

Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais



**REVESTIMENTOS ANTICORROSIVOS À BASE DE POLIÓIS VEGETAIS
FOSFORADOS**

Melissa Heinen

Tese de Doutorado
Porto Alegre, junho de 2018.

Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

**REVESTIMENTOS ANTICORROSIVOS À BASE DE POLIÓIS VEGETAIS
FOSFORADOS**

Melissa Heinen

Tese realizada sob a orientação do Prof. Dr. Cesar Liberato Petzhold e co-orientação da Prof^a. Dr^a. Emilse Maria Agostini Martini, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul em preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Ciência dos Materiais.

Porto Alegre
2018

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Lisete e Valmor, que nunca mediram esforços para minha formação e da minha irmã Marluce. O incentivo, compreensão e apoio incondicional nunca nos faltaram, apesar das muitas dificuldades.

À minha prima Tatiana, sem o incentivo dela, não teria pensado em buscar minha qualificação profissional. A toda minha família que acreditou mais em mim que eu mesma.

Aos professores Cesar e Emilse, pelo aprendizado, incentivo, paciência, disponibilidade, amizade, pela orientação e idealização deste trabalho.

À Natália Vogt Kich e a Camila Brambilla, bolsistas de iniciação científica, pela colaboração na parte prática deste trabalho. Camis, obrigada por toda ajuda, amizade e também pelo apoio moral, por me fazer acreditar que tudo daria certo.

Ao Prof. Douglas, obrigada pelo auxílio nas questões referentes ao laboratório, aos ensinamentos e pela amizade.

Aos colegas do laboratório K215, sobretudo ao João Henrique pela ajuda nos testes e tratamento de dados eletroquímicos. Às colegas e amigas Janaína, Grasiela, Gisele, Natália, Vanessa, Tatiane, Letícia e Laura, que nossos encontros extra Ufrgs durem o pós Ufrgs por muitos anos; aos colegas da síntese, em especial ao João Paulo (nosso piadista); obrigada pelo apoio, amizade e ótimo convívio.

À Fabiana, sempre solícita nas análises de GPC.

Ao meu marido Joel, que esteve ao meu lado nos bons e maus momentos durante a elaboração deste trabalho, pelo apoio, incentivo, paciência e carinho demonstrados.

À Capes e ao CNPq pela bolsa e fomento para realização deste trabalho.

LISTA DE TRABALHOS GERADOS

Heinen, M.; Silva, R. C.; Moura, J.H. L.; Gerbase, A. E.; Martini, E. A.; Petzhold, C. L.; Phosphorylated vegetable polyols: synthesis, characterization and new applications, FBPOL, 4th French Brazilian Meeting on Polymers; Florianópolis-SC; 2014.

Heinen, M.; Petzhold, C. L.; Moura, J. H. L.; Gerbase, A. E.; Martini, E. A.; Polióis Vegetais: Matéria-Prima Versátil para Preparação de Polímeros; 13^o Congresso Brasileiro de Polímeros; Natal-RN; 2015.

Silva, R. C.; Heinen, M.; Martini, E. A.; Petzhold, C. L.; Polioli fosforado como inibidor de corrosão do aço de carbono em soluções de glicol e fluidos salinos; 6^o Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel e 9^o Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel; Natal-RN; 2016.

Heinen, M.; Kich, N. V.; Petzhold, C. L.; Resinas Epoxídicas Fosfonadas obtidas a partir de Óleos Vegetais; 14^o Congresso Brasileiro de Polímeros; Águas de Lindóia-SP; 2017.

Silva, R. C.; Heinen, M.; Lorenzi, G. A.; Martini, E. A.; Petzhold, C. L.; Vegetable polyol phosphate as corrosion inhibitor of carbon steel in packer fluid solutions. *Ionics* **2017**, 23, 1569–1578.

Brambilla, C.; Heinen, M.; Martini, E. A.; Petzhold, C. L.; Anticorrosive coatings based on phosphonated epoxy resin from renewable sources; FBPOL²⁰¹⁸, 5th French Brazilian Meeting on Polymers; Florianópolis-SC; 2018.

Moura, J. H. L.; Heinen, M.; Silva, R. C.; Martini, E. A.; Petzhold, C. L. Reinforcing Anticorrosive Properties of Biobased Organic Coatings Through Chemical Funcionalization with Amino and Aromatic Groups. Accepted for publication in *Progress in Organic Coatings* (2018).

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	14
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
2.1 REVESTIMENTOS ANTICORROSIVOS.....	17
2.2 RESINAS PU's.....	19
2.2.1 Revestimentos Poliuretânicos de Fonte Renovável.....	25
2.3 REVESTIMENTOS EPÓXI.....	28
2.3.1 Revestimentos Epóxi de Fonte Renovável.....	32
3 PARTE EXPERIMENTAL	36
3.1 REAGENTES	36
3.1.1 Síntese dos Polióis Fosfatados.....	36
3.1.1.1 Reações do Óleo de Soja Epoxidado (OSE) com Ácido Fosfórico– Método A e Método B.....	36
3.1.2 Síntese dos Poliepóxidos Fosfonados.....	37
3.1.2.1 Epoxidação do Óleo de Linhaça (OLE) – Método A e Método B.....	37
3.1.2.2 Reações do OSE e OLE com Trifenilfosfito.....	37
3.1.3 Preparação das Resinas PU's.....	37
3.1.4 Preparação das Resinas Epóxi.....	37
3.2 SÍNTESE DOS POLIÓIS E POLIEPÓXIDOS FOSFORADOS.....	38
3.2.1 Síntese dos Polióis Fosfatados.....	38
3.2.2 Síntese dos Poliepóxidos Fosfonados.....	39
3.2.2.1 Epoxidação do Óleo de Linhaça (OLE).....	39
3.2.2.2 Reação dos Óleos Epoxidados com Trifenilfosfito.....	41
3.3 CARACTERIZAÇÃO DOS POLIÓIS E POLIEPÓXIDOS FOSFORADOS..	42
3.3.1 Ressonância Magnética Nuclear.....	42
3.3.1.1 Cálculo do Grau de Epoxidação (%).....	43
3.3.2 Cromatografia por exclusão de tamanho (SEC).....	43
3.3.3 Índice de Acidez.....	44
3.3.4 Índice de Hidroxilas.....	45
3.3.5 Espectrometria de Emissão Óptica em Plasma com Acoplamento indutivo (ICP-OES).....	46
3.4 PREPARAÇÃO DOS REVESTIMENTOS ANTICORROSIVOS.....	46
3.4.1 Preparação das Resinas Epoxídicas Preliminares.....	46
3.4.2 Preparação das Resinas Epóxi Fosfonadas.....	47
3.4.3 Preparação das Resinas PU.....	48
3.5 CARACTERIZAÇÃO DAS RESINAS ANTICORROSIVAS.....	48
3.5.1 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	48
3.5.2 Análise Dinâmico-mecânica (DMA).....	49
3.5.3 Análise de ângulo de Contato.....	49
3.6 AVALIAÇÃO DAS RESINAS ANTICORROSIVAS.....	49
3.6.1 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE).....	49
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	51
4.1 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS POLIÓIS E POLIEPÓXIDOS FOSFORADOS.....	51
4.1.1 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio – RMN- ¹ H.....	53
4.1.1.1 Síntese dos Polióis Fosfatados.....	53
4.1.1.2 Síntese dos Poliepóxidos Fosfonados.....	55

4.1.1.2.1 Epoxidação do OLE.....	56
4.1.1.2.2 Reação dos Óleos Epoxidados com Trifenilfosfito.....	57
4.1.2 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Fósforo - RMN de ³¹ P.....	61
4.1.3 Cromatografia por Exclusão de Tamanho – SEC.....	63
4.1.4 Índice de Acidez, Índice de Hidroxilas e Teor de Fósforo.....	66
4.2 PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS RESINAS ANTICORROSIVAS.....	67
4.2.1 Preparação das Resinas Epoxídicas.....	68
4.2.1.1 Parâmetros termodinâmicos da reação de cura.....	68
4.2.1.2 Análise Dinâmico-mecânica – DMA.....	71
4.2.1.3 Ângulo de Contato.....	73
4.2.2 Preparação das Resinas Poliuretânicas.....	75
4.2.2.1 Análise Dinâmico-mecânica – DMA.....	76
4.2.2.2 Ângulo de Contato.....	77
4.3 AVALIAÇÃO DAS RESINAS ANTICORROSIVAS.....	78
4.3.1 Análise por Espectroscopia de Impedância Eletroquímica – EIE.....	78
4.3.1.1 Avaliação das Resinas Epóxi.....	78
4.3.1.1.1 Resinas epóxi obtidas a partir da reação do óleo de soja epoxidado (Ep- OSE): anidrido maleico (AM) x anidrido ftálico (AF).....	78
4.3.1.1.2 Resinas epóxi obtidas a partir da reação do óleo de linhaça epoxidado (Ep-OLE): anidrido maleico (AM) x anidrido ftálico (AF).....	99
4.3.1.2 Avaliação das Resinas Poliuretanas.....	114
5 CONCLUSÕES.....	119
6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	120
ANEXOS.....	127

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Reação genérica de obtenção de um poliuretano.....	19
Figura 2. Exemplos de isocianatos geralmente empregados na preparação de poliuretanas.....	20
Figura 3. Estruturas de ressonância do isocianato.....	20
Figura 4. Reações primárias e secundárias dos isocianatos com diferentes reagentes.....	22
Figura 5. Formação da microcápsula de poliureia	24
Figura 6. Número de artigos publicados com o termo “renewable source polyurethane coatings” por ano.....	25
Figura 7. Síntese dos polióis a partir dos óleos vegetais.....	26
Figura 8. Reações de obtenção dos revestimentos PU.....	27
Figura 9. Posição dos grupos epóxi – a) internos, b) terminais e c) estruturas cíclicas.....	28
Figura 10. Reação de obtenção do diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA).....	28
Figura 11. Exemplo da estrutura química de um triglicerídeo de origem vegetal.	29
Figura 12. Mecanismo da reação de cura do sistema epóxi/anidrido/amina terciária.....	31
Figura 13. Número de artigos publicados com o termo “renewable source epoxy coatings” por ano.....	32
Figura 14. Rota sintética do monômero epóxi hidroxifosfato (PGHEP).....	34
Figura 15. Estrutura dos ésteres fosfato e resina epóxi E-44.....	35
Figura 16. Espectro de RMN de ¹ H do OSE de partida.....	44
Figura 17. Placas de aço recobertas com as resinas epóxi Ep-OSE+AM, Ep-OSE/OSETF+AM e Ep-OSETF+AM.....	50
Figura 18. Vista frontal e lateral da célula eletrolítica utilizada no teste de corrosão.....	51
Figura 19. Reação de formação dos ésteres fosfato.....	52
Figura 20. Reação de abertura de anel epóxido com trietilfosfito.....	52
Figura 21. Espectros de RMN de ¹ H do OSE e dos OSEP1 e 2.....	54
Figura 22. Sobreposição dos espectros de RMN de ¹ H do OL e OLE3.....	57
Figura 23. Reação de abertura dos epóxidos do OSE com trifetilfosfito	57
Figura 24. Sobreposição dos espectros de RMN de ¹ H do OSE e OSETF9.....	60
Figura 25. Sobreposição dos espectros de RMN de ³¹ P do H ₃ PO ₄ e OSEP1 utilizando capilar de H ₃ PO ₄ (85%) como referência.....	62
Figura 26. Espectro de RMN de ³¹ P do OSETF12 contendo capilar de H ₃ PO ₄ (85%) como referência.....	62
Figura 27. Cromatogramas do OSE e OSEP1.....	63
Figura 28. Cromatogramas do OSE e OSETF12 e 14.....	64
Figura 29. Cromatogramas do OL, OLE5 e 7.....	64
Figura 30. Cromatogramas do OLE5 e OLETF11.....	65
Figura 31. Cromatogramas do OLE7 e OLETF16.....	65

Figura 32. Caracterizações adicionais dos polióis e poliepóxidos fosforados.....	68
Figura 33. Estrutura molecular da resina epóxi fosfonada reagida com anidrido maleico.....	69
Figura 34. Estrutura molecular da resina epóxi fosfonada reagida com anidrido ftálico.....	69
Figura 35. Termogramas de DSC (2º aquecimento) das resinas epóxi fosfonadas (10 °C/min).....	70
Figura 36. Curva de DMA para a resina epóxi Ep-OSE + AM.....	72
Figura 37. Determinação da molhabilidade de acordo com o ângulo de contato..	73
Figura 38. Estrutura molecular da resina PU fosfonada.....	76
Figura 39. Curva de DMA para a resina PU-OM.....	77
Figura 40. Curva de DMA para a resina PU-OSETF12.....	77
Figura 41. Diagramas de Nyquist (41a, 41b e 41c) e de Bode (41d) para o aço AISI 1020 recoberto com resinas epóxi Ep-OSE e Ep-OSETF14, obtidas a partir de anidrido maleico (AM) com o tempo de imersão em NaCl 3,5% (m/m) no PCA.....	79-81
Figura 42. Variação da capacitância total (C_T) (a) e da resistência total (R_T) (b) para o aço AISI 1020 recoberto com resinas epóxi Ep-OSE, Ep-OSETF14 e Ep-OSE/OSETF14, obtidas a partir de anidrido maleico (AM) com o tempo de imersão em NaCl 3,5% (m/m).....	82-3
Figura 43. Fotos das resinas epóxi Ep-OSE, Ep-OSETF14 e Ep-OSE/OSETF14, obtidas a partir de anidrido maleico (AM) no 7º dia de imersão em NaCl 3,5% (m/m).....	83
Figura 44. Diagramas de Bode, experimental e simulado, para o aço AISI 1020 recoberto com resinas epóxi Ep-OSE (a) e Ep-OSETF14 (b), obtidas a partir de anidrido maleico (AM), no 7º de imersão em NaCl 3,5% (m/m) e no PCA, e os respectivos circuito equivalentes.....	87
Figura 45. Diagramas de Nyquist (45a, 45b e 45c) e de Bode (45d) para o aço AISI 1020 recoberto com resinas epóxi Ep-OSE e Ep-OSETF14, obtidas a partir de anidrido ftálico (AF) com o tempo de imersão em NaCl 3,5% (m/m) no PCA.....	91-3
Figura 46. Variação da capacitância total (C_T) (a) e da resistência total (R_T) (b) para o aço AISI 1020 recoberto com resinas epóxi Ep-OSE e Ep-OSETF14, obtidas a partir de anidrido ftálico (AF) com o tempo de imersão em NaCl 3,5% (m/m).....	94-5
Figura 47. Fotos das resinas epóxi Ep-OSE e Ep-OSETF14, obtidas a partir de anidrido ftálico (AF) no 7º dia de imersão em NaCl 3,5% (m/m).....	96
Figura 48. Diagramas de Bode para resinas epóxi OSE, funcionalizadas e não funcionalizadas com trifenilfosfito, obtidos no PCA, após 7 dias de imersão em solução de NaCl 3,5%. Influência do anidrido maleico ou ftálico.....	96
Figura 49. Diagramas de Bode, experimental e simulado, para o aço AISI 1020 recoberto com resinas epóxi Ep-OSE (a) e Ep-OSETF14 (b), obtidas a partir de anidrido ftálico (AF), no 7º de imersão em NaCl 3,5% (m/m) e no PCA, e os respectivos circuito equivalentes.....	98

Figura 50. Diagramas de Nyquist (50a, 50b e 50c) e de Bode (50d) para o aço AISI 1020 recoberto com resinas epóxi Ep-OLE e Ep-OLETF16, obtidas a partir de anidrido maleico (AM) com o tempo de imersão em NaCl 3,5% (m/m) no PCA.....	100-2
Figura 51. Variação da capacitância total (C_T) (a) e da resistência total (R_T) (b) para o aço AISI 1020 recoberto com resinas epóxi Ep-OLE e Ep-OLETF16, obtidas a partir de anidrido maleico (AM) com o tempo de imersão em NaCl 3,5% (m/m).....	103-4
Figura 52. Fotos das resinas epóxi Ep-OLE e Ep-OLETF16, obtidas a partir de anidrido maleico (AM) no 7° dia de imersão em NaCl 3,5% (m/m).....	104
Figura 53. Diagramas de Bode, experimental e simulado, para o aço AISI 1020 recoberto com resinas epóxi Ep-OLE (a) e Ep-OLETF16 (b), obtidas a partir de anidrido maleico (AM), no 7° de imersão em NaCl 3,5% (m/m) e no PCA, e os respectivos circuito equivalentes.....	105
Figura 54. Diagramas de Nyquist (54a, 54b e 54c) e de Bode (54d) para o aço AISI 1020 recoberto com resinas epóxi Ep-OLE e Ep-OLETF16, obtidas a partir de anidrido ftálico (AF) com o tempo de imersão em NaCl 3,5% (m/m) no PCA.....	106-9
Figura 55. Variação da capacitância total (C_T) (a) e da resistência total (R_T) (b) para o aço AISI 1020 recoberto com resinas epóxi Ep-OLE e Ep-OLETF16, obtidas a partir de anidrido ftálico (AF) com o tempo de imersão em NaCl 3,5% (m/m).....	110-1
Figura 56. Fotos das resinas epóxi Ep-OLE e Ep-OLETF16, obtidas a partir de anidrido ftálico (AF) no 7° dia de imersão em NaCl 3,5% (m/m).....	111
Figura 57. Diagramas de Bode, experimental e simulado, para o aço AISI 1020 recoberto com resinas epóxi Ep-OLE (a) e Ep-OLETF16 (b), obtidas a partir de anidrido ftálico (AF), no 7° de imersão em NaCl 3,5% (m/m) e no PCA, e os respectivos circuito equivalentes.....	112
Figura 58. Diagramas de Nyquist (58a e 58b) e de Bode (58c) para o aço AISI 1020 recoberto com resinas poliuretanas PU-OM, PU-OLETF11, PU-OSETF12 e PU-OSEP1 no 7° dia de imersão em NaCl 3,5% (m/m) no PCA.....	115-6
Figura 59. Variação da capacitância total (C_T) (a) e da resistência total (R_T) (b) para o aço AISI 1020 recoberto com resinas poliuretanas PU-OM, PU-OLETF11, PU-OSETF12 e PU-OSEP1, com o tempo de imersão em NaCl 3,5% (m/m).....	117-8

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Condições reacionais das reações do OSE com H ₃ PO ₄	38
Tabela 2. Condições reacionais das reações do H ₃ PO ₄ com OSE.....	39
Tabela 3. Condições reacionais das reações de epoxidação do OL.....	40
Tabela 4. Condições reacionais das reações OSE e OLE com trifenilfosfito.....	41
Tabela 5. Condições reacionais das reações OSE e OLE com trifenilfosfito.....	42
Tabela 6. Formulação da preparação das resinas epóxi fosfonadas.....	47
Tabela 7. Formulação das resinas epóxi a partir de OSE.....	47
Tabela 8. Formulação das resinas epóxi a partir de OLE.....	47
Tabela 9. Formulação das resinas PU.....	48
Tabela 10. Composição do aço 1020 (balanço em ferro).....	49
Tabela 11. Valores das espessuras das resinas epóxi com OSE e OLE.....	50
Tabela 12. Valores da espessura das resinas PU.....	50
Tabela 13. Condições reacionais de abertura do anel epóxido com trifenilfosfito - Método A.....	58
Tabela 14. Condições reacionais de abertura do anel do OSE com trifenilfosfito – Método A.....	59
Tabela 15. Condições reacionais de abertura do anel epóxido com trifenilfosfito – Método B.....	61
Tabela 16. Índice de Acidez, Índice de hidroxilas e teor de fósforo dos polióis fosforados.....	66
Tabela 17. Parâmetros termodinâmicos das reações de cura das resinas epóxi fosfonadas.....	70
Tabela 18. Valores de Tg's para as resinas epóxi.....	73
Tabela 19. Valores de ângulo de contato para as resinas epóxi com OSE e OLE.....	74
Tabela 20. Valores de Tg's para as resinas PU.....	76
Tabela 21. Valores do ângulo de contato para as resinas PU.....	78
Tabela 22. Parâmetros de EIE obtidos por simulação para o aço AISI 1020 revestido com diferentes resinas após 7 dias de imersão em solução aquosa de NaCl 3,5% (m/m).....	90

ABREVIATURAS

AM – Anidrido maleico
AF – Anidrido ftálico
ARO - N,N'-dimetilanilina
CH – Anidrido hexahidroftálico
CO₂ - Dióxido de carbono
C_T - capacitância total
DABCO – 1,4- diazobicyclo[2,2,2]octano
DBTL - Dibutil-dilaurato de estanho
DDS - Anidrido dodecenilsuccínico
DGEBA - Diglicidil éter de bisfenol A
DMA - Análise dinâmico-mecânica
DSC – (Differential scanning calorimetry) = calorimétrica exploratória diferencial
E_a – Energia de ativação
ECS - Eletrodo de referência de calomelano saturado
EIE – Espectroscopia de impedância eletroquímica
HDI - (Hexamethylene diisocyanate) = diisocianato de hexametileno
HMDI - (4,4'-díciclo-hexyl-methylene diisocyanate) = diisocianato de 4,4'-díciclo-hexil-metileno
IA - Índice de Acidez
ICP-OES - Espectrometria de emissão óptica em plasma com acoplamento indutivo
IOH – Índice de hidroxilas
IPDI - (Isophorone diisocyanate) = diisocianato de isoforona
IV – Infravermelho
MDI - (Diphenylmethane diisocyanate) = diisocianato de difenilmetano
MOP - Fosfato de metacriloxi-etila
NDI – Naftaleno diisocianato
NTMP - Ácido nitrilo trimetileno fosfônico
OL – Óleo de linhaça
OLE – Óleo de linhaça epoxidado
OLETF – Óleo de linhaça epoxidado modificado com trifenilfosfito
OM – Óleo de mamona
OSE - Óleo de soja epoxidado
OSEP - Óleo de soja epoxidado modificado com ácido fosfórico
OSETF – Óleo de soja epoxidado modificado com trifenilfosfito
PAMAM – Poliamida de geração zero
PCA - Potencial de Circuito Aberto
PGHEP - Epóxi hidroxifosfato
PU - Poliuretano ou poliuretano
RMN - Ressonância magnética nuclear
R_T - resistência total
SEC – (Size-exclusion chromatography) = cromatografia por exclusão de tamanho
SUC – Anidrido succínico
TBAB - Brometo de tetra-n-butilamônio
TDI - (Toluene diisocyanate) = diisocianato de tolueno
TDP – Fosfato de tridecila
TEA – Trietilamina
T_g - Temperatura de transição vítrea
UV – Luz ultravioleta

RESUMO

A utilização de revestimentos orgânicos é uma das técnicas mais empregadas na proteção contra corrosão. Polióis vegetais fosforados foram sintetizados e utilizados na preparação de resinas epoxídicas e poliuretânicas e avaliados quanto ao seu potencial como revestimento anticorrosivo em substituição às resinas de origem petroquímica. Estes polióis foram obtidos pela reação de abertura de anel de óleos de soja (OSE) e linhaça (OLE) epoxidados com ácido fosfórico e trifenilfosfito, resultando respectivamente em polióis fosfatados e fosfonados. Os produtos foram caracterizados por ressonância magnética nuclear (RMN de ^1H e ^{31}P), cromatografia por exclusão de tamanho (SEC), índices de hidroxilas e acidez e teor de fósforo.

As resinas epóxi e PU fosforadas e não fosforadas foram caracterizadas por ângulo de contato e análise dinâmico-mecânica (DMA) e, posteriormente, utilizadas no recobrimento do aço 1020. Após a cura dos filmes, os corpos de prova foram submetidos a testes de corrosão, sendo submersos em solução salina, simulando as condições da água do mar. As propriedades anticorrosivas dos filmes ao longo do período de imersão foram avaliadas através de medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). Pelos testes eletroquímicos foi observado que a resina epóxi oriunda de OLE funcionalizada com trifenilfosfito e anidrido maleico e a resina de OLE não funcionalizada com anidrido ftálico apresentaram maiores resistências e menores capacitâncias. Para a resina poliuretânica, a melhor eficiência anticorrosiva foi demonstrada pela resina produzida com óleo não fosforado. Esses revestimentos mostraram-se eficientes na proteção do aço 1020 contra a corrosão.

ABSTRACT

Organic coating is one of the most commonly used techniques in corrosion protection. Phosphorylated vegetable polyols were synthesized and used in the preparation of epoxy and polyurethane resins and their potential as anti-corrosion coatings were evaluated. Polyols were obtained by opening-ring reaction of soybean (OSE) and linseed (OLE) epoxidized oils with phosphoric acid and triphenylphosphite, resulting respectively in phosphatated and phosphonated polyols. The products were characterized by nuclear magnetic resonance (^1H and ^{31}P NMR), size exclusion chromatography (SEC), hydroxyl and acidity indexes and phosphorus content.

Modified and unmodified epoxy and PU resins were firstly characterized by water contact angle and dynamic-mechanical analysis (DMA). Further these resins were applied on 1020 steel plates and, after curing of the films, the test specimens were submitted to corrosion tests, being submerged in saline solution, simulating sea water conditions. The anticorrosive properties of the films during the immersion period were evaluated by electrochemical impedance spectroscopy (EIS) measurements. By electrochemical tests it was observed that the epoxy resins derived from OLE functionalized with triphenylphosphite and maleic anhydride and not functionalized with phthalic anhydride showed higher resistances and lower capacitances, this was also observed for the polyurethane resin produced with unmodified oil. These coatings were effective in protecting the steel against corrosion.

1 INTRODUÇÃO

A corrosão é um processo natural e todos os processos naturais tendem a um estado de menor energia. Assim, por exemplo, o ferro e o aço possuem uma tendência natural de reagir com outros elementos químicos, como o oxigênio e a água, formando óxidos de ferro hidratados (ferrugem) que são similares à composição química do minério de ferro original¹.

A corrosão possui um custo global anual de 2,5 trilhões de dólares. Entretanto, implementando sistemas de prevenção à corrosão, este custo pode ser reduzido de 15 a 35%, ou seja, de 375 a 875 bilhões de dólares². No Brasil, o custo com a corrosão do ferro e suas ligas foi de 236 bilhões de reais em 2015 e o impacto é maior nas áreas litorâneas³, afetando a sociedade tanto no setor econômico como no social. No setor econômico são necessárias a troca de equipamentos corroídos, a manutenção corretiva e preventiva pela pintura, contaminação de produtos na indústria alimentícia, de bebidas e farmacêutica devido a utilização de equipamentos e utensílios corroídos, entre outros. Já no setor social e ambiental devem ser considerados: a exaustão dos recursos naturais, a perda metálica (que inclui os elementos de liga presentes no aço, cujas reservas são limitadas), problemas de saúde e poluição causados pelo vazamento de produtos tóxicos, ou o próprio produto de corrosão que pode causar a contaminação da água, do solo e do ar, incêndios e até explosões⁴. São comuns relatos sobre falhas causadas pela corrosão de pontes, edifícios, aeronaves, automóveis e gasodutos⁵. Fatores que causam a corrosão incluem a reatividade do metal, presença de impurezas, ar, umidade, temperatura e radiação, entre outros⁶.

Alguns dos métodos de proteção mais utilizados no controle da corrosão envolvem a utilização de revestimentos. Estes podem ser metálicos, inorgânicos e orgânicos⁷.

Os revestimentos metálicos compreendem dois tipos de proteção: pela criação de uma barreira entre a liga metálica e o meio corrosivo ou pela proteção catódica. Como exemplos de revestimento que oferece proteção catódica ao ferro ou aço carbono podem ser citados o zinco e o cádmio. Para a proteção por barreira (anódica) do aço são utilizados o cobre, níquel, chumbo e prata⁷.

Os revestimentos inorgânicos são constituídos de compostos que são depositados diretamente na superfície metálica ou formados sobre essa superfície. Neste tipo de proteção os compostos mais empregados são: vidros, porcelanas, cimentos, óxidos

(Al₂O₃, BeO, Cr₂O₃, ZrO₂ e ThO₂), carbetos (TiC e B₄C), nitretos (AlN e BN), boretos (ZrB₂ e TiB₂) e silicetos (NbSi₂, WSi₂ e MoSi₂)⁷.

Nos revestimentos orgânicos, sua principal função é isolar o metal do meio corrosivo pela formação de uma barreira física, podendo inclusive conter inibidores de corrosão¹. A aplicação de tintas ou sistemas de pintura é a técnica de proteção anticorrosiva mais empregada. O avanço tecnológico das tintas ocorreu no século passado pelo desenvolvimento de novos polímeros (resinas), tais como resinas alquídicas, vinílicas, acrílicas, borrachas cloradas, silicone, epóxi e poliuretanas⁷. Esses revestimentos possuem alta resistência à condutividade iônica, resultando em boas propriedades de barreira, retardando a difusão de espécies químicas para a superfície do metal⁸.

As resinas epóxi são eficazes nos sistemas de proteção contra corrosão por apresentarem excelente resistência química, forte adesão ao substrato, boas propriedades de isolamento elétrico⁸ e facilidade de cura⁹.

Resinas poliuretânicas termofixas (PU) fornecem boa resistência à tensão-deformação, resistência à abrasão em solução salina, ácida, alcalina e resistência a solventes⁵.

A preocupação com impactos ambientais, a necessidade de diminuir a emissão de substâncias orgânicas voláteis e tóxicas, a escassez do petróleo e a consequente redução na utilização de compostos petroquímicos levaram ao desenvolvimento de resinas epóxi e PU a partir de fontes renováveis.

Revestimentos orgânicos anticorrosivos com resinas epóxi e PU durante contato prolongado com ambientes corrosivos acabam absorvendo água e esta inevitavelmente penetra no revestimento levando à redução contínua do efeito barreira e, conseqüentemente, na perda de proteção contra corrosão. Para retardar este processo diferentes materiais e metodologias vêm sendo pesquisadas e entre estes, o mais simples é a incorporação de pigmentos anticorrosivos na matriz do revestimento orgânico. Também podem ser citados os revestimentos poliméricos com alta densidade de reticulação diminuindo a absorção e difusão de água. Além disso, matrizes poliméricas podem ser modificadas quimicamente pela incorporação de grupos funcionais hidrofóbicos. Compostos de flúor, silício e fósforo, são exemplos de materiais que podem ser incorporados em polímeros fornecendo hidrofobicidade¹⁰. A adesão do revestimento ao substrato metálico é outro ponto importante na proteção anticorrosiva. Esta pode ser melhorada através da incorporação de compostos contendo pares de

elétrons não ligantes, elétrons π de ligações triplas ou duplas conjugadas ou pares de elétrons livres de heteroátomos, os quais promovem interações eletrostáticas e ou ligações químicas na interface revestimento/metal.

A introdução de compostos de fósforo em revestimentos anticorrosivos são potencialmente promotores do aumento da reticulação, hidrofobicidade e adesão. Fosfatos ($C-O(PO)(OH)_2$) e fosfonatos [$C-PO(OH)_2$ ou $C-PO(OR)_2$] podem conter hidroxilas que reagirão com isocianatos fornecendo o aumento da reticulação no material. Também podem conter grupos aromáticos, por exemplo, podendo aumentar a hidrofobicidade e a adesão do revestimento ao metal.

Levando em consideração a potencialidade de polióis contendo fósforo, esta pesquisa tem por objetivo verificar a eficácia de polióis fosfatados e fosfonados em revestimentos anticorrosivos, utilizando-os na preparação de resinas epoxídicas e PU's, sendo que na literatura não foram encontrados trabalhos que utilizem polióis fosfatados e fosfonados de fonte renovável na preparação destas resinas.

Para atingir estes objetivos, poliepóxidos e polióis de fonte renovável contendo fósforo foram sintetizados pela reação de abertura de anel de óleos vegetais epoxidados (soja e linhaça) com ácido fosfórico e trifenilfosfito. Os polióis fosforados foram utilizados na preparação de resinas epoxídicas e PU's e avaliados quanto ao seu potencial como revestimentos anticorrosivos por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE).

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 REVESTIMENTOS ANTICORROSIVOS

A utilização de revestimentos é o método mais adequado e eficiente para proteger superfícies metálicas contra a corrosão. No processo de inibição da corrosão, os revestimentos devem oferecer uma barreira física efetiva dificultando o acesso de espécies agressivas à superfície do metal¹¹.

A proteção do metal ocorre primeiramente por dois mecanismos: por uma barreira física que isola o substrato do ambiente corrosivo e pela utilização de materiais reativos, como pigmentos ou inibidores, que interagem com o filme polimérico, inibindo a corrosão^{5,12}.

Os revestimentos anticorrosivos de barreira têm elevada importância na proteção contra a corrosão. Variações nas propriedades físicas e químicas dos diferentes tipos de metais e ligas fazem com que a proteção fornecida pelo revestimento seja dependente do tipo de metal onde é aplicado e do ambiente no qual é exposto⁷.

Os revestimentos devem atender aos seguintes requisitos: ter longa duração, ser de fácil aplicação, ser ecologicamente correto, com boa relação custo-benefício e alto desempenho⁷.

Os revestimentos anticorrosivos são expostos a diferentes ambientes, que variam de imersão constante na água e enterramento no solo à exposição atmosférica onde estão sujeitos à poluição e radiação ultravioleta. Os revestimentos podem ainda estar expostos a produtos químicos e ação de bactérias⁵.

Inicialmente, imaginou-se que os revestimentos de barreira atuassem somente como uma barreira à água e ao oxigênio do ambiente. Entretanto, estudos indicam que o mecanismo de proteção de barreira depende da impermeabilidade iônica do revestimento, garantindo que a umidade na interface substrato-revestimento tenha uma resistência iônica muito alta. Assim, a condutividade da solução eletrolítica no substrato é tão baixa que a transferência da corrente de corrosão entre o ânodo e cátodo é minimizada⁵. Um sistema de revestimento anticorrosivo geralmente consiste em múltiplas camadas de diferentes materiais com propriedades específicas. Para ambientes marinhos altamente corrosivos, o revestimento consiste em um *primer*, um ou vários revestimentos intermediários e um revestimento de acabamento. A função do *primer* é proteger o substrato da corrosão e garantir uma boa adesão. Zinco metálico ou

pigmentos inibidores são frequentemente empregados em *primers*. A função do revestimento intermediário é definir a espessura do material e dificultar o transporte de espécies agressivas para a superfície do substrato, garantindo uma boa aderência entre o *primer* e o revestimento de acabamento. Este último fica exposto ao ambiente externo e deve fornecer resistência aos agentes químicos, água, intempéries e ao desgaste, alta resistência à radiação ultravioleta e fornecer à superfície, a cor e o brilho desejados^{5,6}.

Além da composição do revestimento, que consiste em veículo, pigmentos, solventes, cargas e aditivos, o desempenho e a durabilidade dos revestimentos anticorrosivos dependem de vários parâmetros, como o tipo de substrato, o pré-tratamento do substrato, a cura, a espessura do revestimento, a aderência entre o revestimento e o substrato, bem como fatores ambientais. Para ser eficaz, um revestimento anticorrosivo deve possuir durabilidade, adesão ao substrato, flexibilidade adequada e resistência para suportar solicitações mecânicas⁵.

A adesão é um fenômeno interfacial que ocorre quando duas superfícies se aproximam para formar uma interface por ação de forças físicas e químicas. Uma adesão adequada dos revestimentos anticorrosivos ao substrato é essencial para um sistema anticorrosivo. A adesão inadequada promoverá falhas no revestimento, expondo o metal ao meio corrosivo e causando a corrosão. Em revestimentos orgânicos aplicados a substratos metálicos, dois tipos de adesão são frequentemente descritos na literatura^{5,13}.

- Adesão mecânica (grandes áreas de superfície com muitos pontos de interação), onde o revestimento penetra nos sulcos da superfície promovendo a ancoragem mecânica no substrato. Este tipo de adesão ocorre principalmente em superfícies metálicas rugosas^{5,13}.
- Adesão química, onde as ligações químicas na interface metal/revestimento podem ser divididas em três grupos: a) Ligações primárias, que consistem em ligações covalentes ou iônicas com a energia da ligação variando de 40 a 400 kJ/mol; b) Ligações secundárias, que incluem forças de dispersão, interações entre dipolos e forças de Van der Waals com energia típica entre 4 e 8 kJ/mol e c) Ligações de hidrogênio, com energia de ligação de 8 a 35 kJ/mol⁵.

Além das propriedades físicas e químicas do revestimento e da superfície do substrato, o sistema pode conter defeitos como bolhas, fissuras, contaminantes e resíduos de solvente que influenciarão no transporte de espécies agressivas, permeando

o revestimento, atingindo a interface revestimento-substrato favorecendo o processo de degradação⁵.

Sistemas poliméricos como poliamidas, resinas epóxi, copolímeros acrílicos e PU's são empregados com a finalidade de evitar a corrosão de superfícies metálicas. Dentre estes, os revestimentos PU's e as resinas epóxi têm se destacado por suas propriedades preservativas, eficiência de aplicação e adequação a reparos¹⁴.

2.2 RESINAS PU's

Os poliuretanos compreendem uma classe de polímeros bastante versátil, que são utilizados em diversas aplicações. Abrangem desde elastômeros, fibras e espumas a adesivos e revestimentos de superfície. Além disso, alguns tipos de poliuretano são biocompatíveis podendo ser utilizados em implantes¹⁵.

Os poliuretanos são sintetizados por uma reação de poliadição em etapas, a partir de polióis (OH) e isocianatos (NCO) (Figura 1), ambos com funcionalidade igual ou superior a dois^{7, 18}. Quando a funcionalidade de um ou ambos os reagentes é maior do que dois, são obtidos poliuretanos ramificados ou reticulados¹⁵.

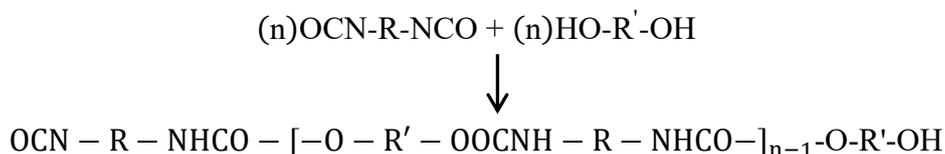


Figura 1. Reação genérica de obtenção de um poliuretano¹⁵.

Os isocianatos podem ser aromáticos, alifáticos, cicloalifáticos¹⁵ ou policíclicos¹² contendo dois ou mais grupos-NCO por molécula. Exemplos de alguns isocianatos comuns são: o tolueno diisocianato (TDI), o 4,4'- difenilmetano diisocianato (MDI), 1,5 - naftaleno diisocianato (NDI), 1,6 - hexametileno diisocianato (HDI), isoforona diisocianato (IPDI) e o díciclohexilmetano diisocianato (HMDI), entre outros. As estruturas moleculares desses isocianatos são mostradas na Figura 2¹⁶.

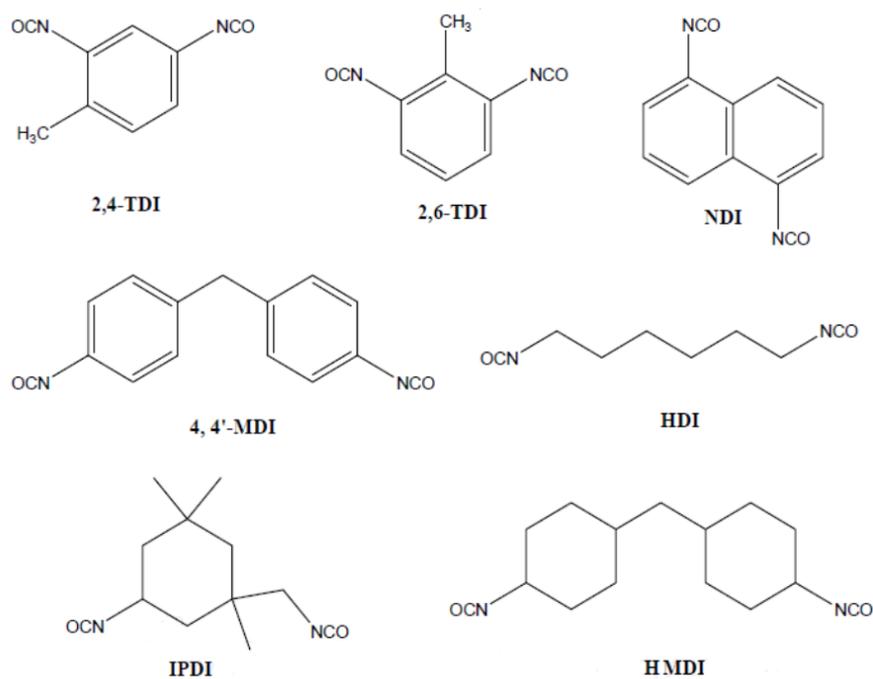


Figura 2. Exemplos de isocianatos geralmente empregados na preparação de poliuretanas¹⁶.

Isocianatos são altamente reativos e diferentes produtos são formados durante a reação com os grupos funcionais hidroxila e/ou amino. A alta reatividade dos isocianatos em relação aos reagentes nucleofílicos é principalmente devida ao caráter positivo do átomo de carbono na sequência cumulativa das ligações duplas entre o nitrogênio, o carbono e o oxigênio, especialmente em sistemas aromáticos. A eletronegatividade do nitrogênio e do oxigênio confere um grande caráter eletrofílico ao carbono do grupo isocianato (Figura 3)¹².

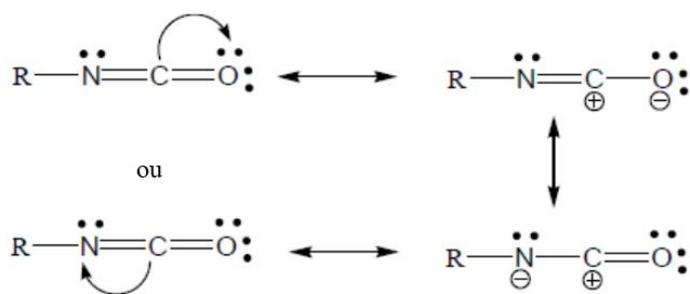


Figura 3. Estruturas de ressonância do isocianato¹⁶.

As reações comuns dos isocianatos podem ser divididas em duas classes principais: a reação de isocianatos com compostos contendo hidrogênio ativo para

formar produtos de adição e a polimerização dos isocianatos, ou seja, reação de auto adição¹².

Isocianatos reagem com compostos contendo hidroxilas formando uretanos (as) (a) e com aminas formando ureia (b). Em álcoois primários e secundários, a reação não catalisada ocorre rapidamente entre 50–100 °C, enquanto álcoois terciários e fenóis reagem mais lentamente. As aminas primárias e secundárias alifáticas e as aminas primárias aromáticas reagem rapidamente com o isocianato entre 0–25 °C para formar substâncias contendo ureia. Da mesma forma, a água reage com o isocianato e forma inicialmente um ácido carbâmico instável, que se decompõe produzindo uma amina (c) e liberando CO₂. A amina é um reagente nucleofílico que também reage com o isocianato para produzir ligação ureia (d). A disponibilidade de pares de elétrons livres no átomo de nitrogênio do grupo ureia permite posterior reação com uma molécula de isocianato formando biureto (e). Similarmente, os isocianatos reagem com uretanos produzindo alofanatos (f) (Figura 4)¹².

As reações secundárias levam à formação de alofanatos e biuretos influenciadas por condições reacionais, tais como, temperatura, umidade e tipo de isocianato utilizado. A auto adição de isocianatos resulta em anéis uretidiona (dímero, g) e isocianurato (trímero, h) ou carbodiimida (j) que liberam dióxido de carbono (CO₂) durante essa reação em temperaturas altas. Quando isocianatos reagem com ácidos carboxílicos, a ligação CO-O do anidrido misto é rompida, formando grupos amida (i). Essas reações secundárias levam à formação de materiais reticulados¹².

O componente polioliol das PU's pode ser um poliéter polifuncional (por exemplo, polietileno glicol, polipropileno glicol, politetrametileno glicol), polióis poliéster (policaprolactona glicol), acrílico e policarbonato, óleo de mamona ou uma mistura destes. Uma ampla variedade de polímeros ramificados ou reticulados podem ser formados pelo ajuste da funcionalidade do reagente contendo hidroxilas ou isocianato. Polióis simples como etileno glicol, 1,4–butanodiol e 1,6-hexanodiol são reagentes de baixa massa molar¹⁵. Estes resultam em polímeros duros e rígidos devido à alta concentração de grupos uretano. Por outro lado, o uso de polióis de alta massa molar produzem cadeias poliméricas com menor número de grupos uretanos e cadeias alquila mais flexíveis. Polióis de cadeia longa e baixa funcionalidade (1,8 – 3,0) produzem PU's elastoméricos macios enquanto que polióis de cadeia curta e de funcionalidade alta (maior que 3) originam um produto reticulado e mais rígido¹².

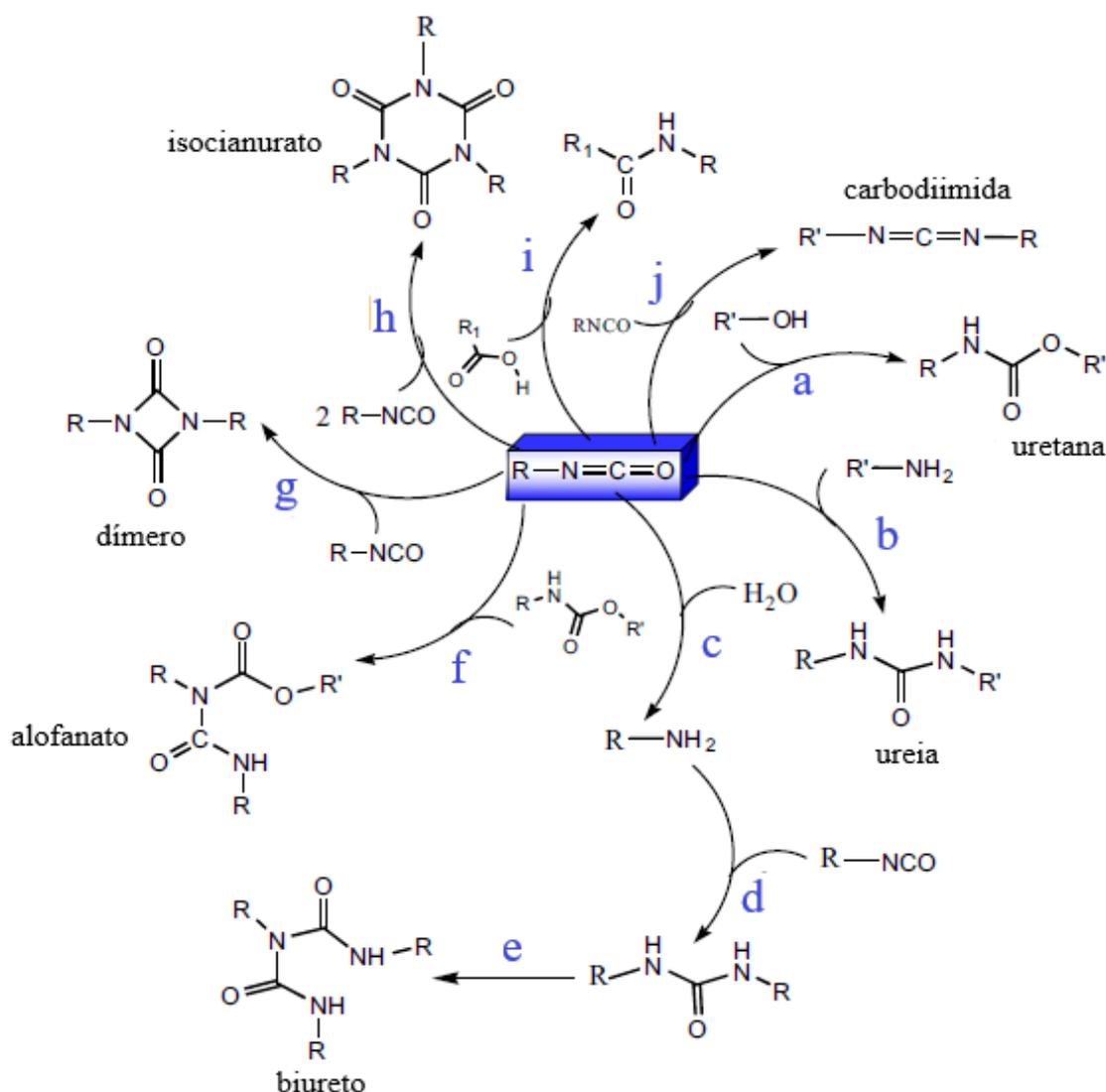


Figura 4. Reações primárias e secundárias dos isocianatos com diferentes reagentes (adaptada da referência 12).

Resinas PU's podem ser lineares, ramificadas ou altamente reticuladas. Possuem excepcional resistência a intempéries, alto grau de dureza, resistência à abrasão, flexibilidade, impacto, ótimo brilho e excelente resistência química^{6, 7}.

Os revestimentos PU's (ou tintas) são filmes poliméricos e são aplicados em diferentes superfícies como, madeira, metais, reboco, concreto, plástico, couro, entre outros¹⁵. Por muitos anos as tintas foram utilizadas somente por motivos estéticos e decorativos, no entanto, devido às condições climáticas severas, o aspecto de proteção anticorrosiva e o aumento de vida útil desses materiais ganharam importância⁶.

Resinas uretânicas tanto à base de solvente orgânico quanto à base de água podem originar dois tipos de revestimento para substratos porosos: revestimentos de

superfície ou selantes. Os revestimentos de superfície são formados por cadeias de alta massa molar, podendo ou não ser reticulados e formar um filme contínuo sobre o substrato. Os selantes, por serem de massa molar menor, não formam filmes de textura apreciável na superfície do substrato, tendo como função sua proteção¹⁵.

A formação do filme (isto é, a transição de um produto líquido para um revestimento sólido) pode ocorrer de três maneiras: por evaporação do solvente, por uma reação química ou por uma combinação de ambos. A secagem física do revestimento depende da evaporação do solvente, enquanto que os revestimentos curados quimicamente são formados pela reação de uma resina e um agente de reticulação (agente de cura). Revestimentos anticorrosivos curados quimicamente a temperatura ambiente dependem de processos químicos como a cura oxidativa, onde os revestimentos absorvem e reagem com o oxigênio do ar na presença de um catalisador. Já os sistemas de dois componentes dependem do poliálcool e do agente de cura, geralmente na presença de catalisadores e vários tipos de solventes⁵.

Souto e colaboradores investigaram a corrosão de placas de aço carbono e aço galvanizado revestidas por filmes poliuretânicos, através da imersão dos corpos de prova em solução aquosa de 0,5 M de NaCl. Medidas de EIE, adesão “*pull-off*” e micro dureza foram realizados. O revestimento investigado foi um sistema de dois componentes, formado por uma resina acrílica curada e uma poliuretana alifática comercial. As análises de impedância mostraram que somente após 250 dias foi observado um declínio mais acentuado das propriedades do filme devido a falhas estruturais, sendo que a proteção oferecida ao aço carbono foi mais eficiente do que ao aço galvanizado. Os testes de adesão também apontaram melhores resultados tendo o aço carbono como substrato. No caso do aço galvanizado, a força adesiva entre o metal e o revestimento foi menor devido à camada de zinco neste metal, que dificultou a interação das moléculas do polímero com o metal¹⁷.

Angel-López e colaboradores investigaram as propriedades mecânicas e eletroquímicas de revestimentos poliuretânicos híbridos orgânico-inorgânico em aço carbono comercial. Para isto óxidos mistos ($ZrO_2:SiO_2$) de diferentes razões molares (25:75, 50:50, 75:25) foram sinterizados e incorporados em uma matriz polimérica em diferentes teores, 2, 4 e 6%. A morfologia e as propriedades topográficas e mecânicas foram avaliadas. As amostras foram analisadas por EIE após 226 dias de imersão em solução de NaCl 3%. Uma dispersão adequada e homogeneidade foram conseguidas quando 2% das nanopartículas sinterizadas foram mecanicamente misturadas ao

polímero, com a obtenção de um revestimento híbrido sobre a superfície metálica. Superfícies sem bolhas e com a dureza melhorada foram alcançadas pela adição das nanopartículas. A corrosão atmosférica observada no revestimento sem as partículas foi mais severa do que no revestimento híbrido e a corrosão aumentou com a proporção molar de zircônio. A EIE indicou que o efeito sinérgico na interface orgânico-inorgânico sela a superfície, melhorando as propriedades de barreira do revestimento¹⁸.

Revestimentos PU contendo microcápsulas de poliureia foram obtidos por Gite e colaboradores e avaliado seu potencial anticorrosivo. Primeiramente dendrímeros poliamidoamina de geração zero (PAMAM) foram sintetizados pela reação de etilenodiamina e metacrilato de metila. O produto da primeira etapa foi reagido com difenilmetano diisocianato (MDI) obtendo-se microcápsulas de poliureia (Figura 5)¹⁹.

O revestimento poliuretânico foi preparado pela dispersão das microcápsulas de poliureia em uma solução de poliálcool acrílico, xileno e isocianato (HMDI) utilizando como catalisador o dibutil dilaurato de estanho. O revestimento foi aplicado em placas de aço e curado a temperatura ambiente por 24h. O espectro de infravermelho mostrou a ocorrência da reação entre o isocianato e os grupos amina das microcápsulas. O teste anticorrosivo do revestimento de PU contendo diferentes porcentagens de microcápsulas foi realizado em solução aquosa de NaCl 5%. Os resultados mostraram que os compósitos forneceram propriedades anticorrosivas satisfatórias com 5% de microcápsulas sob um processo de corrosão acelerado¹⁹.

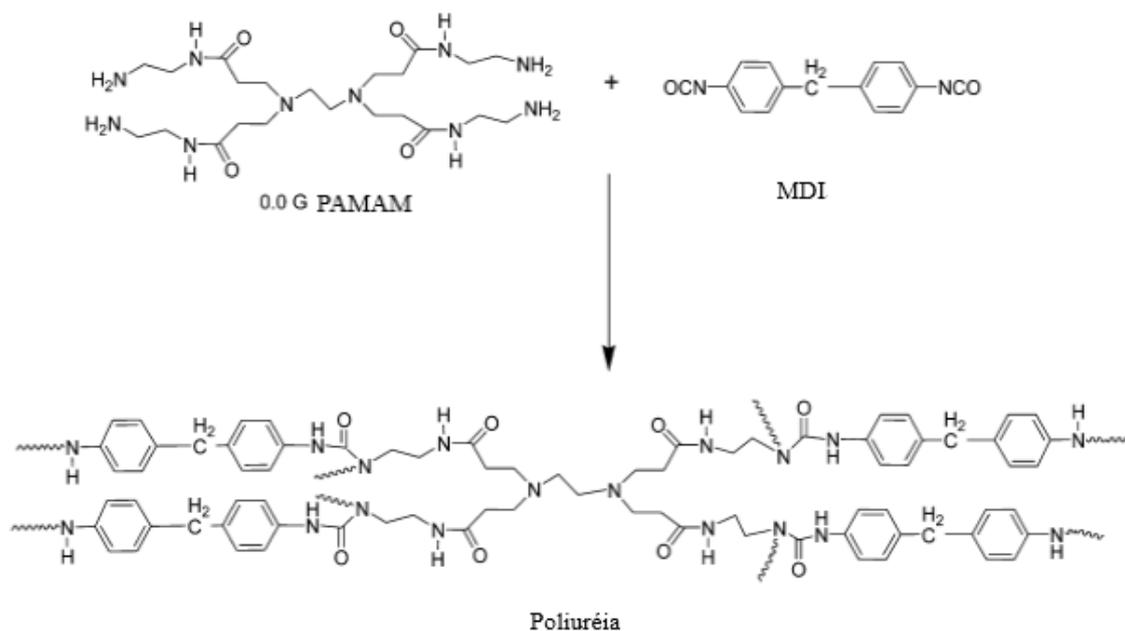


Figura 5. Formação da microcápsula de poliureia¹⁹.

2.2.1 Revestimentos Poliuretânicos de Fonte Renovável

A crescente preocupação com o meio ambiente, a redução na quantidade de utilização dos compostos petroquímicos e de substâncias orgânicas voláteis tóxicas¹⁵, tem promovido a substituição dos mesmos por compostos de fonte renovável. Materiais poliméricos como resinas epóxi, poliéster amida, alquílica, poliuretanas, entre outros, são produzidos a partir de óleos vegetais¹⁴.

Uma pesquisa na plataforma online Science Direct com o termo “renewable source polyurethane coatings” mostra que, nos últimos 10 anos, houve um aumento de cerca de 4 vezes no número de publicações científicas com essa temática, passando de 34 artigos publicados em 2007 para 356 artigos em 2017. Até o mês de maio do presente ano, data na qual a pesquisa foi realizada, já haviam sido publicados mais 189 artigos. A Figura 6 mostra a evolução dessas publicações por ano.

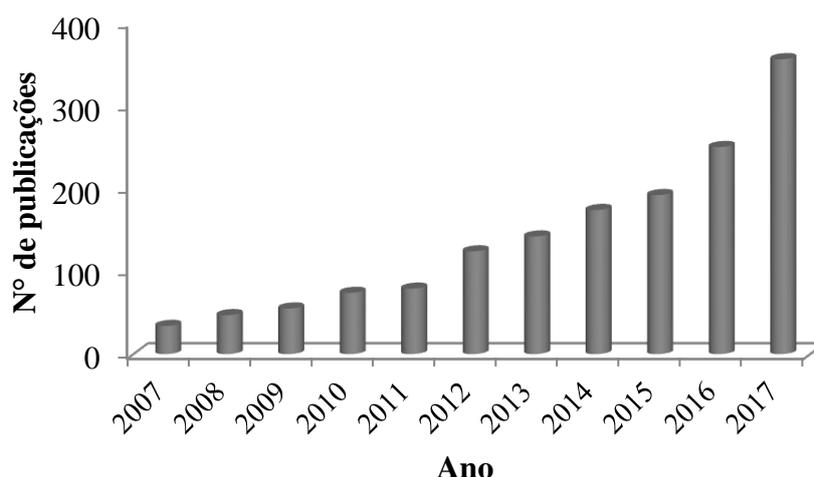


Figura 6. Número de artigos publicados com o termo “renewable source polyurethane coatings” por ano (Fonte: Science Direct).

Revestimentos PU obtidos de polióis poliéster possuem excelente estabilidade térmica, propriedades de adesão e resistência a óleo¹².

Polióis de fonte renovável são obtidos por modificação química de óleos vegetais para posterior utilização na preparação de poliuretanas.

Curtis e colaboradores prepararam resinas PU utilizando polióis vegetais sintetizados a partir de óleos vegetais (refinados e crus). Para a síntese dos polióis foram utilizados os óleos de canola, girassol, camelina, Linola 2090 e Nulin 50 (comerciais).

Primeiramente foi feita a epoxidação dos óleos pela geração in situ de ácido perfórmico, utilizando peróxido de hidrogênio e ácido fórmico. Os óleos vegetais epoxidados foram reagidos com 1,3-propanodiol e ácido sulfúrico concentrado na proporção molar de 1:10, para obtenção dos polióis hidroxilados (Figura 7)²⁰.

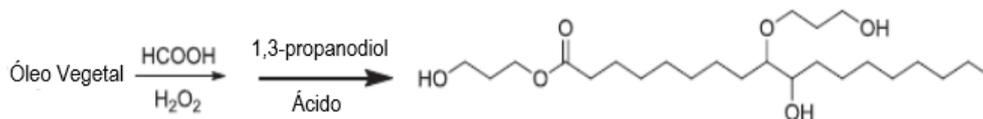


Figura 7. Síntese dos polióis a partir dos óleos vegetais (adaptada da referência 20).

Estes polióis foram usados na preparação de resinas de poliuretano (PU), reagindo-os com diisocianato (MDI polimérico) e outros aditivos. As PU's obtidas apresentaram boas propriedades mecânicas e termomecânicas. A PU preparada com Nulin 50, que continha o maior teor de ácido linolênico, apresentou a temperatura de transição vítrea mais alta, maior ângulo de contato com a água, boa resistência à abrasão e dureza, baixo grau de inchamento no tolueno e formação de redes altamente reticuladas²⁰.

Ahmad e colaboradores sintetizaram resinas poliuretânicas a partir da epoxidação e subsequente hidroxilação do óleo de linhaça “in situ” com diferentes porcentagens em massa de tolueno diisocianato (TDI). A elucidação estrutural foi feita por espectroscopia no infravermelho (IV) e ressonância magnética nuclear (RMN). As propriedades físico-mecânicas e a resistência à corrosão das amostras revestidas também foram estudadas. Os ensaios de corrosão consistiram na imersão das amostras revestidas nas seguintes soluções: HCl 5%, H₂SO₄ 2% e NaOH 5% - os dois primeiros durante 10 dias e o último em 4 dias, até deterioração ou amolecimento do revestimento. Os testes de névoa salina (ASTM D 117-94) também foram realizados por um período de 10 dias em uma câmara de ensaio. O revestimento PU contendo 10% de TDI foi o que apresentou o melhor desempenho físico-mecânico e anticorrosivo¹⁴.

Em outro trabalho, Gite e colaboradores²¹ desenvolveram revestimentos PU's anticorrosivos de poliéster-amida partindo de uma fonte renovável, o óleo de nim (do inglês neem oil, proveniente de uma árvore indiana). O revestimento foi obtido em três etapas. Na primeira etapa foi feita a reação do óleo de nim com dietanolamina. O produto desta reação foi reagido com anidrido ftálico, com obtenção da poliéster-amida, que foi reagida com TDI. As reações são apresentadas na Figura 8. A este produto

foram adicionadas microcápsulas de poliureia sintetizadas no trabalho anterior²² em porcentagens de 0 a 5% em peso. No teste de corrosão, a PU com 4% de microcápsulas apresentou o melhor resultado. As propriedades do revestimento PU, como brilho, resistência ao impacto, aderência e flexibilidade, também foram estudadas e consideradas superiores aos revestimentos anticorrosivos industriais²¹.

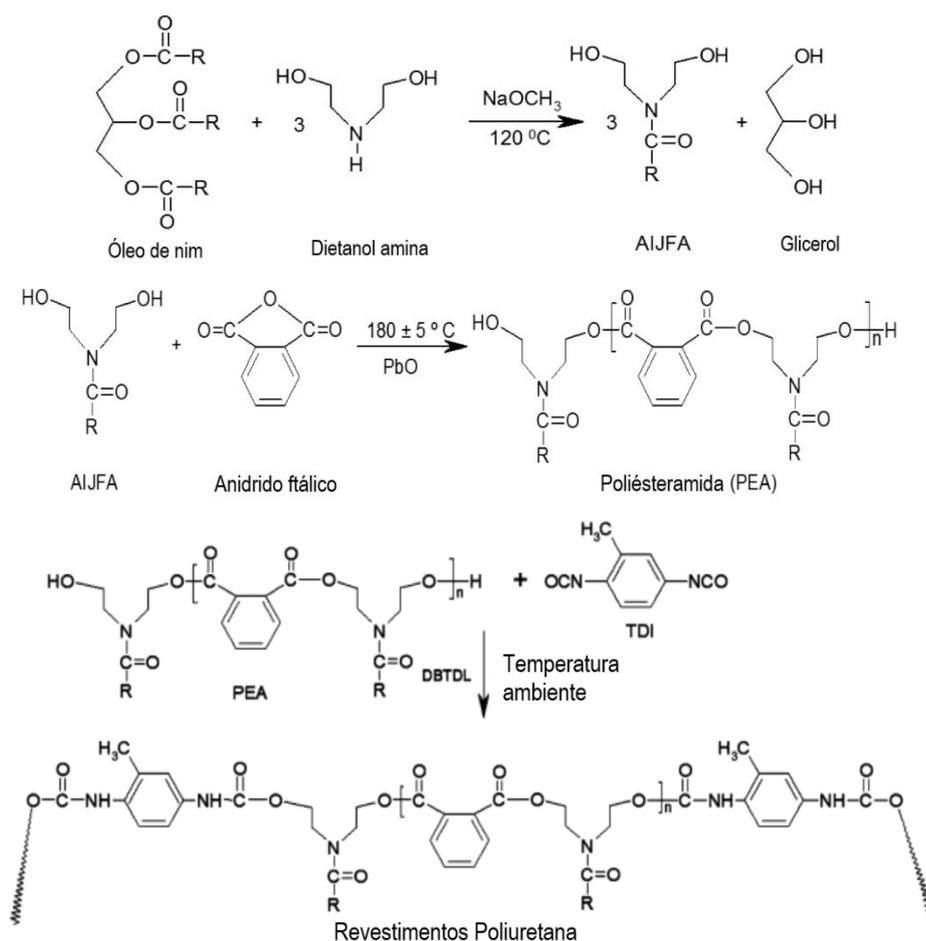


Figura 8. Reações de obtenção dos revestimentos PU (adaptada da referência 21).

Revestimentos contendo fósforo vêm ganhando maior interesse na última década devido ao seu significativo uso em várias aplicações, tais como adesivos dentários, resinas de troca iônica e promotores de adesão, sendo estes os mais comuns. Por serem excelentes promotores de adesão, melhoram os efeitos anticorrosivos²³.

Pébère e colaboradores estudaram a utilização de compostos orgânicos de fósforo na melhoria da proteção contra corrosão de aço carbono com revestimento poliuretânico curado por luz ultravioleta (UV). Dois compostos foram empregados: o fosfato de tridecila (TDP) que possui uma longa cadeia hidrocarbônica e o fosfato de

metacrilóxi-etila (MOP). Estes compostos foram utilizados no tratamento da superfície antes da aplicação do revestimento orgânico ou adicionado diretamente ao revestimento. A resistência à corrosão do aço revestido foi avaliada por EIE. Para o tratamento de superfície, em um tempo de 60 min, a mistura 5% de TDP + 1,5% de MOP levou à melhor proteção. Pela incorporação de compostos de fósforo no revestimento PU, o TDP apresentou maior proteção contra a corrosão²⁴.

2.3 REVESTIMENTOS EPÓXI

As resinas epóxi são definidas como pré-polímeros de baixa massa molar que contém mais de um grupo epóxido²⁵. Estes grupos epóxidos podem ser internos, terminais e estar em estruturas cíclicas (Figura 9)²⁶:

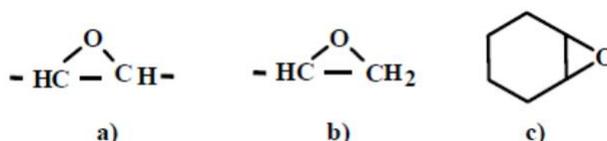


Figura 9. Posição dos grupos epóxi – a) internos, b) terminais e c) estruturas cíclicas²⁶.

O grupo epóxido também é denominado de grupo oxirano ou glicidil, quando o epóxido for um grupo.

As resinas epóxi comerciais possuem estrutura molecular alifática, cicloalifática ou aromática²⁷. A primeira resina epoxídica foi obtida pela reação da epícloridrina e bisfenol A na presença do catalisador hidróxido de sódio, obtendo-se o produto diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA) (Figura 10)^{27, 28}.

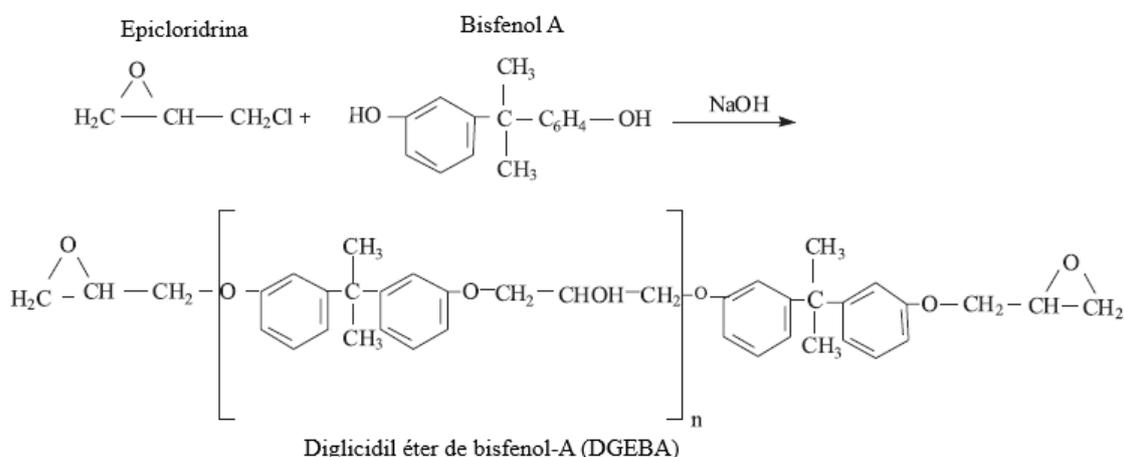


Figura 10. Reação de obtenção do diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA)²⁸.

Essa reação ocorre a 110 °C por 16 horas com um excesso de epícloridrina, resultando em uma resina com grupos epóxi terminais. Resinas de baixa massa molar são obtidas através do aumento do excesso de epícloridrina, de 10 para 20 mols por mol de bisfenol A. A maioria das resinas epóxi comerciais são obtidas a partir de DGEBA de baixa massa molar e contém muitos grupos funcionais reativos resultando em alta densidade de reticulação, conseqüentemente alta temperatura de transição vítrea (Tg). As resinas de alta massa molar são normalmente semi sólidas e possuem mais grupos hidroxilas em sua estrutura molecular, fornecendo maior adesão quando curadas com endurecedores (ou agentes de cura)²⁹.

Resinas epóxi multifuncionais como glicidil éter e glicidil amina aromáticas estão disponíveis comercialmente. Além dessas, as resinas do tipo Novolac também são éteres glicídicos aromáticos bastante conhecidos. São produzidas pela reação de um fenol ou cresol com formaldeído gerando um polifenol que, por sua vez, reage com a epícloridrina. Essas resinas Novolac apresentam altos valores de Tg, funcionalidade e viscosidade. São líquidos viscosos quando derivados dos fenóis e sólidos, como no caso dos cresóis²⁷.

Epóxios de fonte petroquímica estão sendo substituídos com sucesso por materiais biorenováveis desenvolvidos a partir de açúcares, óleos vegetais, ligninas, furanos, entre outros²⁹.

Óleos vegetais como óleo de mamona, óleo de algodão, óleo de cânhamo, óleo de linhaça, óleo de mostarda, óleo de palma, óleo de canola e óleo de soja são amplamente utilizados como matéria prima na síntese de vários bioprodutos. Eles são constituídos por diferentes triacilgliceróis, isto é, ésteres de glicerol e ácidos graxos. Um exemplo desses triglicerídeos é mostrado na Figura 11²⁹.

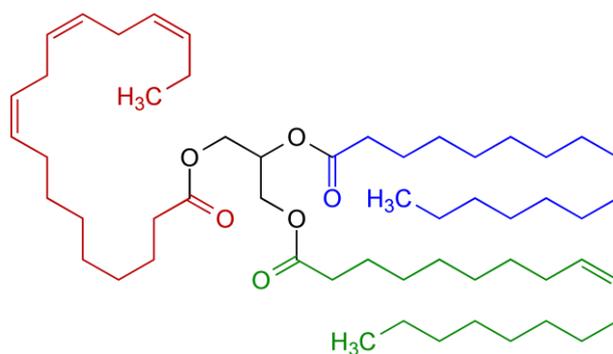


Figura 11. Exemplo da estrutura química de um triglicerídeo de origem vegetal³⁰.

Os triglicerídeos contêm insaturações que podem ser modificadas quimicamente, através da hidrogenação, transesterificação, epoxidação e alquilação dos grupos olefínicos, entre outras reações. A epoxidação recebe atenção especial, pois possibilita uma ampla variedade de reações que podem ser realizadas em condições moderadas devido à alta reatividade do anel oxirano^{26, 29}.

Park e colaboradores sintetizaram pré-polímeros epóxi de óleos vegetais. Os óleos de mamona, soja e linhaça foram reagidos com ácido acético glacial, em tolueno. A mistura foi colocada sob agitação, sistema de refluxo e quando a temperatura de 55 °C foi atingida, peróxido de hidrogênio foi adicionado ao meio reacional e a reação foi mantida por 7h. O maior rendimento obtido foi da reação de epoxidação do óleo de linhaça, de 89%^{29, 31}.

As resinas epóxi são convertidas em polímeros termorrígidos pelo processo de cura através da ação de endurecedores (agentes de cura, por exemplo: aminas alifáticas e aromáticas, anidridos ou polissulfetos) com funcionalidade maior ou igual a 2. A cura pode ser realizada tanto a temperatura ambiente como a altas temperaturas, dependendo dos produtos iniciais utilizados no processo ou das propriedades desejadas do produto final³².

No mecanismo de polimerização epóxi-anidrido na presença de uma amina terciária como catalisador, a reação é iniciada pelo ataque da amina terciária ao carbono menos impedido do anel epóxido formando um íon alcóxido (reação 1) que reage com o anidrido, formando um íon carboxilato (reação 2). Na reação 3, esse ânion reage com o epóxido e assim prossegue a polimerização. Tanto o epóxido como o anidrido estão presentes em todas as etapas da reação, em parte como constituintes do alcóxido e em parte como carboxilato, em que o primeiro pode reagir apenas com anidrido e o último apenas com o epóxido (Figura 12)³³.

As resinas ou tintas epoxídicas de dois ou mais componentes apresentam excelentes propriedades mecânicas, como dureza, resistência à abrasão e ao impacto e boas propriedades de aderência e de resistência química^{9, 34}. A alta estabilidade química é atribuída à presença de ligações estáveis carbono-carbono e ligação éster na estrutura da molécula⁵.

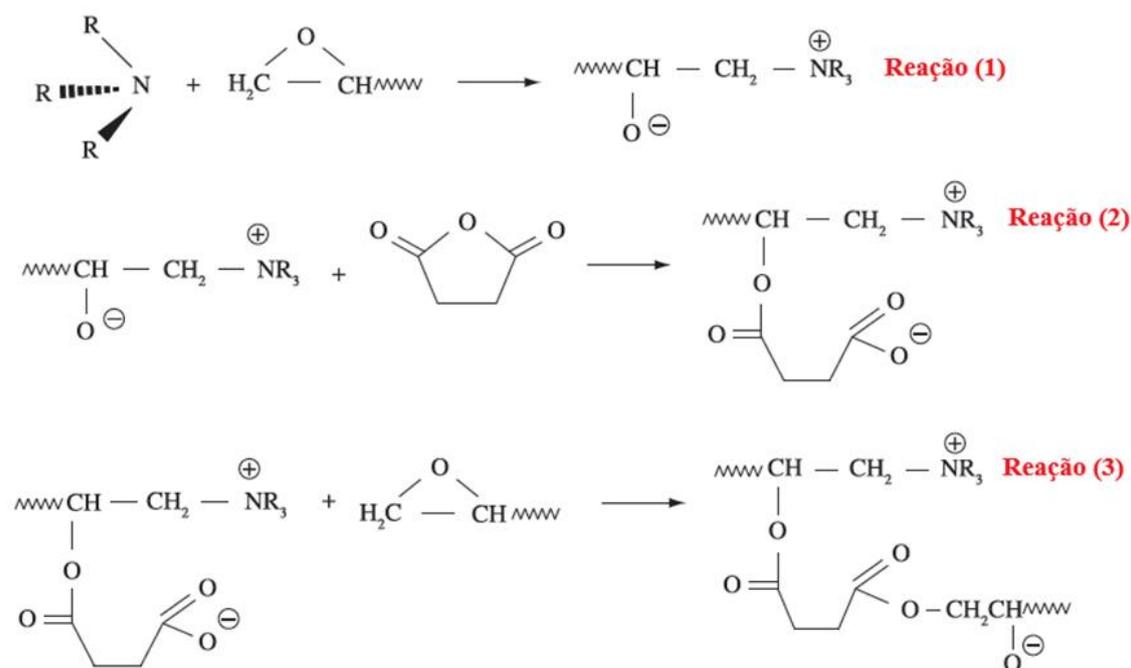


Figura 12. Mecanismo da reação de cura do sistema epóxi/anidrido/amina terciária³³.

Os revestimentos epóxi oferecem uma ampla variedade de benefícios e geralmente são eficazes quando usados como sistemas de proteção contra corrosão. Essa proteção ocorre pela formação de uma barreira física sobre o metal e pode ser melhorada pela incorporação de inibidores de corrosão aumentando sua resistência ao ataque de espécies agressivas⁸.

A absorção de umidade das resinas epóxi tradicionais leva à difusão da água absorvida para a interface epóxi-aço, iniciando a corrosão do substrato metálico e a perda de aderência. Além dos tratamentos de superfície convencionais, muitos grupos de pesquisa têm desenvolvido revestimentos anticorrosivos avançados, aumentando a adesão na interface do revestimento-metal, por exemplo, pela introdução de agentes de acoplamento silano ou preparando ligantes híbridos epóxi-silano na formulação das resinas epóxi. Além da melhora da adesão do revestimento, o decréscimo da permeabilidade das espécies agressivas (O_2 e H^+), no epóxi também mostrou melhora nas propriedades de proteção contra corrosão³⁴.

Os revestimentos de epóxi quando agem combinados com inibidores de corrosão podem resistir mais ao ataque de espécies agressivas. Quando nanopartículas são incorporadas em resinas epóxi, a taxa de corrosão é significativamente reduzida. Shi et al.³⁵ investigaram os efeitos da corrosão do aço ao integrar nanopartículas de Zn, SiO_2 , Fe_2O_3 e argila no revestimento epóxi. Após um teste de imersão de 28 dias em solução

de 0,3% e 3% de NaCl, o revestimento epóxi com argila e Fe_2O_3 foi considerado o mais efetivo na proteção contra corrosão^{8,35}.

2.3.1 Revestimentos Epóxi de Fonte Renovável

Embora as resinas epóxi tenham boas propriedades térmicas, elétricas e mecânicas, são normalmente frágeis e apresentam baixa resistência à propagação de trincas e fraturas em consequência de sua alta densidade de ligações cruzadas³⁶. Esses defeitos localizados no revestimento podem levar à perda nas propriedades mecânicas e permitir a entrada de água, oxigênio e espécies agressivas até o substrato metálico, resultando em corrosão localizada. A presença de poros no revestimento também permite a entrada de eletrólitos para a interface metal-epóxi, iniciando o processo de corrosão do metal e delaminação do revestimento³⁵.

As propriedades mecânicas podem ser significativamente melhoradas com a utilização de óleos vegetais como óleo de soja ou óleo de linhaça em sua formulação³³.

Nova pesquisa foi realizada na plataforma online Science Direct para o termo “renewable source epoxy coatings”. Foi observada uma tendência semelhante aos revestimentos PU, em relação ao aumento no número de publicações nos últimos 10 anos. No ano de 2007 foram publicados 32 artigos e em 2017, esse valor aumentou para 351. Em 2018, até o mês de maio, já foram publicados mais 229 artigos, demonstrando o aumento de interesse e importância da pesquisa em materiais de fonte renovável (Figura 13).

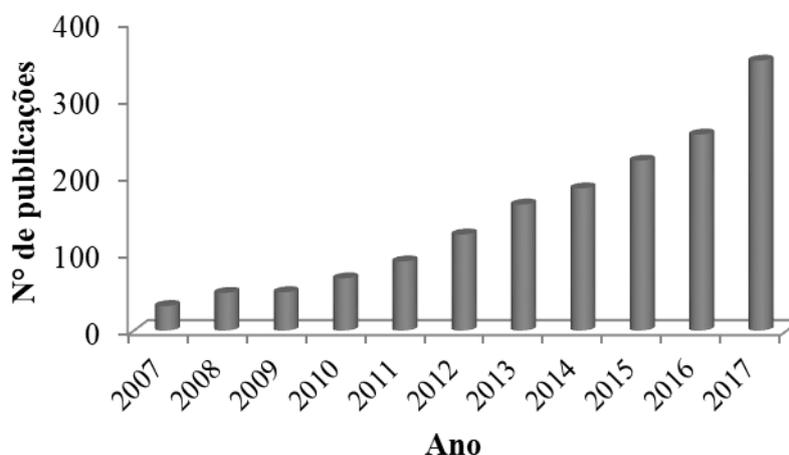


Figura 13. Número de artigos publicados com o termo “renewable source epoxy coatings” por ano (Fonte: Science Direct).

Costa e colaboradores utilizaram a calorimetria exploratória diferencial (DSC) para investigar a cinética da reação de cura de resinas epóxi produzidas a partir da reação do óleo de soja epoxidado (OSE), com os anidridos dodecenilsuccínico (DDS), maleico (AM), ftálico (AF), succínico (SUC) e hexahidroftálico (CH), atuando como agentes de cura, e na presença de amins terciárias como a trietilamina (TEA), a N,N'-dimetilnilina (ARO) e a 1,4-diazobisciclo[2,2,2]octano (DABCO), como catalisadores. A taxa de aquecimento, a natureza química e a estrutura do anidrido e das amins influenciaram a reação de cura. Os anidridos mais reativos foram o ftálico e maleico, pois apresentaram os menores valores de energias de ativação. No estudo da influência do catalisador, a amina cicloalifática (DABCO) foi a mais reativa com o menor valor de energia de ativação ($E_a = 51 \text{ kJ mol}^{-1}$)³³.

El-Fattah e colaboradores utilizaram a quitosana, que é um polímero de fonte renovável (extraída da casca de camarão), como carga orgânica (2 a 20%) em revestimentos epóxi. Os compósitos epóxi-quitosana foram avaliados em relação à resistência à corrosão pelo teste de névoa salina, atividade microbiana, análise dinâmico-mecânica (DMA) e resistência química e mecânica. Os revestimentos epóxi-quitosana apresentaram taxas de corrosão uniformes e inferiores às do revestimento epóxi puro (sem quitosana). A presença de quitosana melhorou as características viscoelásticas do revestimento epóxi e a estabilidade térmica, ou seja, a Tg aumentou de 51 °C (2% de quitosana) para 70 °C (15% de quitosana). A resistência mecânica e química também melhorou com o aumento da carga de quitosana até 15%³⁶.

Resinas epóxi contendo fósforo também estão sendo pesquisadas, pois estes são excelentes promotores de adesão, melhorando a resistência à corrosão e a propriedade de barreira dos revestimentos^{23, 37}.

Duraisamy e colaboradores obtiveram resinas híbridas epóxi como *primer* pigmentadas com fosfato de zinco e curadas com poliamida (EPZ). O material híbrido foi aplicado ao substrato de aço e o comportamento de resistência à corrosão foi estudado por espectroscopia de impedância eletroquímica em solução de NaCl a 5%. O efeito de passivação devido ao pigmento anticorrosivo diminuiu a porosidade no estágio inicial de exposição, mas durante uma exposição mais longa a porosidade aumentou e o eletrólito atravessou o revestimento, causando sua deterioração. Entretanto, os resultados indicaram que o revestimento EPZ teve boa resistência à corrosão¹⁵.

Revestimentos de nanocompósitos epóxi contendo nano placas de fosfato de a-zircônio (ZrP) foram preparadas por Li e colaboradores²¹ e aplicadas em substrato de

alumínio pelo método de revestimento em spray. Os experimentos de polarização potenciodinâmica e espectroscopia de impedância eletroquímica mostraram que os substratos de alumínio revestidos com o epóxi/ZrP possuem maior resistência à corrosão quando comparados com os revestimentos contendo somente o epóxi. Estes nanocompósitos são compatíveis com solventes orgânicos e aquosos e são adequados para aplicação em grande escala¹⁷.

Revestimentos poliméricos podem ter a adesão e a resistência à corrosão melhorada por agentes fosfatizantes ou pela fosfatização da superfície do aço. Entretanto, os efeitos tóxicos dos agentes fosfatizantes no meio ambiente limitam sua aplicação em revestimentos. Alternativamente, monômeros hidroxifosfato orgânicos podem ser empregados como cargas em revestimentos poliméricos³⁷.

Ding e colaboradores sintetizaram um monômero epóxi hidroxifosfato (PGHEP) em duas etapas. Na primeira (a), foi obtida uma resina epóxi à base de floroglucinol (PGEP) pela reação de floroglucinol, epicloriglucina e catalisador brometo de tetra-n-butilamônio (TBAB). Após 2 horas de reação, hidróxido de sódio (NaOH) e água destilada foram adicionados ao meio reacional. O PGEP obtido foi reagido com ácido fosfórico (H_3PO_4) e acetona na reação de abertura do anel epóxido na segunda etapa (b). A rota sintética é mostrada na Figura 14.

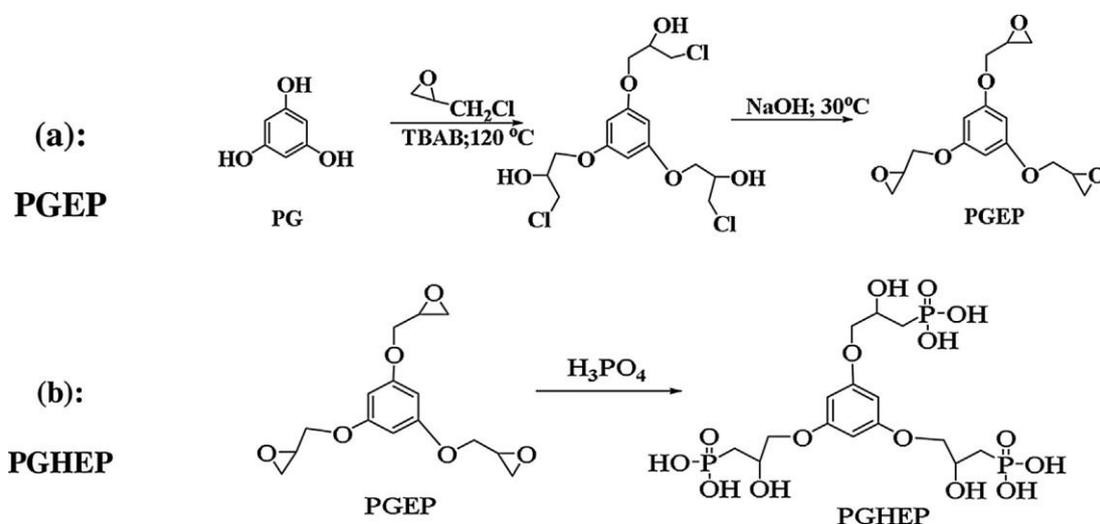


Figura 14. Rota sintética do monômero epóxi hidroxifosfato (PGHEP)³⁷.

Revestimentos epóxi/grafeno foram preparados com diferentes proporções mássicas de PGHEP (0,5 a 1%). A resistência à corrosão dos revestimentos foi investigada por EIE, polarização potenciodinâmica e teste de névoa salina³⁷.

Os revestimentos PGHEP funcionalizados com grafeno apresentaram maior resistência à corrosão, maior ângulo de contato, menor absorção de água em comparação com a resina epóxi pura, de acordo com os resultados de EIE e do teste de névoa salina. O desempenho superior na proteção anticorrosiva do revestimento epóxi/grafeno foi atribuído à formação de um filme passivo devido à dispersão uniforme do PGHEP funcionalizado com grafeno, que atua como uma barreira física na superfície do aço³⁷.

Jiao e colaboradores preparam resinas epóxi utilizando como agentes de cura ésteres de fosfato pela síntese de pentóxido de fósforo (P_2O_5) e ácido fosfórico e diferentes tipos de álcoois na preparação de compósitos epóxi retardantes de chama. Os compósitos epóxi foram preparados com resina epóxi E-44 e ésteres fosfato (Figura 15). Os resultados indicaram que os ésteres fosfato diminuíram significativamente as taxas de liberação de calor e de produção de fumaça. As amostras curadas por éster fosfato de butila com P_2O_5 , ácido fosfórico e butanol apresentaram o melhor desempenho como retardante de chama entre todas as amostras. Foi concluído que boas propriedades retardantes de chama dos compósitos epóxi estão relacionadas com a formação de uma camada protetora de carvão rica em fósforo³⁸. Nenhum estudo das propriedades anticorrosivas destes materiais foi realizado.

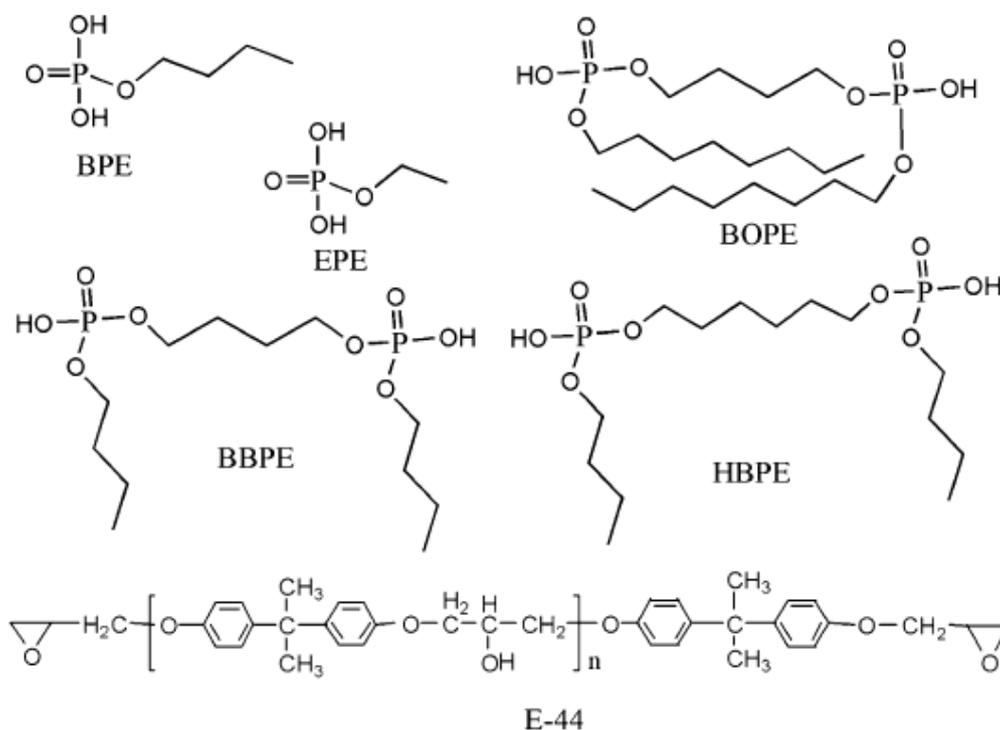


Figura 15. Estrutura dos ésteres fosfato e resina epóxi E-44³⁸.

Durante a última década, vários polímeros e fosfonatos têm sido utilizados em diferentes composições de inibidores em ensaios com soluções aquosas e ácidas. Eles formam complexos estáveis e algumas vezes também agem como surfactantes. Gupta e colaboradores estudaram o mecanismo de corrosão do aço e o efeito do ácido nitrilo trimetileno fosfônico (NTMP) como inibidor de corrosão em meio de ácido clorídrico a 10%, através da determinação da taxa de corrosão em intervalos curtos de tempo. Os resultados mostraram a eficiência na inibição da corrosão de 93% após 24h³⁹.

O crescente aumento no número de publicações indica o interesse no desenvolvimento de novos materiais para revestimentos anticorrosivos produzidos a partir de fontes renováveis ambientalmente corretas.

Revestimentos anticorrosivos à base de polióis vegetais fosforados foram obtidos neste trabalho. Primeiramente foram sintetizados poliepóxidos e polióis vegetais contendo fósforo por reação de abertura de anel dos óleos de soja e linhaça epoxidados com trifenilfosfíto e ácido fosfórico. Estes polióis vegetais fosforados foram utilizados na preparação de resinas epoxídicas e PU e avaliados quanto ao seu potencial como revestimentos anticorrosivos por espectroscopia de impedância eletroquímica.

3 PARTE EXPERIMENTAL

3.1 REAGENTES

3.1.1 Síntese dos Polióis Fosfatados

3.1.1.1 Reações do Óleo de Soja Epoxidado (OSE) com Ácido Fosfórico– Método A^{40, 41} e Método B

Na síntese dos polióis fosfatados foram utilizados: óleo de soja epoxidado (OSE) (Agnique Eso 81-B da Trill Química Ltda) ($M = 944 \text{ g mol}^{-1}$) e (Soyflex 6250) da BBC Indústria e Comércio Ltda, ácido fosfórico (85,0%, $\rho = 1,71 \text{ g mL}^{-1}$) P. A. da Synth, e *tert*-butanol ($\rho = 0,78 \text{ g mL}^{-1}$) P. A. da Nuclear. Para purificação dos produtos obtidos foram utilizados: éter etílico P.A. (Vetec) e sulfato de sódio anidro (Na_2SO_4) P.A. (Nuclear), cloreto de sódio P.A. (Synth) e água deionizada.

3.1.2 Síntese dos Poliepóxidos Fosfonados

3.1.2.1 Epoxidação do Óleo de Linhaça (OLE) – Método A⁴² e Método B^{43, 44}

Para as reações de epoxidação foram utilizados: óleo de linhaça (OL) fornecido pela empresa A. Azevedo Indústria e Comércio de Óleos Ltda, ácido acético glacial P.A., ácido sulfúrico concentrado P.A., ácido fórmico P.A., peróxido de hidrogênio a 30% da Nuclear, acetato de sódio trihidratado P.A. (Vetec) e hexano P.A. (Neon). As reações foram terminadas com bissulfito de sódio P.A. (Synth) e, após, os produtos foram purificados com éter etílico P.A. (Vetec), cloreto de sódio P.A. (Synth), bicarbonato de sódio P.A. (Reagen), sulfato de magnésio P.A. (Nuclear), sulfato de sódio anidro (Na₂SO₄) P.A. (Nuclear), água deionizada e fitas teste para determinação semi quantitativa de peróxido (Peroxide 100) da Quantofix[®].

3.1.2.2 Reações do OSE e OLE com Trifenilfosfito

Nas reações de abertura dos anéis epóxido foram empregados: os óleos vegetais epoxidados já mencionados, hexano P.A. (Nuclear), trifenilfosfito 97% da Sigma-Aldrich e Tedia Brasil, cloreto de estanho dihidratado (Vetec). A purificação dos produtos foi feita com clorofórmio P.A. (Fmaia), hidróxido de sódio P.A. (Nuclear), cloreto de sódio P.A. (Synth), sulfato de sódio anidro (Na₂SO₄) P.A. (Nuclear) e água deionizada.

3.1.3 Preparação das Resinas PU's

As resinas PU's foram preparadas a partir dos polióis fosfatados e fosfonados anteriormente sintetizados e óleo de mamona (OM) cru Resinol 160/10 fornecido pela Azevedo Óleos com o TDI 80/20 da Indústria Química Anastacio, catalisador dibutil-dilaurato de estanho (DBTL) fornecido pela Killing S.A. Tintas e Adesivos e o solvente tetrahidrofurano (THF) da (Nuclear).

3.1.4 Preparação das Resinas Epóxi

Na preparação das resinas epóxi fosfonadas foram utilizados: os poliepóxidos previamente sintetizados, anidrido maleico ($M = 98 \text{ g mol}^{-1}$) da Sigma-Aldrich e Vetec, anidrido ftálico ($M = 148 \text{ g mol}^{-1}$) da Vetec, óleo de soja epoxidado (OSE) (Soyflex 6250) da BBC Indústria e Comércio Ltda, trietilamina P. A ($M = 101,99 \text{ g mol}^{-1}$) da Vetec e THF da (Nuclear) quando necessário.

3.2 SÍNTESE DOS POLIÓIS E POLIEPÓXIDOS FOSFORADOS

3.2.1 Síntese dos Polióis Fosfatados

a) Método-A^{40, 41}

OSE foi dissolvido em *terc*-butanol (metade do volume total utilizado), adicionado gota a gota com funil de adição, em diferentes tempos e temperaturas em um balão contendo uma mistura de ácido fosfórico e *terc*-butanol (outra metade do volume total). O *terc*-butanol e ácido fosfórico foram utilizados em diferentes porcentagens em relação à massa inicial de OSE. Após o término da adição, a mistura reacional foi colocada sob refluxo, com agitação mecânica a 370 rpm, em diferentes tempos, na temperatura de ebulição do solvente. Ao término da reação, o *terc*-butanol foi removido do produto em evaporador rotatório e pressão reduzida. Em seguida, o produto foi solubilizado em éter etílico e purificado por extração líquido-líquido com água deionizada. Em alguns casos foi necessário quebrar a emulsão formada na extração com solução de NaCl saturada. Por fim, a água residual da fase orgânica contendo o produto foi removida por adsorção com sulfato de sódio anidro. Após separação do adsorvente por filtração, o solvente foi removido do produto. As diferentes razões molares $O_{epóxido}/H_3PO_4$ utilizadas são mostradas na Tabela 1.

Tabela 1. Condições reacionais das reações do OSE com H_3PO_4 .

Reações	OSE (g)	(H_3PO_4) (%/mL ^d)	<i>Terc</i> - butanol (%/mL ^e)	Adição do Óleo de Soja epoxidado		Condição reacional Tempo (h)	Purificação do produto
				Tempo (min)	Temperatura do banho(°C)		
OSEP1	150,64 ^{b)}	10/10,5	90/135	45	30 - 90	6	Éter etílico/água (1:1), Na ₂ SO ₄
OSEP2	20,20 ^{b)}	5/0,7	90/23	45	30 - 85	6	----
OSEP3	100,33 ^{b)}	5/3,5	90/115	45	40 - 90	12	----
OSEP4	100,12 ^{b)}	5/3,5	90/115	45	25 - 70	23	----
OSEP5	100,40 ^{c)}	5/3,5	90/115	45	25 - 70	7	Éter etílico/água (1:2), Na ₂ SO ₄
OSEP6	150,01 ^{a)}	2,5/2,6	60/115	50	40 - 90	4	----

a) teor de epóxido= 3,63 mol de epóxido/mol de óleo, b) teor de epóxido= 3,64 mol de epóxido/mol de óleo, c) teor de epóxido= 4,09 mol de epóxido/mol de óleo, d) $\rho = 1,71 \text{ g mL}^{-1}$ e e) $\rho = 0,78 \text{ g mL}^{-1}$.

b) Método-B

O método B corresponde ao mesmo procedimento reacional descrito anteriormente, com exceção da ordem de adição dos reagentes, ou seja, o ácido fosfórico foi dissolvido em *terc*-butanol e adicionado gota a gota a um balão contendo uma mistura de OSE e *terc*-butanol, em diferentes tempos e temperaturas reacionais. As diferentes razões molares $O_{\text{epóxido}}/H_3PO_4$ utilizadas estão descritas na Tabela 2.

Tabela 2. Condições reacionais das reações do H_3PO_4 com OSE.

Reações	OSE (g)	(H_3PO_4) (%/mL ^c)	<i>Terc</i> - butanol (%/mL ^d)	Adição do H_3PO_4		Condição reacional
				Tempo (min)	Temperatura do banho(°C)	Tempo (h)
OSEP7	100,36 ^{a)}	5/3,5	78/100	45	25-60	4
OSEP8	10,02 ^{a)}	5/0,35	78/10	20	30-85	7
OSEP9	20,03 ^{b)}	5/0,7	78/20	45	40-85	-
OSEP10	10,01 ^{a)}	2,5/0,17	78/10	25	50-70	4

a) teor de epóxido= 3,63 mol de epóxido/mol de óleo, b) teor de epóxido= 3,64 mol de epóxido/mol de óleo, c) $\rho = 1,71 \text{ g mL}^{-1}$ e d) $\rho = 0,78 \text{ g mL}^{-1}$

3.2.2 Síntese dos Poliepóxidos Fosfonados

3.2.2.1 Epoxidação do Óleo de Linhaça (OLE)

a) Método A⁴² - Epoxidação com Ácido Peracético “Pré-formado”

Primeiramente foi feita a preparação da solução de ácido peracético “pré-formado,” misturando, em um balão de fundo redondo, 286 mL (5 mol) de ácido acético glacial, 1,7 mL de ácido sulfúrico concentrado e 45 mL (0,5 mol) de H_2O_2 a 30%, sob forte agitação na temperatura de 25 °C por 20h. Após este tempo, o ácido sulfúrico foi neutralizado com acetato de sódio trihidratado até a obtenção do pH 5. O sulfato de sódio produzido na neutralização foi removido por filtração.

Para a epoxidação do OLE, 30g (204 mmol de ligações duplas) do óleo foram misturados a 177 mL da solução de ácido peracético “pré-formado” por 30 min, em balão de fundo redondo, a temperatura de 25 °C sob agitação mecânica de 370 rpm. Finalizada a adição, a reação seguiu por mais 1h, sob agitação na faixa de temperatura de 45-50 °C. Ao término deste tempo, foram acrescentados 150 mL de água deionizada e 30 mL de hexano para separar a fase orgânica. A fase aquosa foi lavada com 30 mL de hexano e sua fase etérea foi misturada com a da fase orgânica separada anteriormente. A fase orgânica foi lavada com 3 x 60 mL de uma solução de bicarbonato de sódio a 10%,

com 150 mL de água deionizada e 2 x 30 mL de solução de NaCl saturada. A fase orgânica foi seca com sulfato de magnésio e filtrada. O solvente foi removido parcialmente no evaporador rotatório e totalmente seco sob pressão reduzida (OLE1).

b) Método B^{43, 44}

As reações de epoxidação do óleo de linhaça (OL) foram adaptadas a partir das metodologias das referências 43 e 44. Em um balão de 1000 mL foram adicionados o óleo e o ácido fórmico sob agitação lenta na temperatura ambiente. Após, o peróxido de hidrogênio (H₂O₂) foi adicionado gota a gota sem elevação da temperatura, mas com agitação mecânica entre 240 – 260 rpm. Ao término da adição, a temperatura foi elevada (Tabela 3) e mantida até o final da reação sob agitação entre 350 – 380 rpm. As quantidades dos reagentes utilizados foram calculadas para garantir as razões molares descritas na tabela 3, bem como as condições reacionais. Foram feitas reações com e sem solvente, mantendo o sistema de refluxo.

Tabela 3. Condições reacionais das reações de epoxidação do OL.

Reações	OL ^{a)} (g)	H ₂ O ₂ a 30%/ ácido fórmico/ duplas ligações	Adição do H ₂ O ₂ a 30%			Purificação do produto
			Tempo (min)	Tempo (h)	Temperatura (°C)	
OLE2 ^{b)d)}	30,56	20:2:1	45	5	60 – 80	4 x 100 mL H ₂ O, 100 mL de solução de NaCl saturada
OLE3 ^{c)}	30,29	20:2:1	60	4,5	60 – 70	2 x 200 mL H ₂ O, 100 mL de solução de NaCl saturada
OLE4 ^{c)}	30,20	20:2:1	60	7	75 – 80	2 x 200 mL H ₂ O, 100 mL de solução de NaCl saturada
OLE5 ^{c)}	30,21	20:2:1	60	5,2	60 - 70	3 x 100 mL H ₂ O, 100 mL de solução de NaCl saturada
OLE6 ^{c)}	32,08	20:2:1	60	4,5	60 - 70	3 x 100 mL H ₂ O, 100 mL de solução de NaCl saturada
OLE7 ^{c)}	30,14	20:2:1	60	4,5	60 - 70	3 x 100 mL H ₂ O, 100 mL de solução de NaCl saturada

a) teor de duplas ligações = 5,95 mol de duplas/mol de óleo. b) Agitação magnética. c) Agitação mecânica. d) Foi utilizado o solvente hexano nas reações.

A finalização da reação foi feita com 100 a 150 mL de solução de bissulfito de sódio 10% e o sistema foi mantido sob agitação por mais 15 minutos sem aquecimento. A quantidade de volume da solução de bissulfito de sódio 10% necessária para interromper a formação de radicais hidroxilas provenientes do excesso de H₂O₂ foi encontrada através de fita teste para peróxidos.

Na purificação dos produtos, nas reações efetuadas com solvente no meio reacional, a fase orgânica foi lavada com água deionizada e solução de NaCl saturada até pH 5. Nas demais reações, o produto foi solubilizado em éter etílico, com repetição dos demais procedimentos. A fase orgânica foi seca com sulfato de sódio anidro. Os produtos foram filtrados e o solvente removido em evaporador rotatório e em seguida em sistema sob pressão reduzida.

3.2.2.2 Reação dos Óleos Epoxidados com Trifenilfosfite

a) Método A⁴⁵

Os óleos de soja e de linhaça epoxidados foram colocados em balões tritubulados juntamente com o catalisador cloreto de estanho dihidratado, e feita a adição de trifenilfosfite sob agitação lenta a temperatura ambiente. As proporções molares e condições reacionais estão explicadas na Tabela 4.

Tabela 4. Condições reacionais das reações OSE e OLE com trifenilfosfite.

Reações	OSE ^{a)} (g)	OLE (g)	(C ₆ H ₅ O) ₃ P (mL)	Proporção molar (O _{epóxido} : (C ₆ H ₅ O) ₃ P)	Catalisador (SnCl ₂ .2H ₂ O) (%- mmol)	Condição reacional	
						Tempo (h)	Temperatura (°C)
OSETF1	5,01	-	5,6	1:1	10	1,5	65 – 80
OSETF2	5,08	-	5,6	1:1	10	14	75 – 85
OLETF3 ^{b)}	-	10,04	15,0	1:1	10	1,25	100 – 115
OSETF4	5,11	-	5,6	1:1	5	10	75 – 85
OSETF5	5,09	-	5,6	1:1	5	10	100 – 115
OSETF6	10,0	-	11,2	1:1	--	14	95 – 110
OSETF7	10,22	-	22,4	1:2	19	2	100 – 130
OSETF8	3,06	-	6,8	1:2	10	12	75 – 85
OSETF9	3,05	-	6,8	1:2	10	6	100 – 115
OSETF10	3,05	-	6,8	1:2	5	12	75 – 85

a) teor de epóxidos = 4,09 mol de epóxidos/mol de óleo. b) OLE4 = 4,62 mol de epóxidos/mol de óleo.

As reações foram agitadas mecanicamente, aquecidas e mantidas sob diferentes tempos reacionais. Após o término das reações, os produtos foram solubilizados em

clorofórmio e purificados por extração líquido-líquido com água deionizada e solução de NaCl saturada. A fase orgânica foi seca com sulfato de sódio anidro e, após, filtrada. Por fim, o solvente foi removido dos produtos em evaporador rotatório e pressão reduzida.

b) Método B

Os óleos de soja e linhaça epoxidados foram adicionados, gota a gota, ao balão tritubulado já contendo o catalisador cloreto de estanho dihidratado e o trifenilfosfito sob agitação mecânica lenta e temperatura ambiente. As proporções molares e condições reacionais estão descritas na Tabela 5. Os sistemas reacionais foram agitados mecanicamente e aquecidos em diferentes tempos. Após o término das reações, os produtos foram solubilizados em clorofórmio e purificados por extração líquido-líquido com uma solução de hidróxido de sódio $0,02 \text{ molL}^{-1}$ e solução de NaCl saturada. A fase orgânica seca com sulfato de sódio anidro, após foi filtrada e, por fim, o solvente removido.

Tabela 5. Condições reacionais das reações OSE e OLE com trifenilfosfito.

Reações	OSE ^{a)} (g)	OLE (g)	(C ₆ H ₅ O) ₃ P (mL)	Proporção molar (O _{epóxido} : (C ₆ H ₅ O) ₃ P)	Catalisador (SnCl ₂ .2H ₂ O) (%- mmol)	Condição reacional	
						Tempo (h)	Temperatura (°C)
OLETF11 ^{b)}	-	24,80	33,0	1:1	10	4	100 – 110
OSETF12	30,44	-	33,8	1:1	10	5	95 – 105
OSETF13	15,03	-	8,5	2:1	10	2	100 – 105
OSETF14	30,00	-	17,0	2:1	10	1	100 – 110
OLETF15 ^{c)}	-	15,04	11,5	2:1	10	0,42	100 – 115
OLETF16 ^{d)}	-	24,60	17,3	2:1	10	1	100 – 110

a) teor de epóxidos = 4,09 mol de epóxidos/mol de óleo. b) OLE5 = 5,09 mol de epóxidos/mol de óleo. c) OLE6 = 5,58 mol de epóxidos/mol de óleo. d) OLE7 = 5,37 mol de epóxidos/mol de óleo

3.3 CARACTERIZAÇÃO DOS POLIÓIS E POLIEPÓXIDOS FOSFORADOS

3.3.1 Ressonância Magnética Nuclear

Os produtos foram caracterizados por ressonância magnética nuclear (RMN) de ¹H e ³¹P. Estas análises foram realizadas nos equipamentos Varian VNMRS e INOVA de 300MHz e Bruker de 400 MHz. As amostras foram dissolvidas em clorofórmio deuterado (CDCl₃). Para as análises de RMN de ¹H foi utilizado tetrametilsilano como

padrão interno. Nas análises de RMN de ^{31}P foi utilizado o ácido fosfórico 85% como padrão interno.

3.3.1.1 Cálculo do Grau de epoxidação (%)

A porcentagem de epoxidação foi calculada através da equação 1 no espectro de RMN de ^1H do OSE de partida (figura 18). O RMN de ^1H foi obtido como descrito no item 3.3.1.

Cálculo:

$$\% \text{ de Epóxido} = \frac{[I+J]}{2 \cdot \text{FN}} \quad (\text{Equação 1})$$

Onde:

I + J = soma das áreas dos sinais de hidrogênios dos grupos epóxidos, mostrado na figura 17.

FN (fator de normalização) = calculado a partir da área dos quatro hidrogênios dos grupos metilenos do OSE (B, na Figura 16), pois apresentam o menor tempo de relaxação em relação aos outros hidrogênios do triglicerídeo e não possuem interferência de outros sinais⁴².

$$\text{FN} = \frac{B}{4} \quad (\text{Equação 2})$$

3.3.2 Cromatografia por exclusão de tamanho (SEC)

As análises foram realizadas em um equipamento Viscotek modelo TDA 302, onde as amostras foram solubilizadas em THF e filtradas com filtro Chromafil Xtra PVDF – 45/25 com tamanho de poro de 0,45 μm antes de serem injetadas no equipamento. A calibração foi feita com amostras padrão de poliestireno monodisperso.

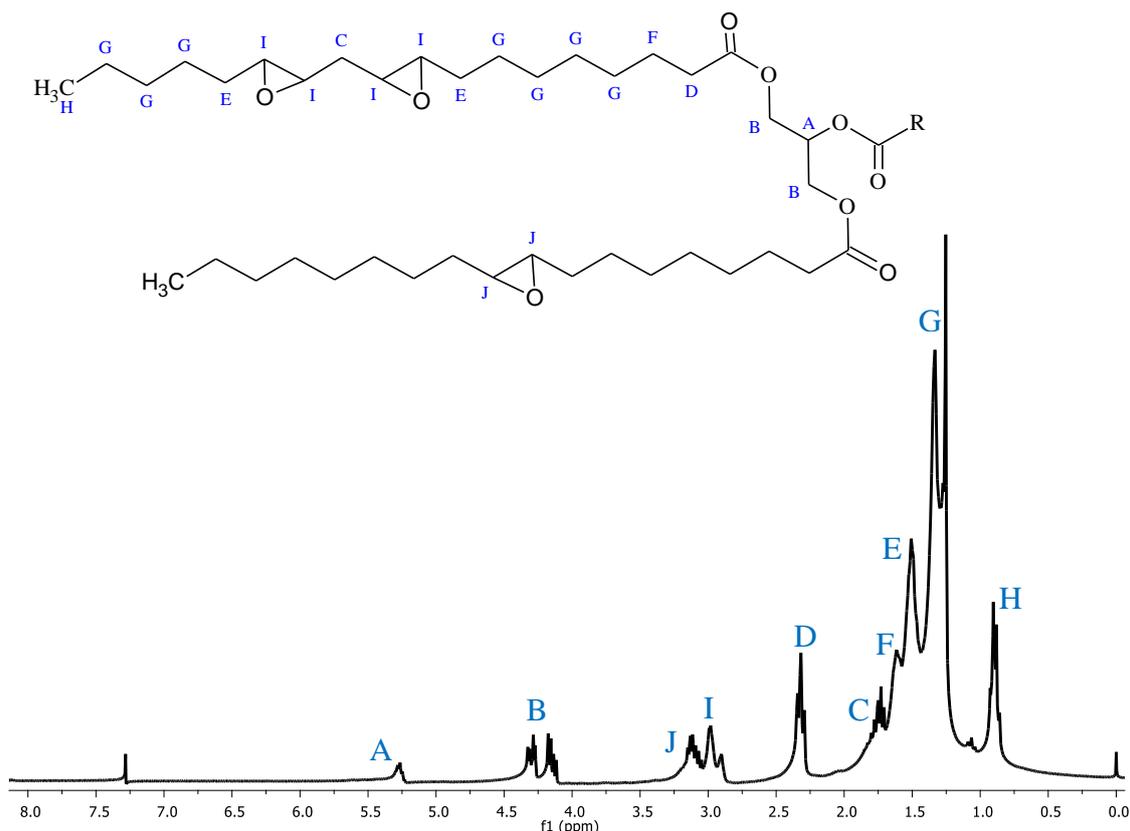


Figura 16. Espectro de RMN de ^1H do OSE de partida (300 MHz, CDCl_3).

3.3.3 Índice de Acidez

Esta análise foi feita baseada no método AOCS Official Method Cd 3^a-63, que é um método titulométrico ácido-base, onde é determinada a quantidade de ácidos graxos livres presente nos polióis. O índice de acidez (IA) é definido como a massa em miligramas de hidróxido de potássio (KOH) necessária para neutralizar os ácidos graxos livres de 1g de amostra. Para esta análise, 1g de amostra foi misturada a 12,5 mL de solução de éter etílico e álcool etílico (2:1) e fenolftaleína como indicador. A solução foi titulada com uma solução padronizada de NaOH (0,5 M).

Cálculos:

$$\text{Índice de acidez}(\text{mgKOH/g de amostra}) = \frac{\text{Vg.M.56,1}}{\text{m}} \quad (\text{Equação 3})$$

Onde:

Vg (mL) = volume da solução de NaOH gasto na titulação da amostra.

M (mol L^{-1}) = molaridade da solução determinada por padronização.

m (g) = massa de amostra em gramas.

56,1 = massa molar em g mol^{-1} do KOH.

3.3.4 Índice de Hidroxilas

Devido a problemas de solubilidade das amostras e toxicidade da piridina, o índice de hidroxilas (IOH) foi feito utilizando duas metodologias titulométricas diferentes.

Na primeira, o IOH foi determinado titulometricamente segundo o método AOCS Official Method Tx 1^a-66. Ele é definido como a massa em miligramas de KOH necessária para neutralizar a quantidade de hidroxilas contidas em 1g de amostra. A seguinte metodologia foi feita: dissolução de 1,25g de amostra em 5 mL de solução de piridina + anidrido acético (3:1), adição de um excesso de 20 mL de piridina, repouso por 24 horas ao abrigo da luz, adição de 10 mL de água e 10 mL de piridina e homogeneização, repouso por mais 30 min e adição de 25 mL de n-butanol e indicador de fenoltaleína. Também foi feita uma solução sem a amostra, que constituiu o branco. A titulação foi feita com KOH etanólico 0,5M.

Cálculos:

$$\text{Índice de OH (mgKOH/g de amostra)} = \frac{(V_b - V_g) \cdot M \cdot 56,1}{m} \quad (\text{Equação 4})$$

Onde:

V_b (mL) = volume da solução de KOH gasto para o branco.

V_g (mL) = volume da solução de KOH gasto para a amostra.

M (mol L^{-1}) = molaridade da solução determinada por padronização.

m (g) = massa de amostra em grama.

56,1 = massa molar em g mol^{-1} do KOH.

A determinação de IOH foi também realizada segundo a metodologia descrita por Nele e colaboradores⁴⁶ sem o uso da piridina. Foram preparados 100 mL de solução de acetilação contendo 15 mmol de imidazol, 25 mL de anidrido acético e N,N-dimetilformamida (DMF) para completar o volume. Cerca de 2g de amostra foram pesados em balão de 100 mL e solubilizados em 5 mL da solução de acetilação previamente preparada e 25 mL de DMF. A mistura foi colocada sob refluxo por 1h e, então, adicionados 10 mL de água deionizada ao sistema e mantido por mais 10 min sob

refluxo. Após o resfriamento até a temperatura ambiente, o condensador e balão foram lavados com 15 mL de *iso*-propanol. A mistura foi titulada com KOH etanólico 0,5M utilizando fenolftaleína como indicador. O procedimento também foi feito para o branco e os cálculos seguiram a equação 4.

3.3.5 Espectrometria de Emissão Óptica em Plasma com Acoplamento indutivo (ICP-OES)

A quantidade de fósforo presente nas amostras foi determinada por ICP-OES pelo laboratório de análises químicas industriais e ambientais (LAQIA) da Universidade Federal de Santa Maria. O equipamento empregado foi um espectrômetro simultâneo Spectro Ciros CCD (Spectro Analytical Instruments, Alemanha) equipado com sistema de nebulização pneumático tipo *cross-flow*, câmara de nebulização de duplo passo e tocha com injetor de quartzo, com 2,5 mm de diâmetro interno. A potência do plasma foi de 1400 W e as vazões de argônio foram de 14 L min⁻¹ (plasma), 1 L min⁻¹ (nebulizador) e 1 L min⁻¹ (auxiliar). O comprimento de onda para as determinações foi de 216,618 nm.

A preparação das amostras foi feita por decomposição em via úmida assistida por radiação micro-ondas. Para isto, 250 mg de cada amostra foram colocadas nos frascos de quartzo, e adicionada uma mistura de 4,5 mL de ácido nítrico (HNO₃) e 1,5 mL de ácido clorídrico (HCl). Os copos foram vedados e colocados na cavidade do micro-ondas. O programa de aquecimento utilizado consistiu de uma rampa de 25 min até 700 W, permanecendo em 700 W por 30 min, seguida de uma etapa de resfriamento de 20 min. As soluções resultantes foram aferidas a 25 mL com água ultrapura em frascos de polipropileno e analisadas.

3.4 PREPARAÇÃO DOS REVESTIMENTOS ANTICORROSIVOS

3.4.1 Preparação das Resinas Epoxídicas Preliminares

Testes preliminares de resinas epóxi fosfonadas foram feitos pela reação dos poliepóxidos vegetais fosfonados obtidos previamente com anidrido maleico e ftálico na proporção molar de epóxi/anidrido 1:1. A reação foi iniciada pela mistura destes epóxidos com o catalisador TEA (cerca de 3,5%/mol de epóxido) sob aquecimento e agitação magnética. Após homogeneização, os anidridos foram finamente macerados, adicionados ao sistema reacional e mantidos sob aquecimento até fusão de 60 a 80 °C

(AM) ou 90 a 105 °C (AF), com agitação por 20 minutos. Na Tabela 6 estão descritas as resinas preparadas.

Tabela 6. Formulação da preparação das resinas epóxi fosfonadas.

Resinas	OLETF ^{a)}		OSETF ^{b)}		AM (mol)	AF(mol)	TEA (g)
	Produto	(g)	Produto	(mol)			
EP1	OLETF15	0,0024	-	-	0,0022	-	0,0074
EP2	-	-	OSETF13	0,0043	0,0041	-	0,0141
EP3	-	-	OSETF13	0,0043	-	0,0041	0,0150

a) 2,71 epóxidos/mol e b) 2,01 epóxidos/mol

3.4.2 Preparação das Resinas Epóxi Fosfonadas

Para verificar a potencialidade dos poliepóxidos fosfonados como materiais anticorrosivos, diferentes resinas epóxi foram preparadas a partir de OSE, OLE, OSETF14 e OLETF16 previamente sintetizados no item 3.2.2.2 – método B, com os anidridos maleico e ftálico utilizando trietilamina como catalisador e THF como solvente quando necessário. Após a síntese, as resinas foram espalhadas sobre a superfície de placas de aço 1020 previamente polidas com pincel garantindo a cobertura da placa de forma uniforme. A cura das resinas foi feita em estufa a 160 °C por 18 horas. Nas Tabelas 7 e 8 estão descritos os sistemas preparados.

Tabela 7. Formulação das resinas epóxi a partir de OSE.

Resinas epóxi	AM (mol)	AF (mol)	OSE ^{a)} (mol)	OSETF14 ^{c)} (mol)	TEA (mol)
Ep-OSE +AM	0,0123	-	0,0133	-	0,00044
Ep-OSE/OSETF14 ^{b)} +AM	0,0097	-	0,0065	0,0038	0,00040
Ep-OSETF14 + AM	0,0072	-	-	0,0076	0,00027
Ep-OSE +AF-S	-	0,0122	0,0123	-	0,00049
Ep-OSETF14 + AF	-	0,0072	-	0,0072	0,00024

a) 4,1 epóxidos/mol; b) 3,2 epóxidos/mol e c) 2,4 epóxidos/mol e d) S = solvente THF (0,025 mol)

Tabela 8. Formulação das resinas epóxi a partir de OLE.

Resinas epóxi	AM (mol)	AF (mol)	OLE ^{a)} (mol)	OLETF16 ^{b)} (mol)	TEA (mol)	THF (mol)
Ep-OLE +AM-S	0,0149	-	0,0149	-	0,00049	0,011
Ep-OLETF16 + AM	0,0108	-	-	0,0105	0,00034	-
Ep-OLE +AF-S	-	0,0149	0,0151	-	0,00049	0,037
Ep-OLETF16 + AF-S	-	0,0079	-	0,0079	0,00028	0,049

a) 5,0 epóxidos/mol; b) 2,6 epóxidos/mol e S = solvente THF.

3.4.3 Preparação das Resinas PU

Para a formulação das PU's foi selecionada uma razão molar entre hidroxilas e isocianatos $[OH] / [NCO] = 1$, levando em conta que a funcionalidade do TDI é 2, isto é, 2 grupos $[NCO]$ por molécula. Foram sintetizados quatro sistemas PU: um, à base de óleo de mamona, e outros três com os polióis fosforados (OLETF11, OSETF12 e OSEP1).

Inicialmente os polióis foram dissolvidos em 3 mL de THF sob agitação magnética e aquecimento de 40 °C. Após foram adicionados o catalisador DBTL e o TDI. As misturas foram homogeneizadas por agitação com vórtex durante 2 min e, se necessário, sob agitação magnética até verificar aumento de viscosidade do material.

As resinas PU's preparadas foram aplicadas sobre placas de aço 1020 com um pincel e deixadas em um dessecador durante 48 horas, a fim de minimizar a presença de umidade durante sua cura das resinas. Na Tabela 9 estão especificadas as formulações de cada resina.

Tabela 9. Formulação das resinas PU.

Resinas PU	OM (g)	OLETF11 (g)	OSETF12 (g)	OSEP1 (g)	TDI (g)	DBTL (g)
PU-OM	3,0037	-	-	-	0,6122	0,0086
PU-OLETF11	-	3,0945	-	-	0,7175	0,0083
PU-OSETF12	-	-	3,0458	-	0,5565	0,0088
PU-OSEP1	-	-	-	3,0912	0,8556	0,0072

3.5 CARACTERIZAÇÃO DAS RESINAS ANTICORROSIVAS

3.5.1 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As propriedades térmicas foram analisadas no equipamento DSC modelo Q20, em atmosfera de nitrogênio com fluxo de 20 mL/min. As massas das amostras utilizadas para as medidas foram de 6,0-9,0 mg, com taxa de aquecimento de 10 °C/min. No primeiro ciclo as amostras foram resfriadas até -50 °C, mantidas nessa temperatura por 2 minutos e aquecidas até 100 °C. Após, foi feito o segundo ciclo com um novo resfriamento até -50 °C e segundo aquecimento até 220 °C.

3.5.2 Análise Dinâmico-mecânica (DMA)

As propriedades mecânicas foram analisadas em um equipamento Seiko, modelo DMS6100 com frequência fixa. As medidas foram realizadas no modo Single Cantilever utilizando corpos de prova curados como descrito nos itens 3.4.2 e 3.4.3 em moldes de teflon, com geometria retangular e dimensões aproximadas de $20 \times 14 \times 3,0$ mm, em uma frequência de 1 Hz com amplitude de 0,1%. Os ensaios foram realizados na faixa de temperatura de -100 a 150 °C.

3.5.3 Análise de Ângulo de Contato

A análise do ângulo de contato foi feita para avaliar o grau de molhabilidade superficial das resinas preparadas. Uma gota de água deionizada foi aplicada com uma microseringa de 1 μ l sobre a placa recoberta com a resina. No mesmo momento, uma câmera acoplada ao equipamento Kruss DAS 30 registrou a imagem, que foi digitalizada pelo software Drop Shape Analysis System. O ângulo de contato (Θ) foi medido pelo software SurfTens 4.5. Foram feitas medidas entre 3 a 6 pontos da placa coberta com a resina, para precisão da avaliação.

3.6 AVALIAÇÃO DAS RESINAS ANTICORROSIVAS

3.6.1 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

Para a realização dos ensaios de corrosão foram utilizados corpos de prova retangulares de aço 1020 com dimensões de 10 cm de altura por 5 cm de largura e 1,5 mm de espessura. Cada placa de aço foi previamente polida com lixas de granulometria #400 e #600, lavados abundantemente com água, enxaguados com água destilada e secados com acetona. Após evaporação do solvente, as peças foram armazenadas em dessecador até o momento da pintura. A Tabela 10 apresenta a composição química do aço ABNT 1020 utilizado nos testes, obtida junto ao fornecedor (Chapasul).

Tabela 10. Composição do aço 1020 (balanço em ferro).

	C	Mn	P	S	Si	Cu	Ni	Cr
%	0,083	0,213	0,016	0,013	0,012	0,012	0,005	0,018
	Mo	Sn	Al	N	Nb	V	Ti	B
%	0,003	0,005	0,041	0,003	0,003	0,001	0,011	0,003

As resinas epoxídicas e PU preparadas conforme itens 3.4.2 e 3.4.3 foram aplicadas nas placas de aço polidas, curadas em estufa e dessecador, respectivamente. A Figura 17 apresenta as placas após a aplicação e cura das resinas epóxi. As espessuras dos filmes foram medidas em 5 diferentes pontos da placa recoberta com as resinas utilizando um micrômetro Permascope® MP0R da marca Fischer e estas são apresentadas nas Tabelas 11 e 12.

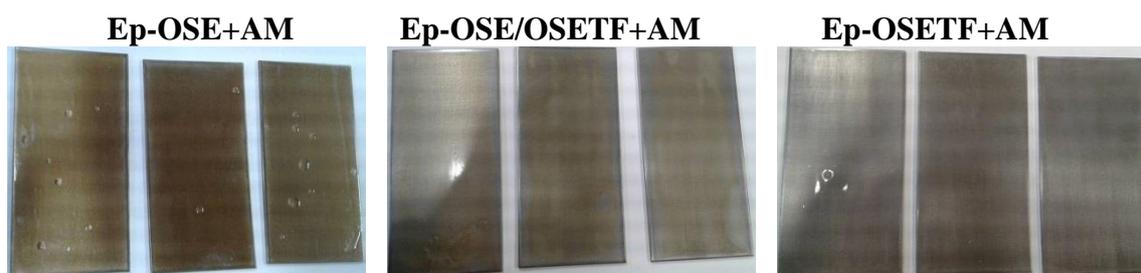


Figura 17. Placas de aço recobertas com as resinas epóxi Ep-OSE+AM, Ep-OSE/OSETF+AM e Ep-OSETF+AM.

Tabela 11. Valores das espessuras das resinas epóxi com OSE e OLE.

Resinas epóxi-OSE	Espessura (μm)	Resinas epóxi-OLE	Espessura (μm)
Ep-OSE ^{a)} +AM	14,6±3,7	Ep-OLE ^{d)} +AM-S	34,7±10,2
Ep-OSE/OSETF14 ^{b)} +AM	22,3±5,1	Ep-OLETF16 ^{e)} + AM	72,2±27,5
Ep-OSETF14 ^{c)} + AM	16,8±4,4	Ep-OLE ^{d)} +AF-S	30,0±0,5
Ep-OSE ^{a)} +AF-S	33,9±6,9	Ep-OLETF16 ^{e)} + AF-S	15,9±2,0
Ep-OSETF14 ^{c)} + AF	29,4±11,4	-	-

a) 4,1 epóxidos/mol; b) 3,2 epóxidos/mol; c) 2,4 epóxidos/mol; d) 5,0 epóxidos/mol; e) 2,6 epóxidos/mol e S = solvente.

Tabela 12. Valores da espessura das resinas PU.

Resinas PU	Espessura (μm)
PU-OM	60,0 ± 5,8
PU-OLETF11	32,4 ± 9,6
PU-OSETF12	41,5 ± 6,3
PU-OSEP1	79,6 ± 6,7

Os ensaios de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) foram feitos no Potencial de Corrosão, com aplicação de uma onda senoidal de potencial na faixa de frequência entre 100 kHz e 10 mHz e amplitude de 10 mV. Foram avaliados 10 valores de frequência por década, em um potenciostato Autolab, modelo PGSTAT 30 acoplado

a um analisador com resposta em frequência, utilizando o software NOVA para aquisição dos dados.

Os corpos de prova foram imersos em solução de NaCl a 3,5% em células eletroquímicas com três eletrodos: eletrodo de trabalho de aço ABNT 1020 revestido com as resinas, eletrodo de referência de calomelano saturado (ECS) e contra-eletrodo de fio de platina de grande área. Todas as medidas foram feitas em triplicata. Quando os valores de impedância diferiam em até 10%, o corpo de prova com valores intermediários foi analisado. Para diferenças maiores, o corpo de prova foi descartado. Durante as medidas, as células eletroquímicas foram colocadas em uma gaiola de Faraday para minimizar as interferências da rede elétrica. Detalhes construtivos das células eletroquímicas utilizadas podem ser visualizados na Figura 18. Os ensaios foram realizados ao longo de 28 dias de imersão em solução salina.

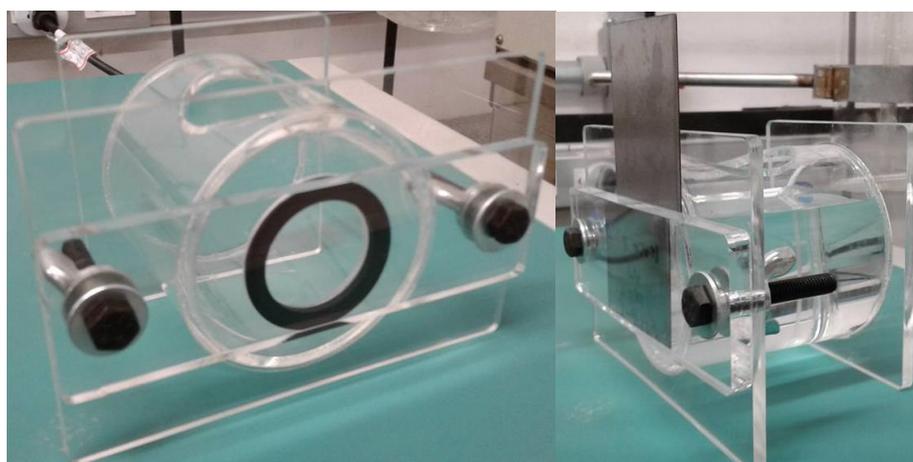


Figura 18. Vista frontal e lateral da célula eletrolítica utilizada no teste de corrosão.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS POLIÓIS E POLIEPÓXIDOS FOSFORADOS

Como estratégia para obter poliepóxidos e polióis fosforados de fonte renovável, decidiu-se utilizar como materiais de partida o OLE ou o OSE, que foram reagidos com ácido fosfórico ou trifetilfosfite.

Estas estratégias basearam-se no fato de que óleos vegetais podem ser quimicamente modificados através de reações de abertura de anel de óleos epoxidados

na presença de ácido fosfórico, onde o H_3PO_4 atua tanto como reagente, quanto como catalisador. OSE reage com H_3PO_4 para formar mono, di e triésteres fosfato como mostrado na Figura 19. O tipo de éster fosfato formado é dependente da concentração dos reagentes e do solvente⁴¹.

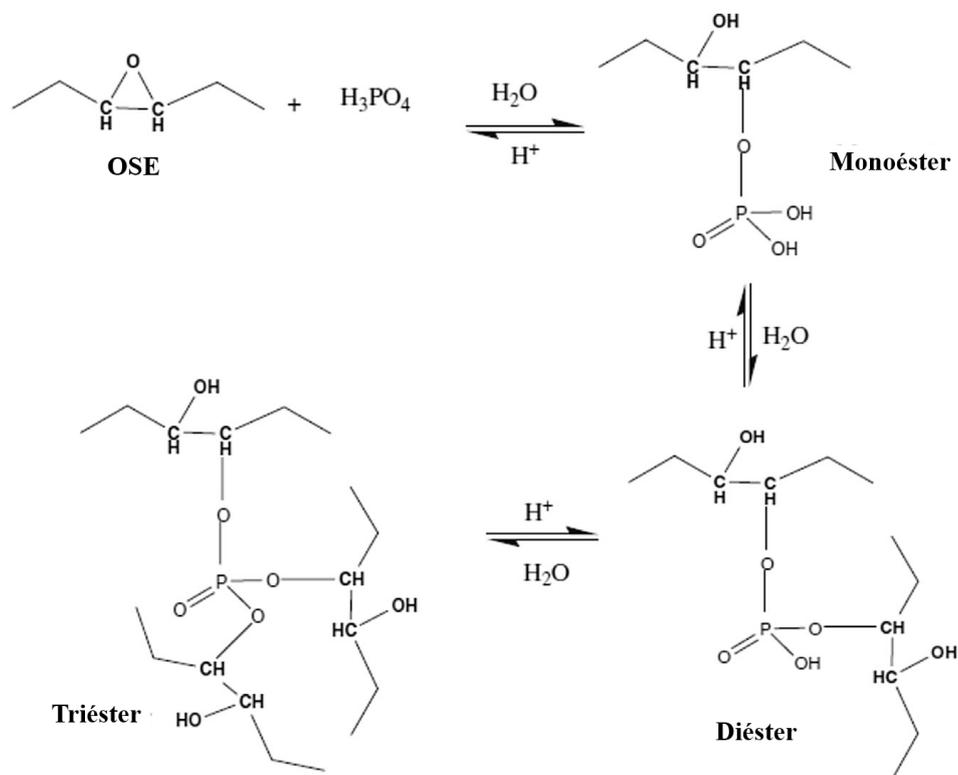


Figura 19. Reação de formação dos ésteres fosfato^{40, 41}.

Sabe-se da literatura, que a ligação C-P é quimicamente e termicamente estável, e que a maioria dos compostos organofosfonatos são resistentes à hidrólise química, decomposição térmica e à fotólise quando comparados com compostos análogos contendo ligações mais reativas como N-P, S-P ou O-P⁴⁷.

Dessa forma, as reações de abertura de anel de óleos epoxidados também podem ser realizadas por um método de síntese simples e eficiente em uma única etapa (*one pot*), conforme descrito na literatura⁴⁵. Através da reação do epóxido com trietilfosfito, na presença de um ácido de Lewis como catalisador obtém-se β -hidroxifosfonatos, que apresentam uma ligação C-P (Figura 20).

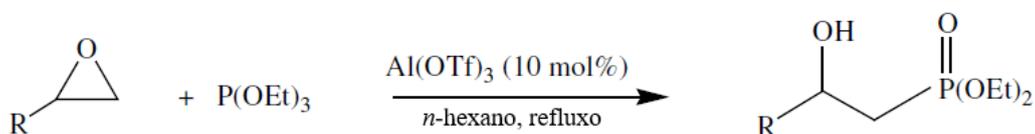


Figura 20. Reação de abertura de anel epóxido com trietilfosfito⁴⁵.

Polióis fosforados obtidos pela abertura parcial de anéis oxiranos de óleos epoxidados podem ser utilizados na preparação de resinas epóxi ou poliuretânicas. As resinas epóxi são obtidas pela reação de cura dos epóxidos não reagidos com anidridos na presença de um catalisador amina terciária. Por outro lado, as resinas poliuretânicas podem ser preparadas através da reação dos grupos hidroxilas, provenientes da abertura dos epóxidos, com isocianatos. Ambos os processos levam a formação de polímeros reticulados que podem prevenir a corrosão de metais pela formação de uma barreira física na interface solução/aço.

A presença dos grupos fosfatos ou fosfonatos nessas resinas contribui também na melhora da adesão do filme à superfície metálica, através da interação dos pares de elétrons do oxigênio ligado ao fósforo com o metal. Nos fosfonatos tem-se uma ação adicional, que são os elétrons π das ligações duplas conjugadas das fenilas do trifenilfosfito aumentando a potencialidade da inibição à corrosão.

A escolha pela utilização de óleo de linhaça, além do OSE, deve-se ao fato de que este é composto majoritariamente por ácido linolênico, ácido linoleico e ácido oleico, perfazendo uma média de 6 insaturações disponíveis para epoxidação e posterior utilização nas reações de abertura de anel para obtenção de polióis fosfatados e fosfonatos. Espera-se que estes produtos com maior potencial de incorporação de grupos fosforados apresentem maior resistência à corrosão quando comparados aos produtos fosforados oriundos do OSE.

4.1.1 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio – RMN-¹H

4.1.1.1 Síntese dos Polióis Fosfatados

As reações de abertura do anel epóxido do OSE com H₃PO₄ foram realizadas de acordo com trabalho anterior^{40, 41}. O produto final (OSEP1) foi caracterizado inicialmente por RMN de ¹H. Os espectros de RMN de ¹H do OSE e do OSEP1 e 2, obtidos em diferentes condições reacionais (Tabela 1), podem ser visualizados na Figura 21.

No RMN de ¹H do OSE identificou-se em 5,3 ppm, um multipeto atribuído ao hidrogênio metínico (II) do glicerol; na região de 4,3 a 4,1 ppm, um duplo dubleto de hidrogênios metilênicos (I) do glicerol; na região de 3,2 a 2,9 ppm, os sinais dos hidrogênios metínicos dos anéis epóxidos; em 2,3 ppm, um tripleto dos hidrogênios metilênicos vizinho da carbonila do éster; em 1,7 ppm, os hidrogênios metilênicos entre

dois anéis epóxidos; em 1,6 ppm, os hidrogênios metilênicos na posição beta à carbonila do éster; em 1,5 ppm, os hidrogênios metilênicos vizinhos ao anel epóxido; em 1,3 ppm, o sinal dos hidrogênios metilênicos do restante da cadeia do triglicerídeo e em 0,9 ppm, os hidrogênios metílicos^{42, 47}.

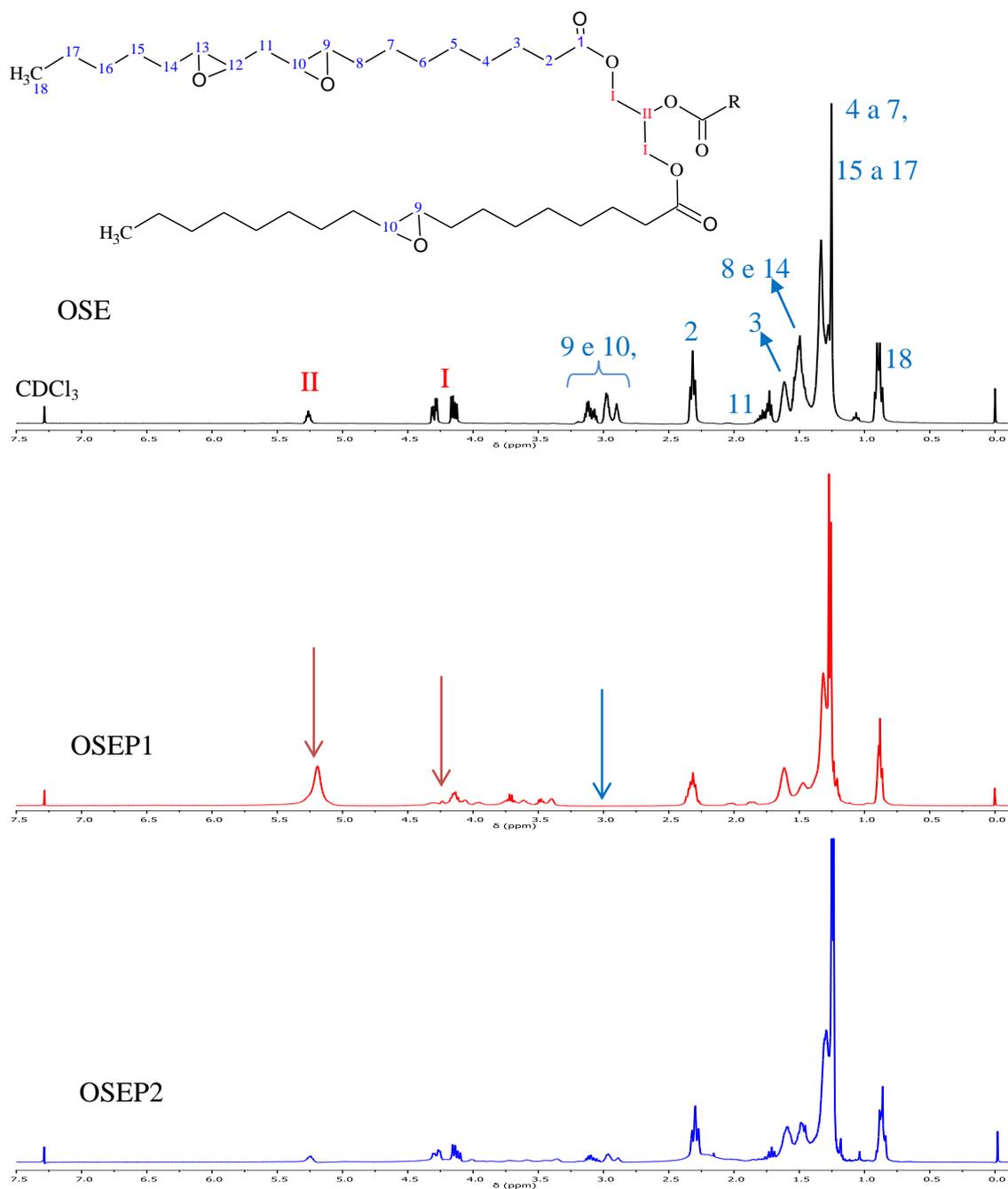


Figura 21. Espectros de RMN de ^1H do OSE e dos OSEP1 e 2. (CDCl_3)

No espectro de RMN de ^1H do produto final OSEP1, (Figura 21), pode ser observado que os sinais dos hidrogênios metínicos dos grupos epóxidos desapareceram

quando foi utilizado 10% em massa de H_3PO_4 na reação. Os sinais que surgiram na região de 3,4-4,2 ppm podem ser atribuídos aos hidrogênios metínicos $-CH-OH$ ou hidrogênios metínicos ligados aos grupos fosfatos $[-C(H)(OPO_3H_2)$, $-C(H)(OPO_3HR)$ e/ou $-C(H)(OPO_3R_2)]^{48}$. Entretanto, observa-se também que houve a ruptura da estrutura do triglicerídeo devido hidrólise ácida, pois houve alteração dos sinais dos H_{II} e H_I , principalmente o sinal do H_I que desapareceu.

No caso do OSEP2 (5% em massa de H_3PO_4) estes sinais são observados no espectro de RMN de 1H , indicando que não houve a ruptura na estrutura do triglicerídeo. Entretanto, nessa concentração a abertura dos anéis epóxidos não é total como já descrito em trabalho anterior⁴⁰. Cerca de 0,96 epóxidos/mol não reagiram, correspondendo a uma conversão de 74%. Mesmo aumentando os tempos reacionais para 7, 12 e 23 h (OSEP5, OSEP3 e OSEP4 - Tabela 1), não ocorreu a abertura total dos anéis oxiranos (conversões de 83%, 62% e 75%, respectivamente). Estes polióis fosforados são interessantes para a preparação de resinas epoxídicas e poliuretânicas, pois apresentam grupos epóxi e hidroxilas.

Entretanto devido à menor concentração de ácido fosfórico empregado, a formação de di e triésteres ocorre em maior proporção, levando à formação de materiais reticulados (insolúveis em solventes como tetrahidrofurano (THF), clorofórmio ($CHCl_3$), acetona, água deionizada) durante a etapa de purificação.

A síntese utilizando 2,5% em massa de H_3PO_4 (OSEP6) também foi testada e observou-se a geleificação do produto durante a reação, comprovando a formação de triésteres.

Na tentativa de testar outra metodologia, foram feitas reações nas condições descritas na Tabela 2 utilizando o mesmo procedimento reacional anterior, com exceção da ordem de adição dos reagentes, ou seja, neste método o ácido fosfórico foi dissolvido em *tert*-butanol e adicionado gota a gota a um balão contendo uma mistura de OSE e *tert*-butanol, em diferentes tempos e temperaturas reacionais. Em todos os produtos obtidos, OSEP7, OSEP8, OSEP9 e OSEP10, houve a formação de gel após o término da adição do ácido ou ao final da reação.

Dos polióis fosforados sintetizados, o produto OSEP1 foi armazenado para caracterização adicional e posterior utilização na preparação de resinas poliuretânicas fosforadas.

4.1.1.2 Síntese dos Poliepóxidos Fosforados

4.1.1.2.1 Epoxidação do OLE

Inicialmente foi realizada a epoxidação do OLE através de dois métodos já descritos na literatura:

a) Método A⁴² - Epoxidação com ácido peracético “pré-formado

Este método de epoxidação com ácido peracético “pré-formado”, além de gerar produtos com alta acidez, levou a uma conversão de apenas 52 %, ou seja, das 5,95 ligações duplas iniciais foram gerados somente 3,07 epóxidos/mol. O produto desta reação foi nomeado OLE1.

b) Método B

Devido à baixa conversão optou-se por epoxidar o óleo de linhaça de acordo com o trabalho de Nicolau⁴³, onde ácido oleico ou oleato de metila, tolueno, ácido fórmico e peróxido de hidrogênio a 30% foram utilizados como reagentes. O produto OLE2 obtido apresentou uma conversão levemente superior, 58% após 5 horas de reação, isto é, 3,48 epóxidos/mol.

Com o objetivo de aumentar a conversão, a reação OLE3 foi feita sem a utilização de solvente, pois segundo Campanella e colaboradores⁴⁴, altos rendimentos de epoxidação são obtidos na interface óleo/fase aquosa. Nesta reação, a conversão foi de 78% (4,62 epóxidos/mol).

Pela sobreposição dos espectros do óleo de linhaça (OL) e do óleo epoxidado (OLE3), pode ser visualizado na Figura 22 o surgimento de multipletos entre 2,75-3,25 ppm referente aos hidrogênios metínicos do anel epóxido e entre 5,25-5,50 ppm, uma diminuição do sinal referente ao hidrogênio metínico do glicerol e das insaturações evidenciando que houve a inserção de grupos epóxidos na estrutura do óleo de linhaça⁴².

O aumento do tempo reacional (OLE4) não resultou em maior conversão. Decidiu-se então utilizar uma nova solução de peróxido de hidrogênio (OLE5) e reduzir novamente o tempo reacional (Tabela 3). A conversão obtida foi de 85 % (5,09 epóxidos/mol). Mais duas reações de epoxidação do óleo de linhaça foram realizadas, a OLE6 e 7 com conversões de 94 % (5,58 epóxidos/mol) e 90 % (5,37 epóxidos/mol), respectivamente. Os óleos epoxidados com conversões superiores a 78% (OLE4-7) foram precursores das reações de abertura do anel epóxido com trifenilfosfito.

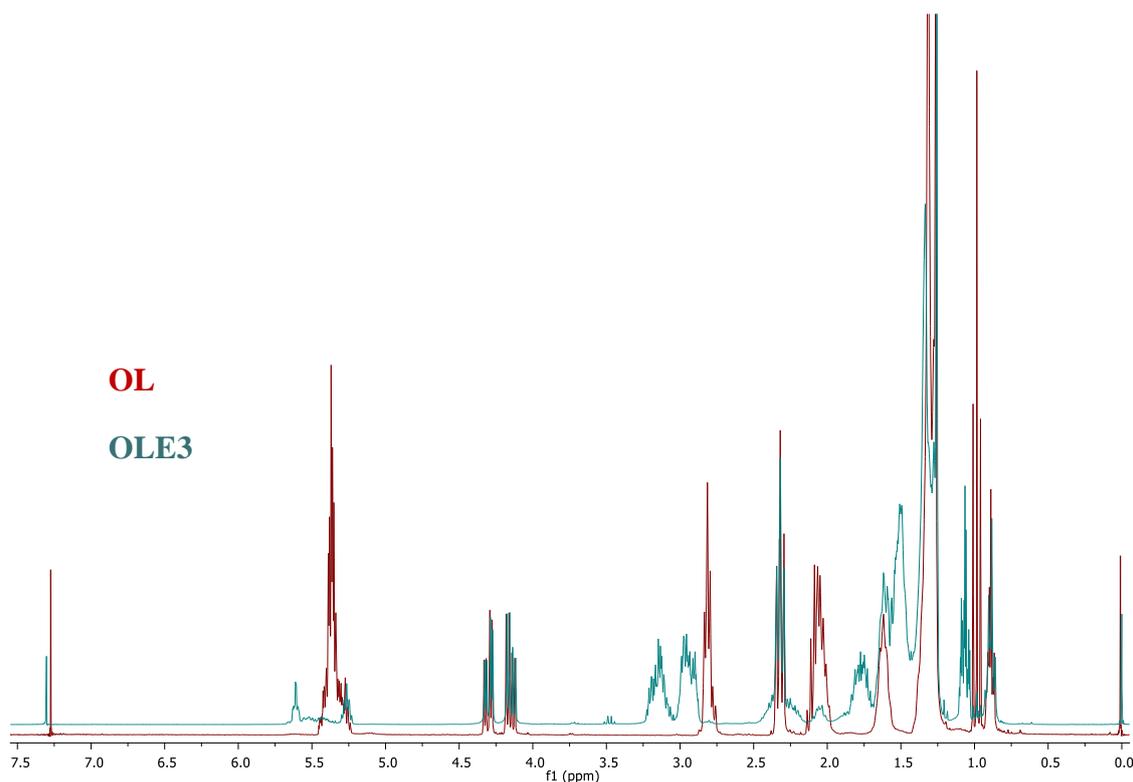


Figura 22. Sobreposição dos espectros de RMN de ^1H do OL e OLE3. (CDCl_3)

4.1.1.2.2 Reação dos Óleos Epoxidados com Trifenilfosfito

Conforme descrito na seção 3.2.2.2, foi realizada a reação de abertura dos grupos oxiranos do óleo de soja e linhaça epoxidados com o trifenilfosfito. A Figura 23 apresenta o esquema da reação. Grupos fosfonatos apresentam uma ligação C-P que é mais resistente à hidrólise química e decomposição térmica⁴⁹, sendo, portanto revestimentos anticorrosivos promissores.

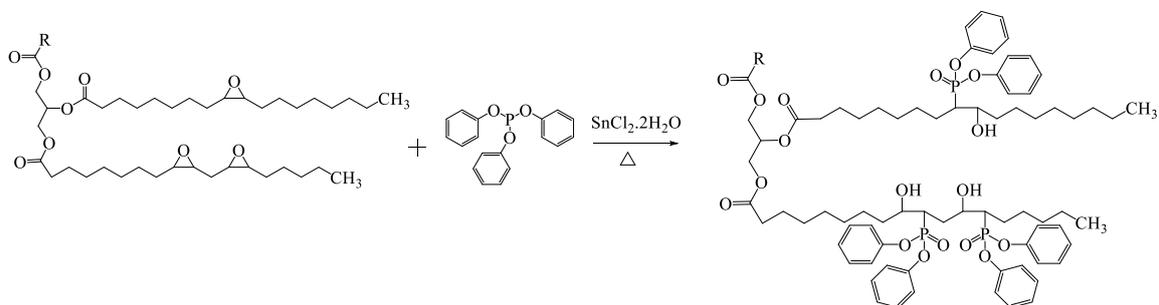


Figura 23. Reação de abertura dos epóxidos do OSE com trifenilfosfito.

a) Método A⁴⁵

As reações de abertura de anel dos óleos de soja e linhaça epoxidados com trifenilfosfito foram realizadas na presença de cloreto de estanho dihidratado ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) com catalisador, de acordo com o trabalho de Sobhani e colaborador⁴⁵. Este descreve a reação de abertura de anel do glicidil fenil éter com diferentes fosfitos, utilizando triflato de alumínio $[\text{Al}(\text{OTf})_3]$ como catalisador em n-hexano com conversões reacionais de 90 a 97%.

Primeiramente, as reações foram realizadas empregando a proporção molar $\text{O}_{\text{epóxido}}/(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_3\text{P}$ de 1:1, variando a quantidade de catalisador, tempo e temperatura reacional visando a abertura parcial dos epóxidos, conforme mostrado na Tabela 13.

Tabela 13. Condições reacionais de abertura do anel epóxido com trifenilfosfito -
Método A

Reações	Proporção molar ($\text{O}_{\text{epóxido}}$: $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_3\text{P}$)	Catalisador ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (%- mmol)	Condição reacional		Número de epóxidos remanescentes ^{c)}	
			Tempo (h)	Temperatura (°C)	n epóxidos/mol	%
OSETF1 ^{a)}	1:1	10	1,5	65 – 80	-	-
OSETF2	1:1	10	14	75 - 85	1,30	31
OLETF3 ^{b)}	1:1	10	1,4	100 - 115	1,13	24
OSETF4	1:1	5	10	75 - 85	0,79	19
OSETF5	1:1	5	10	100 - 115	0,54	13
OSETF6	1:1	--	14	95 - 110	3,19	78

a) Foi utilizado hexano na reação. b) Utilizado o OLE4 = 4,62 epóxidos/mol como precursor. c) determinado por RMN-¹H.

Na reação do OSETF1 utilizou-se hexano no meio reacional, conforme literatura, entretanto o produto precipitou durante a reação. O precipitado foi filtrado e seco, mas este não solubilizou em solventes como clorofórmio e tetrahidrofurano. A partir desse resultado, decidiu-se realizar as demais reações em massa, ou seja, sem solvente no meio reacional.

No produto OSETF2, alíquotas foram coletadas e analisadas por RMN de ¹H durante a reação. Após 14h, 30% dos epóxidos não haviam reagido. Percentual maior de abertura de anel, mas não total, foi obtido realizando a reação com menor quantidade de catalisador (5%) e 10h de reação (OSETF4 e 5). Na reação sem catalisador (OSETF6), obteve-se a menor conversão reacional.

Na reação com o óleo de linhaça epoxidado (OLETF3) após 1h e 15 min de reação foi observada a aglomeração do produto, devido ao maior teor de epóxido. Pelo cálculo da conversão por RMN de ¹H, 76% dos epóxidos reagiram.

A fim de evitar a aglomeração do produto, outro conjunto de reações foi realizado empregando excesso de fosfito (proporção molar $O_{\text{epóxido}}/(C_6H_5O)_3P$ de 1:2) e variando a quantidade de catalisador, tempo e temperatura reacional (Tabela 14). Houve formação de gel após 2h de reação (OSETF7) quando foi empregado 19 mmol% de catalisador e temperatura de 100-130 °C.

Tabela 14. Condições reacionais de abertura do anel do OSE com trifenilfosfito – Método A

Reações	Proporção molar ($O_{\text{epóxido}}:(C_6H_5O)_3P$)	Catalisador ($SnCl_2 \cdot 2H_2O$) (%- mmol)	Condição reacional		Número de epóxidos remanescentes ^{b)}	
			Tempo (h)	Temperatura (°C)	n epóxidos/mol	%
OSETF7	1:2	19	2	100 - 130	-	-
OSETF8	1:2	10	12	75 - 85	0,94	23
OSETF9 ^{a)}	1:2	10	6	100 - 115	0,18	4
OSETF10	1:2	5	12	75- 85	1,58	38

a) Purificação com $H_2O_{\text{deionizada}}$ e solução de NaCl saturada. b) determinado por RMN-¹H.

Diminuindo a quantidade de catalisador (OSETF8 e OSETF10) e temperatura, evitou-se a formação de aglomerado, entretanto, permaneceram 23% e 38% dos epóxidos não reagidos, respectivamente. Aumentando a temperatura (OSETF9), mas mantendo a quantidade de catalisador em 10 mmol%, houve uma abertura de epóxido quase total, conforme demonstrado no espectro de RMN de ¹H do OSETF9 (Figura 24), pelo desaparecimento dos sinais dos hidrogênios do anel epóxido (2,7 a 3,2 ppm). Pode-se notar também o aparecimento de vários sinais na região 3,0 a 4,5 ppm, referentes aos hidrogênios *CHP* e *CHOH*. Entre 5,5 e 6,0 ppm surge um sinal alargado relacionado ao grupo OH e entre 6,75-7,50 ppm aos hidrogênios aromáticos⁵⁰.

Mesmo o OSETF9 tendo abertura quase total dos epóxidos, houve grande dificuldade na solubilização deste produto em clorofórmio e isto pode ser explicado pela maior polaridade deste produto e pela formação de interações do tipo π - π *stacking* entre os anéis aromáticos provenientes da incorporação de grupos fosfonatos na estrutura molecular do OSE.

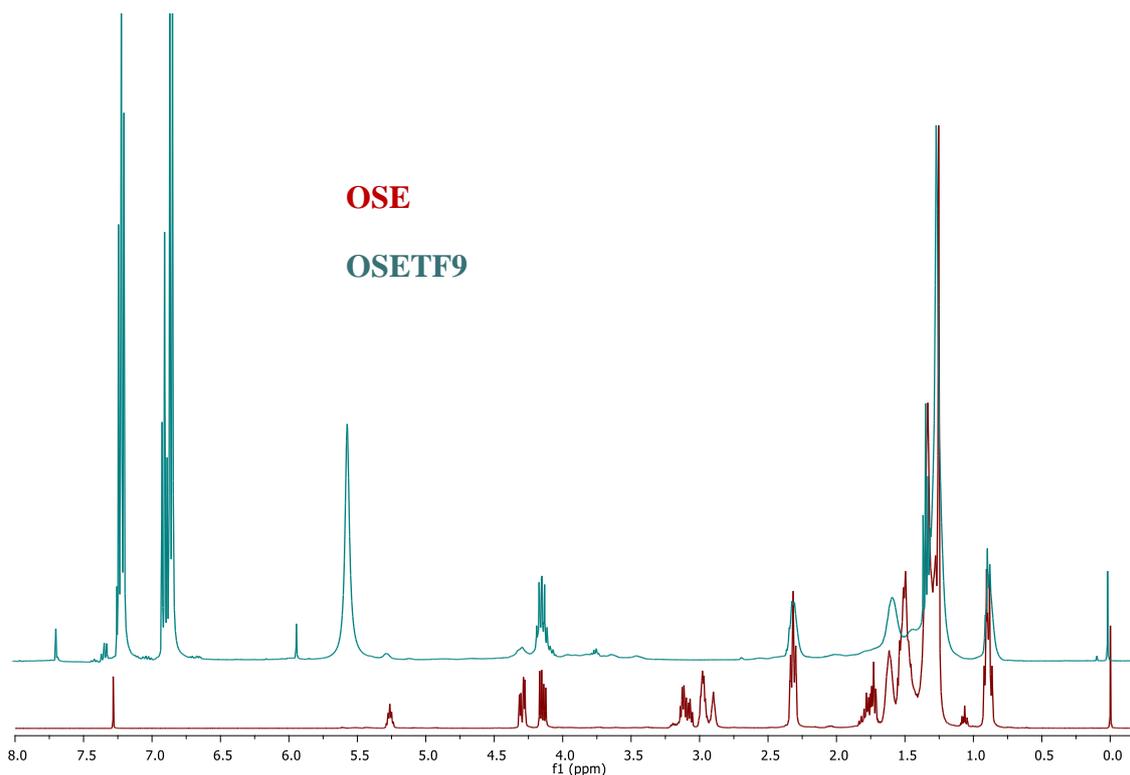


Figura 24. Sobreposição dos espectros de RMN de ^1H do OSE e OSETF9. (CDCl_3)

a) Método B

Na tentativa de tentar evitar a geleificação e ou reticulação dos produtos decidiu-se adicionar os óleos epoxidados, gota a gota, ao balão reacional já contendo o catalisador cloreto de estanho dihidratado (10% mmol) e o trifenilfosfito.

As condições das reações estão descritas na Tabela 15. Nas sínteses onde foi adotada a proporção molar ($\text{O}_{\text{epóxido}}:(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_3\text{P}$) de 1:1 pretendeu-se obter produtos com abertura total dos epóxidos e incorporação dos grupos fosfonatos para posterior preparação de resinas poliuretânicas. Nas reações com proporção molar de 2:1 objetivou-se abertura parcial dos epóxidos (em torno de 50%) para serem posteriormente utilizados na preparação de resinas epóxi fosfonadas.

Nas sínteses com proporção molar 1:1, os produtos OLETF11 e OSETF12 foram obtidos com 83 e 97% de abertura do anel epóxido e caracterizados por RMN de ^1H . Estes não apresentaram mudanças significativas em relação ao OSETF9 com a exceção do sinal alargado entre 5,5 e 6,0 ppm atribuído ao grupo OH e foram empregados na preparação de resinas poliuretânicas fosfonadas.

Tabela 15. Condições reacionais de abertura do anel epóxido com trifenilfosfito –

Método B

Reações	Proporção molar (O epóxido: (C ₆ H ₅ O) ₃ P)	Condição reacional		Número de epóxidos remanescentes ^{d)}	
		Tempo (h)	Temperatura (°C)	n epóxidos/mol	%
OLETF11 ^{a)}	1:1	4,5	100 - 110	0,87	17
OSETF12	1:1	5	80 - 110	0,11	3
OSETF13	2:1	2	100 - 105	2,01	49
OSETF14	2:1	1	100 - 110	2,39	58
OLETF15 ^{b)}	2:1	0,4	100 - 115	2,71	49
OLETF16 ^{c)}	2:1	1	100 - 110	2,63	49

a) Utilizado o OLE5 = 5,09 epóxidos/mol. b) Utilizado o OLE6 = 5,58 epóxidos/mol. c) Utilizado o OLE7 = 5,37 epóxidos/mol. d) determinado por RMN-¹H.

Nas sínteses de proporção molar 2:1 foram obtidos os produtos OSETF13 e 14 e OLETF15 e 16 com abertura parcial dos epóxidos (conversão em torno de 50%). Estes produtos foram analisados por RMN de ¹H e as atribuições semelhantes ao do OSETF9. Estes produtos foram utilizados na preparação de resinas epóxi fosfonadas.

Resumindo, dos polióis e poliepóxidos fosforados sintetizados, os produtos OSETF13 e OLETF15 foram empregados em testes preliminares de investigação das reações de resinas epóxi por DSC e os produtos OSEP1, OSETF12 e 14, OLETF11 e 16 receberam caracterizações adicionais como RMN de ³¹P, GPC, IA e IOH e ICP-OES.

4.1.2 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Fósforo - RMN de ³¹P

Com o objetivo de verificar como o fósforo estava incorporado ao polioli fosforado, foi realizada análise de RMN de ³¹P. No espectro do polioli fosfatado OSEP1 (Figura 25), foi observado um sinal entre -20 a 0 ppm característico de triéster fosfato [OP(OR)₃]⁵¹, um sinal alargado entre -4,0 e 2,0 ppm característico de diésteres fosfato [ROP(O)(OH)OR] e de monoésteres fosfato [ROP(O)(OH)₂] e um sinal em 17,0 ppm característico de fosfonatos [R-P(O)(OH)₂]⁵².

No espectro do poliepóxido fosfonado OSETF12 (Figura 26) foi observado um sinal em -17 ppm relacionado ao grupo fosfonato [R-P(O)(OPh)₂]⁵¹. Não foram observadas mudanças de sinal significativas nos espectros de RMN de ³¹P dos demais poliepóxidos fosfonados.

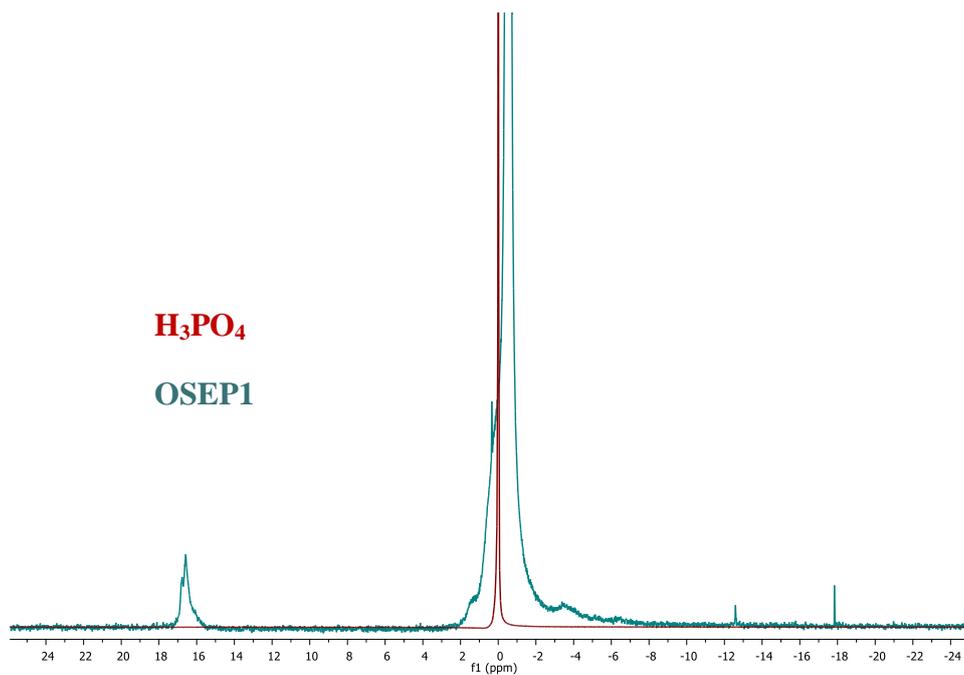


Figura 25. Sobreposição dos espectros de RMN de ^{31}P do H_3PO_4 e OSEP1 utilizando capilar de H_3PO_4 (85%) como referência.

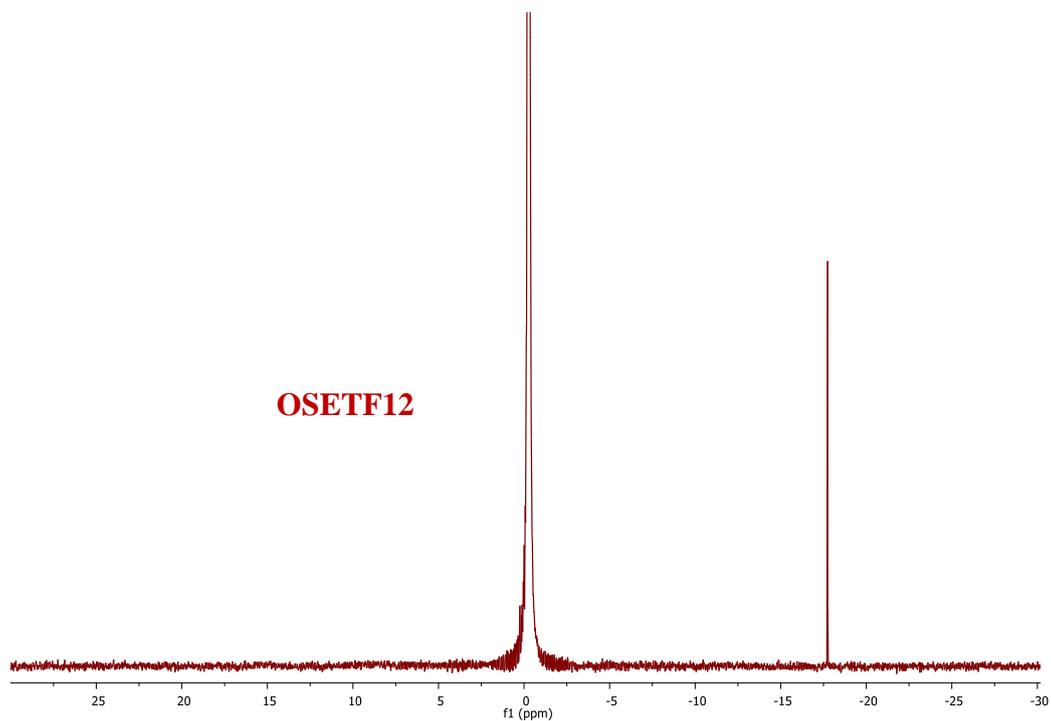


Figura 26. Espectro de RMN de ^{31}P do OSETF12 contendo capilar de H_3PO_4 (85%) como referência.

4.1.3 Cromatografia por Exclusão de Tamanho - SEC

Na Figura 27 são mostradas as curvas de SEC do OSE e OSEP1. No cromatograma do OSE observa-se um sinal intenso no volume de eluição de 38 mL que corresponde a uma massa molar média (M_n) de 1.320 gmol^{-1} .

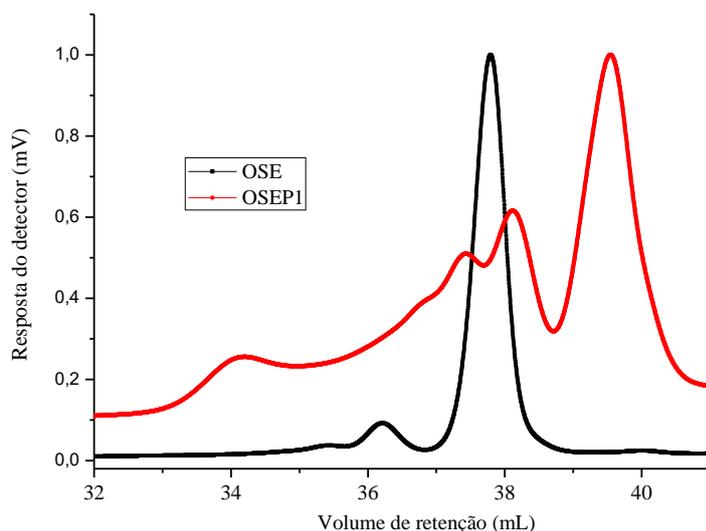


Figura 27. Cromatogramas do OSE e OSEP1. (THF, eluente)

No caso do OSEP1 (reação feita com H_3PO_4) observa-se o sinal mais intenso em volume de eluição maior indicando a presença de moléculas com menor massa molar (470 gmol^{-1}) gerados pela hidrólise dos ácidos graxos do triglicerídeo, conforme análise por RMN- ^1H . Entretanto, verifica-se também a presença de outros sinais a menor volume de eluição que correspondem a moléculas de maior massa molar (2.550 gmol^{-1}), indicando que ocorreram reações de formação de di ou triésteres fosfato⁴⁰.

Com relação aos poliepóxidos fosfonados oriundos do OSE, nos cromatogramas dos produtos após a reação de abertura de anel com trifetilfosfite (Figura 28) observa-se um aumento da massa molar em relação ao produto de partida. Um sinal alargado para menores volumes de retenção (maiores massas molares) foi observado devido à incorporação de grupos fosfonatos na estrutura molecular do óleo epoxidado, assim como possíveis reações cruzadas entre as cadeias. As massas molares do OSETF12 (97% de conversão) foram superiores ao do OSETF14 (42% de conversão), respectivamente, 8.900 gmol^{-1} e 4.880 gmol^{-1} .

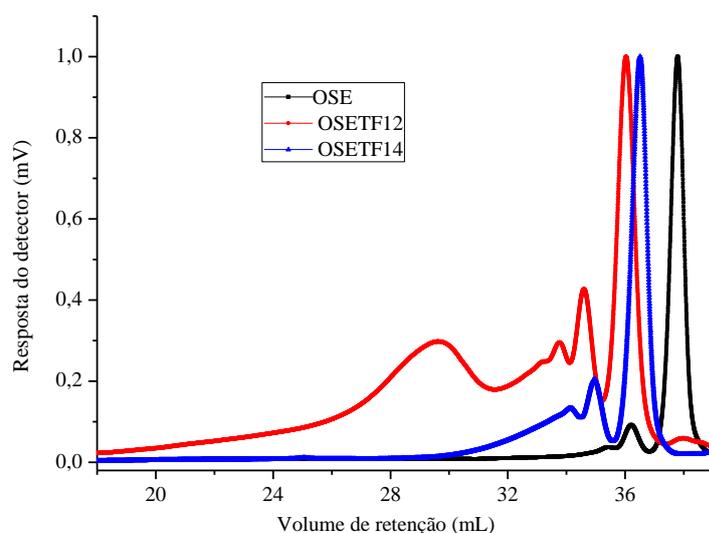


Figura 28. Cromatogramas do OSE e OSETF12 e 14. (THF, eluente)

Na Figura 29 são apresentados os cromatogramas do óleo de linhaça (OL) e dos óleos epoxidados OLE5 e 7. Um aumento da massa molar é observado após a reação de epoxidação (3.400 g mol^{-1} e 4.890 g mol^{-1} para os OLE5 e 7, respectivamente). O sinal de menor intensidade em menor volume de eluição (maior massa molar) indica que possivelmente ocorreram reações de condensação.

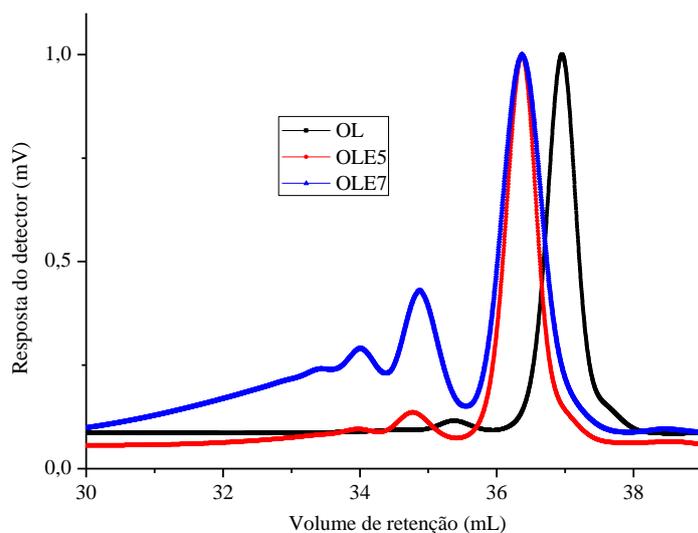


Figura 29. Cromatogramas do OL, OLE5 e 7. (THF, eluente)

Após a reação de abertura do anel epóxido com trifenilfosfito não foi verificado um aumento acentuado da massa molar como no caso do óleo de soja (Figura 30), provavelmente devido à diferença de volume hidrodinâmico em solução. Este comportamento pode ser observado nas Figuras 30 e 31.

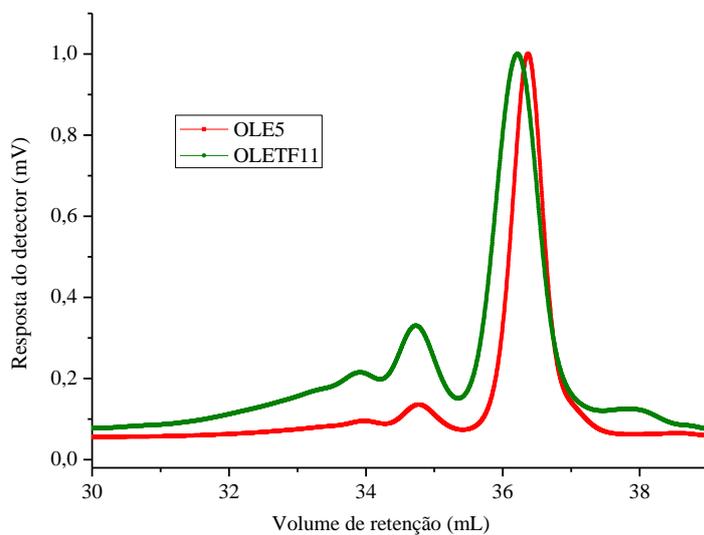


Figura 30. Cromatogramas do OLE5 e OLETF11. (THF, eluente)

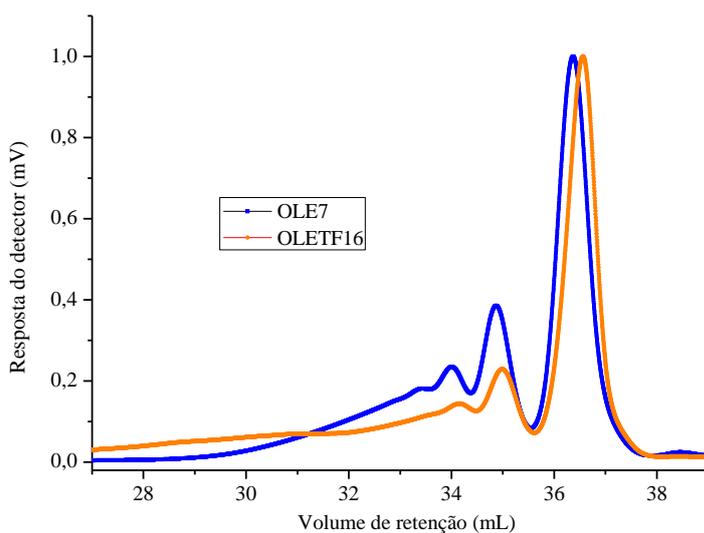


Figura 31. Cromatogramas do OLE7 e OLETF16. (THF, eluente)

4.1.4 Índice de Acidez, Índice de Hidroxilas e Teor de Fósforo

Os polióis fosforados foram caracterizados em relação ao Índice de Acidez (IA), Índice de hidroxilas (IOH) e teor de fósforo para a preparação das resinas poliuretânicas e epoxídicas. Análises titulométricas foram feitas para obter o valor de hidroxila total de cada poliól e assim manter a proporção molar entre hidroxilas e isocianatos $[OH] / [NCO] = 1$ na formulação das resinas poliuretânicas. Para o OSEP1 foi obtido um IA de 125 mgKOHg^{-1} e IOH de 54 mgKOHg^{-1} . O valor mais elevado do IA para o OSEP1, pode ser explicado devido à hidrólise ácida do triglicerídeo que ocorre quando foi utilizado 10% em massa de H_3PO_4 e o baixo IOH devido à formação de di e/ou triésteres fosfato (Figura 19).

Nos polióis fosforados OLETF11 e OSETF12 onde foi utilizado trifenilfosfito, não houve hidrólise do triglicerídeo, portanto os índices de acidez (IA) foram baixos (cerca de 20 mg KOH/g) em relação ao OSEP1. Os valores de IOH mais altos indicam a incorporação de grupos fosfonato nos epóxidos e, conseqüentemente geração de hidroxilas (Tabela 16). Para fins de comparação da potencialidade anticorrosiva dos polióis fosforados, óleo de mamona foi empregado como branco na preparação das resinas PU's e para este foi obtido um valor titulométrico de IOH de 125 mg KOH/g .

Os produtos OSETF14 e OLETF16 foram utilizados na preparação de resinas epóxi e para estas foram levadas em consideração o números de epóxidos, isto é, foi adotada uma proporção molar de epóxi/anidrido 1:1 e, portanto não necessitaram ser analisadas por IA e IOH.

Tabela 16. Índice de Acidez, Índice de hidroxilas e teor de fósforo dos polióis fosforados.

Poliol ou Poliepóxido	IA (mgKOHg^{-1})	IOH (mgKOHg^{-1})	IOH _{Total} (mgKOHg^{-1})	ICP ^{a)} (% de P)
OSEP1	125	54	179	$2,55 \pm 0,13$
OLETF11	23	125	148	$5,47 \pm 0,22$
OSETF12	20	92	112	$4,85 \pm 0,17$
OSETF14	-	-	-	$3,31 \pm 0,18$
OLETF16	-	-	-	$3,54 \pm 0,14$

a) Determinado por ICP-OES

O teor de fósforo incorporado nas reações de abertura total e parcial dos OSE e OLE foi quantificado por ICP-OES e são mostrados na Tabela 16. Nas reações de abertura total dos epóxidos oriundos do OSE, a incorporação de fósforo foi maior no

produto fosfonado (OSETF12) que no fosfatado (OSEP1) e isso pode ser explicado pelo fato de que parte do produto hidrolisado durante a reação provavelmente foi perdido na etapa de purificação deste produto. No caso do OSETF14 um valor menor foi obtido (3,31 %P) confirmando a abertura parcial do anel epóxico. No caso do OLETF11 e OLETF16 a incorporação de fósforo foi maior em relação ao OSETF12 e 14, respectivamente, pois o óleo de linhaça epoxidado continha maior número de epóxidos.

***Conclusões parciais:** dos polióis fosfatados sintetizados a partir das reações de abertura do anel epóxico do OSE, no produto OSEP1 foi observada a abertura total dos epóxidos e conseqüentemente, a incorporação do grupo fosfato por análise do RMN de ^1H e ^{31}P e teor de fósforo. Os resultados do índice de hidroxilas e índice de acidez comprovaram a inserção de hidroxilas e hidrólise do triglicerídeo na molécula do OSE. Polióis fosfonados foram obtidos por abertura de anel oxirano do OSE e OLE na proporção molar 1:1 e estes apresentaram conversões de 83 % para o OLETF11 e 97% para o OSETF12. Nas reações de proporção molar 2:1, conversões em torno de 50% foram conseguidas. No RMN de ^1H e ^{31}P e o teor de fósforo indicaram a presença do grupo fosfonato. A obtenção dos polióis e poliepóxidos fosforados levaram a um aumento da massa molar, evidenciado na análise de SEC.*

Conforme pretendido, os polióis fosforados com abertura total dos epóxidos serão utilizados na preparação de resinas PU e os poliepóxidos fosfonados com abertura parcial dos epóxidos na preparação de resinas epóxi.

4.2 PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS RESINAS ANTICORROSIVAS

A escolha das proporções molares adotadas tanto na preparação das resinas epóxi quanto nas resinas poliuretânicas foi feita com base nos estudos a seguir.

Boquillon e colaborador⁵³ estudaram a influência da proporção estequiométrica $R=[\text{anidrido}] / [\text{epóxico}]$ na preparação de resinas epóxi a partir do óleo de linhaça epoxidado. Após testar proporções variando de 0,3 a 1,4, concluíram que o aumento dessa razão conduziu a um reforço nas propriedades mecânicas dos materiais e que a cura era completa a partir de $R=0,8$.

O efeito da variação da razão molar NCO/OH de 0,4 a 1,05, sobre a densidade de reticulação de PU's preparadas com óleo de soja foi estudado por Petrovic e colaboradores⁵⁴. Os resultados indicaram que o aumento na proporção resultava em

maiores graus de reticulação e temperaturas de transição vítrea. Polímeros com comportamento vítreo foram obtidos com razões molares de 0,8 a 1,05 e para as demais foram borrachosos.

Com base nestes estudos, optou-se por proporções equimolares tanto para resinas PU's como para as epoxídicas. Os polióis e poliepóxidos fosforados previamente sintetizados e utilizados na preparação das resinas receberam caracterizações adicionais conforme mostra a Figura 32.

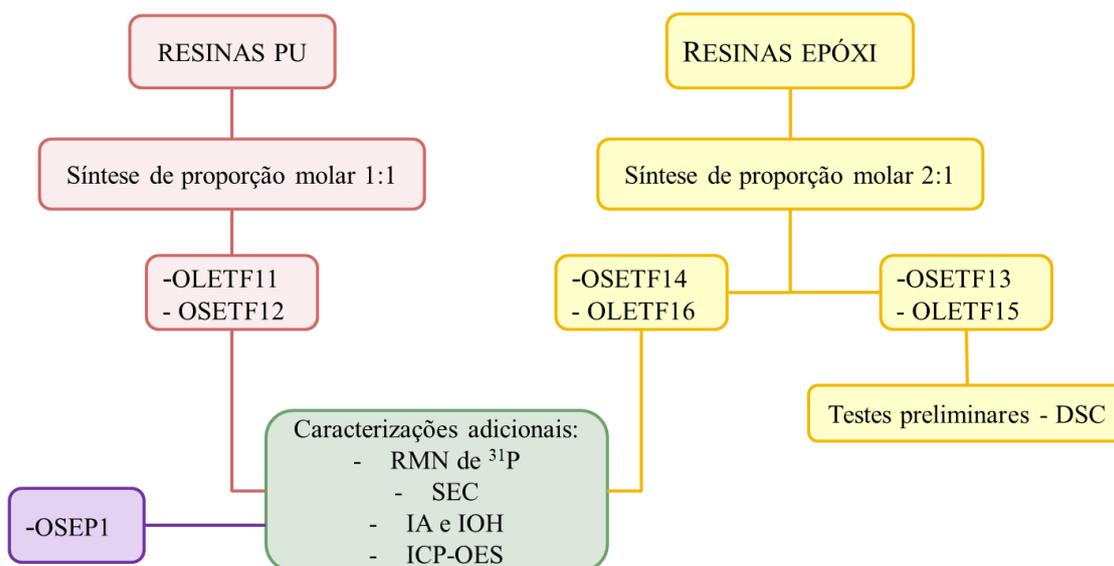


Figura 32. Caracterizações adicionais dos polióis e poliepóxidos fosforados.

4.2.1 Preparação das Resinas Epoxídicas

4.2.1.1 Parâmetros termodinâmicos da reação de cura

Inicialmente foi realizado um estudo através do DSC para avaliar a reação de cura das resinas epoxídicas empregando os produtos OSETF13 e OLETF15 e os anidridos maleico ou ftálico na relação 1:1, empregando trietilamina como catalisador, conforme mostrado nas Figuras 33 e 34.

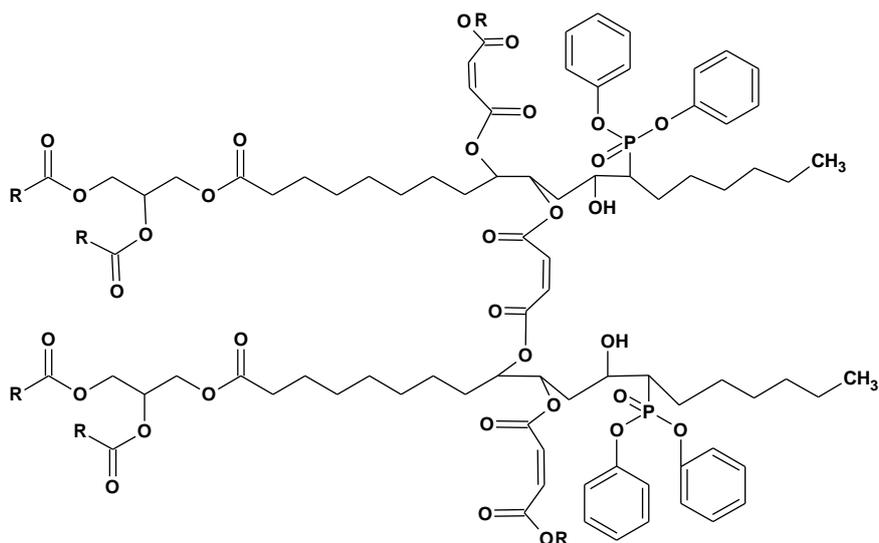


Figura 33. Estrutura molecular da resina epóxi fosfonada reagida com anidrido maleico.

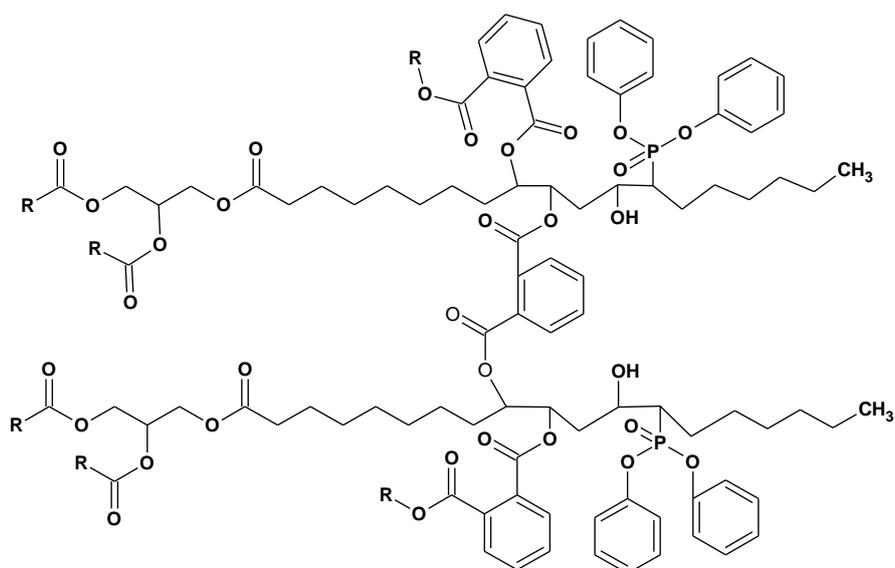


Figura 34. Estrutura molecular da resina epóxi fosfonada reagida com anidrido ftálico.

Na Tabela 17 são mostrados os valores de $-\Delta H_T$ (calor total da reação de cura), T_p (temperatura do pico exotérmico) e T_i (temperatura inicial da reação) calculados a partir das curvas de DSC das resinas epóxi fosfonadas (Figura 35).

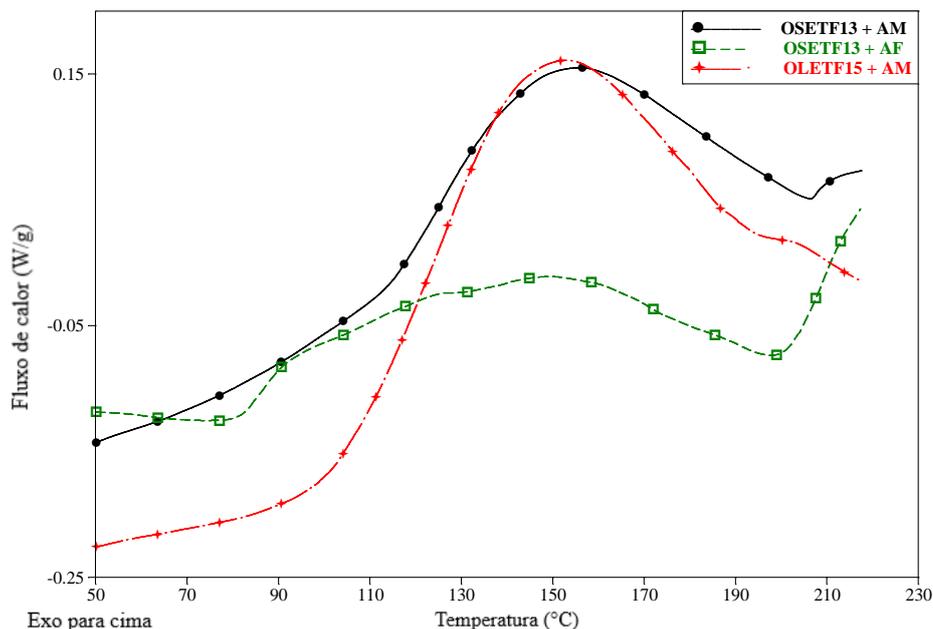


Figura 35. Termogramas de DSC (2º aquecimento) das resinas epóxi fosfonadas (10 °C/min).

A reação de cura é um processo exotérmico⁵⁰ que ocorre na região entre 100-220 °C. A resina epóxi fosfonada preparada com anidrido maleico a partir do OLETF15 apresentou temperatura inicial de reação de cura menor que a resina preparada com OSETF13, indicando maior reatividade. O calor de reação mais elevado observado se deve a maior quantidade de grupos epóxidos do OLETF15 (2,71 epóxidos/mol) em relação ao OSETF13 (2,01 epóxidos/mol) (Tabela 15). Para a resina preparada com o OSETF13 e anidrido ftálico, a temperatura inicial de cura foi menor que a preparada com anidrido maleico, indicando uma maior reatividade do anidrido ftálico nas resinas preparadas com o OSE.

Tabela 17. Parâmetros termodinâmicos das reações de cura das resinas epóxi fosfonadas.

Sistema	T _i (°C)	T _p (°C)	-ΔH _T (J.g ⁻¹)
OLETF15/AM ^{a)}	107	147	79
OSETF13/AM	112	151	51
OSETF13/AF ^{b)}	87	162	74

a) AM = Anidrido Maleico e b) AF = Anidrido Ftálico

Para estas resinas epóxi estudadas, não foi verificada qualquer liberação de calor no segundo aquecimento indicando uma cura não completa. A temperatura de transição vítrea (T_g) não pode ser determinada nessas condições de análise, provavelmente devido ao alto grau de reticulação das resinas.

Pelas análises de DSC foi definida a temperatura de cura das resinas em 160°C que está de acordo com a literatura³³. Os sistemas de resinas epóxi das tabelas 7 e 8 foram preparados tanto com o anidrido maleico quanto com o anidrido ftálico e estes foram submetidos a caracterizações adicionais de ângulo de contato e análise dinâmico-mecânica para posterior avaliação da capacidade como revestimento anticorrosivo.

4.2.1.2 Análise Dinâmico-mecânica - DMA

Os testes de DMA foram realizados de -100°C a 150°C na frequência constante de 1 Hz. Pretendeu-se com estes, estimar o comportamento de variáveis como E' (módulo de armazenamento), E'' (módulo de perda) e tangente δ ($\tan \delta$) que expressa a capacidade do material em dissipar energia devido aos rearranjos moleculares. Através desta análise podem ser obtidas informações sobre as características viscoelásticas das resinas.

Todas as resinas epoxídicas apresentaram um comportamento de material reticulado, isto é após o platô elástico, não foi observada a região de escoamento viscoso, conforme observado na Figura 36 para a resina Ep-OSE + AM. A região da transição vítrea (T_g) é uma boa indicação do nível de ligações cruzadas presentes no polímero, sendo um valor indireto, mas representativo. Quanto maior a T_g , maior o grau de reticulação⁵⁰.

As resinas epóxi foram preparadas conforme item 3.4.2 e as T_g 's foram determinadas pelo ponto máximo da curva de $\tan \delta$ x temperatura conforme indicado na Figura 36. As curvas de DMA das demais resinas epóxi são mostradas no Anexo.

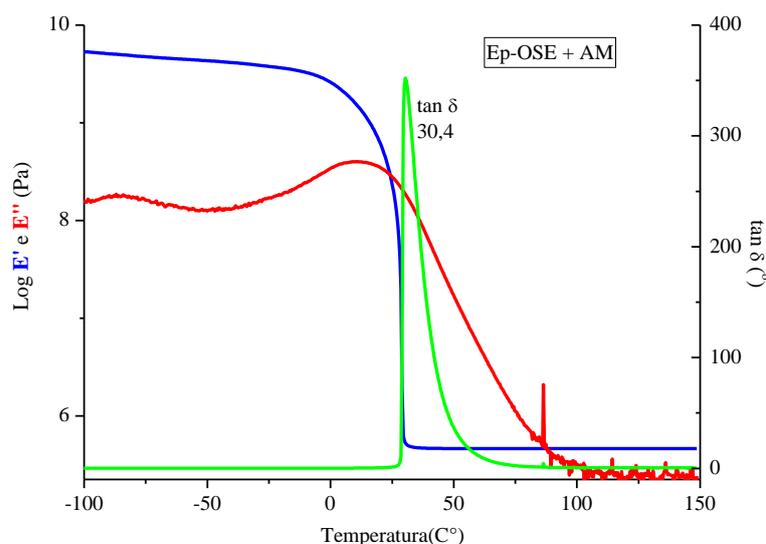


Figura 36. Curva de DMA para a resina epóxi Ep-OSE + AM.

Na Tabela 18 são mostrados os valores das Tg's para as resinas epóxi analisadas. Em ambas as resinas obtidas da reação do OSE e OLE com AM, observou-se a diminuição da Tg com a diminuição do teor de epóxidos por molécula indicando, portanto, menor grau de reticulação. Os valores de Tg obtidos para as resinas preparadas do OSE com AM (30,4 °C) e AF (44,5 °C) foram semelhantes aos da literatura que foram de 35 °C e 65 °C, respectivamente, levando em consideração a utilização de diferente taxa de aquecimento (2 °C/min) na análise⁵⁵. Para as resinas com OLE esse valor foi um pouco mais elevado devido ao maior número de epóxidos presentes e, conseqüentemente, maior grau de reticulação.

Quando OSE e OLE foram reagidos com AF esses valores aumentaram, mesmo mantendo o mesmo grau de reticulação que as resinas OSE e OLE + AM. Este aumento está relacionado à presença do anel benzênico do AF, que diminui a mobilidade das cadeias moleculares influenciando no aumento da Tg. Esperava-se um valor de Tg mais elevado para o OLETF16 + AF-S em relação ao OLETF16 + AM, o que não ocorreu. Este resultado pode ser explicado pelo fato de que o AF sublima durante a preparação da resina, que foi realizada a temperatura de 100 °C, levando a formação de um material menos reticulado. A amostra OSETF14 + AF não foi possível medir, pois rompeu durante a análise, mas apresentou uma característica mais flexível que a OSETF14 + AM, corroborando essa observação experimental.

Tabela 18. Valores de Tg's para as resinas epóxi.

Sistemas - OSE	Tg (°C)	Sistemas - OLE	Tg (°C)
Ep-OSE + AM	30,4	Ep-OLE + AM-S	34,7
Ep-OSE/OSETF14 + AM	0,1	Ep-OLETF16 + AM	32,0
Ep-OSETF14 + AM	3,5	Ep-OLE + AF-S	52,3
Ep-OSE + AF-S	44,5	Ep-OLETF16 + AF-S	13,1
Ep-OSETF14 + AF*	-		

* Não foi possível determinar. S = solvente

4.2.1.3 Ângulo de Contato

O fenômeno da molhabilidade de uma superfície, macroscopicamente, é caracterizado por um parâmetro chamado ângulo de contato (θ), que leva em consideração a medida do quanto o líquido pode espalhar-se sobre uma superfície em contato direto e é medido entre a linha tangencial da gota na interface com a superfície sólida, como mostra a Figura 37⁵⁶.

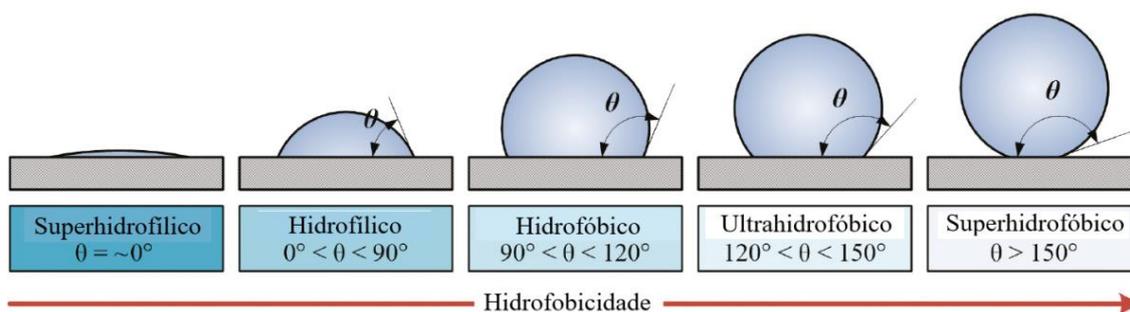


Figura 37. Determinação da molhabilidade de acordo com o ângulo de contato (adaptado da referência 57).

Em relação à água, as superfícies são classificadas como hidrofóbicas, quando o ângulo de contato é maior que 90 graus, ou como hidrofílicas, quando o ângulo de contato é menor que 90 graus. Em casos onde o ângulo de contato é superior a 150 graus a superfície é chamada superhidrofóbica e superhidrofílica, quando este ângulo tende a zero⁵⁶.

Parâmetros que interferem e podem afetar o comportamento da molhabilidade de um sólido por um líquido são a rugosidade e a heterogeneidade da superfície do material⁵⁶.

Os valores do ângulo de contato das resinas epóxi aplicadas sobre a superfície do aço 1020 e medidas em relação a uma gota de água deionizada, com seus respectivos desvios padrão, são mostrados na Tabela 19.

Em um sistema de revestimentos anticorrosivos, a utilização de materiais hidrofóbicos e com alta densidade de reticulação, auxiliam tanto na repulsão de espécies agressivas em meio aquoso, quanto no impedimento da penetração dessas espécies através do filme até a interface filme/metal, evitando o processo de corrosão do metal.

Os valores do ângulo de contato para as resinas epóxi preparadas com OSE não modificado e AM, surpreendentemente, aumentaram de 80,6° para valores superiores a 90° quando o poliepóxido fosfonado (OSETF14) contendo grupos fosfonato e hidroxilas foi utilizado, levando o filme de um caráter hidrofílico para hidrofóbico. Uma explicação para esse resultado pode estar relacionada à presença dos grupos fenila apolares e ao fato do OSETF14 ter apresentado uma maior massa molar indicando a formação de polímeros através da reação de condensação de éteres. Dentre as resinas epoxídicas modificadas com trifenilfosfito, aquela com maior número de epóxidos (Ep-OSE/OSETF14) e, portanto maior número de pontos de reação e ou reticulação com anidrido, apresentou o maior ângulo de contato mostrando também o efeito e importância da densidade de reticulação em uma resina (Tabela 19).

Tabela 19. Valores de ângulo de contato para as resinas epóxi com OSE e OLE.

Resinas epóxi-OSE	Ângulo de contato Θ_m (°)	Resinas epóxi-OLE	Ângulo de contato Θ_m (°)
Ep-OSE ^{a)} + AM	80,6 ± 3,5	Ep-OLE ^{d)} + AM-S	107,6 ± 3,8
Ep-OSE/OSETF14 ^{b)} + AM	101,9 ± 3,4	Ep-OLETF16 ^{e)} + AM	84,1 ± 0,4
Ep-OSETF14 ^{c)} + AM	94,6 ± 4,4	Ep-OLE ^{d)} + AF-S	115,0 ± 4,2
Ep-OSE ^{a)} + AF-S	101,8 ± 2,4	Ep-OLETF16 ^{e)} + AF-S	93,6 ± 2,4
Ep-OSETF14 ^{c)} + AF	98,9 ± 2,1	-	-

a) 4,1 epóxidos/mol; b) 3,2 epóxidos/mol; c) 2,4 epóxidos/mol; d) 5,0 epóxidos/mol; e) 2,6 epóxidos/mol e S = solvente.

Nas resinas epóxi preparadas com OSE e AF pode ser verificado valores de ângulo de contato mais elevados que os das resinas com AM e superiores a 90°, isso pode ser explicado pelo fato de que o AF possui um anel aromático na estrutura molecular conferindo um aumento na apolaridade destas resinas e, conseqüentemente, maior hidrofobicidade.

Nas resinas epoxídicas preparadas a partir do óleo de linhaça OLE e AM ou AF valores de ângulo de contato maiores foram obtidos devido a maior funcionalidade do OL, isto é, ao maior número de pontos de reação e ou reticulação com anidrido, mostrando o efeito e importância da densidade de reticulação. Entretanto, a utilização do poliepóxido fosfonado OLETF16, forneceu ângulos inferiores à resina epóxi pura, no caso do AM, inclusive $< 90^\circ$, indicando uma característica hidrofílica do filme. Como não foi observado um aumento significativo da massa molar do OLETF16, os grupos hidroxila presentes no OLETF16 conferem esse caráter hidrofílico ao filme.

Comparando as resinas sem poliepóxidos fosfonados, tanto para as OLE's preparadas com AM quanto às preparadas com AF foram observados valores de ângulo maiores em relação às OSE e AM ou AF, devido ao maior número de epóxidos e, portanto mais pontos de funcionalização. Fazendo a mesma comparação com os poliepóxidos fosfonados, os do OLE forneceram menores valores de ângulo de contato em relação aos do OSE apesar de possuírem maior número de epóxidos. Entretanto, a maior incorporação de grupos fosfonatos e hidroxilas nestes leva a diminuição dos valores dos ângulos de contato.

Conclusão Parcial: *todas as resinas epóxi após cura apresentaram comportamento de material reticulado (ausência de região de escoamento viscoso), sendo que as preparadas a partir do óleo de linhaça apresentaram maior grau de reticulação devido ao maior número de grupos epóxido. As resinas epóxi OSE e OLE preparadas com anidrido ftálico apresentaram caráter mais hidrofóbico e maiores valores de Tg. Entretanto, para as resinas fosfonadas, esses valores foram menores devido ao menor número de epóxidos e à inserção de grupos fosfonato e hidroxilas na molécula.*

4.2.2 Preparação das Resinas Poliuretânicas

As resinas PU foram preparadas empregando uma razão molar entre hidroxilas e isocianatos $[OH] / [NCO] = 1$. Foram sintetizados quatro sistemas PU: um, à base de óleo de mamona, e outros três com os polióis fosforados (OLETF11, OSETF12 e OSEP1). Os polióis foram dissolvidos em THF e após adicionados o catalisador e o isocianato (TDI). As resinas preparadas (Figura 38) foram curadas em dessecador e após cura foram analisadas por DMA, ângulo de contato e também foram submetidas ao teste de corrosão.

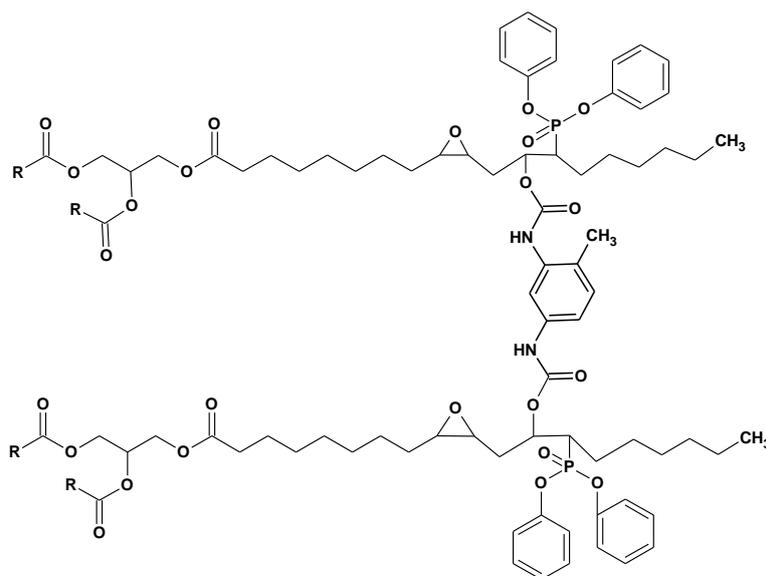


Figura 38. Estrutura molecular da resina PU fosfonada.

4.2.2.1 Análise Dinâmico-mecânica - DMA

As amostras para o DMA das resinas PU foram preparadas conforme descrito no item 3.4.3, entretanto a maioria dos filmes apresentou a presença de bolhas dificultando a realização da análise para OLETF11 e OSEP1, as quais apresentaram maior IOH total. A PU-OSETF12, que possui menor índice de hidroxilas total (IOH_{total}), apresentou um valor de Tg inferior a PU preparada com o óleo de mamona (PU-OM), sendo ambas flexíveis a temperatura ambiente como mostram as Figuras 39 e 40 e Tabela 20.

Tabela 20. Valores de Tg's para as resinas PU.

Sistemas	Tg (°C)
PU-OM	-15,4
PU-OSETF12	-44,8
PU-OLETF11	-
PU-OSEP1*	-

* Não foi possível determinar.

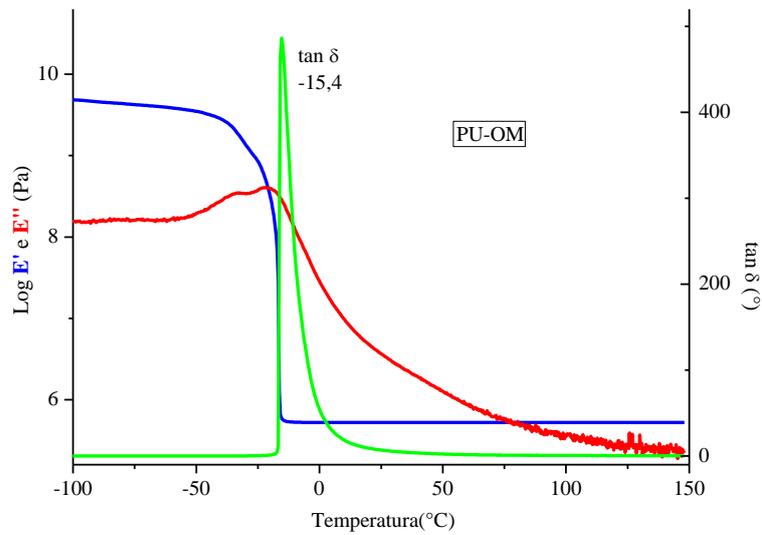


Figura 39. Curva de DMA para a resina PU-OM.

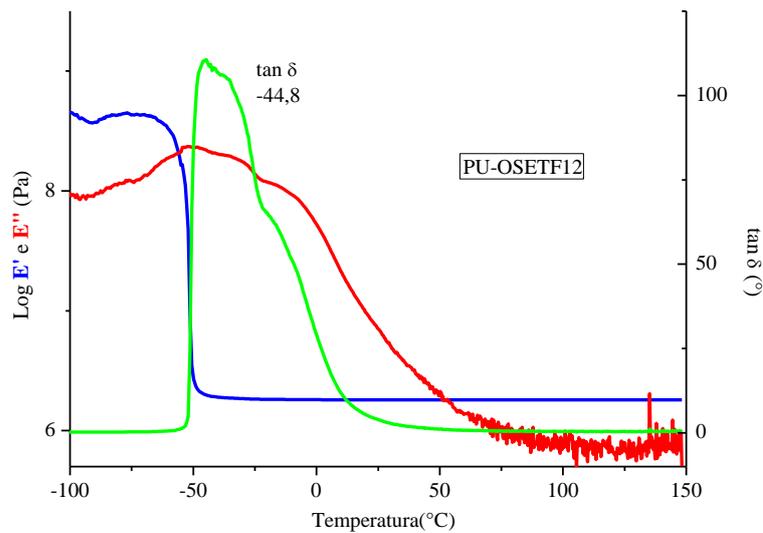


Figura 40. Curva DMA para a resina PU-OSETF12.

4.2.2.2 Ângulo de Contato

As medidas do ângulo de contato para as resinas PU's são mostradas na Tabela 21. Como esperado, todas as resina PU's apresentaram ângulos de contato inferiores a 90° devido a característica polar dos grupos uretânicos. A introdução de grupos fosfonatos levou a um aumento da hidrofília do filme.

Tabela 21. Valores do ângulo de contato para as resinas PU.

Resinas PU	Ângulo de contato Θ_m (°)
PU-OM	$82,0 \pm 6,9$
PU-OLETF11	$77,8 \pm 5,4$
PU-OSETF12	$49,0 \pm 5,2$
PU-OSEP1	$88,9 \pm 4,9$

Conclusão Parcial: Todas as resinas PU apresentaram comportamento de material reticulado e caráter hidrofílico. Observou-se uma tendência no aumento do valor do ângulo de contato com o aumento do valor de IOH total, isto é, pelo aumento da reticulação das cadeias.

4.3 AVALIAÇÃO DAS RESINAS ANTICORROSIVAS

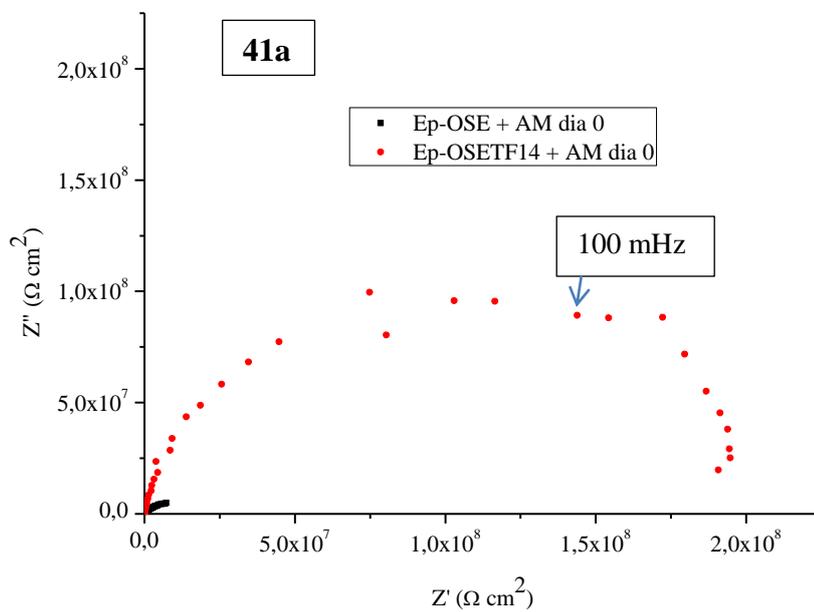
4.3.1 Análise por Espectroscopia de Impedância Eletroquímica – EIE

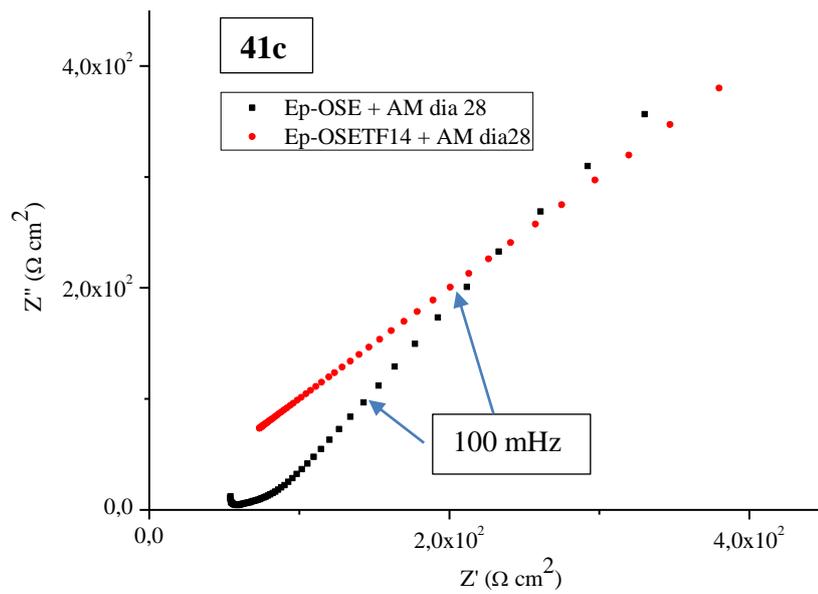
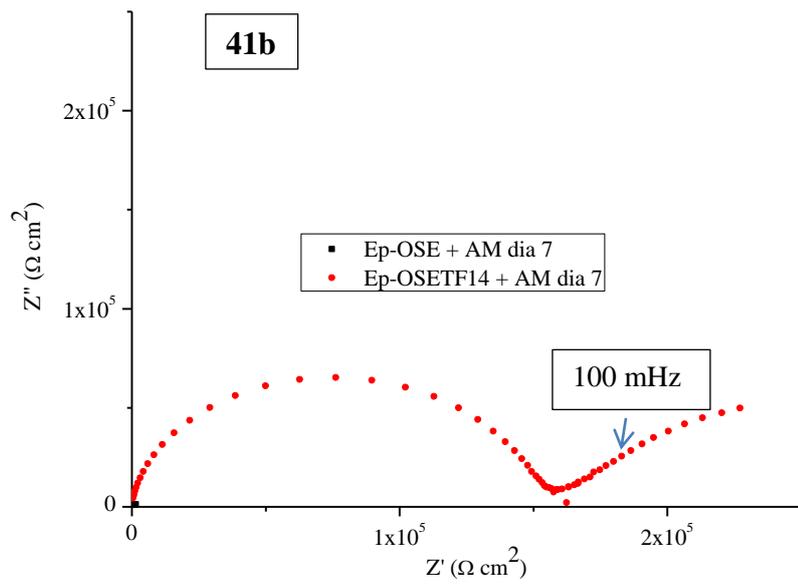
4.3.1.1 Avaliação das Resinas Epóxi

4.3.1.1.1 Resinas epóxi obtidas a partir da reação do óleo de soja epoxidado (Ep-OSE): anidrido maleico (AM) x anidrido ftálico (AF)

Os resultados de EIE no Potencial de Circuito Aberto (PCA) para o aço AISI 1020 recoberto com a resina epóxi obtida por reação com anidrido maleico (Ep-OSE + AM), e imerso em solução de NaCl 3,5% são mostrados na Figura 41 (Figuras 41a, 41b e 41c, diagramas de Nyquist, e Figura 41d, diagrama de Bode). Também são apresentados, na Figura 41, os resultados obtidos para resinas Ep-OSE + AM funcionalizadas com trifetilfosfite, na razão 2:1 (Ep-OSETF14 + AM). Para as resinas Ep-OSE + AM, o diagrama de Nyquist, obtido após 15 minutos de imersão na solução, apresenta um arco capacitivo na alta frequência, enquanto que, para a resina fosfonada, o arco possui um diâmetro muito maior que a resina não funcionalizada. Com o tempo de imersão, ambos os arcos diminuem de diâmetro e, para a resina fosfonada, há o aparecimento de uma reta na faixa de baixa frequência, sugerindo processo de transporte de massa por difusão através da resina^{58 - 60}. O diagrama de Bode apresenta a superposição dos resultados obtidos para os dois tipos de resina, em 0, 7 e 28 dias de imersão. No momento da imersão, os sistemas apresentam uma reta inclinada em toda a

faixa de frequência, sugerindo comportamento capacitivo com alto valor de impedância total, $|Z|$. Portanto, o filme de resina constitui uma barreira física que retarda a corrosão da superfície metálica. Os valores de impedância são mais altos para a resina fosfonada, indicando que a funcionalização melhora suas propriedades barreira. Com o tempo de imersão, os valores de impedância diminuem para as duas resinas analisadas. Os resultados mostram que a solução penetrou através dos poros da resina até a superfície metálica, provocando corrosão nos pontos de delaminação, comprovado por análise visual.





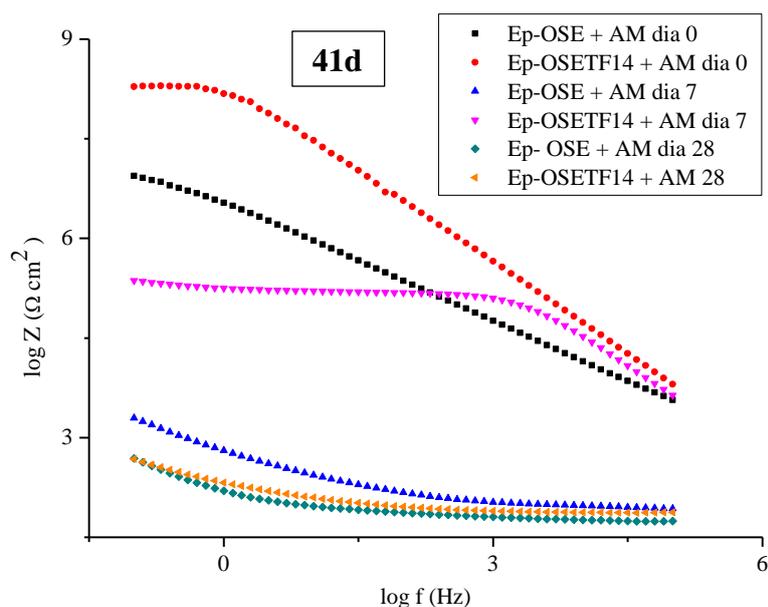


Figura 41. Diagramas de Nyquist (41a, 41b e 41c) e de Bode (41d) para o aço AISI 1020 recoberto com resinas epóxi Ep-OSE e Ep-OSETF14, obtidas a partir de anidrido maleico (AM) com o tempo de imersão em NaCl 3,5% (m/m) no PCA.

Na análise das medidas de impedância, fenômenos detectados na alta frequência estão relacionados com as propriedades dos revestimentos, enquanto que os detectados em menores frequências são associados aos processos de interface^{58, 61}. Os principais parâmetros obtidos a partir dos experimentos de impedância para a caracterização dos revestimentos são a resistência e a capacitância do arco capacitivo em alta frequência. A resistência R_T corresponde à resistência à polarização, uma função complexa que inclui as resistências do filme poroso, dos produtos de corrosão acumulados, do processo de difusão dos íons e de transferência de carga na interface metal/solução; e C_T , a capacitância do sistema, está relacionada com separação de cargas nas interfaces aço/solução, no fundo do poro ou nos pontos de delaminação da resina, e aço/resina/solução, nos pontos onde o filme está intacto. O acúmulo de produtos de corrosão dentro do poro é a causa do aparecimento da impedância de Warburg, na baixa frequência, indicando a dificuldade do transporte de massa através desses produtos.

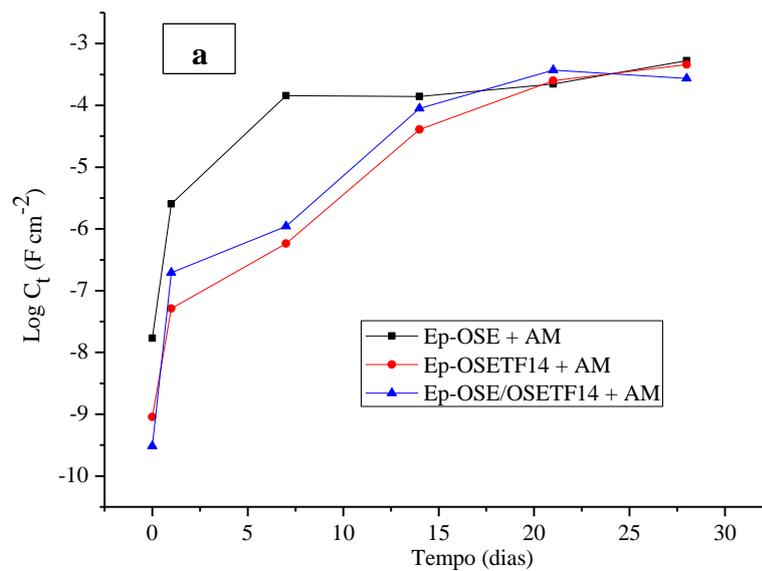
Os resultados mostram que o filme é poroso e não impede a penetração da solução. Entretanto, os maiores valores de impedância do aço revestido com resina fosfonada, em qualquer tempo de imersão, indicam a presença de poros mais fechados e/ou maior adesão à superfície metálica. Os resultados dos parâmetros de impedância

para os sistemas com os dois tipos de resinas, funcionalizada e não funcionalizada, são apresentados na Figura 42. R_T , a resistência do sistema corresponde ao diâmetro do arco capacitivo do diagrama de Nyquist. A capacitância C_T , é calculada por:

$$C_T = (2 \pi f R_T)^{-1} \quad (\text{Equação 5})$$

onde f corresponde ao valor de frequência no máximo do arco capacitivo.

A Figura 42 também apresenta os valores de C_T e R_T para amostras de aço pintadas com resinas epóxi obtidas pela mistura de 50% em massa de Ep-OSE e 50% em Ep-OSETF14, denominadas Ep-OSE/OSETF14, a fim de verificar o efeito de um grau de reticulação intermediário.



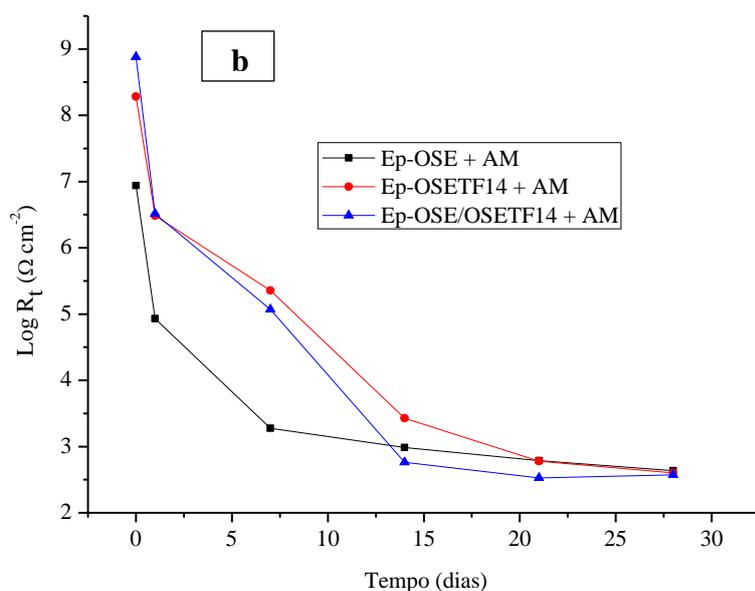


Figura 42. Variação da capacitância total (C_T) (a) e da resistência total (R_T) (b) para o aço AISI 1020 recoberto com resinas epóxi Ep-OSE, Ep-OSETF14 e Ep-OSE/OSETF14, obtidas a partir de anidrido maleico (AM) com o tempo de imersão em NaCl 3,5% (m/m).

As maiores diferenças nos valores de R_T e C_T para estas resinas foram observadas no 7º dia, como também pode ser visualizado na Figura 43.

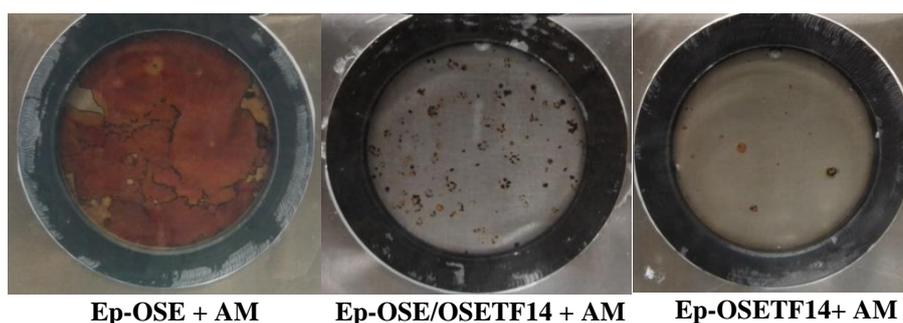


Figura 43. Fotos das resinas epóxi Ep-OSE, Ep-OSETF14 e Ep-OSE/OSETF14, obtidas a partir de anidrido maleico (AM) no 7º dia de imersão em NaCl 3,5% (m/m).

C_T aumenta com o tempo de imersão para todas as resinas testadas (Fig. 42a). No início, as resinas fosfonadas apresentam C_T duas ordens de grandeza menores que a não funcionalizada, e essa tendência se mantém até o 15º dia. A dupla camada elétrica

na interface metal/solução apresenta capacitâncias da ordem^{59, 60} de 30 a 100 x 10⁻⁶ F cm⁻². Na presença de uma camada dielétrica separando o metal e a solução, a capacitância diminui para valores entre 1 x 10⁻⁶ e 10⁻¹² F cm⁻² ou menores, em função da constante dielétrica do material⁵⁹ que recobre a superfície do metal. A capacitância é uma medida da permeação da solução através do filme. Portanto, a resina funcionalizada apresenta maior dificuldade à entrada de eletrólito do que a não funcionalizada, provavelmente devido ao maior grau de reticulação e ao maior caráter de hidrofobicidade originados pela presença dos grupos funcionais. A partir do 15º dia de imersão, os valores de capacitância apresentam menor variação de valor, podendo indicar que a permeação da resina atingiu seu valor limite. O aumento da capacitância com o tempo de imersão é um forte indicativo do processo de delaminação⁵⁸ da resina pelo aumento de volume devido à absorção de solução aquosa através de poros ou também devido ao seu inchamento, podendo levar ao colapso do filme. Os resultados indicam que a funcionalização das resinas com trifenilfosfito melhora suas propriedades barreira.

R_T diminui com o tempo de imersão para todas as amostras (Fig. 42b). As resinas fosfonadas apresentam resistências duas vezes maiores que a não funcionalizada e, da mesma forma que a capacitância, essa tendência se mantém até o 15º dia de imersão, quando todas as resinas apresentam valores semelhantes de R_T. A resistência de uma resina indica a dificuldade do fluxo de íons através de seus poros, no sentido de entrada de solução. A resistência à corrosão está relacionada com a cinética de envelhecimento do revestimento, dificultando as reações de transferência de carga na superfície do metal.

Não há uma diferença marcante nas propriedades barreira contra a corrosão do aço ABNT 1020 entre as resinas 100% fosfonadas com trifenilfosfito ou uma mistura de 50% em massa não funcionalizadas e 50% fosfonadas. Portanto, foi tomada a decisão de realizar os testes de corrosão apenas com resinas não funcionalizadas e 100% funcionalizadas.

Para uma melhor interpretação dos fenômenos que ocorrem através das interfaces aço/resina/solução, os resultados experimentais foram simulados por associação a circuitos elétricos equivalentes. De acordo com Amirundi e Thierry⁵⁸ e Walter^{59, 60}, essa prática auxilia na separação dos processos físicos que ocorrem no sistema sob investigação. A interface metal/resina/solução é, na maioria dos casos^{58 - 70}, simulada pelo circuito equivalente [R_S(R_fC_f)(R_{tc}C_{dl})W]. O subcircuito em paralelo

$(R_f C_f)$ está relacionado com os dados de impedância na alta frequência e descrevem as propriedades do filme de resina que cobre substrato metálico. O subcircuito em paralelo $(R_{tc} C_{dl})$ é associado com os fenômenos que ocorrem na interface metal/solução, nas partes descobertas do filme de resina, e são avaliados pela impedância obtida na faixa de menores frequências. R_s é a resistência avaliada na alta frequência, e W é a impedância de Warburg, associada a processos de transporte de massa por difusão e avaliada na região de menores frequências. O significado físico de cada elemento de circuito é apresentado a seguir^{58 - 70}:

R_s = resistência não compensada entre o eletrodo de trabalho (aço recoberto com resina) e o eletrodo de referência (eletrodo de calomelano saturado): também é referida como a resistência iônica da solução. Alguns autores argumentam^{58 - 60} que essa resistência é uma medida da resistência iônica do filme, já que a resistência de eletrólitos como NaCl 3,5%, que simula a água do mar, é negligenciável. Essa definição está baseada no fato que a maioria dos metais cobertos com resinas apresenta valores de R_s maiores do que metais descobertos, imersos na mesma solução. Walter^{59, 60} explica o alto valor obtido devido a capacitâncias dispersas.

C_f = capacitância do filme de resina, é definida por:

$$C = \frac{\epsilon \epsilon_0 A}{d} \quad (\text{Equação 6})$$

onde ϵ é a constante dielétrica da resina, ϵ_0 é a permissividade do vácuo, A é a área do corpo de prova recoberto com resina e d é a espessura da resina. Portanto, C_f é uma medida da permeação de água ou eletrólito através do filme, durante todo o período de imersão, podendo indicar o grau de deterioração da resina, em escala microscópica e ao longo de inúmeros pontos da cobertura. O aumento de C_f com o tempo de imersão é um indicativo da solubilidade da resina devido a sua deterioração, ou devido à delaminação do filme de resina. A variação do valor de C_f com o tempo de imersão é explicada por diversos autores^{58, 62, 63} como uma variação da constante dielétrica (ϵ) da resina devido à absorção de água, ou como a exposição do metal à solução^{59, 60}, nos pontos onde a resina delaminou ou está danificada.

R_f = resistência do filme de resina, é interpretada como a resistência dos poros da resina à penetração do eletrólito. Essa penetração pode ocorrer através de poros reais^{58, 61} (microscópicos) e/ou poros virtuais^{58, 59}, definidos como regiões do polímero com baixa reticulação e, portanto, com alta possibilidade de transporte de massa. Reais ou virtuais, os poros estão relacionados com volume de vazios, que permitem a absorção de solução. R_f pode estar relacionado com o número de poros ou canais capilares perpendiculares à superfície do substrato, através dos quais o eletrólito alcança a interface metálica. A solução pode atingir a superfície metálica por um pequeno número de poros e causar delaminação da resina por espalhamento ao longo da interface. Essa delaminação pode ser causada pela corrosão do metal ou, possivelmente, pela pobre adesão do filme de resina à superfície do substrato metálico. Então, a magnitude de R_f em um dado tempo de imersão é um indicativo do estado de degradação da resina devido ao ingresso de solução via canais através do filme. Uma resistência de $10^6 \Omega \text{ cm}^2$ é vista como um indicativo de uma boa cobertura de resina orgânica^{64 - 68}, para o caso de substratos de aço.

C_{dl} = capacitância da dupla camada elétrica na interface metal/solução, onde o substrato está descoberto, isso é, sem resina. Normalmente, C_{dl} é de, pelo menos, uma ordem de grandeza maior que C_f e pode ser considerada uma medida da área delaminada. Entretanto, alguns autores^{58 - 62} observam que C_{dl} é mais uma medida da área eletroativa do que da área delaminada porque também depende do estado eletroquímico da superfície do metal, ou seja, se ele se encontra no estado ativo ou passivado devido à presença de um óxido.

R_{tc} = resistência à transferência de carga para a reação eletroquímica de oxidação do metal em áreas anódicas, e redução do solvente em áreas catódicas. Essa reação só ocorre nos pontos onde o metal não está coberto com resina e, portanto, depende da área de delaminação do filme de resina. Seu valor também é função da espécie metálica e da composição da solução eletrolítica.

W = impedância de Warburg, atribuída essencialmente à difusão catódica de oxigênio dissolvido na solução. Alguns autores^{59, 60, 62} propõem que a impedância também está relacionada à difusão anódica através de produtos de corrosão, dentro dos poros do filme de resina.

Para que os dois subcircuitos (R_fC_f) e ($R_{tc}C_{dl}$) e a impedância de Warburg (W) possam ser distinguidos, é necessário que os dois arcos capacitivos e a reta de difusão estejam suficientemente separados ao longo da faixa de frequência onde as medidas de impedância foram realizadas. Para isso, a razão entre as constantes de tempo $\tau_1 = R_fC_f$ e $\tau_2 = R_{tc}C_{dl}$ deve ser maior ou igual a 20^{58-60} . Para valores menores, os dois arcos e W estarão sobrepostos, e o maior valor de R_f , bem como o menor valor de C_f poderão, possivelmente, dominar os resultados de impedância, impossibilitando a avaliação de R_{tc} , C_{dl} e W ⁵⁹.

Circuitos equivalente com (R_fC_f) e ($R_{tc}C_{dl}$) em série ou em paralelo são possíveis e podem resultar em semelhantes valores de impedância total⁵⁸⁻⁶². No presente trabalho, a opção por escolher um ou outro foi baseado no parâmetro χ^2 , que avalia o número de dados experimentais simulados.

A Figura 44 apresenta as simulações feitas para o aço recoberto com Ep-OSE + AM (a) e Ep-OSETF14 + AM (b), após 7 dias de imersão e seus respectivos circuito equivalentes.

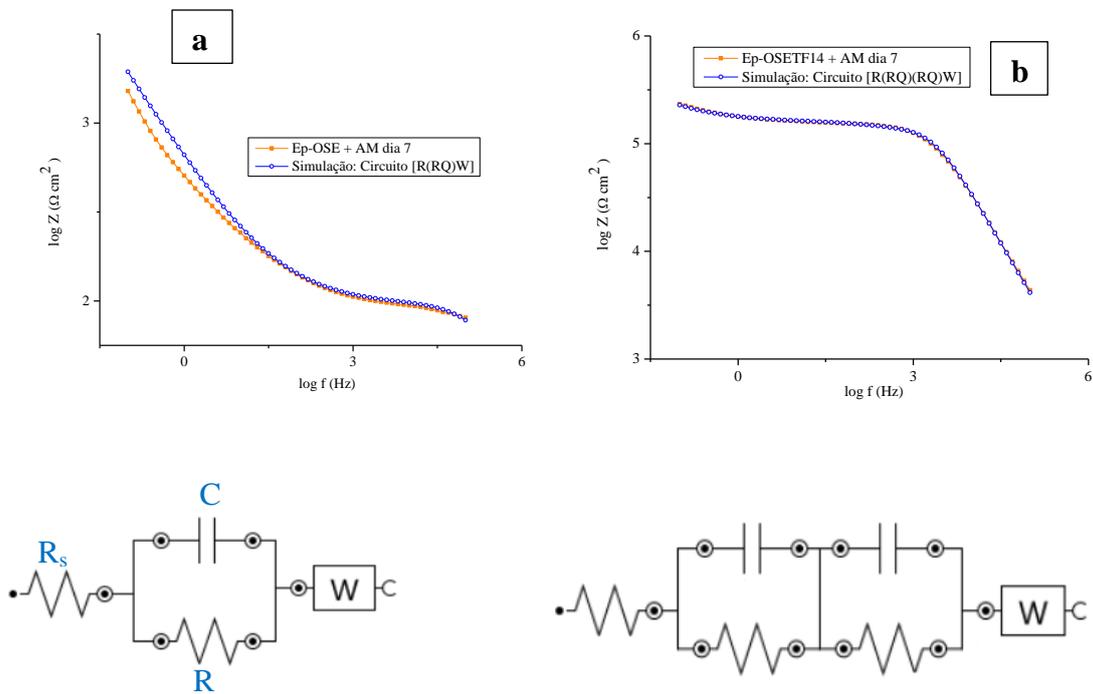


Figura 44. Diagramas de Bode, experimental e simulado, para o aço AISI 1020 recoberto com resinas epóxi Ep-OSE (a) e Ep-OSETF14 (b), obtidas a partir de anidrido maleico (AM), no 7º de imersão em NaCl 3,5% (m/m) e no PCA, e os respectivos circuito equivalentes.

Arcos capacitivos achatados estão relacionados com interfaces heterogêneas devido a rugosidades, espécies adsorvidas ou espessuras de filme variáveis ao longo da superfície. A resposta de impedância pode gerar uma combinação de elementos de circuito com constantes de tempo muito próximas. A simulação da impedância associada a essas interfaces é feita pelo elemento Q, denominado CPE (*Constant Phase Element*), relacionado a uma combinação apropriada de propriedades tanto da superfície do corpo de prova quanto das espécies adsorvidas. A impedância do CPE apresenta a seguinte forma (Equação 7):

$$Z_{CPE} = [Q (j\omega)^n]^{-1} \quad (\text{Equação 7})$$

onde $j = (-1)^{1/2}$ e $\omega = 2\pi f$. O expoente “n” varia entre 1 e -1. Quando $n = -1$, o CPE tem características de indutância, quando $n = 0$, o CPE tem características de resistência, quando $n = 1$, o CPE descreve uma capacitância e quando $n = 0,5$, o CPE descreve uma impedância de Warburg, associada ao transporte de massa.

O CPE foi convertido em pseudocapacitância C, utilizando a expressão:

$$C = Y_0^{1/n} \cdot R^{(1/n-1)} \quad (\text{Equação 8})$$

onde C é a pseudocapacitância, Y_0 é a admitância do CPE, R é a resistência e n é o expoente da impedância associada ao CPE, de acordo com a Equação 7⁶².

A interface aço 1020/filme/solução, para a resina Ep-OSE+AM, é simulada pelo circuito $[R_S(R_{tc}C_{dl})W]$. O sistema pode ser descrito como uma camada de resina cobrindo toda a superfície do aço. A resina possui poros originados na reticulação do polímero, que podem chegar até à superfície do aço. A solução de NaCl, com o tempo de imersão, penetra nos poros e atinge a superfície metálica, onde causa a corrosão. R_{tc} é a resistência à transferência de carga para a reação de oxidação do ferro no fundo do poro, nas falhas da resina ou nas regiões onde houve delaminação. C_{dl} é a capacitância da dupla camada elétrica, associada ao alinhamento de carga no metal e na solução, nos locais onde a solução entra em contato com o aço. W é a impedância de Warburg, relacionada com o transporte de massa através dos produtos de corrosão ao longo dos poros da resina. A Tabela 22 apresenta os valores obtidos para os diferentes elementos de circuito.

Quando a resina é funcionalizada com trifetilfosfite (Ep-OSETF14+AM), o circuito equivalente obtido por simulação é $[R_S(R_f C_f)(R_{tc} C_{dl})W]$. O subcircuito $(R_f C_f)$ está relacionado com a resistência e capacitância da região *bulk* do filme epóxi^{60, 63}.

A funcionalização provocou um aumento em R_S e R_{tc} , além de apresentar alto valor para R_f e baixo valor para C_f , indicando uma melhora nas propriedades barreira da resina epóxi, para filmes de espessura semelhante. O aumento de R_S é um indicativo do aumento da resistência iônica do filme, provavelmente devido ao maior grau de reticulação, ou seja, diminuição dos espaços vazios por onde ocorre a penetração do eletrólito. A funcionalização das resinas epóxi melhora suas propriedades protetoras contra a corrosão do substrato porque os grupos fosfonatos atuam como pontos de ancoragem. O desempenho da cobertura de epóxi depende de duas características principais: a adesão à superfície metálica, por adsorção, e a barreira de permeação da solução corrosiva através dos poros. A adsorção pode ocorrer através de^{58, 64}:

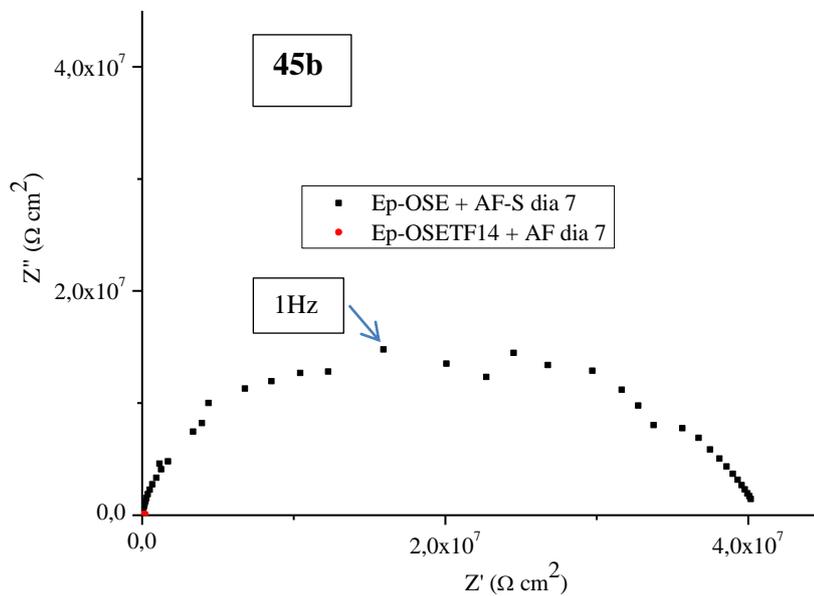
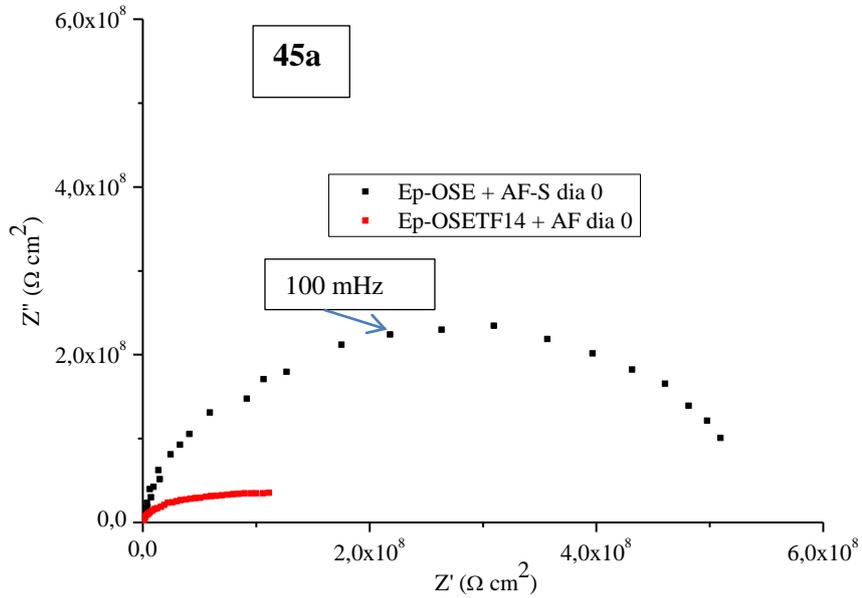
- Atração eletrostática entre as porções polares das moléculas da resina, como os grupos fosfonato, e a superfície do metal carregado.
- A interação entre os pares de elétrons livres do oxigênio do grupo fosfonato e éster e os orbitais *d* vazios do ferro.
- A interação dos elétrons π das moléculas da resina (ligação dupla do anidrido maleico) com o metal.
- Uma combinação de todos esses processos.

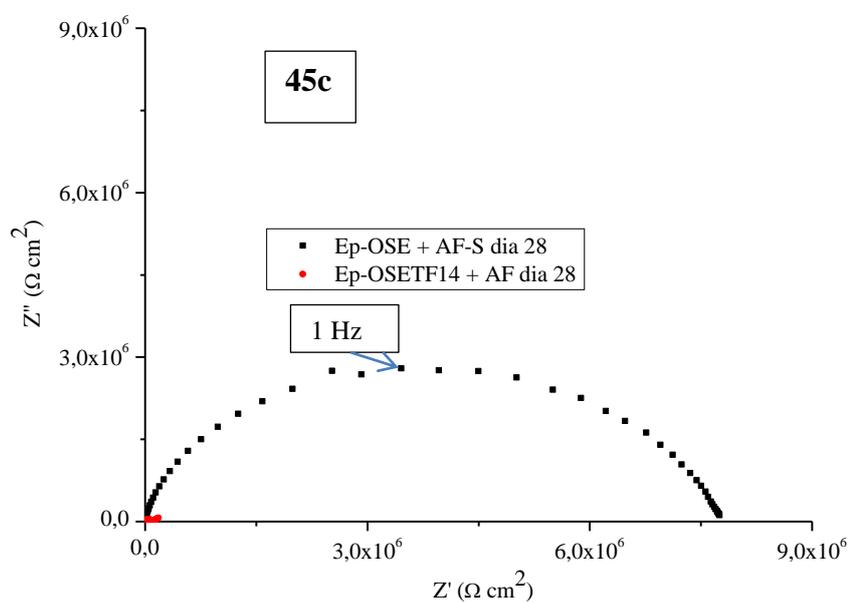
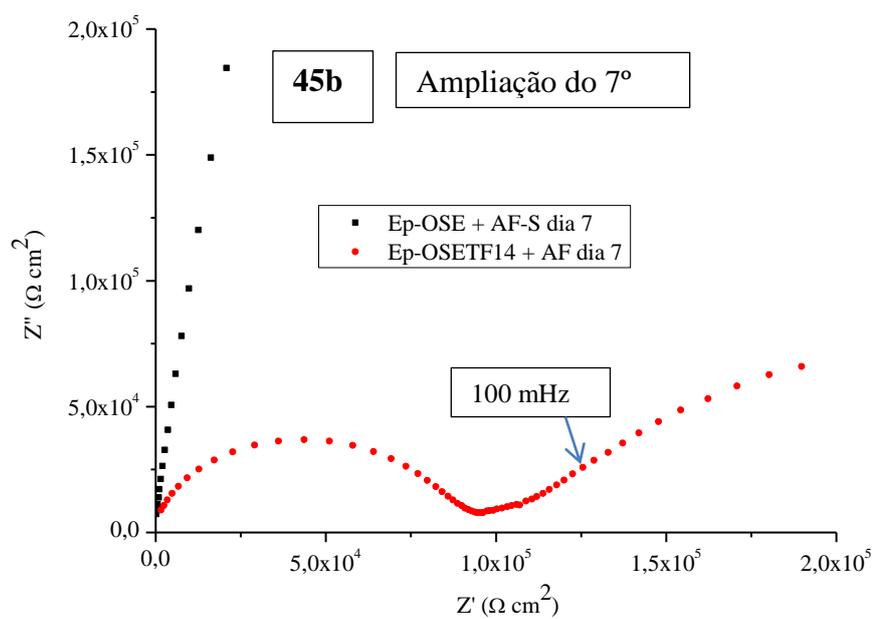
Além dessas interações, uma fina camada de óxido se forma sobre o aço AISI 1020 durante a preparação da superfície. O principal tipo de defeitos cristalinos apresentados pelos óxidos de ferro são vacâncias de oxigênio, que permitem a adsorção química de espécies doadoras de elétrons, como os oxigênios ligados aos grupos fosfonato das resinas epóxi funcionalizadas.

Tabela 22. Parâmetros de EIE obtidos por simulação para o aço AISI 1020 revestido com diferentes resinas após 7 dias de imersão em solução aquosa de NaCl 3,5% (m/m) .

SISTEMA	ESPESSURA (μm)	R_s ($\Omega \text{ cm}^2$)	R_{tc} ($\Omega \text{ cm}^2$)	C_{dl} (F cm^{-2})	n_1	R_f ($\Omega \text{ cm}^2$)	C_f (F cm^{-2})	n_2	W ($\Omega \text{ cm}^2$)
Ep-OSE+AM	14,6 \pm 3,7	43,9	51,1	2,4x10 ⁻⁸	0,84	#	#	#	1,5x10 ³
Ep-OSETF14+AM	16,8 \pm 4,4	367,6	2,1x10 ⁴	3,9x10 ⁻⁸	0,73	1,4x10 ⁵	4,8x10 ⁻¹⁰	0,95	6,9x10 ⁴
Ep-OSE + AF	33,9 \pm 6,9	176,0	1,7x10 ⁵	2,3x10 ⁻¹⁰	#	4,1x10 ⁷	3,0x10 ⁻¹⁰	0,67	#
Ep-OSETF14+AF	29,4 \pm 11,4	1230	8,6x10 ⁴	4,4x10 ⁻⁹	0,93	8,7x10 ⁵	1,2x10 ⁻⁴	0,42	#
Ep-OLE+AM	34,7 \pm 10,2	229,8	1,8x10 ⁴	1,8x10 ⁻¹⁰	#	1,9x10 ⁵	4,0x10 ⁻⁹	0,59	2,9x10 ⁵
Ep-OLETF16+AM	72,2 \pm 27,5	996,9	6,9x10 ⁵	2,3x10 ⁻¹⁰	0,90	1,2x10 ⁶	6,2x10 ⁻⁹	0,60	3,5x10 ⁵
Ep-OLE+AF	30,0 \pm 0,5	1230	6,4x10 ⁵	2,2x10 ⁻⁹	0,99	1,3x10 ⁸	2,9x10 ⁻¹⁰	0,98	#
Ep-OLETF16+AF	15,9 \pm 2,0	61,9	6,9x10 ³	4,2x10 ⁻⁹	0,86	2,9x10 ⁴	1,4x10 ⁻⁵	0,30	1,1x10 ⁴

Para o aço AISI 1020 coberto com resinas epóxi obtidas por reação com anidrido ftálico (AF), puras (Ep-OSE+AF) ou funcionalizadas com trifenilfosfito (Ep-OSETF14+AF), os diagramas de impedância estão apresentados na Figura 45.





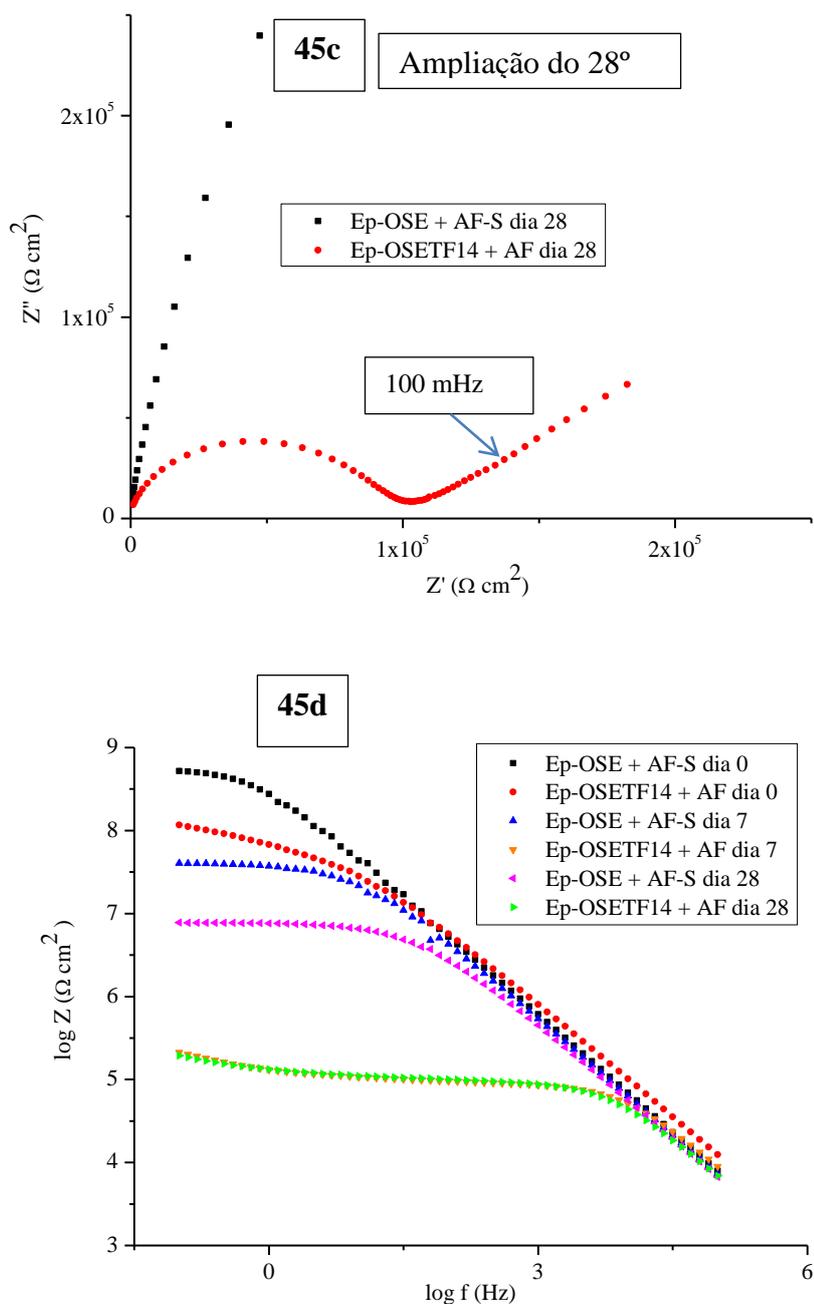
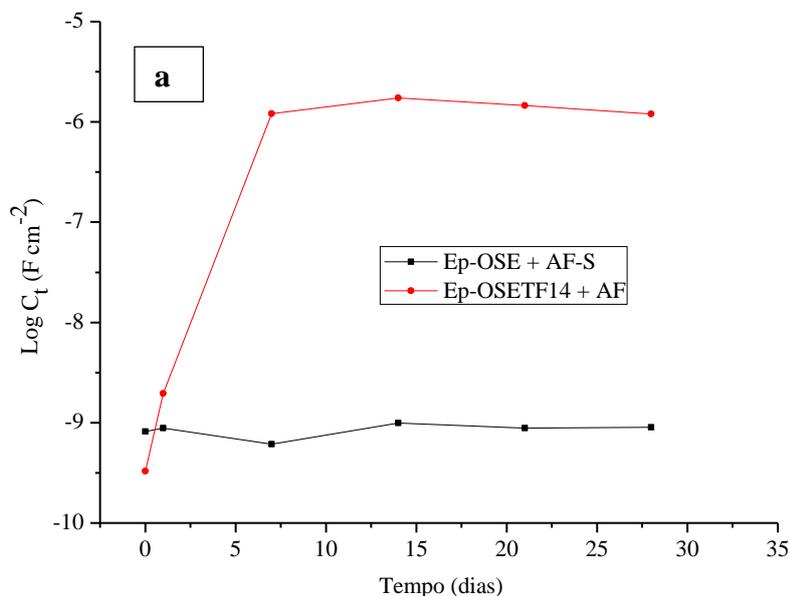


Figura 45. Diagramas de Nyquist (45a, 45b e 45c) e de Bode (45d) para o aço AISI 1020 recoberto com resinas epóxi Ep-OSE e Ep-OSETF14, obtidas a partir de anidrido ftálico (AF) com o tempo de imersão em NaCl 3,5% (m/m) no PCA.

Os diagramas de Nyquist para o aço 1020 coberto com a resina Ep-OSE+AF apresentam um único arco capacitivo achatado, para qualquer tempo de imersão. Já a resina fosfonada (Ep-OSETF14+AF) apresenta um arco capacitivo na alta frequência, e

uma reta característica da impedância de Warburg na baixa frequência. Os diagramas de Bode mostram um patamar resistivo na baixa frequência, seguidos por um reta capacitiva em toda a faixa de frequência. Os maiores valores de impedância, e portanto de efeito barreira, são encontrados para a resina não funcionalizada e, a seguir, pela resina fosfonada, para os 15 minutos iniciais de imersão. Entretanto, a resina não funcionalizada apresenta altos valores de impedância mesmo após 28 dias de imersão na solução de NaCl, enquanto que para a funcionalizada, os valores de impedância diminuem até duas ordens de grandeza, com o tempo de imersão.

A Figura 46 apresenta os valores de capacitância total (C_T) e resistência total (R_T) ao longo do tempo de imersão para os dois tipos de resinas testadas.



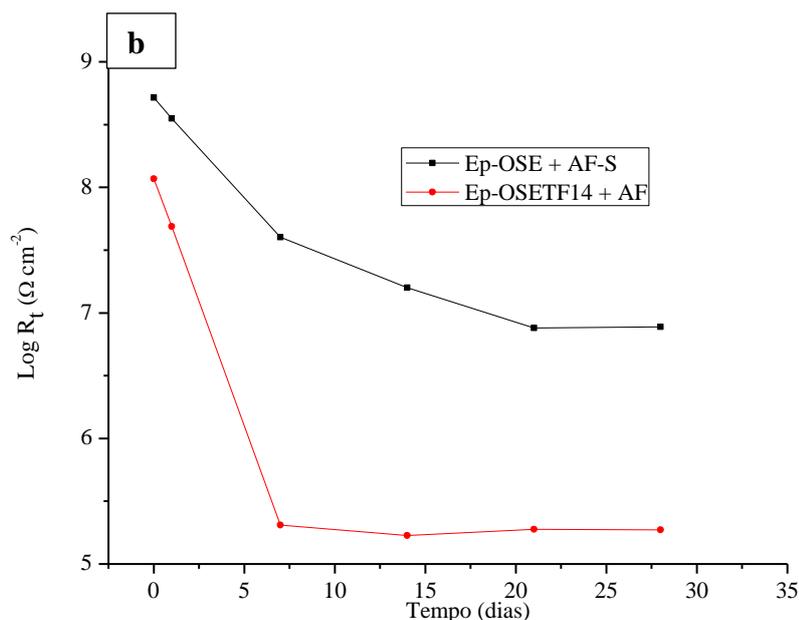


Figura 46. Variação da capacitância total (C_T) (a) e da resistência total (R_T) (b) para o aço AISI 1020 recoberto com resinas epóxi Ep-OSE e Ep-OSETF14, obtidas a partir de anidrido ftálico (AF) com o tempo de imersão em NaCl 3,5% (m/m).

A Figura 46 mostra que desde o momento da imersão, a capacitância é menor e a resistência é maior para o sistema com resina não funcionalizada, e esta diferença se acentua com o tempo de imersão. Portanto, a funcionalização com trifetilfosfito não melhorou as propriedades barreira da resina epóxi. Este fato pode estar relacionado ao menor grau de reticulação que as resinas funcionalizadas com AF apresentaram (menor T_g – Tabela 18) devido à sublimação do AF durante a reação de cura. A resina não funcionalizada apresenta valor baixo e constante de C_T durante todo o intervalo de tempo, resultante da não permeação de solução através do filme, provavelmente devido ao seu maior grau de reticulação, o que impediu a delaminação da resina. Esse comportamento pode ser visualizado na Figura 47, onde a resina funcionalizada apresenta poucos pontos de corrosão no 7º dia de imersão, enquanto que a não funcionalizada não apresenta corrosão.

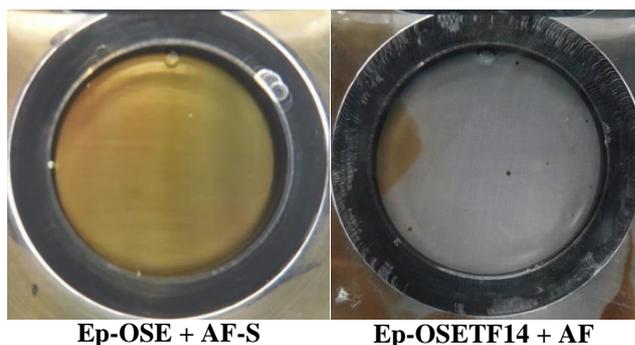


Figura 47. Fotos das resinas epóxi Ep-OSE e Ep-OSETF14, obtidas a partir de anidrido ftálico (AF) no 7º dia de imersão em NaCl 3,5% (m/m).

Os gráficos de Bode superpostos para resinas funcionalizadas e não funcionalizadas, obtidas pela reação com os dois tipos de anidrido, após 7 dias de imersão em NaCl são apresentados na Figura 48.

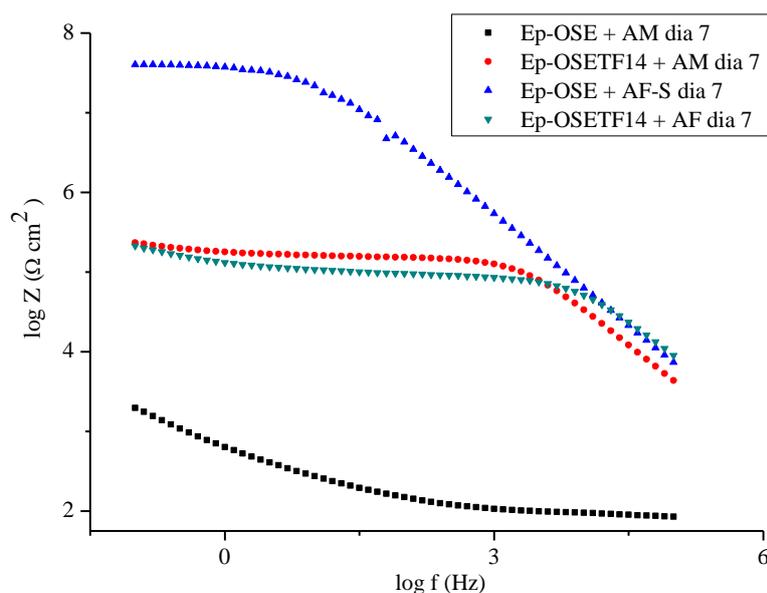


Figura 48. Diagramas de Bode para resinas epóxi OSE, funcionalizadas e não funcionalizadas com trifetilfosfito, obtidos no PCA, após 7 dias de imersão em solução de NaCl 3,5%. Influência do anidrido maleico ou ftálico.

Os diagramas mostrados na Figura 48 evidenciam que a resina Ep-OSE+AF apresenta o melhor efeito barreira, com alto valor de resistência e um marcante caráter capacitivo. Os resultados indicam aderência ao substrato metálico e alta resistência ao processo de oxidação do ferro na interface aço/solução, no fundo do poro. Já a resina

Ep-OSE+AM possui o menor caráter protetor, com característica resistiva dominando todo o espectro de impedância, ou seja, um baixo efeito barreira provavelmente causado pelos produtos de corrosão, mais volumosos, depositados no fundo dos poros, colapsando o filme polimérico. Já as resinas Ep-OSETF14+AM e Ep-OSETF14+AF apresentam semelhante comportamento, com um caráter resistivo dominando a maior parte do espectro de impedância. Portanto, essas resinas permitiram a penetração da solução através dos poros, mas mantiveram sua aderência e o efeito barreira.

Quando a resina Ep-OSE+AM é funcionalizada, o grau de reticulação diminui (Tabela 18 – menor Tg), indicando um filme mais poroso. Porém, o ângulo de contato aumenta, conferindo um caráter mais hidrofóbico provavelmente devido à apolaridade da fenila dos grupos fosfonato adicionados. Portanto, a hidrofobicidade e a melhor adesão à superfície metálica pela presença do grupo fosfonato são os responsáveis pela melhoria das propriedades barreira.

Já para a resina Ep-OSE+AF, o anidrido ftálico apresenta grupos fenila, que lhe confere um caráter mais apolar e, portanto, mais hidrofóbico que a resina Ep-OSE+AM (Tabela 19), tornando mais eficiente o efeito barreira.

Entretanto, a resina Ep-OSETF14 + AF apresentou propriedade de barreira menos eficiente que a resina a Ep-OSE+AF, mostrando, nesse caso, que o menor grau de reticulação é o fator predominante, o que resulta em um polímero mais poroso, que permite a entrada da solução de NaCl e a corrosão do ferro no fundo do poro.

Os resultados mostram que, para a proteção contra a corrosão, além da melhor adesão atribuída ao grupo fenila proveniente tanto do grupo difenilfosfonato como do anidrido ftálico, também influencia o grau de reticulação e a hidrofobicidade do polímero. Quanto mais reticulado, menor a quantidade de poros (microscópicos e virtuais) e mais difícil é o transporte de solução de NaCl. E também, quanto maior a quantidade de grupos hidrofóbicos, mais difícil é a interação com a solução aquosa.

A simulação dos resultados experimentais para Ep-OSE+AF e Ep-OSETF14+AF são mostrados na Figura 49, com os respectivos circuitos equivalentes obtidos, e os valores dos elementos passivos do circuito estão na Tabela 22.

Para o sistema coberto com a resina Ep-OSE+AF, o circuito equivalente apresenta R_S e dois subcircuito (RC) em paralelo: ($R_{tc}C_{dl}$), relacionado com a resistência à transferência de carga e à capacitância da dupla camada elétrica na interface aço/solução, no fundo do poro, ou nos pontos de delaminação da resina, na interface aço/solução; e (R_fC_f), associado à resistência iônica e à permeação da resina,

propriedades de *bulk*. Em série ao subcircuito é incluída W , a impedância de Warburg, que representa a dificuldade do transporte de massa por difusão anódica e/ou catódica, através dos poros⁵⁸. Para o sistema com Ep-OSETF14+AF, os subcircuitos ($R_{tc}C_{dl}$) e (R_fC_f) aparecem em série, e a W está ausente. Subcircuitos em série ou em paralelo diferem na forma como o potencial E e a corrente I se comportam. Nos circuitos em série, a corrente I é a mesma em todos os elementos de circuito, enquanto a diferença de potencial total é a soma das diferenças de potencial em cada elemento passivo. Nos circuitos em paralelo, a diferença de potencial é a mesma em todos os elementos, enquanto que a corrente total é a soma das correntes que atravessam cada elemento de circuito. A não inclusão da impedância de Warburg, W , para a resina funcionalizada pode ser explicada pelo valor de $n_2 = 0,42$. Portanto, o CPE tem também características de impedância por transporte de massa, mas como os tempos de relaxação são próximos, a simulação não separou os dois fenômenos, isto é, (R_fC_f) e W , que aparecem acoplados.

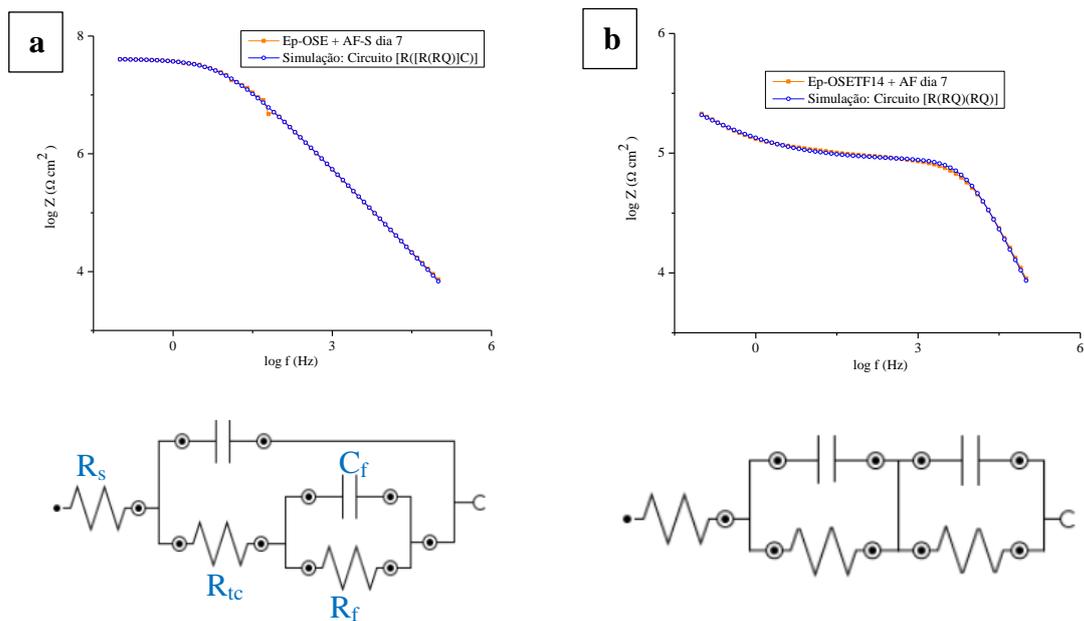


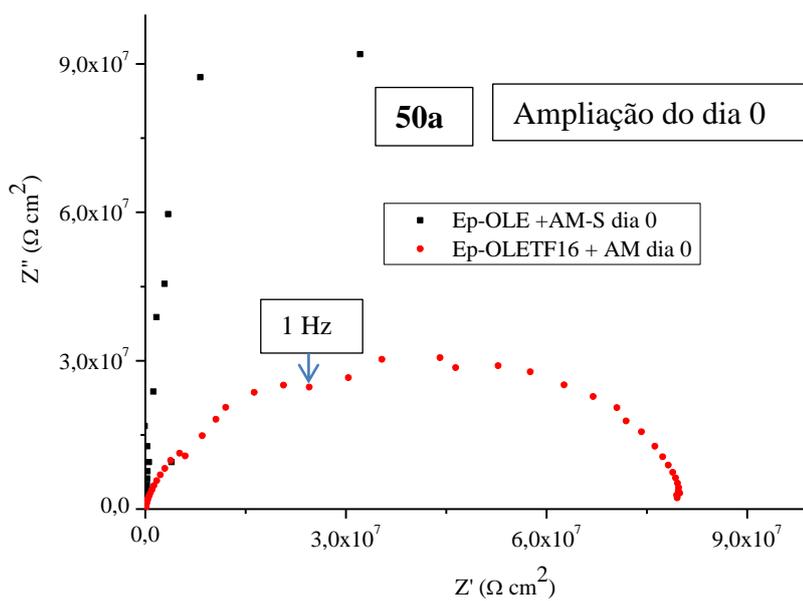
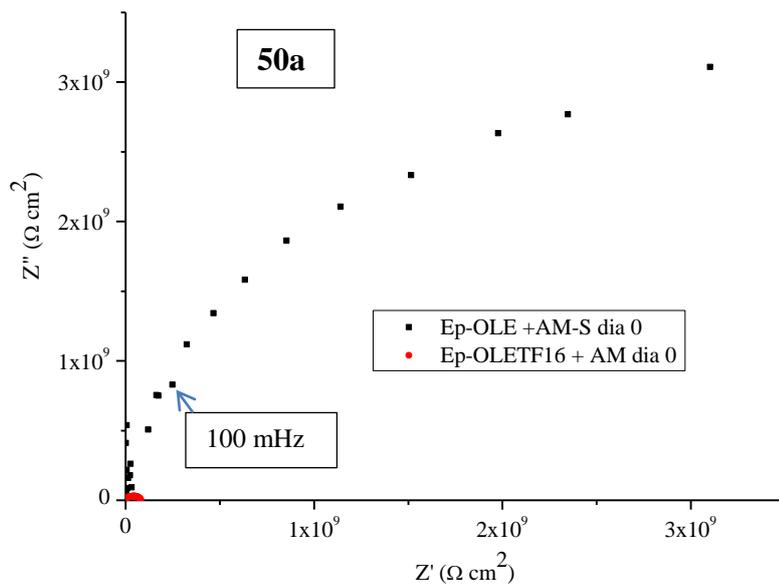
Figura 49. Diagramas de Bode, experimental e simulado, para o aço AISI 1020 recoberto com resinas epóxi Ep-OSE (a) e Ep-OSETF14 (b), obtidas a partir de anidrido ftálico (AF), no 7º de imersão em NaCl 3,5% (m/m) e no PCA, e os respectivos circuito equivalentes.

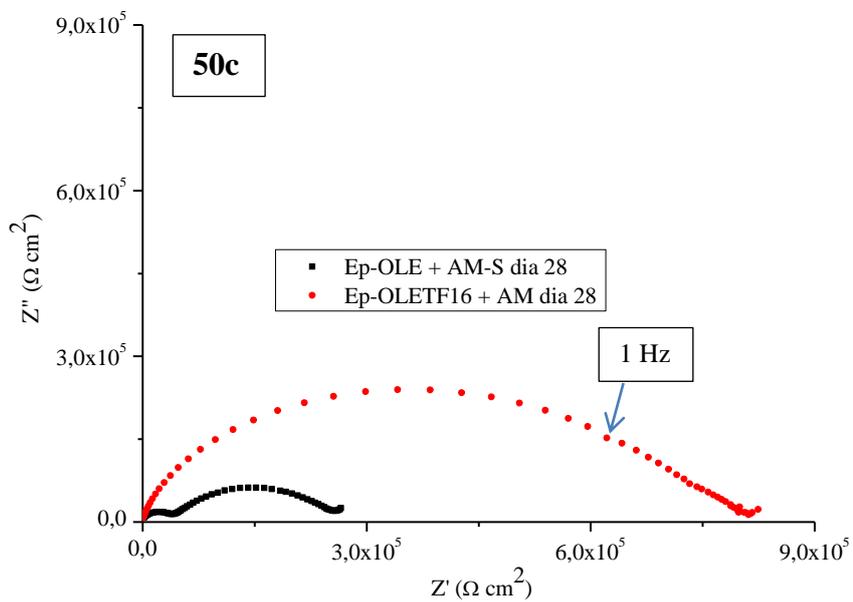
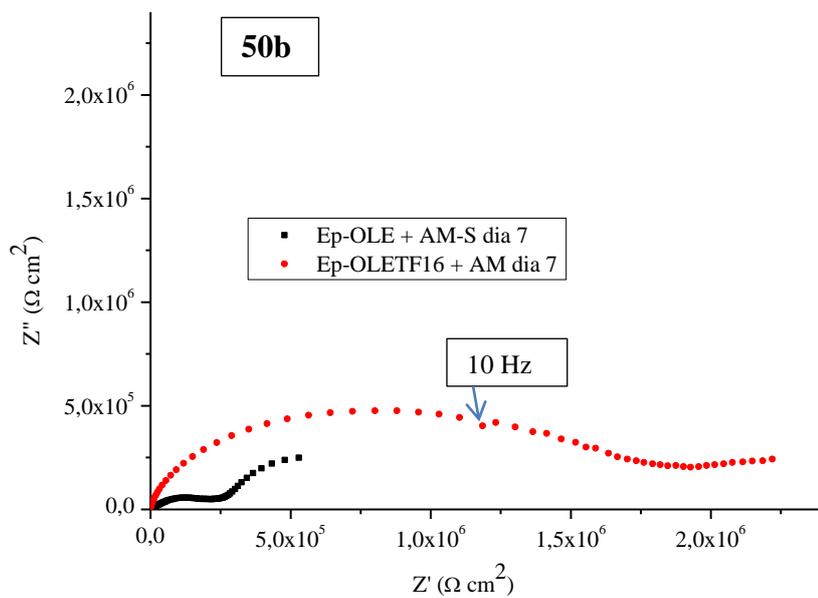
Os resultados da simulação reforçam os dados experimentais, ou seja, a funcionalização provocou tanto uma diminuição de R_{tc} e R_f , quanto um aumento de C_{dl} e C_f , indicando que não houve uma melhora das propriedades barreira, para filmes de espessura semelhante.

Conclusão Parcial: Resinas epóxi OSE obtidas por reação com anidrido maleico melhoram suas propriedades barreira contra a corrosão do aço AISI 1020 quando funcionalizadas com trifenilfosfite, apresentando aumento da resistência à transferência de carga da reação de oxidação do ferro (R_{tc}) e da resistência iônica (R_f), e diminuição da capacitância da dupla camada elétrica (C_{dl}) e da capacitância devido as suas propriedades dielétricas (C_f), influenciadas pela permeação de solução através da resina. Resinas epóxi OSE obtidas por reação com anidrido ftálico apresentam melhores propriedades barreira quando não funcionalizadas. Como ambas as resinas funcionalizadas e produzidas tanto com anidrido ftálico como com maleico têm propriedades anticorrosivas semelhantes, a diferença entre as duas resinas não funcionalizadas pode estar relacionada com o anidrido utilizado na sua síntese. O anidrido ftálico apresenta grupos fenila apolares, que aumentam seu caráter hidrofóbico e auxiliam na adesão ao metal através dos elétrons π do anel aromático, melhorando as propriedades de barreira contra a entrada de solução aquosa.

4.3.1.1.2 Resinas epóxi obtidas a partir da reação do óleo de linhaça epoxidado (Ep-OLE): anidrido maleico (AM) x anidrido ftálico (AF)

As resinas epóxi obtidas a partir do óleo de linhaça epoxidado (Ep-OLE) também foram testadas como cobertura anticorrosiva do aço AISI 1020, com verificação da influência do anidrido maleico ou do anidrido ftálico em sua obtenção. A Figura 50 apresenta os diagramas de impedância obtidos para a resina pura (Ep-OLE+AM) e funcionalizada com trifenilfosfite (Ep-OLSTF16+AM), obtidas por reação com anidrido maleico (AM).





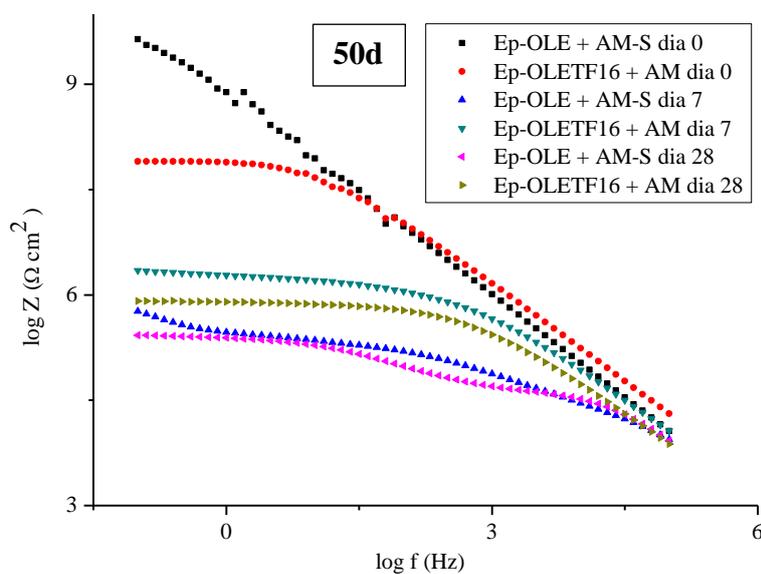
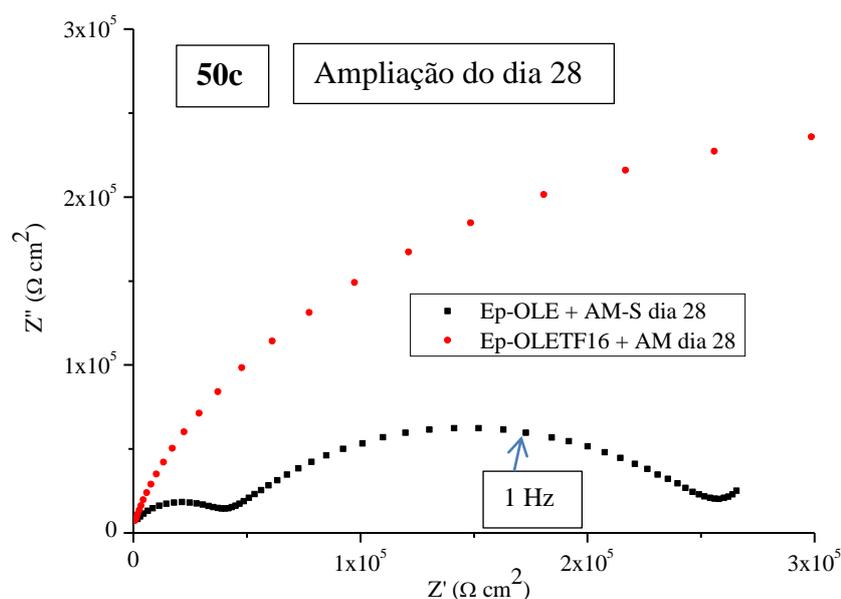
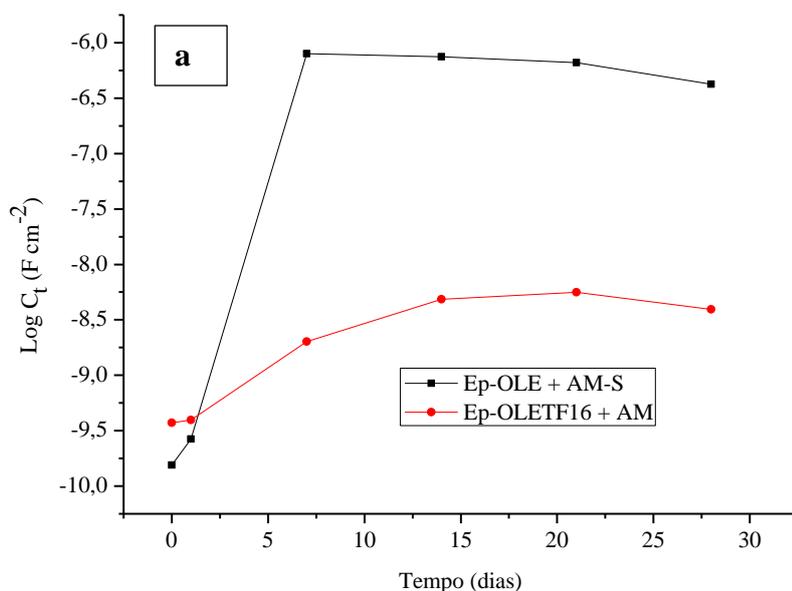


Figura 50. Diagramas de Nyquist (50a, 50b e 50c) e de Bode (50d) para o aço AISI 1020 recoberto com resinas epóxi Ep-OLE e Ep-OLETF16, obtidas a partir de anidrido maleico (AM) com o tempo de imersão em NaCl 3,5% (m/m) no PCA.

Para o sistema com resina Ep-OLE+AM, os diagramas de Nyquist apresentam um arco na alta frequência que diminui de diâmetro e surge outro arco na baixa frequência, com o tempo de imersão. Quando a resina é funcionalizada, os diagramas

apresentam um único arco com uma reta de impedância difusional de Warburg, que também diminui de diâmetro com o tempo de imersão. Em Bode, os diagramas têm caráter predominante capacitivo, que se transformam em resistivo com o tempo de imersão. A resina não funcionalizada, no momento da imersão, apresenta maior impedância que a fosfonada, mas a partir do sétimo dia, essa tendência inverte, isto é, sua impedância diminui mais rapidamente.

O aparecimento do segundo arco para a resina não funcionalizada é devido à absorção de solução através dos poros, atingindo a superfície do aço. A R_T e a C_T de ambas as resinas foram avaliadas ao longo do tempo de imersão e são apresentadas na Figura 51.



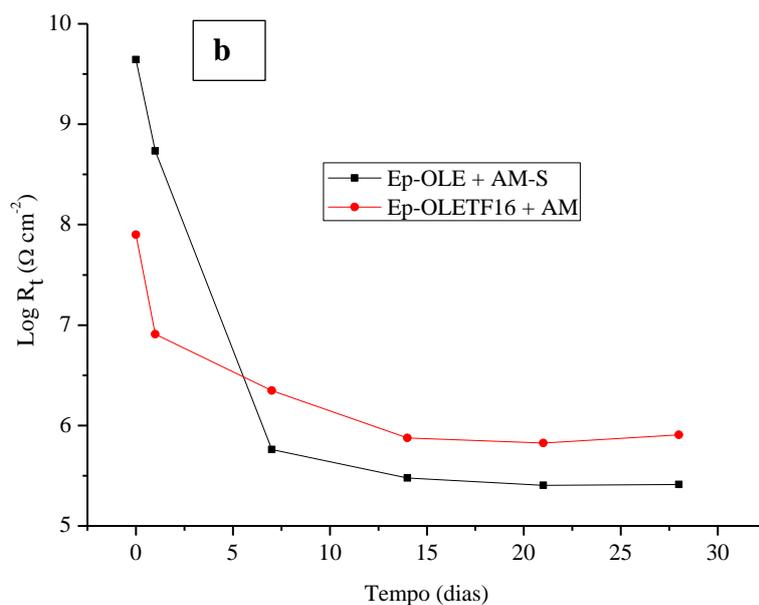


Figura 51. Variação da capacitância total (C_T) (a) e da resistência total (R_T) (b) para o aço AISI 1020 recoberto com resinas epóxi Ep-OLE e Ep-OLETf16, obtidas a partir de anidrido maleico (AM) com o tempo de imersão em NaCl 3,5% (m/m).

A C_T da Ep-OLE+AM aumenta rapidamente e atinge um valor estável a partir do 7º dia de imersão. Este comportamento mostra que houve permeação total da solução através de poros, com modificação da constante dielétrica da resina. Da mesma forma, R_T é menor para a resina não funcionalizada, a partir do sétimo dia de imersão.

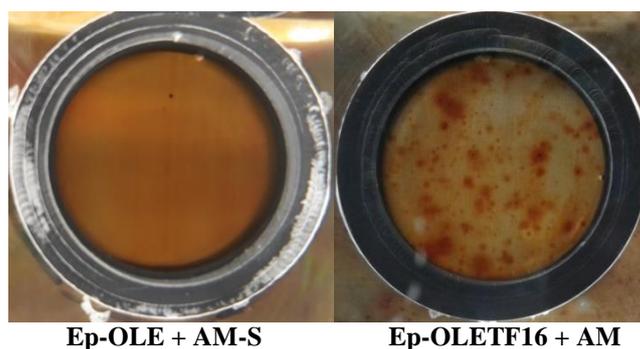


Figura 52. Fotos das resinas epóxi Ep-OLE e Ep-OLETf16, obtidas a partir de anidrido maleico (AM) no 7º dia de imersão em NaCl 3,5% (m/m).

A resina não funcionalizada apresenta maior ângulo de contato e, portanto, maior hidrofobicidade, o que retarda, no momento da imersão, a penetração de água

através dos poros, levando a altos valores de impedância. A resina Ep-OLE+AM apresenta, também, maior número de pontos de reticulação que a resina Ep-OLETF16+AM. Este fato, aliado ao maior caráter hidrofílico do filme da resina fosfonada (Tabela 19), faz com que os valores de impedância até o sétimo dia sejam inferiores ao da resina não modificada, comprovado pela aparência dos corpos de prova (Figura 52). Entretanto, a presença dos grupos fosfonatos e, simultaneamente, de grupos OH, levam a uma maior aderência ao metal pela interação dos elétrons π dos grupos fenila com os orbitais d vazios do ferro. Por isso, a capacitância permanece em um valor baixo e constante com o tempo de imersão, não permitindo a delaminação da resina e dificultando os processos de fluxo de massa e transferência de carga.

A Figura 53 apresenta a simulação para os resultados de impedância após 7 dias de imersão na solução, e os respectivos circuitos equivalentes propostos. Os valores dos elementos de circuito para ambas as resinas estão na Tabela 22.

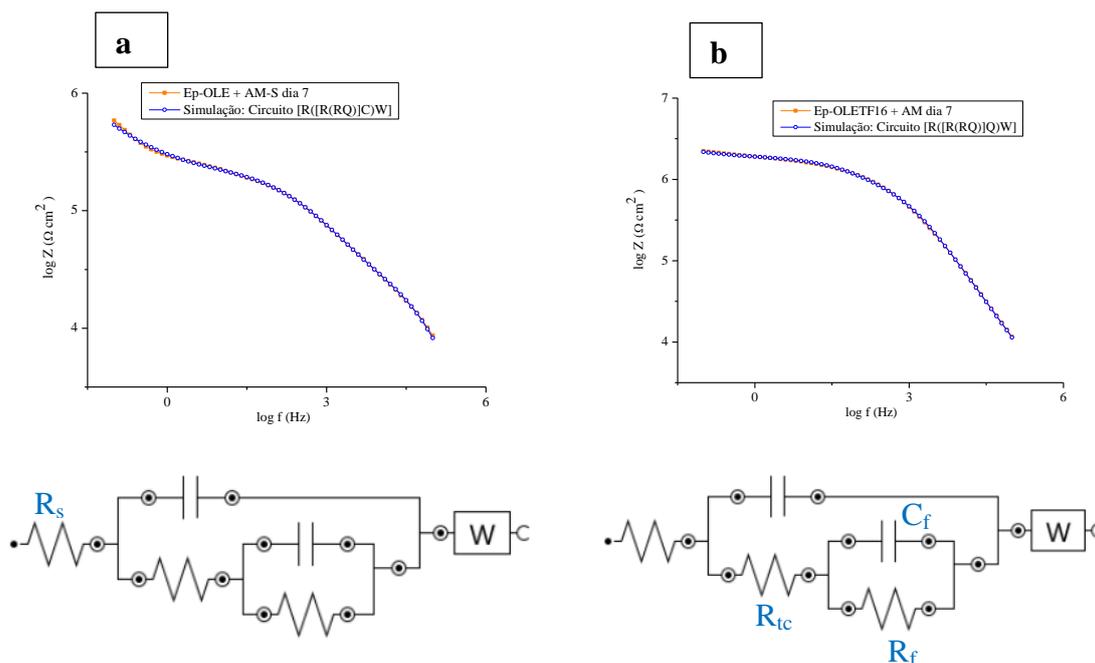
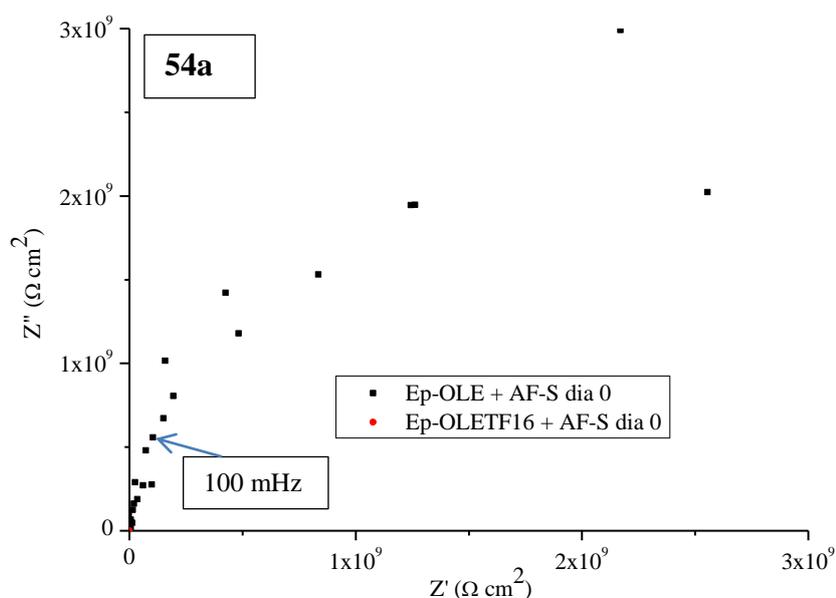
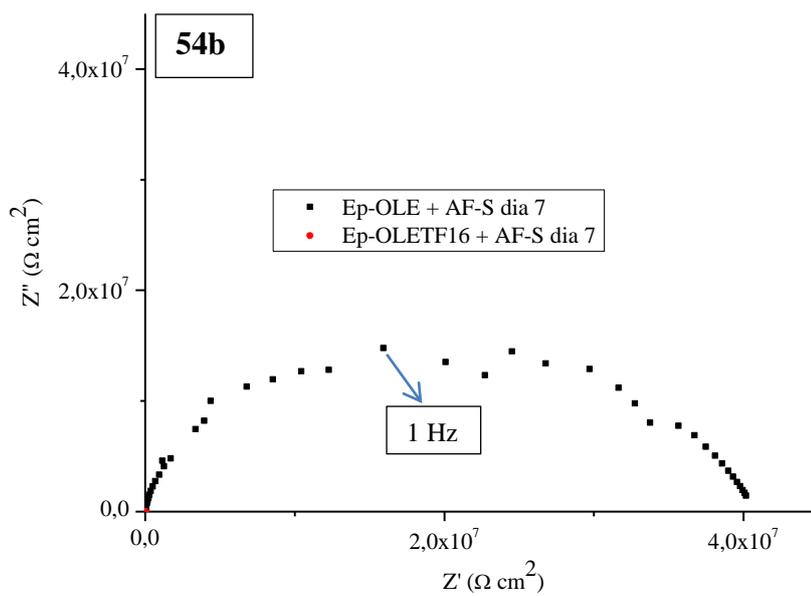
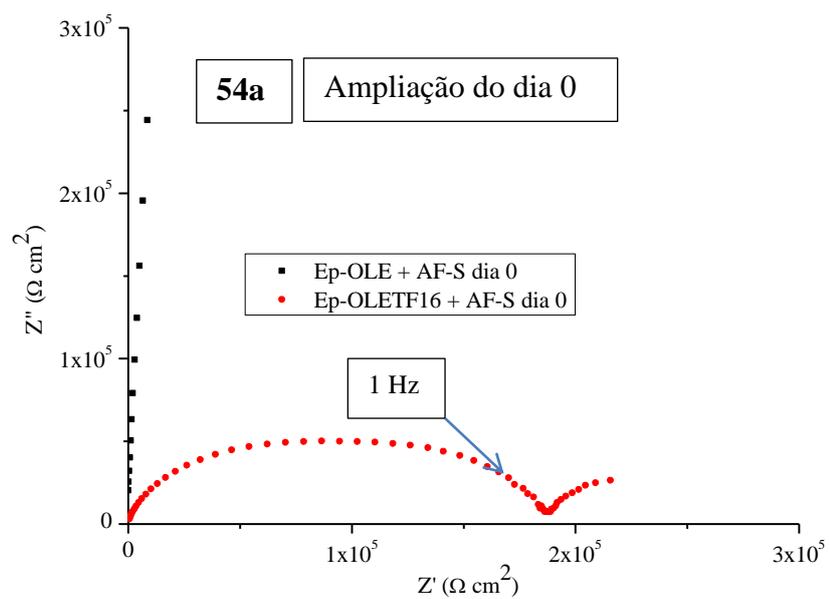


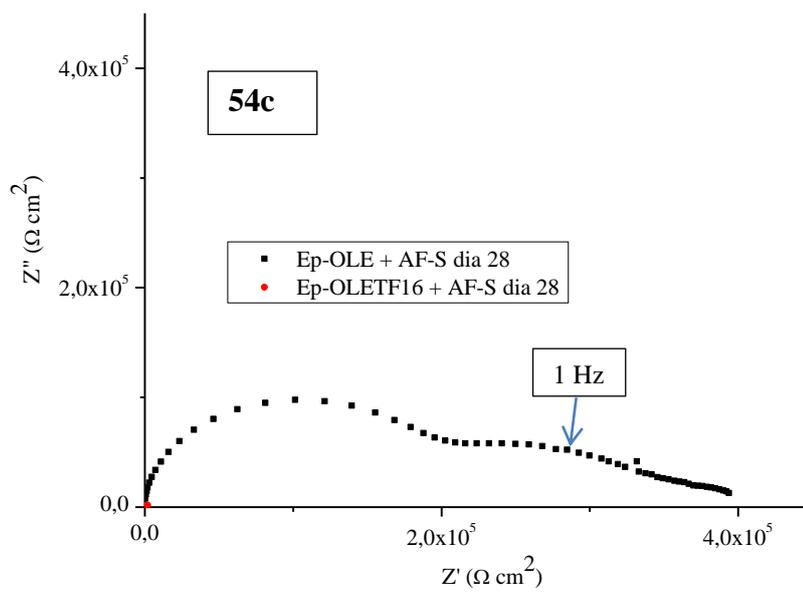
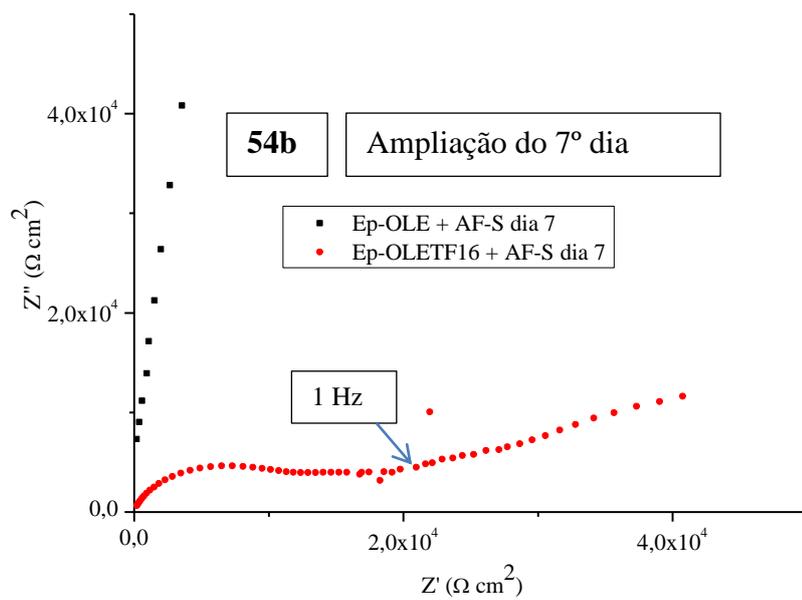
Figura 53. Diagramas de Bode, experimental e simulado, para o aço AISI 1020 recoberto com resinas epóxi Ep-OLE (a) e Ep-OLETF16 (b), obtidas a partir de anidrido maleico (AM), no 7º de imersão em NaCl 3,5% (m/m) e no PCA, e os respectivos circuitos equivalentes.

Ambos os circuitos apresentam R_s , dois subcircuitos em paralelo, $(R_{tc}C_{dl})$ e (R_fC_f) , e uma impedância da Warburg. Os valores dos elementos de circuito são maiores para a resina fosfonada, atestando que os grupos fosfonato atuam como pontos de ancoragem da resina no substrato, melhorando suas propriedades barreira. Também pode ser observado que a resina funcionalizada apresenta o dobro da espessura da resina não funcionalizada, fato que pode também influenciar seu melhor desempenho. Mas os resultados apresentados para ambas as resinas produzidas a partir de OSE e OLE com anidrido maleico são comparáveis entre si, indicando que a funcionalização aumenta sua eficiência de proteção contra a corrosão do aço.

Quando a Ep-OLE é obtida a partir da reação com o anidrido ftálico, os diagramas de impedância apresentam um comportamento inverso em relação ao anidrido maleico, como mostra a Figura 54.







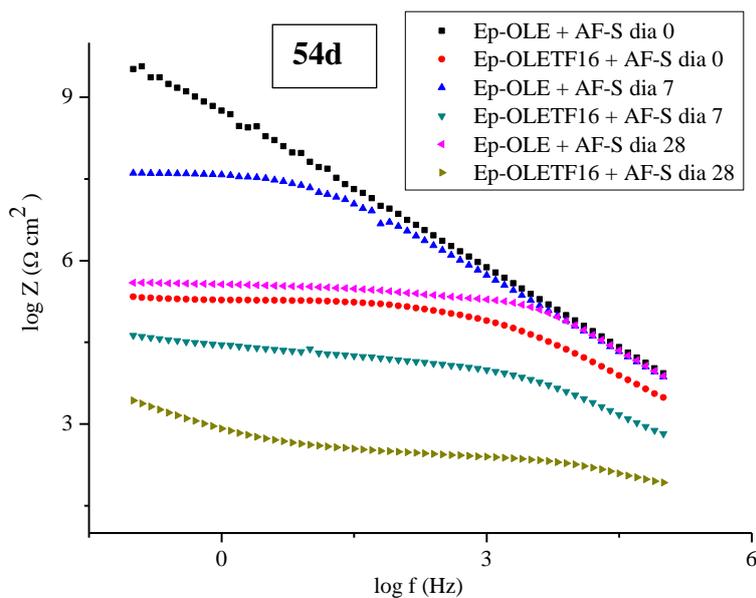
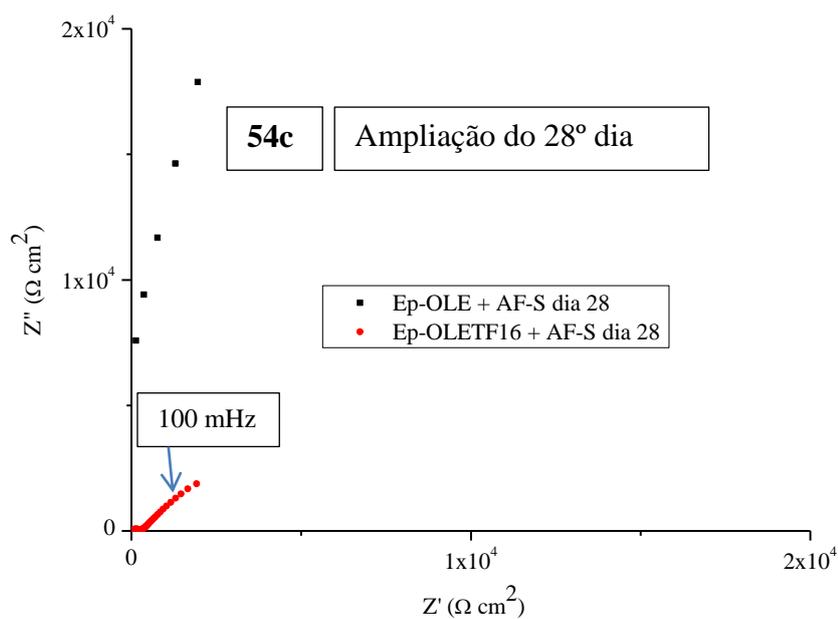
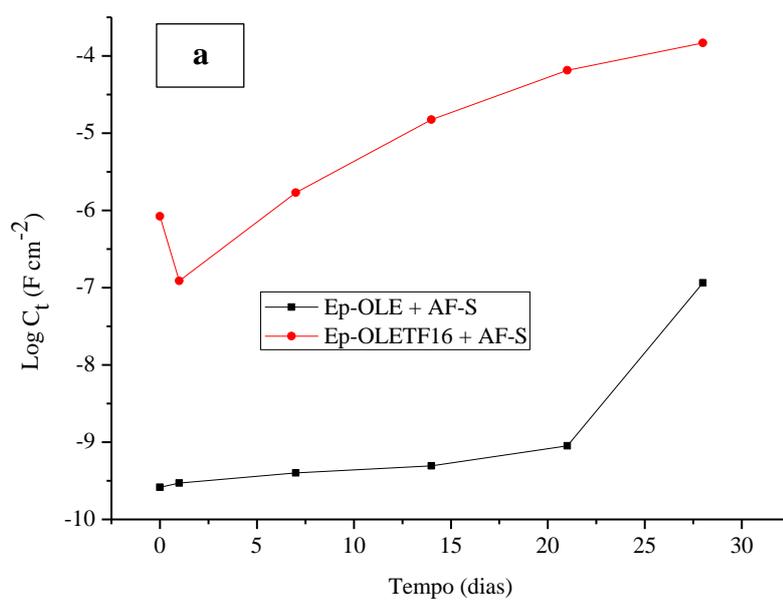


Figura 54. Diagramas de Nyquist (54a, 54b e 54c) e de Bode (54d) para o aço AISI 1020 recoberto com resinas epóxi Ep-OLE e Ep-OLETf16, obtidas a partir de anidrido ftálico (AF) com o tempo de imersão em NaCl 3,5% (m/m) no PCA.

Os diagramas de Nyquist para o sistema com a resina não funcionalizada Ep-OLE+AF apresenta um arco capacitivo na alta frequência, que diminui de diâmetro e deconvolui em dois arcos com o tempo de imersão. Para a resina funcionalizada Ep-OLETf16+AF, os diagramas mostram uma arco capacitivo achatado seguido da

impedância de Warburg, que aumenta e se sobrepõe ao arco, ao longo do tempo de imersão em solução de NaCl.

Em Bode, os maiores valores de impedância total são para o sistema com resina não funcionalizada. Com o tempo de imersão, o caráter capacitivo das resinas evolui para caráter resistivo. A variação da capacitância e da resistência do sistema aço/resina/solução com o tempo de imersão é apresentada na Figura 55.



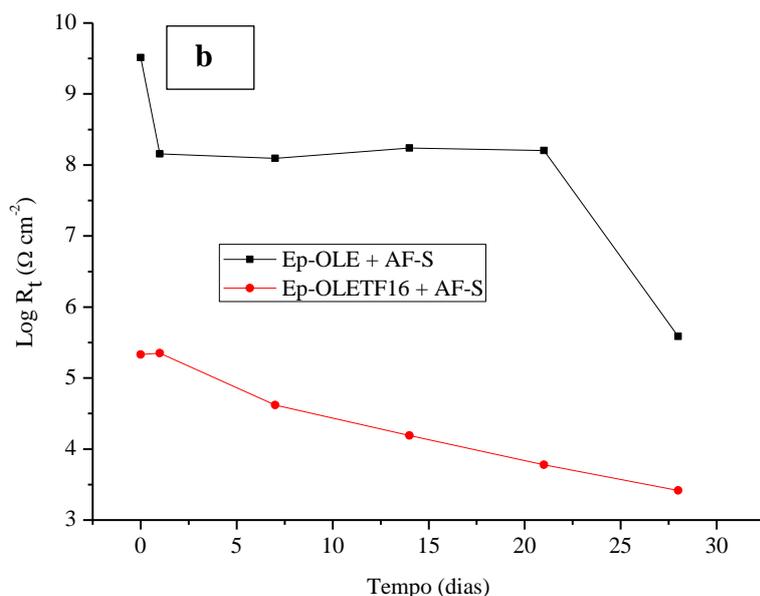


Figura 55. Variação da capacitância total (C_T) (a) e da resistência total (R_T) (b) para o aço AISI 1020 recoberto com resinas epóxi Ep-OLE e Ep-OLETF16, obtidas a partir de anidrido ftálico (AF) com o tempo de imersão em NaCl 3,5% (m/m).

No 7º dia de imersão já é possível visualizar que o aço coberto com resina funcionalizada apresenta mais pontos de corrosão que o coberto com a não funcionalizada (Figura 56).

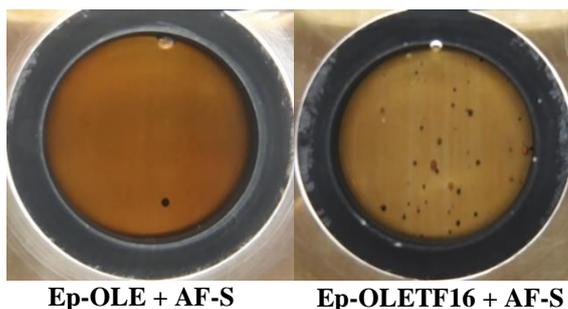


Figura 56. Fotos das resinas epóxi Ep-OLE e Ep-OLETF16, obtidas a partir de anidrido ftálico (AF) no 7º dia de imersão em NaCl 3,5% (m/m).

Os resultados mostram que C_T aumenta continuamente com o tempo, para a resina fosfonada, enquanto a resina não funcionalizada permanece com um baixo valor, até o 20º dia de imersão, mantendo seu efeito barreira de separação entre a superfície metálica e a solução. Da mesma forma, a resina Ep-OLE+AF tem R_T alta, até o 20º dia,

e depois decai, mas sempre com maiores valores do que Ep-OLETF16+AF. O ângulo de contato da resina não funcionalizada ($115,0\pm 4,2$) é maior do que o da resina fosfonada ($93,6\pm 2,4$), o que lhe confere uma maior hidrofobicidade, dificultando a penetração da solução. Este caráter é ocasionado pela presença dos grupos fosfonatos e grupos polares OH na resina modificada. Além disso, a resina Ep-OLE+AF apresentou uma maior Tg (Tabela 18) que a resina fosfonada, indicando a formação de um filme mais reticulado, menos poroso.

Os resultados da simulação dos testes de impedância para os sistemas com as resinas Ep-OLE+AF e Ep-OLETF16+AF e os respectivos circuitos equivalentes são mostrados na Figura 57.

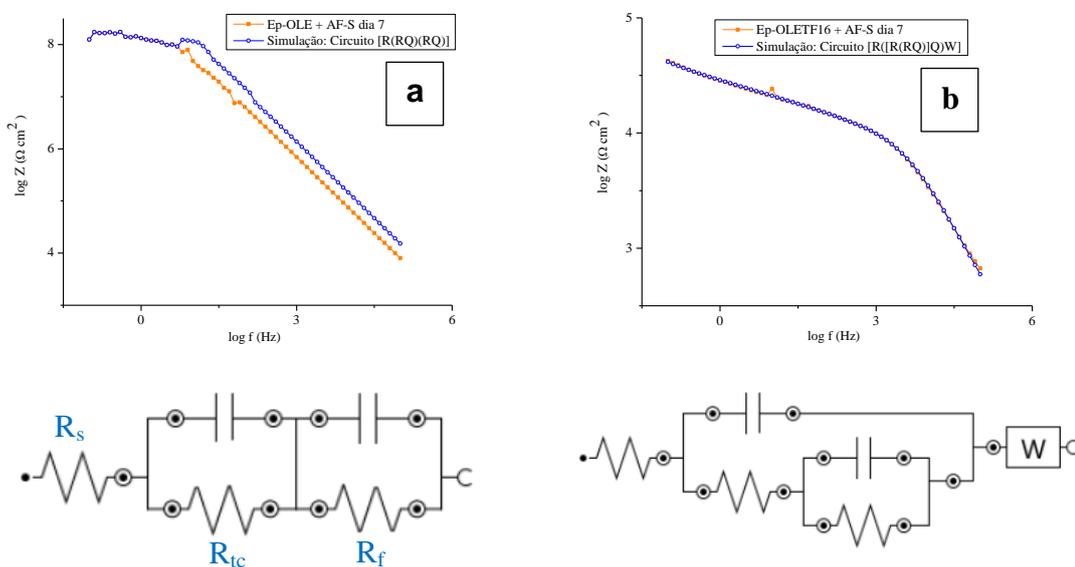


Figura 57. Diagramas de Bode, experimental e simulado, para o aço AISI 1020 recoberto com resinas epóxi Ep-OLE (a) e Ep-OLETF16 (b), obtidas a partir de anidrido ftálico (AF), no 7º de imersão em NaCl 3,5% (m/m) e no PCA, e os respectivos circuito equivalentes.

Os circuitos elétricos equivalentes são compostos por R_s e dois subcircuitos ($R_{tc}C_{dl}$) e (R_fC_f), que estão em série, para a resina Ep-OLE+AF, e em paralelo, para Ep-OLETF16+AF, que também apresenta a impedância de Warburg. Estes circuitos estão em acordo com os diagramas de Nyquist apresentados na Figura 54b, onde cada arco achatado é deconvolvido em dois arcos capacitivos. Os valores dos elementos de circuito, apresentados na Tabela 22, mostram que tanto a resistência à transferência de carga na interface aço/solução, quanto à resistência do filme, relacionada com a

condutividade iônica, são maiores para a resina não funcionalizada. Da mesma forma, a capacitância da dupla camada elétrica e a capacitância do filme, que é função da permeabilidade do material, são menores para essa resina. Portanto, a maior reticulação e a maior hidrofobicidade da resina não funcionalizada atuam de modo mais efetivo contra a corrosão do aço. A espessura da resina não funcionalizada é o dobro da espessura da resina funcionalizada e pode interferir nos resultados. Entretanto, por analogia aos resultados das resinas produzidas a partir de OSE com anidrido ftálico, e que tinham espessuras semelhantes, a funcionalização não contribuiu para melhorar suas propriedades barreira.

Conclusão Parcial: *resinas epóxi produzidas a partir de óleo de linhaça epoxidado, reagido com anidrido maleico e funcionalizadas com trifenilfosfite, apresentam melhores propriedades barreira do que as não funcionalizadas, contra a corrosão do aço AISI 1020. De modo inverso, as resinas produzidas com anidrido ftálico e não funcionalizadas possuem melhor desempenho do que as funcionalizadas, atestado pelos maiores valores de resistência e menor capacitância. Esses resultados indicam que o desempenho da resina em suas propriedades protetoras está relacionado com a interação resina/substrato metálico em seus pontos de ancoragem, através de elétrons π deslocalizados dos anéis aromáticos dos grupos fosfonato e/ou dos grupos fenila do anidrido ftálico e orbitais d vazios do ferro. Também é função do grau de reticulação de cada resina, relacionado com o número de anéis epóxido disponíveis. Quanto mais reticulada a resina, menores seus poros, impedindo a entrada da solução corrosiva até a superfície do aço. E, da mesma forma, a hidrofobicidade, aumentada pela inclusão de grupos apolares, como os anéis aromáticos presentes no anidrido ftálico e no trifenilfosfite, diminuem a intensidade de interação com a água, dificultando a difusão através do bulk da resina.*

Quanto às propriedades anticorrosivas das resinas sintetizadas, é observado:

I – OSE x OLE: de um modo geral, resinas epóxi produzidas a partir de óleo de linhaça apresentam melhor desempenho do que as produzidas com óleo de soja. Isto está relacionado, provavelmente, com o grau de reticulação. OLE apresenta maior número de anéis epóxido, levando a uma maior reticulação, o que resulta em uma resina mais densa, com menor quantidade de poros, ou poros menores. Com isso, a resistência iônica do filme aumenta, dificultando a entrada da solução até a superfície metálica.

II – AM x AF: para resinas não funcionalizadas, aquelas produzidas por reação com anidrido ftálico apresentam melhor desempenho. O anidrido ftálico possui anéis aromáticos que aumentam a hidrofobicidade da resina, diminuindo sua interação com a solução aquosa de NaCl, e dificultando a permeação de água através do bulk.

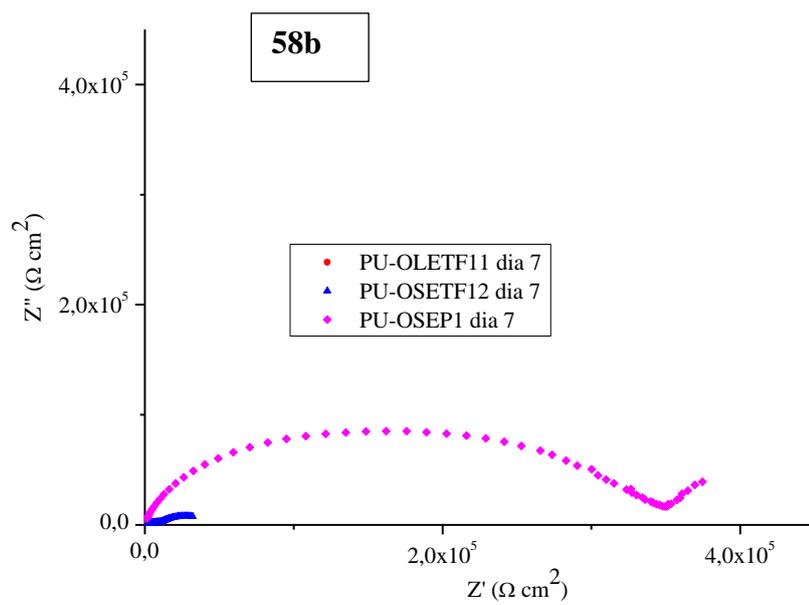
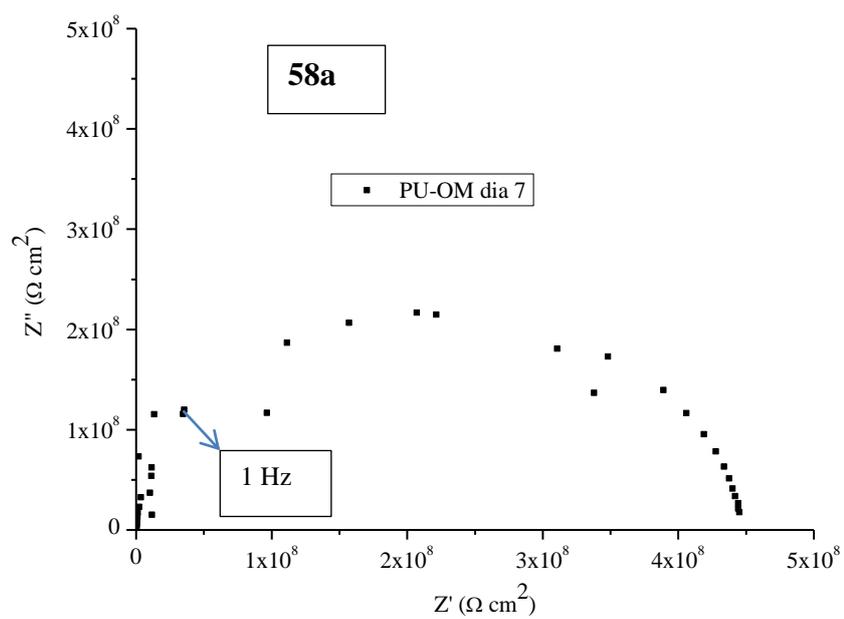
III – Funcionalização x Não Funcionalização: para resinas produzidas a partir de anidrido maleico, a funcionalização com trifenilfosfito melhora seu desempenho. O grupo fosfonato aumenta o número de grupos fenila apolares, que fazem ancoragem através de elétrons π deslocalizados, intensificando a adesão da resina ao substrato, além de diminuir o caráter hidrofílico. Entretanto, resinas produzidas com anidrido ftálico apresentam melhor desempenho quando não funcionalizadas, provavelmente porque são mais hidrofóbicas e mais reticuladas, além da presença da fenila, cujos elétrons π auxiliam na aderência junto ao metal.

Os resultados indicam que a melhor resina é, portanto, a Ep-OLETF16+AM, isso é, aquela produzida a partir da reação do óleo de linhaça epoxidado com anidrido maleico e funcionalizada com trifenilfosfito, pois apresentou os maiores valores de R_T e menores valores de C_T . Também apresentou um ótimo desempenho a resina Ep-OLE+AF devido a sua estabilidade, pois os valores de R_T e C_T permaneceram estáveis por até 20 dias de imersão.

4.3.1.2 Avaliação das Resinas Poliuretanas

Resinas poliuretanas produzidas a partir de óleos de mamona (PU-OM), polioli de óleo de soja e de linhaça modificados com trifenilfosfito (PU-OSETF12 e PU-OLETF11) ou com ácido fosfórico (PU-OSEP1), foram testadas como cobertura anticorrosiva no aço AISI 1020 em meio de solução aquosa de NaCl 3,5%. Os testes de EIE foram feitos no Potencial de Circuito Aberto (PCA), ao longo do tempo de imersão.

A Figura 58 apresenta os diagramas de Nyquist (58a e 58b) e de Bode (58c) obtidos após 7 dias de imersão, para todas as resinas poliuretanas sintetizadas.



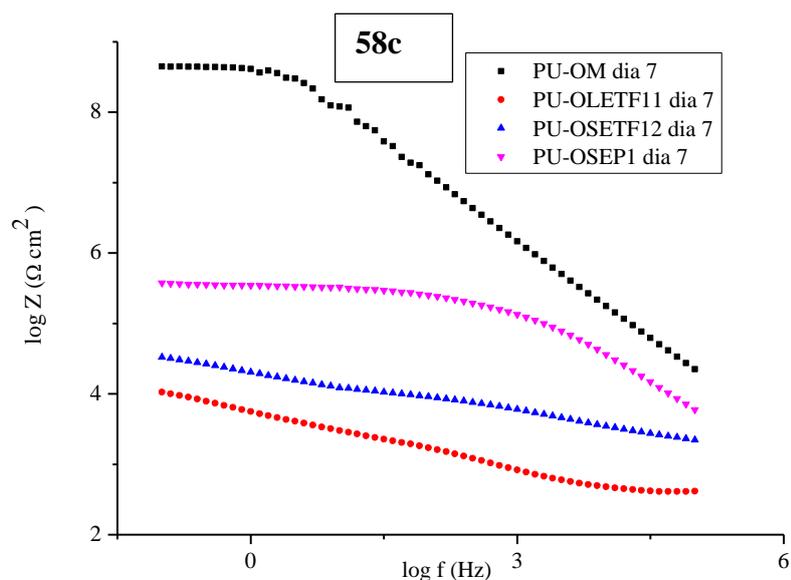
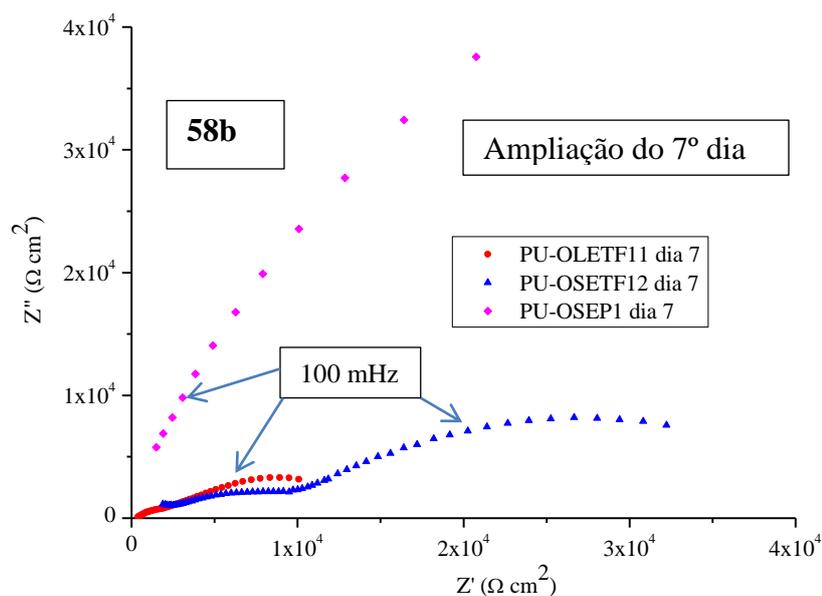
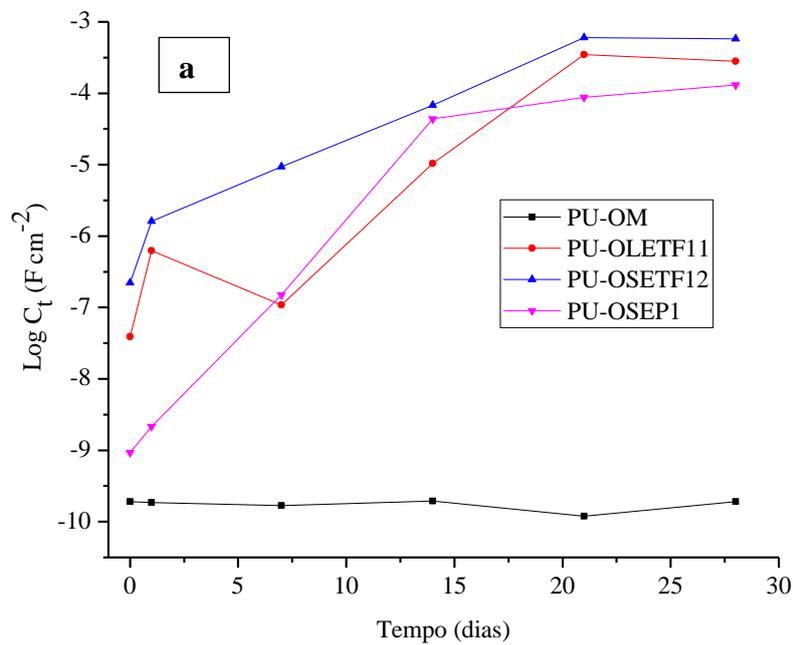


Figura 58. Diagramas de Nyquist (58a e 58b) e de Bode (58c) para o aço AISI 1020 recoberto com resinas poliuretanas PU-OM, PU-OLETF11, PU-OSETF12 e PU-OSEP1 no 7º dia de imersão em NaCl 3,5% (m/m) no PCA.

Para a resina PU-OM, o diagrama de Nyquist apresenta um arco capacitivo achatado. As demais resinas apresentam um arco capacitivo achatado na alta frequência e impedância de Warburg, devido a processos difusionais, na baixa frequência. O diagrama de Bode mostra um patamar de resistência na baixa frequência seguida de

uma reta capacitiva, para PU-OM e, para o sistema com resina PU-OSEP1, um patamar de resistência que domina a maior faixa de frequência. As demais resinas apresentam um caráter predominantemente resistivo. A resistência do sistema foi calculada pela avaliação do diâmetro do arco capacitivo na alta frequência e representa a resistência à transferência de carga na interface aço/solução, para a reação de oxidação do ferro, e a resistência iônica do filme. A capacitância foi calculada através da equação 5. A variação de C_T e R_T com o tempo de imersão para as 4 resinas testada estão na Figura 59.



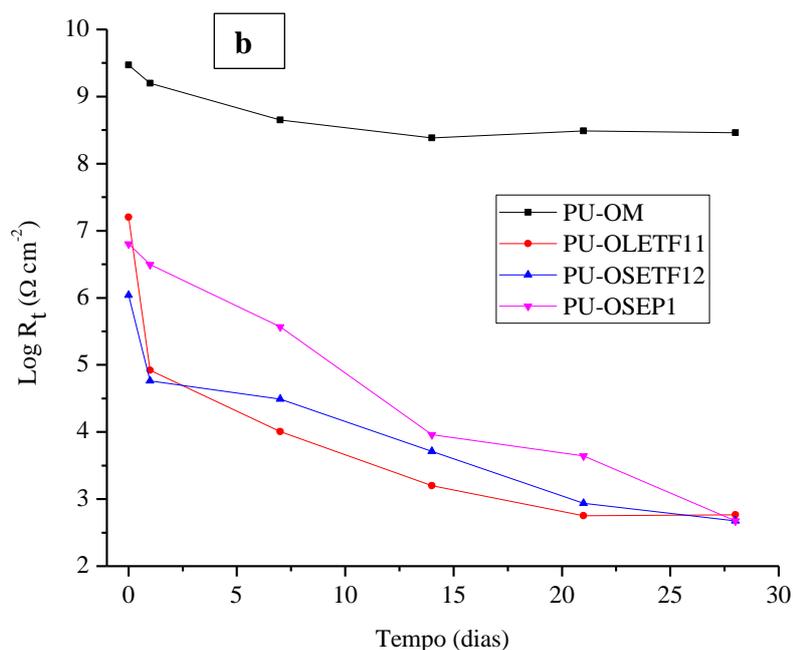


Figura 59. Variação da capacitância total (C_T) (a) e da resistência total (R_T) (b) para o aço AISI 1020 recoberto com resinas poliuretanas PU-OM, PU-OLETF11, PU-OSETF12 e PU-OSEP1, com o tempo de imersão em NaCl 3,5% (m/m).

A resina obtida a partir do óleo de mamona, sem modificação, apresentou o melhor desempenho como barreira anticorrosiva, com um baixo valor de C_T e um alto valor de R_T , que se mantiveram estáveis durante todo o tempo de avaliação. As demais resinas perdem suas propriedades protetoras do aço, comprovado pelo baixo valor de capacitância, que atinge valores típicos de dupla camada elétrica, demonstrando que a solução atingiu a superfície metálica através de poros ou pelo colapso da resina. A ordem crescente de desempenho das resinas, avaliadas pelo seu valor de capacitância, é PU-OSETF12 ($49,0 \pm 5,20$) < PU-OLETF11 ($77,8 \pm 5,4$) < PU-OSEP1 ($88,9 \pm 4,9$) < PU-OM ($82,0 \pm 6,9$). Esta também é a ordem de aumento dos ângulos de contato, citados entre parênteses. Ângulos menores que 90° indicam o caráter hidrofílico de todas as resinas poliuretanas, mas aquela produzida a partir de óleo de mamona possui maior grau de reticulação, o que lhe confere o melhor desempenho. A reticulação e a introdução de grupos fosfonatos (teor de fósforo aproximadamente 5% - Tabela 16) não foram suficientes para tornar o material mais resistente à corrosão.

Conclusão Parcial: resinas poliuretanas produzidas com óleo de linhaça e óleo de soja modificadas com trifenilfosfito ou ácido fosfórico possuem caráter hidrofílico, que permitiu a entrada de solução de NaCl através de poros e corrosão do substrato metálico de aço AISI 1020. A resina produzida a partir de óleo de mamona, não modificada, foi eficiente na proteção do aço contra a corrosão por cloreto, apresentando alto valor de resistência e baixo valor de capacitância. A maior reticulação foi suficiente para suplantar o caráter hidrofílico e conferir proteção ao metal.

5 CONCLUSÕES

Poliepóxidos e polióis de fonte renovável contendo fósforo foram sintetizados pela reação de abertura de anel de óleos vegetais epoxidados (soja e linhaça) com ácido fosfórico e trifenilfosfito. Os polióis fosforados foram utilizados na preparação de resinas epoxídicas e PU's e avaliados quanto ao seu potencial como revestimentos anticorrosivos por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE).

Dos polióis fosfatados sintetizados a partir das reações de abertura do anel epóxido do OSE, no produto OSEP1 foi observada a abertura total dos epóxidos e conseqüentemente, a incorporação do grupo fosfato.

Polióis fosfonados foram obtidos por abertura total e parcial do anel oxirano do OSE e OLE com trifenilfosfito na proporção molar 1:1 e 2:1, respectivamente.

Os polióis fosforados com abertura total dos epóxidos foram utilizados na preparação de resinas PU e os poliepóxidos fosfonados com abertura parcial dos epóxidos na preparação de resinas epóxi.

Quanto às propriedades anticorrosivas das resinas sintetizadas analisadas por EIE, foi observado:

- OSE x OLE: resinas epóxi produzidas a partir de OLE apresentam melhor desempenho do que as produzidas com OSE, pois o OLE apresenta maior número de anéis epóxido, levando a uma maior reticulação, resultando em uma resina mais densa, com menor quantidade de poros, ou poros menores, dificultando a entrada da solução até a superfície metálica.
- AM x AF: as resinas não funcionalizadas produzidas com anidrido ftálico apresentaram melhor desempenho devido à presença de anéis aromáticos que aumentam

a hidrofobicidade da resina diminuindo a interação com a solução salina, dificultando a difusão de água através do filme.

– Funcionalização x Não Funcionalização: para resinas produzidas a partir de anidrido maleico, a funcionalização com trifenilfosfito melhora seu desempenho. O grupo fosfonato aumentou o número de grupos fenila apolares, que fazem ancoragem através de elétrons π deslocalizados, intensificando a adesão da resina ao substrato, além de diminuir o caráter hidrofílico. Entretanto, resinas produzidas com anidrido ftálico apresentaram melhor desempenho quando não funcionalizadas, provavelmente porque são mais hidrofóbicas e reticuladas, além da presença da fenila, cujos elétrons π auxiliam na aderência ao metal.

Os resultados indicaram que a melhor resina é, portanto, a Ep-OLETF16+AM, pois apresentou os maiores valores de R_T e menores valores de C_T . A resina Ep-OLE+AF também apresentou um ótimo desempenho devido a sua estabilidade, pois os valores de R_T e C_T permaneceram estáveis por até 20 dias de imersão.

As resinas poliuretanas produzidas com polióis fosforados apresentaram caráter hidrofílico permitindo a entrada de solução de NaCl através de poros levando a corrosão do substrato metálico. A resina produzida a partir de óleo de mamona, não modificada, foi eficiente na proteção do aço contra a corrosão, apresentando alto valor de resistência e baixo valor de capacitância. A maior reticulação foi suficiente para superar o caráter hidrofílico e conferir proteção ao metal.

Com base nestes resultados conclui-se que os poliepóxidos e polióis fosforados e não fosforados de fonte renovável apresentam grande potencial como revestimentos anticorrosivos tanto na preparação de resinas epóxi como nas resinas PU.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ASM International; *The Effects and Economic Impact of Corrosion*, disponível em www.asminternational.org/documents/10192/1849770/06691G_Chapter_1.pdf (acesso em 26/04/2018).
2. Engineering360 News Desk; *Annual Global Cost of Corrosion: \$2.5 Trillion*, disponível em insights.globalspec.com/article/2340/annual-global-cost-of-corrosion-2-5-trillion (acesso em 26/04/2018).

3. Portal Fator Brasil; *Brasil perde 4% do PIB com corrosão, diz estudo*, disponível em www.revistafatorbrasil.com.br/ver_noticia.php?not=334281 (acesso em 26/04/2018).
4. Pannoni, F.D.; *Princípios da Proteção de Estruturas Metálicas em Situação de Corrosão e Incêndio*, disponível em www.gerdau.com/br/pt/productservices/products/Document%20Gallery/manual-protecao-de-estruturas.pdf (acesso em 26/04/2018).
5. Sorensen, P.A.; Kiil S.; Dam-Johansen K.; Weinell C.E.; Anticorrosive coatings: a review. *J. Coat. Technol. Res.* **2009**, 6 (2), 135–176.
6. Vergés, G.R.; Estudo do Desempenho de Sistemas de Pintura para Materiais das Redes de Distribuição de Energia Elétrica Situadas em Regiões Litorâneas, UFPR, **2005**.
7. Gentil, V.; *Corrosão*; LTC: Rio de Janeiro, **1996**, p.1.
8. Qian, Y.; Li Y.; Jungwirth, S.; Seely, N.; Fang, Y.; Shi, X.; The Application of Anti-Corrosion Coating for Preserving the Value of Equipment Asset in Chloride-Laden Environments: A Review. *Int. J. Electrochem. Sci.* **2015**, 10, 10756 – 10780.
9. Gupta, P.; Bajpai, M.; Development of Siliconized Epoxy Resins and Their Application as Anticorrosive Coatings. *Adv. Chem. Eng. Sci.* **2011**, 1, 133 - 139.
10. Li, X.; Zhang, D.; Qian, H.; Wang, L.; Comparison of barrier properties for a superhydrophobic epoxy coating under different simulated corrosion environments. *Corros. Sci.* **2016**, 103, 230-241.
11. Nazeer, A. A.; Madkour, M.; Potential use of smart coatings for corrosion protection of metals and alloys: A review. *J. Mol. Liq.* **2018**, 253, 11-22.
12. Chattopadhyay, D.K.; Raju, K.V.S.N.; Structural engineering of polyurethane coatings for high performance applications. *Prog. Polym. Sci.* **2007**, 32, 352–418.
13. Harun, W. S. W.; Asri, R. I. M.; Alias, J.; Zulkifli, F. H.; Kadirgama, K.; Ghani, S. A. C.; Shariffuddin, J. H. M.; A comprehensive review of hydroxyapatite-based coatings adhesion on metallic biomaterials. *Ceram. Int.* **2018**, 44, 1250-1268.
14. Ahmad, S.; Ashraf, S. M.; Sharmin, E.; Zafar, F.; Hasnat, A.; Studies on Ambient cured Polyurethane Modified Epoxy Coatings Synthetized from a Sustainable Resource. *Prog. Crystal Growth Charac. Mater.* **2002**, 45, 83-88.
15. Coutinho, F. M. B.; Delpech, M. C.; Poliuretanos como Materiais de Revestimento de Superfície. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, **1999**, 41-48.
16. Sharmin, E.; Zafar, F.; In *Polyurethane*, Intech; **2012**, p. 3.

17. González-García, Y.; González, S.; Souto, R.M.; Electrochemical and structural properties of a polyurethane coating on steel substrates for corrosion protection. *Corros. Sci.* **2007**, *49*, 3514–3526.
18. Angel-López, D. Del; Domínguez-Crespo, M. A.; Torres-Huerta, A. M.; Flores-Vela, A.; Andraca-Adame, J.; Dorantes-Rosales, H.; Analysis of degradation process during the incorporation of ZrO₂:SiO₂ ceramic nanostructures into polyurethane coatings for the corrosion protection of carbon steel. *J Mater Sci* **2013**, *48*, 1067–1084.
19. Tatiya, P. D.; Hedao, R. K.; Mahulikar, P. P.; Gite, V. V.; Novel Polyurea Microcapsules Using Dendritic Functional Monomer: Synthesis, Characterization, and Its Use in Self-healing and Anticorrosive Polyurethane Coatings. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2013**, *52*, 1562–1570.
20. Curtis, J. M.; Kong, X.; Liu, G.; Qi, H.; Preparation and characterization of high-solid polyurethane coating systems based on vegetable oil derived polyols. *Prog Org Coat* **2013**, *76*, 1151–1160.
21. Chaudhari, A. B.; Tatiya, P. D.; Hedao, R. K.; Kulkarni, R. D.; Gite, V. V.; Polyurethane Prepared from Neem Oil Polyesteramides for Self-Healing Anticorrosive Coatings. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2013**, *52*, 10189–10197.
22. Chaudhari, A. B.; Anand, A.; Rajput, S. D.; Kulkarni, R. D.; Gite, V. V.; Synthesis, Characterization and Application of Azadirachta indica juss (Neem Oil) Fatty Amides (AIJFA) Based Polyurethanes Coatings: A Renewable Novel Approach. *Prog. Org. Coat.* **2013**, *76*, 1779 – 1785.
23. Pébère, N.; Millet, F.; Auvergne, R.; Caillol, S.; David, G.; Manseri, A.; Improvement of corrosion protection of steel by incorporation of a new phosphonated fatty acid in a phosphorus-containing polymer coating obtained by UV curing. *Prog Org Coat* **2014**, *77*, 285–291.
24. Truc, T. A.; Pébère, N.; Hang, T. T. X.; Hervaud, Y.; Boutevin, B.; Evaluation of corrosion performance of a UV-cured polyurethane coating in the presence of organic phosphorous compounds. *Prog Org Coat* **2004**, *49*, 130–136.
25. Fan-Long, J.; Li, X.; Soo-Jin, P.; Synthesis and application of epoxy resins: A review. *J. Ind. Eng. Chem.* **2015**, *29*, 1–11.
26. Costa, A. P. O.; Estudo do Comportamento Cinético e Mecânico-Dinâmico de Resinas Epóxi a Base de Óleo de Soja Epoxidado. UFRGS, **2001**.
27. Moura, J. H. L.; Revestimentos Poliméricos Aminados de Origem Vegetal Aplicados como Proteção Anticorrosiva. UFRGS, **2017**.

28. Cavalheiro, E. T. G.; Calixto, C. M. F.; Cervini, P.; Eletrodo compósito à base de grafite-araldite[®]: aplicações didáticas. *Quím. Nova.* **2008**, 31(8), 2194-2198.
29. Paluvai, N. R.; Mohanty, S.; Nayak, S. K.; Synthesis and Modifications of Epoxy Resins na Their Composites: A Review. *Polym. Plast. Technol. Eng.* **2014**, 53, 1723–1758.
30. *Fat* disponível em <https://en.wikipedia.org/wiki/Fat> (acesso em 10/05/2018).
31. Park, S.; Jin, F.; Lee, J.; Synthesis and Thermal Properties of Epoxidized Vegetable Oil. *Macromol. Rapid Commun.* **2004**, 25, 724-727.
32. Almeida, C.N. de; Propriedades Mecânicas e Térmicas do Sistema Epóxi DGEBA/Etilenodiamina Modificado com Nanopartículas de Silsesquioxano Substituídas com Grupos Ésteres, UEP Júlio de Mesquita Filho, **2005**.
33. Costa, A.P.O.; Gerbase, A.E.; Petzhold, C.L.; Investigação da Cinética de Cura por Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC) de Resinas Epóxi Preparadas a partir de Óleo de Soja Epoxidado com Diferentes Anidridos e Aminas Terciárias. *Polímeros*, **2011**, 21(2), 146-150.
34. Yeh, J.; Huang, H.; Chen, C.; Su, W.; Yu, Y.; Siloxane-modified epoxy resin-clay nanocomposite coatings with advanced anticorrosive properties prepared by a solution dispersion approach. *Surf. Coat. Technol.* **2006**, 200, 2753-2763.
35. Shi, X.; Nguyen, T.A.; Suo, Z.; Liu Y.; Avci, R. Effect of nanoparticles on the anticorrosion and mechanical properties of epoxy coating. *Surf. Coat. Tech.* **2009**, 204, 237 – 245.
36. El-Fattah, A.; El Saeed, A. M.; Azzam, A. M.; Abdul-Raheim, A. M.; Hefni, H. H. H.; Improvement of corrosion resistance, antimicrobial activity, mechanical and chemical properties of epoxy coating by loading chitosan as a natural renewable resource. *Prog. Org. Coat.* **2016**, 101, 288–296.
37. Ding, J.; Rahman, O.; Peng, W.; Dou, H.; Yu, H.; A novel hydroxyl epoxy phosphate monomer enhancing the anticorrosive performance of waterborne Graphene/Epoxy coatings. *Appl. Surf. Sci.* **2018**, 427, 981-991.
38. Jiao C.; Dong J.; Zhang C.; Zhuo J.; Chen X.; Synthesis and properties of a phosphate ester as curing agent in an epoxy resin system. *Iran Polym J.* **2014**, 23, 591 – 598.
39. Gupta, M.; Mishra, J.; Pitre, K.S.; Corrosion and Inhibition Effects of Mild Steel in Hydrochloric Acid Solutions Containing Organophosphonic Acid. *Int. J. Corr.* **2013**, 1 – 5. Article ID 582982.

40. Heinen, M.; Gerbase, A.E.; Petzhold, C.L.; Vegetable oil-based rigid polyurethanes and phosphorylated flame-retardants derived from epoxydized soybean oil. *Polym. Degrad. Stab.* **2014**, 108, 76–86.
41. Guo, Y.; Hardesty, J. H.; Mannari, V. M.; Massingill Jr, J. L.; Hydrolysis of Epoxidized Soybean Oil in the Presence of Phosphoric Acid. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **2007**, 84, 929.
42. Brasil M.C.; Estudo Comparativo de Sistemas de Epoxidação do Óleo de Soja; UFRGS; **2000**.
43. Nicolau A.; Polímeros obtidos a partir do Ácido Oleico: Obtenção e Caracterização Físico-Química no Estado Sólido e em Solução. UFRGS; **2009**.
44. Campanella A.; Fontanini C.; Baltanás M.A.; High yield epoxidation of fatty acid methyl esters with performic acid generated *in situ*. *Chem Eng J.* **2008**, 144, 466-475.
45. Sobhani S.; Vafae A.; Efficient one-pot synthesis of β -hydroxyphosphonates: regioselective nucleophilic ring opening reaction of epoxides with triethyl phosphite catalyzed by Al(OTf)₃. *Tetrahedron* **2009**, 65, 7691 – 7695.
46. Nele, M.; Fernandes, E.; Vicente, J.; Cruz, R.; Nunes, E.; Costa-Félix, R.; A methodology free of pyridine for measuring hydroxyl value in polymers and oils. *Polym Test.* **2014**, 33, 16-20.
47. Silverstein, R. M.; Webster, F. X.; Kiemle, D. J.; *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*; LTC, Rio de Janeiro, **2001**, p 116.
48. Kuo, P.; Chang, J.; Wang, T.; Flame-retarding materials-I. Syntheses and flame-retarding property of alkylphosphate-type polyols and corresponding polyurethanes. *J. Appl. Polym. Sci.* **1998**, 69, 1635-1643.
49. Ternan N.G.; Mc Grath J.W.; Mc Mullan G.; Quinn J.P.; Review: Organophosphonates: occurrence, synthesis and biodegradation by microorganisms. *World J Micr Biotech.* **1998**, 14(5), 635-647.
50. Kersting, D. F. Avaliação de Resinas Epóxi para fabricação de materiais compósitos pelo processo de pultrusão. UFRGS, **2004**.
51. Lara, N.; Barron, A. R.; *P-31 NMR Spectroscopy*. <https://cnx.org/contents/MGxFIYDn@2/P-31-NMR-Spectroscopy> (acesso em 30/05/2018).
52. *P NMR at the SMRL*. <http://smrl.stanford.edu/pnmr/> (acesso em 30/05/2018).

53. Boquillon, N.; Fringant, C.; Polymer networks derived from curing of epoxidised linseed oil: influence of different catalyst and anhydride hardeners. *Polym.* **2000**, *41*, 8603-8613.
54. Petrovic, Z. S.; Zhang, W.; Zlatanic, A.; Lava, C.C.; Ilavsky, M.; Effect of OH/NCO Molar Ratio on Properties of Soy-Based Polyurethane Networks. *J. Polym. Environ.* **2002**, *10*, 5–12.
55. Gerbase, A. E.; Petzhold, C. L.; Costa, A. P. O.; Dynamic Mechanical and Thermal Behavior of Epoxy Resins Based on Soybean oil. *JAOCs* **2002**, *79*, 797–802.
56. Martins, J. L. P.; Avaliação da Molhabilidade e Resistência ao Desgaste Abrasivo de Compósitos do tipo Epóxido/Quasicristais AlCuFe. UFRP, **2015**.
57. Wenten, I G.; Himma, N. F.; Prasetya, N.; Anisah, S.; Superhydrophobic membrane: progress in preparation and its separation properties. *Rev Chem Eng*, **2018**, 1-28.
58. Amirudin, A; Thiery, D.; Application of electrochemical impedance spectroscopy to study the degradation of polymer-coated metals. *Prog. Org. Coat.* **1995**, *26*(1), 1-28.
59. Walter, G. W.; Application of impedance measurements to study performance of painted metals in aggressive solutions, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1981**, *118*, 259-273.
60. Walter, G. W.; A review of impedance plot methods used for corrosion performance analysis of painted metals, *Corros. Sci.* **1986**, *26*, 681-703.
61. Melo, R.S.; Maia, F.T.M.; Avaliação do Uso de Circuitos Equivalentes na Análise por Impedância Eletroquímica de Revestimentos Anticorrosivos. *Rev. Eng.Fac. Sales.* **2015**, *2*, 2-9.
62. Parhizkar N., Shahrabi T., Ramezanzadeh, B.; A new approach of the corrosion protection properties and interfacial adhesion bonds between the epoxy coating and steel substrate through surface treatment by covalently modified amino functionalized graphene oxide film, *Corros. Sci.* **2017**, *123*, 55-75.
63. Pourhashem, S., Vaezi, M. R., Rashidi, A., Bagherzadeh, M. R.; Exploring corrosion protection of solvent based epoxy-graphene oxide nanocomposite coatings on mild steel, *Corros. Sci.* **2017**, *115*, 88-92.
64. Pour-Ali, S., Dehghanian, C., Kosar, A.; In situ synthesis of polyaniline-camphorsulfonate particles in na epoxy matrix for corrosion protection of mild steel in NaCl solution, *Corros. Sci.* **2014**, *85*, 201-214.

65. Liu, X., Shao, Y., Zhang, Y., Meng, G., Zhang, T., Wang, F.; Using high-temperature mechanochemistry treatment to modify iron oxide and improve the corrosion performance of epoxy coating – I. High-temperature ball milling treatment, *Corros. Sci.* **2015**, *90*, 451-462.
66. Liu, X., Shao, Y., Zhang, Y., Meng, G., Zhang, T., Wang, F.; Using high-temperature mechanochemistry treatment to modify iron oxide and improve the corrosion performance of epoxy coating – II. Effect of grinding temperature, *Corros. Sci.* **2015**, *90*, 463-471.
67. Zhang, D., Qian, H., Wang, L., Li, X., Comparison of barrier properties for a superhydrophobic epoxy coating under different simulated corrosion environments, *Corros. Sci.* **2016**, *103*, 230-241.
68. Ramezanzadeh, B., Niroumandrad, S., Ahmadi, A., Mahdavian, M.; Enhancement of barrier and corrosion protection performance of an epoxy coating through wet transfer of amino functionalized graphene oxide, *Corros. Sci.* **2016**, *103*, 283-304.
69. Rowlands, J. C., Chuter, D. J.; A.C. impedance measurements on marine paint systems. *Corros. Sci.* **1983**, *23*(4), 331-340.
70. Saker, S.; Aliouane, N.; Hammache, H.; Chafaa, S.; Bouet, G. Tetraphosphonic acid as eco-friendly corrosion inhibitor on carbon steel in 3 % NaCl aqueous solution. *Ionics* **2015**, *21*, 2079-2090.

ANEXOS

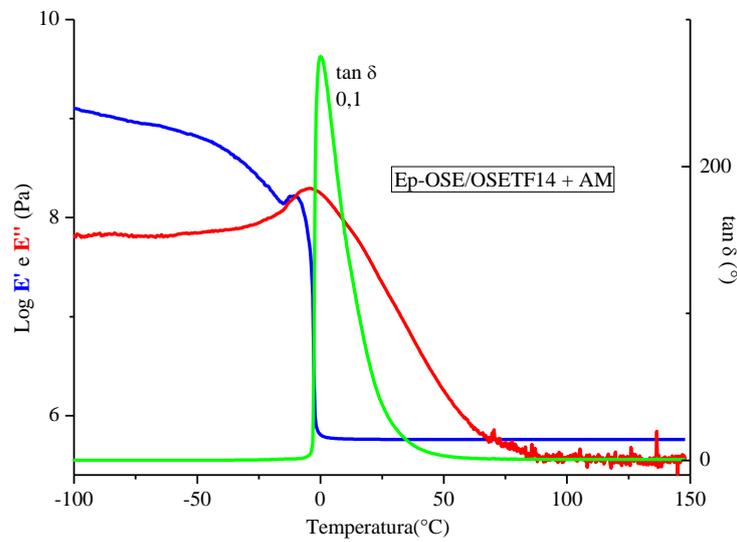


Figura A1. Curva de DMA para a resina epóxi Ep-OSE/OSETF14 + AM.

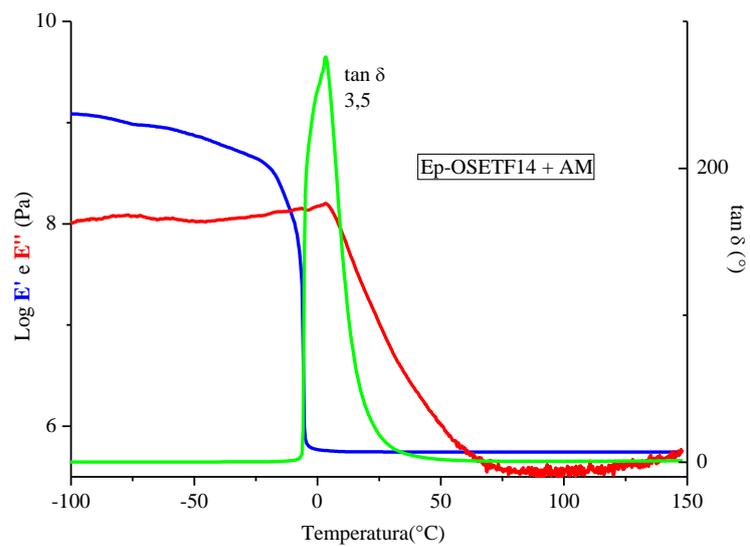


Figura A2. Curva de DMA para a resina epóxi Ep-OSETF14 + AM.

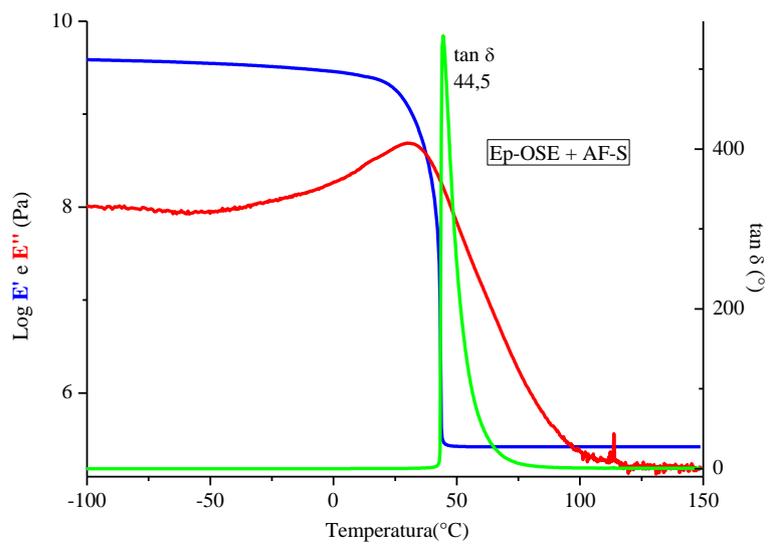


Figura A3. Curva de DMA para a resina epóxi Ep-OSE + AF-S.

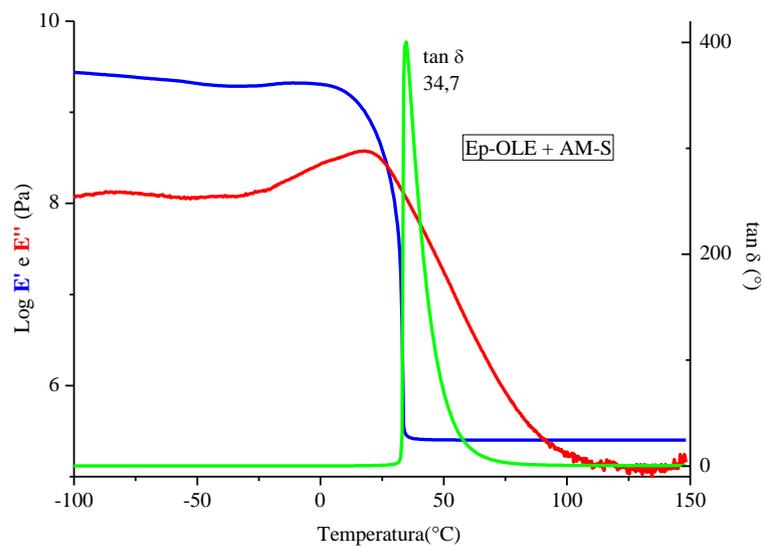


Figura A4. Curva de DMA para a resina epóxi Ep-OLE + AM-S.

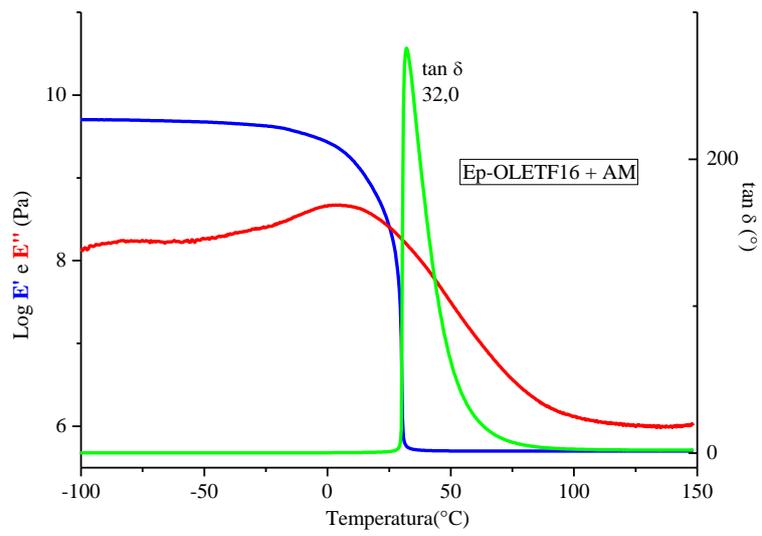


Figura A5. Curva de DMA para a resina epóxi Ep-OLETF16 + AM.

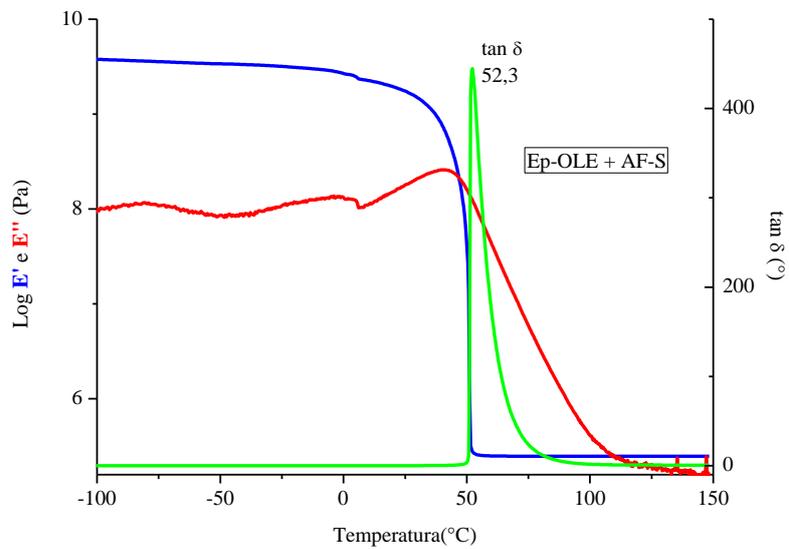


Figura A6. Curva de DMA para a resina epóxi Ep-OLE + AF-S.

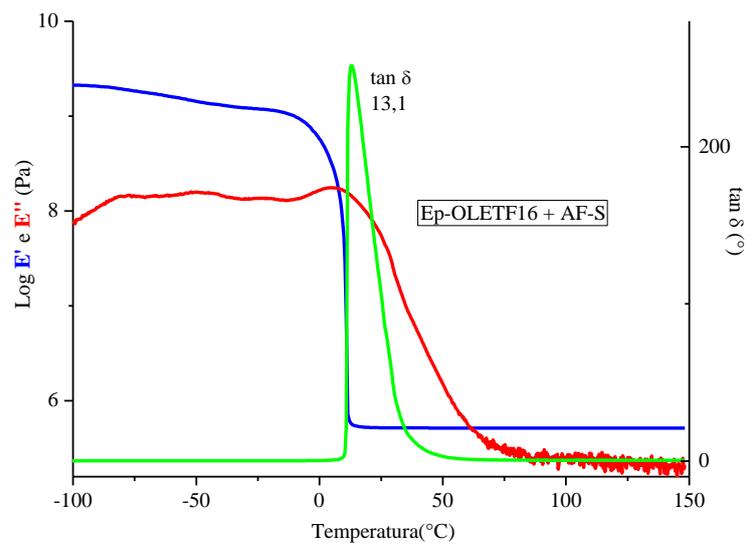


Figura A7. Curva de DMA para a resina epóxi Ep-OLETF16 + AF-S.