

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE QUÍMICA

JOÃO HENRIQUE LINGNER MOURA

**REVESTIMENTOS ANTICORROSIVOS À BASE  
DE POLIURETANAS FOSFATADAS DE  
ORIGEM VEGETAL**

Porto Alegre, 2013

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

INSTITUTO DE QUÍMICA

JOÃO HENRIQUE LINGNER MOURA

**REVESTIMENTOS ANTICORROSIVOS À BASE  
POLIURETANAS FOSFATADAS DE ORIGEM  
VEGETAL**

Trabalho de conclusão de curso apresentado  
junto à atividade de ensino “Projeto  
Tecnológico” do Curso de Química Industrial,  
como requisito parcial para a obtenção do grau  
de Químico Industrial.

Prof. Dr. Cesar Liberato Petzhold

Orientador

Prof. Dr. Emilse Maria Agostini Martini

Co-orientador

Porto Alegre, 2013

## **AGRADECIMENTOS**

Aos professores César e Emilse por toda a paciência, boa vontade e dedicação ao longo da orientação deste projeto.

Ao pessoal dos Laboratórios K215 e K119 pelo auxílio prestado durante os experimentos.

À minha família por todos os esforços empregados na minha formação, além da compreensão e motivação recebida: aos meus pais Valnete e João Domingos e aos meus avós - segundos pais - Odette (em memória) e Valdir.

*“Obstacles are those frightful things you see when you take your eyes off your goal.”*

Henry Ford

## RESUMO

As poliuretanas líquidas possuem um campo de aplicação bastante amplo e diversificado, sendo empregadas na fabricação de adesivos, selantes, impermeabilizantes, tintas, entre outros produtos. No presente estudo foi avaliado o potencial de utilização desse polímero, com e sem a presença de grupos fosfato quimicamente ligados à resina, como revestimento anticorrosivo aplicado ao aço 1020. Assim, a síntese das resinas poliuretânicas é conduzida empregando-se óleo de mamona e óleo de soja hidroxilado e fosfatado como polióis e o tolueno diisocianato (TDI), em uma reação catalisada por dibutillaurato de estanho. Os grupos fosfato presentes nas poliuretanas são inseridos pelo tratamento prévio do óleo de soja epoxidado com ácido fosfórico. Uma das variáveis analisadas nesse estudo foi a concentração de poliol fosforado utilizado na síntese alternando-se entre 100%, 50% e 0% em relação ao óleo de mamona. Avaliou-se ainda o efeito da variação da relação estequiométrica entre os grupos hidroxila (OH) e isocianato (NCO) das poliuretanas, foram utilizadas 3 razões molares [OH]/[NCO]: 2,0; 1,5 e 1,0. As resinas preparadas foram aplicadas sobre os corpos de prova de aço 1020 que, a seguir, foram mantidas em ambiente livre de umidade durante 48hs para que se completasse a reação. Posteriormente, as placas foram submetidas a testes de corrosão, sendo submergidas em solução de NaCl na concentração de 3,5 % em massa, simulando as condições da água do mar. Com o sistema montado foram realizadas, então, medidas de impedância eletroquímica por meio das quais foi avaliada a resistência e capacitância do filme ao longo do período de imersão. Menores valores de capacitância, maiores valores de resistência do filme e potenciais de corrosão menos negativos foram obtidos para resinas fosforadas com uma relação [OH]/[NCO] = 1,0; evidenciando uma maior eficiência da proteção conferida por estas.

**Palavras-Chaves:** poliuretana, óleo de soja hidroxilado fosforado, revestimento anticorrosivo.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 Estrutura de um poliálcool poliéster .....	11
Figura 2. Estrutura de um poliálcool poliéster.....	11
Figura3. Estrutura química do triglicérido do ácido ricinoléico.....	12
Figura4. Estrutura do poliálcool derivado do óleo de soja.....	12
Figura 5. Isocianatos comerciais mais comuns.....	13
Figura 6. Reações envolvidas na formação de poliuretanas.....	14
Figura 7. Mecanismos de catálise envolvidos na síntese de poliuretanas.....	15
Figura 8. Placas de aço 1020 polidas.....	28
Figura 9. Possíveis estruturas do Óleo de Soja Hidroxilado e Fosforado.....	29
Figura 10. Onda senoidal do potencial de excitação e onda senoidal de corrente resposta.....	34
Figura 11. Onda senoidal do potencial de excitação e onda senoidal de corrente resposta.....	35
Figura 12.Circuito equivalente associado à interface metal/filme poroso/solução.....	36
Figura 13. Diagramas de Nyquist dos corpos de prova recobertos com PU's de razão [OH]/[NCO] = 2,0 e teores de poliolfosfato de 100%, 50% e 0% após o 1º dia de imersão (13a) 7º dia de imersão (13b) .....	39
e 21º dia (13c) de imersão .....	40
Figuras 14. Diagramas de Nyquist dos corpos de prova recobertos com PU's de razão [OH]/[NCO] = 2,0; 1,5 e 1,0, com teor de poliolfosfato de 50% após o 1º dia de imersão (14a), Ampliação da região de alta frequência 14 (a)', 7º dia de imersão (14b).....	42
e 21º dia de imersão (14c).....	43
Figuras 15. Diagramas de Nyquist dos corpos de prova recobertos com PU's de razão [OH]/[NCO] = 2,0 e teores de poliolfosfato de 50% e 0% após o 1º(15a) e o 21º(15b) dia de imersão.....	45
Figuras 16. Diagramas de Nyquist dos corpos de prova recobertos com PU's de razão [OH]/[ NCO] = 1,5 e teores de poliolfosfato de 50% e 0% após o 1º (16a) e o 21º(16b) dia de imersão.....	46
Figuras 17. Diagramas de Nyquist dos corpos de prova recobertos com PU's de razão [OH]/[ NCO] = 1,0 e teores de poliolfosfato de 50% e 0% após o 1º (17a) e o 21º (17b) dia de imersão.....	46
Figuras 18. Diagramas de Nyquist dos corpos de prova recobertos com PU's de razão [OH]/[ NCO] = 2,0; 1,5 e 1,0 , com teores de poliolfosfato de 50% e 0% após o 1º dia de imersão(18a), Ampliação da região de alta frequência 18 (a)' e após o 21º dia de imersão (18b) com ampliação da região de alta frequência 18 (b)' .....	47
Figura 19. Variação da capacitância do sistema aço 1020 + filme + solução com o tempo de imersão em NaCl 3,5%, para filmes de PU de diferentes composições.....	49
Figura 20. Variação da resistência do filme com o tempo de imersão em NaCl 3,5%, para filmes de PU de diferentes composições.....	50

## LISTA DE TABELAS

Tabela I. Composição das PU's com razão $[OH] / [NCO] = 2,0$ .....	31
Tabela II. Composição das PU's com razão $[OH] / [NCO] = 1,5$ .....	32
Tabela III. Composição das PU's com razão $[OH] / [NCO] = 1,0$ .....	32
Tabela IV. Variação do Potencial de Corrosão com o tempo de imersão em NaCl 3,5%, para filmes de PU de diferentes composições.....	51
Tabela V. Custo para preparar 1 kg de óleo de soja hidroxilado e fosforado (OSH-F).....	52
Tabela VI. Custo para preparar 1kg de resina poliuretânica fosforada.....	52

## Sumário

<b>1.</b>	<b>Apresentação.....</b>	<b>9</b>
<b>2.</b>	<b>Estado da Arte.....</b>	<b>10</b>
2.1.	Polióis.....	10
2.2.	Isocianatos.....	13
2.3.	Poliuretanas.....	14
2.3.1.	Revestimentos Poliuretânicos.....	15
2.3.2.	Revestimentos Poliuretânicos Com Aplicação Anti-corrosiva.....	17
2.4.	Corrosão Metálica.....	19
2.4.1	Conceitos Básicos.....	19
2.4.2.	Mecanismos de Corrosão.....	19
2.4.3.	Tipos de Corrosão.....	21
2.4.4.	Taxa de Corrosão.....	21
2.4.5.	Métodos Preventivos à Corrosão.....	22
<b>3.</b>	<b>Situação Atual.....</b>	<b>23</b>
<b>4.</b>	<b>Objetivos.....</b>	<b>25</b>
<b>5.</b>	<b>Proposta Tecnológica.....</b>	<b>26</b>
<b>6.</b>	<b>Metodologia.....</b>	<b>28</b>
6.1.	Placas de Aço.....	28
6.2.	Síntese do Óleo de Soja Hidroxilado e Fosforado (OSH-F).....	28
6.2.1.	Caracterização do Poliálcool Fosforado.....	29
6.3.	Preparação das Resinas Poliuretânicas.....	30



6.4.	Testes de Corrosão.....	33
6.5.	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica na Análise da Proteção à Corrosão de Metais Pintados.....	33
<b>7.</b>	<b>Resultados e Discussão.....</b>	<b>37</b>
7.1.	Filme de PU com Razão [OH]/[ NCO] = 2,0 e 0%, 50% e 100% de PO <sub>4</sub> <sup>3</sup> .....	37
7.2.	Influência da Razão [OH]/[ NCO] .....	40
7.3.	Influência do Fosfato na Estrutura da Poliuretana.....	43
7.4.	Variação da Capacitância, da Resistência e do Potencial de Corrosão com o Tempo de Imersão.....	48
<b>8.</b>	<b>Custos.....</b>	<b>52</b>
<b>9.</b>	<b>Conclusão Crítica.....</b>	<b>54</b>
<b>10.</b>	<b>Referências .....</b>	<b>56</b>

## 1. Apresentação <sup>1 e 2</sup>

Os poliuretanos (PU's) são polímeros formados a partir de unidades repetidas de carbamatos e foram sintetizados pela primeira vez em 1937 nos laboratórios da Bayer em Leverkusen, Alemanha, pelo químico industrial e professor Otto Bayer. A química das uretanas já era conhecida desde o século XIX quando Wurtz e Hoffman, mais precisamente em 1849, divulgaram estudos descrevendo reações entre um isocianato e um composto hidroxílico. No entanto, tais experimentos ficaram restritos ao ambiente acadêmico até a década de 1930. Os experimentos de Otto Bayer e seus colaboradores, impulsionados pela invenção do Nylon dois anos antes, tinham por objetivo a produção de novas fibras sintéticas, contudo seus primeiros trabalhos resultaram em uma espuma rígida e porosa. O produto acabou registrado sob a patente imperial alemã número 728.981 (Szychers, 2012, p.6), embora não tenha atraído grande atenção dos supervisores de Bayer à época.

O avanço da segunda guerra mundial trouxe uma decorrente escassez de produtos derivados da borracha, o que acabou fomentando a utilização de poliuretana na fabricação de materiais como fibras, cerdas, adesivos, revestimentos, elastômeros e espumas. Durante a década de 50 foi notável o desenvolvimento da produção de espumas flexíveis a base de poliuretana, processo que alcançou importantes melhorias nesse período. Uma delas trata-se da substituição do polióis poliésteres pelos polióis poliéteres, o que proporcionou uma melhor processabilidade, redução de custos e melhores propriedades das espumas fabricadas. Conforme Woods (1990), outro avanço significativo ocorreu devido à descoberta do processo conhecido como “One Shot” que permite a produção do polímero em uma única etapa, pois dispensa a utilização de pré-polímeros formados na reação prévia de isocianato e polioliol, sendo um método de espumação bastante utilizado até os dias atuais.

Nos anos subsequentes, a poliuretana foi se consolidando como um material de alta versatilidade, tendo em vista a grande variedade de reagentes disponíveis para sua síntese, o que permite uma fácil manipulação de suas propriedades conforme os monômeros empregados, catalisadores ou mesmo pela utilização de aditivos de acordo com a dureza, densidade, resistência à combustão entre outras propriedades desejadas. Seguindo as tendências atuais, a cadeia produtiva do poliuretano também vem buscando soluções que reduzam seus impactos ambientais. Além da evolução dos processos de reciclagem, vale destacar o crescente interesse na síntese de poliuretanas derivadas de polióis de origem vegetal, como o óleo de mamona, caracterizadas por sua biodegradabilidade.

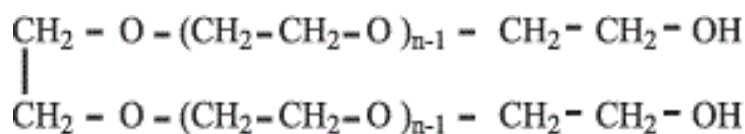
Atualmente, esse polímero encontra-se difundido nos mais diversos setores: as espumas rígidas são comuns em isolamentos térmicos e acústicos; espumas flexíveis são bastante usadas em colchões, estofamentos automotivos e embalagens; as poliuretanas elastoméricas podem ser encontradas em amortecedores, revestimentos antiderrapantes e resistentes à abrasão; as tintas são empregadas para conferir brilho, resistência química, boa aderência e resistência à radiação UV. Nesse âmbito, o presente estudo apresenta a alternativa de utilização de uma resina poliuretânica de base vegetal como revestimento preventivo à corrosão.

## **2. Estado da Arte**

### **2.1. Polióis**

Os alcoóis polihídricos, também designados por polióis, são os reagentes mais importantes frente aos isocianatos na síntese de poliuretanas. Características do polioli escolhido como massa molar, funcionalidade e estrutura da cadeia influenciam decisivamente nas propriedades da poliuretana. Sabe-se, por exemplo, que polióis de longas cadeias (1000-6000 g/mol) e com baixa funcionalidade de hidroxilas (1,8 – 3 grupos OH/molécula) originam poliuretanas elastoméricas, enquanto produtos mais rígidos e altamente reticulados são obtidos a partir de polióis com cadeias mais curtas e maior número de hidroxilas (3-12 grupos OH/molécula), conforme Vilar (2002). Dentre os principais tipos de polióis destacam-se os polióis poliéteres, polióis poliésteres e os de origem vegetal.

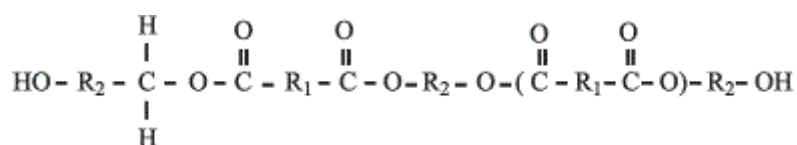
Os polióis poliéteres, ou polipropilenoglicóis (PPG's), são os mais consumidos na produção de poliuretanas. Sua obtenção é resultante da polimerização aniônica do óxido de propileno ou da copolimerização de óxidos de propileno e etileno, conforme Westhues (2007, p.49) . A Figura 1 mostra a representação da estrutura básica de um polioli poliéter.

**Figura 1 – Estrutura de um poliálcool poliéter**

Fonte: Vilar, 2002.

Conforme o processo de produção e reagentes utilizados, as propriedades importantes desses polióis, como funcionalidade média, teor de hidroxilas e viscosidade, variam consideravelmente. Como já mencionado, as diferentes características dos polióis determinam as aplicações das poliuretanas derivadas. Assim, por exemplo, os produzidos à base de propileno glicol e óxido de propileno são utilizados na fabricação de revestimentos, selantes e elastômeros; já os fabricados com glicerina e óxido de propileno são comuns em espumas flexíveis.

Os polióis poliésteres, representados na Figura 2, são produzidos principalmente por reações de policondensação de um diácido com excesso de um diol (Wouden; Stijntjes, 1994). Dentre os seus representantes mais comuns encontram-se compostos de estruturas alifáticas lineares, ligeiramente ramificadas ou aromáticas de baixa massa molecular. Suas características como alta viscosidade, imiscibilidade com a água e rápida polimerização representam algumas vantagens sobre os polióis poliéteres como maior resistência frente a óleos, à abrasão e à tensão, no entanto apresentam uma maior sensibilidade à hidrólise, (Ionescu, 2005, p.19).

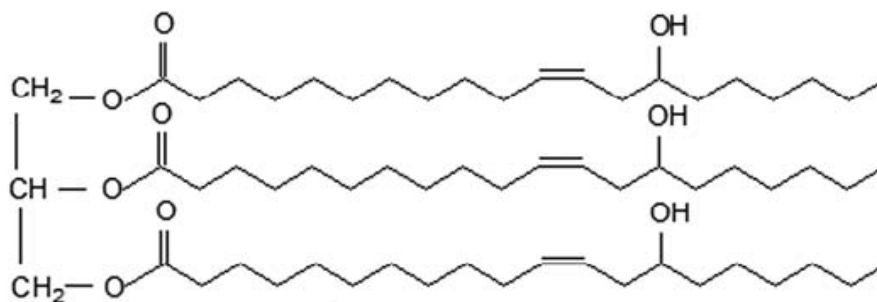
**Figura 2 – Estrutura de um poliálcool poliéster**

Fonte: Vilar, 2002.

Os polióis de origem vegetal têm se mostrado um interessante substituto dos tradicionais polióis petroquímicos, representando uma alternativa de matéria-prima de fonte renovável, de interessantes propriedades estruturais e com a possibilidade da obtenção de polímeros biodegradáveis. O óleo de mamona é um dos mais promissores representantes desse grupo. Comum em zonas tropicais e subtropicais, como o Brasil, é extraído da semente de uma planta chamada “*Ricinus Communis*,” podendo ser utilizado na sua forma natural.

Esse óleo apresenta em suas cadeias cerca de 90% do triglicerídeo do ácido ricinoleico que, por sua vez, contém uma hidroxila em sua estrutura (Figura 3), podendo reagir com isocianato para formar poliuretanas.

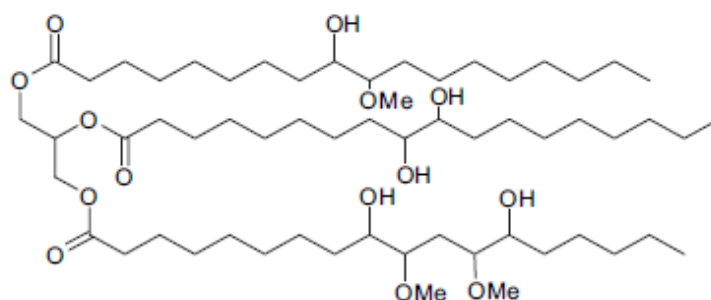
**Figura 3 – Estrutura química do triglicerídeo do ácido ricinoleico.**



Fonte: Veronese et al. , 2011.

Os óleos vegetais poliinsaturados, como óleo de soja, girassol e linhaça, também podem ser usados com essa finalidade. Para isso devem ser convertidos em polióis por meio de reações envolvendo suas ligações duplas. O óleo de soja ilustra bem essa situação, podendo gerar polióis através de processos envolvendo inicialmente a epoxidação de suas insaturações. A partir dessa transformação, hidroxilas podem ser obtidas pela abertura dos anéis epóxido decorrente de reações com ácidos orgânicos ou inorgânicos, hidrólise, alcoólise, hidrogenólise, entre outras (Guo et al., 2002). Além da rota envolvendo o óleo de soja epoxidado, representada na Figura 4, a obtenção de polióis pode ocorrer através da hidroformilação das ligações duplas do óleo de soja, catalisada por compostos de ródio ou cobalto; seguida pela hidrogenação dos aldeídos formados conforme descrito por Guo, Zhang e Petrovic (2006).

**Figura 4 - Estrutura do poliol derivado do óleo de soja.**



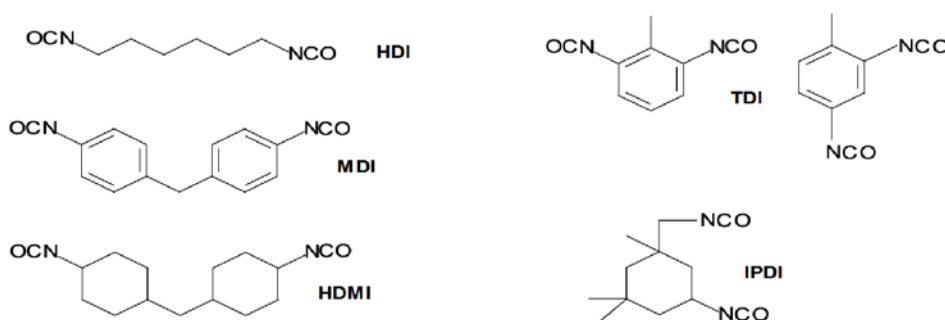
Fonte: Ni et al., 2009.

## 2.2. Isocianatos

Os isocianatos, através do grupo funcional NCO, dão origem a poliuretanas reagindo com polióis, água, extensores de cadeia, formadores de ligações cruzadas, etc. Os isocianatos comerciais possuem ao menos dois grupos funcionais e podem ser divididos entre aromáticos e alifáticos. As reações de isocianatos que dão origem a poliuretanas envolvem, principalmente, ataque de centros nucleofílicos contendo um hidrogênio ativo ao carbono do grupo NCO, que é adicionado ao nitrogênio, formando a ligação carbamato. Assim sendo, a reatividade do grupamento NCO é aumentada na presença de ligantes aceptores de elétrons, o que explica o fato de os isocianatos aromáticos mostrarem-se mais ativos do que os alifáticos. Além das reações com polióis, isocianatos podem também gerar produtos em contato com a água (biuretos), com alcoóis sob reações catalisadas (alofanatos) ou mesmo por dimerização ou trimerização catalítica entre diisocianatos (isocianuratos, uretodionas).

Os isocianatos alifáticos são principalmente destinados a aplicações onde a manutenção da cor é uma propriedade importante, por exemplo, em certos revestimentos para madeira, pois são mais resistentes à descoloração oxidativa e à radiação ultravioleta (Javni, I.; Zhang, W.; Petrovic, Z. S., 2003). Os isocianatos alifáticos comerciais mais comuns são hexametileno diisocianato (HDI), o isoforona diisocianato (IPDI), o dicitclohexilmetano diisocianato (HMDI), e o meta-tetrametilxileno diisocianato (TMXDI). Já os aromáticos como o tolueno diisocianato (TDI) e o difenilmetano diisocianato (MDI) se caracterizam por sua alta reatividade, sendo importantes para a fabricação de elastômeros, espumas, couro artificial, adesivos, etc. (Wilmington, 2002). A Figura 5 apresenta alguns dos isocianatos mais comuns.

**Figura 5 - Isocianatos comerciais mais comuns.**

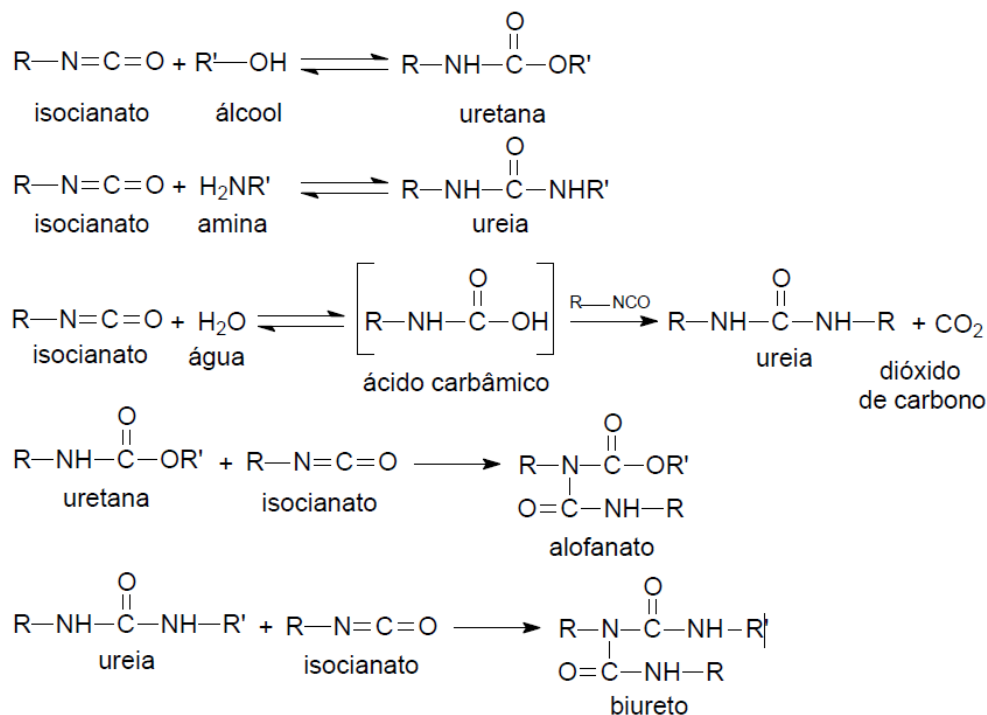


Fonte: Tea (2011, p.4).

### 2.3. Poliuretanas

A reação de poliadição responsável pela formação das poliuretanas (isocianato + álcool) ocorre simultaneamente a uma série de reações secundárias (ilustradas na Figura 6). Os isocianatos reagem rápida e espontaneamente com aminas primárias e secundárias formando poliuréias. Paralelamente, ocorre a reação de isocianatos com a água formando ácido carbâmico, que por ser pouco estável se decompõe em gás carbônico e a amina correspondente. Os produtos dessa reação, por sua vez, também desencadeiam outros processos, o dióxido de carbono atua como agente expensor e a amina obtida reage com o isocianato, formando ureias. Os próprios grupos uretano e ureia também são reativos em contato com isocianatos, devido a seus centros nucleofílicos hidrogenados, dando origem a alofanatos e biuretos, compostos importantes por inserirem reticulações na estrutura das poliuretanas, melhorando as propriedades mecânicas do polímero. Dentre as reações citadas, a reatividade dos isocianatos é, em geral, maior frente às aminas, seguidas respectivamente por alcoóis e água (cujas taxas reacionais são aproximadas), ureia e, por fim, uretanas.

**Figura 6 - Reações envolvidas na formação de poliuretanas.**

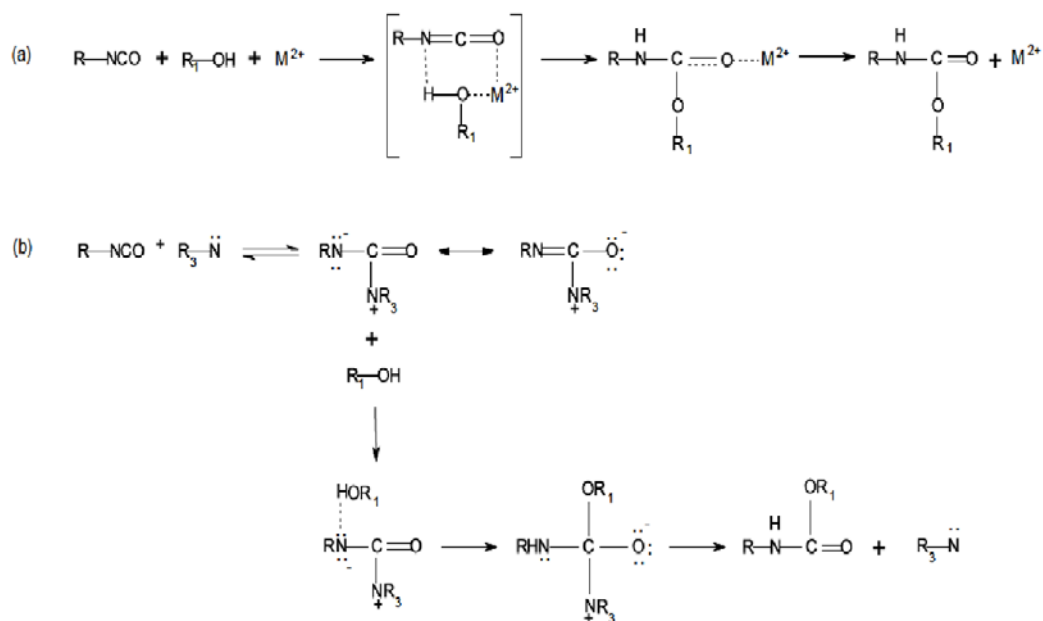


Fonte: Monteavaro (2005, p. 9).

Além dos reagentes apresentados, a taxa das reações envolvidas na síntese das PU's é definida em função do nível de umidade, temperatura e natureza dos catalisadores (quando

utilizados). Essa polimerização, comumente, é catalisada por aminas terciárias, alifáticas ou aromáticas, e compostos organometálicos. As aminas terciárias, como a trietilamina, formam complexos com os isocianatos, que assim podem reagir mais prontamente com as hidroxilas. Já os compostos organometálicos, entre eles o octoato de estanho (SnOct) e o dibutil dilaurato de estanho (DBTL), apresentam a possibilidade de complexar tanto isocianatos como os reagentes hidroxilados (Dzierża, 1978). Os catalisadores além de proporcionarem uma maior taxa de reação também permitem um direcionamento das reações de acordo com perfil do produto desejado. Catalisadores mais básicos favorecem formação das ligações cruzadas de alofanatos e biuretos (inexistentes em reações não catalisadas); o uso de aminas é mais propício à reação de expansão entre isocianato e água, etc. Diversas características das poliuretanas são determinadas a partir da escolha dos catalisadores que podem, inclusive, serem utilizados em combinação para um melhor rendimento. Na Figura 7 são apresentados os mecanismos de catálise envolvidos na síntese de PU's.

**Figura 7- Mecanismos de catálise envolvidos na síntese de poliuretanas.**



Fonte: Cooper e Tobolsky (1966, p.11)

### 2.3.1. Revestimentos Poliuretânicos

As poliuretanas possuem um campo de aplicação bastante amplo no setor de revestimentos e adesivos, atuando satisfatoriamente no intuito de preservar ou melhorar a aparência de diversos materiais como aço, concreto, plásticos, metais, papel, couro e madeira (Dutta et al., 2009). Os revestimentos poliuretânicos são notabilizados por apresentar a



possibilidade de cura à temperatura ambiente, além de destacada resistência à abrasão, flexibilidade, adesão e, no caso das sintetizadas a partir de isocianatos alifáticos, resistência à radiação UV (Fiori, 1997). Podem ser encontrados em automóveis garantindo o brilho da superfície externa, retenção de cor, resistência à corrosão e ranhuras. Na construção civil, PU's são empregadas na forma de spray em pisos, treliças de aço e suportes de concreto, entre outras finalidades visando à prevenção de perdas materiais e custos com reparos.

De acordo com a norma ASTM D16 (1990), os revestimentos poliuretânicos são definidos como compostos contendo um mínimo de 10% em peso (base não volátil) de monômeros de poliisocianato reagido de forma a render polímeros contendo qualquer razão, proporção ou combinação de ligações uretânicas, isocianato livre ou monômero de isocianato. A norma estabelece ainda a divisão desses revestimentos em seis tipos, classificados conforme os mecanismos de cura adotados, o uso de catalisador, grupos funcionais presentes nas PU's, massa molecular do polímero, características térmicas, entre outros fatores.

Thakur e Karak (2013) realizaram a síntese de poliuretanas hiper-ramificadas a partir do óleo de mamona e de seu monoglicerídeo a fim de avaliar suas propriedades físicas através de diferentes técnicas analíticas e espectroscopias. A preparação das poliuretanas envolvia uma etapa de pré-polymerização utilizando poli( $\epsilon$ -caprolactona)diol e TDI em uma razão molar  $[OH]/[CN] = 1.1$  para obtenção de um pré-polímero com um grupo hidroxila terminal. Após essa etapa foi adicionado o óleo de rícino ou seu monoglicerídeo misturados ao isocianato na proporção indicada. Os resultados apresentados reportam boa estabilidade térmica, solubilidade em solventes polares apróticos e resistência química a álcalis.

Com o objetivo de avaliar a aplicabilidade de poliuretanas como revestimento na construção civil, Almeida et al. (2006) testaram a estabilidade de PU'S originadas do óleo de mamona frente a intempéries. Para tal, foi criada em laboratório uma câmara de intemperismo artificial constituída por lâmpadas de radiação ultravioleta, sistema de aspersão de água, controle de temperatura e umidade, de forma a simular artificialmente o ambiente natural. Os testes foram conduzidos seguindo a norma ASTM D638M (1996). Após 218 dias de estudo e um total de 2616 horas de exposição à radiação, alguns dos resultados obtidos foram: valores de resistência à tração crescentes após 756 horas; a tensão de ruptura aumentou de 22 MPa para 25,3 MPa no final do teste; o alongamento a ruptura passou de 29% para 17% ao término do experimento. Segundo os autores, as mudanças ocasionadas pelo intemperismo artificial

nas propriedades do revestimento polimérico podem ser consideradas não significativas para o tempo de exposição estudado.

As propriedades dos revestimentos poliuretânicos e, conseqüentemente suas aplicações, podem ser ainda reforçadas ou expandidas pela incorporação de uma série de aditivos à estrutura do material conforme sua destinação. Entre esses complementos pode-se citar: sílica, nanocargas, compostos halogenados, organofosforados, entre outros (Chattopadhyay; Raju, 2007).

Compostos fosforados, bem como os nitrogenados e halogenados, são comuns em revestimentos com ação retardante de chama. Os organofosforados vêm progressivamente ganhando espaço nesse contexto por apresentar baixa toxicidade em comparação com os compostos halogenados (Kurylad.; Papa, 1980) e por promover uma maior adesão de coberturas (Weil; 1990). Essa funcionalidade é geralmente inserida em PU's utilizando-se polióis fosforados na formulação.

Alguns estudos descrevem a síntese de filmes poliuretânicos a partir de compostos como fosfonato dióis (Spirckel et al., 2002), poliésteres e pré-polímeros de poliésteres trifosforados (Park, H.S. et al. 2005). No trabalho realizado por Heinen et al. (2012), a síntese de polióis fosforados foi efetuada através da reação de óleo de mamona, glicerina ou o óleo de soja epoxidado com pentóxido de fósforo ou ácido fosfórico, para posterior obtenção de uma espuma rígida de poliuretana fosforada.

### **2.3.2 Revestimentos Poliuretânicos Com Aplicação Anti-Corrosiva**

Uma série de sistemas poliméricos como poliamidas, resinas epóxi, copolímeros acrílicos e poliuretanas são empregados com a finalidade de conter a corrosão de superfícies metálicas. Dentre estes, os revestimentos poliuretânicos tem se destacado por suas propriedades preservativas, eficiência de aplicação e adequação a reparos (Ivanov, E. S.; Ivanova, A. E. 2012).

Selvaraj et al. (2008) avaliaram o desempenho de dois tipos de poliuretanas como revestimentos anticorrosivo em vergalhões de aço usados em estruturas de concreto. As poliuretanas em estudo foram obtidas pela combinação de poliisocianatos com poliálcool acrílico ou poliálcool poliéster e os revestimentos continham ainda pigmentos como dióxido de zinco,

dióxido de titânio e aditivos como cinzas e cimento Portland. Para os testes de propriedades mecânicas as placas de aço foram suspensas e expostas a um solução de NaCl em forma de spray durante 1000 horas sendo, posteriormente, lavadas e realizadas medidas de força de adesão, flexibilidade e resistência a impacto. Também foram feitas análises de impedância eletroquímica, utilizando um sistema com solução aquosa de NaCl a 3%, durante 30 dias. Os revestimentos com melhores resultados foram submetidos ainda a um teste de campo em um ambiente costeiro. Pelos testes foi concluído que os melhores desempenhos foram apresentados pelos filmes de PU a base de poliálcool poliéster e isocianato aromático. A incorporação de cinzas ajudou a reduzir a porosidade dos revestimentos e favorecer a proteção. Entretanto a presença de dióxido de titânio foi prejudicial, durante os testes de campo, por atuar como fotocatalisador em processos degradativos da cobertura.

Em estudo de González-García et al.(2007) foi estimada a degradação de revestimentos poliuretânicos aplicados a placas de aço carbono e aço galvanizado através da imersão dos corpos de prova em solução aquosa de  $0.5 \text{ mol.L}^{-1}$  de NaCl e realizadas medidas de impedância eletroquímica, testes de adesão “pull-off” e determinações de microdureza (microhardnes) . O revestimento investigado se tratava da poliuretana alifática comercial Sigmadur Gloss, fornecido pela Sigma Coatings (Amsterdam, Holanda). As análises de impedância foram efetuadas com base em diagramas de Bode e Nyquist, por um período total de 327 dias. De acordo com os resultados apresentados, somente após 250 dias se observou um declínio mais acentuado das propriedades do filme em virtude de falhas estruturais, sendo que a proteção oferecida se mostrou mais eficiente ao aço carbono do que ao aço galvanizado. Os testes de adesão também apontaram melhores resultados tendo o aço carbono como substrato. Os valores de micro dureza foram superiores para o filme aplicado sobre o aço galvanizado. Observou-se ainda que a exposição do metal coberto ao eletrólito provocou um aumento desses valores.

## 2.4. Corrosão Metálica (Gentil, 1996)

### 2.4.1. Conceitos Básicos

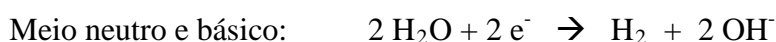
De maneira abrangente, a corrosão pode ser caracterizada como a degradação de um material devido à ação química ou eletroquímica do seu meio em conjugação ou não com esforços mecânicos. Embora esse processo se aplique principalmente a metais, alguns autores também levam em conta a corrosão de outros materiais como madeira, polímeros e concreto. A corrosão metálica, em geral, é decorrente de reações de superfície e sua evolução é dependente das propriedades dos óxidos formados que podem atuar como barreira entre o metal e o meio corrosivo. Mesmo os metais considerados mais nobres, como ouro e platina, podem se tornar suscetíveis a corrosão dependendo da agressividade do meio.

### 2.4.2. Mecanismos de Corrosão

Nas reações que envolvem o processo corrosivo, o metal atua como ânodo se oxidando e liberando elétrons, como mostrado a seguir para um metal genérico:



O meio em que está o metal desempenhará a função de cátodo, consumindo os elétrons gerados na oxidação metálica. No caso da água, a redução pode ocorrer em meio neutro, ácido ou básico, das seguintes formas:



A natureza do metal, características do meio e as condições operacionais são variáveis decisivas para a corrosão. Além da água e do oxigênio, alguns ambientes apresentam outros agentes potencialmente corrosivos. Em ambientes industriais a presença de dióxido de enxofre na atmosfera (proveniente da queima de gasolina, carvão ou gases residuais) é uma causa comum da corrosão de metais. Em regiões marítimas a presença de névoas salinas contendo os cloretos de magnésio e de sódio geram condições bastante propícias à corrosão. O cloreto é um agente bastante

agressivo que pode atacar metais como o ferro produzindo, nesse caso, cloreto de ferro (III) solúvel que, com a hidrólise do cátion  $\text{Fe}^{3+}$ , forma um produto insolúvel ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), íon  $\text{Cl}^-$  e meio ácido:



podendo-se encontrar, no produto de corrosão, cloreto básico de ferro,  $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{Cl}$ , insolúvel.



Os produtos obtidos pela corrosão variam de acordo com condições específicas. Assim, por exemplo, a corrosão do ferro leva à formação de uma camada preta na parte em contato direto com o metal, correspondente à magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), e outra de coloração castanho-avermelhada ou alaranjada típica do  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  nas partes superiores expostas a mais oxigênio. A composição dessas camadas de óxidos formadas, também conhecidos como ferrugem, é dependente da composição do material metálico, que pode conter elementos associados (como fósforo, silício, carbono) se esses participarem do processo, oferecendo ou não algum tipo de proteção.

A atuação do oxigênio na corrosão eletroquímica nem sempre se dá no sentido de estimular o processo. Em alguns casos ele pode interagir com a superfície do metal formando um filme de óxido aderente chamado de camada passiva. É um fenômeno observado em metais como titânio, alumínio e cromo, que os torna menos ativos do que esperado, ou seja estão passivados, pois a formação da camada dificulta o contato do meio agressivo com o metal, retardando a corrosão. Os filmes formados apresentam também a capacidade de rápida regeneração, caso o oxigênio seja prontamente disponível na superfície.

A passivação também pode ser alcançada pelo uso de outras substâncias como ácido nítrico concentrado e dicromato de potássio (aplicados ao ferro). A proteção oferecida pode ser limitada por alguns fatores como a presença de substâncias redutoras ou aumento de temperatura.

### 2.4.3. Tipos de Corrosão

A perda de massa do metal corroído e a maneira como ela ocorre pode se manifestar de diferentes modos. As formas de corrosão são classificadas principalmente de acordo com a aparência da superfície corroída, entre elas se encontram:

- Corrosão Uniforme: é observada ao longo de toda a extensão da superfície, causando perda uniforme de massa. Também é conhecida por alguns autores como corrosão generalizada, entretanto esse termo também pode se aplicar às corrosões por pites ou alveolar, quando essas ocorrem sobre todo o material.
- Corrosão por Placas: os produtos corrosivos se localizam em regiões específicas da superfície, agrupados em placas que se desprendem progressivamente.
- Corrosão Alveolar: a corrosão se processa de forma localizada, com o aspecto de crateras semelhantes a alvéolos, com fundo arredondado e profundidade, em geral, menor que o diâmetro.
- Corrosão Puntiforme (pites): o desgaste ocorre de forma muito localizada e intensa, havendo a formação de pontos profundos conhecidos como pites.
- Corrosão Intergranular ou Intercristalina: a corrosão se manifesta ao redor de grãos da rede cristalina do material metálico, que pode sofrer fraturas quando exposta a esforço mecânico, sendo denominada então corrosão sob tensão fraturante.
- Corrosão Intragranular ou Transcristalina: o ataque ocorre sob a forma de trincas que se propagam pelo interior dos grãos.

### 2.4.4. Taxa de Corrosão

A determinação da velocidade com que se processa a corrosão é de grande importância para a estimativa da vida útil de equipamentos e estruturas metálicas. A taxa de corrosão pode ser expressa através da redução de massa, espessura ou ainda pela determinação da concentração de íons metálicos em solução durante intervalos de tempo de exposição ao meio corrosivo.

A taxa de corrosão instantânea, ou seja, aquela com que um metal se corrói num instante  $t$ , pode ser calculada medindo-se a corrente de corrosão e relacionando a mesma com a perda de massa, pela lei de Faraday:

$$m = \frac{Kit}{F}$$

m: massa do metal que se dissolve;

K: equivalente eletroquímico do metal;

i: corrente de corrosão; t: tempo;

F: Faraday.

#### 2.4.5. Métodos Preventivos à Corrosão

Dependendo do grau de evolução dos processos corrosivos sua remoção torna-se impraticável, o que torna a prevenção e controle de suas causas a melhor alternativa de combate aos seus danos. A corrosão eletroquímica pode ser contida ou reduzida por alguns métodos de controle, entre eles: o uso de revestimentos, os inibidores de corrosão, a proteção catódica e anódica, a modificação do meio ou do metal, técnicas brevemente descritas na sequência.

- Uso de Revestimentos - nessa categoria estão inseridos filmes metálicos (cromo, prata, zinco); não metálicos orgânicos (tintas, resinas ou polímeros) ou inorgânicos (como esmaltes e cimentos). O filme aderido pode alterar o comportamento do metal tornando-o mais nobre, a exemplo das películas metálicas mais catódicas que o metal de base; pode protegê-lo por ação galvânica ou simplesmente atuar como uma barreira entre a superfície metálica e o meio corrosivo.
- Inibidores de Corrosão: bastante usados, principalmente, em meios corrosivos líquidos e circuitos fechados. São produtos químicos capazes de promover a polarização catódica ou anódica, ou formar películas que aumentam a resistência de contato de áreas anódicas ou catódicas do substrato.
- Proteção Catódica: consiste em transformar o metal a ser protegido em um catodo de uma célula eletroquímica ou eletrolítica, forçando um alto grau de polarização catódica. Pode ser obtida através de corrente impressa ou pelo método galvânico que se vale de um ânodo de sacrifício. É adotada para estruturas enterradas ou submersas devido à necessidade de um eletrólito contínuo, o que não se consegue na atmosfera.
- Proteção Anódica: produz aumento da resistência à corrosão pela aplicação de uma corrente anódica na estrutura a proteger. Com isso a passivação do material é favorecida

dando-lhe resistência à corrosão. É eficaz somente para metais e ligas formadores de película protetoras, especialmente o titânio, o cromo, ligas de ferro-cromo e ligas de ferro-cromo-níquel.

- **Modificação do Meio Corrosivo:** vale destacar entre estas a desaeração e o controle de pH. A desaeração consiste na retirada de oxigênio do meio com a conseqüente diminuição da intensidade do processo corrosivo. O controle de pH visa favorecer a passivação dos metais, que se tornam passivos com o pH ligeiramente alcalino.
- **Modificação das Propriedades do Metal:** sendo conhecido o mecanismo de corrosão podem ser obtidas ligas metálicas adequadas ao uso em determinados meios.
- **Modificações de Projeto:** consistem na eliminação de detalhes construtivos que sejam potenciais causadores de corrosão.

### 3. Situação Atual

De forma a contextualizar esse trabalho dentro do quadro atual, vem a seguir uma relação de patentes internacionais que discorrem sobre a utilização de resinas poliuretânicas na composição de revestimentos com propriedades preservativas.

- 1- US2013/0123425A1, Holger Blum, (2013), *Polyurethane Coating Agent*: O invento descreve a preparação de um revestimento poliuretânico composto pela reação de difenilmetanodiisocianato polimérico (PMDI) com bisfenol A propilenóxido diol, catalisada por tris(isooctadecanoato-O)(propan-2-oleato) de titânio. A síntese envolve também a presença cargas inorgânicas (como zinco e alumínio finamente moídos) e acetato de 3 metóxi-1-butila como composto volátil, adicionados juntamente ao polioliol ou ao isocianato. O método visa obter uma resina de vida útil longa, secagem rápida e boa fluidez durante a aplicação.
- 2- EP2455409A2, John N. Argyropoulos et al., (2012), *Two component polyurethane coating compositions comprising isocyanurate compositions from bis(isocyanatomethyl)cyclohexane and from aliphatic diisocyanates* : Essa invenção abrange a síntese de uma poliuretana de dois componentes: um componente isocianato, obtido da mistura de um ou mais bis(isocianometilciclohexanos) ou preferivelmente a mistura de dois ou mais destes com o trímero de HDI, e como outro componente uma mistura de polióis, resultante da junção de um polioliol rígido (hard), temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) superior ou igual a 0°C e outro macio (soft), preferencialmente um polioliol acrílico, com  $T_g$  de -20°C ou



menos. O produto formado oferece uma combinação de boa dureza ao filme, flexibilidade, alta resistência a abrasão e solventes quando curado a temperatura ambiente ou ligeiramente altas.

3- EP20100181891, Liu Shuyun et al., (2010), *Two-Part Polyurethanes based on Hyperbranched Polymers* : A patente trata da obtenção de revestimentos poliuretânicos baseados em um isocianato, alifático ou aromático, e um copolímero hiperramificado. Este último, formado por um ou mais monômeros com uma ligação C=C e um grupo funcional OH, em conjunção com no mínimo outro monômero contendo ao menos duas insaturações. Assim é possível a obtenção de uma PU com baixa viscosidade, longo tempo de uso, cura rápida e boa resistência a intempéries.

4- US2013/ 0011590 A1, Ramesh Subramanian et al., (2013), *Waterborne polyurethane coating compositions* : O invento descreve a composição de um revestimento poliuretânico aquoso que engloba: (a) uma resina poliéster hidroxifuncional solúvel em água, (b) um resina aminoplástica hidrossolúvel; e (c) uma resina poliuretana-policarbonato solúvel em água. O componente (c) é obtido pela reação de um polioliol policarbonato com um poliisocianato, selecionado entre 4,4'-diisocianatodiclohexilmetano, diisocianato isoforona, 1,6-hexametileno diisocianato, e 1-metil-2,4(2,6)-diisocianatociclohexano. O revestimento obtido pode ser utilizado com finalidade decorativa ou de melhorar propriedades resistivas do substrato.

No conjunto de patentes encontradas na literatura, as sínteses das poliuretanas envolvem, em sua maioria, a utilização de polióis de fontes não renováveis, como os polióis poliéteres e poliésteres. As inovações propostas discorrem, em geral, sobre a incorporação ou melhoria de propriedades físicas e mecânicas das resinas. Dentre as patentes pesquisadas, a única que trata objetivamente da utilização de PU's como proteção anticorrosiva (Maki et. al., 1986) não traz maiores informações sobre os testes de corrosão aplicados. Não foi encontrada nenhuma patente que mencionasse uso de grupos funcionais fosfato com o objetivo de melhorar o desempenho dos revestimentos no controle da corrosão.

#### 4. Objetivos

O presente projeto tecnológico tem como meta produzir resinas poliuretânicas a partir de fontes renováveis, óleo de soja hidroxilado-fosforado e óleo de mamona, e aplicá-las sobre um substrato metálico, no caso o aço comum 1020, para testar suas propriedades anticorrosivas por meio de análises de impedância eletroquímica em meio de solução aquosa de NaCl 3,5%, que simula a água do mar.

De modo mais específico, pretende-se avaliar o efeito da inserção de grupos fosforados às poliuretanas nas suas propriedades anticorrosivas. Com essa finalidade, foram preparadas resinas com e sem fosfato, e ainda outras com teores intermediários do mesmo. Outro parâmetro testado foi a influência da relação entre grupos funcionais hidroxila e isocianato, para isso utilizando-se três valores para a razão  $[OH] / [NCO]$  : 2,0; 1,5 e 1,0.

## 5. Proposta Tecnológica

A corrosão eletroquímica pode afetar de maneira drástica a atuação de metais e suas ligas em suas finalidades correspondentes. Seus impactos são perceptíveis nos mais variados setores da sociedade, desde prejuízos na indústria causados pela deterioração de equipamentos até problemas ambientais devido ao depósito de produtos de corrosão, entre outros menos evidentes. Nesse contexto se inserem os revestimentos poliméricos, e mais especificamente os poliuretânicos aqui abordados, substâncias empregadas com o fim de eliminar ou reduzir a corrosão.

Os revestimentos poliuretânicos, que em geral apresentam uma alta resistência à condutividade iônica, atuam como uma barreira impedindo o contato do material corrosivo com a superfície metálica. Fatores como adesão, presença de defeitos na estrutura, composição do filme serão determinantes no grau de proteção oferecido.

A química das poliuretanas se baseia na reação entre polióis e isocianatos e, a partir desses grupos, inúmeras são as combinações de reagentes utilizadas para sua síntese. Os polióis de origem petroquímica, tradicionalmente utilizados, apresentam custos de produção relativamente altos e sua fonte é não renovável. Alternativamente, podem ser empregados polióis derivados de óleos vegetais, como o óleo de mamona e o óleo de soja hidroxilado-fosforado, usados nesse projeto.

A crescente ameaça de escassez de combustíveis fósseis vem incentivando o desenvolvimento de novas pesquisas que apresentem matérias-primas capazes de substituir os derivados do petróleo. No caso dos polióis de origem vegetal, somam-se a isso as boas propriedades dos materiais obtidos a partir deles, comprovadas em estudos recentes (Petrovic, Z.S.; Guo, A.; Zhang, W., 2000), a possibilidade de obter polímeros biodegradáveis, os baixos custos de obtenção e sua disponibilidade.

A possibilidade de inserir novas funcionalidades é bastante explorada no setor de revestimentos poliuretânicos, pois permite ampliar sua gama de aplicações e agrega valor ao produto. Os grupos fosfatos, a exemplo disso, podem participar da composição de poliuretanas desempenhando ação retardante de chama. Uma PU contendo esse grupo quimicamente ligado a sua estrutura pode ser obtida pela fosforilação do poliol usado na sua síntese. Esse é o caso do óleo de soja epoxidado que ao ser hidrolisado na presença de ácido fosfórico pode formar um poliol fosforado.

É bastante comum a utilização de fosfatos, ortofosfatos e polifosfatos no controle de processos corrosivos. Esses oxiânions são conhecidos como inibidores

mistos, pois recobrem toda a superfície metálica, impedindo tanto as reações anódicas de oxidação do metal, como as reações catódicas de redução do solvente (água). Além disso, podem agir por efeito tamponante (consumindo o  $H^+$  produzido na hidrólise do cátion metálico) e contribuir com a estabilização do filme passivante formado sobre o metal e melhorar a adesão do filme à superfície metálica, através da interação dos oxigênios ligados ao fósforo com o metal base.

A avaliação do uso destas resinas poliuretânicas, como revestimento anticorrosivo para o aço comum 1020, visa a sua aplicação em escala industrial para uso nas mais diversas estruturas, equipamentos e projetos que necessitem de uma maior proteção frente à corrosão eletroquímica, mesmo em meios extremamente agressivos como o ambiente marinho simulado nessa proposta.

## 6. Metodologia

### 6.1. Placas de Aço

Os corpos de prova empregados nos testes consistiam em placas de aço 1020 com dimensões de 4 cm de altura por 2 cm de largura por 1 mm de espessura, com orifício com 2 mm de raio, próximo de uma das extremidades, para o contato elétrico.

Cada placa de aço usada nas análises de corrosão foi previamente polida com lixa d'água de granulometria #400 e #600, até que não fossem mais vistos defeitos em sua superfície (arranhões, manchas), conforme a Figura 8.

**Figura 8 – Placas de aço 1020 polidas.**



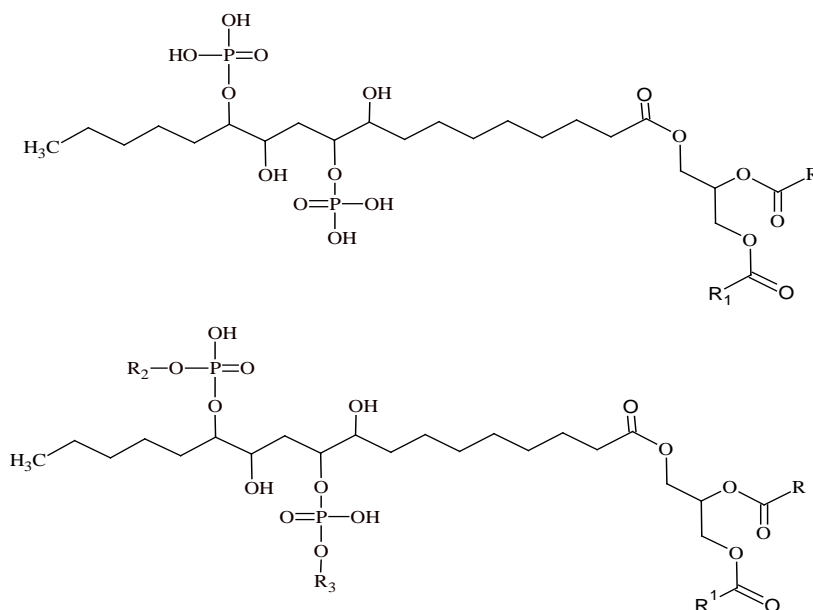
### 6.2. Síntese do Óleo de Soja Hidroxilado e Fosforado (OSH-F)

Na síntese destes polióis fosforados foram utilizados: óleo de soja epoxidado (OSE) (Agnique Eso 81-B) ( $M = 944 \text{ g.mol}^{-1}$ ) da Trill Química Ltda, ácido fosfórico (85,0%) p. a. da Synth, Álcool Butílico Terciário P.A da Vetec Química Fina LTDA., para purificação dos produtos obtidos foram utilizados: éter etílico P.A. (Vetec), sulfato de sódio anidro ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) P.A. (Nuclear), e água deionizada.

Para preparação de um poliól com 10% de ácido fosfórico, foram misturados 8,26 mL (equivalentes a 12 g) de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  e em torno de 40 mL de terc-butanol, em um balão de três bocas. A seguir, 120 g de OSE foram dissolvidos em, aproximadamente, 60 mL de terc-butanol e adicionados ao balão, gota a gota, durante 45 minutos. Terminada a adição, a mistura reacional foi colocada sob refluxo, com agitação mecânica a 300 rpm, durante 6 horas, na temperatura de  $90^\circ\text{C}$ . A remoção do solvente foi realizada por evaporador rotatório e

a mistura purificada, separando-se o ácido não reagido, por extração líquido-líquido utilizando éter etílico e água. A fase orgânica foi separada e seca em sulfato de sódio anidro e o solvente removido sob vácuo. A caracterização do produto foi realizada por análises de RMN de  $^1\text{H}$ , índice de acidez e índice de hidroxilas. A Figura 9 ilustra as possíveis estruturas obtidas na preparação.

**Figura 9 – Possíveis Estruturas do Óleo de Soja Hidroxilado e Fosforado**



Fonte: Heinen et al. (2012)

### 6.2.1. Caracterização do Polioli Fosforado

O produto da reação descrita acima foi caracterizado por duas técnicas que permitiram estimar a quantidade de grupos funcionais disponíveis para reagir com os isocianatos durante a formação das PU's.

a) **Índice de Acidez:** Consiste em um método titulométrico ácido-base, baseado na referência AOCS Official Method Cd 3<sup>a</sup>-63, onde se determina 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 1 g de amostra. Para esta análise, pesou-se cerca de 2 g de amostra, adicionou-se 25 mL de uma solução de éter etílico e álcool etílico (2:1) e fenolftaleína como indicador e titulou-se com uma solução padronizada de NaOH (0,3 mol.L<sup>-1</sup>).

A determinação do índice de acidez vem da seguinte equação:

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

Onde:

Vg = volume da solução de NaOH gasto na titulação da amostra, em mL

M = molaridade da solução determinada por padronização, em mol.L<sup>-1</sup>

m = massa de amostra em gramas.

**b) Índice de Hidroxilas:** é definido como a massa em miligramas de KOH necessária para neutralizar a quantidade de hidroxilas contidas em 1 g de amostra. O teste foi realizado seguindo o método AOCS Official Method Tx 1<sup>a</sup>-66, tendo como procedimento: a dissolução de 1,25 g de amostra em 5 mL de solução de piridina com 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 fenolftaleína. Fez-se um branco. A titulação foi feita com KOH etanólico 0,5 mol.L<sup>-1</sup>.

O cálculo do índice de hidroxilas é dado pela equação 2:

$$\text{Índice de OH (mg KOH / g de amostra)} = \frac{Vg.M. 56,1}{m} \quad (\text{Equação 2})$$

Onde:

Vb = volume da solução de KOH gasto para o branco, em mL

Vg = volume da solução de KOH gasto para a amostra, em mL

M = molaridade da solução determinada por padronização, em mol.L<sup>-1</sup>

m = massa de amostra em gramas.

### 6.3. Preparação das Resinas Poliuretânicas

Os reagentes utilizados na preparação das PU's foram: tolueno diisocianato (TDI) fornecido pela Betannin Industrial S/A, óleo de mamona cru Resinol 160/10 fornecido pela Azevedo Óleos; o catalisador dibutil-laurato de estanho fornecido pela Killing S.A. Tintas e Adesivos e o óleo de soja hidroxilado e fosforado (OSH-F), sintetizado conforme descrito no item 6.2.

O método de preparo das resinas, independentemente da composição, consistia na mistura de 5 g do componente polioliol com a quantidade de TDI necessária para se obter a razão  $[OH] / [NCO]$  desejada, se adicionou ainda 0,05 g do catalisador dibutil-laurato de estanho. Os reagentes adicionados a um pote de plástico foram, então, homogeneizados por agitação em um vórtex, durante 5 minutos. As poliuretanas preparadas se dividem em três grupos de acordo com a razão  $[OH] / [NCO]$  utilizada : 2,0 , 1,5 e 1,0. Para os cálculos envolvidos nessas reações, levou-se em conta o índice de hidroxilas do óleo de mamona (162 mgKOH /g) sua funcionalidade (2,7). Foi considerada ainda, a funcionalidade do OSH-F (em torno de 4,8), bem como a quantidade de grupos funcionais presentes (273,1 mgKOH/g). Esses parâmetros referentes ao polioliol fosforado foram obtidos através dos valores de índice de acidez (116,9 mgKOH/g) e índice de hidroxilas (156,2 mgKOH/g), determinados nos testes já mencionados.

Depois de prontas, as resinas foram aplicadas sobre as placas de aço com um pincel na posição perpendicular à altura da placa. A seguir, foram deixadas em um dessecador durante 48 horas, para que a cura ocorresse sobre as superfícies metálicas, em ambiente livre de umidade.

**(i) PU's com razão  $[OH] / [NCO] = 2,0$**

Nesse conjunto, os polióis misturados ao TDI na preparação das PU's continham três diferentes composições. Um polioliol era composto somente por óleo de mamona, outro por uma mistura (1:1, em massa) de óleo de mamona e OSH-F e um terceiro contendo somente o polioliol fosforado. A composição das três poliuretanas obtidas está especificada na Tabela I.

**Tabela I - Composição das PU's com razão  $[OH] / [NCO] = 2,0$ .**

Poliuretana	OSH-Fosforado (g)	Óleo de Mamona (g)	TDI (g)
PU 100% PO <sub>4</sub>	5,00	0	1,06
PU 50% PO <sub>4</sub>	2,5	2,5	0,845
PU 0% PO <sub>4</sub>	0	5,0	0,623



**(ii) [OH] / [NCO] = 1,5**

Foram preparadas PU's a partir de dois componentes polióis: um consistindo somente por óleo de mamona e outro por uma mistura ( 1:1, em massa) de óleo de mamona e OSE- fosforado. A composição das respectivas poliuretanas está especificada na Tabela II.

**Tabela II - Composição das PU's com razão [OH] / [NCO] = 1,5.**

Poliuretana	OSH- Fosforado (g)	Óleo de Mamona (g)	TDI (g)
PU 50% PO <sub>4</sub>	2,5	2,5	1,12
PU 0% PO <sub>4</sub>	0	5,0	0,84

**(iii) [OH] / [NCO] = 1,0**

Novamente, as PU's foram sintetizadas a partir de um componente poliol contendo somente óleo de mamona e outro formado por uma mistura (1:1, em massa) de óleo de mamona e OSH-fosforado. A Tabela III apresenta a composição das poliuretanas obtidas.

**Tabela III - Composição das PU's com razão [OH] / [NCO] = 1,0.**

Poliuretana	OSH- Fosforado (g)	Óleo de Mamona (g)	TDI (g)
PU 50% PO <sub>4</sub>	2,5	2,5	1,68
PU 0% PO <sub>4</sub>	0	5,0	1,26

#### **6.4. Testes de Corrosão**

Os testes de corrosão foram realizados em triplicata, na temperatura ambiente e em célula aberta. A solução aquosa utilizada para o teste de corrosão continha 3,5 % em massa de NaCl, simulando as condições encontradas na água do mar.

Os ensaios de corrosão consistiram em medidas do Potencial de Corrosão pela aplicação da técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica. Os corpos de prova submetidos a esta técnica foram placas de aço 1020 revestidas com as resinas poliuretânicas sintetizadas com diferentes razões  $[OH] / [NCO]$  e teores de fosfato, como já especificado.

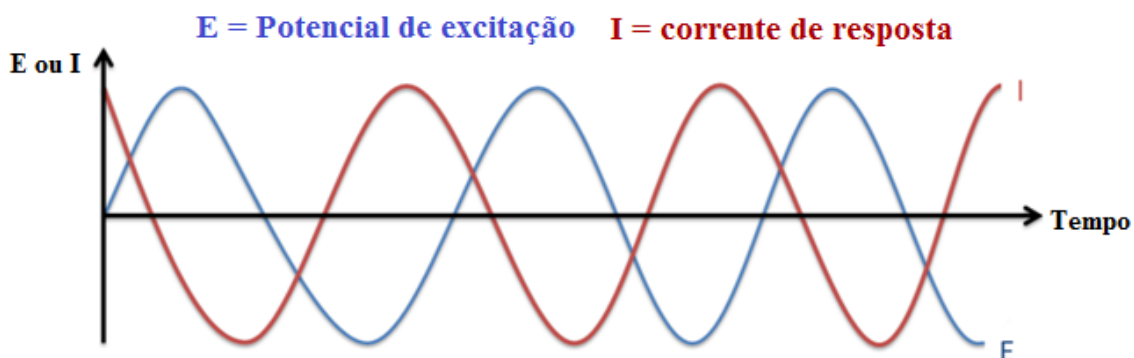
Os conjuntos de corpos de ensaio submergidos em solução de 3,5% de NaCl foram submetidos a testes em célula eletroquímica convencional com três eletrodos: um de aço 1020 (corpo de prova), como eletrodo de trabalho, outro de calomelano saturado (SCE), como eletrodo de referência, e mais um de fio de platina, como contra-eletrodo.

As medidas de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica foram realizadas no Potencial de Corrosão com amplitude da onda senoidal de potencial de 10 mV, e na faixa de frequência de 10 mHz a 1MHz, em um potenciostato Autolab modelo PGSTAT 30 acoplado a um analisador com resposta em frequência NOVA.

#### **6.5. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica na Análise da Proteção à Corrosão de Metais Pintados**

A Espectroscopia de Impedância Eletroquímica é uma técnica eletroquímica que consiste na aplicação de uma onda senoidal de potencial de baixa amplitude como sinal de excitação a um sistema e obtenção de uma onda senoidal de corrente como resposta, em uma grande faixa de frequência (Figura 10). O baixo valor da amplitude garante uma relação linear entre o potencial de excitação e a corrente resposta. A impedância do sistema é definida como a razão entre o módulo do potencial aplicado e o módulo da corrente obtida.

**Figura 10 - Onda senoidal do potencial de excitação e onda senoidal de corrente resposta.**

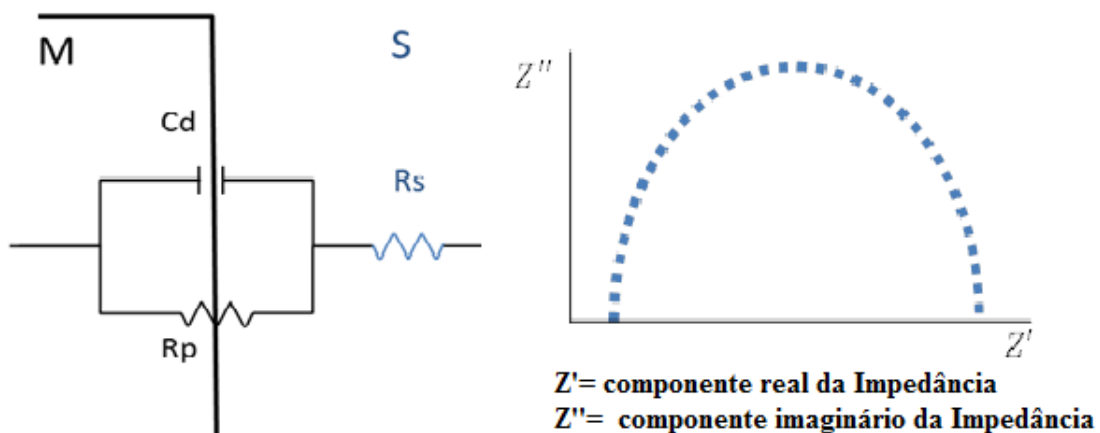


Um metal sem pintura imerso em uma solução desenvolve uma diferença de potencial através da interface metal/solução, definido como Potencial de Corrosão ( $E_{CORR}$ ). Esse potencial é um potencial misto entre reações eletroquímicas de oxidação do metal, que gera elétrons, e redução do solvente, que os consome e é avaliado em relação a um eletrodo de referência. Quando uma onda de potencial de baixa amplitude sobreposta ao  $E_{CORR}$  é aplicada ao metal, a onda senoidal de corrente resposta gera valores de impedância eletroquímica que podem ser analisados por decomposição em elementos de um circuito elétrico equivalente. Os elementos de circuito simulam os fenômenos que ocorrem através da interface metal/solução.

A Figura 11 apresenta o diagrama da possível resposta em impedância da interface metal/solução ao sinal de excitação. O circuito equivalente representado apresenta três elementos:  $R_S$  é a resistência avaliada na alta frequência e está associada à resistência da solução adjacente ao metal;  $R_p$  é a resistência à polarização e, para o caso de um metal corroente, é a resistência à transferência de carga através da interface, onde o cátion metálico passa para a solução. Ambas as resistências geram uma impedância resistiva. Quanto maior a impedância resistiva, menor a suscetibilidade à corrosão do metal naquele meio.  $C_d$  é a capacitância da dupla camada elétrica resultante da separação de cargas entre o metal e a solução, onde os cátions metálicos hidratados passam para a solução, deixando a placa metálica com excesso de elétrons. A interface metal/solução se comporta, então, como um capacitor de placas paralelas e a impedância capacitiva associada ao sistema é dada por  $Z_C = (2\pi f C_d)^{-1}$ , onde  $f$  representa a respectiva frequência. Quanto menor a capacitância da dupla camada elétrica, maior a impedância capacitiva e menor a tendência dos cátions metálicos hidratados passarem para a solução. A impedância total do sistema é a soma das impedâncias

resistiva e capacitiva e é uma medida da dificuldade do metal se oxidar e passar para a solução como cátion hidratado.

**Figura 11 - Circuito equivalente associado à interface metal/solução e diagrama de Nyquist associado.**

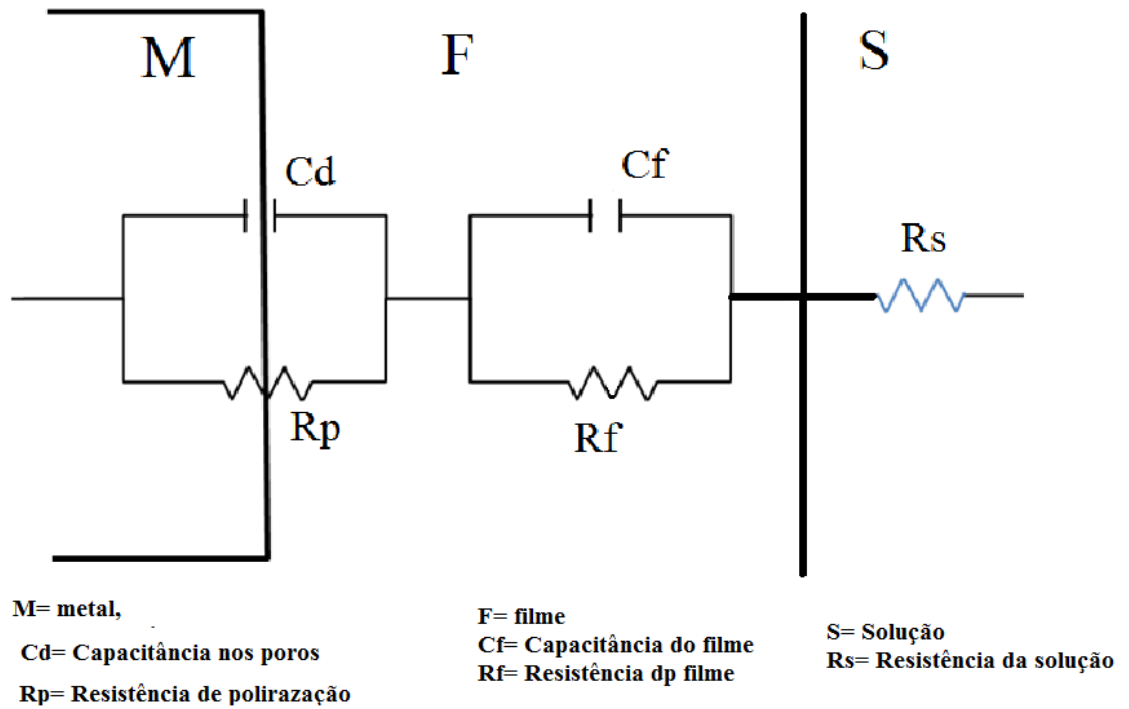


**M = metal, Cd = Capacitância da dupla camada, Rp = Resistência de Polarização**  
**S = Solução, Rs = Resistência da solução**

A impedância associada ao circuito equivalente representado na Figura 11 é um determinante complexo que pode ser decomposto em uma parte real,  $Z'$ , e em parte imaginária,  $Z''$ , e é representado como um arco no diagrama de Nyquist  $Z' \times Z''$ , mostrado na mesma figura.

Quando uma barreira física é interposta entre o metal e a solução, como um filme de óxido passivante ou filme polimérico, a impedância do sistema varia, podendo, por exemplo, ser representada pelo circuito equivalente mostrado na Figura 12. Se o filme apresenta poros que permitem a passagem de solução em direção ao metal e de produtos de corrosão em direção à solução,  $R_s$  representa a resistência da solução e  $C_d$  a capacitância da interface metal/solução no fundo do poro.  $R_f$  é a resistência do filme à passagem de íons através dos poros e  $C_f$  é a capacitância do filme e está relacionada com a capacidade de polarização das espécies químicas que constituem esse filme, isto é, com sua permissividade. A capacitância do filme é definida como  $C = \epsilon \epsilon_0 A/d$ , onde  $\epsilon$  é a permissividade do filme,  $\epsilon_0$  é a permissividade do vácuo,  $A$  é a área recoberta com filme e  $d$  é a espessura do filme.

**Figura 12 - Circuito equivalente associado à interface metal/filme poroso/solução.**



A técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica permite avaliar a capacitância e a resistência de uma superfície metálica recoberta por um filme polimérico e em contato com uma solução eletrolítica ao longo do tempo de imersão. Quanto maior a resistência do filme e menor sua capacitância, maior a dificuldade de oxidação e mais aderido e impermeável será o filme, conferindo proteção contra a corrosão do metal no meio em estudo.

## 7. Resultados e Discussão

### 7.1. Filme de PU com Razão [OH]/[NCO] = 2,0 e 0%, 50% e 100% de $\text{PO}_4^{3-}$ :

As medidas de impedância eletroquímica foram feitas no Potencial de Corrosão, com amplitude de 10 mV, e ao longo do tempo de imersão em meio de NaCl 3,5%. A Figura 13(a) apresenta os diagramas de Nyquist obtidos para o aço 1020 no primeiro dia de imersão. Para os três teores de fosfato testados, os diagramas apresentam um arco capacitivo achatado, de diferentes diâmetros. O achatamento pode ser devido à dispersão de frequência causada pela espessura heterogênea do filme polimérico. A percentagem de fosfato incorporado ao filme de PU não influenciou o valor da resistência na alta frequência, associada à condutividade da solução nas proximidades de eletrodo de trabalho. Seu valor aumentou com o tempo de imersão (Figuras 13(b) e 13(c)), indicando uma diminuição da condutividade da solução próxima à superfície do corpo de prova devido à presença de produtos de corrosão não dissociados, como  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  coloidal. No momento da imersão, o filme com 100% de fosfato apresenta um arco capacitivo de menor diâmetro, em comparação aos outros dois filmes, indicando ser o menos resistente. Com o tempo de imersão, o diâmetro diminui para os três filmes, mas de forma menos acentuada para o filme com 100% de fosfato, que apresenta o maior diâmetro após 21 dias de imersão (Figuras 13(a), 13(b) e 13(c)). A resistência do filme, determinada pelo diâmetro do arco capacitivo, está relacionada com a resistência à penetração de íons através dos poros do filme polimérico ou em áreas onde o filme está avariado ou ainda em áreas onde o filme está inadequadamente aderido. Sendo o filme com maior teor de fosfato mais hidrofílico, permite a passagem desse ânion para a solução, que atua como inibidor de corrosão, mantendo a resistência constante. Já os filmes sem fosfato ou com 50% de fosfato apresentam uma grande resistência inicial à entrada de solução através de seus poros, por serem mais hidrofóbicos. Com o tempo de imersão a solução penetra, e o cloreto ataca a superfície metálica de forma mais acentuada devido ao menor teor de fosfato. A capacitância do filme, avaliada pelo componente  $Z''$  (Figuras 13(a), 13(b) e 13(c)), é maior para o filme sem fosfato ( $129 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ ) e diminui para os filmes com 50% ( $89 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ ) e 100% ( $33 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ ) de fosfato. A capacitância diminui com o tempo de imersão para os três filmes. Seu valor é interpretado como resultado do capacitor formado pelo metal e pela solução, tendo o filme polimérico como dielétrico. Se o filme apresenta poros ou regiões onde não está aderido ao metal, permitindo a entrada de solução, ocorre um

maior alinhamento de carga na interface metal/solução nessas áreas e no fundo dos poros e a capacitância é alta. Com o tempo de imersão, os produtos de corrosão podem bloquear essas regiões, dificultando o contato com a solução e a capacitância diminui de valor. Portanto, a determinação da capacitância do sistema metal/filme/solução avalia a existência de poros ou regiões de pouca adesão do filme que permitem a entrada de solução e o ataque corrosivo. Soluções de fosfato atuam como inibidores de corrosão devido à formação de camadas adsorvidas sobre a superfície metálica. Componentes ligados quimicamente a polímeros podem auxiliar na adesão do filme polimérico à superfície metálica, diminuindo a suscetibilidade à corrosão em um meio agressivo. Porém os grupos fosfato ligados à poliuretana aumentam o caráter hidrofílico do polímero e, se o grau de reticulação for menor ( $[OH]/[NCO]=2,0$ ), a entrada de solução no polímero é facilitada, podendo até solubilizá-lo.

Em vista dos resultados obtidos, foi decidido diminuir a razão  $[OH]/[NCO]$  para 1,5 e para 1,0, aumentando o grau de reticulação da poliuretana, com o objetivo de dificultar a solubilização do poliols fosfatado incorporado ao filme, quando em contato com a solução. O teor de poliolfosfato foi fixado em 50%, já que os valores de resistência e capacitância do filme não variaram significativamente em relação ao teor de 100%.

*Conclusão parcial: filmes de PU com razão  $[OH] / [NCO] = 2,0$  apresentam baixo grau de reticulação, permitindo a passagem de poliolfosfato para a solução. Dessa forma, o filme perde sua estabilidade química, não impedindo o ataque de cloreto da solução à superfície metálica. Filmes com maior teor de poliolfosfato foram mais estáveis, com valores mais constantes de resistência e de capacitância ao longo do tempo. O fosfato atua como inibidor de corrosão por auxiliar na adesão do filme de poliuretana ao substrato metálico.*

Figura 13 (a) - Diagramas de Nyquist dos corpos de prova recobertos com PU's de razão  $[OH]/[NCO] = 2,0$  e teores de poliolfosfato de 100%, 50% e 0% após o 1º dia de imersão.

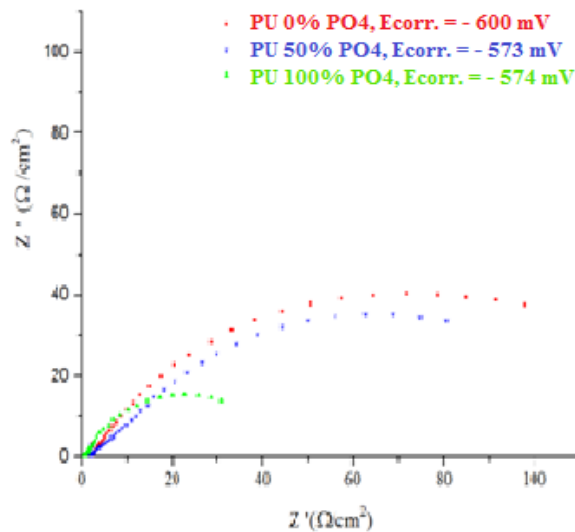
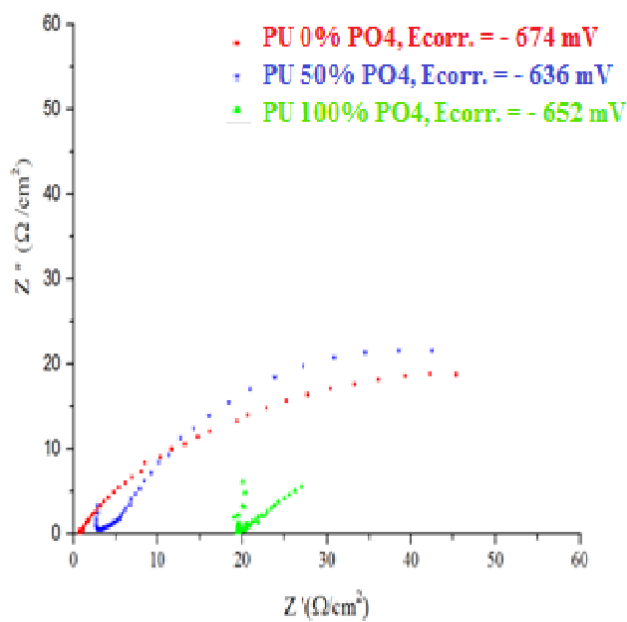
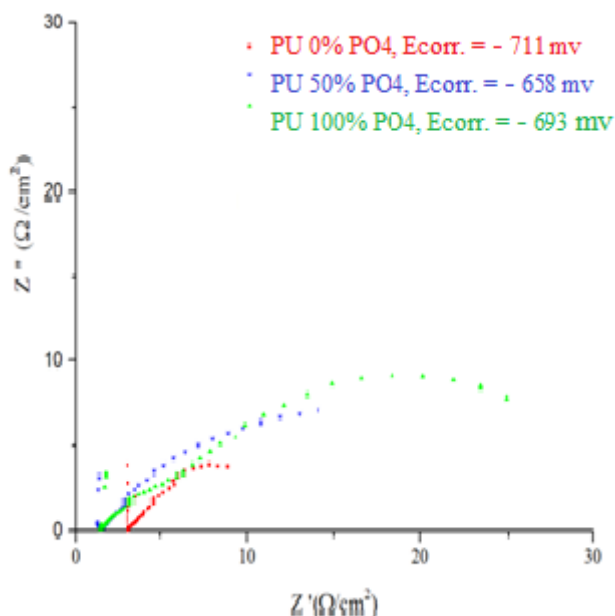


Figura 13 (b) - Diagramas de Nyquist dos corpos de prova recobertos com PU's de razão  $[OH]/[NCO] = 2,0$  e teores de poliolfosfato de 100%, 50% e 0% após o 7º dia de imersão.





**Figura 13 (c) - Diagramas de Nyquist dos corpos de prova recobertos com PU's de razão  $[OH]/[NCO] = 2,0$  e teores de poliolfosfato de 100%, 50% e 0% após o 21º dia de imersão.**



## 7.2. Influência da Razão $[OH]/[NCO]$

Filmes de poliuretana com razão  $[OH]/[NCO]$  igual a 2,0, 1,5 e 1,0 com 50% de poliolfosfato foram preparados e aplicados sobre os corpos de prova de aço 1020, com o objetivo de verificar a influência do grau de reticulação sobre a entrada de solução através dos poros e suscetibilidade à corrosão. A Figura 14(a) mostra o diagrama de Nyquist obtido no Potencial de Corrosão para os três tipos de filme de PU, no momento da imersão em solução de NaCl 3,5%. O diagrama para a razão igual a 2,0 apresenta um único arco capacitivo que pode ser simulado com o circuito equivalente  $R_S(R_f C_f)$ , onde  $R_S$  é a resistência da solução nas proximidades do corpo de prova,  $R_f$  é a resistência do filme polimérico e  $C_f$  sua capacitância. Os diagramas para as razões 1,5 e 1,0 apresentam dois arcos capacitivos sobrepostos, um na região de alta frequência, associado ao filme, e outro na região de baixa frequência, associada ao substrato metálico. Pode ser observado que o diâmetro total dos dois arcos sobrepostos, relacionado com a resistência total do sistema metal/filme/solução, é maior para o filme com razão igual a 1,0; seguido por aquele com razão igual a 1,5 e, após, pelo de

razão igual a 2,0. A capacitância varia de  $96 \mu\text{F}/\text{cm}^2$  (razão 2,0) para  $0,27 \mu\text{F}/\text{cm}^2$  (razão 1,5) e  $0,57 \mu\text{F}/\text{cm}^2$  (razão 1,0). Quanto menor a capacitância do sistema, menos poroso e mais aderido à superfície metálica está o filme no início da imersão.

Com o tempo de imersão, o diâmetro total dos arcos capacitivos diminui, indicando o aumento da molhabilidade através dos poros e diminuição de sua resistência (Figuras 14(b) e 14(c), para 7 e 21 dias de imersão, respectivamente). Do mesmo modo, as capacitâncias aumentam para  $130 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ ,  $520 \mu\text{F}/\text{cm}^2$  e  $470 \mu\text{F}/\text{cm}^2$  para os filmes com razão 1,0; 1,5 e 2,0; respectivamente, após 21 dias de imersão. Entretanto, o valor de resistência é maior e o de capacitância é menor para o filme com razão igual a 1,0; indicando seu maior grau de proteção contra a corrosão. Quanto menor for a razão  $[\text{OH}]/[\text{NCO}]$ , maior o grau de reticulação da poliuretana, dificultando a entrada de solução através dos poros do filme e seu ataque aos grupos fosfato hidrofílicos. O filme mais viscoso, portanto, atua como uma barreira física mais protetora contra a corrosão do substrato metálico.

*Conclusão parcial: quanto menor a razão  $[\text{OH}]/[\text{NCO}]$  na preparação de filmes poliuretânicos, maior o grau de reticulação, menos porosos e menos suscetíveis à solubilização dos grupos hidrofílicos (polióis fosfatados). Os valores de resistência dos filmes aumentam e suas capacitâncias diminuem com a diminuição da razão  $[\text{OH}]/[\text{NCO}]$ , e essa tendência não muda ao longo do tempo de imersão na solução eletrolítica.*

Figura 14 (a) - Diagramas de Nyquist dos corpos de prova recobertos com PU's de razão  $[OH]/[NCO] = 2,0; 1,5$  e  $1,0$ ; com teor de poliolfosfato de 50% após o 1º dia de imersão. Figura 14 (a)' Ampliação da região de alta frequência.

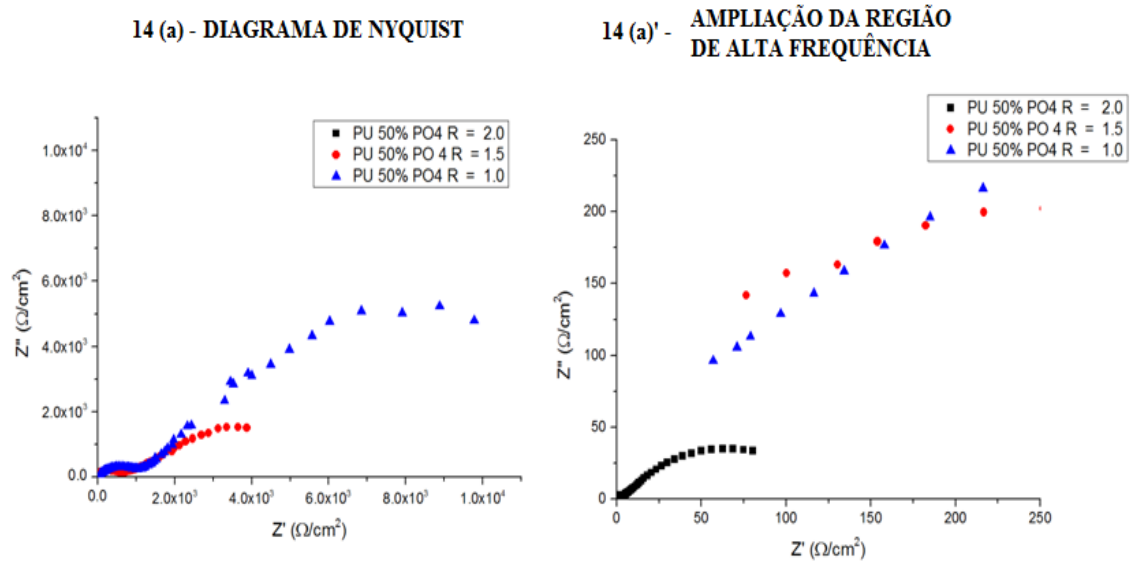
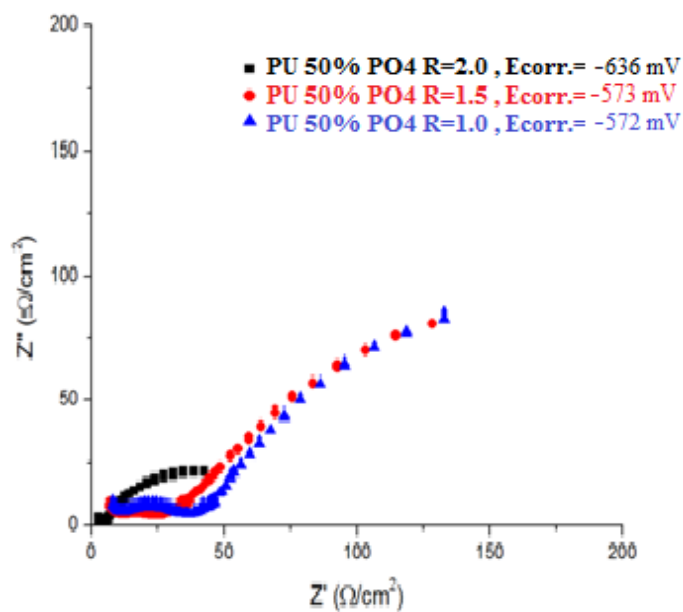
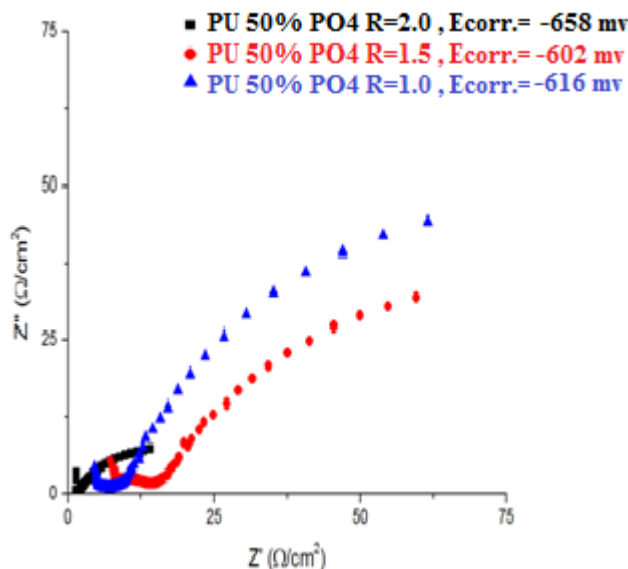


Figura 14 (b) - Diagramas de Nyquist dos corpos de prova recobertos com PU's de razão  $[OH]/[NCO] = 2,0; 1,5$  e  $1,0$ ; com teor de poliolfosfato de 50% após o 7º dia de imersão.



**Figura 14 (c) - Diagramas de Nyquist dos corpos de prova recobertos com PU's de razão [OH]/[NCO] = 2,0; 1,5 e 1,0; com teor de poliolfosfato de 50% após o 21º dia de imersão.**



### 7.3. Influência do Fosfato na Estrutura da Poliuretana

O fosfato é um conhecido inibidor de corrosão, tanto dissolvido no meio eletrolítico como na forma de filmes fosfatizantes depositados sobre a superfície da matriz metálica. O mecanismo de atuação aceito é sua adsorção sobre o metal, formando uma barreira física contra o ataque de íons agressivos, aliado ao efeito tamponante, que impede acidificação localizada e consequente corrosão, decorrente da hidrólise dos cátions metálicos adjacentes à superfície metálica. Em função dessas propriedades, o presente projeto tecnológico propõe a inserção química de fosfato na síntese da poliuretana, de modo a aumentar a adesão do filme polimérico ao aço 1020, além de conferir propriedades anticorrosivas.

Para verificar o efeito do fosfato sobre a suscetibilidade à corrosão do aço 1020 em meio de cloreto, foram preparados filmes de poliuretana com 50% e sem poliolfosfato, nas razões de 1,0; 1,5 e 2,0 de [OH]/[NCO]. As Figuras 15(a) e 15(b) apresentam os diagramas de Nyquist obtidos para os corpos de prova com filme na razão igual a 2,0; com e sem fosfato, e no primeiro e 21º dia de imersão, respectivamente. No momento da imersão, o aço apresenta dois arcos capacitivos sobrepostos, para os filmes com e sem fosfato, que estão associados ao circuito equivalente  $R_S(R_f C_f)$ .  $R_S$  representa a resistência da solução nas proximidades do corpo de prova e  $R_f$  e  $C_f$  estão associados à resistência e à capacitância do filme. Portanto, a presença do fosfato parece não influenciar o comportamento do filme de PU quanto ao seu

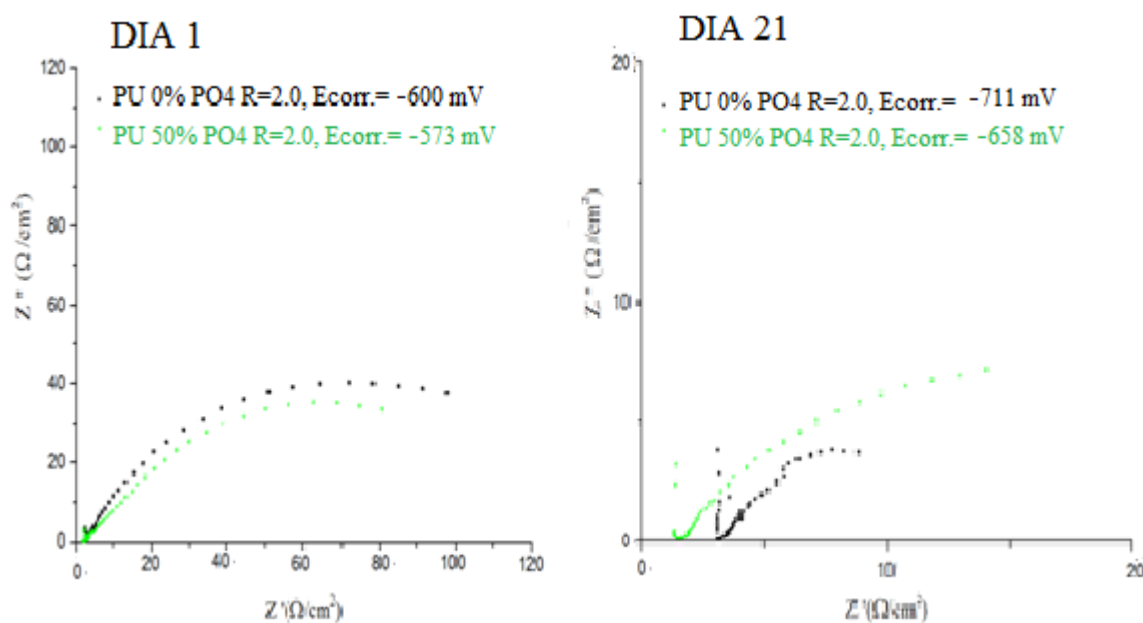
efeito barreira. Após 21 dias de imersão,  $R_f$  diminui e  $C_f$  aumenta para ambos os filmes, mas de forma mais acentuada para aquele sem fosfato.

As Figuras 16(a) e 16(b) apresentam o mesmo experimento para filmes preparados com a razão  $[OH]/[NCO]$  igual a 1,5. Enquanto o diagrama de Nyquist para o filme sem fosfato apresenta um arco capacitivo, o do filme com fosfato apresenta dois arcos capacitivos, tanto no primeiro quanto no 21º dia de imersão. A presença de um único arco indica que a interface metal/solução e a interface metal/filme/solução possuem a mesma constante de tempo e não podem ser separadas, ou seja, o efeito barreira do filme é pequeno, provavelmente devido a sua porosidade ou pouca adesão. Já a presença de dois arcos, um associado ao filme e outro à interface metal/solução, indica um maior efeito barreira, com maior adesão e maior dificuldade de entrada de solução através desse filme. No momento da imersão (Figura 16(a)), a grande diferença no diâmetro dos arcos capacitivos apresentados pelos filmes com e sem fosfato indica a diferença de  $R_f$  ( $1,1 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$  e  $1,7 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ) e de  $C_f$  ( $0,72 \mu\text{F}/\text{cm}^2$  e  $112 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ ). O maior valor de resistência e o menor valor de capacitância apresentados pelo filme com fosfato mostram o efeito desse grupo em conferir maior estabilidade e efeito barreira à PU. Após 21 dias de imersão (Figura 16(b)), a resistência diminui e a capacitância aumenta para ambos os filmes, mas de forma mais acentuada para o filme sem fosfato.

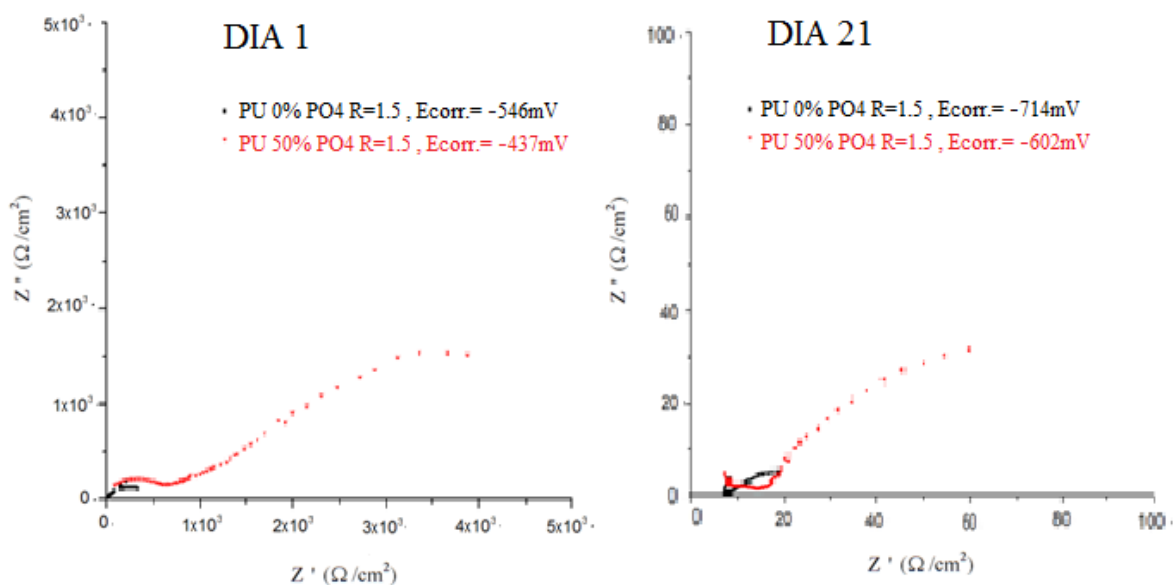
Os resultados para os corpos de prova recobertos com filmes de PU preparados com razão  $[OH]/[NCO]$  igual a 1,0 são mostrados nas Figuras 17(a) e 17(b). De modo semelhante àquele filme com razão igual a 1,5, no momento da imersão (Figura 16(a)) o diagrama de Nyquist para o filme sem fosfato apresenta um arco capacitivo e o com fosfato apresenta dois arcos capacitivos. Os resultados são semelhantes, mas a diferença entre o diâmetro dos arcos capacitivos é mais marcante para os filmes com e sem fosfato, refletindo nos valores de  $R_f$  ( $5,8 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$  e  $1,0 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ) e de  $C_f$  ( $0,57 \mu\text{F}/\text{cm}^2$  e  $253 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ ), respectivamente. Com o tempo de imersão (Figura 17(b)), a resistência diminui e a capacitância aumenta para ambos os filmes, mas de forma menos acentuada para o filme de PU com fosfato, que após 21 dias apresenta uma alta resistência ( $4,1 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ). As Figuras 18 (a) e 18 (b) trazem, ainda, a comparação de todas as curvas com teor de fosfato de 50% e 0% para as três razões  $[OH]/[NCO]$  estudadas, evidenciando a influência do grau de reticulação e da presença de fosfato na efetividade do filme de PU como proteção contra a corrosão do aço 1020.

*Conclusão parcial: o efeito barreira e seu caráter protetor contra a corrosão do aço 1020 em meio de cloreto conferido por filmes de PU é função de dois fatores: 1) quanto menor for a razão  $[OH]/[NCO]$ , maior o grau de reticulação do filme produzido, mais viscoso e menos poroso ele é, dificultando a entrada de solução e a solubilização dos grupos fosfatos hidrofílicos, como também o ataque da superfície metálica pelos íons cloreto presentes; 2) a presença de fosfato aumenta o efeito barreira, melhorando suas propriedades anticorrosivas, mesmo para os filmes de PU sintetizados com maior razão  $[OH] / [NCO]$ , provavelmente por auxiliar na adesão do filme de PU ao substrato metálico, formando camadas fosfatizantes que conferem maior grau de proteção.*

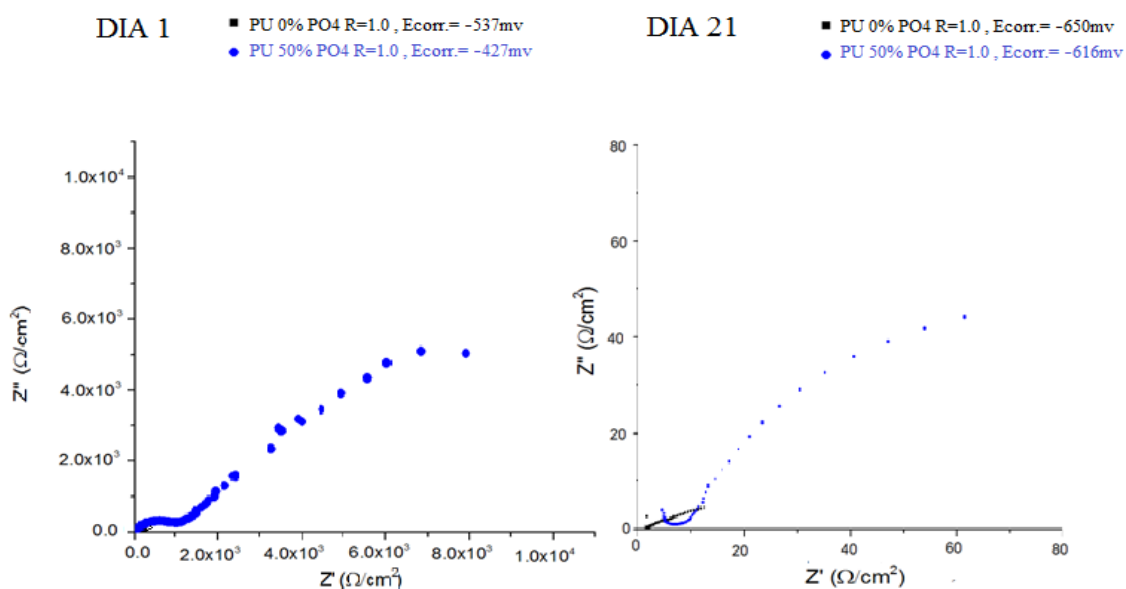
**Figuras 15 (a) e (b) - Diagramas de Nyquist dos corpos de prova recobertos com PU's de razão  $[OH]/[NCO] = 2,0$  e teores de poliolfosfato de 50% e 0% após o 1º(a) e o 21º(b) dia de imersão.**



Figuras 16 (a) e (b) - Diagramas de Nyquist dos corpos de prova recobertos com PU's de razão  $[OH]/[NCO] = 1,5$  e teores de poliolfosfato de 50% e 0% após o 1º (a) e o 21º(b) dia de imersão.



Figuras 17 (a) e (b) - Diagramas de Nyquist dos corpos de prova recobertos com PU's de razão  $[OH]/[NCO] = 1,0$  e teores de poliolfosfato de 50% e 0% após o 1º(a) e o 21º(b) dia de imersão.



Figuras 18 (a) - Diagramas de Nyquist dos corpos de prova recobertos com PU's de razão  $[OH]/[NCO] = 2,0$  ,  $1,5$  e  $1,0$  , com teores de poliofosfato de 50% e 0% após o 1º dia de imersão. Figura 18 (a)' Ampliação da região de alta frequência.

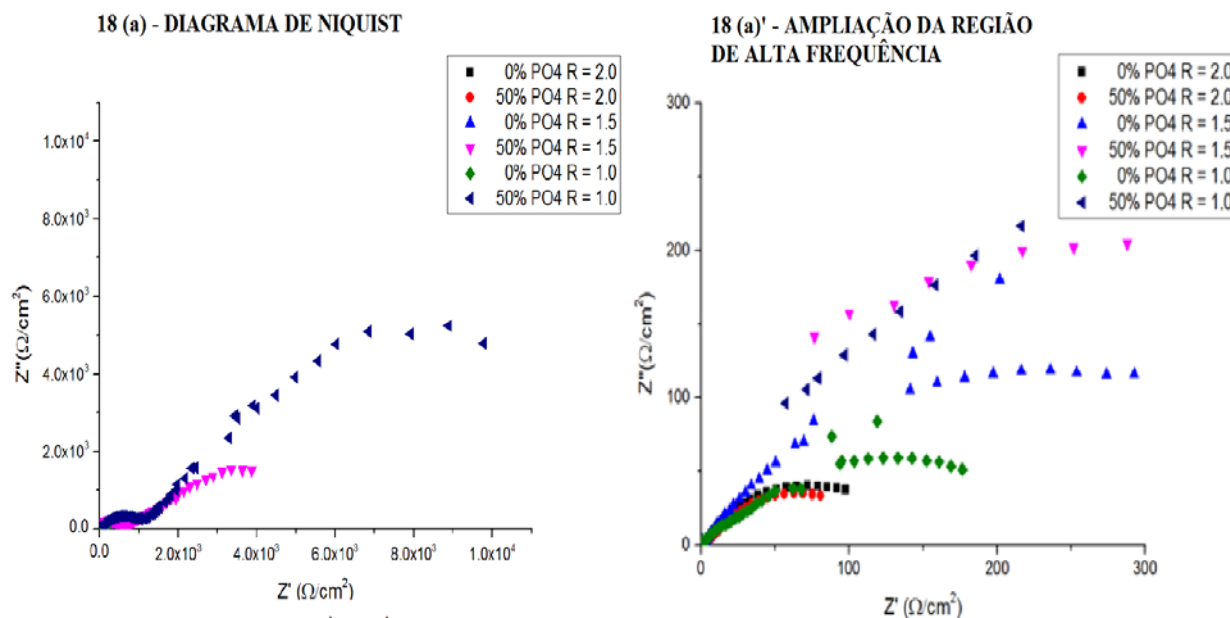
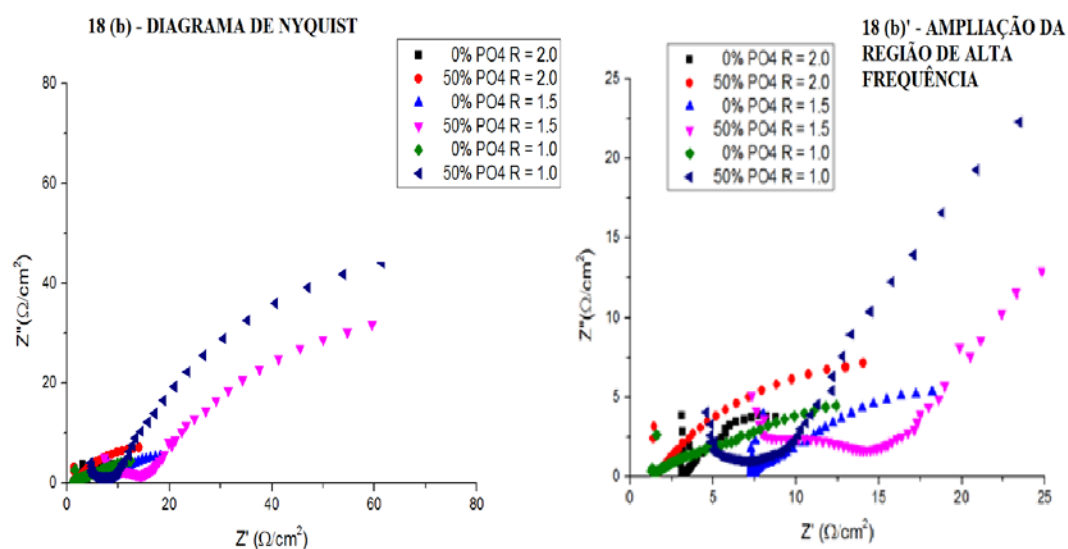


Figura 18 (b) - Diagramas de Nyquist dos corpos de prova recobertos com PU's de razão  $[OH]/[NCO] = 2,0$  ;  $1,5$  e  $1,0$  , com teores de fosfato de 50% e 0% após o 21º dia de imersão. Figura 18 (b)' Ampliação da região de alta frequência.





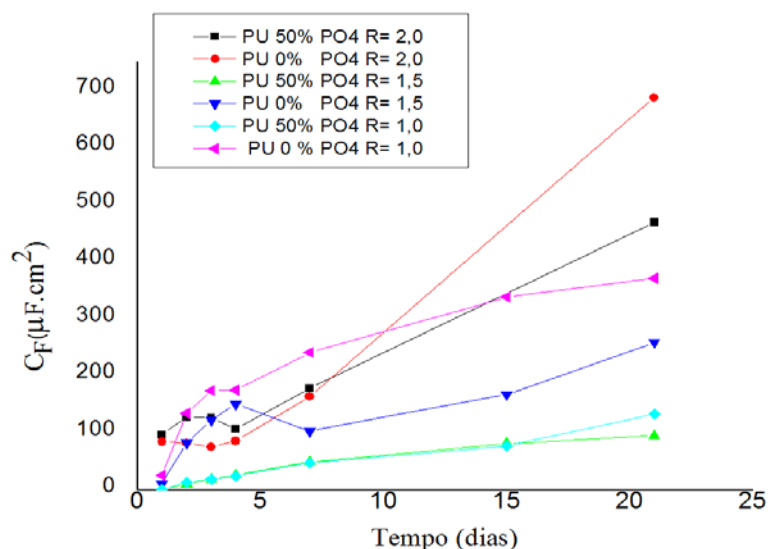
#### 7.4. Variação da Capacitância, da Resistência e do Potencial de Corrosão com o Tempo de Imersão.

No sistema constituído pelo aço 1020 + filme + solução, o filme de PU se comporta como um dielétrico localizado entre duas placas de um capacitor, formado pelo metal e pela solução. A capacitância é definida como a razão entre a quantidade de carga armazenada nas placas do capacitor e a diferença de potencial elétrico gerada quando o capacitor é carregado ( $C = Q/V$ ). Para um filme completamente aderido e sem poros, com propriedades selantes, o valor da capacitância é função da permissividade relativa do dielétrico, isto é, da tendência do material em se polarizar em função do campo elétrico gerado no alinhamento de cargas. Normalmente, quanto mais dipolar e menos viscoso for o material do dielétrico, maior sua permissividade relativa. Materiais muito rígidos e/ou pouco polares apresentam baixo valor de permissividade. A capacitância do material dielétrico é dada por  $C = (\epsilon\epsilon_0 A)/d$ , onde  $\epsilon$  é a permissividade relativa do material dielétrico,  $\epsilon_0$  é a permissividade do vácuo,  $A$  é a área das placas do capacitor e  $d$  é a espessura do dielétrico. Se o filme apresenta poros ou descolamentos, permitindo o contato entre a solução e a superfície metálica, a permissividade relativa da água é muito maior que a do dielétrico, levando a um aumento da capacitância. Por isso a determinação da capacitância de um filme, aplicado sobre uma superfície metálica, com o tempo de imersão é uma forma de avaliar o grau de adesão e da presença de poros desse material.

A Figura 19 apresenta a variação da capacitância do sistema aço 1020 + filme + solução ao longo do tempo de imersão, para filmes com diferentes razões [OH]/[NCO], na ausência e presença de 50% de poliolfosfato em sua composição. A capacitância foi determinada através dos experimentos de espectroscopia de impedância eletroquímica. A análise do gráfico mostra claramente que a capacitância é função de dois fatores: da razão [OH]/[NCO] e da presença de fosfato. Quanto menor a razão [OH]/[NCO], maior o grau de reticulação e menos poroso é o dielétrico, dificultando a entrada de solução através de poros até a superfície do metal. Por outro lado, a presença de fosfato auxilia a adesão do filme de PU ao substrato metálico, impedindo o descolamento e diminuindo a molhabilidade da superfície metálica. Filmes com razão [OH]/[NCO] igual a 1,0 e 1,5 e com 50% de fosfato apresentaram os menores valores de capacitância, bem como a menor variação com o tempo de imersão, sendo, portanto, os mais protetores e estáveis. Já filmes com razão igual a 2,0 e sem fosfato apresentaram uma grande variação da capacitância com o tempo de imersão e

pouca propriedade barreira de proteção metálica, evidenciando a presença de poros devido ao baixo grau de reticulação, bem como a menor adesão à superfície metálica.

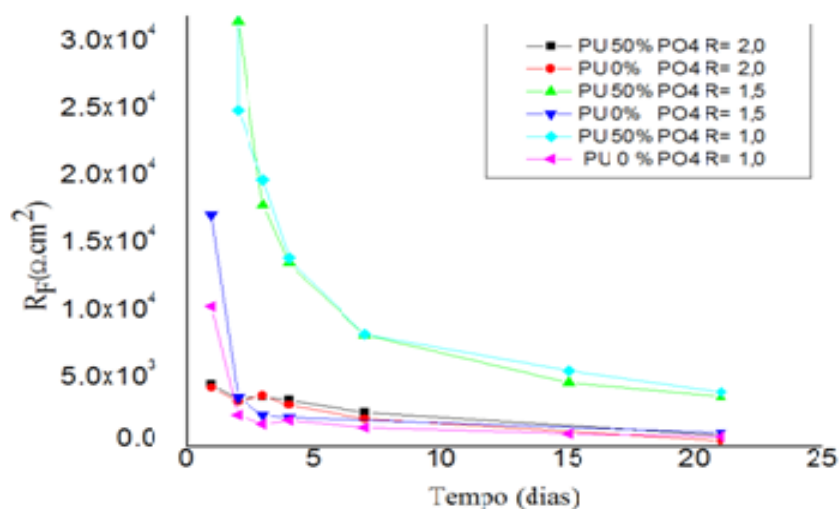
**Figura 19 - Variação da capacitância do sistema aço 1020 + filme + solução com o tempo de imersão em NaCl 3,5 %, para filmes de PU de diferentes composições.**



No sistema aço 1020 + filme + solução, a resistência do filme é uma medida da dificuldade do transporte iônico, tanto no sentido metal-solução, quanto no sentido solução-metal, através dos poros do filme de PU. Filmes com baixa resistência indicam facilidade ao transporte iônico, tanto em função da quantidade de poros quanto do seu tamanho, levando ao inchamento do filme e ao seu descolamento da superfície metálica devido à variação de densidade. O descolamento também pode ser causado pela oxidação da superfície metálica no fundo dos poros, produzindo material solúvel e produtos de corrosão de densidade diferente do metal. A Figura 20 apresenta a resistência do filme de PU, com diferentes razões  $[OH]/[NCO]$ , com e sem 50% de fosfato em sua composição. Filmes com maiores valores de resistência são aqueles com razão  $[OH]/[NCO]$  igual a 1,0 e 1,5 e com 50% de fosfato, mais uma vez comprovando que o maior grau de reticulação e a presença de fosfato melhoram as propriedades anticorrosivas da PU, formando filmes menos porosos e mais aderidos, com características de barreira física ao ataque de soluções agressivas ao metal. Os resultados mostram que todos os filmes sem fosfato, independentemente da razão  $[OH]/[NCO]$ , apresentaram valores de resistência que caíram drasticamente a partir do segundo dia de imersão e se mantiveram em valores próximos. Já os filmes com fosfato apresentaram

maiores valores de resistência desde o início dos experimentos e uma queda no valor menos acentuada em relação aos filmes de PU de outras composições. Portanto, a presença de fosfato é preponderante para estabilizar o filme de PU e mantê-lo aderido à superfície metálica como uma camada fosfatizante, que auxilia na proteção tipo barreira contra o ataque de ânions agressivos da solução eletrolítica.

**Figura 20: Variação da resistência do filme com o tempo de imersão em NaCl 3,5%, para filmes de PU de diferentes composições.**



O Potencial de Corrosão ( $E_{CORR}$ ) é um potencial misto resultante da soma do potencial da reação de oxidação do metal, que origina elétrons, com o potencial de redução do solvente, que os consome. A variação do  $E_{CORR}$  com o tempo indica o tipo de reação que está ocorrendo sobre a superfície do metal, de acordo com o critério de espontaneidade dado pela variação de energia livre da reação em questão. A diminuição do  $E_{CORR}$  com o tempo de imersão é um indicativo que a solução contendo ions agressivos está oxidando o metal a cátion metálico, ou seja, o metal está corroendo, ou um filme de óxido previamente formado está sendo dissolvido no eletrólito. Quando o  $E_{CORR}$  aumenta com o tempo de imersão, um filme de oxihidróxido ou de óxido está se formando sobre a superfície metálica, levando à passivação.

A Tabela IV mostra a variação do  $E_{CORR}$  com o tempo para o sistema metal + filme + solução com o tempo de imersão. Para todos os casos, o  $E_{CORR}$  diminui com o tempo de imersão, mostrando o transporte de solução através dos poros do filme e sua reação com a matriz metálica. Comparando os filmes com e sem fosfato, os resultados mostram valores do  $E_{CORR}$  menos negativos para os sistemas com fosfato, indicando a maior adsorção dos filmes de PU via os radicais fosfatados. Da mesma forma, quando a razão  $[OH]/[NCO]$  diminui, o

$E_{CORR}$  aumenta, também mostrando que filmes com maior grau de reticulação impedem a penetração do cloreto e seu ataque ao aço.

**Tabela IV - Variação do Potencial de Corrosão com o tempo de imersão em NaCl 3,5%, para filmes de PU de diferentes composições.**

DIA	[OH]/[CN] = 2,0		[OH]/[CN] = 1,5		[OH]/[CN] = 1,0	
	FOSFATO %	$E_{CORR}$ mV (ECS)	FOSFATO %	$E_{CORR}$ mV (ECS)	FOSFATO %	$E_{CORR}$ mV (ECS)
1	0	-600	0	-546	0	-537
7	0	-674	0	-618	0	-631
21	0	-711	0	-714	0	-650
1	50	-573	50	-437	50	-427
7	50	-636	50	-573	50	-572
21	50	-658	50	-602	50	-616

*Conclusão parcial: Filmes formados com razão [OH] / [NCO] igual a 1,0 e 1,5 e com 50% de fosfato apresentaram menores valores de capacitância, maiores valores de resistência e valores menos negativos de potencial de corrosão, permitindo concluir que esses filmes estão mais aderidos à superfície metálica, devido à presença do fosfato, e possuem maior efeito selante, em função do maior grau de reticulação da PU. Filmes com essa formulação, ou seja, maior grau de reticulação e presença de fosfato possuem melhores propriedades anticorrosivas, por efeito barreira, para o aço 1020 em solução de cloreto com concentração semelhante à água do mar.*

## 8. Custos

Nas Tabelas V e VI são apresentados os custos dos reagentes envolvidos na preparação de 1 kg das resinas poliuretânicas que apresentaram melhores resultados neste projeto tecnológico:

**Tabela V - Custo para sintetizar 1 kg de óleo de soja hidroxilado e fosforado (OSH-F).**

OSH-F		
Componentes	Quantidade (kg)	Custos (R\$)
OSE	0,909	2,73
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0,091	0,74
<b>Total</b>	<b>1</b>	<b>3,47</b>

**Tabela VI - Custo para sintetizar 1 kg de resina poliuretânica fosforada.**

Razão [OH] / [NCO]	FOSFATO %	Quantidade (Kg)	OSH- F (Kg)	Óleo de mamona (Kg)	TDI (Kg)	DBTDL (Kg)	Custo Total (R\$/ Kg)
		Custos (R\$)					
1.5	50	Qtd. (Kg)	0,40850	0,40850	0,18300	0,0010	
		Custos (R\$)	1,42	1,64	1,65	6,6	11,31
1.0	50	Qtd. (Kg)	0,37425	0,37425	0,25150	0,0010	
		Custos (R\$)	1,30	1,50	2,26	6,6	11,66

Os cálculos apresentados se baseiam nas seguintes referências de custo:

- Óleo de soja epoxidado: o valor agregado médio do OSE é de U\$1500/ton. Este valor foi convertido para reais e reduzido à kg, sendo o valor usado de R\$3,00/kg.
- Ácido fosfórico (Quimibras Indústrias Químicas S/A): o preço encontrado para o ácido fosfórico 85% em massa foi de R\$14,00/L.
- TDI grau técnico (fornecido pela Bettanin S.A.) 1 Kg: no cálculo foi utilizado o valor de R\$ 9,00
- Dibutil-Laurato de Estanho (Sigma- Aldrich) 500g: R\$330,00
- Óleo de Mamona: Com base na cotação atual o valor utilizado foi de U\$1.604,17/ton. e convertido em reais de acordo com a cotação do dólar do dia 22 de junho de 2013 : 1dólar = 2,26 reais, preço do óleo de mamona: R\$ 4.010,425/ton.

A utilização do óleo de soja epoxidado (U\$1500/ton.) representa uma vantagem econômica na preparação das PU's tendo em vista que o preço de polióis, comumente utilizados, como o Propileno Glicol 400 variam em torno de U\$1800 a U\$ 2400/ton.

Os valores comerciais de tintas anticorrosivas a base de PU, pesquisados, foram de R\$ 130,00 o galão de 3,6 litros, o que representa em torno de R\$ 36,11 (tinta DHRA) e R\$ 30,86 por Kilo (tinta Hammerite). Logo, a PU obtida neste trabalho, além de apresentar propriedades anti-corrosivas possui também viabilidade econômica.

## 9. Conclusão

A preparação de revestimentos a base de PU, apresentada nesse projeto, mostra-se um método atrativo, principalmente por empregar uma matéria-prima de fonte renovável e abundante (poliol vegetal), além de ser bastante viável economicamente. Em adição às propriedades preservativas já conhecidas desse polímero, foi investigado o efeito da inserção de grupos fosfato em sua estrutura, com a finalidade de proporcionar uma melhor proteção anticorrosiva. Foram preparadas resinas poliuretânicas com razões  $[OH]/[NCO]$  iguais a 2,0; 1,5 e 1,0, com e sem fosfato.

Corpos de prova de aço 1020 recobertos com PU's contendo uma relação  $[OH]/[NCO] = 2,0$  e imersos em solução de NaCl 3,5 % apresentaram altos valores de capacitância e baixos valores para resistência do filme, avaliados por Espectroscopia de Impedância Eletroquímica. Os resultados podem ser interpretados como consequência de uma alta hidrofiliçidade dos revestimentos, o que prejudica a estabilização da camada protetora na superfície do metal, além de baixa reticulação, resultando em um filme poroso ou pouco aderido e, conseqüentemente, em uma proteção pouco eficaz.

A diminuição da razão  $[OH]/[NCO]$  levou a uma maior reticulação da resina, reduzindo sua porosidade e a solubilização de grupos hidrofílicos presentes em sua estrutura. Pelas medidas de impedância foram determinados menores valores de capacitância e maior resistência dos filmes com o aumento do teor de isocianato. Além disso, com os revestimento de razão  $[OH]/[NCO]$  de 1,0 e 1,5 foi possível verificar a influência do teor de fosfato na proteção anticorrosiva oferecida. Dentre esses filmes, aqueles preparados com 50% de poliolfosfato obtiveram menores valores de capacitância, maiores valores de resistência e valores menos negativos de potencial de corrosão do que os filmes sem a presença de fosfato. Portanto, a presença dos grupos fosfato favorece a estabilização dos revestimentos e a ação inibidora aos processos corrosivos na superfície metálica.

Tendo comprovada a atuação de compostos fosforados na melhoria das propriedades anticorrosivas de revestimentos poliuretânicos, uma série de aperfeiçoamentos na técnica é indicada. O processo se mostra promissor devido às diversas alternativas de melhorias, como: o estabelecimento de métodos de cura que

potencializem a reticulação, o emprego de solventes adequados à síntese das PU's, a inserção de cargas ou aditivos ao filme, entre outros métodos visando sua aplicação em grande escala.



## 10. Referências Bibliográficas

Argyropoulas: ROHM AND HAAS COMPAN; DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC . John N. Argyropoulas et al., **Two component polyurethane coating compositions comprising isocyanurate compositions from bis (isocyanatomethyl)cyclohexane and from aliphatic diisocyanates**. EP2455409 A2, 23 maio 2013. Disponível em: [http:// register.epo.org/espacenet/application?number=EP11186949](http://register.epo.org/espacenet/application?number=EP11186949). Acessado em: Junho de 2013.

Almeida: Almeida, A. E. F. S. et al. Poliuretana derivada de óleos vegetais exposta ao intemperismo artificial. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Carlos, v.16, n.3, p. 252-256, 2006.

Chattopadhyay : Chattopadhyay, D.K.; Raju, K.V.S.N. Structural engineering of polyurethane coatings for high performance applications. **Progress in Polymer Science**, Hyderabad, v. 32, n. 3, p. 352–418

Cooper: Cooper, S. L.; Tobolsky, A. V. Properties of linear elastomeric polyurethanes. **Journal of Applied Polymer Science**, New York, v. 10, n. 12, p. 1837-1844, 1966.

Dutta: Dutta, S. et al. Evaluation of Mesua ferrea L. seed oil modified polyurethane paints. **Progress in Organic Coatings**, Tezpur, v. 65, n. 1, p. 131–135, 2009.

Dzierża: Dzierża, W. Mechanical properties of crosslinked polyurethanes. **Journal of Applied Polymer Science**, Toruń ,v. 22, n. 5, p. 1331-1342, 1978.

Fiori: Fiori, D.E. Two-component water reducible polyurethane coatings. **Progress in Organic Coatings**, Stamford, v. 32, nos. 1-4, p. 65–71, 1997.

Gentil: Gentil, V. **Corrosão**. 3 ed. Rio de Janeiro: LTC, 1996. 345p.

González-García: González-García, Y. et al. Electrochemical and structural properties of a polyurethane coating on steel substrates for corrosion protection. **Corrosion Science**, Tenerife, v. 49, n. 1, p. 3514–3526, 2007.

Guo: Guo, A.; Demydov, D.; Zhang, W.; Petrovic Z.S. Polyols and Polyurethanes from. Hydroformylation of Soybean Oil. **Journal of Polymer Environment**, Pittsburg, v.10, nos. 1/2, p. 49–52, 2002.

Guo: Guo, A.; Zhang, W.; Petrovic, Z. S. Structure–property relationships in polyurethanes derived from soybean oil. **Journal of Material Science**, Pittsburg, v.41, n. 15, p. 4914-4920, 2006.

Heinen: Heinen, M.; Petzhold, C.L.; Gerbase, A. E.; **Poliuretanas Rígidas à base de Óleos Vegetais e Retardantes de Chama Fosforados derivados de Óleo de Soja Epoxidado**; 2012. 101 f. Dissertação (Mestrado em Ciências dos Materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre. 2012.

Holger: Holger Blum, **Polyurethane Coating Agent**. US2013/0123425 A1, 16 Maio 2013. Disponível em: <http://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/biblio?CC=US&NR=2013123425A1&KC=A1&FT=D>. Acessado em: Junho de 2013.

Ionescu: Ionescu, M. **Chemistry and Technology of Polyols for Polyurethanes**. Shawbury: Smithers Rapra Publishing, 2005. 586 p.

Ivanov: Ivanov, E. S.; Ivanova, A. E. Stelpant polyurethane lacquer coatings for corrosion protection in metallurgical enterprises, *Metallurgist*, Novgorod, v. 56, nos. 3–4, p. 205-210, 2012.

Javni: Javni, I., Zhang, W.; Petrovic, Z. S. Effect of different isocyanates on the properties of soy-based polyurethanes. *Journal of Applied Polymer Science*, Pittsburg, v.88, n. 13, p. 2912-2916, 2003.

Kurylad: Kurylad, W. C.; Papa, A. J. **Flame Retardancy of Polymeric Materials**, v. 3, New York: Marcel Dekker, 1980. 161 p.

Maki: Dai-Ichi Kogyo Seiyaku Co. Ltd., Hirohisa Maki et. al. **Process for inhibiting corrosion for polyurethane coating**, US 458291A, 15 Abr. 1986. disponível em: <http://www.google.com.br/patents/US4582891?hl=pt-BR&dq=process+for+inhibiting+corrosion+for+polyurethane> acessado em Junho de 2013.

MEIER-WESTHUES: MEIER-WESTHUES, U. **Polyurethanes: Coatings, Adhesives and Sealants**. Hannover: Vincentz Network Gmbh & Co Kg, 2007. 344 p.

Monteavaro: Monteavaro, L.L. **Poliuretanas a partir de Polióis de Óleo de Soja**. 2005. 93 f. Tese (Doutorado em Ciências dos Materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre. 2005.

Ni: Ni, B.; Yang, L.; Wang, C.; Wang, L.; Finlow, D. E. Synthesis and thermal properties of soybean oil-based waterborne polyurethane coating *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Budapest, v. 100, n.1, p. 239–246; 2009.

Park: Park, H.S. et al. Preparation and characterization of polyurethane flame retardant coating using pyrophosphoric lactone-modified polyester isophorone diisocyanate-isocyanurate **Journal of Applied Polymer Science**. Yongin, v. 80, n.1, p. 2316–2327, 2001.

Petrovic, Z.S., Guo, A., Zhang, W., Structure and properties of polyurethanes based on halogenated and nonhalogenated soy–polyols. **Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry**, Pittsburg, v. 38, n. 22, p. 4062-4069, 2000.

Selvaraj: Selvaraj, R. et al., Studies on the Evaluation of Polyurethane Coatings on Steel Rebars for the Prevention of Corrosion in Concrete Structures **Portugaliae Electrochimica Acta**, Karaikudi, v. 26, n. 8, p. 407-416, 2008.

Shuyun: SIKA TECHNOLOGY AG. Liu Shuyun et al., **Two-Part Polyurethanes based on Hyperbranched Polymers**. EP 20100181891, 4 abr. 2012. Disponível em: [http:// register.epo.org/espacenet/application?number=EP10181891](http://register.epo.org/espacenet/application?number=EP10181891). Acessado em: Junho de 2013.

Spirekel: Spirekel, M. et al. Thermal degradation and fire performance of newphosphonate polyurethanes. **Polymer Degradation and Stability**, Arcueil Cedex, v. 78, n.2, p. 211–218, 2002.

BAYER MATERIALSCIENCE AG [DE]; BAYER MATERIAL SCIENCE LLC [US], Ramesh Subramanian et al., **Waterborne polyurethane coating compositions**, US2013/ 0011590, 10 jan. 2013. Disponível em: <http://http://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/biblio?CC=US&NR=2013011590A1&KC=A1&FT=D>. Acessado em: Junho de 2013.

SZYCHER: SZYCHER, M. **Szycher's Handbook of Polyurethanes**. 2nd. ed. Boca Raton: Crc Press, 2012. 1126 p.

Tea: Tea, S. **Polymeric Nanoparticles for the Modification of Polyurethane Coatings**. 2011. 161 f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade de Bayreuth, Bayeruth. Alemanha. 2011.

Thakur: Thakur, S.; Karak, N. Castor oil-based hyperbranched polyurethanes as advanced surface coating materials. **Progress in Organic Coatings**, Tezpur, v. 76, n. 1, p. 157– 164, 2013.

Van der Wouden: Van der Wouden, M.; Stijntjes, J. **The Use of Polyester Polyols in CFC-Free Rigid Foams**. In: UTECH INTERNATIONAL CONFERENCE, 1994, Holanda, iSmithers Rapra Publishing, 1994. p. 1-3.

Veronese: Veronese, V. B.; Menger, R. K.; Forte, M. M. De C.; Petzhold, C. L. Rigid polyurethane foam based on modified vegetable oil. **Journal of Applied Polymers Science**, Porto Alegre, 2011, v. 120, n. 10, p. 530-537, 2011.

Vilar: Vilar, W. **Química e Tecnologia dos Poliuretanos**. 3a ed. Rio de Janeiro :Vilar Consultoria, 2002. 360 p.

Weil: Weil E.D. **Encyclopaedia of polymer science and engineering**, v. 11, 2nd ed. New York: Wiley; 1990. 96 p.

Wilmington: E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY A CORP OF DE.Wilmington, A.W.F.; **PROCESS FOR PREPARING F FLEXIBLE POLYURETHANE FOAMS AND POLYURETHANE COATINGS.**, US Patent 3645924, 29 Fev. 1972, Disponível em: <http://patft.uspto.gov/netacgi/nph-Parser?Sect2=PTO1&Sect2=HITOFF&p=1&u=/netahtml/PTO/searchbool.html&r=1&f=G&l=50&d=PALL&RefSrch=yes&Query=PN/3645924>. Acessado em: Junho de 2013.