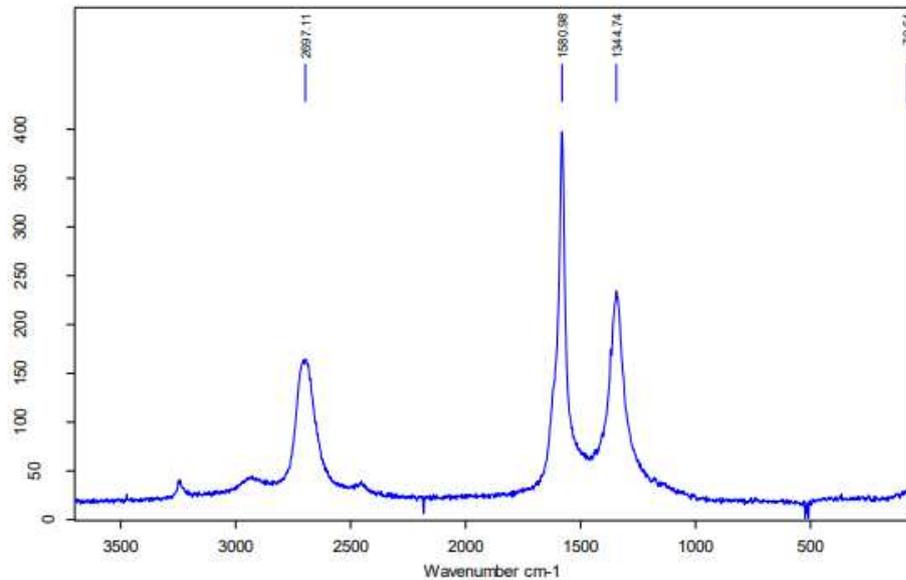
Figura 29: Comparação dos resultados de Curvas de DSC



### 3.1.1 Espectroscopia Raman

A Figura 30 ilustra o espectro Raman da amostra de óxido de grafite. Observa-se nesse espectro as principais bandas presentes do grafite oxidado: banda D em  $1344\text{ cm}^{-1}$  indicando a presença de defeitos na estrutura cristalina, banda G em  $1580\text{ cm}^{-1}$ , referente a ligação gráfitica, indicando a presença de carbono  $\text{sp}^2$  de uma estrutura semelhante ao grafite e; banda 2D em  $2.697\text{ cm}^{-1}$  correspondente ao processo de ressonância dupla de fônons que tem relação com as bandas estruturais do grafite. Conforme também citado por (Muzyka et al., 2018) e (Gomes et al., 2019).

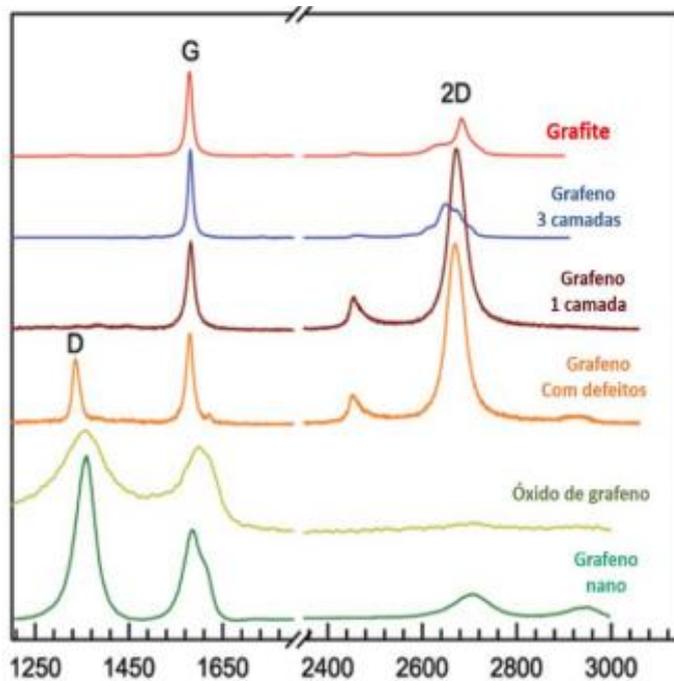
Figura 30: Análise de Raman do óxido de grafite



Fonte: Laboratório externo (ISI Eletroquímica)

Conforme (Solano & Almeida, 2021), no espectro de uma nanoestrutura de carbono, espera-se encontrar duas bandas que são cruciais para a análise estrutural, que estão presentes na região de 1000 a 1700  $\text{cm}^{-1}$ , em que a banda G em torno de 1530  $\text{cm}^{-1}$ , correspondente a ligação grafítica, indicando a presença de carbono  $\text{sp}^2$  de uma estrutura semelhante ao grafite, e a banda D em torno de 1340  $\text{cm}^{-1}$ , correspondente a desordem, indicando a presença de defeitos na estrutura cristalina. A Figura 31 apresenta as estruturas a base de carbono obtidas por espectroscopia Raman.

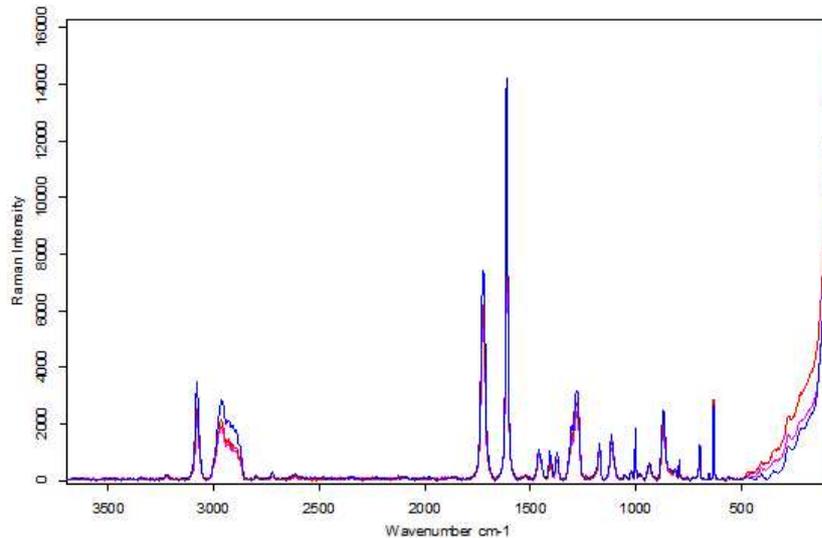
Figura 31: Representação das estruturas a base de carbono obtidas por espectroscopia Raman.



Fonte: (Solano & Almeida, 2021)

O espectro da resina poliéster Figura 32 apresenta duas bandas características, uma a 1600 cm<sup>-1</sup> proveniente a banda carbono-carbono e outra em 1700 cm<sup>-1</sup> proveniente do grupo carbonila (Andreatta et al., 2023). O espectro Raman apresentou semelhança ao da resina de poliéster não evidenciando a presença de óxido de grafite. Através das análises realizadas conclui-se que não possível caracterizar a presença dos aditivos, devido à natureza da amostra, puramente orgânica e amorfa da resina poliéster e devido à baixa concentração de óxido de grafite. Conforme (Andreatta et al., 2023), é possível observar a presença de óxido de grafite na análise de Raman com quantidades superiores a 7% em massa.

Figura 32: Sobreposição Raman Resina Padrão (cor azul), PDTP 2330/1 (cor vermelha), PDTP 2330/3 (cor Rosa)

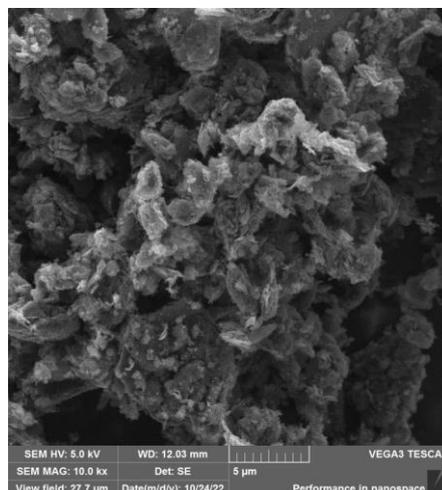


#### 5.1.4 Microscopia Eletrônica de Varredura de alta resolução (MEV-FEG)

Como pode-se observar na Figura 33, a microestrutura do material utilizado é similar ao óxido de grafite devido à suas dimensões em relação ao que era esperado para o óxido de grafeno.

Conforme citado por Oliveira (2018) o grafite apresenta morfologia de pequenos aglomerados na superfície, já o óxido de grafeno observa-se a separação das camadas na forma de lamelas.

Figura 33: Micrografia amostra óxido de grafite utilizada nesse trabalho.

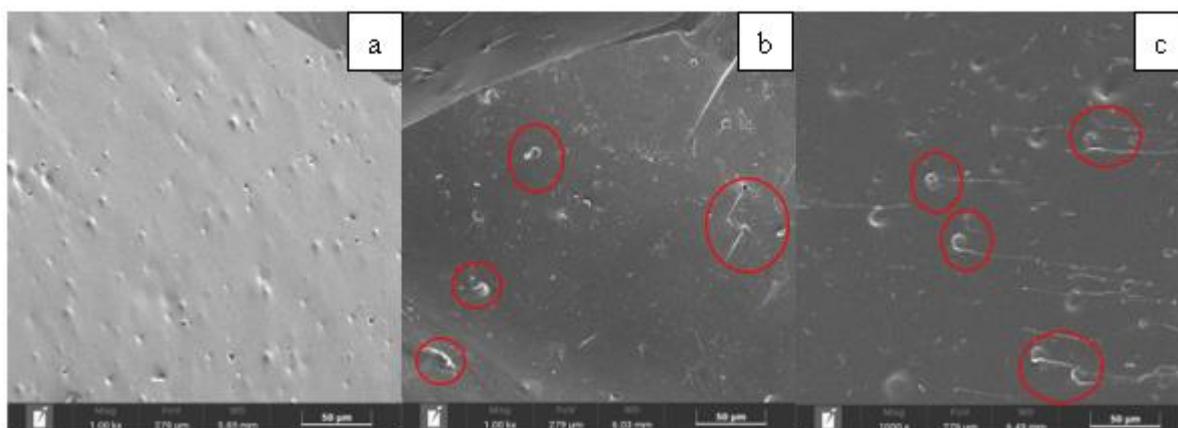


Fonte: Elaborado pela autora.

A Figura 34 (a), apresenta a micrografia do polímero sem adição de óxido de grafite. Observa-se que a fratura da resina é tipicamente frágil, isto é, lisa sem deformações na superfície. Os revestimentos contendo grafite oxidado apresentaram superfície de fratura com relevos e uma distribuição uniforme de óxido de grafite espalhados na matriz polimérica. A Figura 34 (b) aparenta fragmentos e superfície relativamente rugosa. A Figura 34 (c) apresenta mais pontos de óxido de grafite sugerindo que o aumento da concentração desse aditivo induz a formação de aglomerados na matriz de resina de poliéster saturado. Conforme citado no artigo (Divakaran et al., 2020) a matriz polimérica com óxido de grafeno apresenta melhor interação conforme aumenta a quantidade de óxido. Neste trabalho as imagens não apresentaram a mesma visualização, Figuras c e d são similares.

Na micrografia da resina modificada com óxido de grafite, observa-se uma superfície mais áspera com muitas saliências e cavidades. Este fato pode ser explicado devido ao mecanismo de fratura induzido pelas rígidas partículas de óxido de grafeno conforme citado pelo (He et al., 2017) e (Li et al., 2016). O mesmo pode ser observado nas Figuras 34 (b) e (c) apresentados nos círculos vermelhos evidenciando a presença de óxido de grafite. Os ensaios de EDS - Espectroscopia de Energia Dispersiva estão apresentados no Apêndice D.

Figura 34: Micrografia eletrônica de varredura da amostra (a) Resina Padrão, (b) Resina PDTP 2330/1 e (c) Resina PDTP 2330/3

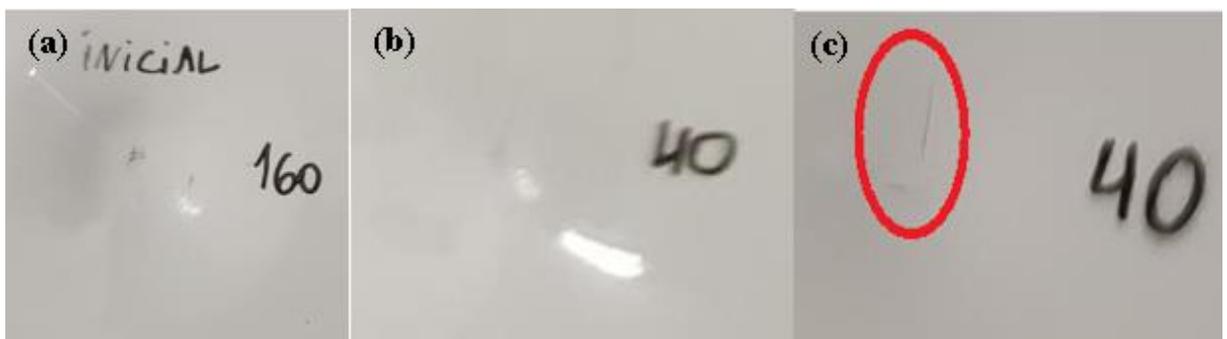


Fonte: Elaborado pela autora (2023)

### 5.1.5 Ensaio resistência ao impacto

A resina padrão apresentou resistência ao impacto de 160kg.cm sem fissuras, conforme Figura 35 (a). Porém devido a adição de glicol com óxido de grafite no início da síntese, este apresentou fragilidade na estrutura polimérica, obtendo um revestimento com resistência ao impacto de 40kg.cm para as ambas as formulações contendo 0,1 e 0,3% em massa de óxido de grafite. A adição de monômeros de baixa massa molar, conforme utilizado na dispersão no óxido de grafite, interfere na reação de polimerização, reduzindo a funcionalidade da resina (menor que 2) e reduzindo resistência ao impacto (De Camargo, 2002).

Figura 35: Ensaio de resistência de impacto resina Padrão (a), PDTP 2330/1 (b) e PDTP 2330/3.



Fonte: Elaborado pela autora (2023)

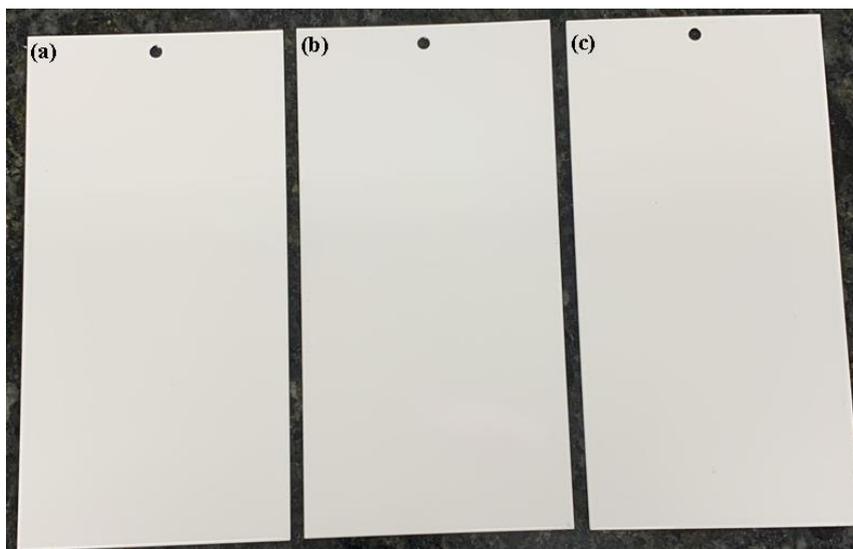
A adição de monômeros de baixa massa molar, conforme utilizado na dispersão no óxido de grafite, interferiu na reação de polimerização, induzindo a redução da funcionalidade da resina (menor que 2) e deixando a estrutura mais frágil (De Camargo, 2002). Uma solução proposta seria utilizar o NPG com uma quantidade de água para auxiliar na mistura com o óxido de grafite, mantendo assim a funcionalidade e conseqüentemente as propriedades mecânicas.

### 5.1.6 Ensaio Névoa Salina

Os painéis revestidos com a resina pura e com os compósitos foram submetidos ao corte centralizado, conforme norma ISO 4628-8. Após o corte os painéis foram submetidos ao ensaio na névoa salina. Posteriormente, foi realizada a raspagem ao redor do corte para avaliar a corrosão e delaminação. A Figura 36 apresenta os painéis revestidos com Tinta em

Pó, a Figura 36(a) é a resina Padrão, Figura (b) é a resina PDTP 2330/1 e a Figura (c) é a resina PDTP 2330/3.

Figura 36: Painéis revestidos com Tinta em Pó (a)utilizado resina Padrão, (b) utilizado resina PDTP 2330/1 e (c) utilizado resina PDTP 2330/3



Fonte: Elaborado pela autora (2023)

A Figura 37 apresenta os painéis após as 1000h de ensaio com corrosão, sem a realização de delaminação (raspagem ao redor do corte).

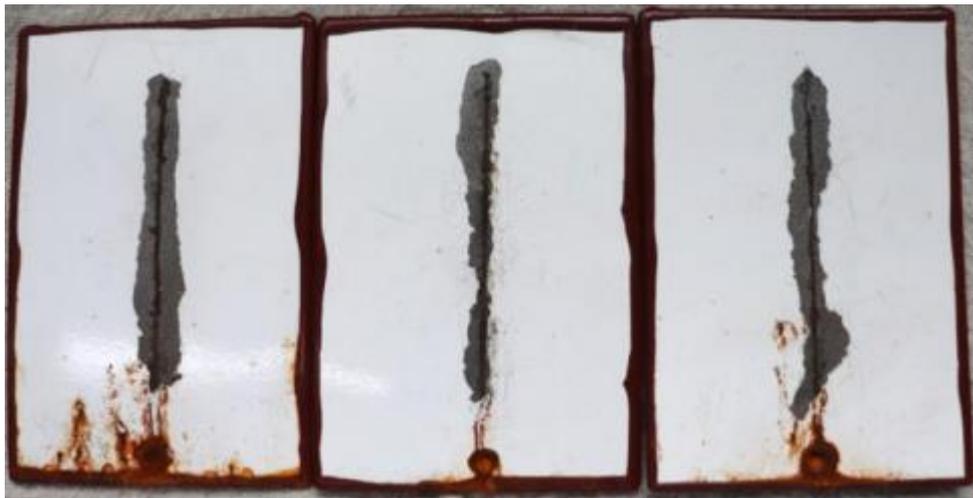
Figura 37: Resina padrão antes da delaminação ao redor do corte



Fonte: Elaborado pela autora (2023)

A Figura 38 apresenta os painéis após corrosão (1000h) com a realização da delaminação do corte. A delaminação é realizada conforme norma ISO 4628-8, em que é conduzida a raspagem ao redor do corte para a retirada da oxidação e, posteriormente realizar a medição da parte oxidada.

Figura 38: Resina padrão após delaminação ao redor do corte



Fonte: Elaborado pela autora (2023)

Na tabela 11 são apresentados os valores em milímetros(mm) da delaminação após a corrosão. Conclui-se que com a adição de 0,1% de óxido de grafite houve melhora da progressão de corrosão. Já a resina com 0,3% de adição de óxido de grafite não obteve melhoria na corrosão, podendo ser devido a uma má dispersão do polímero com o óxido de grafite. As Figuras dos painéis com 0,1 e 0,3% estão apresentados no Apêndice E.

Tabela 11: Resultado da delaminação

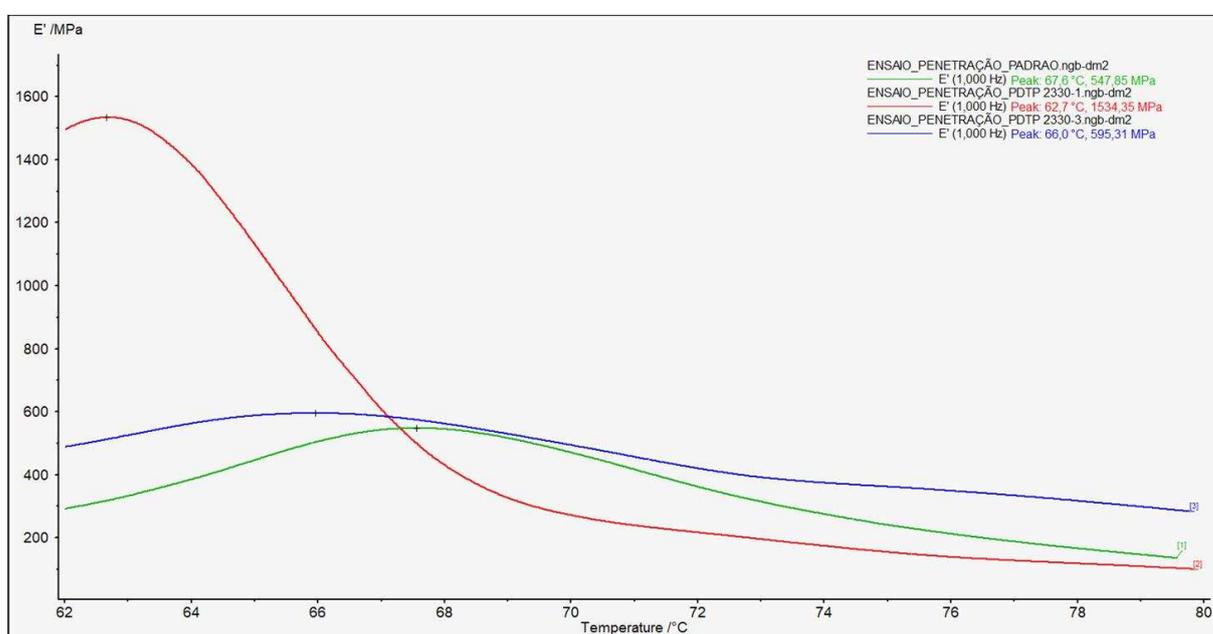
Amostra	Delaminação (mm)
Resina Padrão	4,5
PDTP 2330/1	2,9
PDTP 2330/3	5,0

### 5.1.7 Análise Dinamo Mecânica (DMA)

A Figura 39 apresenta a curva do Módulo de Armazenamento em função da temperatura para a resina de poliéster saturado pura e compósitos contendo 0,1 e 0,3 % em

massa de óxido de grafite. Comparativamente, o módulo de armazenamento dos filmes de resina de poliéster e óxido de grafite foram significativamente maiores do que as da resina de poliéster saturado pura. O módulo de armazenamento do compósito contendo 0,1 % em massa de óxido de grafite foi 180% superior ao da resina de poliéster. A resina com 0,3% de óxido de grafite apresentou valor de módulo semelhante ao da resina padrão, isso pode ser devido a aglomeração do óxido de grafite na matriz polimérica.

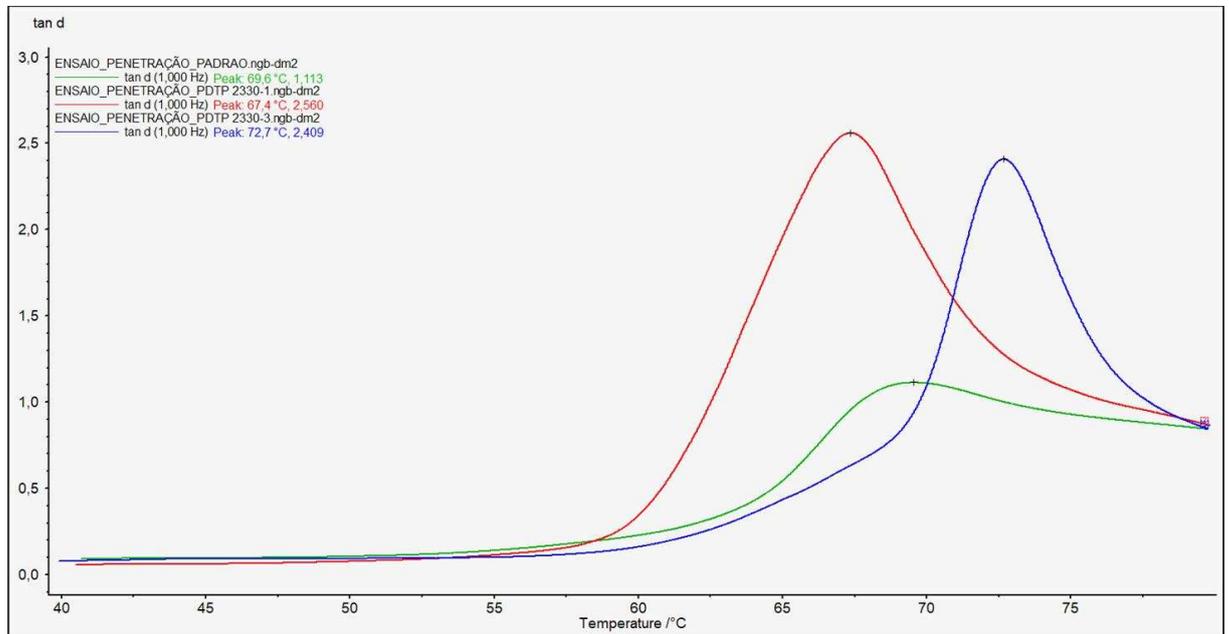
Figura 39: Curvas de módulo de armazenamento - Resina Padrão (sem óxido de grafite – cor verde), PDTP 2330/1 (0,1% - cor vermelha) e PDTP 2330/3 (0,3%-cor azul)



Fonte: Elaborado pela autora (2023)

A Figura 40 apresenta a variação da Tangente de Perda ( $Tan\Delta$ ) em função da temperatura para a resina padrão e compósitos. Nota-se que o valor de  $Tan\Delta$ , correspondente à temperatura de transição vítrea, da resina pura é similar ao do compósito contendo 0,1% em massa de óxido de grafite. Por outro lado, o compósito com 0,3% em massa de óxido de grafite apresentou um aumento significativo da Temperatura de transição vítrea em relação à resina pura, conforme observado na Tabela 12. Este fato pode ser atribuído à maior concentração de óxido de grafite incorporado na resina, reduzindo a movimentação das cadeias da matriz polimérica.

Figura 40: Curvas de tangente delta (Tg) - Resina Padrão (sem óxido de grafite – cor verde), PDTP 2330/1 (0,1% - cor vermelha) e PDTP 2330/3 (0,3%-cor azul)



Fonte: Elaborado pela autora (2023)

Conforme citado por (Luévano-Cabrales et al, 2019) e (Bora et al., 2013) com adição de 3% em massa de óxido de grafeno reduzido à resina de poliéster, o módulo de elasticidade e a resistência à tração do filme composto foram 87% e 123%, respectivamente, maiores do que os da resina de poliéster pura. O grafite possui alta rigidez conforme citado por (Kim & Macosko, 2008), o que pode apresentar melhoria nas propriedades mecânicas do polímero.

Tabela 12: Propriedades termodinâmico mecânicas com concentração de 0,1 e 0,3% em massa de óxido de grafite

Resina	Quantidade de óxido de grafite (% em massa)	Módulo de Armazenamento (E')	Tangente Delta (Tg - °C)
Padrão	0,00	547,85	69,6
PDTP 2330/1	0,10	1534,35	67,4
PDTP 2330/3	0,30	595,31	72,7

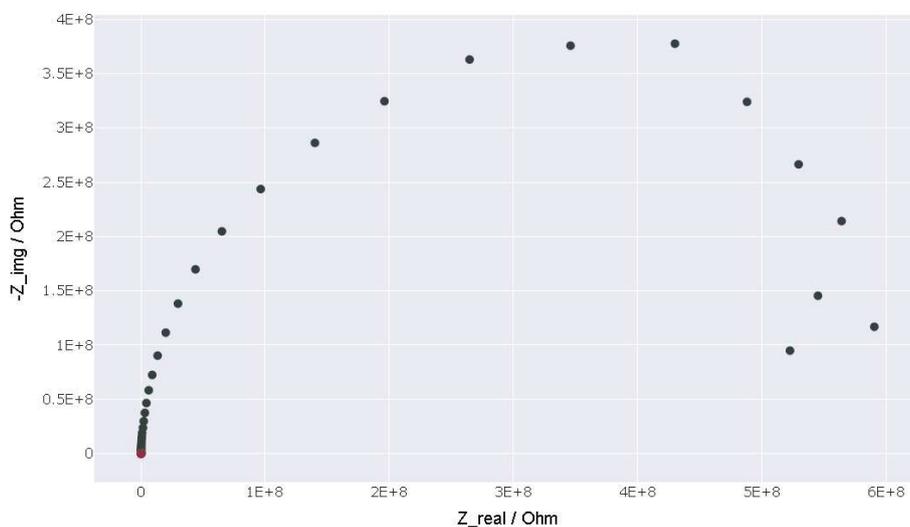
### 5.1.8 Impedância eletroquímica

A Figura 41 e 42 apresenta o diagrama de Nyquist das amostras analisadas. Abaixo estão apresentados tempo de imersão 100h. Conforme os resultados do diagrama Bode o revestimento padrão continua absorvendo água, enquanto os demais mostram aumento da impedância.

No revestimento com 0,1% de óxido de grafite foi observado semicírculo de contribuição capacitiva. Nos revestimentos com resina padrão e com 0,3% de óxido de grafite observam-se semiarcos, mas em magnitude consideravelmente menor quando comparada com o revestimento com 0,1% de óxido de grafite.

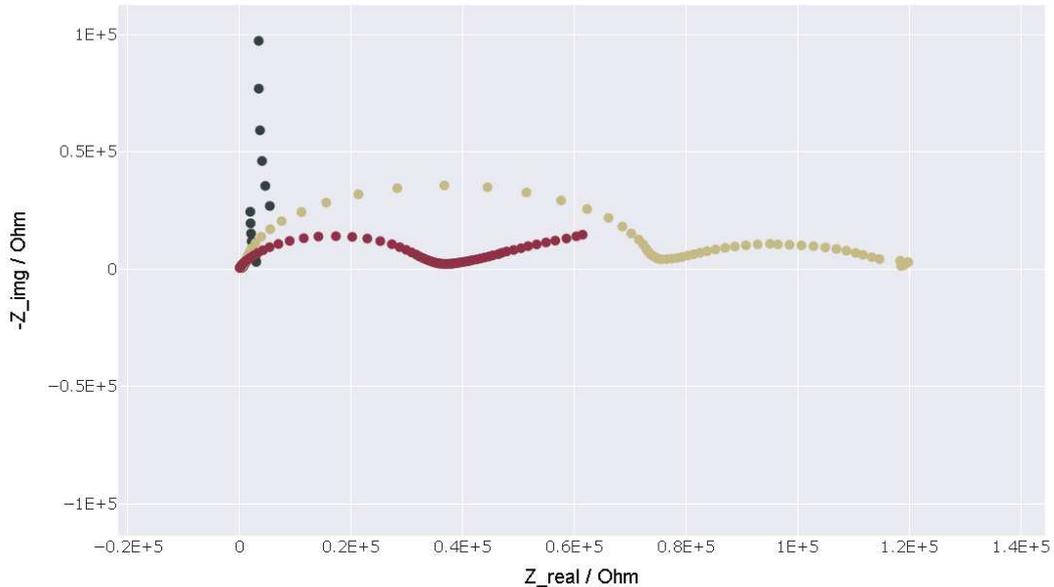
Conforme citado pela (Zimmermann, 2019) semicírculos capacitivos de tamanho maior nos diagramas de Nyquist, apontam para um menor fluxo de elétrons na interface metal|revestimento, associado a uma maior proteção contra a corrosão.

Figura 41: Diagrama de Nyquist para o revestimento contendo 0,1% em massa de óxido de grafite (Visualizar PDTP 2330/1-preto)



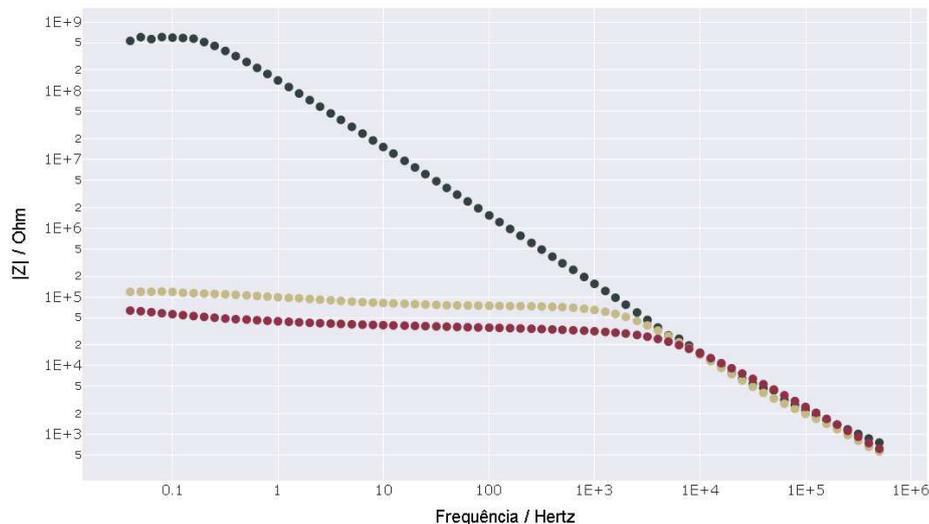
Nos primeiros momentos de teste, se o revestimento apresenta excelente propriedade de barreira, observa-se uma reta paralela ao eixo imaginário no diagrama de Nyquist, e não um semi-circulo (Loveday et al., 2004).

Figura 42: Diagrama de Nyquist (Revestimento Resina Padrão – cor vermelho)  
(Revestimento PDTP 2330/3 contendo 0,3% de óxido de grafite-cor amarelo)



A Figura 43 apresenta o primeiro ângulo de fase mostrando que há hidratação na amostra e posteriormente o segundo ângulo representa a corrosão no material. Sugerindo que o melhor resultado referente a corrosão é o PDTP 2330/1 com 0,1% de óxido de grafite. A amostra do polímero padrão com a amostra com 0,3% de óxido de grafite apresentaram valores similares. A amostra com 0,1% de óxido de grafite apresentou o maior valor de  $Z$  na região de baixa frequência (10 mHz) o que indica maior proteção anticorrosiva.

Figura 43: Diagrama de Bode  $t=100h$  PDTP 2330-1 (cor preta), Resina Padrão (cor vermelha), PDTP 2330-3 (cor amarela)



Fonte: Elaborado pela autora (2022)

## 6 CONCLUSÃO

Conclui-se que foi possível desenvolver um polímero com óxido de grafite na quantidade de (0,1% e 0,3% em massa) e na sequência aplicar o revestimento em aço carbono. Observou-se que a quantidade adicionada de óxido de grafite foi suficiente para apresentar resultados satisfatórios, tais como incremento no módulo de armazenamento e melhoria na proteção de barreira, conforme apresentado nos gráficos de Nyquist e Bode. A micrografia do polímero foi avaliada pela microscopia eletrônica de varredura em que foi possível avaliar a dispersão do óxido de grafite no polímero e pode-se observar maiores aglomerações no polímero com maior quantidade de óxido de grafite. A caracterização das propriedades viscoelásticas da resina de poliéster saturado e compósitos foi realizada pela análise dinâmico mecânica em que foi possível observar um incremento significativo de aproximadamente 180% no módulo de armazenamento ( $E''$ ) para a amostra contendo 0,1% de óxido de grafite em relação à resina de poliéster saturado. O ensaio de névoa salina apresentou resultados satisfatórios quando comparado com o substrato sem adição do óxido de grafite, mostrando redução de 35% na delaminação do material com 0,1% em massa de óxido de grafite. Foi possível evidenciar uma melhora na proteção de barreira no substrato aplicado com 0,1% de óxido de grafite no ensaio de impedância eletroquímica. Com esses resultados o revestimento obtido é promissor com potencialidade para ser utilizada na proteção anticorrosiva.

## 6.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Polimerizar resina poliéster saturada com maiores adições de óxido de grafite (Masterbatches);
- Avaliar o desempenho e efeito da incorporação de maiores quantidade de óxido de grafite no polímero;
- Investigar as propriedades anticorrosivas do revestimento com maiores adições de óxido de grafite;
- Estudar o efeito dos parâmetros de sonicação da solução de óxido de grafite com glicol;
- Avaliar a dispersão da solução com novos parâmetros desenvolvidos.

## 7 REFERÊNCIAS

- Alam, S. N., Sharma, N., & Kumar, L. (2017). Synthesis of Graphene Oxide (GO) by Modified Hummers Method and Its Thermal Reduction to Obtain Reduced Graphene Oxide (rGO)\*. *Graphene*, 06(01), 1–18. <https://doi.org/10.4236/graphene.2017.61001>
- Andreatta, F., Rondinella, A., Zanocco, M., Capurso, G., Vendramin, R., Guarino, A., & Fedrizzi, L. (2023). Corrosion, electrical and thermal behaviour of graphene modified polyester powder coatings. *Progress in Organic Coatings*, 179. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2023.107517>
- Armelin, E., Oliver, R., Liesa, F., Iribarren, J. I., Estrany, F., & Alemán, C. (2007). Marine paint fomulations: Conducting polymers as anticorrosive additives. *Progress in Organic Coatings*, 59(1), 46–52. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2007.01.013>
- Auepattana-Aumrung, K., Phakkeeree, T., & Crespy, D. (2022). Polymer-corrosion inhibitor conjugates as additives for anticorrosion application. *Progress in Organic Coatings*, 163. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2021.106639>
- Bora, C., Bharali, P., Baglari, S., Dolui, S. K., & Konwar, B. K. (2013). Strong and conductive reduced graphene oxide/polyester resin composite films with improved mechanical strength, thermal stability and its antibacterial activity. *Composites Science and Technology*, 87, 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2013.07.025>
- CALLISTER, W. D. (2007). *Materials science and engineering : an introduction*. 7° ed(New York: John Wiley & Sons,).
- Canevarolo JR, S. V. (2006). *Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros*.
- Cui, G., Bi, Z., Zhang, R., Liu, J., Yu, X., & Li, Z. (2019). A comprehensive review on graphene-based anti-corrosive coatings. *Chemical Engineering Journal*, 373(May), 104–121. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.05.034>
- David, J. (2011). *Revestimientos en polvo y usos de los mismos* (pp. 1–8).
- De Camargo, M. (2002). *RESINAS POLIÉSTERES CARBOXIFUNCIONAIS PARA TINTA EMPÓ: CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO CINÉTICO DA REAÇÃO DE CURA*.
- Dideikin, A. T., & Vul', A. Y. (2019). Graphene oxide and derivatives: The place in graphene family. *Frontiers in Physics*, 6(JAN). <https://doi.org/10.3389/fphy.2018.00149>
- Divakaran, N., Zhang, X., Kale, M. B., Senthil, T., Mubarak, S., Dhamodharan, D., Wu, L., & Wang, J. (2020). Fabrication of surface modified graphene oxide/unsaturated polyester

- nanocomposites via in-situ polymerization: Comprehensive property enhancement. *Applied Surface Science*, 502. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.144164>
- Eastman Chemical Company. (2009). *Eastman™ polyester resin intermediates for powder coatings*.
- Ferraz Almada, G., & Paulo, S. (2007). *Estudo da proteção à corrosão pelo uso de polímeros condutores*.
- Gascho, J. L. S., Costa, S. F., Hoepfner, J. C., & Pezzin, S. H. (2014a). *ESTUDO DE FILME DE GRAFENO/ÓXIDO DE GRAFENO OBTIDO POR REDUÇÃO QUÍMICA PARCIAL DO ÓXIDO DE GRAFITE*.
- Gascho, J. L. S., Costa, S. F., Hoepfner, J. C., & Pezzin, S. H. (2014b). *ESTUDO DE FILME DE GRAFENO-OXIDO DE GRAFENO OBTIDO POR REDUÇÃO QUÍMICA PARCIAL DO ÓXIDO DE GRAFITE*.
- Geim, A. K., & Novoselov, K. S. (2007). *The rise of graphene*. [www.nature.com/naturematerials](http://www.nature.com/naturematerials)
- Gentil, V. (2011). *Corrosão*. 5ª ed (Rio de Janeiro: LTC).
- Gomes, M. L. M., Matsushima, J. T., Silva, A. M., & Baldan, M. R. (2019). *Otimização do método de sonicação para obtenção de óxido de grafeno para aplicação como suporte catalítico*.
- He, S., Petkovich, N. D., Liu, K., Qian, Y., Macosko, C. W., & Stein, A. (2017). Unsaturated polyester resin toughening with very low loadings of GO derivatives. *Polymer*, 110, 149–157. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2016.12.057>
- Jiang, F., Zhao, W., Wu, Y., Dong, J., Zhou, K., Lu, G., & Pu, J. (2019). Anti-corrosion behaviors of epoxy composite coatings enhanced via graphene oxide with different aspect ratios. *Progress in Organic Coatings*, 127, 70–79. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2018.11.008>
- Kim, H., & Macosko, C. W. (2008). Morphology and properties of polyester/exfoliated graphite nanocomposites. *Macromolecules*, 41(9), 3317–3327. <https://doi.org/10.1021/ma702385h>
- Kopsidas, S., Olowojoba, G. B., Kinloch, A. J., & Taylor, A. C. (2021). Examining the effect of graphene nanoplatelets on the corrosion resistance of epoxy coatings. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 104(September 2020). <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2020.102723>
- Kung, F., & Yang, M. C. (2020). Improvement of the heat-dissipating performance of powder coating with graphene. *Polymers*, 12(6). <https://doi.org/10.3390/polym12061321>
- Lerf, A., He, H., Forster, M., & Klinowski, J. (1998). *Structure of Graphite Oxide Revisited* | <https://pubs.acs.org/sharingguidelines>

- Li, J., Cui, J., Yang, J., Li, Y., Qiu, H., & Yang, J. (2016). Reinforcement of graphene and its derivatives on the anticorrosive properties of waterborne polyurethane coatings. *Composites Science and Technology*, *129*, 30–37. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2016.04.017>
- Loveday, D., Peterson, P., & Rodgers, B. (2004). *Evaluation of Organic Coatings with Electrochemical Impedance Spectroscopy*. [www.coatingstech.org](http://www.coatingstech.org)
- Luévano-Cabrales, O. L., Alvarez-Vera, M., Hdz-García, H. M., Muñoz-Arroyo, R., Mtz-Enriquez, A. I., Acevedo-Dávila, J. L., & Hernandez-Rodriguez, M. A. L. (2019). Effect of graphene oxide on wear resistance of polyester resin electrostatically deposited on steel sheets. *Wear*, *426–427*, 296–301. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2019.01.083>
- Muzyka, R., Drewniak, S., Pustelny, T., Chrubasik, M., & Gryglewicz, G. (2018). Characterization of graphite oxide and reduced graphene oxide obtained from different graphite precursors and oxidized by different methods using Raman spectroscopy. *Materials*, *11*(7). <https://doi.org/10.3390/ma11071050>
- Nazeer, A. A., & Madkour, M. (2018). Potential use of smart coatings for corrosion protection of metals and alloys: A review. *Journal of Molecular Liquids*, *253*, 11–22. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.01.027>
- Nine, M. J., Kabiri, S., Tung, T. T., Tran, D. N. H., & Losic, D. (2018). Electrostatic powder coatings of pristine graphene: A new approach for coating of granular and fibril substrates. *Applied Surface Science*, *441*. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.01.204>
- Oliveira, M., Polleto, M., & Severo, T. C. (2018). *Rota química para produção de óxido de grafeno a partir de oxidação do grafite*. 3.
- Pavoski, G. (2014a). *ESTUDO DA OBTENÇÃO DE GRAFENO A PARTIR DE GRAFITE E O SEU USO EM NANOCOMPÓSITOS POLIOLEFÍNICOS*.
- Pavoski, G. (2014b). *ESTUDO DA OBTENÇÃO DE GRAFENO A PARTIR DE GRAFITE E O SEU USO EM NANOCOMPÓSITOS POLIOLEFÍNICOS*.
- Perez, N. (2004a). *Electrochemistry and Corrosion Science [electronic resource]*.
- Perez, N. (2004b). *Electrochemistry and Corrosion Science [electronic resource]*.
- Piazza, D., Silveira, D. S., Lorandi, N. P., Birriel, E. J., Scienza, L. C., & Zattera, A. J. (2012). Polyester-based powder coatings with montmorillonite nanoparticles applied on carbon steel. *Progress in Organic Coatings*, *73*(1), 42–46. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2011.08.018>

- Pourhashem, S., Vaezi, M. R., Rashidi, A., & Bagherzadeh, M. R. (2017). Exploring corrosion protection properties of solvent based epoxy-graphene oxide nanocomposite coatings on mild steel. *Corrosion Science*, *115*, 78–92. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2016.11.008>
- Schweitzer P. (2010). *CORROSION Fundamentals of Mechanisms, Causes, and Preventative Methods*.
- SKOOG, D. A. ;, WEST, D. M. ;, HOLLER, F. J. ;, & CROUCH, S. R. (2005). *Fundamentos de Química Analítica. 8º ed.*(São Paulo: Cengage Learning).
- Solano, L., & Almeida, D. E. (2021). *PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOESTRUTURAS DE CARBONO POR PECVD*.
- Spyrou, E. (2012). *Powder Coatings Chemistry and Technology* (E. Spyrou, Ed.; 3rd ed.). Vincentz
- Wang, X., & Dou, W. (2012). Preparation of graphite oxide (GO) and the thermal stability of silicone rubber/GO nanocomposites. *Thermochimica Acta*, *529*, 25–28. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2011.11.016>
- Zhou, C., Chen, S., Lou, J., Wang, J., Yang, Q., Liu, C., Huang, D., & Zhu, T. (2014). *Graphene's cousin: the present and future of graphane*. <http://www.nanoscalereslett.com/content/9/1/26>
- Zimmermann, C. A. (2019). *OBTENÇÃO DE REVESTIMENTO POLIURETANO DE BASE AQUOSA COM POLIANILINA PARA PROTEÇÃO ANTICORROSIVA DO AÇO CARBONO*. Universidade Federal de Santa Catarina.

Disponível em: <https://www.coperion.com/en/industries/chemicals/powder-coating>.

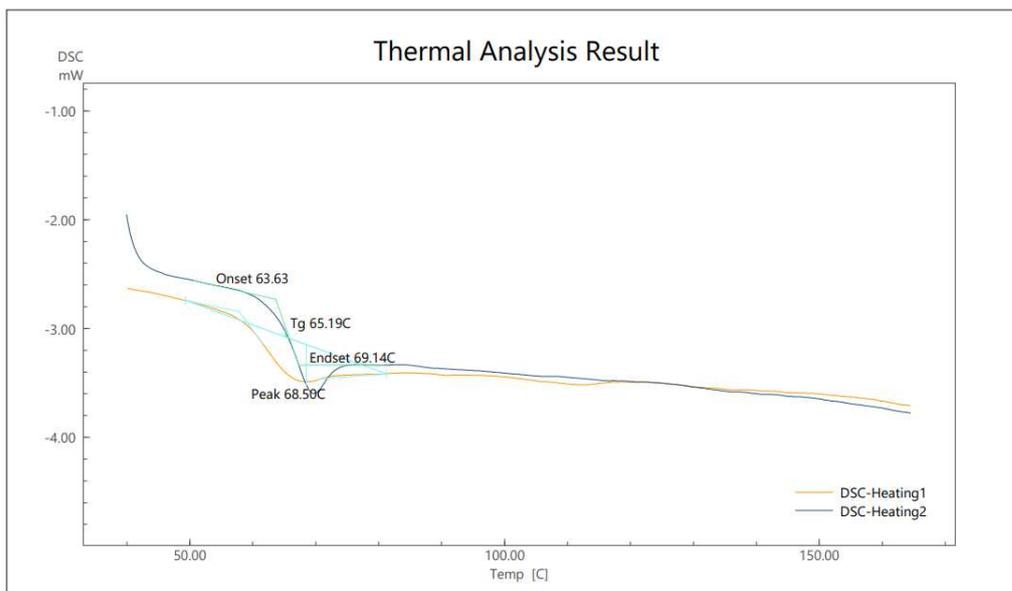
Data: 26/03/2023

ISO 4628-8. Paints and varnishes - Evaluation of degradation of coatings - Designation of quantity and size of defects, and of intensity of uniform changes in appearance, 2012, Suíça

ASTM D 2794. Impact-Resistance - Standard Test Method for Resistance of Organic Coatings to the Effects of Rapid Deformation (Impact), 2019, USA

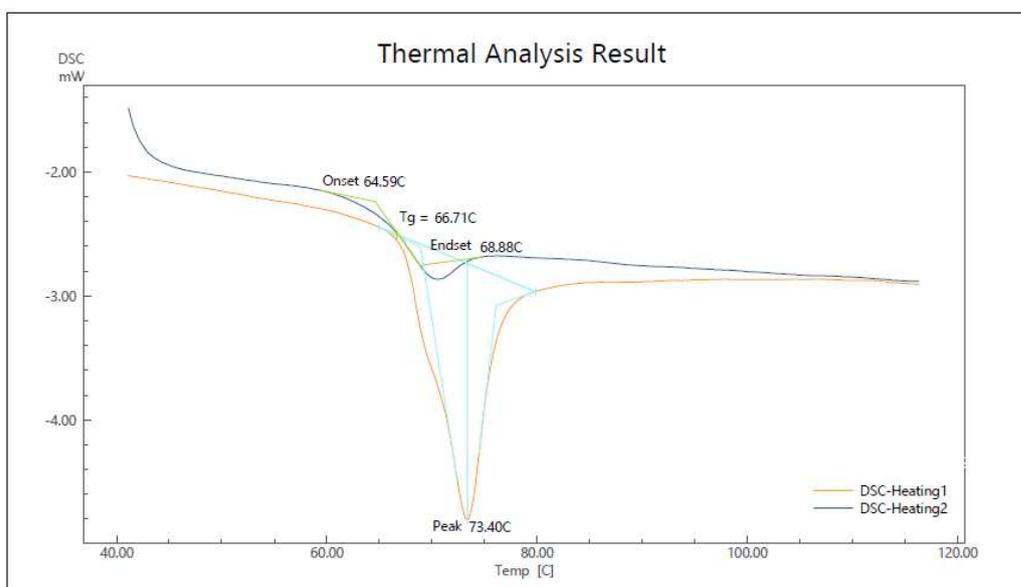
## APÊNDICE A – CURVAS DE DSC

### DSC Resina padrão



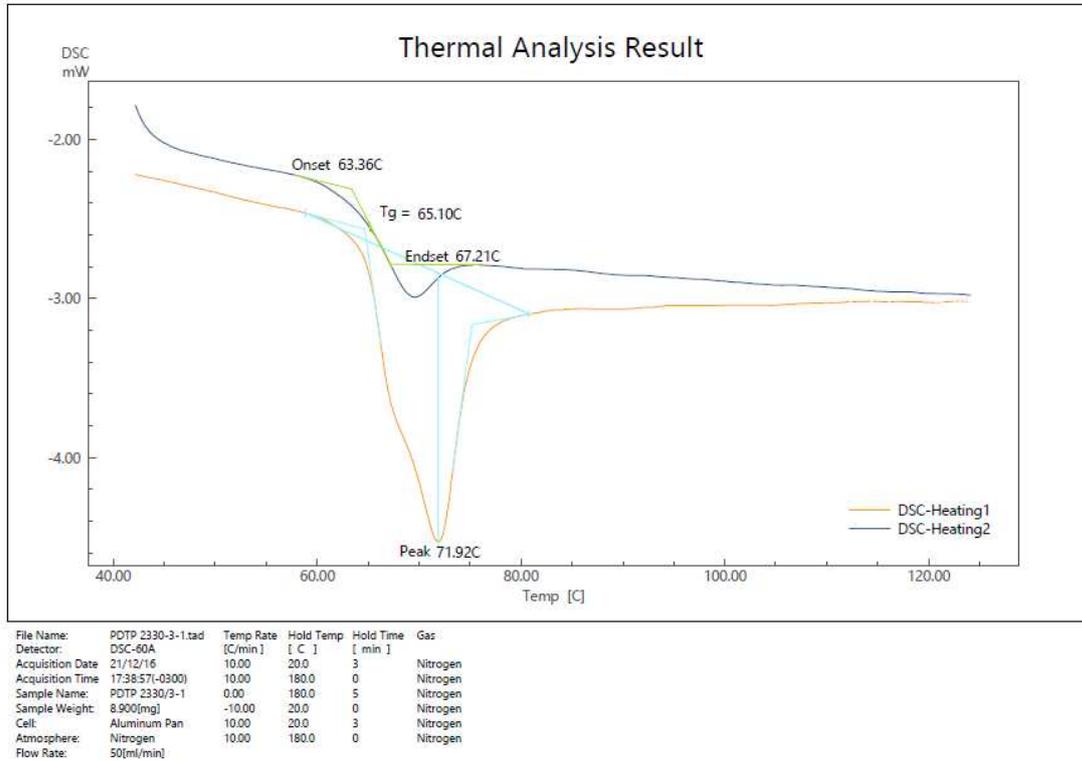
File Name:	14028496_L2778875_1BAG.tad	Temp Rate	Hold Temp	Hold Time	Gas
Detector:	DSC-60A	[C/min]	[ C ]	[ min ]	
Acquisition Date:	22/01/19	10.00	20.0	3	Nitrogen
Acquisition Time:	10:55:45(-0300)	10.00	180.0	0	Nitrogen
Sample Name:	14028496_L2778875_1BAG	10.00	180.0	5	Nitrogen
Sample Weight:	11.800[mg]	-10.00	20.0	0	Nitrogen
Cell:	Aluminum Pan	-10.00	20.0	3	Nitrogen
Atmosphere:	Nitrogen	10.00	180.0	0	Nitrogen

### DSC Resina PDTP 2330/1



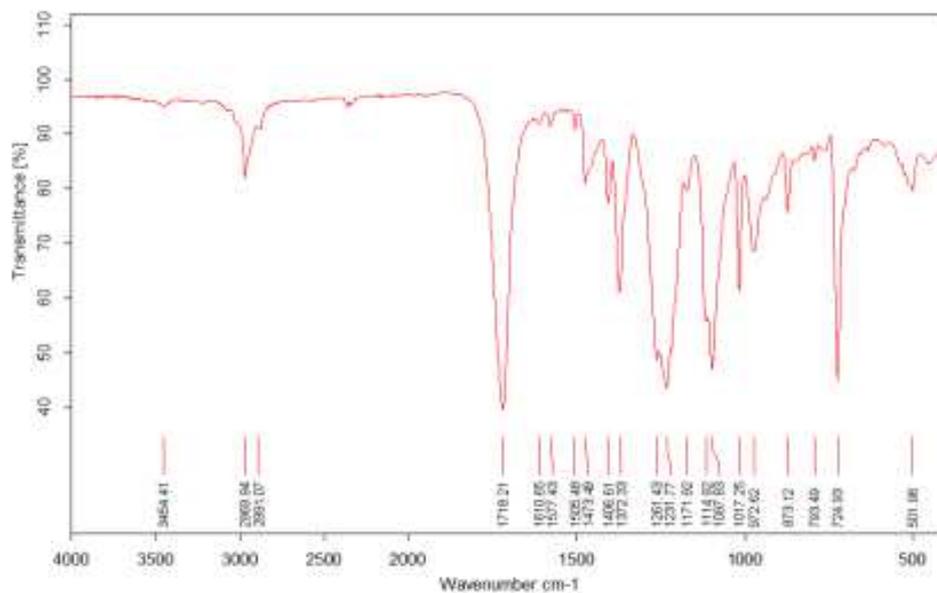
File Name:	PDTP 2330-1-1.tad	Temp Rate	Hold Temp	Hold Time	Gas
Detector:	DSC-60A	[C/min]	[ C ]	[ min ]	
Acquisition Date:	21/12/16	10.00	20.0	3	Nitrogen
Acquisition Time:	19:04:21(-0300)	10.00	180.0	0	Nitrogen
Sample Name:	PDTP 2330/1-1	0.00	180.0	5	Nitrogen
Sample Weight:	8.000[mg]	-10.00	20.0	0	Nitrogen
Cell:	Aluminum Pan	10.00	20.0	3	Nitrogen
Atmosphere:	Nitrogen	10.00	180.0	0	Nitrogen
Flow Rate:	50ml/min				

## DSC Resina PDTP 2330/3



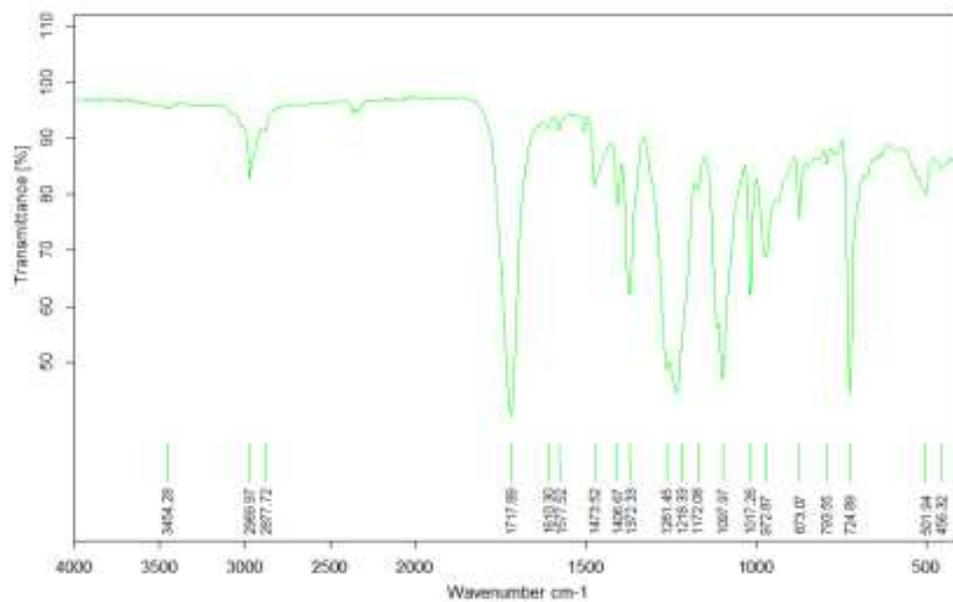
## APÊNDICE B – ESPECTROS FTIR

Espectro de FTIR da amostra PDTP 2330/1-1



Fonte: Elaborado pela autora (2022)

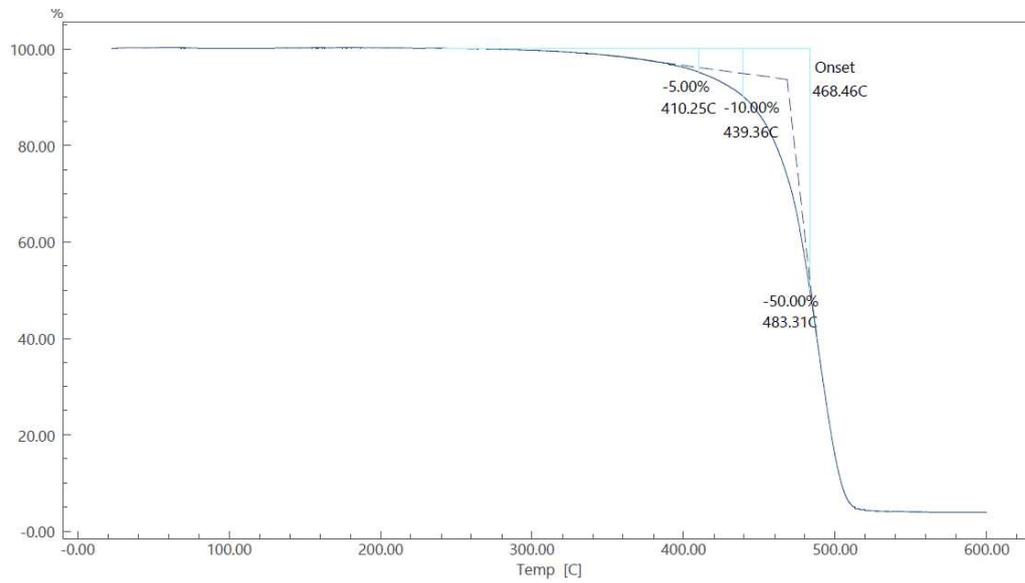
Espectro de FTIR da amostra PDTP 2330/3-1



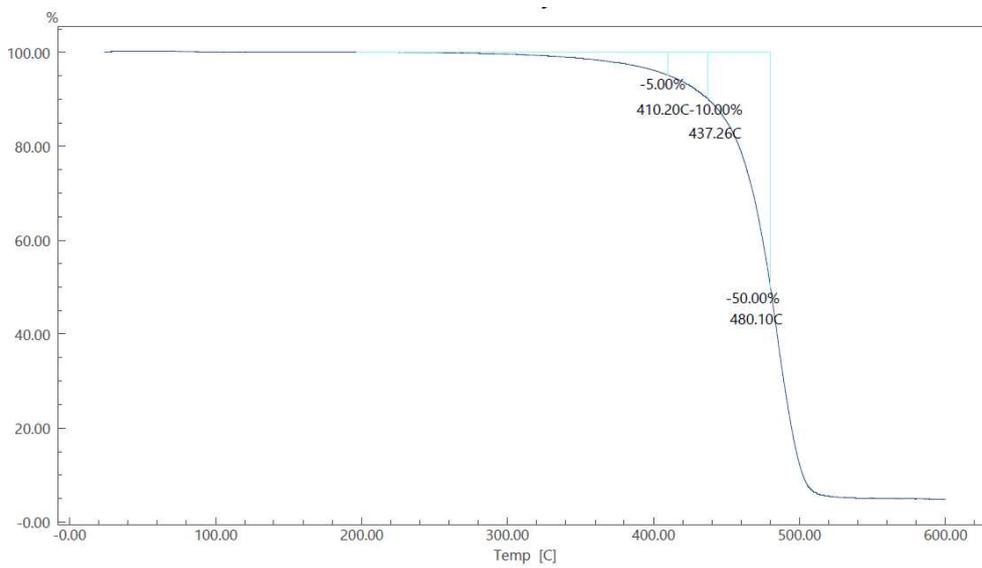
Fonte: Elaborado pela autora (2022)

## APÊNDICE C – TERMOGRAMAS

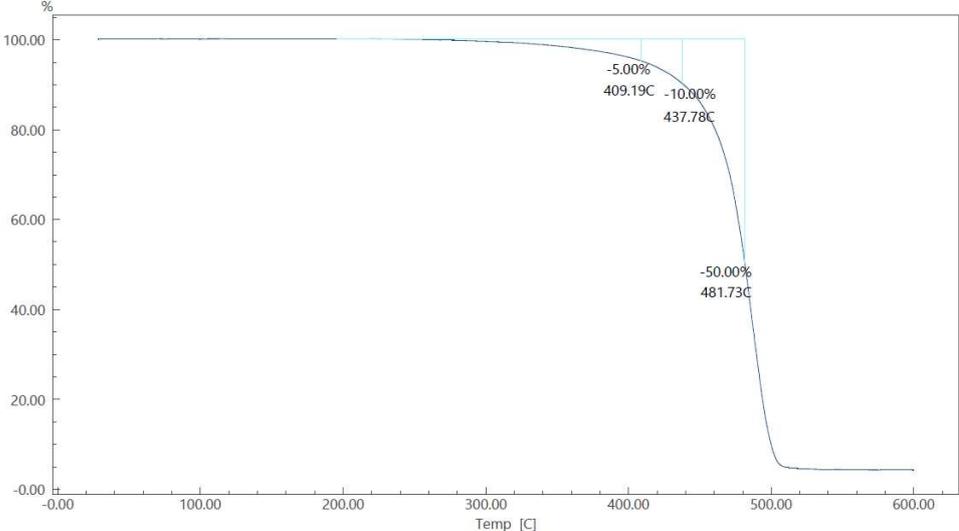
TGA Resina Padrão



TGA PDTP 2330/1

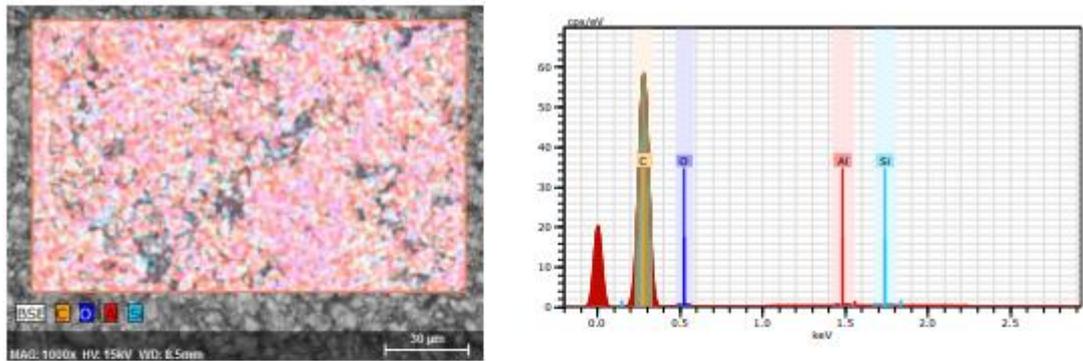


TGA PDTP 2330/3



## APÊNDICE D – ANÁLISE DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA COM ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA (MEV/EDS)

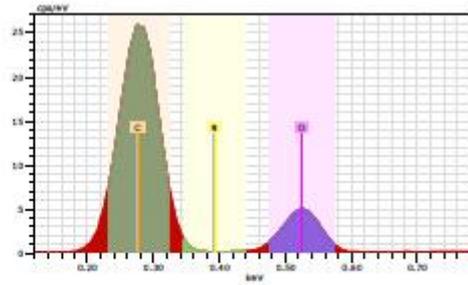
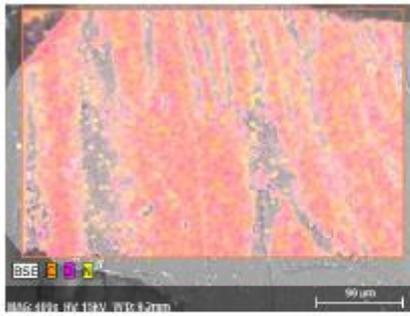
Óxido de grafeno



Results					
			Spectrum	Results	Graphic
	AN	Series	nor. C [wt.%]	Atom C [at.%]	
Carbon	6	K series	94.41	95.84	
Oxygen	8	K series	5.27	4.01	
Aluminium	13	K series	0.21	0.10	
Silicon	14	K series	0.11	0.05	
		<b>Total</b>	<b>100.00</b>	<b>100.00</b>	

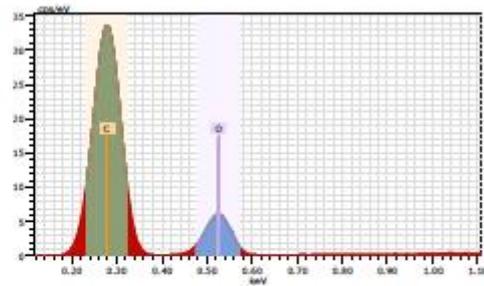
Figura 12. Imagem de MEV da amostra 12) óxido de grafeno com aumento de 500x e 1000x e Resultado da análise de EDS.

PDTP 2330/1 com óxido de grafite



	AN	Series	nor. C [wt.%]	Atom C [at.%]
Carbon	6	K series	68,56	74,39
Oxygen	8	K series	31,44	25,61
		<b>Total</b>	<b>100,00</b>	<b>100,00</b>

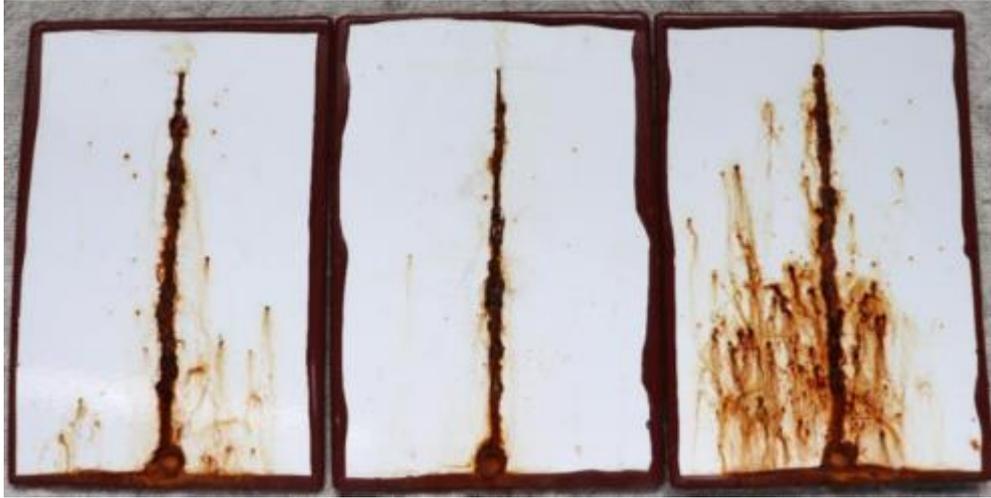
PDTP 2330/3-1- com óxido de grafite



	AN	Series	nor. C [wt.%]	Atom C [at.%]
Carbon	6	K series	70,02	75,68
Oxygen	8	K series	29,98	24,32
		<b>Total</b>	<b>100,00</b>	<b>100,00</b>

**APÊNDICE E – ENSAIO DE NÉVOA SALINA**

PDTP 2330/1- Antes da delaminação ao redor do corte



PDTP 2330/1- Após delaminação ao redor do corte



PDTP 2330/3- Antes da delaminação ao redor do corte



PDTP 2330/3- Após delaminação ao redor do corte

