

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

JOÃO HENRIQUE LINGNER MOURA

**REVESTIMENTOS POLIMÉRICOS AMINADOS DE ORIGEM VEGETAL
APLICADOS COMO PROTEÇÃO ANTICORROSIVA**

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

INSTITUTO DE QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

JOÃO HENRIQUE LINGNER MOURA

**REVESTIMENTOS POLIMÉRICOS AMINADOS DE ORIGEM VEGETAL
APLICADOS COMO PROTEÇÃO ANTICORROSIVA**

Dissertação apresentada como requisito parcial para
a obtenção do título de Mestre em Química.

Prof. Dr. Cesar Liberato Petzhold

Orientador

Prof. Dr. Emilse Maria Agostini Martini

Co-orientadora

Porto Alegre, Maio de 2017

A presente dissertação foi realizada inteiramente pelo autor, exceto as colaborações as quais serão devidamente citadas nos agradecimentos, no período entre (abril/2015) e (abril/2017), no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul sob Orientação do Professor Cesar Liberato Petzhold e Co-orientação da Professora Doutora Emilse Maria Agostini Martini. A dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Química pela seguinte banca examinadora:

Comissão Examinadora:

Prof. Dr. Álvaro Meneguzzi

Prof. Dr. Douglas Gamba

Prof. Dra. Liane Lucy de Lucca Freitas

Prof. Dr. Cesar Liberato Petzhold

Prof. Dr. Emilse Maria Agostini Martini

LISTA DE TRABALHOS GERADOS

Petzhold, C.L.;Heinen, M.; Moura, J.H.L.; Martini, E. M. A.; Gerbase, A. E. POLIÓIS VEGETAIS: MATÉRIA-PRIMA VERSÁTIL PARA PREPARAÇÃO DE POLÍMEROS, , apresentado no 13º Congresso Brasileiro de Polímeros,realizado em Natal, Rio Grande do Norte – Brasil de 18 a 22 de Outubro de 2015

Moura, J.H.L.; Petzhold, C.L.; Martini, E. M. A.; REVESTIMENTOS POLIMÉRICOS AMINADOS DE ORIGEM VEGETAL APLICADOS COMO PROTEÇÃO ANTICORROSIVA; apresentado no 6º Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel e 9º Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel; Natal; 2016

Moura, J.H.L.; Martini, E. M. A.; Petzhold, C.L.; SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE POLIURETANAS DERIVADAS DE POLIOL AMINADO VEGETAL, submetido ao 14º Congresso Brasileiro de Polímeros, Águas de Lindóia (SP), de 11 a 26 de outubro de 2017

AGRADECIMENTOS

À minha mãe Valnete, que nunca mediu esforços para minha formação, por toda ajuda e companhia de sempre. Ao meu pai João Domingos pelo apoio, conselhos e amizade. Aos meus avós Odette e Valdir que seguem presentes na minha memória sempre me guiando e dando forças nos momentos mais necessários.

Aos professores César e Emilse por todos os ensinamentos, dedicação, paciência, incentivos e de modo geral por ter me proporcionado a melhor orientação possível. Além de dois grandes orientadores, dois bons amigos que a UFRGS me trouxe.

Não poderia deixar de lembrar os colegas de laboratório que me acompanharam diariamente durante essa pesquisa. À “turma do fundão”: Melissa e Marcelo que compartilham o sempre animado anexo 217 (a área VIP do lab). Aos colegas de grupo: Grasi, Gisele, Chun, Luiza, Ivan, Matheus e Natália; aos colegas da síntese: Viktor, João Paulo, Gabriela e Ana; aos nossos “agregados”: Prof. Douglas, Juliana, Jéssica e Geórgia. Além dos demais colegas que passaram pelo lab. e contribuíram para esse ambiente sempre cheio de gente, mas também de muita organização, colaboração, bom humor e bons momentos. Obrigado pelo ótimo convívio nos últimos 2 anos.

Aos colegas do K119 Demétrius, Fernanda T. e Fernanda F. por toda ajuda durante as análises de eletroquímica.

Ao Júlio e aos bolsistas do LAMAT pelo bom atendimento nas análises de infravermelho.

Ao pessoal das oficinas da Física e da Química por disponibilizarem as ferramentas para preparo das placas de aço 1020.

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	1
2.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1	REVESTIMENTOS.....	4
2.2.	RESINAS POLIURETÂNICAS.....	7
2.2.1	Química das Poliuretanas.....	7
2.2.2.	Revestimentos Poliuretânicos.....	17
2.3	RESINAS EPÓXI.....	19
2.3.1	Química dos Epóxidos.....	19
2.3.2	Revestimentos Epoxídicos.....	27
2.4	Proteção de Metais por Revestimentos.....	29
2.4.1	Mecanismos de Proteção.....	29
2.4.2	Revestimentos Anticorrosivos.....	30
3.	EXPERIMENTAL	33
3.1	PREPARO DO ÓLEO DE SOJA EPOXIDADO MODIFICADO COM BENZILAMINA (OSE-BA).....	33
3.1.1	Reagentes.....	33
3.1.2	Procedimento.....	33
3.1.3	Caracterização do OSE-BA.....	34
3.1.3.1	Espectroscopia de Infravermelho (IV).....	34
3.1.3.2	Ressonância Magnética Nuclear (¹ H- RMN).....	34
3.1.3.3	Índices de Acidez e de Hidroxilas.....	35

3.1.3.4	Cromatografia de exclusão de tamanho (SEC).....	36
3.1.3.5	Calorimetria Exploratória Diferencial.....	36
3.1.3.6	Análises Reológicas.....	36
3.2	PREPARO E CARACTERIZAÇÃO DAS RESINAS.....	37
3.2.1	Preparação das Poliuretanas.....	37
3.2.1-a)	Reagentes.....	37
3.2.1-b)	Procedimento.....	37
3.2.2	Preparação das Resinas Epóxi.....	38
3.2.2-a)	Reagentes.....	38
3.2.2-b)	Procedimento.....	38
3.2.3	Caracterização das Resinas.....	39
3.2.3.1	Espectroscopia de Infravermelho (IV).....	39
3.2.3.2	Análise de ângulo de contato.....	39
3.2.3.3	Perfilometria.....	38
3.2.3.4	Testes de Dureza.....	40
3.2.3.5	Análise Dinâmico Mecânica (DMA).....	40
3.3	AVALIAÇÃO DOS REVESTIMENTOS.....	41
3.3.1	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE).....	41
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	44
4.1	SÍNTESE DO OSE-BA.....	45
4.1.1	Caracterização do OSE-BA.....	46
4.1.1-a)	Espectroscopia de Infravermelho (IV).....	46

4.1.1-b) ¹ H- RMN.....	48
4.1.1-c) Índices de Acidez e de Hidroxilas.....	50
Conclusão Parcial	50
4.1.2 Caracterização das Propriedades.....	51
4.1.2- a) SEC.....	51
4.1.2-b) DSC.....	52
4.1.2-c) Análises Reológicas.....	53
Conclusão Parcial	54
4.2 CARACTERIZAÇÃO DAS RESINAS.....	54
4.2.1-a) Espectroscopia de Infravermelho (IV).....	56
4.2.1-b) Ângulo de Contato.....	59
4.2.1-c) Perfilometria.....	61
4.2.1-d) Dureza.....	61
4.2.1-e) DMA.....	62
Conclusão Parcial	67
4.3 AVALIAÇÃO DOS REVESTIMENTOS.....	68
4.3.1 Resinas Epóxi.....	68
4.3.2 Resinas Poliuretânicas.....	87
Conclusão Parcial	102
5. CONCLUSÃO	104
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	106

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 Reação entre um isocianato bifuncional e um poli álcool.....	8
Figura 2. Reação entre um isocianato e doador de hidrogênio sem a presença de catalisador.....	9
Figura3. Reação de isocianatos catalisada por sal metálico.....	10
Figura4. Estruturas de Ressonância do Isocianato	11
Figura 5. Isocianatos usados na fabricação de PU's.....	11
Figura 6. Reações dos Isocianatos.....	12
Figura 7. Estrutura de um polioli poliéster	13
Figura 8. Estrutura de um polioli poliéster.....	14
Figura 9. Exemplo de triglicerídeo vegetal.....	15
Figura 10. Reações para obtenção de polióis a partir de óleos vegetais.....	16
Figura 11. Estruturas da epicloridina, de um glicidil éter e um glicidil éster.....	20
Figura 12. Reação de obtenção do DGEBA, entre a Epicloridina (EPCH) e o Bisfenol-A (BPA).....	21
Figura 13. Reações de aminas com epóxidos.....	23
Figura 14. Cura de epóxidos com anidridos.....	24
Figura 15. Estrutura do ácido vernólico.....	26
Figura 16. Exemplo de epoxidação de um óleo vegetal.....	26
Figura 17. Sistema Reacional Montado.....	34
Figura 18. Exemplos de corpos de prova utilizados nos testes eletroquímicos.....	42
Figura 19. Vista lateral e superior dos sistemas montados para os testes eletroquímicos....	42
Figura 20. Sumário das análises realizadas.....	44
Figura 21 Reação de abertura dos epóxidos do OSE.....	45
Figura 22. Espectros de IV (ATR) do OSE e do OSE-BA.....	47
Figura 23. Representação da aminólise do triglicerídeo do OSE.....	46
Figura24. Espectro de RMN do OSE (CDCl ₃ , 300 MHz).....	49
Figura 25. Espectro de RMN do OSE-BA. (CDCl ₃ , 300 MHz).....	50
Figura 26. Cromatograma de GPC do OSE-BA sobreposto ao do OSE. (THF, 1 mL/min).	52
Figura 27. Termogramas de DSC (2º aquecimento) do OSE e OSE-BA. (20 °C/min).....	52
Figura 28. Viscosidade X Taxa de Cisalhamento: para o OSE (laranja) e para o OSE-BA (azul).....	53
Figura 29. Tensão de Cisalhamento X Taxa de Cisalhamento: para o OSE (laranja) e para	54

o OSE-BA (azul).....	
Figura 30. Preparação das PU's.....	55
Figura 31. Preparação das Resinas Epóxi.....	56
Figura 32. Sobreposição dos Espectros de IV (ATR) das PU's.....	57
Figura 33. Sobreposição dos Espectros de IV (ATR) das Resinas Epóxi.....	58
Figura 34. Determinação da molhabilidade de acordo com o ângulo de contato.....	59
Figura 35. $\log E' \times$ Temperatura para as PU's.....	64
Figura 36. $\log E' \times$ Temperatura para as resinas epóxi.....	64
Figura 37. $\tan \delta \times$ Temperatura para as PU's.....	66
Figura 38. $\tan \delta \times$ Temperatura para as resinas epóxi.....	66
Figura 39. Diagramas de Nyquist com ampliação da alta frequência (39a) e de Bode (39b) para o aço AISI 1020 revestido com as resinas Ep-OSE, Ep-50 % e Ep-100 % aminadas no momento da imersão em NaCl 3,5 %, em PCA (Potencial de Circuito Aberto).....	70
Figura 40 Diagramas de Nyquist, com ampliação na alta frequência, (40a) e de Bode (40b) para o aço AISI 1020 revestido com a Ep-OSE ao longo do tempo de imersão em NaCl 3,5 %, em PCA.	72
Figura 41 Diagramas de Nyquist, com ampliação da alta frequência, (41a) e de Bode (41b) para o aço AISI 1020 revestido com resina Ep-50 % ao longo do tempo de imersão em NaCl 3,5 %, em PCA.....	74
Figura 42. Diagramas de Nyquist (42a) e Bode (42b) para o aço AISI 1020 revestido com resina Ep-100 % ao longo do tempo de imersão em NaCl 3,5 %, em PCA.	75
Figura 43. Diagramas de Bode para o aço AISI 1020 revestido com resinas Ep-OSE, Ep-50 % e Ep-100 % no 14º dia de imersão em NaCl 3,5 %, em PCA.....	76
Figura 44. Variação da resistência do sistema RT com o tempo de imersão para o aço AISI 1020 revestido com resinas Ep-OSE, Ep-50 % e Ep-100 %, em solução aquosa de NaCl 3,5 %. Medidas dos dias: 0, 1, 7, 14, 21 e 28.....	77
Figura 45. Variação da capacitância do sistema CT com o tempo de imersão para o aço AISI 1020 revestido com resinas epóxi Ep-OSE, Ep-50 % e Ep-100 %, em solução aquosa de NaCl 3,5 %. Medidas dos dias: 0, 1, 7, 14, 21 e 28.....	78
Figura 46. Visualização do aço AISI 1020 revestido com resinas epóxi Ep-OSE, Ep-50 % e Ep-100 % no momento da imersão (a) e após 14 (b) e 28 dias (c) em solução aquosa de NaCl 3,5 %.....	79

Figura 47. Diagramas de Bode, experimental e simulado, para aço AISI 1020 revestido com resina Ep-OSE no momento da imersão (a) e após 14 dias (b) em solução aquosa de NaCl 3,5 %.....	82
Figura 48. Diagramas de Bode, experimental e simulado, para aço AISI 1020 revestido com resina Ep-50 % no momento da imersão (a) e após 14 dias (b) em solução aquosa de NaCl 3,5 %.....	82
Figura 49. Diagramas de Bode, experimental e simulado, para aço AISI 1020 revestido com resina Ep-100 % no momento da imersão (a) e após 14 dias (b) em solução aquosa de NaCl 3,5 %.....	83
Figura 50. Volume de solução absorvida ($V_A\%$) em função do tempo de imersão em solução aquosa de NaCl 3,5 % para as resinas Ep-OSE, Ep-50 % e Ep-100%. Medidas dos dias: 0, 1, 7, 14, 21 e 28.....	86
Figura 51– Diagramas de Nyquist , com ampliação da região de alta frequência (51a), e Bode (51b) para o aço AISI 1020 revestido com as resinas PU-OM, PU-50 % e PU-100 % no momento da imersão em NaCl 3,5 %, em PCA.	88
Figura 52. Diagramas de Nyquist (52a) e Bode (52b) para o aço AISI 1020 revestido com resina poliuretana não aminada ao longo do tempo da imersão em NaCl 3,5 %, em PCA.....	89
Figura 53. Diagramas de Nyquist (53a) e Bode (53b) para o aço AISI 1020 revestido com resina PU-50 % ao longo do tempo da imersão em NaCl 3,5 %, em PCA.....	90
Figura 54. Diagramas de Nyquist (54a) e Bode (54b) para o aço AISI 1020 revestido com resina PU-100 % ao longo do tempo da imersão em NaCl 3,5 %, em PCA.....	91
Figura 55. Diagramas de Bode para o aço AISI 1020 revestido com resinas PU-OM, PU-50% e PU-100% no 14° dia de imersão em NaCl 3,5 %, em PCA.	93
Figura 56. Variação da resistência do sistema RT com o tempo de imersão para o aço AISI 1020 revestido com resinas PU-OM, PU-50% e PU-100%, em solução aquosa de NaCl 3,5 %. Medidas dos dias: 0, 1, 7, 14, 21 e 28.....	93
Figura 57. Variação da capacitância do sistema CT com o tempo de imersão para o aço AISI 1020 revestido com resinas PU-OM, PU-50% e PU-100%, em solução aquosa de NaCl 3,5 %. Medidas dos dias: 0, 1, 7, 14, 21 e 28.....	94
Figura 58. Visualização do aço AISI 1020 revestido com resinas PU-OM, PU-50% e PU-100% no momento da imersão (a) e após 14 (b) e 28 dias (c) em solução aquosa de NaCl 3,5 %.....	95

Figura 59. Diagramas de Bode, experimental e simulado, para aço AISI 1020 revestido com resina poliuretana PU-OM no momento da imersão (a) e após 14 dias (b) em solução aquosa de NaCl 3,5 %.....	96
Figura 60. Diagramas de Bode, experimental e simulado, para aço AISI 1020 revestido com resina PU-50 % no momento da imersão (a) e após 14 dias (b) em solução aquosa de NaCl 3,5 %.....	97
Figura 61 Diagramas de Bode, experimental e simulado, para aço AISI 1020 revestido com resina PU-100 % no momento da imersão (a) e após 14 dias (b) em solução aquosa de NaCl 3,5 %.....	97
Figura 62. Volume de solução absorvida ($V_A\%$) em função do tempo de imersão em solução aquosa de NaCl 3,5 % para as resinas PU-OM, PU-50% e PU-100 %. Medidas dos dias: 0, 1, 7, 14, 21 e 28.....	100
Figura 63. Interações envolvidas nos processos de adsorção na interface filme / metal para os revestimentos contendo o OSE-BA.....	102
Figura 64. Pontos de ancoragem e grupos hidrofóbicos para os revestimentos contendo o OSE-BA.....	102

LISTA DE TABELAS

Tabela I. Características das resinas termoplásticas e termorrígidas.....	6
Tabela II. Reatividade de Isocianatos.....	13
Tabela III. Número de carbonos e insaturações em triglicerídeos vegetais comuns..	15
Tabela IV. Parâmetros da preparação das resinas de PU.....	38
Tabela V. Parâmetros da preparação das resinas epoxídicas.....	39
Tabela VI. Composição do aço 1020.....	41
Tabela VII. Determinação do ângulo de contato para as resinas.....	60
Tabela VIII. Rugosidade das amostras.....	61
Tabela IX. Determinação de Dureza Shore-A para as resinas.....	62
Tabela X. Parâmetros obtidos pelos ensaios de DMA para as resinas formuladas...	67
Tabela XI. Parâmetros de EIE obtidos por simulação para o aço AISI 1020 revestido com resina Ep-OSE, Ep-50 % e Ep-100 % no momento da imersão e após 14 dias em solução aquosa de NaCl 3,5 %.....	84
Tabela XII. Parâmetros de EIE obtidos por simulação para o aço AISI 1020 revestido com as resinas PU-OM, PU-50 % e PU-100 % no momento da imersão e após 14 dias em solução aquosa de NaCl 3,5 %.	98

ABREVIATURAS

AM – Anidrido Maleico

ATR – [Attenuated total reflectance] = Refletância total atenuada

BPA – [Bisphenol-A] = Bisfenol-A

C_F - Capacitância do filme

C_P - Capacitância de poro

CPE [Constant Phase Element] = Elemento de constante de fase

C_T Capacitância total do sistema

DBL-Sn – Dibutil-laurato de estanho

DGEBA - Diglicidil éter de bisfenol-A

DMA- [Dynamic Mechanical Analysis] = Análise Dinâmico Mecânica

DMPA - [Dimethylolpropionic acid]= ácido dimetilol propiônico

DSC – [differential scanning calorimetry] = Calorimetria exploratória diferencial

EIE – Espectroscopia de impedância eletroquímica

EPCH – [Epichlorohydrin] = Epicloridina

GC-MS – Cromatografia Gasosa Acoplada a espectrômetro de massas

HDI - Hexametileno diisocianato

HMDI - Diciclohexilmetano diisocianato

¹H-RMN - Ressonância magnética nuclear de hidrogênio

IA – Índice de acidez

IOH- Índice de hidroxilas

IPDI - Isoforona diisocianato

IV- Infravermelho

MDI - Difenilmetano diisocianato

MOP – metacrilo-oxietilfosfato

OEM - [Original equipment manufacturers] – Equipamento originais de fabricantes

O.M – Óleo de mamona

OSE – Óleo de soja epoxidado

OSE-BA - Óleo de soja epoxidado modificado com benzilamina

PCA – Potencial de circuito aberto

PTHF - Politetrahydrofurano

PU – Poliuretana

R_F – Resistência do filme

R_P – Resistência de poro

R_S – Resistência da solução

R_T – Resistência total do sistema

SEC – [Size exclusion chromatography] = cromatografia por exclusão de tamanho

SEM – [scanning electron microscopy] = microscopia eletrônica de varredura

$\text{Sn}(\text{Oct})_2$ – Octanoato de estanho

TDI – Tolueno diisocianato

TDP – Tridecilsulfato

T_g – Temperatura de transição vítrea

TGA – Análise termogravimétrica

THF- Tetrahydrofurano

TMXDI - Meta-tetrametilxileno diisocianato

UV – Ultravioleta

V_A - Volume de água absorvido

VOC – [Volatile organic compounds] = Compostos orgânicos voláteis

RESUMO

Revestimentos poliméricos são reconhecidos por agregar valor e aumentar consideravelmente a vida útil de substratos. Com tal finalidade, foram produzidas resinas poliuretânicas e epoxídicas derivadas de um poliol /epóxi aminado de fonte renovável para a proteção anticorrosiva do aço AISI 1020. Como material de partida é utilizado óleo de soja epoxidado modificado pela reação com benzilamina. O produto obtido foi caracterizado por espectroscopia no infravermelho (IV), ressonância magnética nuclear (H^1 -RMN), índice de hidroxilas e de acidez, cromatografia por exclusão de tamanho (SEC), calorimetria exploratória diferencial (DSC) e reologia. Para caracterização das poliuretanas e resinas epoxídicas foram feitas análises de IV, ângulo de contato, perfilometria, dureza e análise dinâmico mecânica (DMA).

As resinas preparadas foram utilizadas para recobrir placas de aço 1020. Após a cura dos filmes, os corpos de prova foram submetidos a testes de corrosão, sendo submersos em solução salina, simulando as condições da água do mar. As propriedades anticorrosivas dos filmes ao longo do período de imersão foram avaliadas através de medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica. Pelos testes eletroquímicos observou-se que a presença do óleo funcionalizado na formulação das resinas resultou em revestimentos com maiores resistências e menores capacitâncias caracterizando uma maior proteção anticorrosiva.

Palavras-Chaves: resinas de fonte renovável, poliuretanas, resinas epóxi, poliol aminado, revestimento anticorrosivo.

ABSTRACT

Polymeric coatings are recognized for adding value and greatly increasing the service life of substrates. To this end, polyurethane and epoxy resins derived from an aminated polyol/epoxy from a renewable source were produced for the anticorrosive protection of AISI 1020 steel. Epoxidized soybean oil modified by reaction with benzylamine is used as the starting material. The product obtained was characterized by infrared spectroscopy (FTIR), nuclear magnetic resonance ($^1\text{H-NMR}$), hydroxyl and acidity index, size exclusion chromatography (SEC), differential scanning calorimetry (DSC) and rheology. For characterization of polyurethanes and epoxy resins, FTIR, water contact angle, profilometry, hardness and dynamic mechanical analysis (DMA) analyzes were performed.

The resins prepared were used to enfold AISI 1020 steel plates. After the curing of the applied films, the specimens were submitted to corrosion tests, being submerged in saline solution, simulating the conditions of sea water. The anticorrosive properties of the films during the immersion period were evaluated by means of electrochemical impedance spectroscopy. By the electrochemical tests was observed that the presence of the functionalized oil in the formulation of the resins resulted in coatings with higher resistances and lower capacitances, characterizing a better anticorrosive protection.

Keywords: renewable source resins, polyurethanes, epoxy resins, aminated polyol, anticorrosive coating.

1. INTRODUÇÃO

A ocorrência da corrosão exerce grande impacto sobre a resistência, custos de manutenção e durabilidade de componentes em setores como a indústria e construção civil.¹ Somente no ano de 2016, o custo global da corrosão foi avaliado em torno de 2,5 trilhões de dólares. Estima-se que entre 15 a 35 % desse valor poderia ser reduzido pelo uso de métodos preventivos disponíveis, o que representaria uma economia de 375 a 875 bilhões de dólares.² Além dos dados computados, os processos corrosivos ocasionam ainda uma série de gastos indiretos difíceis de quantificar. Entre esses prejuízos encontram-se os relacionados à danos a saúde causado por acidentes ocupacionais e o bioacúmulo de produtos de corrosão.

Das diversas práticas conhecidas para o controle da corrosão, a aplicação de revestimentos poliméricos é reconhecidamente a mais utilizada³. Além da destacada ação anticorrosiva, proporcionam aos substratos proteção frente a vários fatores degradantes como intempéries e abrasão⁴. Considerando questões ambientais, a estabilidade química dos polímeros representa mais uma vantagem em relação a outros revestimentos como os metálicos (à base de cádmio e cromo, por exemplo), tradicionalmente usados no controle da corrosão⁵.

A aplicação de materiais resinosos para a proteção de superfícies é conhecida de longa data. No Japão, desde antes de 300 a.c, já se produziam resinas fenólicas derivadas da seiva da árvore chamada *Rus Vernicifera*. Esta resina, a célebre laca japonesa, era aplicada para impermeabilização de artefatos de madeira, bambu e cerâmica e graças a essa proteção muitos desses objetos se mantêm intactos até os dias atuais⁶. Inicialmente esses produtos eram derivados de produtos naturais como as resinas fenólicas de árvores. Contudo a utilização de revestimentos se difundiu definitivamente a partir do surgimento dos polímeros sintéticos.

As resinas epóxi, originalmente produzidas através da epiclорidina e do bisfenol-A, ganharam destaque nos anos 40 e desde o início sua principal aplicação foi na fabricação de revestimentos⁷. Na mesma época surgiram as primeiras tintas poliuretânicas, reconhecidas por seu acabamento de alto brilho e a sua resistência à corrosão⁸. Devido a

essas características foram bastante utilizadas na pintura de aeronaves militares⁹. Outras resinas, descobertas na primeira metade do século XX, como as nitrocelulósicas, acrílicas, vinílicas, entre outras, também ganharam espaço na produção de tintas.¹⁰

Em geral, a utilização das resinas sintéticas representou uma significativa melhoria, especialmente pela maior resistência e durabilidade destas comparadas às naturais. Além disso, no mesmo período houve uma série de outros avanços no setor de revestimentos. A utilização de novos pigmentos e cargas aumenta a variabilidade de cores, tonalidades e propriedades físicas e mecânicas dos revestimentos. Também o surgimento de diversos solventes orgânicos, em geral derivados do petróleo, amplia a gama de resinas disponíveis para fabricação de novos produtos. Paralelamente, tal desenvolvimento foi acompanhado por um aumento inestimável das possíveis aplicações para tintas, abrangendo áreas cada vez mais específicas, desde decoração para construções, eletrodomésticos ou automotivos, até revestimento de embalagens de alimentos, pinturas retardantes de chama e proteção dos mais variados substratos.

Nas últimas décadas, a redução dos impactos ambientais associados aos revestimentos é um dos fatores que vem recebendo maior atenção no setor. Dentre as primeiras medidas destacam-se a classificação da toxicidade de pigmentos de chumbo, nos anos 50. A redução dos componentes orgânicos voláteis (VOC's), presentes em tintas, tem sido tratada em uma série de regulamentações, especialmente na Europa. Tem-se buscado, ainda, a substituição de algumas matérias primas para resinas devido a possíveis riscos relacionados ao seu bioacúmulo. Esse é o caso, por exemplo, do Bisfenol-A presente na fabricação de resinas epóxi. Assim, desde a década de 90, especialmente, houve uma série de reformulações na composição de tintas e vernizes para adaptação às novas leis ambientais. Outras adaptações tem por objetivo a obtenção de processos de manufatura economicamente mais viáveis.¹¹

Além desses fatores, as inovações tecnológicas no setor são impulsionadas pelas crescentes expectativas do mercado. A busca por melhor desempenho tem incentivado o desenvolvimento de revestimentos especiais através da incorporação de inibidores de corrosão, aditivos para reforço de propriedades mecânicas, agentes hidrofóbicos, manipulação da estrutura orgânica entre outros recursos.¹²

A indústria de tintas e revestimentos teve estimativa global de \$ 128,228.5 bilhões em 2014, com expectativa de atingir \$173,048.2 bilhões em 2020¹³. Dentre as aplicações se destaca a proteção à corrosão marinha ou industrial ¹⁴. Em 2015 só os revestimentos anticorrosivos apresentaram valor de mercado de \$22.45 bilhões, com estimativa de \$30.04 para 2021¹⁵. O Brasil encontra-se entre os seis maiores mercados do mundo, com um faturamento líquido de US\$ 3,054 bilhões em 2015.

Este trabalho tem como proposta geral a síntese de revestimentos poliméricos à base de polióis vegetais aminados e sua utilização no controle da corrosão aplicado ao aço AISI 1020. Desta forma, é apresentada a utilização de uma matéria prima de fonte renovável, potencialmente inócua, de baixo custo e fartamente disponível na região em alternativa aos polióis de origem petroquímica, habitualmente usados¹⁶. Adicionalmente, é proposto o reforço das propriedades anticorrosivas da resina através da funcionalização do óleo vegetal.

De modo específico é descrita a preparação de resinas poliuretânicas e resinas epoxídicas a partir do óleo de soja epoxidado reagido com grupamentos amina. Os produtos, devidamente caracterizados, são aplicados a placas de aço 1020 para que se avalie, por espectroscopia de impedância eletroquímica, sua potencial atividade como componente na formulação de tintas protetoras contra a corrosão.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 REVESTIMENTOS

Um revestimento pode ser classificado em diferentes categorias de acordo com os critérios de análise. Considerando sua aparência podem ser identificados como pigmentados, esmaltados, metalizados, etc. Partindo de uma classificação funcional, os mesmos poderiam ser rotulados como: anticorrosivos, antiabrasivos, antiderrapantes, antichamas, decorativos, entre outros. Podem, ainda, ser agrupados em orgânicos ou inorgânicos, embora por vezes seja confusa tal distinção. Por essa categorização acaba sendo difícil qualificar as tintas de matriz orgânica contendo pigmentação inorgânica. Nesse exemplo, para definição da classe pode-se considerar a concentração das partículas inorgânicas dispersas.

Para fins estatísticos a indústria de revestimentos é normalmente segmentada em quatro grupos: arquitetônicos, manufatura de equipamentos (OEM - original equipment manufacturers), cobertura para fins especiais e miscelânea. Nessa divisão, comum em levantamentos econômicos ¹³, revestimentos arquitetônicos representam os utilizados interna ou externamente em construções. O subgrupo OEM abrange produtos aplicados com finalidades industriais, por exemplo, em maquinário pesado, automóveis, navios, contêineres, etc. Entre os revestimentos para fins especiais incluem-se os utilizados em repintura, acabamentos, manutenção de pontes e tanques de armazenamento ou mesmo aplicados na parte externa de fábricas. Já na categoria miscelânea se encontram produtos relacionados a tintas como, removedores, tanners, dispersão de pigmentos, entre outros. ¹⁶

Em termos de nomenclatura há pouca variação entre as definições de tintas ou revestimentos. Deve-se observar, no entanto que o primeiro caso abrange apenas materiais aplicados na forma líquida e no último podem estar inclusos também acabamentos sólidos. De acordo com o conceito de Fazenda¹⁷ por tinta se entende “uma composição líquida, geralmente viscosa, constituída de um ou mais pigmentos dispersos em um aglomerante líquido que, ao sofrer um processo de cura quando estendida em película fina, forma um filme opaco e aderente ao substrato”. Os constituintes básicos de uma tinta, ou revestimento líquido são: resina, solvente, pigmentos e aditivos.

A resina, por vezes também chamada aglutinante, é o componente fundamental do revestimento. É a parte que geralmente dá origem ao nome da tinta, além de definir a maior parte de suas características. As resinas são responsáveis pela formação da camada contínua que mantém interligados os pigmentos e aditivos, além de promover a ancoragem ao substrato. Na preparação do revestimento é utilizada na forma de um líquido não volátil ou sólido. Após a secagem da tinta, a resina regula propriedades como: tempo de secagem, resistência, dureza, aderência e flexibilidade.

A formação do filme pode ser obtida por diferentes maneiras. Uma das mais comuns é pela evaporação do solvente, que é acompanhada pelo progressivo aumento da viscosidade do filme até que o mesmo se encontre seco ao toque. Esse processo apresenta diferenças significativas de acordo com o tipo de resina: termoplásticas ou termorrígidas. A secagem das resinas termoplásticas, das quais derivam as lacas e tintas látex, não envolve a modificação química do sistema. Cabe ressaltar que as lacas, obtidas de resinas como as nitrocelulósicas e acrílicas, apresentam certa sensibilidade ao solvente original. Já para as tintas látex, estabilizadas em água, a secagem é irreversível devido à coalescência entre as partículas de látex. No caso das termorrígidas, junto à formação do filme ocorre a chamada cura do polímero. Esta, por sua vez, corresponde à formação de uma série de ligações entre as moléculas do polímero (*cross-linking*) gerando um filme de alta resistência. Por essa razão as resinas termorrígidas originam tintas de elevada durabilidade e pouco suscetíveis ao ataque de solventes. Entre esses revestimentos podem-se citar os epoxídicos, poliuretânicos e alquídicos. Na Tabela I são apresentadas algumas características gerais desses tipos de resinas.

Embora alguns biopolímeros ainda sejam utilizados, atualmente a grande maioria das tintas contém resinas sintéticas. Entre estas, destacam-se na produção de revestimentos, em especial, as resinas: epóxi, poliuretânicas, alquídicas, nitrocelulósicas, vinílicas, acrílicas e poliésteres¹⁰. Os polímeros sintéticos podem ser obtidos por dois métodos: via policondensação ou poliadição.

Tabela I – Características das resinas termoplásticas e termorrígidas

Termoplásticos	Propriedades	Termofixos
-	Brilho	+
-	Teor de Sólidos	+
-	Dureza	+
-	Resistência a Solventes	+
-	Resistência ao Calor	+
+	Aplicabilidade	-
+	Custo dos Solventes	-
+	Custo por m ² aplicado	-
+	Taxa de Secagem	-

(Fonte)¹⁸

A policondensação, também chamada polimerização por etapas, se dá através da reação entre monômeros polifuncionais reativos entre si. Essa polimerização envolve um único processo cinético, cuja taxa de polimerização decresce com a conversão. Todas as moléculas presentes participam da reação que se encerra com o consumo total dos monômeros. São gerados polímeros com baixa massa molar e subprodutos que se originam durante sua formação. Para fabricação desses revestimentos, os polímeros são submetidos a posterior cura para reforço de suas propriedades de barreira.

No caso da poliadição, ou polimerização em cadeia, ocorrem reações em diferentes etapas dependentes entre si. Há mais de um processo cinético nessa polimerização, que se inicia com a formação das espécies ativas que reagirão com monômeros na propagação das cadeias e se encerra com a desativação do sítio ativo. A taxa de reação aumenta até atingir um máximo, sendo que desde o início são formados polímeros de alta massa molar. São resinas bastante empregadas para pintura arquitetônica, automotiva e de eletrodomésticos.¹⁸

Os solventes, na maioria dos casos, são os componentes presentes em maior quantidade nas tintas. São líquidos voláteis utilizados para ajustar a viscosidade do sistema para aplicação, bem como para dispersar os componentes (resina, cargas, aditivos, etc.). Embora não estejam presentes no filme seco, pois são evaporados durante a etapa de

secagem, são determinantes nas propriedades finais e desempenho do revestimento. Quando presentes em quantidades insuficientes podem causar o surgimento de áreas desprotegidas, enquanto que um excesso pode resultar na redução de resistência mecânica do revestimento. A escolha do solvente apropriado dependerá dentre outras questões da interação com a resina, volatilidade, toxicidade, relação custo benefício, etc. A utilização de uma combinação de solventes é uma alternativa habitual para que se obtenha um balanço entre uma boa solvatação e taxa de evaporação adequada. Comumente, solventes são classificados de acordo com as funcionalidades presentes. Hidrocarbonetos, oxigenados e clorados são os grupos mais representativos.

Os pigmentos são compostos orgânicos ou inorgânicos utilizados, principalmente, para conferir cor ou proporcionar características resistivas aos revestimentos. Encontram-se na forma de particulados sólidos, podendo ser coloridos, pretos, brancos ou fluorescentes. Caracterizados por serem insolúveis no meio de aplicação e não interagir com este quimicamente. Esta propriedade os diferencia dos corantes que ao serem solubilizados no meio tem suas características estruturais e cristalinas modificadas. As cargas são de aspecto transparente ou quase transparente e são adicionadas para reforçar algumas propriedades nas tintas.

2.2 RESINAS POLIURETÂNICAS

2.2.1 Química das Poliuretanas

Desde sua descoberta, por Otto Bayer no final dos anos 30, as poliuretanas (PU's) tem se mostrado um dos materiais de mais variada aplicabilidade entre as resinas sintéticas, presentes na forma de fibras, adesivos, espumas e revestimentos. São polímeros formados por polimerização em etapas e que se caracterizam pela presença do grupo uretana (-NH-CO-O-). Uma das possíveis formas de obtenção das PU's é pela condensação entre o biscloroformato e uma diamina. Esse processo apresenta como inconveniente a liberação de ácido clorídrico como coproduto¹⁹. O método industrialmente mais importante de produção envolve a reação entre um di ou poli isocianato com um hidrogênio ativo. Entre estas possibilidades, a mais comum é a combinação de um isocianato com um álcool di ou polifuncional (poliol), como exemplificado na Figura 1.

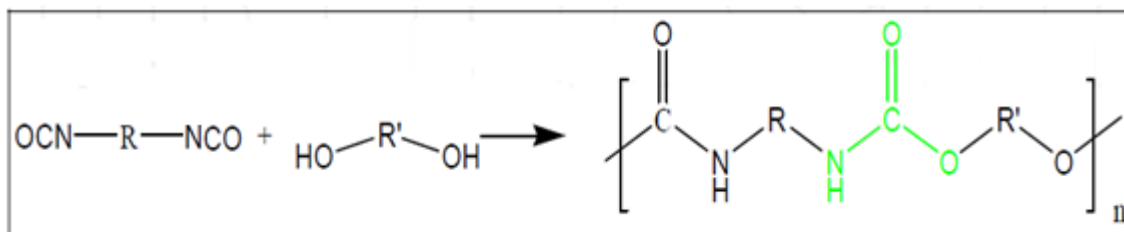


Figura 1: Reação entre um isocianato bifuncional e um poli álcool

A síntese das PU's pode ocorrer com ou sem a adição de um catalisador. Existe a possibilidade do próprio doador de hidrogênio atuar cataliticamente durante a reação. Em tal processo, visto na Figura 2, o nucleófilo do doador de próton ativa o carbono eletrofílico do isocianato e o hidrogênio se adiciona a este por coordenação. A presença de grupos retiradores de elétrons aumenta a reatividade dos isocianatos frente a esta reação. Em contrapartida, grupos doadores de densidade eletrônica provocam efeito contrário. Também influenciam o tipo de cadeia dos isocianatos (aromáticos são mais reativos que alifáticos) e o impedimento estérico dos reagentes. Já a reatividade dos doadores de hidrogênio com o mecanismo não catalisado segue a seguinte ordem: Aminas alifáticas > aminas aromáticas > alcoóis primários > água > alcoóis secundários > alcoóis terciários > fenóis > ácidos carboxílicos > ureias > amidas e uretanas²⁰.

O processo catalisado segue uma rota bastante similar. Aminas terciárias e compostos organometálicos são frequentemente empregados para acelerar a reação de isocianatos com poli alcoóis. As aminas terciárias, que podem ser aromáticas ou alifáticas, se ligam aos isocianatos aumentando sua nucleofilicidade. Além dessa reação, esses compostos podem facilitar também a auto-adição dos isocianatos. Dentre os sais metálicos utilizados como catalisadores (ver Figura 3) se destacam os compostos de estanho como o dibutil dilaurato de estanho (DBL-Sn) e o octanoato de estanho (Sn(Oct)₂). Esses organometálicos apresentam a vantagem de poder complexar tanto o isocianato como o poliol.

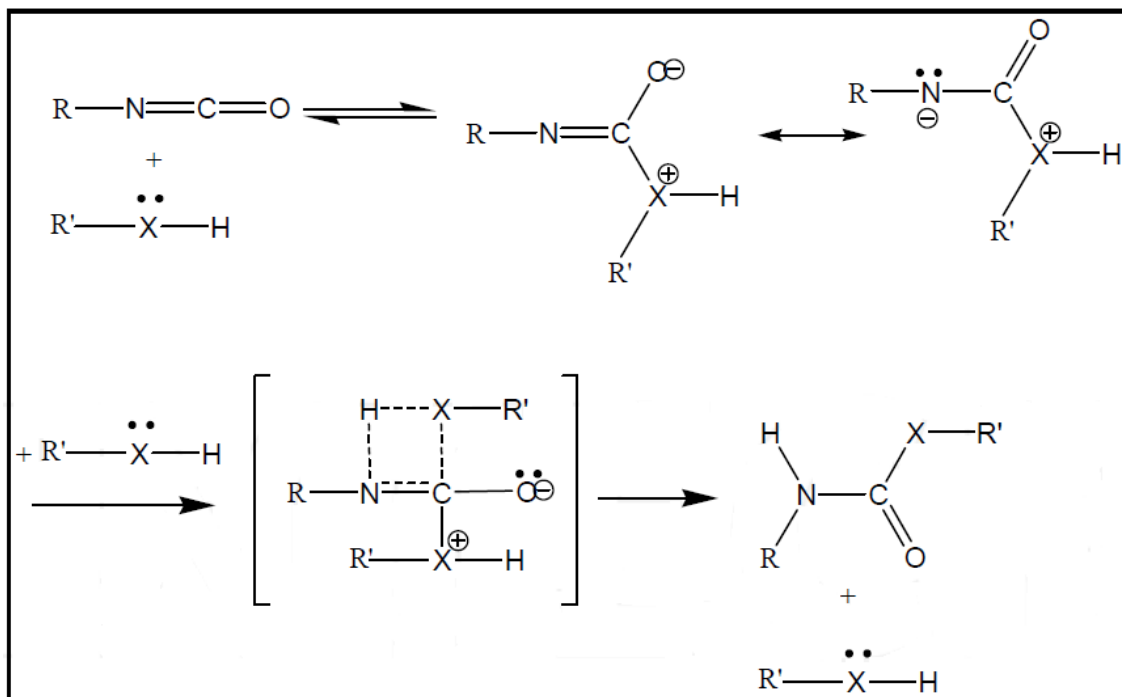


Figura 2 – Reação entre um isocianato e doador de hidrogênio sem a presença de catalisador

Além de acelerar a polimerização os catalisadores atuam de forma seletiva em relação às diversas reações que ocorrem paralelamente à formação das PU's. Sabe-se, por exemplo, que um aumento na basicidade do catalisador estimula a formação de ligações cruzadas, não observadas na ausência de catalisador. O uso de aminas terciárias é indicado na produção de espumas quando a reação de expansão, entre isocianato e água, é desejada. Já os organometálicos têm forte efeito catalítico na reação entre isocianato e álcool, mas contribui pouco para a expansão. Compostos como sais orgânicos de metais alcalinos e derivados de triazinas favorecem a formação de ligações que enrijecem as PU's. A escolha do catalisador permite direcionar o perfil do produto final. Dependendo do sistema pode-se optar inclusive por uma mistura de compostos catalíticos a fim de combinar diferentes propriedades.²¹

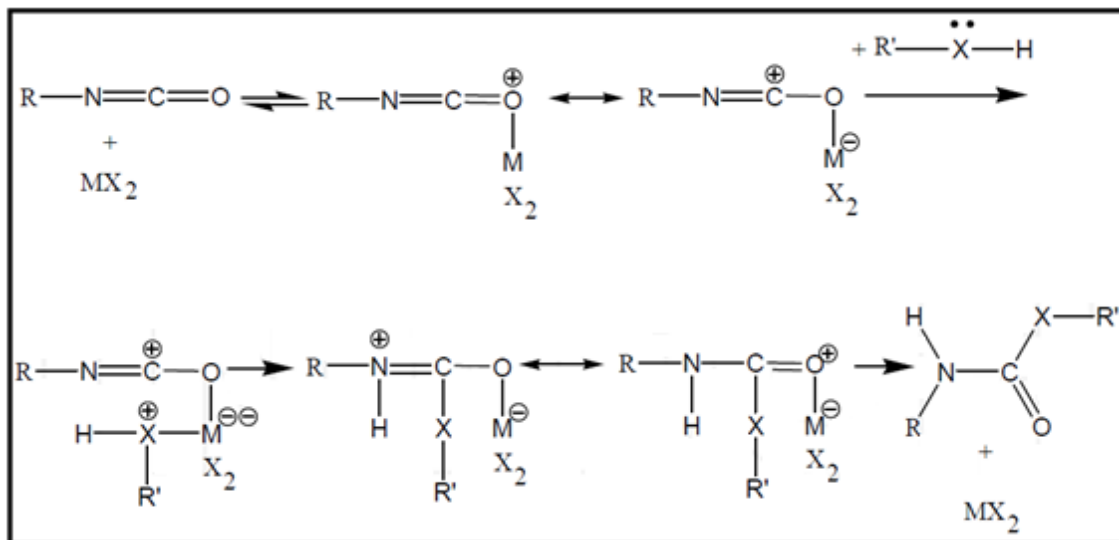


Figura 3 – Reação de isocianatos catalisada por sal metálico ²⁰

A escolha do isocianato e do polioliol, assim como a proporção e outros parâmetros da reação definem as propriedades dos polímeros. PU's sólidas são, geralmente, obtidas pela mistura de um polioliol de longa cadeia com um excesso de isocianato formando um pré-polímero com grupos isocianatos terminais. A seguir, esse pré-polímero pode ser curado ou passar por um processo de extensão de cadeia reagindo com dióis ou aminas de baixa massa molar. Outras possibilidades incluem ainda a espumação através da reação com água, aminas ou compostos com estanho. Para preparação de PU's para revestimentos, costuma-se optar por misturas com excesso do polioliol ou quantidades equimolares visando um produto menos reticulado.

O grupo de isocianatos que dá origem a PU's inclui moléculas alifáticas de cadeia aberta, cíclicas e policíclicas ou aromáticas, contendo dois ou mais grupos $-N=C=O$. Devido à distribuição de cargas nos isocianatos, o carbono do centro ativo apresenta reatividade frente a nucleófilos enquanto que ao nitrogênio e oxigênio podem-se adicionar eletrófilos. Grupos retiradores de elétrons ligados à função $-NCO$, são capazes de deslocalizar a carga negativa através de ressonância, tornando o isocianato mais reativo. Para compostos aromáticos (fortemente retiradores) ligados ao $-NCO$ há também a influência dos substituintes. Ligantes retiradores nas posições *orto* e *para* aumentam a reatividade enquanto que doadores diminuem. Esse efeito justifica o fato dos diisocianatos (em geral com os dois grupos $-NCO$ ligados a um anel aromático) serem altamente reativos. Neste caso, o composto é mais reativo quando os dois ligantes estão na posição

para, por apresentar menor interação estérica. A Figura 4 ilustra o efeito da ressonância em isocianatos.

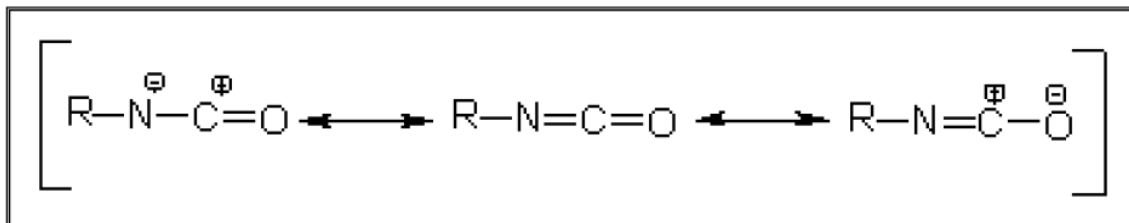


Figura 4 – Estruturas de Ressonância do Isocianato

Os isocianatos aromáticos como o tolueno diisocianato (TDI) e o difenilmetano diisocianato (MDI) se destacam por produzir PU's de grande rigidez. São os isocianatos mais consumidos na indústria²¹, encontrados em poliuretanas para espumas, elastômeros, adesivos, etc²². Isocianatos alifáticos, entre os quais o hexametileno diisocianato (HDI), o isoforona diisocianato (IPDI), o dicitclohexilmetano diisocianato (HMDI), e o meta-tetrametilxileno diisocianato (TMXDI) apresentam como principal vantagem a resistência à radiação. Esses compostos apresentam menor tendência de amarelecimento do que os aromáticos. A funcionalidade é outro fator importante para escolha do isocianato. A presença de mais grupos funcionais em uma mesma molécula aumenta a taxa de cura e favorece a formação de mais ligações cruzadas devido ao aumento da quantidade de sítios reativos. O cálculo estequiométrico da quantidade de isocianato usado na reação com o polioliol é realizado com base no índice de isocianato, isto é, o número de grupos NCO presentes. Na Figura 5 são apresentadas estruturas de isocianatos de uso comum na indústria.

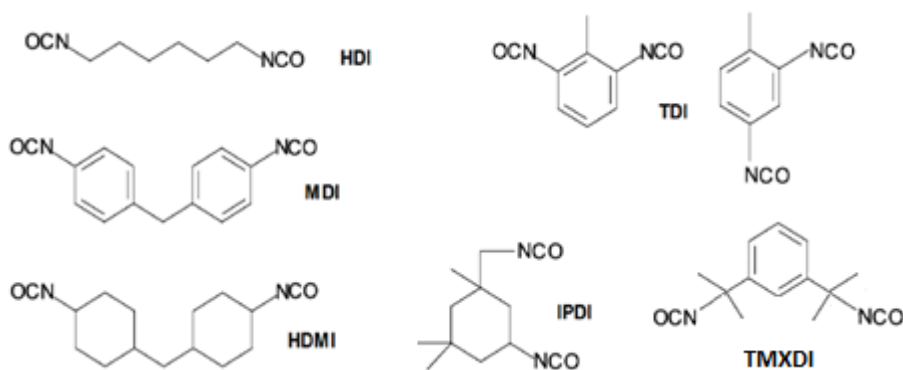


Figura 5 - Isocianatos usados na fabricação de PU's²³

Além da reação com polióis, os isocianatos são capazes de interagir fortemente com várias outras moléculas. Essa reatividade dá origem a uma série de reações que acompanham a formação das poliuretanas. Em contato com a umidade presente no meio reacional, os isocianatos formam ácidos carbâmicos. Estes ácidos, devido a sua instabilidade se decompõem em dióxido de carbono e uma molécula de amina. O CO₂ liberado no meio age como agente expensor das poliuretanas. Já aminas primárias e secundárias, obtidas na decomposição, reagem rapidamente com isocianatos resultando em ureias substituídas. As ureias, por sua vez, levam a formação dos biuretos. Os últimos ocasionam o surgimento de ligações cruzadas na estrutura do polímero, a exemplo dos alofanatos derivados da reação de isocianatos com o próprio grupo uretano. Na Figura 6, estão demonstradas as reações comentadas e a Tabela II descreve a reatividade dos isocianatos frente aos grupos citados.

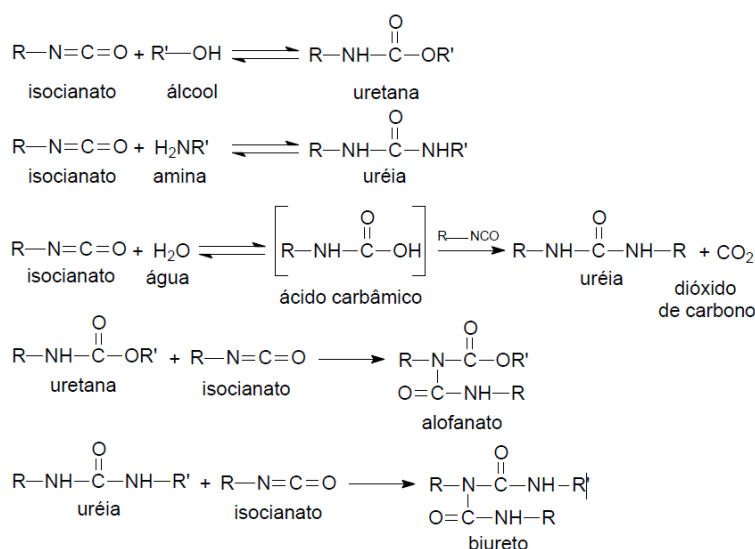


Figura 6 – Reações dos Isocianatos (Ref. 24)

A estrutura molecular do polioliol também é determinante para o delineamento do produto. A reação de di-isocianatos com dióis, resultam poliuretanas lineares. Enquanto que alcoóis polihídricos são utilizados para obtenção de polímeros ramificados. Além das hidroxilas, esses reagentes podem conter ésteres, éteres, amidas, aminas, entre outras funcionalidades. A massa molar e funcionalidade têm efeito sobre a consistência e flexibilidade da poliuretana. De polióis com massa de 1000 a 6000g/mol e contendo de 1,8 a 3,0 grupos OH/molécula derivam poliuretanas elastoméricas. Para produção de materiais

mais rígidos são indicados polióis de menor massa molar e funcionalidade de 3 a 12 grupos OH/molécula.

Tabela II – Reatividade de Isocianatos (Adaptado da Ref. 25)

Doador de Hidrogênio Ativo	Estrutura típica	Reatividade relativa sem catalisador a 25 ^o C
Amina Primária Alifática	R-NH ₂	100,000
Amina Secundária Alifática	R ₂ -NH	20,000-50,000
Amina Primária Aromática	Ar-NH ₂	200-300
Hidroxila Primária	R-CH ₂ -OH	100
Água	H-O-H	100
Ácido Carboxílico	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{OH} \end{array}$	40
Hidroxila Secundária	$\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{R}-\text{CH}-\text{OH} \end{array}$	30
Ureias	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{NH}-\text{C}-\text{NH}-\text{R} \end{array}$	15
Hidroxila Terciária	$\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{R} \end{array}$	0.5
Uretana	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{NH}-\text{C}-\text{O}-\text{R} \end{array}$	0.3
Amida	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{NH}_2 \end{array}$	0.1

Os primeiros polióis usados na produção de PU's foram os chamados poliésteres (Figura 7). Esses compostos apresentam cadeias alifáticas lineares, pouco ramificadas, grupos ésteres, hidroxilas terminais e baixa massa molar (1000 a 4000 g/mol)²⁶. Apesar de serem menos utilizados que os polióis poliéteres, apresentam algumas vantagens em relação a estes. São capazes de formar melhores estruturas cristalinas que a maioria dos poliéteres, exceto o politetrahidrofurano (PTHF). Outras características superiores aos polióis poliéteres são resistência térmica, ao fogo e a solventes. Uma de suas principais limitações é a baixa resistência à hidrólise, especialmente em altas temperaturas.

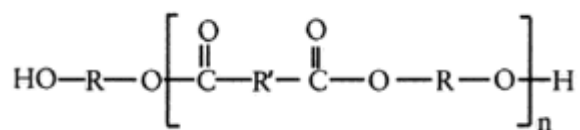


Figura 7 – Estrutura de um poliál poliéster

Os polióis poliéteres (Figura 8) passaram a ser produzidos industrialmente a partir do surgimento do poli(tetrametileno eter)glicol em 1950, pela Dupont²². Rapidamente se tornaram os mais consumidos na fabricação de PU's. Suas vantagens incluem: menor custo, facilidade de manuseio e maior resistência à hidrólise em relação aos polióis poliésteres. São produzidos pela reação de um óxido orgânico com um composto contendo dois ou mais hidrogênios ativos. Essa alcoilação geralmente ocorre na presença de catalisadores fortemente básicos, como KOH, embora compostos ácidos ou neutros também possam ser usados. Os óxidos utilizados são, em geral, epóxidos como o óxido de etileno e o óxido de propileno. A escolha do reagente (em geral alcoóis) com hidrogênio ativo varia conforme o produto final a ser obtido. Iniciadores bifuncionais, como etileno glicol e propileno glicol, são indicados para produtos mais maleáveis como elastômeros, selantes. A glicerina, trifuncional, é usada na fabricação de espumas flexíveis e polióis para PU's mais rígidas podem ser obtidos a partir de precursores como sorbitol (funcionalidade = 6) e sucrose (funcionalidade = 8).

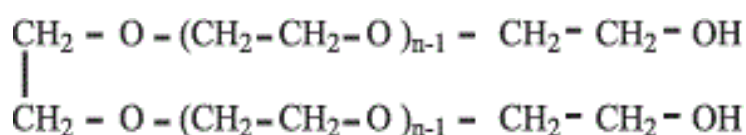


Figura 8 – Estrutura de um poliálcool poliéter

Atualmente, a busca por substitutos de fonte renovável para os tradicionais polióis petroquímicos tem motivado uma série de pesquisas. Com essa finalidade os óleos de origem vegetal tem se mostrado uma alternativa bastante vantajosa em relação a custo, disponibilidade e impacto ambiental. PU's derivadas de diferentes polióis vegetais tem apresentado desempenho satisfatório em diferentes aplicações, como revestimentos, fibras sintéticas, espumas rígidas e flexíveis, selantes e compósitos.²⁷

A glicerina, quando derivada de óleos vegetais ou animais, é um exemplo de precursor de fonte renovável aplicado na fabricação de PU's. Além desta, outras alternativas são os açúcares naturais e os polióis derivados de óleos de sementes. Óleos vegetais, ou triglicerídeos (Figura 9), são triésteres de glicerol e outros ácidos graxos. Esses polióis contém de 8 a 24 carbonos por cadeia de ácido graxo e podem apresentar até

5 insaturações por molécula. Os ácidos carboxílicos saturados predominantes nos triglicerídeos (na forma de seus ésteres) são os ácidos palmítico e esteárico, com 16 e 18 carbonos respectivamente. Os insaturados são os ácidos oleico, linoleico e linolênico que contém 18 carbonos e são respectivamente mono, di e triinsaturados. A composição de ésteres desses ácidos varia consideravelmente de acordo com a planta da qual o triglicerídeo é obtido. Os óleos vegetais mais usados como matéria prima são: o óleo de soja, de palma, de canola e de semente de girassol²⁷ e podem ser modificados de inúmeras formas para melhor se adaptarem a aplicação do polímero. Na Tabela III é mostrada a distribuição de triglicerídeos, do número de carbonos e ligações duplas presentes nesses óleos.

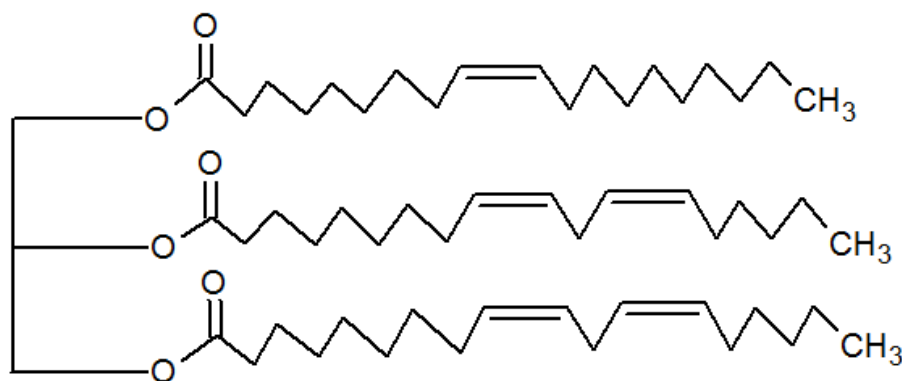


Figura 9 – Exemplo de triglicerídeo vegetal

Tabela III – Número de carbonos e insaturações em triglicerídeos vegetais comuns²⁸

Óleos Vegetais	Teor de ácidos Graxos (% massa)				
	C16:0	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3
Óleo de Palma	44,0	4,5	39,2	10,1	0,4
Óleo de Soja	11,3	3,4	23,1	55,8	6,4
Óleo de Canola	4,0	2,0	56,0	26,0	10,0
Óleo de Semente de Girassol	5,9	4,4	19,3	67,5	2,9

Com exceção dos óleos de lesquerela e de mamona os triglicerídeos vegetais não apresentam grupos hidroxila em sua estrutura. Assim, é necessária uma modificação química prévia à utilização dos mesmos como insumo para fabricação de polióis. As

ligações duplas, grupos ésteres, além das posições alílicas e bisalílicas são os sítios ativos pelos quais os óleos podem ser modificados. Os métodos mais importantes na produção de polióis de origem vegetal são: epoxidação seguida da abertura do anel oxirana, hidroformilação, ozonólise, acoplamento tiol-eno e oxidação fotoquímica, brevemente resumidos na Figura 10. As reações citadas envolvem a conversão das ligações duplas em novos grupos funcionais, os quais são transformados em hidroxilas em uma segunda etapa.

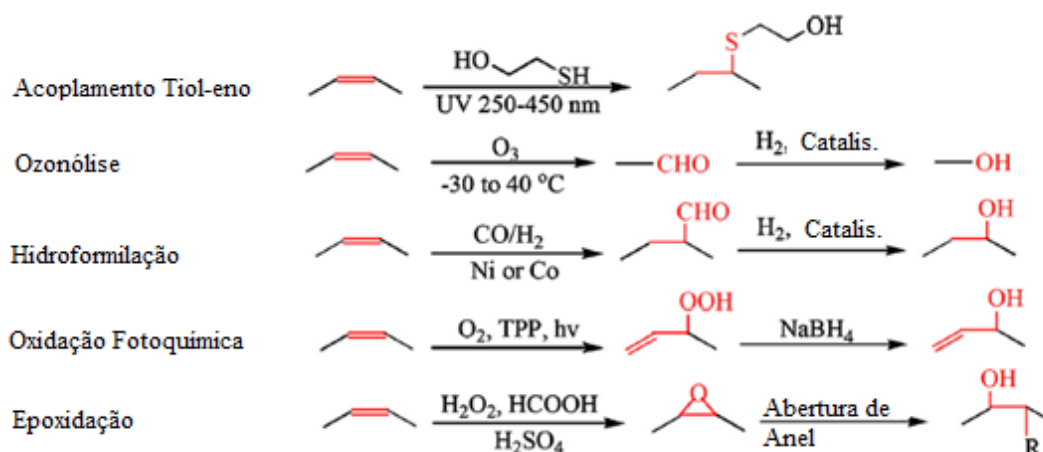


Figura 10 – Reações para obtenção de polióis a partir de óleos vegetais²⁸

Zlatanic e colaboradores²⁹ apresentaram um estudo comparativo entre poliuretanas derivadas de diferentes óleos vegetais. Foram investigadas as diferenças estruturais entre as PU's e relacionadas à composição de ácidos graxos e funcionalidades dos óleos de girassol *midoleico*, de canola, de girassol, de milho e de linhaça. Desse grupo, os óleos *midoleico* e o de canola foram classificados como pouco insaturados, o de linhaça como altamente insaturado e os demais intermediários. Todos os polióis obtidos a partir desses triglicerídeos foram sintetizados em um processo de epoxidação seguido da abertura do anel com metanol e ácido tetrafluorobórico como catalisador. Os polióis foram caracterizados por SEC e determinação do teor de hidroxilas. Os produtos apresentaram massas molares próximas por derivarem, majoritariamente de triglicerídeos formados por cadeias de 18 carbonos. As PU's foram obtidas pela reação dos polióis com MDI e submetidas a análises de grau de inchamento em tolueno, para determinar o grau de reticulação, de propriedades térmicas por DSC e propriedades térmicas por DMA. O óleo *midoleico*, pouco insaturado, produziu um polioliol pouco funcionalizado e uma PU de baixa reticulação com uma baixa Tg (temperatura de transição vítrea). Com o óleo de linhaça,

mais insaturado, obteve-se os maiores valores de teor de hidroxila para o polioliol, reticulação e Tg para a PU e maior dureza. Os demais óleos levaram a produtos com resultados intermediários evidenciando a influência do grau de insaturação dos precursores nas propriedades finais dos polímeros.

Em estudo realizado por Veronese e colaboradores³¹, é descrita a modificação do óleo de mamona e de soja com ácido fórmico. Os polióis formilados sintetizados e o comercial Voranol foram utilizados na preparação de PU's. O número de hidroxilas foi maior para os polióis modificados que para o Voranol, enquanto a massa molar média, e a viscosidade Brookfield foram menores. Isso se deve à formação de mono e diacilgliceróis que diminuem a massa molar e aumentam a fluidez. As PU's foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura (SEM), análise termogravimétrica (TGA), DMA e testes de compressão. As propriedades térmicas e mecânicas das PU's de fonte renovável foram comparáveis às obtidas com o polioliol petroquímico, demonstrando viabilidade de aplicação comercial.

No trabalho de Tu e colaboradores³² foram produzidas espumas rígidas de PU's nas quais o componente polioliol era uma mistura 1:1 entre o Voranol (comercial) e um polioliol de origem vegetal. Os polióis vegetais foram preparados a partir do óleo de soja epoxidado. Após a síntese foram determinadas a condutividade térmica, densidade e força de compressão das espumas. A maioria das PU's obtidas pela mistura de óleos teve desempenho inferior ao da derivada somente do precursor petroquímico. No entanto as espumas preparadas com 50% de óleo de soja hidroxilado, óleo de soja epoxidado reagido com acetol e com o diglicerídeo de óleo de soja epoxidado tiveram condutividade térmica, densidade e força de compressão superiores ao da espuma derivada do polioliol petroquímico.

2.2.2 Revestimentos Poliuretânicos

As resinas poliuretânicas se destacam na produção de revestimentos orgânicos por apresentarem grande estabilidade frente a diversos fatores degradantes. Entre suas propriedades pode-se citar: resistência à corrosão e a solventes, cura a temperatura ambiente, elevada aderência, flexibilidade, resistência à abrasão, entre outras. Estão presentes na formulação de *primers*, revestimentos intermediários e, no caso de PU's

derivadas de isocianatos alifáticos, bastante resistentes aos raios UV, são comuns em revestimentos de cobertura em ambientes externos. São encontradas em aplicações onde alto desempenho de acabamento é requerido como na pintura automotiva e de aeronaves principalmente por não apresentarem perda de brilho e descoloração sob radiação. Na indústria se notabilizam pela duradoura proteção oferecida a diferentes materiais como metais, concreto, plásticos, madeira, etc. Na construção civil são utilizadas para proteção de pisos, estruturas de aço e concreto, com diversas formas de aplicação.^{16,33}

A forma mais comum de comercialização de PU's para pintura é na forma de “dois componentes” que são misturadas no momento da aplicação. Em uma embalagem se encontra o isocianato sem a presença de umidade e na outra o componente com o hidrogênio ativo, solvente, pigmentos e aditivos. Pode haver ainda uma terceira embalagem contendo o catalisador. Dessa forma, é possível ajustar a quantidade adicionada para um melhor controle da taxa de cura de acordo com as condições do ambiente. A cura pode ser a temperatura ambiente ou com aquecimento dependendo da formulação da PU. Em geral, o tempo de manuseio da resina após a mistura varia entre 4 a 8 horas. Entretanto em alguns casos, principalmente em aplicações industriais, esse tempo pode ser bastante reduzido, devido a taxas de cura maiores. A razão entre grupos NCO/OH na maioria das vezes é equimolar ou de 1,1: 1. No último caso, o excesso de isocianato tem como finalidade compensar a perda do NCO por reações com a umidade do ambiente, ar e pigmentos. Para algumas aplicações pode se optar também por um excesso maior de NCO, como 2:1, que resulta em maiores valores de Tg e um tempo de manuseio menor.³³

Os polióis mais usados em revestimentos bicomponentes são os poliésteres e os acrílicos. As PU's derivadas de poliálcool poliéster possuem alto número de ligações cruzadas, resistência à intempéries e à umidade, além disso, se destacam pelo brilho e aparência. São ideais para ambientes corrosivos e com presença de vapores de ácidos. Outras resinas hidroxiladas como as alquídicas, nitrocelulose e bisfenol-A também são encontradas em alguns produtos. Embora comum na produção de espumas rígidas de PU o uso de polióis poliésteres é limitado por resultar em revestimentos de alta permeabilidade à umidade e pouca durabilidade em aplicações exteriores.³⁴

Após a mistura o aumento da viscosidade do sistema é controlado em grande parte pela formação das ligações cruzadas. São essas ligações que garantem às resinas vantajosas propriedades mecânicas como: boa resistência à abrasão, à tensão e ao risco. Com um maior grau de reticulação as PU's apresentam maiores Tg's, resistência a solventes, melhor textura nos filmes formados e maior facilidade de processamento. Outro fator importante é a razão entre taxa de cura e o tempo de manuseio. Uma estratégia de controle empregada é a utilização de solventes aceptores de próton, os quais tem a propriedade de desacelerar a reação entre isocianatos e polióis. Com isso a taxa de reação passa a aumentar gradativamente à medida que o solvente é evaporado.¹⁶

Revestimentos poliuretânicos podem ainda ser encontrados na forma de uma mistura pré-curada ("um componente") pronta para ser aplicada. Nessa variação, a cura ocorre através do contato do sistema com a umidade atmosférica. Esses produtos consistem em resinas com isocianatos terminais ou bloqueados, os quais são obtidos pela reação de polioliol com hidroxilas terminais com um ligeiro excesso de isocianato. Nessas formulações até mesmo os polióis poliéteres são encontrados, resultando em resinas com boa flexibilidade, resistência à hidrólise, embora também com baixa durabilidade exterior. Os polióis poliésteres são bastante utilizados, apresentando como maior limitação o risco de saponificação. O uso de polióis policarbonatos é outra alternativa devido à elevada estabilidade hidrolítica.³⁴

A cura nos revestimentos monocomponentes é também chamada "cura pela umidade". A taxa de cura é determinada pela concentração de água no meio. Sob temperaturas e umidade elevadas a cura ocorre de forma rápida, porém com a possível formação de bolhas devido ao CO₂ liberado pela reação do isocianato com a água.

2.3 RESINAS EPÓXI

2.3.1 Química dos Epóxidos

Produzidas desde o fim dos anos 30, simultaneamente nos Estados Unidos e na Europa, as resinas epóxi tiveram como primeiras aplicações os revestimentos e compostos de fundição. São encontradas em diferentes formas físicas, desde líquidos de alta

viscosidade a sólidos com alto ponto de fusão. Como principais características pode-se citar: resistência mecânica, pouca contração, boa adesão a diversos substratos, uso como isolante elétrico, resistência a solventes e outros produtos químicos e baixo custo.³⁵

Os grupos epóxi, ou oxiranas pela nomenclatura IUPAC, consistem em cadeias contendo oxiranil metil éteres ou ésteres, comumente chamados glicidil éteres ou ésteres. Considerando a cadeia molecular esses compostos podem ser divididos em: alifáticos, cicloalifáticos e aromáticos. A primeira síntese de epóxidos, atribuída ao suíço Pierre Castan e ao americano S.O Geenle, ocorreu através da reação entre o bisfenol-A e a clorometiloxirana, mais conhecida como epiclorigidina. Até a atualidade a maioria dos epóxidos comerciais deriva da epiclorigidina, representada na Figura 11 juntamente com as estruturas genéricas de um glicidil éter e um glicidil éster.³⁵

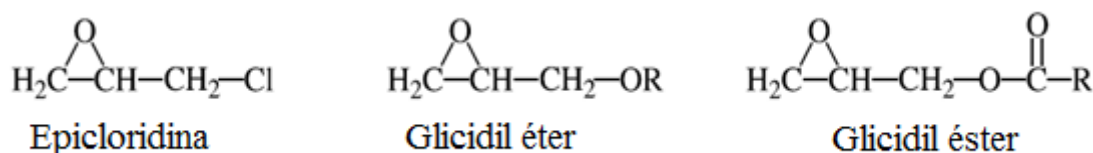


Figura 11 – Estruturas da epiclorigidina, de um glicidil éter e um glicidil éster (Ref. 16)

A versatilidade dos epóxidos se deve em grande parte às inúmeras possibilidades de adaptação da matriz contendo o grupo oxirana. A Tg da resina curada geralmente é ajustada de acordo com as aplicações esperadas. Essa grandeza é influenciada em grande parte pela densidade de ligações cruzadas que se formam durante a cura, rigidez da resina e interações intermoleculares. Além disso, a Tg pode variar consideravelmente com a temperatura de cura. Outra variável importante é o conteúdo de epóxidos equivalente por peso, o qual pode ser obtido pela divisão da massa molar pelo número de oxiranas por molécula. Esse valor é usado no cálculo da razão estequiométrica entre grupos epóxi e agente de cura. A rigidez do polímero também é crucial para determinação de sua finalidade. Há várias formas de aumentar a rigidez das resinas como pela incorporação de substituintes aromáticos, aumento do número de grupos epóxidos e diminuição da distância entre sítios reativos. O controle de propriedades físicas e mecânicas faz dos epóxidos, materiais de grande interesse na fabricação de compósitos

não metálicos para equipamentos militares e aeroespaciais, além de produtos como bolas de golfe, peças de carros de corrida, *snowboards*, quadros de bicicletas leves e instrumentos musicais.³⁵

Atualmente há uma grande diversidade de resinas epóxi presentes no mercado, incluindo produtos de alta performance para aplicações bastante específicas. A vasta disponibilidade de precursores, endurecedores, aditivos e de diferentes condições de cura resultam inúmeras possibilidades de formulações para esses materiais. Entretanto, os epóxidos comerciais mais comuns se dividem em três classes principais: glicidil éteres fenólicos, glicidil aminas aromáticas e os cicloalifáticos.

Os éteres glicídicos fenólicos foram os primeiros epóxidos produzidos e, ainda hoje, os de uso comercial mais recorrente. O produto mais conhecido dessa classe é o diglicidil éter de bisfenol-A (DGEBA). A reação, conduzida em meio básico, se inicia com a formação do ânion de bisfenol-A (BPA) que ataca a epícloridina (EPCH) resultando em uma substituição nucleofílica com a saída de um ânion cloreto. Nesta etapa é formado um monoglicidil éter, o qual possui um grupo fenol capaz de reagir com a base, NaOH, e a EPCH formando o diglicidil éter. Os grupos epóxi dos éteres mono e diglicídicos podem reagir com o ânion de BPA estendendo a cadeia. A sequência dessas reações leva à formação de polímeros lineares, já que o BPA e a EPCH são reagentes bifuncionais. Geralmente, se utiliza um excesso de EPCH para que o produto apresente éteres glicídicos terminais. O processo descrito é mostrado de forma resumida na Figura 12.

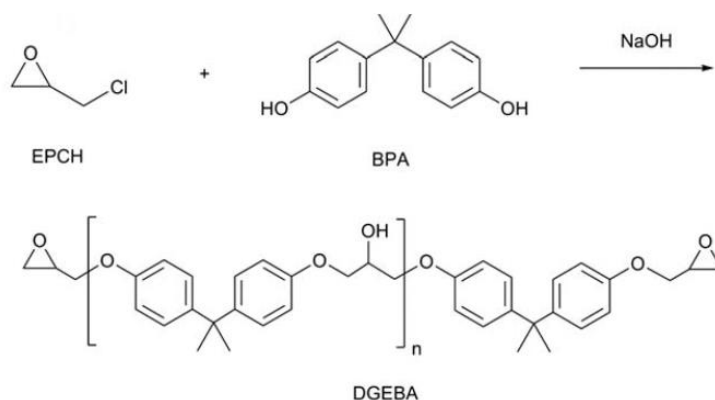


Figura 12 – Reação de obtenção do DGEBA, entre a Epícloridina (EPCH) e o Bisfenol-A (BPA) (Ref. 35)

Outros éteres diglicídicos importantes são o derivado do tetrabromo bisfenol-A e do bisfenol-F. O primeiro é usado com função retardante de chama em equipamentos elétricos e o último é uma alternativa de menor viscosidade ao BPA. Além desses, as resinas do tipo Novolac também são éteres glicídicos aromáticos bastante conhecidos. São produzidas pela reação de um fenol ou cresol com formaldeído gerando um polifenol que, por sua vez reage com a EPCH formando os epóxidos. As resinas Novolac se caracterizam por altos valores de Tg, funcionalidade e viscosidade. São líquidos viscosos quando derivados dos fenóis Novolac e sólidos para o caso dos cresóis.

O processo de cura pode ocorrer em uma ampla faixa de temperatura (5 a 260°C) e parâmetros cinéticos. O tempo necessário pode variar de segundos a meses. O termo endurecedores, ou agentes de cura, é a denominação dos reagentes usados para promover a formação de ligações cruzadas que levam à reticulação da resina. Esse grupo inclui compostos como aminas, anidridos e fenóis. A reticulação é obtida tanto por uma homopolimerização, utilizando um agente de cura catalítico, como pela copolimerização por adição com um endurecedor multifuncional.

Aminas alifáticas e cicloalifáticas são endurecedores capazes de promover a cura de epóxidos à temperatura ambiente. A reação entre grupos epóxi e aminas primárias e secundárias ocorre pela adição do nitrogênio e um hidrogênio ao anel de oxirana formando aminas secundárias e terciárias, respectivamente. O produto formado apresenta uma hidroxila, que pode atuar como catalisador para as reações amina-epóxi. Já a reação envolvendo aminas terciárias, que ocorre em temperaturas mais elevadas, produz um composto de amônio quaternário que também exerce função catalítica, mas conduzindo à homopolimerização dos epóxidos formando poliéteres. Essas reações apresentam-se esquematizadas na Figura 13.

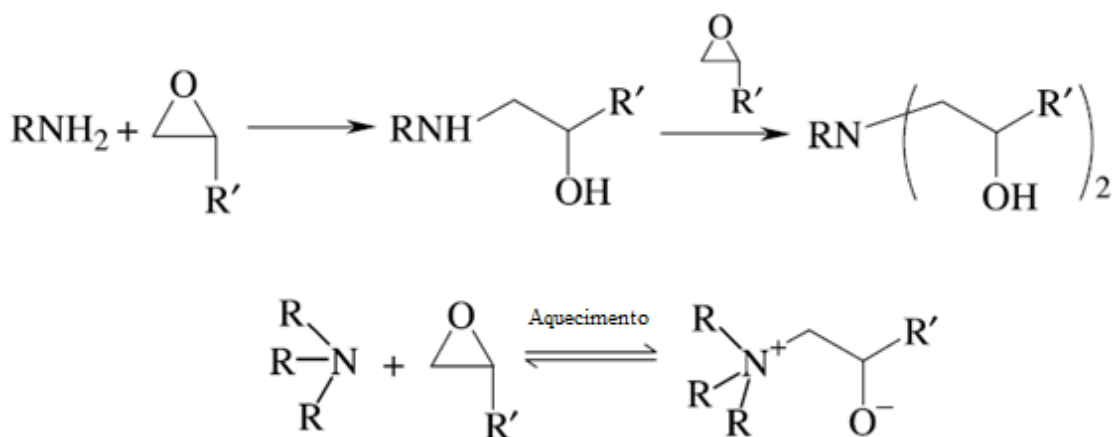


Figura 13 – Reações de aminas com epóxidos (Ref. 16)

Compostos com epóxidos terminais, como éter e ésteres glicídicos, são mais reativos do que os que só possuem epóxidos internos. Quanto às aminas, a reatividade é proporcional à basicidade e reduzida por impedimento espacial. Assim, aminas primárias são mais reativas que as secundárias e terciárias, respectivamente. Aminas cicloalifáticas são menos reativas devido ao impedimento estérico existente. As alifáticas apresentam maior reatividade que as aromáticas por serem mais básicas. A cura de epóxidos com aminas aromáticas, que gera resinas de grande resistência química, requer altas temperaturas. Água, alcoóis, aminas terciárias e ácidos fracos são catalisadores empregados nesse tipo de reação. Solventes aceptores de próton não são recomendados por competirem com os epóxidos complexando com os doadores de hidrogênio.

Os anidridos formam outro grupo importante de endurecedores. Encontrados em variadas formas, desde líquidos de viscosidade baixa a moderada até sólidos. Os anidridos reagem inicialmente com as hidroxilas de resinas epóxi (geradas pelo iniciador) formando ácidos carboxílicos e ésteres. Então, os ácidos carboxílicos formados reagem com um anel de oxirana gerando uma nova hidroxila. Por fim a hidroxila formada pode reagir com outro anidrido reiniciando o ciclo ou, na presença de ácido, reagir com um epóxido produzindo um éter. Além deste processo, esquematizado na Figura 14, os anidridos podem reagir diretamente com os epóxidos. Aminas terciárias são os catalisadores mais comuns para essa reação. O mecanismo mais provável é pela formação de um *zwitterion* intermediário capaz de reagir com o anidrido.

As reações de epóxidos com anidridos costumam ser mais lentas do que com aminas. A cura ocorre, em geral, entre 80 e 160 °C. Resinas produzidas com anidrido se caracterizam por baixas viscosidades, longo tempo de armazenamento e após curadas boas propriedades elétricas, altas Tg's, dureza e resistência ao choque. São bastante utilizadas como material de moldagem e encapsulamento de fios e equipamentos eletrônicos. Os anidridos ftálico, maleico, metil-tetra-hidroftálico e hexahidroftálico são alguns dos mais representativos.

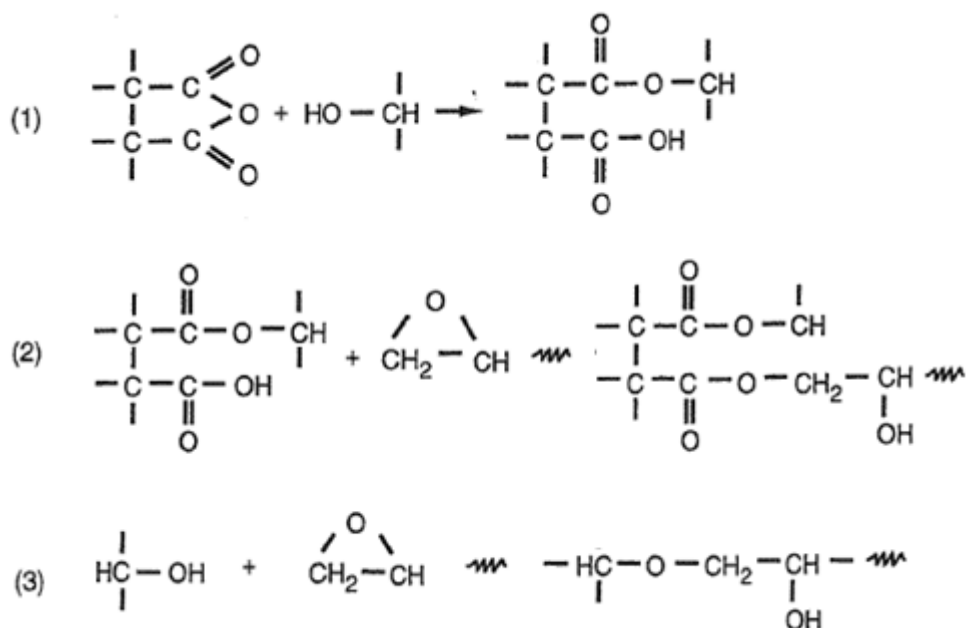


Figura 14 – Cura de epóxidos com anidridos (Ref. 35)

Fenóis e ácidos carboxílicos são também utilizados como agentes de cura. Compostos fenólicos podem atuar como nucleófilos frente à epóxidos em reações catalisadas por ácidos como o fosfórico e o p-tolueno sulfônico. Os ácidos carboxílicos também são eficientes endurecedores. Na presença de aminas terciárias, como catalisadores, realizam a abertura do anel de oxirana formando hidroxi ésteres.

Além dos endurecedores, existem ainda compostos usados para facilitar a formação das ligações cruzadas. São os chamados aceleradores de cura que aumentam a taxa de reação dos epóxidos produzindo grupos hidroxila na resina, elevando a temperatura do sistema, ou pelas duas maneiras. ³⁶ Além de permitir a utilização de endurecedores

menos reativos, como alguns anidridos e poliéter-aminas, esses compostos também podem contribuir para redução de custo de produção e influenciar nas características do produto. Assim, também é comum o uso de aceleradores para obter uma melhor cura à temperatura ambiente, maiores Tg's, capacidade de alongamento, resistência à ruptura, resistência química, etc. Alguns aceleradores comuns são benzil-dimetilamina, dimetil-amino-metil-fenol e fenilimidazol.

De todas as formulações conhecidas, a resina DGEBA é a que domina amplamente o mercado global. O produto derivado da EPCH e do BPA representa cerca de 90% da produção mundial de epóxidos. A EPCH que em grande parte é derivada do propileno petroquímico pode, alternativamente ser obtida a partir do glicerol. Este, por sua vez, é um coproduto abundante na indústria do biodiesel, sendo assim de fonte natural. Contudo, nos últimos anos o BPA tem recebido uma série de contraindicações devido a seu potencial risco à saúde. Com uma produção anual em torno de 4 milhões de toneladas, seu bioacúmulo tem recebido especial atenção após pesquisas o apontarem como nocivo aos sistemas endócrino e imunológico, entre outros.³⁷

Assim como no caso das PU's e de outras resinas, a busca por reagentes de menor toxicidade e de fontes renováveis tem impulsionado a utilização de óleos de origem vegetal na fabricação de epóxidos. A maioria dos poliepóxidos de fontes renováveis apresentam ainda outras vantagens como sua vasta disponibilidade e preços relativamente baixos. Além de representarem uma matéria prima alternativa aos óleos petroquímicos podem também serem misturados aos mesmos visando à obtenção de polímeros parcialmente biodegradáveis.³⁸

O óleo de vernonia é um óleo naturalmente epoxidado que é obtido das sementes de uma planta da África. Em sua composição apresenta em média 80% de ácido vernólico, ilustrado na Figura 15, que possui grupos oxiranos em sua cadeia. De baixa viscosidade, é um material de interessante aplicação na produção de revestimentos epoxidicos. A introdução desse óleo, geralmente, ocorre na forma de blendas com resinas comerciais. Presente em um teor de até 20%, o óleo vegetal se distribui na forma de partículas borrachosas ao longo da matriz. Essas partículas são capazes de dissipar energia de impacto, melhorando a resistência do revestimento sem afetar as demais propriedades. Sua

principal limitação para um aproveitamento em grande escala é a disponibilidade limitada.³⁹

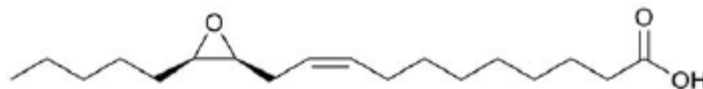


Figura 15 – Estrutura do ácido vernólico (Ref. 37)

Uma alternativa mais utilizada é a inserção da funcionalidade epóxido através da insaturação de óleos vegetais. A epoxidação das ligações duplas é feita industrialmente pela reação com perácidos (Figura 16). Entre os mais comuns estão os ácidos perfórmico e peracético, obtidos *in situ* através do peróxido de hidrogênio e do ácido correspondente. A epoxidação é catalisada por resinas ácidas trocadoras de íons, metais de transição e enzimas, que aumentam a seletividade reduzindo reações paralelas. Catalisadores fortemente ácidos já não são tão empregados por contribuírem também com a abertura do anel oxirânico. Até o momento, o óleo de soja epoxidado e o óleo de linhaça epoxidado são os únicos produzidos em escala industrial.

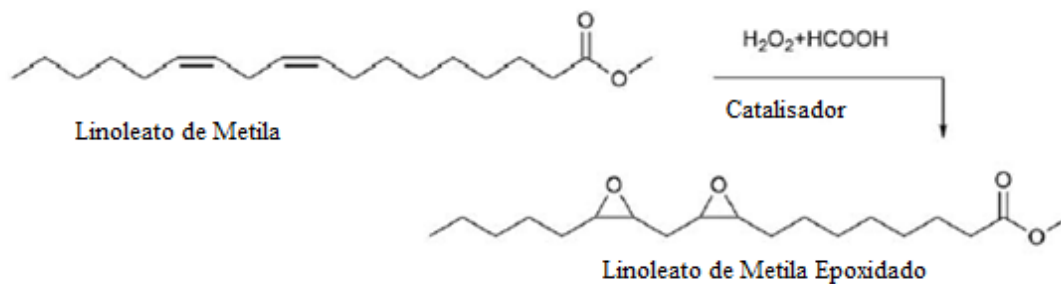


Figura 16 – Exemplo de epoxidação de um óleo vegetal (Ref. 37)

No estudo de Jin e colaboradores³⁸ foram preparadas resinas através da combinação do DGEBA com o óleo de soja epoxidado (OSE), este último nas proporções de 0, 20, 40 e 60% em massa. A caracterização das misturas por infravermelho (IV) indicou a presença de interações do tipo ligações de hidrogênios entre as hidroxilas da matriz (DGEBA) com carbonilas do óleo vegetal. As propriedades foram avaliadas por testes mecânicos de impacto, tensão de cisalhamento, modo elástico e flexão. De acordo

com os resultados a força de impacto foi significativamente aumentada com a adição do óleo epoxidado devido às interações intermoleculares. A aderência apresentou seus maiores valores para uma mistura contendo 40% do OSE. O modo elástico e a resistência à flexão das misturas tiveram resultados semelhantes ao da resina com DGEBA puro. Em geral, os testes indicaram um bom desempenho do OSE atuando como endurecedor na composição.

A síntese de uma resina epóxi derivada do óleo de canola foi tema do estudo de Omonov e Curtis⁴⁰. Foram selecionadas diferentes proporções de óleo em relação ao endurecedor anidrido ftálico: 1:1 ; 1:1,5 e 1:2 mol/mol. A temperatura de reação foi outra variável analisada, 155; 170; 185 e 200 °C. O processo de geleificação e as propriedades viscoelásticas durante a cura foram estudadas por reometria e as características dinâmico-mecânicas e térmicas por DMA e DSC. A partir das análises concluiu-se que as propriedades termo-mecânicas da resina não sofreram grande influência da temperatura, embora o aumento desta acelerasse o processo. Entretanto, se observou uma melhoria dessas propriedades e uma maior taxa de cura com o aumento na proporção do endurecedor.

Zhang e colaboradores⁴¹ investigaram a influência de um agente de cura a base de óleo vegetal na flexibilidade de uma resina epóxi. Os endurecedores foram preparados pela reação do OSE com a etileno diamina e a isoforona diamina. Os produtos obtidos, chamados EEDA e EIDPA respectivamente, foram curados com DGEBA e as resinas obtidas caracterizadas por IV. O resultado de DSC indicou que a cura dos materiais apresentava apenas um pico exotérmico. A análise de TGA apontou o sistema curado com o EIDPA como mais estável em temperaturas de até 300°C. Os testes mecânicos e de dureza indicaram que a inserção do EEDA aumentou significativamente a dureza dos produtos curados devido à inserção de cadeias alifáticas.

2.3.2 Revestimentos Epoxídicos

A partir das resinas epóxi são produzidos revestimentos com excelente aderência a metais, resistência ao calor, umidade e solventes. A presença das fortes ligações dos

grupos éteres garante uma elevada resistência química à resina formada. Os serviços industriais de manutenção são a principal área de aplicação. Sua utilização em tintas de acabamento é mais restrita por apresentar certa descoloração quando expostas à radiação UV.³³

A presença de solventes orgânicos na composição de epóxidos comerciais ainda é o mais comum, embora formulações alternativas venham ganhando espaço. As resinas bisfenol-A e bisfenol-F são as mais utilizadas em revestimentos solvatados. Entretanto, em ambientes mais agressivos as resinas Novolac são as mais indicadas devido a sua resistência química superior. Tal característica se deve à presença de um maior número de oxiranas por molécula em comparação com as outras resinas.

A tecnologia dos revestimentos epóxi à base de água se divide geralmente em dois sistemas fundamentais. Em um deles a cura é feita por uma amina solúvel em água que serve também como emulsificante do epóxido. O outro tipo envolve resinas sólidas pré-dispersas na presença de água e cosolventes. Os revestimentos a base de água, na maioria dos casos, apresentam como desvantagem uma menor resistência à corrosão. Contudo, alguns *primers* epoxídicos desse grupo são aplicados por eletrodeposição catiônica em automóveis e apresentam boa proteção anticorrosiva, associado à boa adesão sob condições úmidas. Outra forma de aplicação é através da combinação com *primers* ricos em zinco, que são utilizados até mesmo em ambientes altamente agressivos.¹⁶

Outra possibilidade comercialmente disponível são as resinas epoxídicas sem solvente. Estas se caracterizam por apresentarem fusão e fluidez a altas temperaturas (75-85⁰C) e mudança nas propriedades químicas após a cura (140-200⁰C). Esses revestimentos são distribuídos, principalmente, na forma de pó e costumam ser aplicados em automóveis e peças de máquinas. As principais vantagens associadas a esse grupo são a eficiência de aplicação, durabilidade de acabamentos, facilidade de limpeza e reciclagem. Além disso, representam uma alternativa ambientalmente favorável por evitar a presença de compostos voláteis derivados dos solventes.³³

2.4 PROTEÇÃO DE METAIS POR REVESTIMENTOS

2.4.1 Mecanismos de Proteção

Quando exposto a um ambiente potencialmente corrosivo, um metal atua como ânodo de uma pilha galvânica se oxidando e liberando elétrons, como mostrado a seguir:



Espécies oxidantes presentes no local desempenham a função de cátodo, consumindo os elétrons liberados. A natureza do metal, estado de oxidação e características do meio são variáveis de maior influência sobre essas reações. ⁴²

A proteção anticorrosiva de substratos metálicos por revestimentos se baseia na interrupção do fluxo de íons e elétrons até a superfície do material. Através desse mecanismo, conhecido como efeito barreira, são impedidas as reações catódicas e anódicas que caracterizam o processo corrosivo. Revestimentos do tipo barreira podem ser encontrados como *primers*, intermediários ou de acabamento. São comercializados, muitas vezes com a adição de pigmentação inerte como óxidos de zinco, titânio e ferro ou fibra de vidro. A presença de pigmentação pode melhorar o desempenho do revestimento quando atua dificultando a difusão dos agentes corrosivos em direção ao material protegido. Contudo, após ultrapassada uma concentração limite os pigmentos acabam contribuindo para o surgimento de defeitos no filme. ⁴³

Entre as espécies agressivas comumente presentes em meios corrosivos pode-se citar água, oxigênio, cloretos, sulfeto de enxofre, entre outros. A extensão da proteção oferecida depende fundamentalmente do bloqueio à passagem desses compostos pela barreira aplicada. Assim, um fator limitante desse mecanismo é a resistência do revestimento frente à corrente iônica. Esse fator depende, originalmente, do tipo de resina utilizada, mas pode apresentar grande variação devido a falhas na cobertura.

Delaminação e empolamento são os principais defeitos que surgem na estrutura do revestimento, ao longo de sua utilização. Uma inadequada preparação da superfície de

aplicação, problemas na cura do polímero, desgaste do revestimento devido a intempéries, ou elevada pressão osmótica (no caso de sistemas em solução) são algumas das principais causas desses defeitos. Também devem ser consideradas algumas características intrínsecas do revestimento como a aderência e porosidade, determinantes para a proteção do sistema. Uma aderência inadequada resulta em falhas e, conseqüentemente, na exposição do metal ao meio agressivo. Por sua vez, a porosidade se relaciona a permeabilidade do filme às espécies iônicas presentes. A espessura, outro fator de grande importância, depende em grande parte da forma de aplicação e viscosidade da resina. Uma maior espessura, em geral, contribui para redução dos efeitos da delaminação do material.

2.4.2 Revestimentos Anticorrosivos

Nem todos os polímeros são aplicáveis a esse tipo de revestimento. Algumas resinas contendo muitos grupos hidrofílicos, como as alquídicas, formam sistemas barreira inferiores ao de polímeros com ligações estáveis frente à hidrólise, a exemplo de poliuretanas e poliepóxidos. Quanto à estrutura, a presença de grupos polares geralmente tem por efeito a melhoria na aderência do revestimento ao substrato. Isso se deve a capacidade dessas funcionalidades de interagir com a camada de óxido metálico por meio de ligações secundárias ou ligações de hidrogênio. A escolha do revestimento deve levar em conta ainda o meio de aplicação. Diversas formulações são utilizadas para promover uma melhor proteção em ambientes agressivos específicos como em água salgada, regiões costeiras, locais com exposição à radiação e indústrias.⁴⁴

No estudo de Lee⁴⁵ e colaboradores, poliuretanas à base de água foram preparadas utilizando glicerol bruto e aplicadas como revestimento. As PU's foram produzidas pela reação do diisocianato de isoforona com os compostos hidroxilados em proporções equimolares de grupos NCO e OH. O componente polioli consistia na mistura de glicerol com ácido dimetilol propiônico (DMPA), nos sistemas "a" e "b" e na combinação desses dois reagentes com o polioli comercial Voranol, para os sistemas "c" e "d". A conversão termoquímica do tipo "one pot" foi monitorada através do desaparecimento do sinal de NCO no espectro de IV. Os polímeros obtidos foram aplicados sobre substratos de aço fosfatizado para serem submetidos a ensaios de corrosão. Foram, então, realizados os testes de polarização potenciodinâmica, espectroscopia de

impedância eletroquímica e teste de névoa salina. Os dois primeiros foram realizados com os corpos de prova submersos em solução de NaCl 0,5 M e o teste da névoa em uma câmara contendo névoa com 5% de NaCl em massa. Ao longo dos testes, de 24 horas, os sistemas “c” e “d” apresentaram menores densidades de corrente de corrosão, maiores resistências de filme e melhor aspecto visual após o término dos ensaios.

Anand e colaboradores⁴⁶ prepararam polióis poliésteres baseados em diferentes diácidos de fonte renovável, sendo eles os ácidos: succínico, subérico e sebácico. Para comparação foi utilizado também o ácido adípico, de fonte não-renovável. A formulação dos polióis incluía ainda o sorbitol ou butanodiol (que também podem ser de fontes renováveis), usados para agregar flexibilidade às cadeias. Os produtos foram misturados ao MDI para obtenção de PU's bicomponentes. Os revestimentos obtidos passaram por testes de caracterização mecânica como de flexibilidade, adesão, resistência ao risco, entre outras propriedades. Através da polarização potenciodinâmica foram avaliadas a taxa de corrosão, densidade de corrente e potencial de corrosão dos polímeros. As PU's derivadas do ácido sebácico, seguidas pelas formuladas com ácido subérico, tiveram melhor desempenho na proteção dos substratos do que as do ácido adípico, de fonte não renovável. No somatório dos testes, o ácido sebácico foi o que produziu os melhores revestimentos.

Um revestimento anticorrosivo de resina epóxi modificada a base de água foi tema do estudo de Ding e colaboradores⁴⁷. O artigo apresenta a síntese de uma resina fosforada a partir da reação entre o BPA e ácido fosfórico. O produto teve sua funcionalização comprovada por IV e sua morfologia por SEM. A resina epóxi fosfatada em emulsão (5% em massa) foi, então, adicionada a um revestimento epoxídico bicomponente comercial a base de água. O material foi aplicado ao aço Q235 oxidado, mergulhado em solução de NaCl 3,5% em massa e submetido a testes eletroquímicos de impedância e curva de polarização de Tafel. Os resultados revelaram que a presença da resina fosfatada permitiu a obtenção de maiores valores de impedância e maior eficiência na inibição da corrosão do que a resina a base de água não modificada.

Uma estratégia usada para melhorar o desempenho de revestimentos é a funcionalização das resinas empregando componentes orgânicos capazes de aumentar a resistência anticorrosiva dos filmes. Moléculas contendo nitrogênio⁴⁸ e fósforo⁴⁹ são

exemplos típicos de inibidores orgânicos utilizados com tal finalidade. Esses compostos são capazes de se ligar a superfícies metálicas por quimisorção, bloqueando o acesso dos agentes corrosivos ao substrato,⁵⁰ enquanto que os inibidores inorgânicos se aderem à superfície do metal por interações eletrostáticas do tipo forças de van der Waals.

A inserção de compostos aminados em uma tinta à base de água foi investigada por Mohamed e Badranc⁵¹. No estudo foram preparados adutos pela reação de etilamina com óleo de soja epoxidado. O produto foi emulsificado usando monooleato de sorbitan e monooleato de sorbitan polioxietileno. O aduto foi então adicionado em diferentes concentrações a uma tinta baseada em uma emulsão estireno-acrílica e uma alquídica. Os revestimentos obtidos foram aplicados ao aço carbono e tiveram avaliadas suas propriedades químicas, mecânicas, físicas e resistência à corrosão. O estudo mostrou que a inserção dos adutos aminados reforçou as propriedades anticorrosivas das resinas em emulsão, em especial na concentração de 0,5% em massa.

Da mesma forma do que com as aminas, o uso de compostos organofosforados também é tema de interesse na formulação de revestimentos. Truc et. al⁵² avaliaram o desempenho anticorrosivo de PU's curadas por radiação UV na presença de reagentes fosforados. Foram utilizados um composto de cadeia longa, o tridecilsulfato (TDP), e outro com uma cadeia insaturada o metacrilo-oxietilsulfato (MOP). Os inibidores fosforados foram usados no pré-tratamento do aço carbono antes da cobertura ou aplicados diretamente às resinas. Os metais cobertos foram colocados em solução de NaCl 0,1 M e analisados por impedância eletroquímica por 30 dias. Os melhores resultados foram obtidos pela incorporação do TDP a PU.

A presente revisão bibliográfica mostra o crescente interesse científico na busca de novos materiais sintetizados a partir de fontes renováveis e funcionalizados para a aquisição de propriedades inerentes a uma resina com propriedades anticorrosivas. Entre as modificações mais usuais destacam-se a inserção de grupos que favoreçam a aderência e impermeabilidade das resinas. A presença de átomos com elétrons não ligantes ou elétrons π deslocalizados nos grupos funcionais garantem uma melhor adesão ao substrato. Por sua vez, uma cadeia carbônica com propriedades hidrofóbicas leva a maiores resistências ao transporte iônico através da camada de revestimento.

3. EXPERIMENTAL

3.1. PREPARO DO ÓLEO DE SOJA EPOXIDADO MODIFICADO COM BENZILAMINA (OSE-BA)

3.1.1 Reagentes

Na síntese dos polióis aminados foram utilizados: óleo de soja epoxidado (OSE) (Agnique Eso 81-B) ($M = 944 \text{ g mol}^{-1}$) da Trill Química Ltda, Benzilamina P. A. da Synth, cloreto de zinco P.A da Vetec Química Fina LTDA. Para purificação dos produtos obtidos foram utilizados: diclorometano P.A. (Vetec), sulfato de magnésio anidro (MgSO_4) P.A., (Nuclear), cloreto de sódio da Dinâmica Química Contemporânea LTDA. e água deionizada. Todos os reagentes listados foram utilizados sem qualquer purificação ou tratamento.

3.1.2 Procedimento

O poliol aminado foi obtido pela mistura de 40 g de OSE com 33 g de benzilamina, na proporção molar aproximada de 2 grupos amina para 1 de epóxido, e 2,5 g do catalisador cloreto de zinco, em um balão de 2 bocas, como mostrado na Fig. 17. A reação ocorre em sistema previamente purgado com argônio, aquecimento a 80°C , sob refluxo e agitação mecânica durante 8 horas. Após o processo descrito, a mistura é resfriada a temperatura ambiente, dissolvida em clorofórmio e transferida para um funil de separação. O cloreto de zinco é removido por 3 lavagens com solução saturada de bicarbonato de sódio, precedida por uma lavagem por água deionizada a fim de minimizar a formação de emulsão. A camada orgânica passa ainda por sucessivas lavagens com água deionizada e com solução saturada de NaCl para completa remoção do catalisador. Feita a purificação, segue-se a secagem com MgSO_4 anidro e a filtração. O efluente foi transferido para um balão no qual se evaporou o solvente com uso de um rotavapor Buchi R-210, por aproximadamente 8 horas, e mais 10 horas na linha de vácuo.



Figura 17 – Sistema Reacional montado

3.1.3 Caracterização do Poliál Aminado

3.1.3.1 Espectroscopia de Infravermelho (IV)

As análises de espectroscopia no infravermelho (IV) com transformada de Fourier foram realizadas no equipamento modelo Alpha-E da Bruker com acessório de diamante no modo ATR (refletância total atenuada). A amostra foi espalhada formando um filme aplicado sobre o leitor. A leitura foi realizada na faixa espectral de 4.000 a 600 cm^{-1} , com um total de 32 scans e resolução de 4 cm^{-1} .

3.1.3.2 Ressonância Magnética Nuclear (^1H - RMN)

O poliál obtido também foi caracterizado por ressonância magnética nuclear (RMN) de ^1H . Estas análises foram realizadas nos equipamentos Varian INOVA de 300MHz e Bruker de 400MHz. As amostras foram dissolvidas em clorofórmio deuterado (CDCl_3) em tubos de 5 mm de diâmetro interno.

3.1.3.3 Índices de Acidez e de Hidroxilas

O produto obtido no processo descrito no item 3.1.2 foi caracterizado por duas técnicas analíticas que permitiram estimar a quantidade de grupos funcionais reativos frente aos isocianatos levando à formação das PU's.

a) **Índice de Acidez:** É um método titulométrico do tipo ácido-base, baseado na referência AOCS Official Method Cd 3^a-63, pelo qual é calculada a quantidade de ácidos graxos livres presente na amostra. 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, cerca de 2 g de amostra foram adicionados 25 mL de uma solução de éter etílico e álcool etílico (2:1) e fenolftaleína como indicador. Após, foi feita a titulação com uma solução padronizada de NaOH (0,3 M). O índice de acidez é obtido através de:

$$\text{Índice de acidez (mg KOH / g de amostra)} = \frac{Vg \cdot M \cdot 56.1}{m} \quad \text{(Equação 1)}$$

Onde:

Vg = volume da solução de NaOH gasto na titulação da amostra

M = molaridade da solução determinada por padronização

m = massa de amostra em gramas

b) **Índice de Hidroxilas:** Esse valor consiste na massa em miligramas de KOH utilizada para neutralizar a quantidade de hidroxilas contidas em 1 g de amostra. O teste foi realizado de acordo com o método AOCS Official Method Tx 1^a-66 que indica 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. Para descontar o volume consumido pela matriz foi preparado um branco da amostra. A titulação foi feita com KOH etanólico 0,5 M. O cálculo do índice de hidroxilas é dado pela equação a seguir:

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

Onde:

V_b = volume da solução de KOH gasto para o branco

V_g = volume da solução de KOH gasto para a amostra

M = molaridade da solução determinada por padronização

m = massa de amostra em gramas

3.1.3.4 Cromatografia de exclusão de tamanho (SEC)

A cromatografia foi realizada em um equipamento Viscotek modelo TDA 302. A amostra foi solubilizada em THF e filtrada com filtro Chromafil Xtra PVDF – 45/25 com tamanho de poro de 0,45 µm antes de ser injetada no equipamento. Para calibração foram utilizados padrões de poliestireno monodisperso. O fluxo utilizado durante a corrida cromatográfica foi de 1,0 mL/min.

3.1.3.5 Análises Reológicas

Para os testes reológicos foi utilizado um Reômetro oscilatório dinâmico Anton Parr MCR 501 com geometria de placas paralelas com 25 mm de diâmetro e sob temperatura de 23^oC. A taxa de cisalhamento foi variada em uma faixa de 0,01 a 1000s⁻¹. Foram tomadas 5 medidas por ponto e um total de 100 pontos por análise. Os resultados obtidos foram analisados com auxílio do software Start Rheoplus V3.62 (Anton Paar Physica).

3.1.3.6 Calorimetria Exploratória Diferencial

Os termogramas do OSE e do OSE-BA foram obtidos com um calorímetro DSC Q20 da TA Instruments. Foram pesadas cerca de 5 mg de cada amostra e utilizada uma taxa de 20^oC/min na variação da temperatura. No primeiro ciclo as amostras foram resfriadas a -50 ^oC, mantidas nessa temperatura por 2 minutos e aquecidas a 100 ^oC. Após isso foi feito um novo resfriamento a -50 ^oC e um último aquecimento até 200 ^oC.

3.2 PREPARO E CARACTERIZAÇÃO DAS RESINAS

3.2.1 Preparação das Poliuretanas

a) Reagentes

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; o solvente tetra-hidrofurano (THF) da Synth e o óleo de soja hidroxilado e aminado (OSE-BA), sintetizado conforme descrito no item 3.1.2.

b) Procedimento

Para a formulação das PU's foi selecionada uma proporção equimolar entre hidroxilas e isocianatos para todos os sistemas preparados. Três sistemas diferentes foram preparados; um a base do óleo de mamona, outro com o óleo aminado e um terceiro sendo uma mistura com 50% em massa de cada um. Inicialmente, o componente polioliol foi dissolvido por THF em um tubo Falcon, sob agitação magnética e à temperatura ambiente. Após a solubilização do óleo (ou mistura de óleos) foram adicionadas quantidades catalíticas de dibutil-laurato de estanho (Dbl-Sn). O último composto acrescentado foi o TDI, na quantidade necessária para obter a razão $[OH] / [NCO] = 1$. Para os cálculos estequiométricos envolvidos, se levou em conta a funcionalidade do TDI de 2 grupos $[NCO]$ por molécula. Foi considerada também, a quantidade de grupos funcionais presentes no óleo de mamona (160 mgKOH /g) e no OSE-BA (211,0 mgKOH/g). Esses parâmetros foram obtidos através dos valores de índice de acidez e índice de hidroxilas, determinados nos testes já mencionados. A mistura foi homogeneizada por agitação em um vórtex, durante 2 minutos. Por fim, o sistema foi deixado sob agitação magnética até que fosse perceptível o aumento de viscosidade.

Após o preparo, as resinas foram aplicadas sobre placas de aço 1020 com um pincel na posição perpendicular à altura da placa. A seguir, foram deixadas em um

dessecador durante 48 horas, a fim de minimizar a presença de umidade durante a cura das resinas sobre os substratos. Ao todo foram preparados 3 sistemas, variando a composição do polioliol com diferentes quantidades de óleo de mamona e de OSE-BA. Na Tabela IV estão especificadas as variáveis da síntese de cada resina.

Tabela IV. Parâmetros da preparação das resinas de PU.

	PU-100 %	PU-50 %	PU-OM
[OH]/[NCO]	1:1	1:1	1:1
TDI (g)	0,96	0,87	0,75
OSE-BA (g)	3	1,5	#
Óleo de Mamona (g)	#	1,5	3
Dbl-Sn (g)	0,005	0,005	0,005
Tempo* (min)	10	12	15

*Tempo decorrido entre a adição de todos os componentes e a aplicação nas placas

3.2.2 Preparação das Resinas Epóxi

a) Reagentes

Além do polioliol OSE-BA sintetizado foram utilizados nesta etapa do experimento: Anidrido maleico ($M = 98 \text{ g.mol}^{-1}$) fabricado pela Sigma Aldrich, óleo de soja epoxidado (OSE) (Agnique Eso 81-B) ($M = 944 \text{ g.mol}^{-1}$) da Trill Química Ltda e Trietilamina P. A ($M = 101,99 \text{ g.mol}^{-1}$). distribuído pela Sigma Aldrich.

b) Procedimento

Na preparação das resinas epóxi optou-se pela não utilização de diluente durante a reação. Assim, para reduzir a viscosidade das resinas, em um tubo Falcon com agitação magnética foi aplicado aquecimento através de um banho de óleo a $80 \text{ }^\circ\text{C}$. Após as resinas apresentarem boa fluidez, foi adicionado o iniciador Trietilamina em quantidades equivalentes a 4% molar em relação ao teor de epóxidos. Os sistemas foram novamente aquecidos e agitados por 5 minutos. Pesou-se, então, o anidrido maleico (A.M) na mesma proporção molar de grupos epóxi presentes. O endurecedor foi finamente moído e

acrescentado à mistura reacional. O sistema aquecido permitiu a completa fusão do anidrido e sua dissolução no meio. Após alcançarem boa homogeneidade, as resinas obtidas foram espalhadas sobre a superfície de placas de aço 1020 com pincel e espátula.

A seguir, foi realizada a cura dos polímeros através da elevação da temperatura. Como as resinas apresentam diminuição da viscosidade antes de atingirem a reticulação, foi feito um pré-endurecimento com soprador térmico para reduzir a ocorrência de falhas nos revestimentos devido a escoamentos. A cura dos sistemas, descritos na Tabela V, foi completada em estufa com temperatura de 155 °C durante 14 horas.

Tabela V. Parâmetros da preparação das resinas epoxídicas.

	Ep-100 %	Ep-50 %	Ep-OSE
[Anidrido]/[Epóxi]	1:1	1:1	1:1
A.M. (g)	0,51	0,82	1,13
OSE-BA (g)	3	1,5	#
OSE (g)	#	1,5	3
Trietilamina (g)	0,021	0,034	0,047
Tempo (min)	10	10	10

3.2.3 Caracterização das Resinas

As propriedades das PU's e epóxidos preparados, bem como sua atuação no revestimento do aço 1020, foram avaliadas pelas seguintes técnicas:

3.2.3.1 Espectroscopia de Infravermelho (IV)

Procedimento descrito no item 3.1.3.1

3.2.3.2 Análise de ângulo de contato

Esta técnica foi realizada a fim de avaliar o grau de molhabilidade superficial das resinas testadas. Para isso, foi empregado o método da gota séssil que consiste na

aplicação, com uma microsseringa, de 1 µl de água deionizada sobre o corpo de prova. No mesmo momento, uma câmera acoplada ao equipamento Kruss DAS 30 registra essa imagem que é digitalizada pelo software Drop Shape Analysis System. Por fim o ângulo de contato é medido pelo software Surftens 4.5. Para esse teste as análises foram realizadas em duplicata.

3.2.3.3 Perfilometria

Para avaliação das características superficiais dos revestimentos aplicados às placas de aço 1020 foram feitas análises de perfilometria óptica por meio de um aparelho Bruker GT-K utilizando o software vision 64. Nesta técnica, a recombinação de duas ondas produzidas por um mesmo feixe de luz é transmitida do detector do equipamento ao software que produz as imagens. Essa análise permite identificar poros (assim como suas larguras e profundidades) e rugosidades ao longo dos filmes.

3.2.3.4 Análise Dinâmico Mecânica (DMA)

As propriedades mecânicas foram analisadas em um equipamento TA Instruments Q800 com frequência fixa. As medidas foram realizadas no modo Single Cantilever utilizando corpos de prova curados como descrito nos itens 3.2.1 e 3.2.2 em moldes de silicone com geometria retangular e dimensões aproximadas de $17 \times 14 \times 3.5$ mm, em uma frequência de 1 Hz com amplitude de 0,1%. Os ensaios foram realizados em faixas de temperatura de -100 a 90 °C para as PU's e de -50 a 150 °C para os epóxidos.

3.2.3.5 Testes de Dureza

Por meio de um *Durômetro digital Teclock GS-709 tipo Shore A* foi determinada a dureza para as PU's. Como referência foi utilizada a norma ASTM D3340-97. As medidas foram realizadas pressionando as amostras em seis pontos diferentes após 3, 15 e 30s. Assim, foi selecionado o valor médio como o correspondente a dureza da amostra.

3.3 AVALIAÇÃO DOS REVESTIMENTOS

3.3.1 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

Para realização desses testes foram utilizadas corpos de prova retangulares de aço 1020 com dimensões de 3,5 cm de altura por 2 cm de largura por 1 mm de espessura, com orifício com 2 mm de raio, próximo a uma das extremidades. Junto a esse orifício foi fixado um fio de cobre para o contato elétrico. A interface fio/metal foi isolada com resina epóxi comercial (Durepóxi) para que a mesma não causasse interferência nos testes.

Cada placa de aço usada nas análises de corrosão foi previamente polida com lixa d'água de granulometria #400 e #600 e papel toalha umedecido com acetona, até que não fossem mais vistos defeitos em sua superfície. Após evaporado o solvente as peças foram armazenadas em dessecador até o momento da pintura. Na Tabela VI é detalhada a composição do aço 1020, utilizado nos testes, obtida junto ao fornecedor (Usinagem Franchi S.A).

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.

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

	C	Mn	P	S	Si	Cu	Ni	Cr
%	0,0830	0,2130	0,0160	0,0130	0,0120	0,0120	0,0050	0,0180
	Mo	Sn	Al	N	Nb	V	Ti	B
%	0,0030	0,0050	0,0410	0,0038	0,0030	0,0010	0,0110	0,0035

Os ensaios de corrosão consistiram em avaliação dos revestimentos ao longo do tempo de imersão através de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica no Potencial de Corrosão. Os corpos de prova submetidos a esta técnica foram placas de aço AISI 1020 revestidas com as resinas poliuretânicas e epoxídicas preparadas conforme descrito nos subitens 3.2.1 e 3.2.2 (Figura 18).



Figura 18 – Exemplos de corpos de prova utilizados nos testes eletroquímicos

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 (ECS), como eletrodo de referência, e um de fio de platina de grande área, como contraeletrodo. Durante as medidas os sistemas permaneceram em uma gaiola de Faraday para minimizar as interferências de outros equipamentos na rede elétrica. O aparato utilizado pode ser visto na Figura 19.

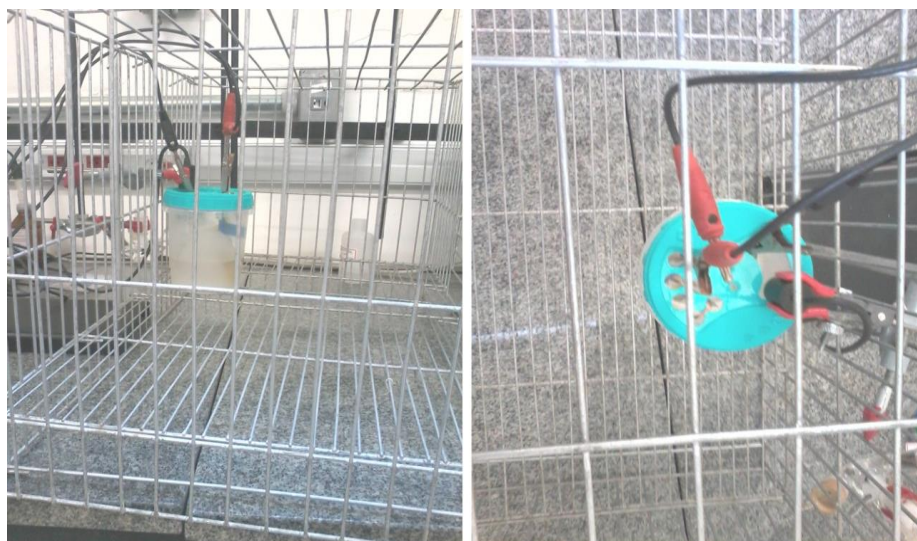


Figura 19 – Vista lateral e superior dos sistemas montados para os testes eletroquímicos

As análises de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) foram realizadas no Potencial de Corrosão com amplitude da onda senoidal de potencial de 10 mV, em frequências de 10 mHz a 1MHz, em um potenciostato Autolab modelo PGSTAT 30 acoplado a um analisador com resposta em frequência NOVA. A técnica de EIE consiste na aplicação de uma onda senoidal de potencial, em uma grande faixa de

frequência, ao eletrodo de trabalho. Esse potencial gera como resposta uma onda senoidal de corrente. Uma baixa amplitude do potencial aplicado permite obter uma relação linear entre o mesmo e a corrente resposta. A razão entre o módulo do potencial aplicado e o da corrente obtida é definida como impedância do sistema (Z), conforme demonstra a Equação 3:

$$Z = Z' - jZ'' = \frac{E + jE'}{I + jI''} \quad \text{(Equação 3)}$$

Onde Z' representa a componente real e jZ'' a imaginária da impedância. De modo similar, $E + jE'$ e $I + jI''$ correspondem às notações complexas do fasor potencial aplicado e corrente de resposta, respectivamente. Esses fasores apresentam a mesma frequência, porém diferentes amplitudes e ângulos de fase. Essas diferenças, para o caso de um circuito elétrico, decorrem da presença de elementos típicos como resistências, capacitâncias ou indutâncias. Assim a relação corrente / potencial gerada na EIE permite associar esses elementos de circuito aos fenômenos de interface que ocorrem no sistema eletroquímico.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção serão inicialmente apresentados os resultados das análises que permitiram identificar as modificações geradas no óleo de partida, o OSE. A seguir, a determinação das funcionalidades presentes no produto foi utilizada para a preparação das resinas uretânicas e epoxídicas. A caracterização das mesmas ajudou a elucidar seus mecanismos de atuação quando aplicadas como revestimento do aço AISI 1020. De modo mais específico, a compreensão das propriedades anticorrosivas dos revestimentos foi realizada através das análises eletroquímicas. No esquema da Figura 20 se tem uma visão geral da estratégia adotada.

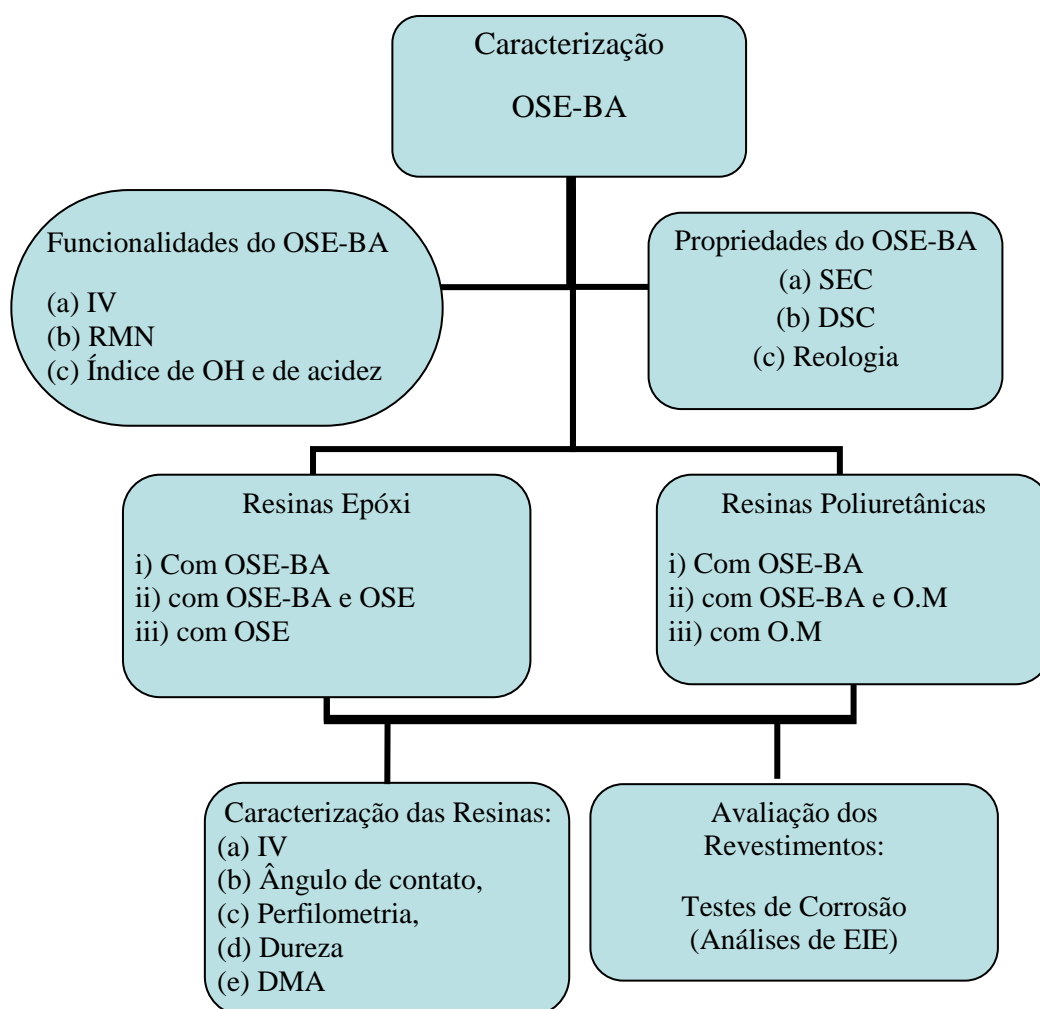


Figura 20 – Sumário das análises realizadas

Nessa ordem serão apresentados, a seguir, os resultados obtidos ao longo da pesquisa.

4.1 SÍNTESE DO OSE-BA

Conforme descrito na seção 4.1.2, foi conduzida a reação de abertura dos grupos oxirano de um óleo de soja totalmente epoxidado (OSE) com um grupo nucleofílico doador de hidrogênio, a benzilamina. A Figura 21 apresenta a esquematização da reação descrita.

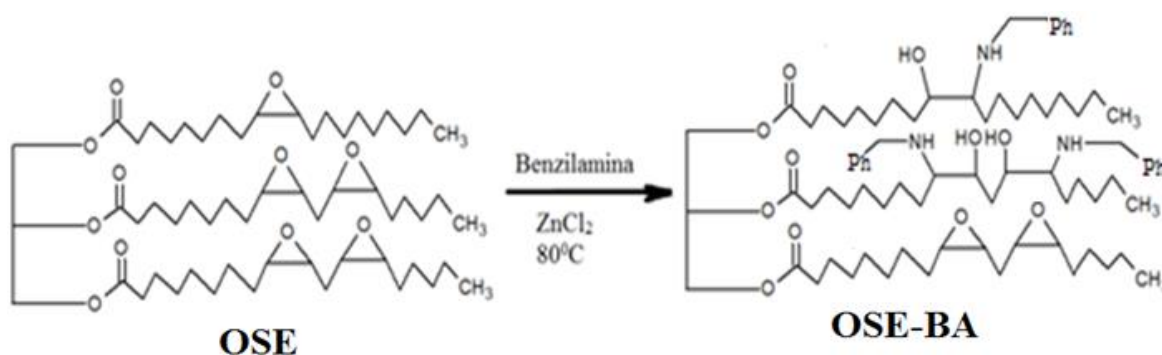


Figura 21 – Reação de abertura dos epóxidos do OSE

Dhakshinamoorthy e colaboradores⁵³ publicaram estudo sobre a reação de epóxidos frente a diferentes álcoois e aminas com um catalisador organometálico a base de ferro. Os produtos das substituições nucleofílicas foram caracterizados por cromatografia gasosa acoplada a espectrômetro de massas (GC-MS). Maiores rendimentos foram obtidos tendo como epóxido o óxido de estireno e alcoóis de cadeias lineares. As aminas utilizadas, hexilamina e anilina, apresentaram rendimentos intermediários. Para a anilina uma primeira reação conduzida a 40^oC durante 144 horas teve um rendimento de 52%, enquanto que o aumento de temperatura para 80^oC levou a 72 % de conversão em 24 horas. Para a hexilamina uma reação de 24 horas a 70 °C gerou um rendimento de 49%. Esses resultados trazem uma perspectiva da maior influência da temperatura em relação ao tempo de reação e da estrutura da amina.

Biswas et al.⁵⁴ investigaram a abertura de anéis epóxido do OSE variando catalisador, amina, temperatura, entre outros parâmetros. Os melhores resultados foram

obtidos com o ZnCl_2 , utilizando uma amina secundária (dietilamina) e sob uma temperatura de 82°C durante 5 horas. Observou-se que a utilização de catalisadores ácidos de Lewis mais fortes do que o ZnCl_2 resultou em produtos excessivamente viscosos devido às reticulações iniciadas pelas aminas. Provavelmente, o efeito dos grupos doadores favoreceu a reatividade da dietilamina, mais substituída em comparação a outras como n-propilamina, terc-butilamina.

Com base nesses resultados da literatura, os parâmetros resumidos na Figura 21 foram selecionados para modificação do OSE. Essa reação teve como finalidade a obtenção de um óleo modificado (OSE-BA) contendo grupos hidroxila e epóxidos, os quais permitirão a preparação de resinas poliméricas, como as PU's e as resinas epóxi, respectivamente. Adicionalmente, a escolha pela funcionalização com benzilamina levou em consideração uma estratégia para melhorar o desempenho das resinas como revestimento anti-corrosivo. O reagente escolhido apresenta como características de interesse: o grupo amino, com o par de elétrons livres do nitrogênio, e o anel aromático, com elétrons π deslocalizados. Assim, pretende-se avaliar a influência dessas funcionalidades tanto na formação das resinas como na interação do revestimento com o substrato.

4.1.1 Caracterização do OSE-BA

a) Espectroscopia no Infravermelho

O espectro de IV do OSE (Figura 22) apresenta um sinal a 730 cm^{-1} correspondente às vibrações δ no plano das ligações C-H do grupo metileno (CH_2). Entre 820 e 844 cm^{-1} observam-se os picos de absorção característicos dos epóxidos internos. O sinal intenso observado em torno de 1160 cm^{-1} se deve aos estiramentos da ligação simples C-O do triglicerídeo. As bandas em torno de 1410 e 1450 cm^{-1} derivam de deformações angulares no plano de ligações C-H. Por sua vez, o sinal em 1737 cm^{-1} está relacionado à vibração de estiramento axial da ligação C=O dos grupos ésteres. Os picos acentuados em torno de 2850 e 2960 cm^{-1} se originam dos estiramentos simétricos e assimétricos, respectivamente, das ligações CH_2 metilênicas.^{55,56}

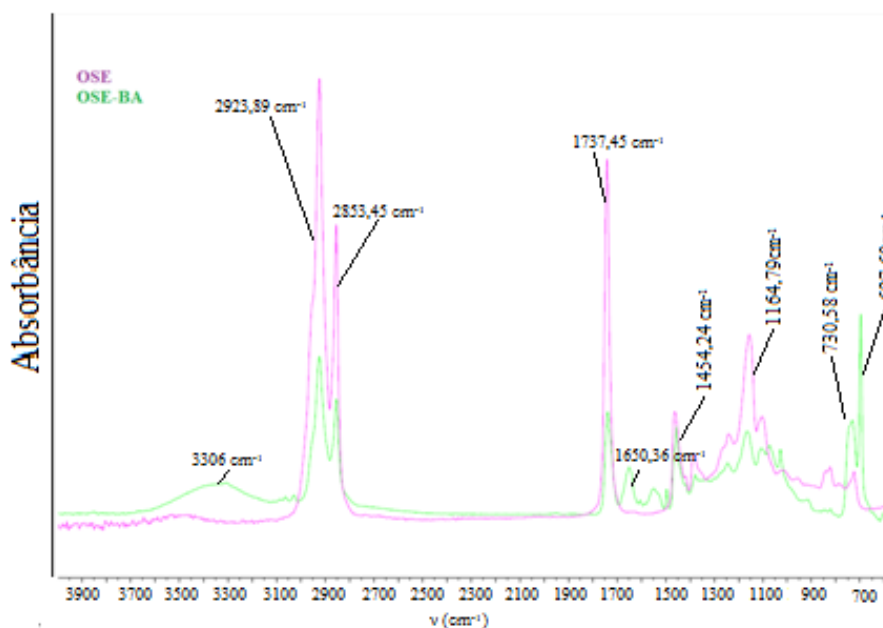


Figura 22 – Espectros de IV (ATR) do OSE e do OSE-BA

No caso do OSE-BA o pico intenso e agudo próximo a 700 e o outro a 730 cm^{-1} são provenientes da benzilamina e estão associados aos estiramentos das ligações C-H do benzeno monossustituído e às vibrações das ligações N-H de amina secundária, respectivamente. Na região entre 820 e 840 cm^{-1} já são menos perceptíveis os sinais referentes aos epóxidos, devido à abertura parcial dos anéis oxirano.^{55,56}

A banda em 1650 cm^{-1} é característica da vibração angular da ligação N-H (banda amida II) e da vibração de estiramento da ligação C=O para uma amida secundária. Isso traz indícios da ocorrência da reação de aminólise do triglicerídeo nesta posição, paralelamente à adição da amina ao grupo epóxido (Figura 23). Entretanto, essa reação secundária não ocorre de forma completa já que ainda é possível distinguir o sinal da ligação C=O do grupo éster próximo a 1740 cm^{-1} .^{56,57}

Conforme descrito na literatura, a abertura dos anéis oxirano do OSE com aminas é acompanhada pelo ataque nucleofílico das mesmas aos grupos ésteres levando a formação de amidas. Dahlke e colaboradores⁵⁸ realizaram a síntese de polióis a partir de óleos vegetais epoxidados com grupos doadores de próton: aminas, alcoóis e glicóis. As reações conduzidas com aminas foram monitoradas por IV e apresentaram os sinais decorrentes da aminólise parcial dos ésteres.

No estudo de Biswas e colaboradores⁵⁴ os espectros de IV e ¹H-RMN do OSE reagido com aminas também apresentaram bandas que caracterizam a aminólise e presença de grupos epóxi não reagidos. A Figura 23 traz a ilustração dos coprodutos derivados da aminólise do OSE pela benzilamina.

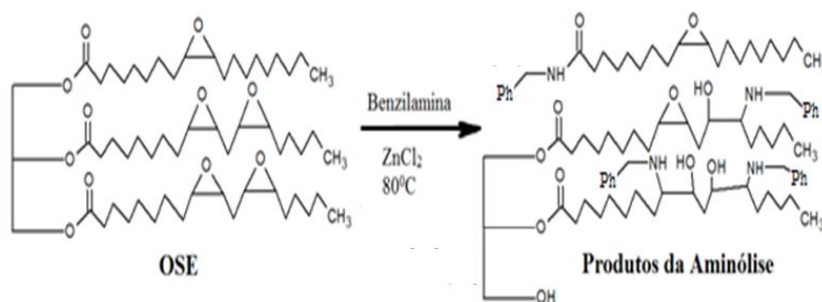


Figura 23 – Representação da aminólise do triglicerídeo do OSE

Por sua vez, a abertura do anel epóxi pela benzilamina tem como resultado a formação de uma hidroxila ligada a um carbono vizinho com um grupo aminoalquil vicinal. Essa reação é corroborada pela presença de uma banda larga de 3200 a 3550 cm^{-1} , relacionado à ligação O-H de um álcool que apresenta interações do tipo ligação de hidrogênio com o grupo amina próximo.

b) Ressonância Magnética Nuclear

Na Figura 24 é apresentada a região de maior interesse no espectro de ¹H-RMN do OSE. Em 5,2 ppm observa-se o sinal do hidrogênio metínico, usado como referência para o cálculo da integral de área dos demais hidrogênios. Além deste, estão destacados os sinais entre 4,0 e 4,5 ppm referentes aos hidrogênios metilênicos (B) e a 2,3 ppm os hidrogênios vizinhos à carbonila do grupo éster (C). Entre 2,8 e 3,2 ppm observa-se o dublete relativo aos hidrogênios do anel epóxi (D e E), em 1,8 ppm os hidrogênios vicinais aos anéis oxirânicos (F) e 0,8 ppm os hidrogênios das metilas terminais. A partir desses dados, determinou-se o grau de epoxidação do óleo, conforme demonstrado pela Equação 4. Este valor representa o número de grupos epóxi presente por molécula.⁵⁹

$$\text{Grau de Epoxidação} = \frac{(D+E)/2}{FN} \quad \text{(Equação 4)}$$

Onde: D + E = Integrais dos sinais dos hidrogênios epoxídicos,

FN (fator de normalização) = obtido a partir da área B dos hidrogênios metilênicos do OSE como mostra a Equação 5:

$$FN = \frac{B}{4} \quad \text{(Equação 5)}$$

Aplicando as integrais dos sinais destacados nas equações acima foi obtido um valor de 3,64 grupos epóxido por molécula de OSE.

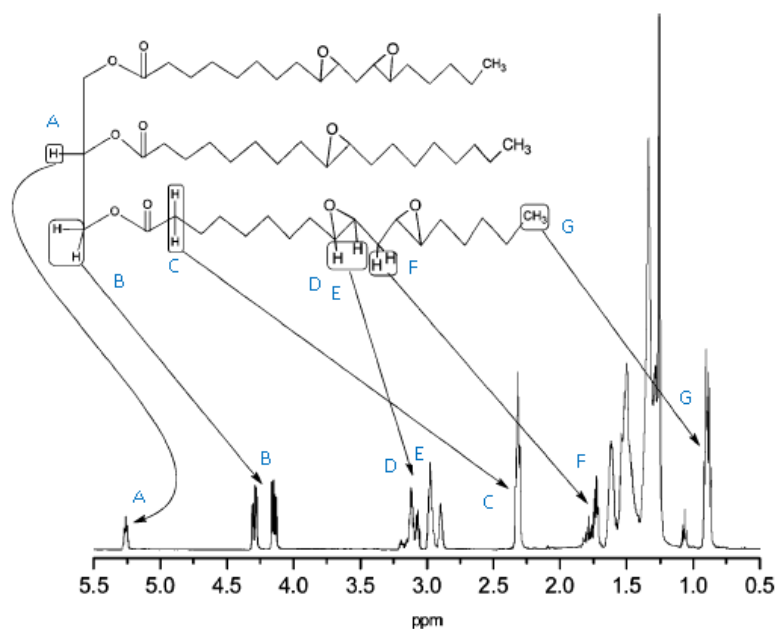


Figura 24 – Espectro de RMN do OSE (CDCl₃, 300 MHz)

No espectro de ¹H-RMN do OSE-BA (Figura 25) pode-se analisar as principais mudanças devido à reação de funcionalização do OSE. Em relação aos novos grupos presentes, observa-se entre 7,5 e 7,0 ppm (G) os sinais dos hidrogênios do anel aromático da benzilamina inserida ao óleo. Entre 3,5 a 4,5 ppm aparecem uma série de sinais referentes aos hidrogênios dos produtos de abertura do anel. Entretanto na região de 2,8 e 3,2 ppm aparecem ainda os sinais de hidrogênios dos epóxidos (D+E), indicando que a reação de abertura não foi completa. Aplicando a equação 5 para o OSE-BA se obtêm um valor de 1,65 epóxidos por molécula. Conclui-se desse resultado que a reação levou a abertura de 54,7% dos anéis epóxi formando grupos OH com aminas vicinais.

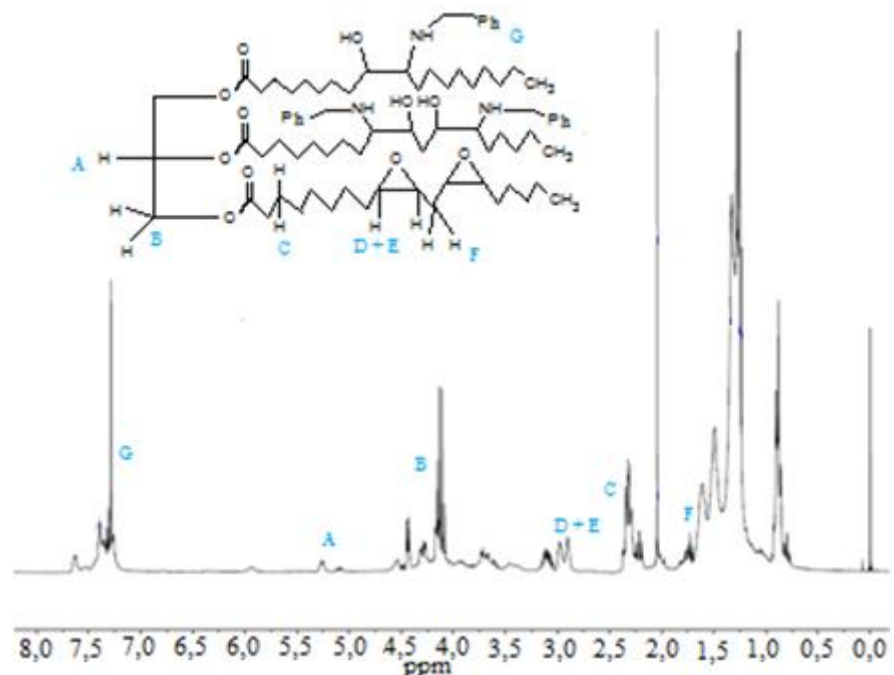


Figura 25 – Espectro de RMN do OSE-BA. (CDCl₃, 300 MHz)

c) Índice de OH e de Acidez

A partir de métodos titulométricos foram determinados o índice de hidroxila de acidez (IOH e IA) do polioli produzido. No OSE-BA, o IOH traz uma estimativa do grau de abertura dos epóxidos, já que o reagente de partida não contém hidroxilas. Por sua vez o IA se refere à presença dos demais hidrogênios ácidos no óleo. A soma desses valores corresponde ao número de grupos funcionais disponíveis para reagir com o isocianato na formação das PU's. Pelas titulações realizadas em triplicata obteve-se para o OSE-BA um IOH de 202,8 mgKOHg⁻¹ com desvio padrão de 2,6 e um IA de 8,2 mgKOHg⁻¹ com um desvio de 0,37 . Observa-se que tanto o valor do IOH médio como o valor corrigido (IOH + IA= 211,0 mgKOHg⁻¹) para o OSE-BA são superiores ao IOH do óleo de mamona (160 mgKOHg⁻¹), utilizado na preparação das PU's de controle.

Conclusão Parcial: Os resultados de índice de OH e IV comprovaram a inserção das hidroxilas e aminas conforme pretendido. Já pelo ¹H-RMN foi possível avaliar o número de anéis epóxi não reagidos e estimar o rendimento obtido, cerca de 55 %. Apesar da utilização de um excesso de benzilamina, a conversão dos epóxidos não foi completa,

devido principalmente à formação das amidas. No entanto, a presença dos grupos epóxidos remanescentes é desejável devido à possibilidade de reação com o anidrido formando as resinas epoxídicas. Consequentemente, a formação de um poliálcool parcialmente hidroxilado e epoxidado atendeu as expectativas de se obter um material de partida para preparação das resinas PU's e epoxídicas.

4.1.2 Caracterização de Propriedades:

a) SEC

Na Figura 26 são apresentados os cromatogramas de SEC do OSE e do OSE-BA. Para o OSE-BA são observados dois sinais de maior representatividade. O sinal a maior volume de retenção (39,4 mL), correspondendo a uma massa molar média de 494 Daltons e dispersidade de 1,1 corresponde, provavelmente, a presença dos produtos de aminólise do triglicerídeo que, devido à quebra da cadeia na posição do éster, possuem uma massa molar menor. Já o sinal com volume de retenção em 37,2 mL apresenta massa molar média de 1477 Daltons, dispersidade de 1,2 e refere-se ao produto da abertura do anel epóxido pela benzilamina. Observa-se que o produto da inserção da amina ao grupo epóxido apresenta uma massa molar em torno de 3 vezes maior do que a gerada pela aminólise. Próximo ao sinal do triglicerídeo modificado se distingue, ainda, outro pico com volume de retenção em 38,05 mL (MM=1097 Daltons) provavelmente devido ao diglicerídeo produzido na quebra da cadeia (ver figura 23). Em comparação com o óleo de partida OSE ($V_r=37,78$ mL, MM=1405 Daltons), ocorreu um aumento da massa molar com a modificação.

Os resultados da análise de SEC são úteis para a compreensão das modificações produzidas pela reação do OSE com a benzilamina. Contudo, os valores das massas molares não devem ser tomados de forma absoluta, já que são obtidos por comparação com padrões de poliestireno utilizados na calibração do equipamento.

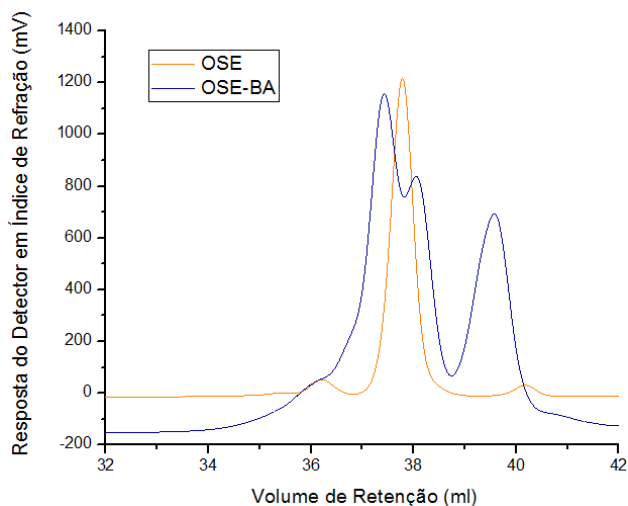


Figura 26 – Cromatograma de SEC do OSE-BA sobreposto ao do OSE. (THF, 1 mL/min)

b) DSC

Na Figura 27 podem ser observadas as diferenças nos termogramas decorrentes da modificação do óleo. Enquanto o OSE apresenta um pico de fusão bem definido, próximo a -12°C , o OSE-BA possui uma série de picos de fusão no intervalo de temperatura de -25 a 60°C . Essa diferença se explica pela maior heterogeneidade dos polimorfos do óleo modificado. Observa-se também um sinal exotérmico a 130°C , resultante possivelmente da degradação do OSE-BA.

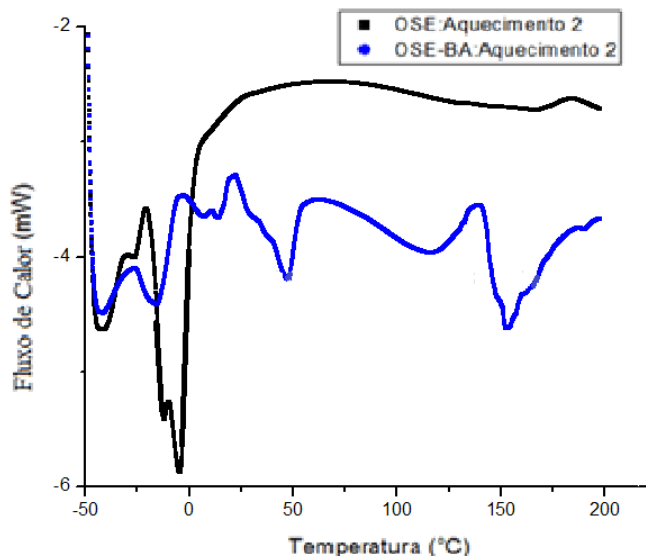


Figura 27 – Termogramas de DSC (2º aquecimento) do OSE e OSE-BA. (20 °C/min) – Sinais exotérmicos para cima

c) Análises Reológicas

As Figuras 28 e 29 apresentam o perfil reológico do OSE e do OSE-BA. O gráfico da viscosidade *versus* taxa de cisalhamento apresenta curvas praticamente constantes com o aumento da taxa de cisalhamento. A tensão de cisalhamento apresenta um valor inicial maior do que zero e, ao longo do gráfico, uma relação linear com a taxa de cisalhamento. De acordo com esse comportamento ambos os óleos apresentam perfil de fluidos de Bingham. Esse comportamento é comum para óleos e produtos alimentícios com alto teor de gordura^{60 e 61}.

Na comparação entre os dois óleos é possível verificar um considerável aumento de viscosidade do OSE-BA (170 Pa.s) em relação ao óleo de partida (0,5 Pa.s). Esse fenômeno é consequência da presença de amins e hidroxilas no óleo modificado que levam ao surgimento de interações intermoleculares do tipo ligação de hidrogênio tornando o produto mais viscoso. Também influencia para esse resultado o aumento de massa dos triglicerídeos modificados, apesar da presença de subprodutos de aminólise com menores massas.

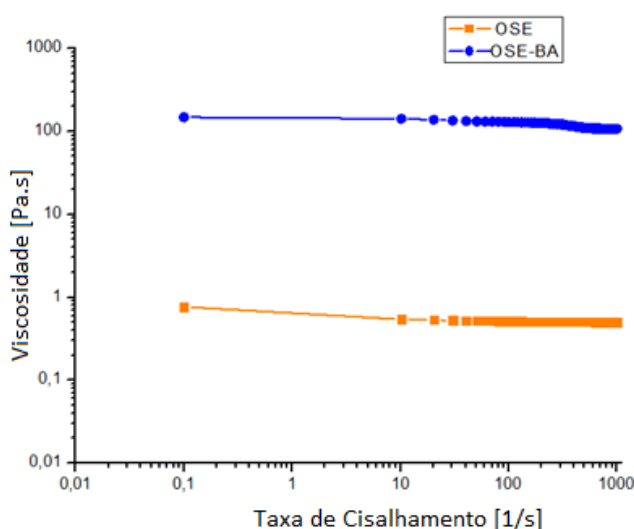


Figura 28 –Viscosidade X Taxa de Cisalhamento: para o OSE (laranja) e para o OSE-BA (azul)

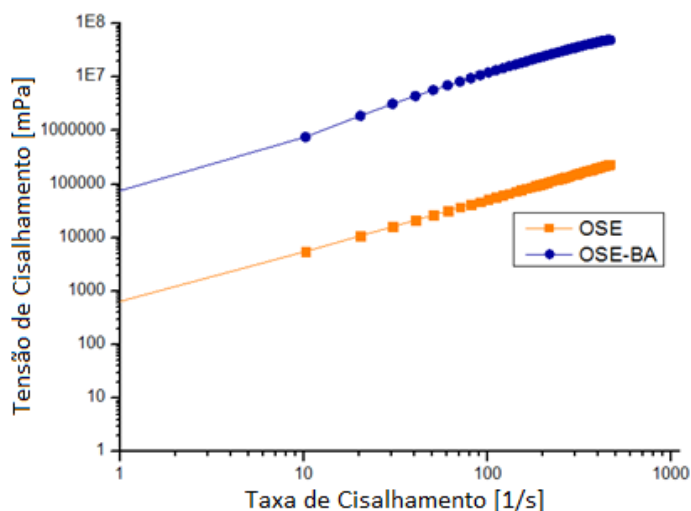


Figura 29 –Tensão de Cisalhamento X Taxa de Cisalhamento: para o OSE (laranja) e para o OSE-BA (azul)

Conclusão Parcial: *A reação do OSE com a benzilamina produziu como modificação principal a abertura dos anéis de oxirana resultando em um poliálcool com grupos amina vicinais. Paralelamente ocorreu também a reação de aminólise resultando em produtos de menor massa molar, conforme evidenciado na análise de SEC. A maior heterogeneidade do produto se refletiu em uma faixa de fusão mais ampla, como caracterizado pelo DSC. Já nas análises de reologia observou-se um considerável aumento de viscosidade do produto em função do surgimento de interações do tipo ligação de hidrogênio.*

4.2 CARACTERIZAÇÃO DAS RESINAS

Para investigar a influência do poliálcool aminado na preparação das resinas foram preparados dois conjuntos de amostras, resinas poliuretânicas e epoxídicas, com diferentes teores do OSE-BA. Além da funcionalidade dos óleos utilizados (OSE-BA, OSE e OM), outra escolha importante foi a da proporção dos agentes de cura utilizados.

Boquillon e Fringant⁶² estudaram a influência da proporção $R = [\text{anidrido}] / [\text{epóxido}]$ na preparação de resinas epóxi a partir do óleo de linhaça epoxidado. Após testar proporções variando de 0,6 a 1,0, concluíram que o aumento dessa razão conduziu a um

reforço nas propriedades mecânicas dos materiais e que a cura era completa a partir de $R=0,8$. Petrovic et al.⁶³ estudaram o efeito da variação da razão molar NCO/OH sobre a estrutura de PU's. Os resultados indicaram que o aumento na proporção resultava em maiores graus de reticulação e Tg's. Os autores relataram ainda que polímeros com maior caráter vítreo foram produzidos com razões molares de 0,8 a 1,05. A partir dos resultados publicados e tendo em vista a preparação de resinas com boas propriedades resistivas, mas sem excessiva reticulação para aplicação como revestimentos, optou-se por proporções equimolares tanto para PU's como para as resinas epoxídicas.

Outros ajustes de grande importância envolveram as condições reacionais. Entre as resinas epóxi, a necessidade de cura em temperaturas elevadas dificultou a utilização de diluente na preparação. Durante o aquecimento, observou-se certa dificuldade nos sistemas epóxi causada pelo aumento na fluidez da mistura abaixo da temperatura de cura. Adicionalmente, testes preliminares permitiram concluir que a presença de um solvente dificultava o processo. Frente a isso, decidiu-se aplicar somente a elevação da temperatura para reduzir a viscosidade dos óleos durante a reação. Já para as PU's, a reticulação pôde se processar a temperatura ambiente. Devido a essa possibilidade e também à alta reatividade dos isocianatos optou-se pela utilização de solvente na mistura. Com isso foi possível obter o endurecimento das resinas em taxas mais controladas e amenizar a espumação causada por reações secundárias.

No grupo correspondente as PU's foram preparados três sistemas diferentes. Mantendo a proporção $[OH]/[NCO] = 1$ foram preparadas PU's pela mistura do TDI ao óleo de mamona, ao OSE-BA e a uma mistura 1:1 desses polióis. A Figura 30 traz a esquematização da reação das PU's.

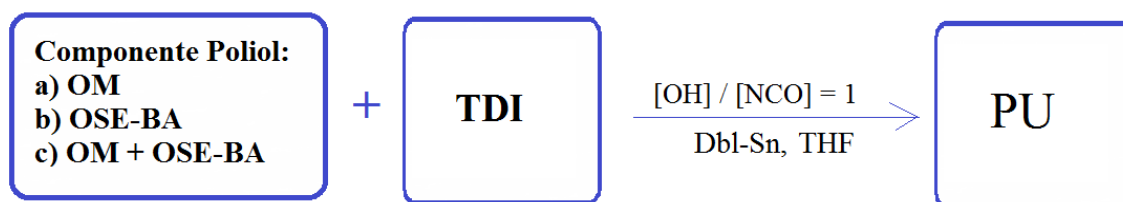


Figura 30 – Preparação das PU's

As resinas epoxídicas foram preparadas a partir do OSE, do OSE-BA e de uma mistura equivalente em massa entre eles. Esses óleos foram reagidos com o anidrido maleico sob uma proporção $[\text{Anidrido}]/[\text{Epóxi}] = 1$, como ilustra a Figura 31.

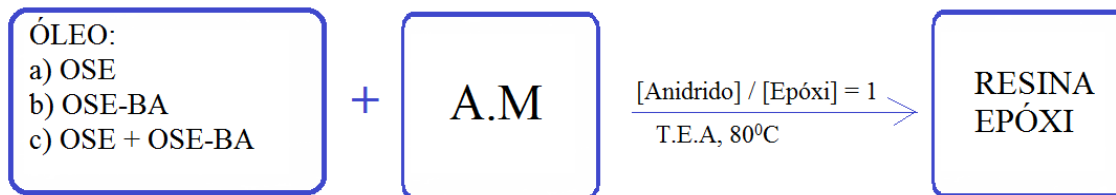


Figura 31 – Preparação das Resinas Epóxi

Nas próximas seções estão destacadas as análises utilizadas para caracterização desses conjuntos de resinas.

a) Espectroscopia no Infravermelho (IV)

Na Figura 32 são apresentados os espectros de IV das poliuretanas preparadas com 100% de O.M., 50% OSE-BA e 50% O.M. e 100% OSE-BA. Na Figura 32 são apresentados os espectros de IV das poliuretanas preparadas com 100% de O.M., 50% OSE-BA e 50% O.M. e 100% OSE-BA. Entre 690 e 750 cm^{-1} podem ser observados os sinais dos estiramentos das ligações C-H de aromáticos. Para as amostras formuladas com OSE-BA ocorrem nessa região os picos referentes às fenilas monossustituídas da benzilamina, além dos grupos aromáticos do TDI, também presentes na PU-OM. Em frequências em torno de 1100 e 1250 cm^{-1} são visíveis bandas relacionadas à absorção de ligações simples C-O presentes nos ésteres dos triglicerídeos e na própria ligação uretana.⁶⁶ Por volta de 1530 cm^{-1} estão presentes os sinais resultantes da combinação dos estiramentos das ligações N-H fora do plano e de vibrações das ligações C-N típicas de PU's. Para a PU-OM esses sinais são decorrentes das ligações uretana, enquanto que para a PU-50% e PU-OSBA há também os sinais das amins já presentes no poliál, aumentando a intensidade das bandas nessa região. A 1597 cm^{-1} são observadas bandas de carbonilas de amida para a PU-50% e PU-OSBA. Esses sinais surgem devido a modificação do óleo, mas também aos grupos amida das ligações de ureias e biuretos obtidos pela reatividade dos isocianatos frente às amins. A seguir está presente próximo a 1730 cm^{-1} o pico referente à carbonila de ésteres dos triglicerídeos^{64 e 65}

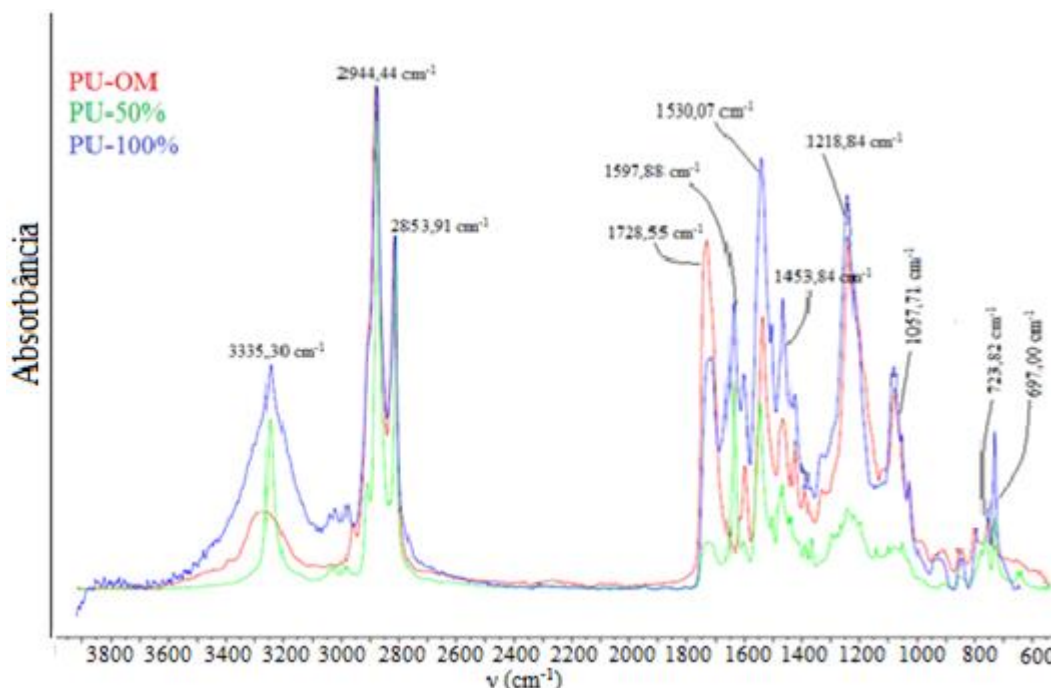


Figura 32 – Sobreposição dos Espectros de IV (ATR) das PU's.

A ausência de picos próximos a 2270 cm^{-1} confirma que os isocianatos foram totalmente convertidos. Na região de 2850 a 2960 cm^{-1} observam-se as bandas produzidas pelas vibrações de estiramentos dos grupos metilênicos.

Por fim, próximo a 3300 cm^{-1} aparecem as bandas de absorção das ligações N-H^{67,68}. Essas bandas podem se sobrepor aos sinais dos grupos OH não convertidos, resultando em picos mais arredondados como observado para a PU-OM. No caso dessa amostra as ligações N-H são decorrentes da formação do grupo uretano. Para a PU-50% e PU-100% os sinais são mais agudos, típicos de amins. Estas últimas podem ser originárias da reação dos polióis com o isocianato ou aquelas já presentes no OSE-BA.

Na Figura 33 são apresentados os espectros de IV das resinas epoxídicas preparadas com 100% OSE, 50% OSE-BA e 50% OSE e 100% OSE-BA.

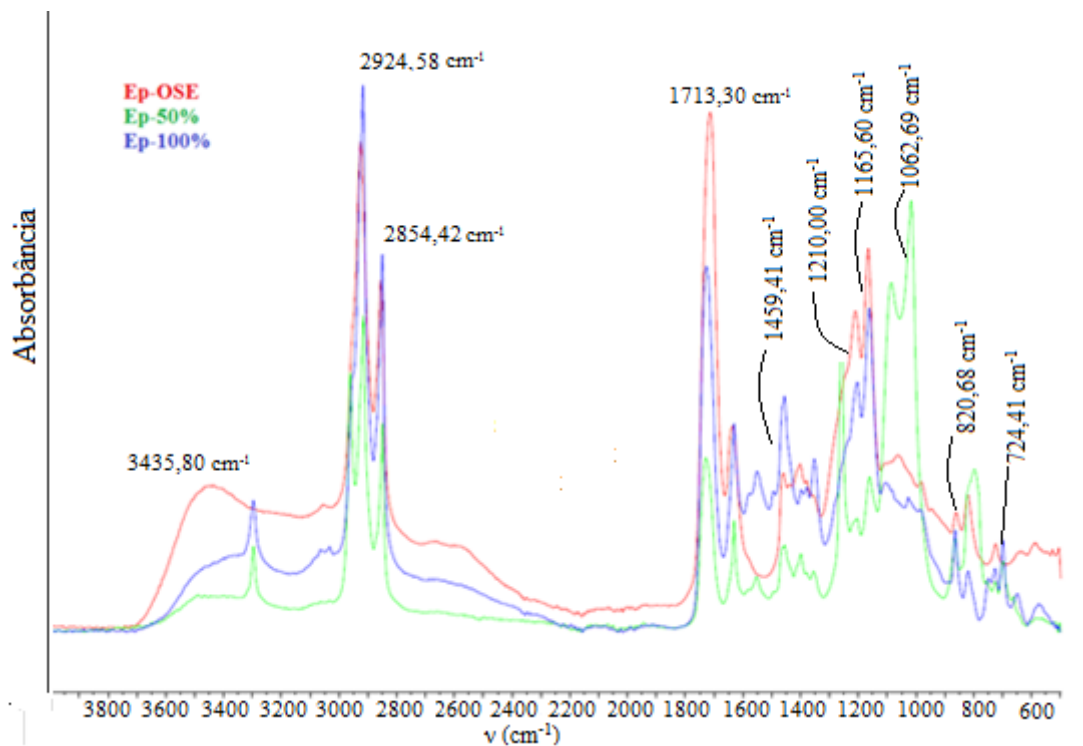


Figura 33 – Sobreposição dos Espectros de IV (ATR) das Resinas Epóxi

Na região de 700 a 750 cm^{-1} da Ep-50% e Ep-100% estão presentes os sinais das fenilas da benzilamina ligada ao OSE-BA. Na região de 800 a 850 cm^{-1} a presença de vibrações de C=C provenientes do anidrido maleico reagido impossibilitou distinguir sinais referentes a grupos oxirano⁶⁹ não reagidos.

No intervalo de 1000 a 1250 cm^{-1} nota-se um incremento nos sinais das ligações C-O de ésteres. Além das já presentes nos triglicerídeos essas ligações são produzidas pela reação dos epóxidos com o A.M. As resinas contendo OSE-BA apresentam ainda nessa região os sinais referentes à vibração das ligações C-N decorrentes da benzilamina.

Na frequência de 1713 cm^{-1} os espectros apresentam o sinal da carbonila do triglicerídeo e possivelmente também do A.M. Entre 2800 e 3000 cm^{-1} surgem os sinais referentes às ligações C-H alifáticas e na região de 3000-3100 cm^{-1} C-H de aromáticos da benzilamina e C-H vinílico do anidrido maleico. Em cerca de 3300 cm^{-1} , o Ep-50% e Ep-100% apresentam os picos característicos de N-H de amins. Esses sinais aparecem sobrepostos, mas ainda distinguíveis aos de O-H residuais. Essas hidroxilas podem ser derivadas dos intermediários alcóxidos formados durante a reação, além daquelas já

presentes no OSE-BA. Observa-se que a Ep-OSE, cujo óleo precursor não possuía hidroxilas, apresenta uma banda de O-H mais pronunciada do que as outras resinas epóxicas. Como mostrado na Figura 14, a formação das cadeias poliéster de resinas epóxicas curadas com anidridos ocorre através de intermediários hidroxilados. A intensidade dessa banda, característica de hidroxilas, aponta a presença mais elevada de intermediários não convertidos na amostra do Ep-OSE. Esse é outro indício da atuação do óleo aminado para uma maior conversão dos anéis de oxirano.

b) Ângulo de contato

A molhabilidade de uma amostra é determinada com base no ângulo de contato Θ do líquido com a sua superfície (Figura 34). A classificação dos materiais de acordo com o ângulo é geralmente dividida em 4 grupos⁷⁰. Materiais de comportamento hidrofílico apresentam Θ menor do que 90° e abaixo de 10° são denominados superhidrofílicos. Ângulos superiores a 90° são classificados como hidrofóbicos e superhidrofóbicos quando Θ for maior do que 120° . Na tabela VIII são descritos os ângulos médios para cada resina juntamente aos desvios obtidos.

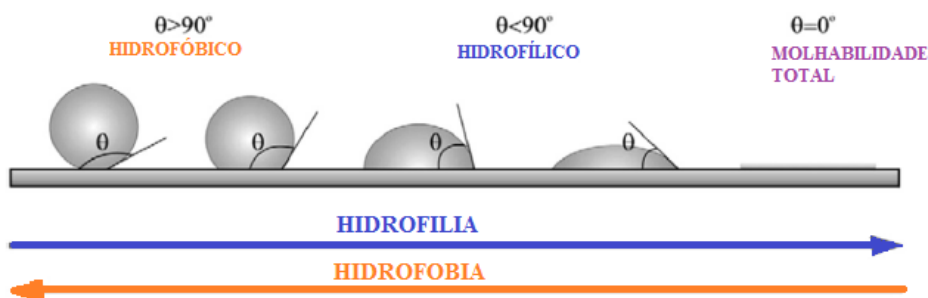


Figura 34 – Determinação da molhabilidade de acordo com o ângulo de contato (Adaptado da Ref. 71)

O ângulo Θ obtido em cada medida é uma média dos ângulos direito e esquerdo da imagem formada pela gota depositada sobre a amostra. A Tabela VII traz o desvio padrão relacionado ao valor do ângulo obtido em cada determinação. Junto à média, além de seu próprio desvio, é apresentado ainda a propagação dos desvios (Pd) de todas as medidas. Além do ambiente químico, essa análise é influenciada pelas características físicas da superfície. A amostra Ep-50% possuía um filme mais irregular e isso pode se

traduzir em uma maior variabilidade em sua hidrofília e, conseqüentemente, aos maiores desvios padrões nos ângulos obtidos. Ainda assim, pode-se concluir que essa amostra e, principalmente, a Ep-100% tem caráter mais hidrofóbico em comparação com a Ep-OSE. Esse resultado pode estar ligado ao maior grau de conversão dos intermediários hidroxilados para a Ep-100% e Ep-50%, resultando em materiais menos hidrofílicos. Além disso, os grupos aromáticos resultantes da inserção da benzilamina também favorecem uma maior hidrofobicidade nas resinas contendo o OSE-BA. A amostra Ep-OSE foi a única que apresentou um ângulo médio inferior a 90°, caracterizando um comportamento ligeiramente hidrofílico

Tabela VII. Determinação do ângulo de contato para as resinas

Medida	Ep-OSE	Ep-50%	Ep-100%	PU-OM	PU-50%	PU-100%
Θ_1 (°)	90,1 ±	103,1 ±	107,0 ±	101,2 ±	109,3 ±	111,2 ±
	0,7	0,6	0,15	0,4	0,5	0,4
Θ_2 (°)	89,6 ±	101,7 ±	106,7 ±	100,3 ±	110,2 ±	110,6 ±
	0,11	0,5	0,1	0,3	0,3	0,4
Θ_3 (°)	88,1±	107,5	108,1±	100,8 ±	110,8 ±	109,5 ±
	0,2	±1,6	0,1	0,4	0,4	0,5
Θ_m (°)	89,3 ±	104,1 ±	107,3 ±	100,8 ±	110,1 ±	110,4 ±
	0,80	2,3	0,6	0,3	0,5	0,6
	Pd=1,0	Pd=2,7	Pd=0,6	Pd=1,2	Pd=1,2	Pd=1,3

Todas as resinas poliuretânicas tiveram valores de Θ típicos de materiais hidrofóbicos. Observam-se ângulos de contato semelhantes para a PU-100 %, preparada somente com o OSE-BA, e para a PU-50%. Esse resultado traz indícios de uma maior conversão das hidroxilas durante a formação da PU-50% e PU-100%. Embora o OSE-BA tenha um índice de OH superior ao do óleo de mamona, ambas as PU's contendo esse óleo na formulação tiveram maiores valores de Θ . Além disso, a maior quantidade de grupos aromáticos (hidrofóbicos) provenientes do TDI ou do OSE-BA também contribui para o menor caráter hidrofílico das PU's derivadas do poliol aminado.

c) Perfilometria

Essa técnica permitiu uma melhor compreensão da topografia superficial das resinas e os dados de rugosidade são apresentados na Tabela VIII. No caso das PU's, as irregularidades presentes se devem em especial as reações com a umidade que resulta na liberação de CO₂ causando certa espumação. Assim as PU's 50 e 100 % que possuem mais grupos funcionais reativos tem também uma superfície mais irregular. Para os revestimentos epóxi, os desníveis superficiais tem origem, principalmente, durante a cura na estufa, devido ao procedimento experimental adotado. Entre essas, observa-se uma rugosidade significativamente maior para a Ep-50%, relacionado provavelmente à separação de fases entre os polióis (OSE-BA e OSE) na formulação. Devido à inserção de hidroxilas e aminas, o OSE-BA possui uma maior diferença de polaridade em relação ao OSE do que comparado ao óleo de mamona. Esse fato se reflete na homogeneidade das resinas mistas, visto que a PU-50% não apresenta uma superfície tão diferente das PU's monocomponente. A amostra da Ep-100% foi a que apresentou menor rugosidade entre as resinas epóxicas, resultado possivelmente relacionado ao seu maior grau de cura.

Tabela VIII. Rugosidade das amostras

Medida	Ep-OSE	Ep-50%	Ep-100%	PU-OM	PU-50%	PU-100%
Sq	1,675	7,047	0,642	2,024	5,366	8,634

Sq (µm): rugosidade quadrática média

d) Dureza

Neste ensaio é aplicada uma força sobre uma ponteira, o indentador, a fim de perfurar a amostra colocada perpendicularmente. O durômetro mede, então, a resistência oferecida pelo material à penetração. Dessa forma o deslocamento vertical obtido é convertido em um valor na escala de dureza Shore A, variando de 0 a 100 Shore. Na Tabela IX estão os resultados obtidos para a dureza shore A das resinas em estudo. Com o passar do tempo de indentação é registrado uma diminuição nos valores devido à resiliência dos materiais, que passam a se adaptar a deformação aplicada. Entre as PU's ocorre uma destacada elevação na dureza daquelas contendo o poliál aminado em comparação a PU-OM. A PU-100% apresentou maior dureza em todos os instantes

medidos, seguida pela PU-50 % com valores de dureza próximos. Entre as resinas epóxi as diferenças foram menos pronunciadas, contudo mostra-se também proporcional à quantidade de poliálcool aminado contido na formulação. Esses resultados apresentam boa concordância com os testes de DMA.

Tabela IX. Determinação de Dureza Shore-A para as resinas

Tempo	Ep 0%	Ep 50%	Ep 100%	PU 0%	PU 50%	PU100%
1	31	50	53	18	42	48
3	32	49	52	18	42	46
5	32	48	52	17	42	46
15	32	47	50	16	41	44

e) DMA

Nos ensaios de DMA é feito um monitoramento da resposta de um sólido ou líquido viscoso frente a uma tensão oscilatória de baixa frequência acompanhada pela variação de frequência ou temperatura. A partir dos resultados é possível relacionar uma série de propriedades macroscópicas do material a fenômenos moleculares como rearranjos e relaxações. O comportamento da amostra nesse tipo de experimento é classificado em uma escala que varia de elástico a viscoso. Segundo a lei de Hooke, materiais elásticos ideais são os que apresentam deformação diretamente proporcional à tensão aplicada. Para os materiais viscosos a variação da taxa de cisalhamento com a tensão dependerá da viscosidade intrínseca. Em geral os polímeros são situados em uma categoria intermediária, a dos viscoelásticos, pois apresentam características elásticas e viscosas variáveis ao longo dos testes.⁷²⁻⁷⁴

O ângulo de fase entre a tensão oscilatória aplicada e a deformação produzida, chamado de δ , varia de acordo com as propriedades viscoelásticas da amostra. Compostos elásticos ideais não apresentam defasagem entre tensão e deformação, enquanto que para os totalmente viscosos o ângulo é máximo ($\delta = 90^\circ$). Conseqüentemente, os polímeros apresentam um ângulo δ variando entre 0 e 90° . Em um material viscoelástico pode-se dividir a tensão aplicada em duas componentes: uma em fase e outra fora de fase com a deformação gerada.

Para a componente em fase a razão entre as amplitudes da tensão e deformação é chamada módulo de armazenamento, designada como E' . Essa grandeza reflete a capacidade do material de armazenar energia mecânica na forma potencial ou elástica. Na Equação 6 é demonstrada a relação que define esse parâmetro.

$$E' = E^{\circ} \cos \delta \quad \text{(Equação 6)}$$

Onde E° é a razão entre a tensão e deformação máximas.

Quando considerada a componente fora de fase, o quociente entre tensão e deformação representa o módulo de perda ou E'' (Equação 7). Esse, por sua vez, se relaciona diretamente ao calor dissipado no processo.

$$E'' = E^{\circ} \sin \delta \quad \text{(Equação 7)}$$

Dividindo-se as equações 6 e 7 tem-se como resultado a tangente do ângulo de fase (Equação 8). Esse valor representa outra variável de interesse nas análises mecânicas. A tangente δ , também chamada de “*damping*” expressa a capacidade do material em dissipar energia devido aos rearranjos moleculares e fricção interna.

$$\frac{E''}{E'} = \frac{E^{\circ} \sin \delta}{E^{\circ} \cos \delta} = \tan \delta \quad \text{(Equação 8)}$$

Nesse estudo, os testes de DMA foram realizados com variação de temperatura, em faixas definidas para cada grupo de resinas, sob uma frequência constante. Nessas condições, pôde-se estimar o comportamento de variáveis como E' , E'' e $\tan \delta$ e pela análise destas obter informações sobre características viscoelásticas das amostras. Para os polímeros, essas características estão relacionadas a propriedades como: flexibilidade das cadeias, cristalinidade, T_g e grau de reticulação do material.

Nas curvas que expressam a variação de E' (Figuras 35 e 36) observa-se nas regiões de baixa temperatura o patamar conhecido como região vítrea. A variação nos valores de E' das amostras, observada nessa região, indicam uma possível instabilidade na análise. Irregularidades na superfície e torque no equipamento (ajustado de modo a não

perfurar o material) estão entre os principais fatores associados a erros experimentais. A partir de certa temperatura o módulo sofre uma queda acentuada, denominada relaxação primária α , característica da transição vítrea. A seguir, em temperaturas superiores a T_g , distingue-se o *plateau* elástico das resinas. Nessa região, a menor variabilidade nos valores de E' é um indicativo da maior estabilidade nas ligações cruzadas. No caso da resina epóxi Ep-OSE, após o *plateau* elástico, observa-se certa instabilidade na curva, indicando uma estrutura não completamente reticulada.

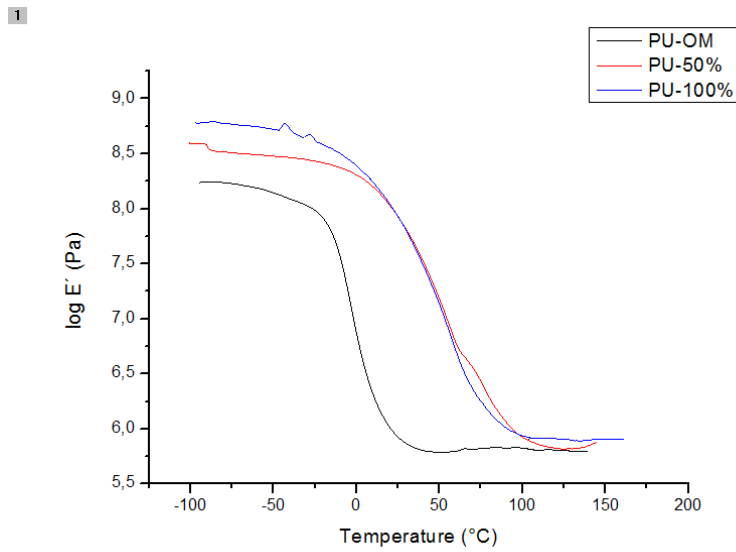


Figura 35 – log E' X Temperatura para as PU's

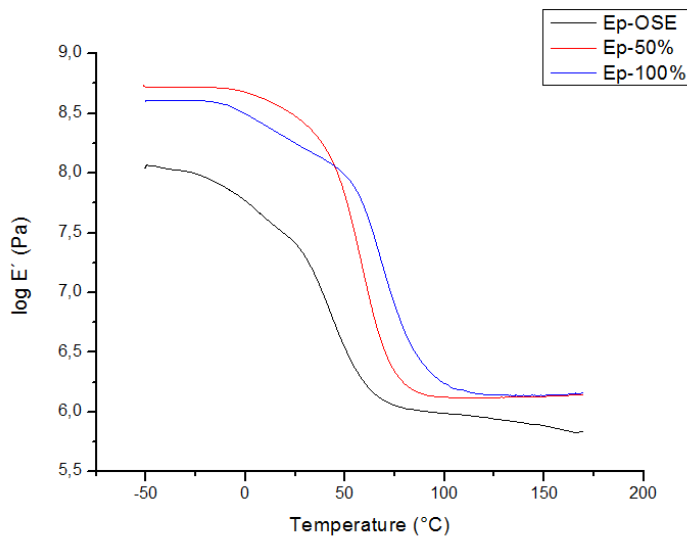


Figura 36 – log E' X Temperatura para as resinas epóxi

Pelo ponto máximo do gráfico de $\tan \delta$ X temperatura (Figuras 37 e 38) foram determinadas as Tg's das amostras. Para ambas as resinas o aumento da quantidade de poliol aminado resultou em um deslocamento da Tg para maiores temperaturas.

Assim como observado por Monteavaro e colaboradores²⁴, menores valores de Tg foram obtidos pela PU derivada de um poliol menos funcionalizado, a PU-OM. Contudo entre as PU's formuladas com o poliol aminado (nas proporções de 50 e 100 % em massa) a reticulação mostrou pouca variação com a quantidade de grupos funcionais presentes. A amostra PU-OM apresentou uma Tg semelhante à observada por Datta e Glowinska⁷⁵ para PU's derivadas de óleo de soja modificado. As PU's 50% e 100% apresentaram valores próximos de Tg, mas bastante superiores ao da PU-OM. Esses valores são superiores aos determinados por Crawford e Escarsega⁷⁶ para um revestimento poliuretânico a base de solvente e, ligeiramente inferiores a revestimentos a base de água com razão $[NCO][OH] = 5,0$ investigados no mesmo estudo.

A Tg obtida para o Ep-OSE teve um valor aproximado ao relatado por Gerbase e colaboradores⁷⁷ para resinas epóxi preparadas com OSE e anidrido hexahidroftálico. A diferença de largura pronunciada entre os picos da Ep-100% e Ep-OSE para o da Ep-50% é possivelmente devido à heterogeneidade dessa última, que pode contribuir para o aumento da região de transição vítrea. Ainda assim, a inserção do óleo aminado levou a uma considerável elevação da Tg dessa amostra em relação a Ep-OSE. A Ep-100% teve uma maior Tg entre os sistemas epóxi, próxima à obtida por Altuna et al.⁷⁸ para resinas epóxi formadas pela mistura de OSE com 20 e 40% em massa de DGEBA curadas com anidrido metiltetrahidroftálico. O valor ainda foi superior ao descrito por Shabeer et al.⁷⁹ para a resina comercial Epon.

Considerando os valores de $\tan \delta$ e E' foi possível ainda estimar a densidade de reticulação para os polímeros através da teoria da elasticidade^{80,81}. A equação, descrita a seguir, relaciona a densidade de reticulação à Tg e ao E' determinado no *plateau* elástico.

$$E' = 3\nu_e RT \quad \text{(Equação 9)}$$

Onde E' é o módulo de armazenamento obtido na temperatura $T = T_g + 40\text{ }^\circ\text{C}$, ν_e é a densidade de reticulação, R é a constante universal dos gases e T , a temperatura absoluta. Na tabela X encontram-se os parâmetros determinados nos testes de DMA dos polímeros e calculadas pela Equação 9.

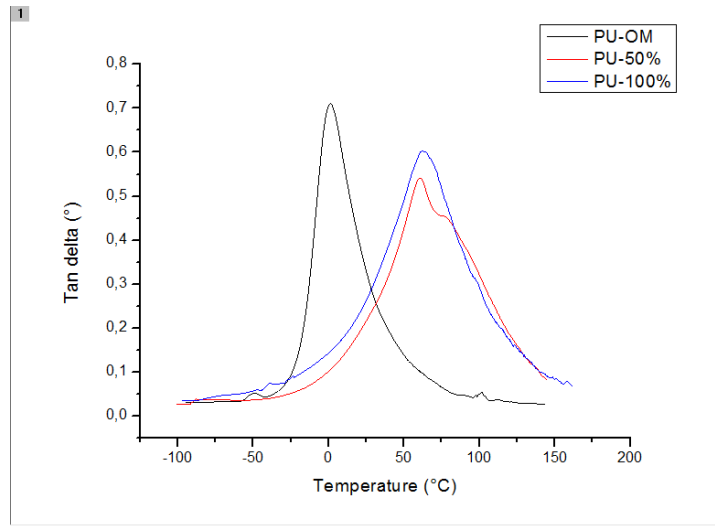


Figura 37 – tan δ X Temperatura para as PU's

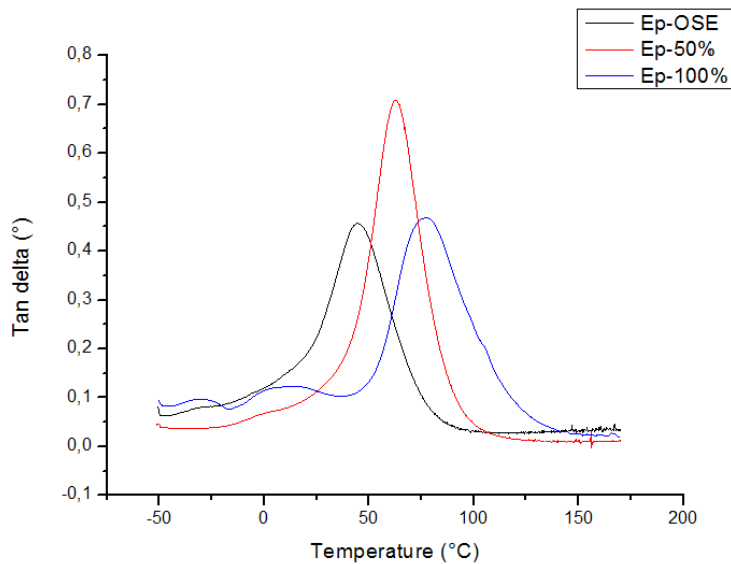


Figura 38 – tan δ X Temperatura para as resinas epóxi

Tabela X – Parâmetros obtidos pelos ensaios de DMA para as resinas formuladas

Medida	Ep 0%	Ep 50%	Ep 100%	PU 0%	PU 50%	PU100%
Tg (°C)	44,2	62,9	77,1	1,1	60,6	62,7
E'(MPa)	1,05	1,32	1,42	0,63	0,83	0,85
v _e (10 ⁻⁶ mol.mm ⁻³)	117	141	146	81	89	90

* Tg: temperatura de transição vítrea (°C), E'(MPa): o módulo de armazenamento obtido na temperatura da Tg + 40K e v_e o grau de reticulação

Considerando as análises da PU-OM fica clara a influência da presença do OSE-BA na formulação das PU's, já que as amostras derivadas do poliol aminado apresentaram valores de Tg e densidade de reticulação bastante superiores. Entretanto, as amostras PU-50% e PU 100% apresentaram propriedades mecânicas semelhantes e este resultado ainda está sob investigação.

Entre as resinas epóxi, o aumento na quantidade de OSE-BA utilizado favoreceu uma melhor reticulação das resinas. Como consequência houve uma clara diferenciação dos resultados, com maiores Tg's e densidades de reticulação para a Ep-100% seguida pela Ep-50%.

Conclusão Parcial: A modificação do OSE com a benzilamina levou à obtenção de um óleo aminado contendo hidroxilas e anéis oxiranos. Esse poliol foi utilizado para preparação de resinas poliuretânicas e epoxídicas. Nos espectros de IV das PU's observou-se os picos característicos das ligações C-N e N-H, presentes no grupo uretana, foram mais destacados para os polímeros contendo o OSE-BA. Contudo, a interpretação desses sinais não permite maiores conclusões devido à sobreposição com as bandas das aminas do OSE-BA. Em geral, as resinas contendo o poliol aminado apresentaram comportamentos semelhantes nas caracterizações realizadas. As PU's aminadas possuem caráter mais hidrofóbico, uma considerável elevação nas Tg's, maiores densidades de reticulação e dureza. Esses resultados indicam que a presença do OSE-BA levou à formação de resinas mais reticuladas. Para as resinas epóxi observou-se por IV a presença de bandas referentes às hidroxilas, geradas como intermediários na reação de anidridos com os epóxidos. Os espectros das resinas contendo o OSE-BA indicam, para

esses sistemas, que a reação com o anidrido foi mais completa com maior conversão dos intermediários durante a formação das ligações cruzadas. Nos demais testes, a resina Ep-100% foi a que apresentou caráter mais hidrofóbico, maiores valores de Tg, densidade de reticulação e dureza seguida pela Ep-50%. Esses dados refletem a influência do teor de OSE-BA, usado na formulação, para a extensão de cura e propriedades estruturais das resinas epóxi preparadas.

4.3 AVALIAÇÃO DOS REVESTIMENTOS

4.3.1 Análise por Espectroscopia de Impedância Eletroquímica - EIE

Por meio das análises de EIE foi possível avaliar a proteção anticorrosiva proporcionada pelas resinas epóxi e poliuretânicas. As resinas foram aplicadas sobre o substrato de aço carbono AISI 1020, material amplamente utilizado nos mais diversos equipamentos e tubulações. Os corpos de prova, assim confeccionados, foram submersos em solução aquosa de NaCl 3,5% em massa, simulando água do mar, um ambiente altamente corrosivo, e avaliados ao longo do tempo de imersão. A seguir são apresentados e discutidos os resultados da análise por EIE para os revestimentos à base de resina epóxi, Ep-OSE, Ep-50 % e Ep-100 % bem como os revestimentos à base de poliuretana, PU-OM, PU-50 % e PU100% ao longo de 28 dias de imersão.

4.3.1.1 Resinas Epóxi

Na Figura 39 são apresentados os diagramas de Nyquist (39a) e de Bode (39b) obtidos para o aço AISI 1020 revestido com resina epóxi com diferentes teores de poliol aminado logo após a imersão em solução de NaCl 3,5 % em massa. Para a Ep-OSE, visto na região ampliada, e Ep-50 %, os diagramas de Nyquist mostram um único arco capacitivo achatado. Para Ep-100 %, após o arco em altas frequências, o diagrama apresenta uma reta inclinada, associada à impedância devido ao transporte de massa. Nos diagramas de Bode é apresentada a impedância total de cada sistema em função da frequência.

Nos diagramas de Nyquist é observada uma grande diferença inicial nos diâmetros dos arcos capacitivos. O diâmetro dos arcos no eixo real (Z') é uma medida direta das propriedades resistivas dos substratos. A resistência na alta frequência é associada à resistência da solução (R_s) e o diâmetro do arco capacitivo é uma medida da resistência total do sistema metal/filme de epóxi/solução (R_T). Quanto maior é o diâmetro do arco capacitivo, maior é a resistência do sistema (R_T) à passagem dos eletrólitos da solução. A capacitância do sistema representa o alinhamento de cargas eletrônicas, no lado do metal, e iônicas do lado da solução, tendo o filme de epóxi como um dielétrico separando as duas fases. A capacitância desta interface é calculada por $C_T = (2 \pi f Z'')^{-1}$. Quanto maior a impedância imaginária Z'' , menor a capacitância e maior a barreira física do dielétrico à passagem de íons metálicos para a solução. Na medida em que o revestimento impede, ou dificulta o fluxo iônico entre o metal e a solução, a capacitância do filme (C_T), tende a ser reduzida.

Conforme a Figura 39, a amostra Ep-100% foi a que obteve maior extensão do arco nas duas dimensões. O resultado evidencia claramente uma maior resistência e menor capacitância para essa resina. Ao final do arco capacitivo surge um segmento de reta característico de uma impedância Warburg. O diâmetro de arco da amostra Ep-50% é menor comparada a Ep-100%, mas ainda assim é significativamente mais amplo do que o da Ep-OSE, resina não aminada.

Nos diagramas de Bode, é nítida a diferença da impedância total para os sistemas epóxi. Para a amostra Ep-100 %, o patamar que separa a região capacitiva, em frequências mais baixas, da região resistiva, nas mais altas, é bem mais definido do que para as outras amostras. Os valores de impedância da Ep-100 % são maiores do que para as outras resinas ao longo de todo o espectro de frequências. Para a amostra Ep-50 % ainda se distingue um patamar nas baixas frequências, mas no diagrama da Ep-OSE não é observada uma variação significativa na inclinação da curva de $\log [Z]$. Esses dados permitem avaliar o caráter resistivo dos filmes à passagem de cátions ferro para a solução e de eletrólitos para a superfície do aço, no momento da imersão. Conforme os resultados, essa resistência aumenta com a quantidade de OSE-BA usado na formulação da resina epóxi.

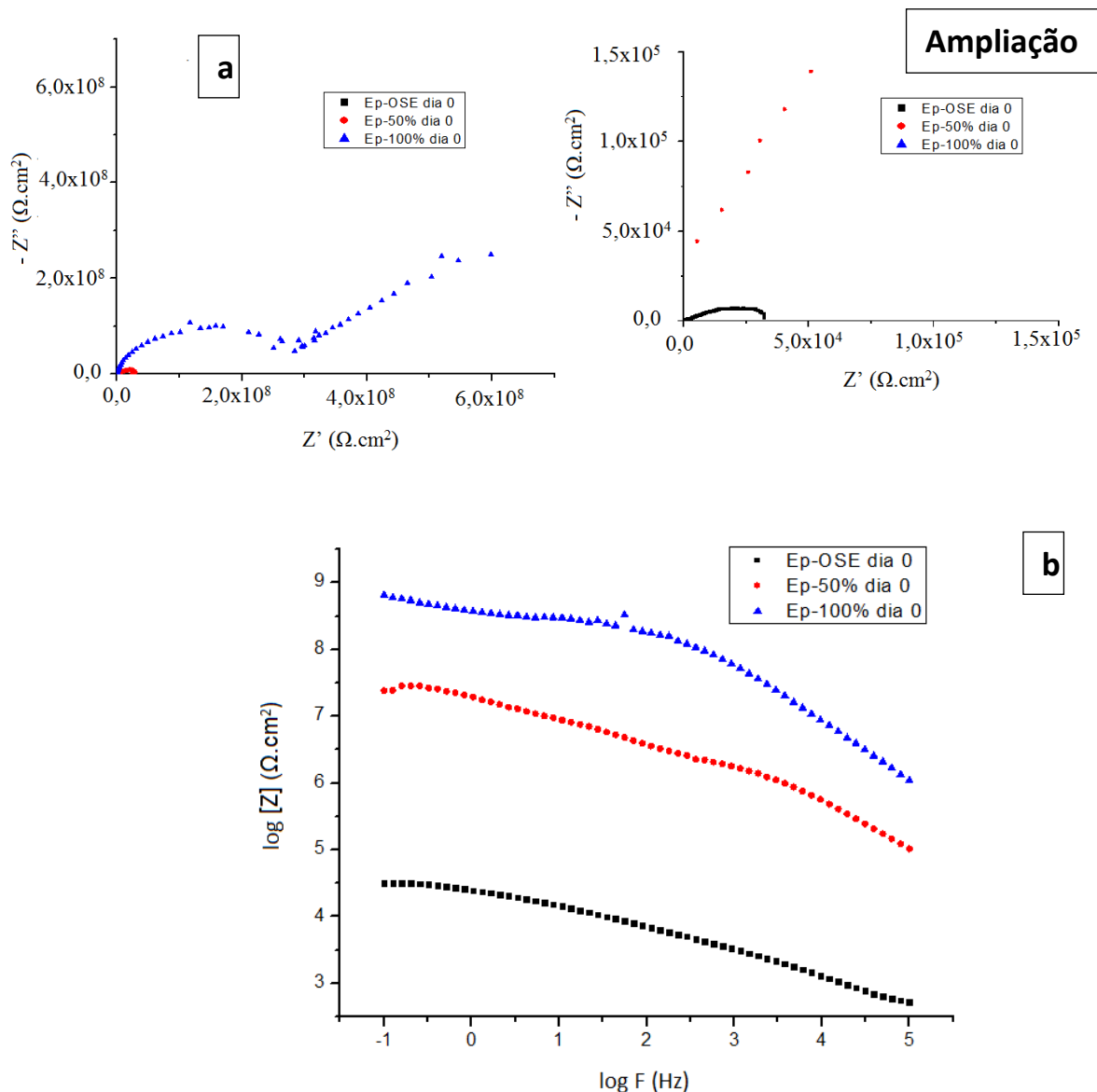


Figura 39 – Diagramas de Nyquist com ampliação da alta frequência (39a) e de Bode (39b) para o aço AISI 1020 revestido com as resinas Ep-OSE, Ep-50 % e Ep-100 % aminadas no momento da imersão em NaCl 3,5 %, em PCA (Potencial de Circuito Aberto)

Na Figura 40 são mostrados os diagramas de Nyquist (40a) e de Bode (40b) para o aço AISI 1020 recoberto com resina epóxi não aminada, ao longo de 28 dias de imersão na solução salina. Os diagramas de Nyquist apresentam um arco capacitivo incompleto, no 7º dia de imersão, que se desloca para maiores resistências em alta frequência, no 14ª dia. Isso é resultado da corrosão do aço, na interface metal/filme, devido à entrada de eletrólito

através de poros. Os produtos de corrosão, compostos de oxihidróxidos de ferro, são coloidais, não dissociados, e tendem a aumentar a R_S nas proximidades da superfície do corpo de prova. Com o tempo de imersão, R_S novamente se desloca para menores valores, devido à difusão dos produtos de corrosão para o seio da solução. A R_T cai bruscamente com o tempo de imersão, mostrando que o filme de epóxi não é protetor, permitindo a entrada de cloreto através dos poros e o ataque corrosivo do substrato.

Os produtos de corrosão provocam um descolamento do filme de epóxi, que perde sua função de barreira. O íon cloreto compete com a formação de óxidos e hidróxidos de ferro, atacando localmente a superfície metálica, de acordo com o mecanismo: ⁸²



O diagrama de Bode mostra no 7º dia de imersão, uma reta inclinada nas frequências baixa e intermediária, seguida de um patamar na alta frequência. A reta inclinada está relacionada com a capacitância do sistema (C_T) e o patamar, com a resistência da solução (R_S). Com o tempo de imersão a R_S aumenta de valor (14º dia) e depois diminui novamente, como já discutido para os diagramas de Nyquist. No 21º e 28º dia de imersão, a reta inclinada se transforma em um patamar de resistência. Portanto, o efeito barreira do filme de epóxi é totalmente anulado. Toda a resposta de impedância do sistema é resistiva, e representa a resistência da solução (R_S) e a resistência à transferência de carga (R_{TC}) da reação de oxidação do Fe, representada pelas equações de oxidação 11 e 12, acima.

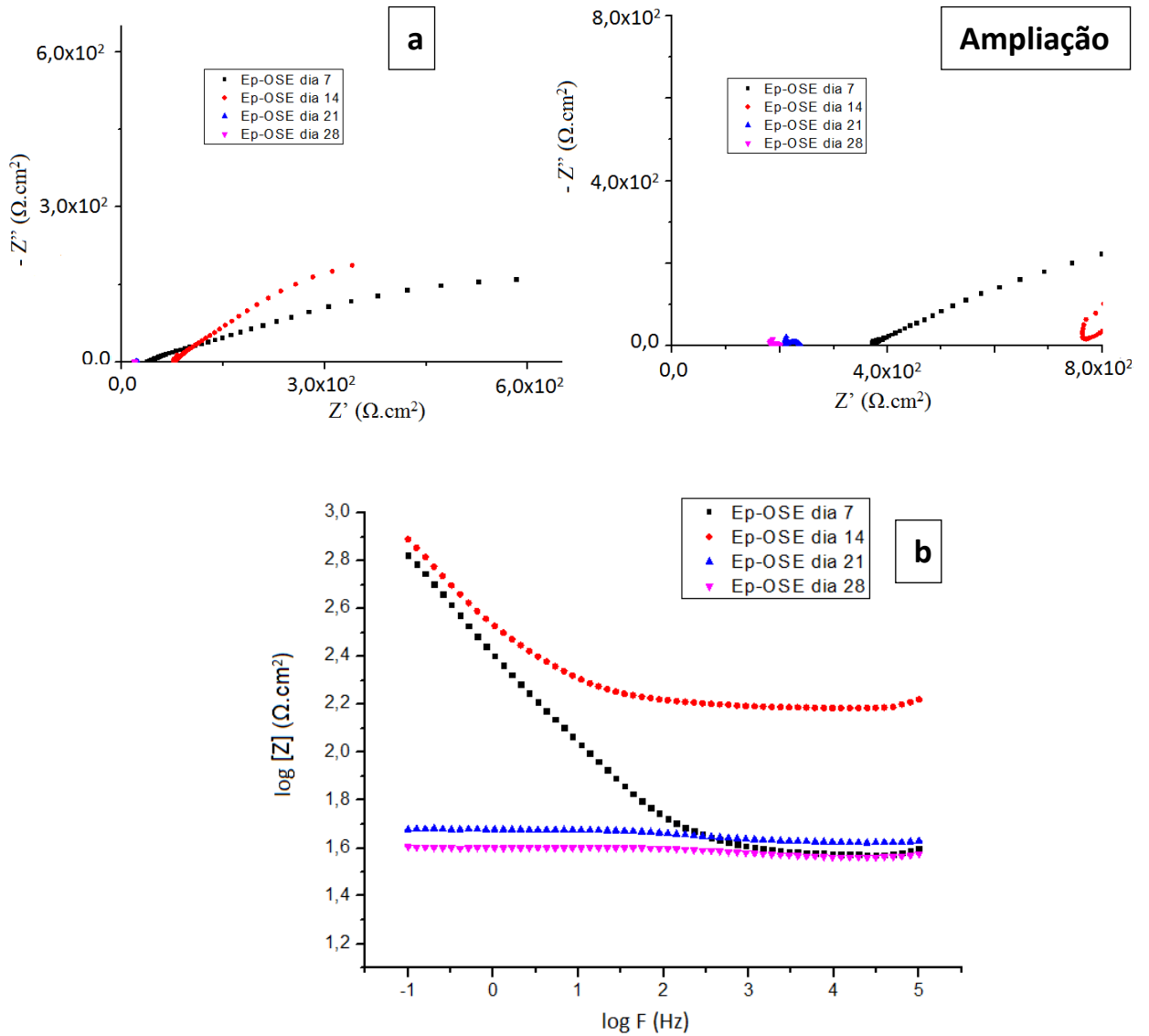


Figura 40 – Diagramas de Nyquist, com ampliação na alta frequência, (40a) e de Bode (40b) para o aço AISI 1020 revestido com a Ep-OSE ao longo do tempo de imersão em NaCl 3,5 %, em PCA

Na Figura 41 encontram-se os diagramas de Nyquist (41a) e de Bode (41b) para o aço AISI 1020 recoberto com resina Ep-50 % , ao longo de 28 dias de imersão na solução salina. Para o 7º dia de imersão o diagrama de Nyquist apresenta um arco capacitivo incompleto, caracterizando um caráter capacitivo para a interface metal/filme/solução. Entretanto, com o tempo de imersão, o arco diminui bruscamente de diâmetro, mostrando uma diminuição da resistência do sistema (R_T). Portanto, o eletrólito penetra no filme através dos poros entrando em contato com a superfície do metal e permitindo o ataque do cloreto ao substrato de ferro. Comparando os resultados das Figuras 40 e 41, pode-se concluir que os valores de R_T são muito maiores do que os apresentados pela resina epóxi não aminada.

Os diagramas de Bode para o mesmo sistema mostram um patamar na baixa frequência, relacionado com R_T , uma reta inclinada na frequência intermediária, que representa a impedância capacitiva do sistema, e um patamar na baixa frequência, relacionada com a R_S . Com o tempo de imersão, R_T diminui de valor e a reta capacitiva diminui de inclinação. Entretanto, mesmo que o eletrólito atinja o substrato, o efeito barreira imposto pelo filme de Ep-50 % é superior ao filme da Ep-OSE. Os resultados mostram claramente o efeito da presença do poliol aminado na formulação da resina sobre a resistência do filme ao ataque dos íons cloreto.

Para a resina epóxi preparada somente com o OSE-BA, os valores de impedância aumentam significativamente em relação ao revestimento da Ep-50%. Na Figura 42 são apresentados os diagramas de Nyquist e Bode, obtidos para o aço AISI 1020 recobertos com o filme, ao longo do tempo de imersão. Os diagramas de Nyquist mostram um arco capacitivo achatado seguido de um segmento de reta, que representa a impedância difusional (Warburg). O arco capacitivo diminui de diâmetro com o tempo de imersão, enquanto que a impedância de Warburg aumenta de valor, e a R_S varia muito pouco em relação aos outros sistemas. Portanto, o filme de epóxi é muito mais resistente à entrada de solução através dos poros, como mostram os altos valores de R_T e a presença da impedância de Warburg. R_S se mantém constante devido à ausência dos produtos de corrosão coloidais próximo à superfície do corpo de prova.

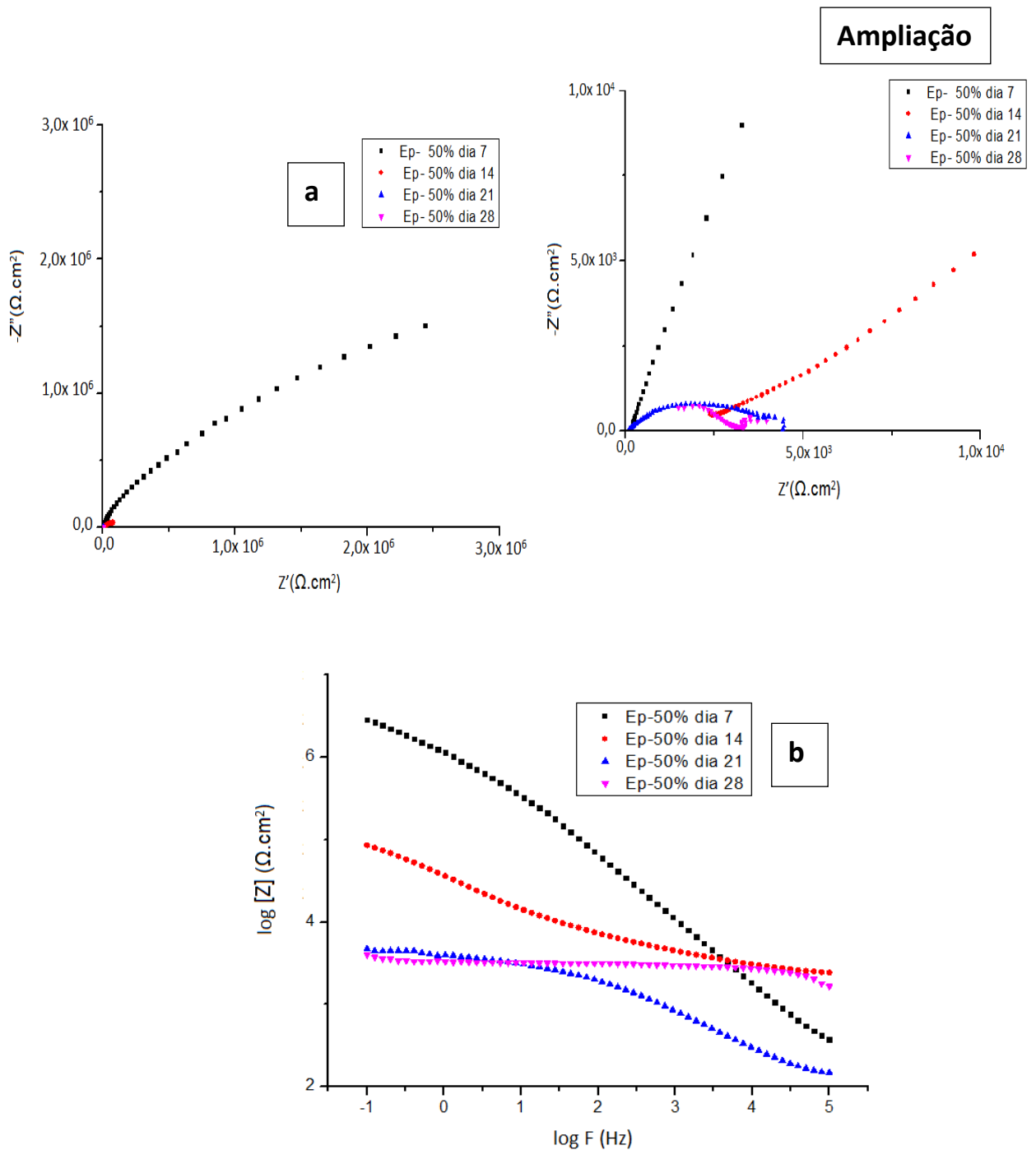


Figura 41 – Diagramas de Nyquist, com ampliação da alta frequência, (41a) e de Bode (41b) para o aço AISI 1020 revestido com resina Ep-50 % ao longo do tempo de imersão em NaCl 3,5 %, em PCA

Nos diagramas de Bode, pode ser observado um patamar de resistência levemente inclinado na baixa frequência, que representa a R_T associada a esse sistema. Na alta frequência, a reta inclinada representa a capacitância interfacial. Portanto, ao longo do tempo de imersão, o filme de epóxi se manteve aderido ao corpo de prova, dificultando a

entrada de solução através de poros e o ataque do substrato metálico. O caráter capacitivo também foi mantido durante o tempo de imersão, mostrando a permanência do efeito barreira contra o ataque por cloreto.

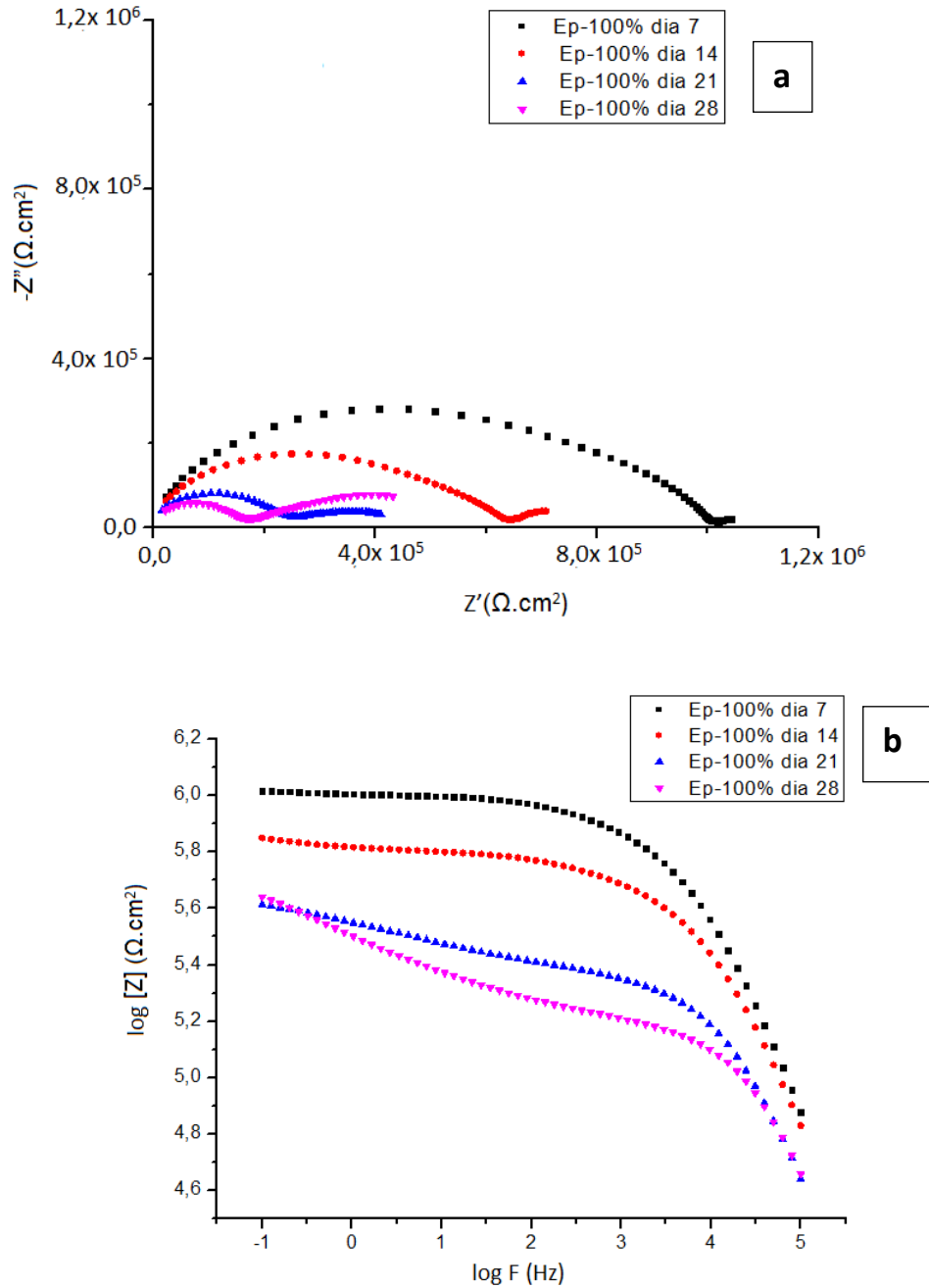


Figura 42 – Diagramas de Nyquist (42a) e Bode (42b) para o aço AISI 1020 revestido com resina Ep-100 % ao longo do tempo de imersão em NaCl 3,5 %, em PCA

Na Figura 43 são mostrados os diagramas de Bode obtidos no 14º dia de imersão do aço AISI 1020 recoberto com resinas epóxi contendo diferentes teores do poliol aminado. Através desse gráfico é possível estimar a influência do OSE-BA para o desempenho das resinas na proteção do substrato com o avanço do tempo de submersão.

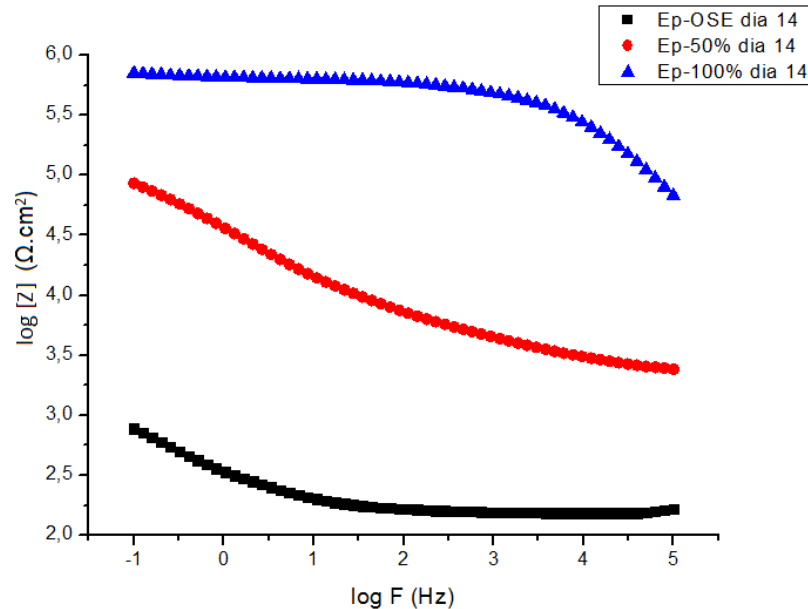


Figura 43 – Diagramas de Bode para o aço AISI 1020 revestido com resinas Ep-OSE, Ep-50 % e Ep-100 % no 14º dia de imersão em NaCl 3,5 %, em PCA

Estes diagramas mostram claramente que a introdução do OSE-BA reforçou a atuação das resinas como barreira entre o substrato metálico e a solução salina. A resina epóxi não aminada possui a menor impedância total e, à medida que o conteúdo de OSE-BA usado na resina aumenta, maior a impedância, independentemente do tempo de imersão. Assim, o filme formado pela Ep-100 % foi o que apresentou maior resistência à entrada de solução por seus poros e assim maior caráter capacitivo.

Os gráficos das Figuras 44 e 45 expressam a variação da resistência (R_T) e a capacitância (C_T) do sistema metal/resina epóxi/solução ao longo do tempo de imersão. A R_T foi obtida a partir da intersecção do arco capacitivo com o eixo de impedância real, na região de baixas frequências do diagrama de Nyquist. A capacitância foi calculada a partir de valores de impedância total na região da reta inclinada em frequências intermediárias, no diagrama de Bode, utilizando a equação $C_T = (2\pi fZ)^{-1}$.

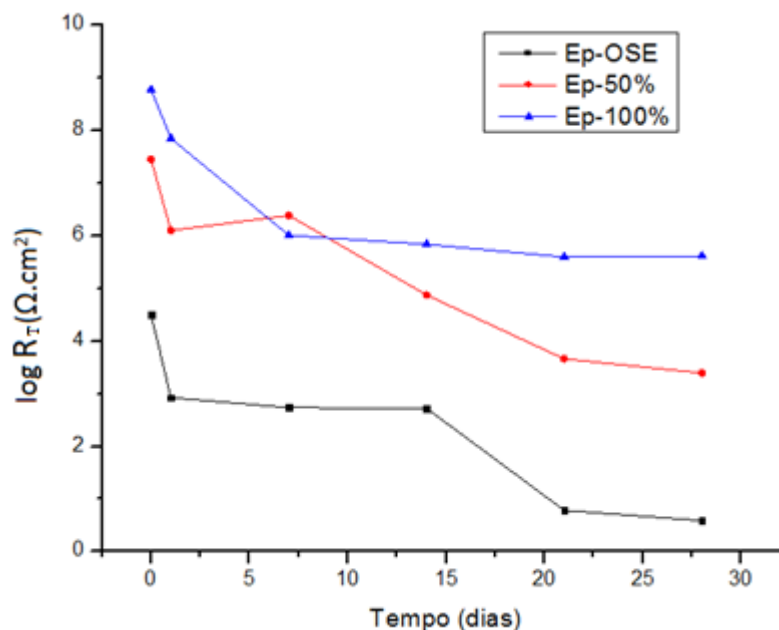


Figura 44 – Variação da resistência do sistema R_T com o tempo de imersão para o aço AISI 1020 revestido com resinas Ep-OSE, Ep-50 % e Ep-100 %, em solução aquosa de NaCl 3,5 %. Medidas dos dias: 0, 1, 7, 14, 21 e 28

Os valores de R_T aumentam exponencialmente com o teor de OSE-BA, para qualquer tempo de imersão. A resina Ep-100% apresentou, no início dos testes, uma resistência de $5,98 \cdot 10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2$ passando a $1,02 \cdot 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ no 14º dia e $7,11 \cdot 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ao fim dos testes. Resistências a partir de $1 \cdot 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ são indicativos de um bom revestimento⁸³. Pode-se relacionar esse resultado à presença de amins e anéis aromáticos na cadeia dessa resina epóxi. Esses grupos influenciam em fatores determinantes para o desempenho do filme, como a reticulação, aderência e a forma de interação com a solução (caráter hidrofóbico). Assim, de modo geral, dificultariam o transporte iônico através dos poros, evitando o contato de íons cloreto com a superfície metálica e sua consequente oxidação.

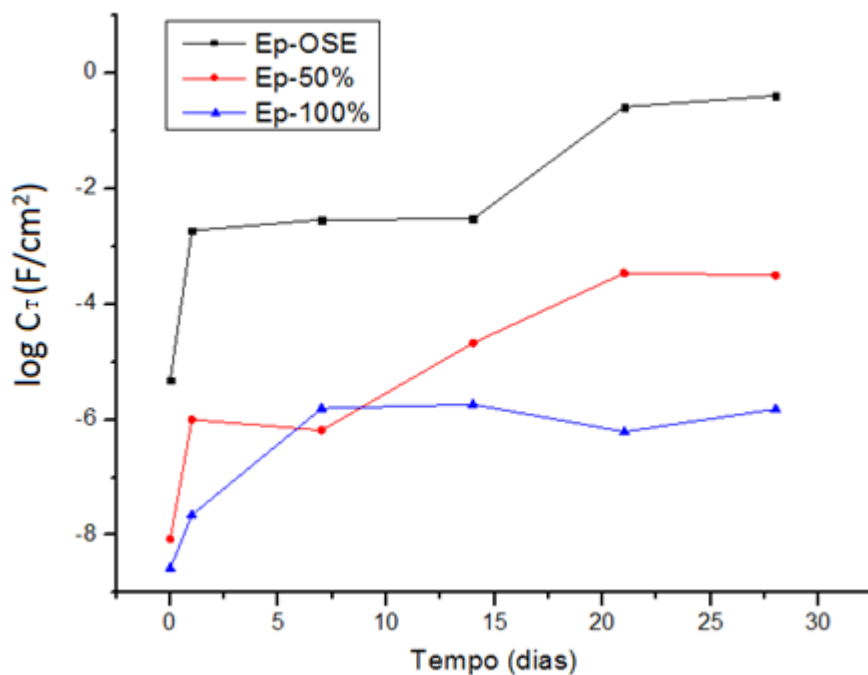


Figura 45 – Variação da capacitância do sistema C_T com o tempo de imersão para o aço AISI 1020 revestido com resinas epóxi Ep-OSE, Ep-50 % e Ep-100 %, em solução aquosa de NaCl 3,5 % . Medidas dos dias: 0, 1, 7, 14, 21 e 28

Na Figura 45 observa-se que a capacitância do filme de epóxi diminui com o aumento na porcentagem de OSE-BA da resina, para qualquer tempo de imersão. Também nota-se que o corpo de prova recoberto com a resina Ep-100 % alcança uma estabilização da capacitância a partir do 7º dia de imersão. Um menor acúmulo de cargas na superfície do aço AISI 1020 recoberto é uma consequência direta de um revestimento melhor aderido. Esse é um forte indício de que a maior quantidade de grupos amina na Ep-100% contribui para uma melhor adesão ao substrato dificultando a entrada de solução na interface metal/filme.

Na Figura 46 são vistas as células utilizadas para as medidas eletroquímicas, no início (46a), no meio (46b) e no final (46c) dos ensaios, após 28 dias. O ensaio de espectroscopia de impedância eletroquímica foi realizado no Potencial de Circuito Aberto (PCA) e, portanto, não é considerado um ensaio destrutivo, ou seja, a corrosão desenvolvida é devido à ação exclusiva do meio e em função do tempo.

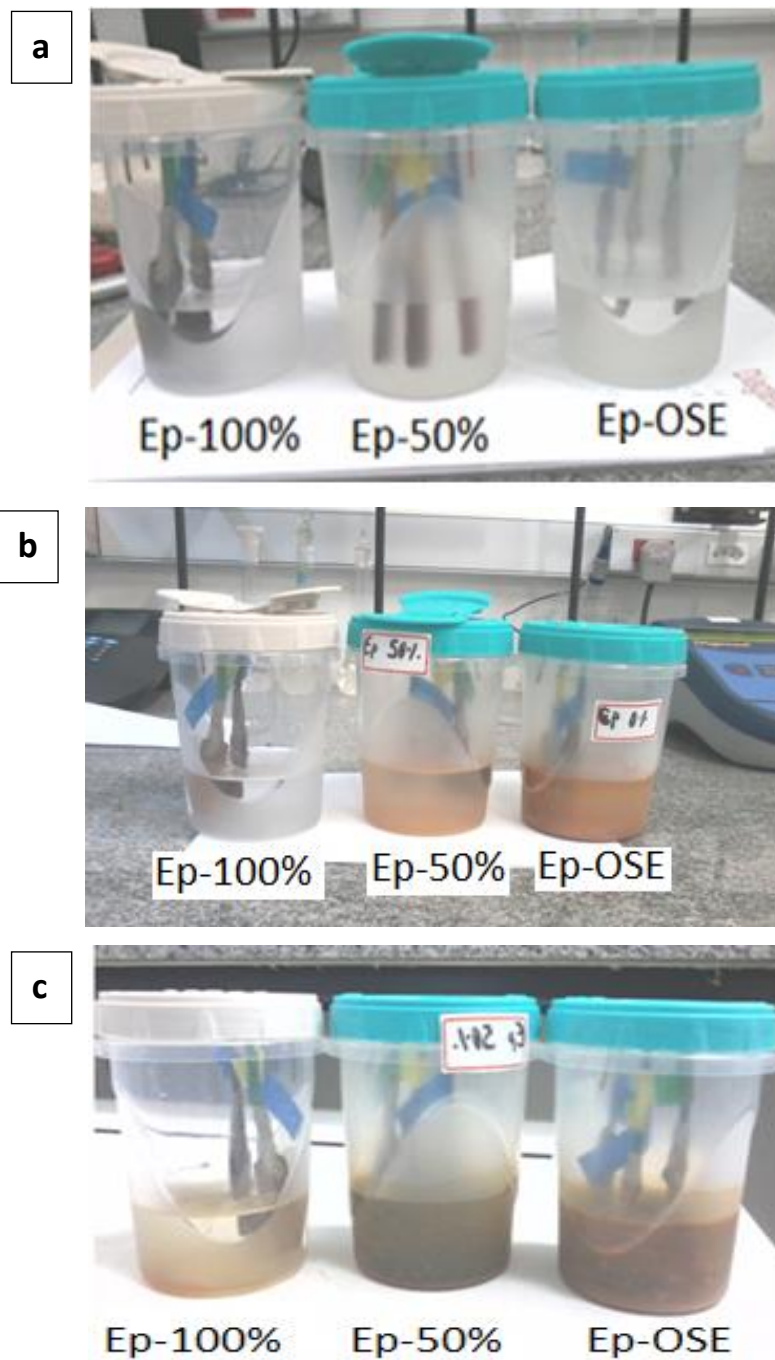


Figura 46 – Visualização do aço AISI 1020 revestido com resinas epóxi Ep-OSE, Ep-50 % e Ep-100 % no momento da imersão (a) e após 14 (b) e 28 dias (c) em solução aquosa de NaCl 3,5 %

Um dos sinais mais evidentes da ocorrência da corrosão é a mudança de aspecto causado pela deposição das espécies oxidadas sobre as superfícies afetadas, bem como do meio em que se encontram. De acordo com as características do processo, do meio e do substrato, diferentes produtos de corrosão são obtidos. A oxidação do ferro leva à formação de um óxido preto correspondente à magnetita (Fe_3O_4), na parte diretamente em contato com o metal. Também é bastante comum o surgimento de uma camada castanho-avermelhada ou alaranjada, conhecida como ferrugem, devido ao Fe_2O_3 em áreas mais expostas ao oxigênio.⁴² Para o aço 1020, com baixo teor de carbono e sem adição de metais de liga, esses casos são os mais típicos indicativos de deterioração. Nas imagens mostradas é possível acompanhar os efeitos aparentes do processo corrosivo sobre os sistemas analisados.

Duas semanas após o início dos ensaios já eram nítidos os sinais de corrosão nas células eletroquímicas das resinas Ep-OSE e Ep-50 %. A diferença entre essas é que a primeira apresentava uma coloração laranja mais intensa, devido a uma maior concentração de óxido metálico em solução. Ao final das medidas, ambas já haviam desenvolvido uma cor mais escura característica da magnetita indicando, então, a presença de áreas descobertas na superfície do metal. Para as amostras Ep-100 % até a metade dos ensaios não eram perceptíveis mudanças visuais na solução ou nos corpos de prova. Somente ao final do teste é possível observar a mudança de coloração nesse sistema. Esses resultados corroboram os obtidos por impedância eletroquímica.

Simulação dos Diagramas de Impedância Eletroquímica

Para melhor entender os fenômenos que ocorrem através das interfaces metal/filme/solução, foram feitos ajustes dos dados experimentais de impedância obtidos com circuitos elétricos, possibilitando relacionar os processos eletroquímicos com elementos passivos de circuito e realizar uma simulação da resposta desses em função do potencial aplicado. Essa é uma ferramenta de grande utilidade para compreensão do comportamento das amostras, pois realiza um ajuste entre os elementos selecionados e as curvas obtidas pela impedância. Para isso o software do equipamento gera diagramas para o circuito simulado, compara esses aos da medida em análise e avalia a convergência entre ambos.

Por meio desse processo, foi atribuído um circuito equivalente a cada um dos conjuntos de resina. Para cada componente R em paralelo com C, ou Q, há uma constante de tempo τ associada. O cálculo de τ permite relacionar os respectivos elementos de circuito aos fenômenos ocorridos no sistema. Baixos tempos de relaxação (ou seja, altas frequências) são associados a processos de oxirredução, tempos intermediários a propriedades de *bulk* e valores elevados de τ estão ligados a fenômenos de transporte de massa.^{84, 85} A determinação de τ ajuda a compreender, de modo geral, o comportamento eletroquímico dos sistemas. Contudo, os valores absolutos dos componentes simulados no circuito devem ser tomados com cautela devido ao ruído gerado por instabilidades da rede elétrica. Essas perturbações, indistinguíveis dos dados experimentais no cálculo automático, agregam incerteza à determinação. Para obtenção de C_T e R_T o mais indicado é cálculo direto pelos diagramas de Nyquist e Bode das amostras, como já demonstrado, utilizando os resultados da simulação de forma complementar para comparação.

Nas Figuras 47, 48, e 49 são apresentados os circuitos mais adequados aos sistemas epóxi em estudo. Para analisar a variação dos revestimentos ao longo do tempo de imersão em solução salina são feitas as comparações no começo e no 14º dia de medidas, quando os filmes de menor resistência ainda conservavam, em certo grau, suas propriedades. Para que dois processos sejam considerados diferenciáveis deve ser cumprido o critério de: $\tau_1/\tau_2 > 20$,⁸⁵ indicando que os mesmos ocorrem em frequências claramente distintas e, portanto, representam diferentes fenômenos através das interfaces.

Um dos elementos elétricos utilizados nas simulações é Q, um elemento de fase constante (CPE=*Constant Phase Element*), relacionado a uma combinação apropriada de propriedades tanto da superfície do corpo de prova quanto das espécies adsorvidas. A impedância do CPE apresenta a seguinte forma (Equação 14):

$$Z_{CPE} = [Q (j\omega)^n]^{-1} \quad \text{(Equação 14)}$$

onde $j = (-1)^{1/2}$ e $\omega = 2\pi f$. O expoente “n” varia entre 1 e -1. Quando $n = -1$, o CPE tem características de indutância, quando $n = 0$, o CPE tem características de resistência,

quando $n = 1$, o CPE descreve uma capacitância e quando $n = 0,5$, o CPE descreve uma impedância de Warburg, associada ao transporte de massa.

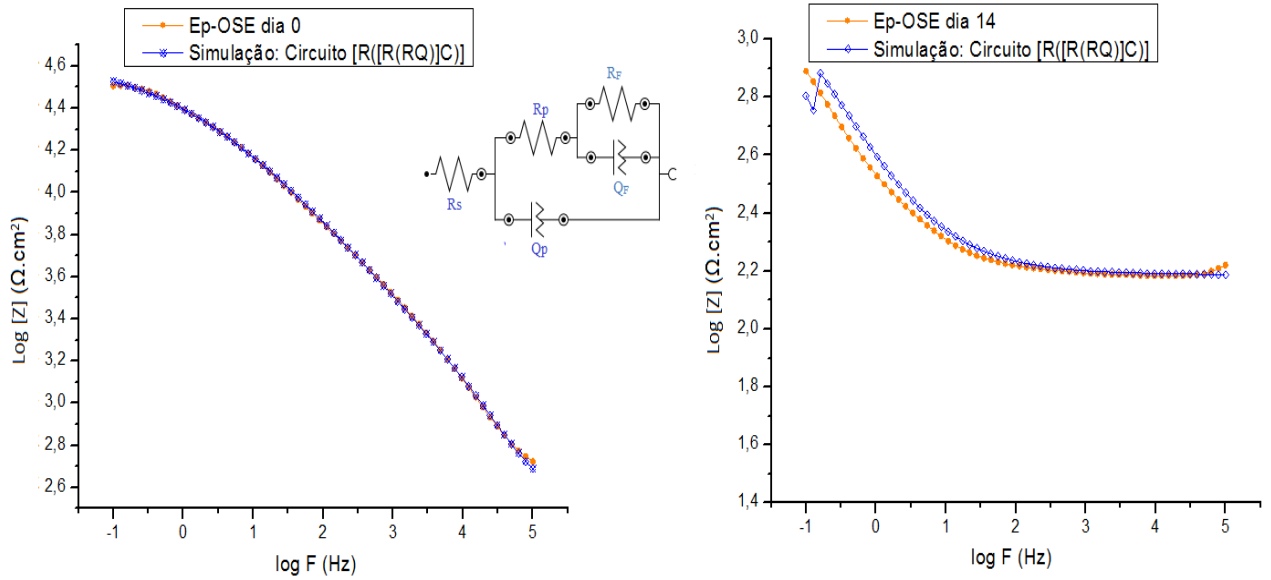


Figura 47 – Diagramas de Bode, experimental e simulado, para aço AISI 1020 revestido com resina Ep-OSE no momento da imersão (a) e após 14 dias (b) em solução aquosa de NaCl 3,5 %

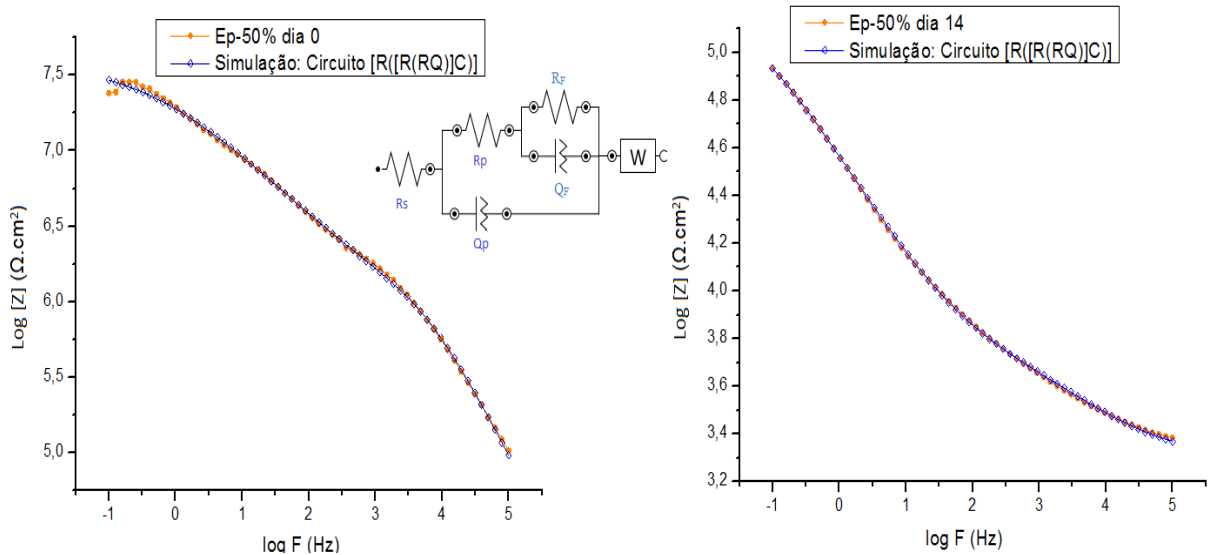


Figura 48 – Diagramas de Bode, experimental e simulado, para aço AISI 1020 revestido com resina Ep-50 % no momento da imersão (a) e após 14 dias (b) em solução aquosa de NaCl 3,5 %

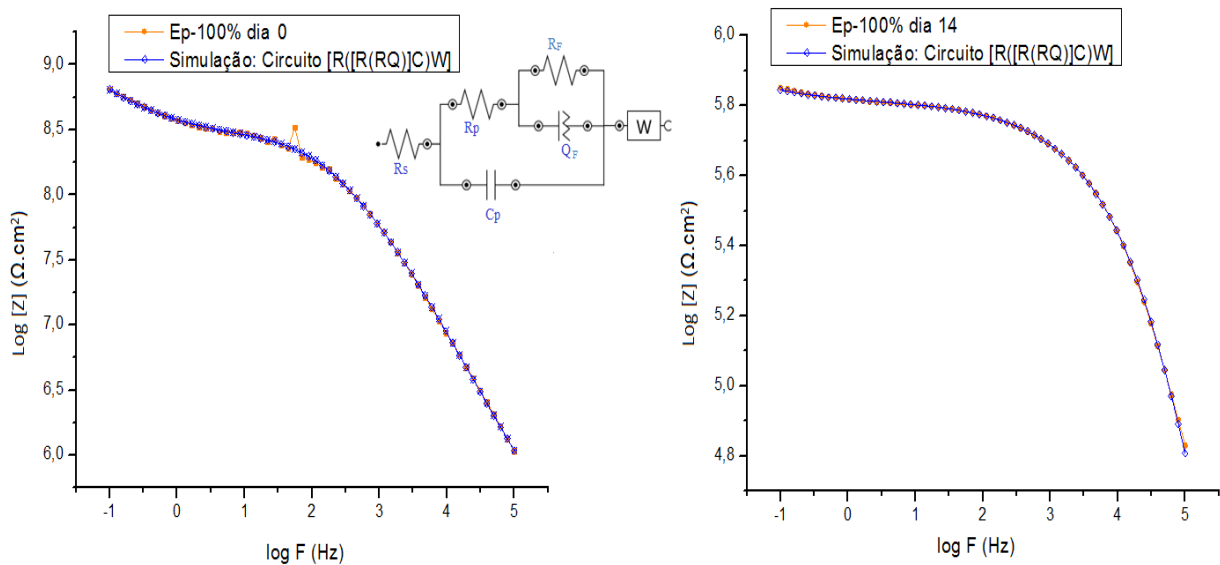


Figura 49 – Diagramas de Bode, experimental e simulado, para aço AISI 1020 revestido com resina Ep-100 % no momento da imersão (a) e após 14 dias (b) em solução aquosa de NaCl 3,5 %

Na Tabela XI estão listados os valores dos elementos de circuito obtidos por simulação, bem como o cálculo das constantes de tempo associadas a cada subcircuito em paralelo. Para todos os circuitos que simulam os sistemas com resina epóxi (Figuras 47, 48 e 49), a primeira resistência, R_s , está relacionada com a resistência da solução salina, nas proximidades do corpo de prova. Por vezes chamada resistência não compensada, também pode ser relacionada à resistência iônica do filme, segundo alguns autores. De acordo com Walter⁸⁶, é comum a ocorrência do aumento de R_s paralelamente ao da resistência do sistema, o que seria causado por “capacitâncias parasitárias”. Devido à irregularidade da superfície dos revestimentos poliméricos, é usual a substituição da capacitância C pelo elemento Q . O conjunto RQ em paralelo com menor tempo de relaxação se refere à resistência e capacitância da interface metal/solução em regiões do fundo dos poros ou com falhas do filme, e foram denominadas R_p e C_p , respectivamente. O conjunto RQ com maior tempo de relaxação se refere à resistência e capacitância da região *bulk* do filme de epóxi, e foram denominadas R_f e C_f , respectivamente. Segundo autores^{86,87}, R_f está relacionada à condutividade iônica do filme, e C_f , com sua permissividade, de acordo com a expressão:

Tabela XI – Parâmetros de EIE obtidos por simulação para o aço AISI 1020 revestido com resina Ep-OSE, Ep-50 % e Ep-100 % no momento da imersão e após 14 dias em solução aquosa de NaCl 3,5 %

SISTEMA	DIA	R_s ($\Omega \text{ cm}^2$)	R_p ($\Omega \text{ cm}^2$)	Q_p (F cm^{-2})	n_p	τ_p (s)	R_f ($\Omega \text{ cm}^2$)	Q_f (F cm^{-2})	n_f	τ_f (s)	W ($\Omega \text{ cm}^2$)
Ep-OSE	0	143	686	$22,8 \cdot 10^{-6}$	0,615	$3,7 \cdot 10^{-4}$	$44,9 \cdot 10^3$	$51,9 \cdot 10^{-6}$	0,358	0,463	#
	14	253	19,2	$1,0 \cdot 10^{-3}$	0,878	$1,9 \cdot 10^{-3}$	$2,2 \cdot 10^3$	$1,3 \cdot 10^{-3}$	0,530	3,56	#
Ep-50 %	0	1544	$1,1 \cdot 10^6$	$97,2 \cdot 10^{-12}$	1,0	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$37,8 \cdot 10^6$	$14,4 \cdot 10^{-9}$	0,631	0,540	$0,72 \cdot 10^6$
	14	1953	$4,3 \cdot 10^3$	$6,0 \cdot 10^{-6}$	1,0	0,052	$0,19 \cdot 10^6$	$12,1 \cdot 10^{-6}$	0,488	1,20	$29,4 \cdot 10^3$
Ep-100 %	0	2172	$57,4 \cdot 10^6$	$2,0 \cdot 10^{-12}$	1,0	$1,2 \cdot 10^{-6}$	$228 \cdot 10^6$	$6,0 \cdot 10^{-12}$	0,631	$2,3 \cdot 10^{-6}$	$302 \cdot 10^6$
	14	2987	$0,11 \cdot 10^6$	$21,6 \cdot 10^{-12}$	1,0	$1,4 \cdot 10^{-2}$	$0,54 \cdot 10^6$	$12,8 \cdot 10^{-9}$	0,488	$6,9 \cdot 10^{-3}$	$56,8 \cdot 10^3$

$$C = \frac{\varepsilon \varepsilon_0 A}{d} \quad \text{(Equação 15)}$$

Nessa equação, ε e ε_0 são a permissividade da resina e do vácuo, respectivamente, A é a área do corpo de prova recoberto com resina e d é a espessura da resina. A Tabela XI permite verificar que R_p , relacionado com a resistência à transferência de carga para a reação de oxidação do ferro no fundo do poro, nas falhas da resina ou nas regiões onde houve descolamento, diminui com o tempo de imersão, mas, principalmente, aumenta com a porcentagem de OSE-BA. A capacitância da dupla camada, formada entre o metal e a solução e relacionada com a área de metal exposta à solução, aumenta com o tempo de imersão, mas diminui com o conteúdo de poliol aminado. Da mesma forma, n tende a 1,0 à medida que o teor de OSE-BA aumenta. Esses valores comprovam o efeito protetor contra a corrosão inferido às resinas epóxi pelo óleo modificado com a benzilamina que resultou em materiais mais reticulados e hidrofóbicos. Para qualquer tempo de imersão, a resistência do filme R_f aumenta e sua capacitância Q_f diminui quando grupos amina e aromáticos são inseridos na resina epóxi, provavelmente pela diminuição do número ou tamanho de poros e mudança em sua permissividade. Com o tempo de imersão e entrada de solução eletrolítica, o filme polimérico tem um aumento em sua capacidade de polarização e fica, conseqüentemente, mais permissivo e mais espesso. A impedância de Warburg, associada a processos difusionais, não está presente na resina não aminada provavelmente porque, devido ao seu baixo grau de proteção por descolamento do substrato, permitiu o transporte tanto de solução em direção ao substrato metálico, quanto de produtos de corrosão solúveis em direção ao seio da solução. Já para a Ep-50% e Ep-100%, ela está presente e aumenta com uma maior presença do óleo funcionalizado, mostrando a dificuldade desse transporte através da camada de filme.

Para verificar a modificação do *bulk* do filme devido à incorporação de solução e inchamento, o que permitiu Q_f variar com o tempo de imersão, a quantidade de água absorvida durante a imersão foi determinada através da equação de Brasher e Kingsbury⁸⁸⁻⁹⁰:

$$\% VA = \frac{\log \frac{C_T}{C_0}}{\log \varepsilon_{\text{água}}} \quad \text{(Equação 16)}$$

Onde $\%V_A$ é a porcentagem de volume de água absorvido, C_T é a capacitância do filme em um determinado tempo, C_o a capacitância inicial do filme e $\epsilon_{\text{água}}$ a permissividade da água (cerca de 80 a temperatura ambiente)⁹¹. Empregando os dados obtidos por EIE, foram calculados os valores de $\%V_A$, que são apresentados na Figura 50.

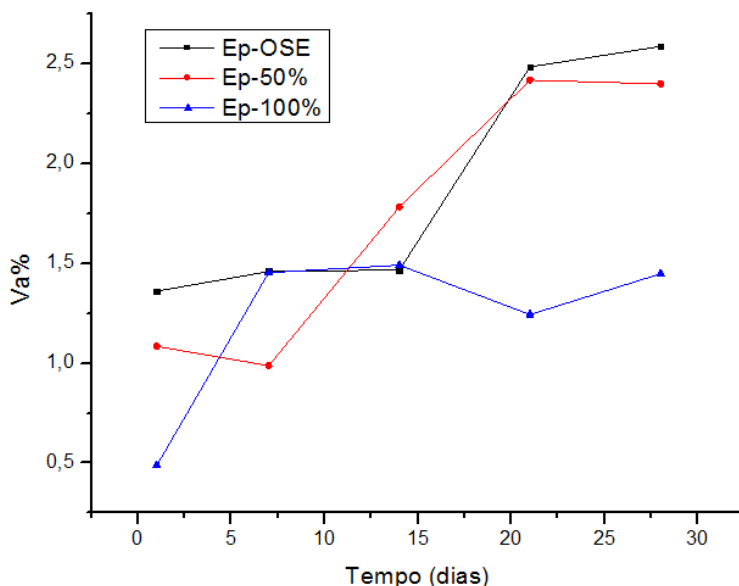


Figura 50 – Volume de solução absorvida ($V_A\%$) em função do tempo de imersão em solução aquosa de NaCl 3,5 % para as resinas Ep-OSE, Ep-50 % e Ep-100 %. Medidas dos dias: 0, 1, 7, 14, 21 e 28

O gráfico da Figura 50 mostra que a resina Ep-100 % tem um aumento inicial da absorção de água durante a primeira semana. O valor se torna estável durante a segunda semana e acaba diminuindo um pouco ao final dos ensaios. Possivelmente o inchamento dos poros tenha causado eliminação de solução para essa amostra que, no entanto, apresentou os menores valores de absorção tanto no início quanto no final dos testes. A Ep-50 % mostrou uma leve diminuição na $\%V_A$ ao fim dos 7 dias iniciais, mas volta a aumentar no final do ensaio. A Ep-OSE apresentou valores relativamente estáveis de $\%V_A$ durante as duas primeiras semanas, mas crescentes ao fim dos testes e superiores as outras resinas epóxi. Vale destacar que o aumento na porcentagem de OSE-BA resultou em resinas epóxi caracterizadas como mais hidrofóbicas, nas análises de ângulo de contato, e com menor absorção de água ao longo dos testes de EIE.

4.3.1.2 Resinas Poliuretânicas

Os mesmos ensaios de imersão também foram realizados com resinas poliuretânicas com diferentes graus de aminação. Na Figura 51 são apresentados os diagramas de Nyquist (51a) e de Bode (51b) obtidos no momento da imersão na solução salina.

Para a resina poliuretana não aminada, o diagrama de Nyquist apresenta dois arcos capacitivos achatados, associados à interface metal/resina e resina/solução, na alta e na baixa frequência, respectivamente. Quando a poliuretana contém 50 % ou 100 % de OSE-BA, os diagramas apresentam um único arco incompleto. Nos diagramas de Bode, a poliuretana não aminada apresenta um patamar de resistência, na baixa frequência, seguido de uma reta capacitiva na alta frequência. Com a inserção de grupos amina, os diagramas apresentam uma única reta inclinada, indicando um comportamento puramente capacitivo. Esse comportamento demonstra que filmes de poliuretana aminada formam uma barreira dielétrica entre o substrato metálico e a solução, impedindo a oxidação do metal. Já a poliuretana não aminada dificulta, mas não impede a entrada de solução, que causará a oxidação do ferro. A impedância do sistema aumenta 6 ordens de grandeza entre a poliuretana não aminada e a aminada.

Esse comportamento também é observado ao longo do tempo de imersão. A Figura 52 mostra a sobreposição dos diagramas de Nyquist (52a) e de Bode (52b) para o aço AISI 1020 recoberto com resina poliuretana não aminada ao longo de 28 dias de imersão em solução aquosa de NaCl. No 7º e 14º dia de imersão, o diagrama de Nyquist apresenta um comportamento capacitivo, indicando que o filme absorveu solução, em relação ao início dos testes, e formou uma barreira física de separação entre o substrato metálico e o meio. Entretanto, a impedância cai bruscamente e, conforme pode ser visualizado nos diagramas de Bode, perde o caráter capacitivo (reta inclinada) e fica com um caráter resistivo (patamar). Isso indica uma mudança de perfil do revestimento de uma barreira isolante para uma camada porosa. Desse modo é facilitado o acesso da solução até a superfície metálica e o ataque do cloreto, levando à formação de FeCl_3 solúvel. Os resultados indicam a presença de um filme poroso de resina poliuretânica, pouco aderente e não protetor.

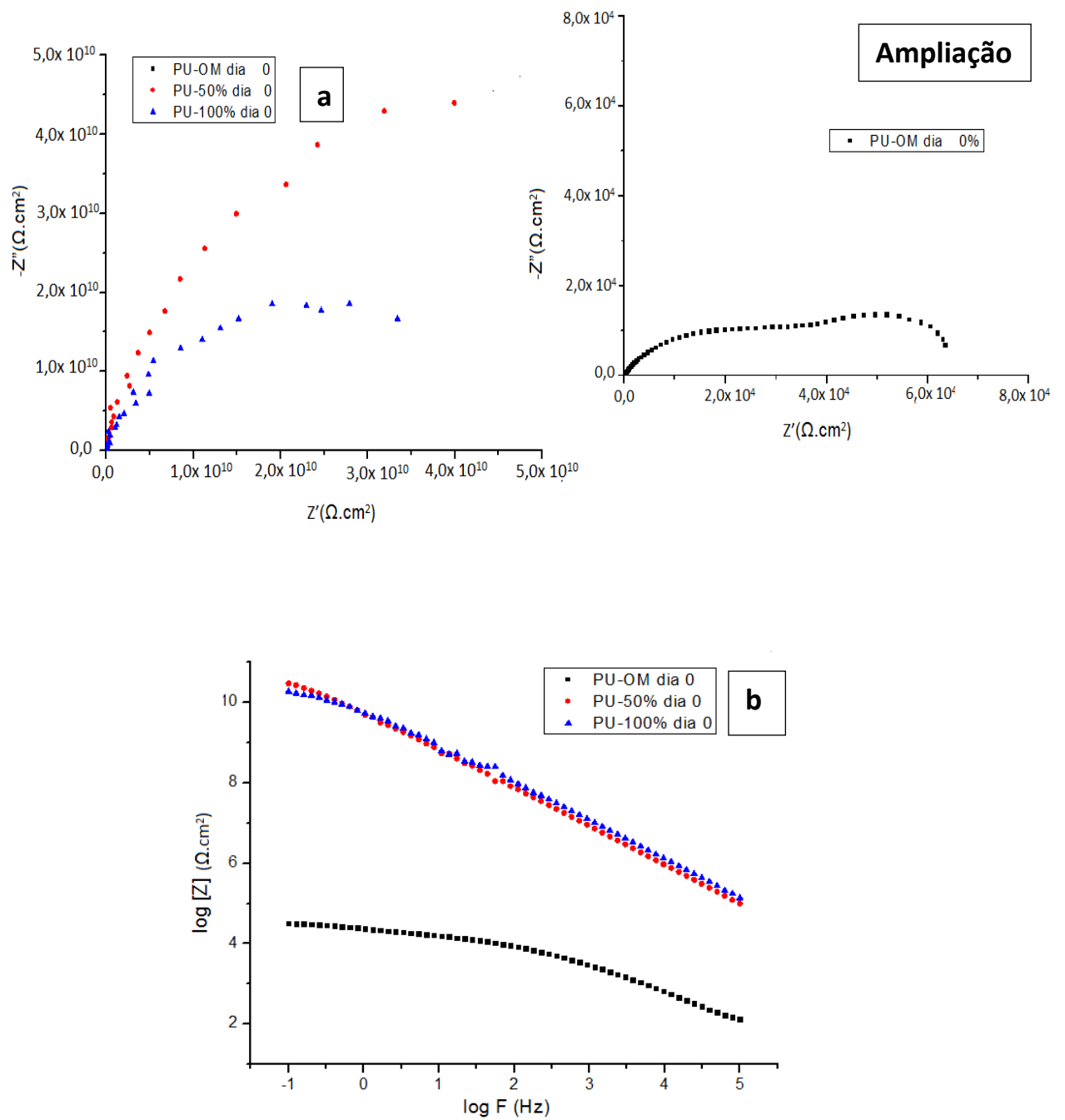


Figura 51 – Diagramas de Nyquist , com ampliação da região de alta frequência (51a), e Bode (51b) para o aço AISI 1020 revestido com as resinas PU-OM, PU-50 % e PU-100 % no momento da imersão em NaCl 3,5 %, em PCA

Quando o poliol aminado está presente na composição das PU's há uma considerável mudança de comportamento. Assim como para as características mecânicas e estruturais, a incorporação das funcionalidades derivadas do OSE-BA exerceu grande influência nas propriedades anticorrosivas das resinas conforme apresentado nas Figuras 53 (PU-50 %) e 54 (PU-100 %).

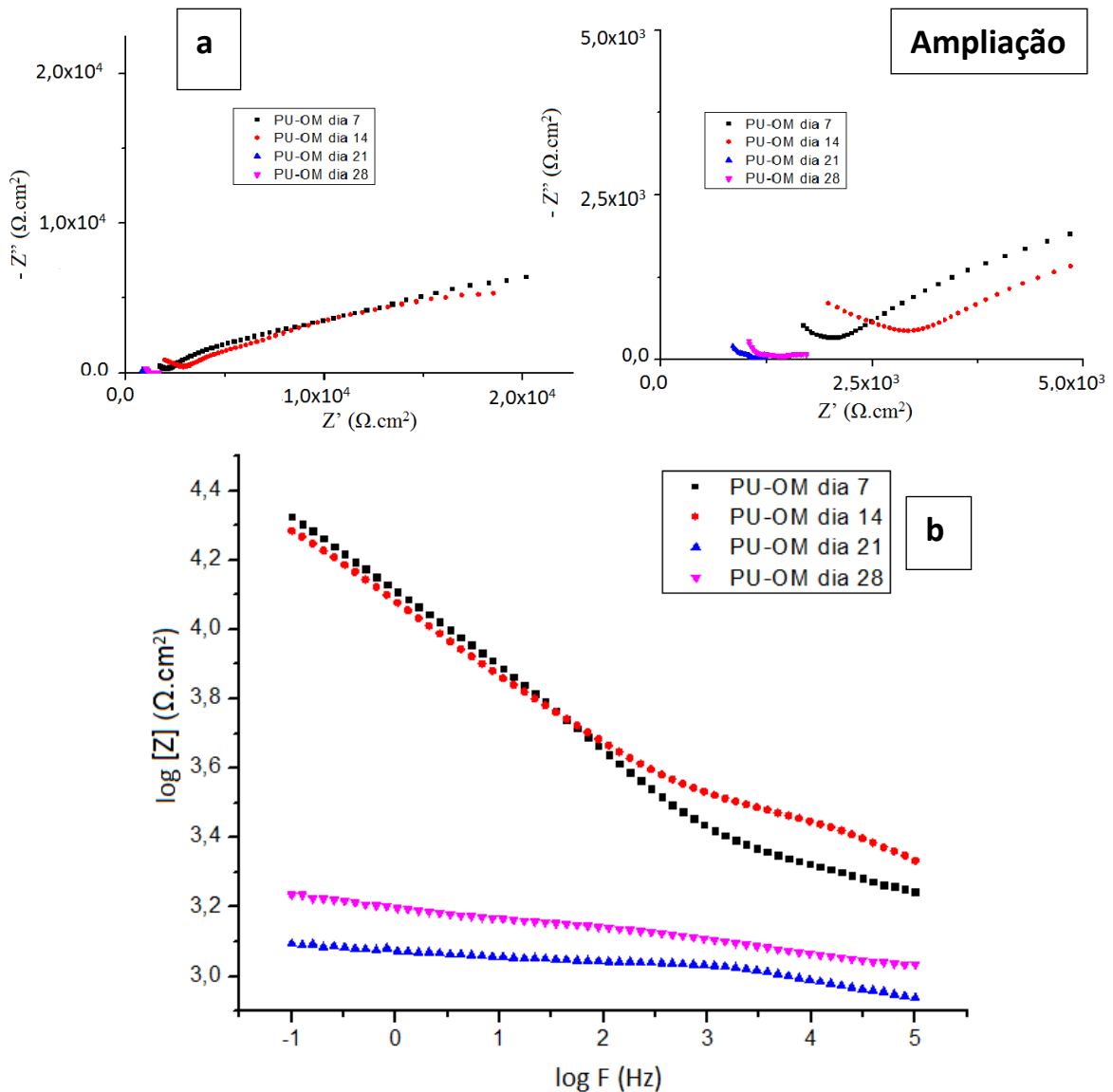


Figura 52 – Diagramas de Nyquist (52a) e Bode (52b) para o aço AISI 1020 revestido com resina poliuretana não aminada ao longo do tempo da imersão em NaCl 3,5 %, em PCA

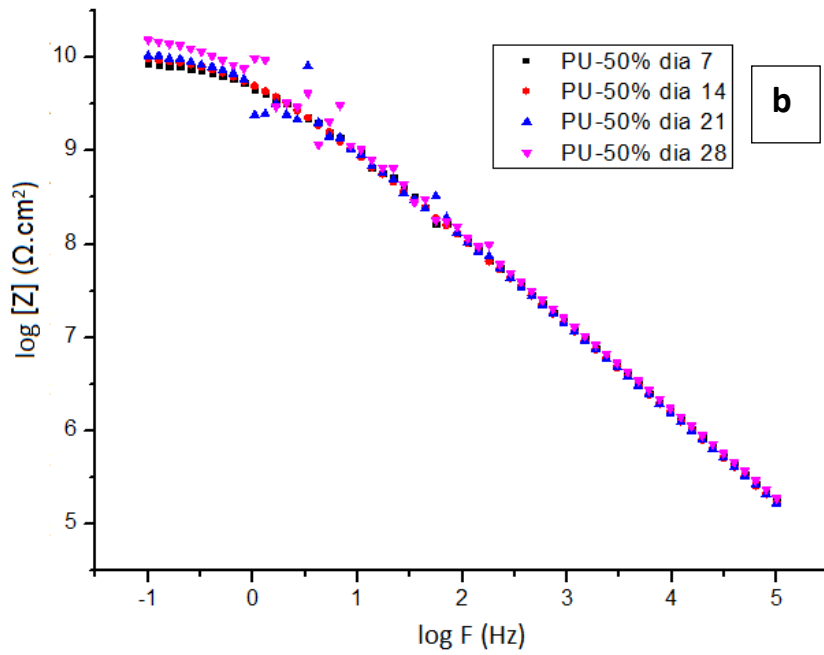
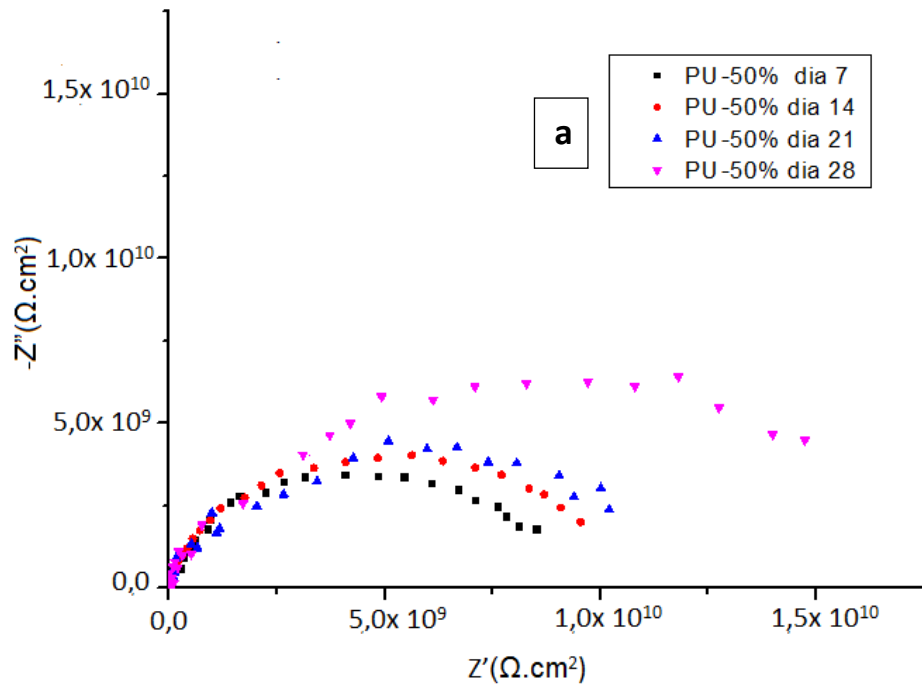


Figura 53 – Diagramas de Nyquist (53a) e Bode (53b) para o aço AISI 1020 revestido com resina PU-50 % ao longo do tempo da imersão em NaCl 3,5 %, em PCA

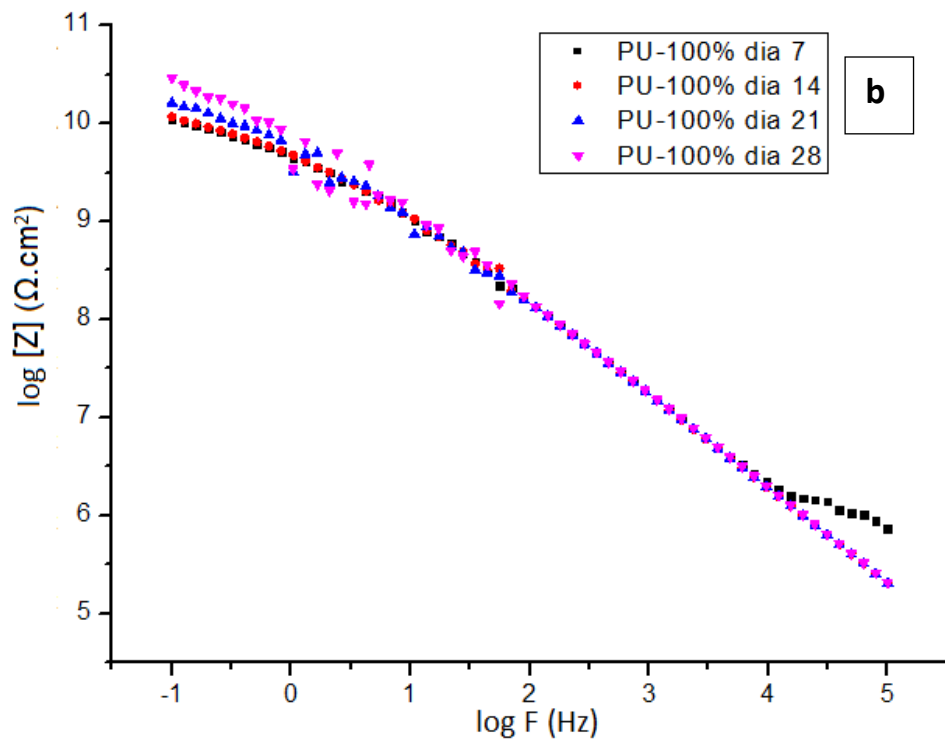
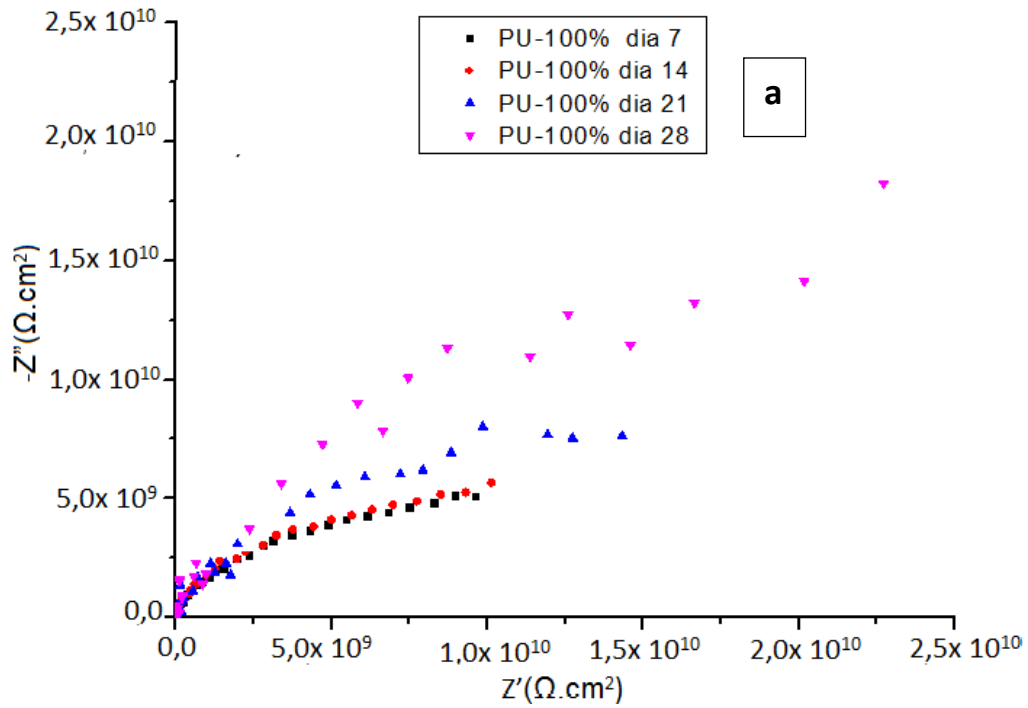


Figura 54 – Diagramas de Nyquist (54a) e Bode (54b) para o aço AISI 1020 revestido com resina PU-100 % ao longo do tempo da imersão em NaCl 3,5 %, em PCA

As amostras PU-50 % e PU-100 % tiveram comportamento bastante similar ao longo dos testes eletroquímicos. Os diagramas de Nyquist para ambos apresentaram elevados valores para Z' e Z'' , da ordem de 10^9 e $10^{10} \Omega \text{ cm}^2$. Após uma redução da impedância, em comparação aos valores iniciais, ocorre um aumento gradativo e ao final as medidas são novamente próximas às primeiras. Os resultados obtidos são indícios de que a porosidade e incidência de falhas não são elevadas para esses filmes. Com a imersão, provavelmente ocorre um inchamento dos poros do filme que fica mais espesso e leva ao aumento da impedância. Entretanto, o grau de adesão dos filmes é mais alto do que a poliuretana não aminada, e há maior dificuldade para a penetração do eletrólito junto ao substrato metálico. Esse comportamento é mostrado pelos diagramas de Nyquist, que apresentam semicírculos incompletos, em especial para a PU-100 %. Essa característica é comum para revestimentos com um caráter predominantemente capacitivo. Quanto ao mecanismo de proteção, significa que o filme, devidamente aderido, possui uma alta impermeabilidade impedindo o acúmulo de cargas na superfície metálica. Os resultados obtidos pelas PUs aminadas indicam que essas resinas possuem um elevado efeito barreira, possivelmente ligado aos substituintes derivados do OSE-BA. Além de permitir uma maior reticulação das resinas PU-50% e PU-100%, as aminas contribuem para a interação do filme com o substrato, impedindo o surgimento de falhas e descolamentos. Os grupos aromáticos, por sua vez, também representam pontos de adesão à superfície metálica, através dos elétrons π deslocalizados. A sobreposição dos diagramas de Bode deixa claro que a impedância total para essas PUs se mantém em uma faixa próxima e de valores elevados no decorrer das análises.

Os diagramas de Bode para as resinas poliuretânicas, após 14 dias de imersão na solução salina, são apresentados na Figura 55. As PU's com 50 % e 100 % de OSE-BA apresentam retas capacitivas inclinadas predominando em toda a faixa de frequência analisada, mesmo após esse tempo de imersão. Já a PU não aminada apresenta um menor caráter capacitivo na baixa frequência, seguido pelo patamar resistivo. Além disso, a diferença de 6 décadas entre os valores de impedância dos dois tipos de poliuretanas é mantida. Também pode ser observado que o aumento no teor de poliálcool aminado das PU, de 50% para 100%, não alterou em grande proporção sua resposta na impedância, nem mesmo com o tempo de imersão. A partir dos diagramas de impedância, foram traçados os

gráficos da variação de R_T e de C_T com o tempo de imersão, que são apresentados nas Figuras 56 e 57.

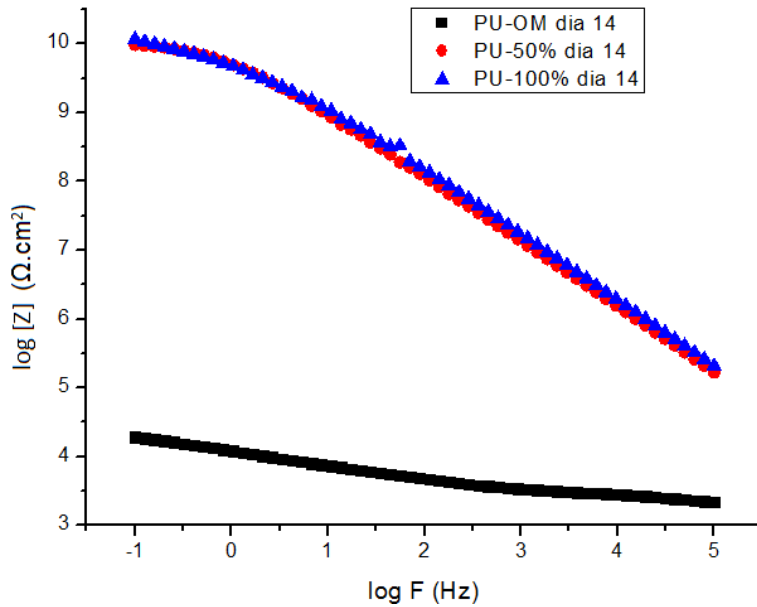


Figura 55 – Diagramas de Bode para o aço AISI 1020 revestido com resinas PU-OM, PU-50% e PU-100% no 14º dia de imersão em NaCl 3,5 %, em PCA

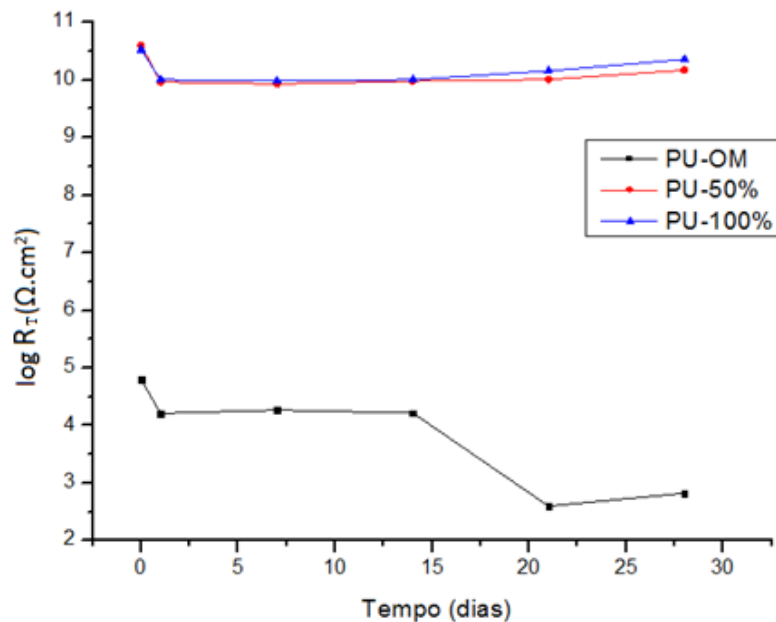


Figura 56 – Variação da resistência do sistema R_T com o tempo de imersão para o aço AISI 1020 revestido com resinas PU-OM, PU-50% e PU-100%, em solução aquosa de NaCl 3,5 % . Medidas dos dias: 0, 1, 7, 14, 21 e 28

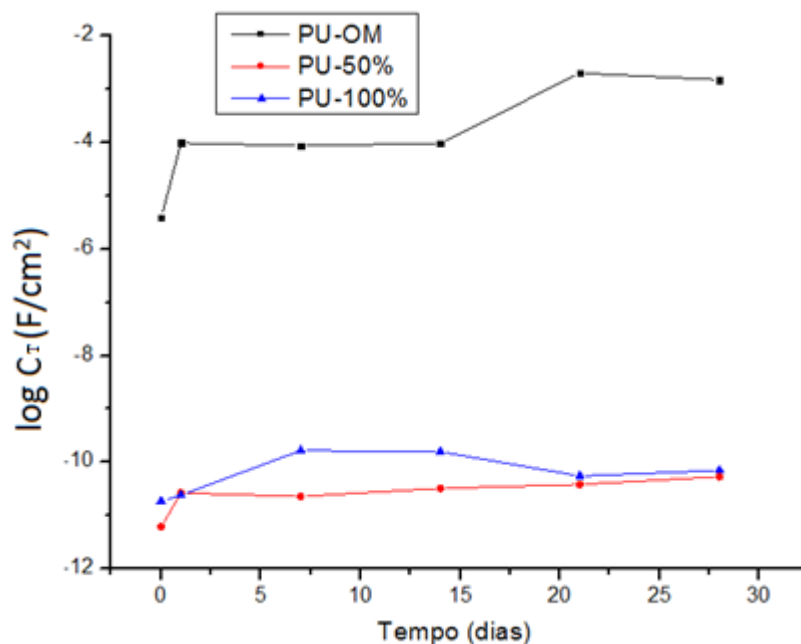


Figura 57 – Variação da capacitância do sistema C_T com o tempo de imersão para o aço AISI 1020 revestido com resinas PU-OM, PU-50% e PU-100%, em solução aquosa de NaCl 3,5 %. Medidas dos dias: 0, 1, 7, 14, 21 e 28

As amostras PU-50% e PU-100% mantiveram elevada resistência e baixa capacitância por todo o tempo de exposição ao meio. Ao longo dos ensaios essas resinas apresentaram valores de R_T da ordem de $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}^2$. Em outros estudos envolvendo uma série de revestimentos,^{92 e 93} os filmes com R_T superior a $10^9 \Omega \cdot \text{cm}^2$ foram classificados como sendo de excelentes propriedades anticorrosivas. Em comparação, a PU-OM exibe valores bem menores de R_T e superiores para C_T . Altos valores de R_T indicam baixa porosidade e alta resistência à entrada de solução através das resinas. Baixos valores de C_T indicam alta adesão do filme à superfície metálica, atuando como um dielétrico entre a interface metal/solução e impedindo o contato com a solução salina e a corrosão causada por cloreto. Tanto as menores porosidades, devido a cadeias mais interligadas, como a boa adesão ao longo dos testes se relacionam à inserção das aminas na estrutura das PU's derivadas do OSE-BA.

O aspecto visual das células eletroquímicas é mostrado na Figura 58, no início (58a), no meio (58b) e no fim (58c) dos ensaios de impedância eletroquímica, após 28 dias de imersão.

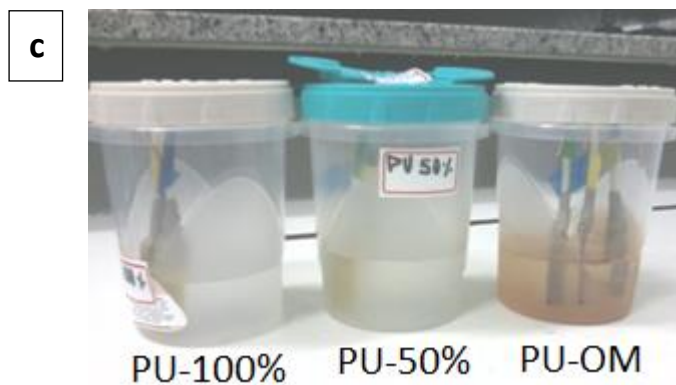
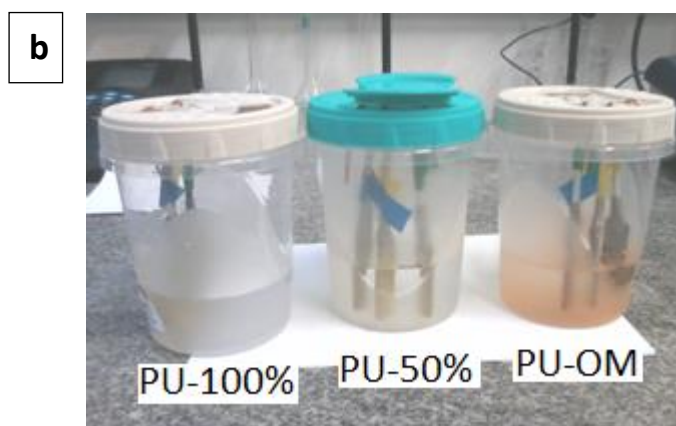
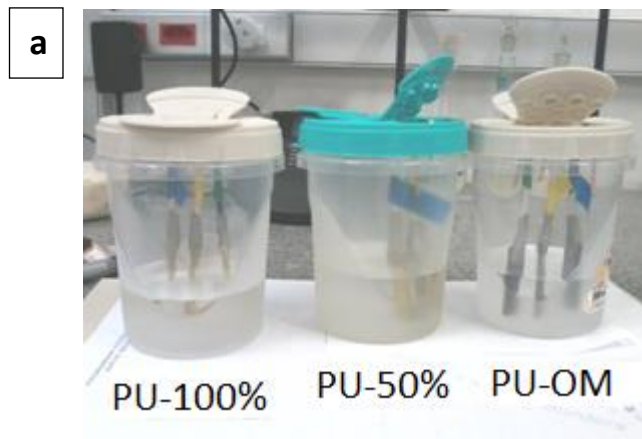


Figura 58 – Visualização do aço AISI 1020 revestido com resinas PU-OM, PU-50% e PU-100% no momento da imersão (a) e após 14 (b) e 28 dias (c) em solução aquosa de NaCl 3,5 %

As resinas PU-50% e PU-100% passaram todo o período de ensaio sem qualquer alteração visual que indicasse a ocorrência de corrosão. As amostras PU-OM apresentaram, na segunda semana, o desenvolvimento de cor alaranjada na solução devido ao Fe^{3+} que atravessa os poros do filme e forma óxido que se deposita na célula. Ao fim do

teste essa cor é um pouco mais concentrada, mas não tão escura como para as resinas Ep-OSE e Ep-50%. Isso se deve ao fato de que para essa resina o avanço do processo corrosivo se dá principalmente pelo aumento da permissividade do filme, no entanto sem o seu rompimento, que deixaria o metal diretamente exposto à solução agressiva.

Simulação dos Diagramas de Impedância Eletroquímica

Da mesma forma que para as resinas epóxi, os resultados da análise por EIE também foram simulados com circuitos elétricos para melhor entender os fenômenos que ocorrem através das interfaces metal/filme/solução para as resinas poliuretanas com diferentes teores de poliol aminado. Os circuitos equivalentes obtidos encontram-se nas Figuras 59, 60 e 61.

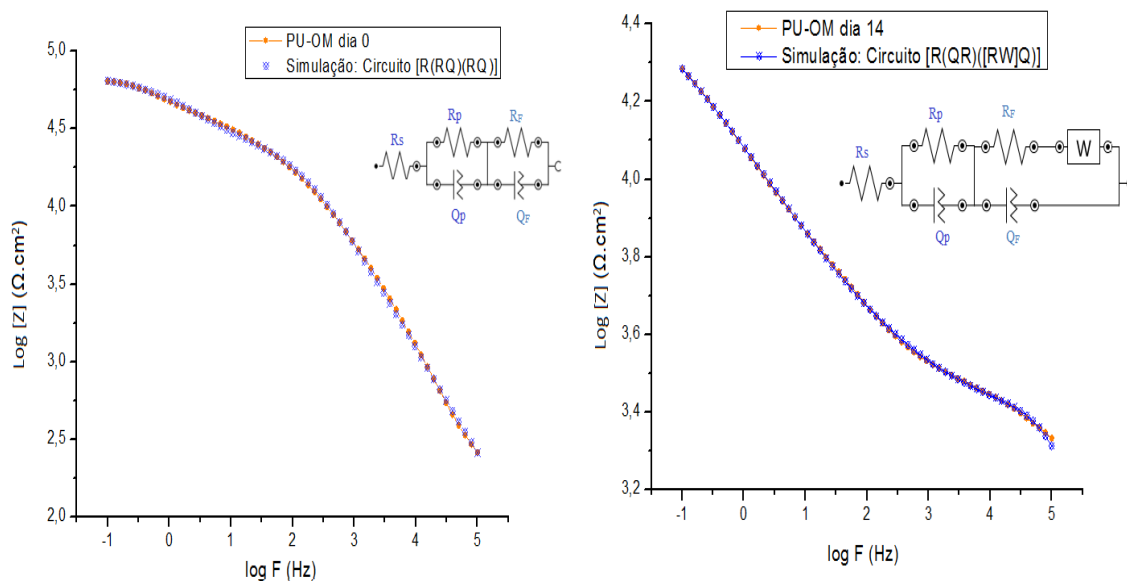


Figura 59 – Diagramas de Bode, experimental e simulado, para aço AISI 1020 revestido com resina poliuretana PU-OM no momento da imersão (a) e após 14 dias (b) em solução aquosa de NaCl 3,5 %

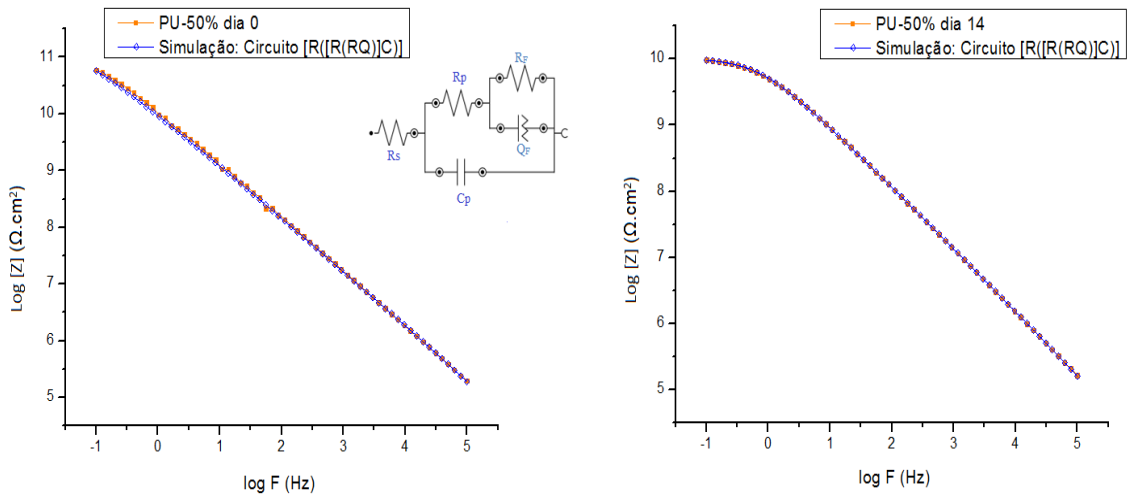


Figura 60 – Diagramas de Bode, experimental e simulado, para aço AISI 1020 revestido com resina PU-50 % no momento da imersão (a) e após 14 dias (b) em solução aquosa de NaCl 3,5 %

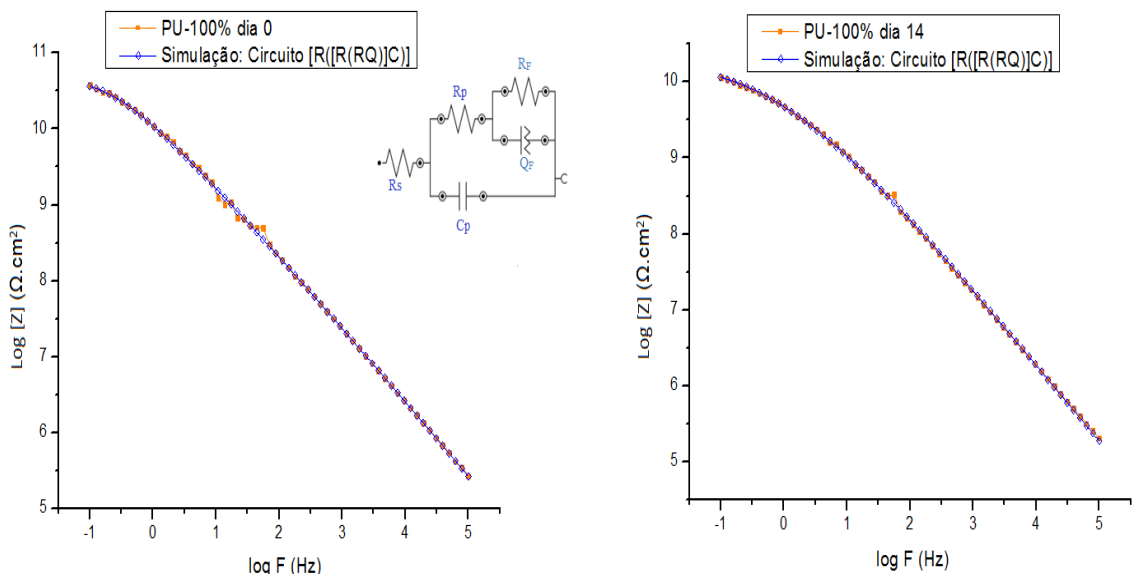


Figura 61 – Diagramas de Bode, experimental e simulado, para aço AISI 1020 revestido com resina PU-100 % no momento da imersão (a) e após 14 dias (b) em solução aquosa de NaCl 3,5 %

Na Tabela XII estão os valores dos elementos de circuito associados aos sistemas metal/resina poliuretana/solução, no momento da imersão e após o 14º dia.

Tabela XII – Parâmetros de EIE obtidos por simulação para o aço AISI 1020 revestido com as resinas PU-OM, PU-50 % e PU-100 % no momento da imersão e após 14 dias em solução aquosa de NaCl 3,5 %

SISTEMA	DIA	R_s (Ω cm²)	R_p (Ω cm²)	Q_p (F cm²)	n_p	τ_p (s)	R_f (Ω cm²)	Q_f (F cm²)	n_f	τ_f (s)	W (Ω cm²)
PU-OM	0	35,9	22,7.10 ³	321.10 ⁻⁹	0,728	7,2.10 ⁻³	48,4.10 ³	6,4.10 ⁻⁶	0,609	0,301	#
	14	562	1,7.10 ³	3,1.10 ⁻⁹	0,885	5,4.10 ⁻⁶	39,4.10 ³	41,8.10 ⁻³	0,337	1,65	1,1.10 ³
PU-50 %	0	5238	17,4.10 ⁶	8,3.10 ⁻¹²	1,0	1,4.10 ⁻⁴	149.10 ⁹	13,7.10 ⁻¹²	0,765	2,03	#
	14	4400	8,5.10 ⁶	9,8.10 ⁻¹²	1,0	8,1.10 ⁻⁵	10,3.10 ⁹	23,1.10 ⁻¹²	0,739	0,241	#
PU-100 %	0	2156	15,1.10 ⁶	5,9.10 ⁻¹²	1,0	9,0.10 ⁻⁵	49,7.10 ⁹	13,5.10 ⁻¹²	0,706	0,671	#
	14	854	27,9.10 ⁶	8,4.10 ⁻¹²	1,0	2,4.10 ⁻⁴	18,8.10 ⁹	51.0.10 ⁻¹²	0,537	0,967	#

O circuito que representa o sistema recoberto com a resina PU-OM mostra, para o início dos testes, a resistência R_S e dois circuitos RQ em série. Novamente, a diferença entre os valores de τ possibilitaram distinguir os elementos do filme e do substrato em contato com a solução no fundo do poro. No circuito do 14º dia foi necessário incluir a impedância de Warburg para um melhor ajuste da simulação dos dados experimentais. Os resultados apontam que no decorrer do teste os processos difusionais passam a exercer maior influência nesse sistema. O circuito $[R([R(RQ)]C)]$ foi o que mostrou melhor concordância com os dados de EIE para as resinas PU-50 % e PU-100 %. Assim como os resultados experimentais já apresentados, ambas mostraram resultados próximos também nos valores simulados para capacitâncias e resistências, reforçando a ideia de que apresentam mecanismos bastante similares. Na interface metal/solução no fundo do poro ou em falhas do filme, a R_p , associada aos processos corrosivos, é menor para a PU-OM do que nas poliuretanas aminadas, mas atinge valores não muito diferentes para PU-50 % e PU-100 %. Da mesma forma, a capacitância da dupla camada nessa interface, é maior para PU-OM e diminui para as resinas aminadas, com valores próximos. Isso mostra que os processos corrosivos são mais difíceis de ocorrer quando o aço AISI 1020 está recoberto com as PU's aminadas. No filme, a resistência R_f aumenta 6 ordens de grandeza e a capacitância C_f diminui pelo menos 6 ordens também, para PU-50 % e PU-100 % em relação à PU-OM. Esses resultados indicam um filme mais aderido à superfície e menos poroso, portanto, mais protetor em relação à ação agressiva do cloreto em solução.

A modificação estrutural do *bulk* do filme, que muda a sua permissividade e, desta forma, o valor de C_f , devido à absorção de água, foi verificada através da Equação 6 e os resultados obtidos são apresentados na Figura 62.

A PU-100% teve um aumento na $\%V_A$ mais significativo durante a primeira semana. Após isso a absorção tem uma pequena queda e termina com o menor valor entre as PU's. Valores próximos foram obtidos pela PU-50 % que, após uma redução inicial, apresentou um aumento contínuo, mas moderado até o final dos testes. Para a PU-OM, a $\%V_A$ apresentou pouca variação nos primeiros 14 dias, mas aumentou consideravelmente na penúltima semana, demonstrando que, a partir daí a exposição à solução aumentou a polarizabilidade do filme.

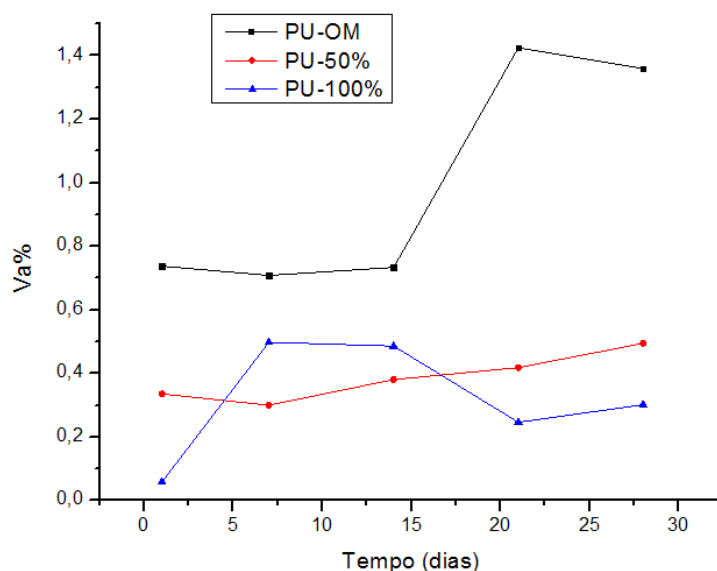


Figura 62 – Volume de solução absorvida (VA%) em função do tempo de imersão em solução aquosa de NaCl 3,5 % para as resinas PU-OM, PU-50% e PU-100% Medidas dos dias: 0, 1, 7, 14, 21 e 28

A técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica permitiu analisar as interfaces metal/filme/solução através da simulação dos dados experimentais com circuitos elétricos equivalentes, que auxiliam a interpretar os fenômenos físicos e químicos que ocorrem através das interfaces durante a imersão em solução aquosa de NaCl.

Pelos diagramas de Nyquist e Bode foi possível diferenciar as propriedades de barreira dos filmes em estudo. Para os dois tipos de filme, epóxi e poliuretana, é evidente o aumento da eficiência no grau de proteção conferida ao aço quando essas resinas são derivadas do OSE-BA. Entre as resinas epóxi, a resistência total aumentou e a capacitância total diminuiu gradativamente com o teor de poliepóxido aminado, sendo que a resina Ep-100 % apresentou maiores arcos capacitivos e valores de impedância total, indicativos de uma maior proteção oferecida, independentemente do tempo de imersão. Da mesma forma, para as poliuretanas foram observadas propriedades anticorrosivas bastante superiores para as resinas PU-50 % e PU-100 % em comparação a PU-OM. As PU's formuladas com o poliol aminado obtiveram resultados típicos de revestimentos de alto desempenho, com resistências superiores a $10^9 \Omega \cdot \text{cm}^2$, e suas propriedades foram mantidas com o tempo de

imersão. Para as PU's, de forma diferente em relação às resinas epóxi, o ótimo desempenho já foi atingido com 50 % de poliálcool aminado, sem diferenças tão marcantes com um posterior aumento no teor. Isso indica que a partir dessa porcentagem o OSE-BA já confere às PU's uma combinação de reticulação e adesão apropriadas que garantem a plena proteção dos substratos.

O processo de adsorção da camada de tinta sobre a superfície do aço é afetado pela estrutura química das resinas utilizadas, pela natureza da carga superficial do substrato metálico e pela distribuição de carga sobre toda a molécula da resina. A adsorção pode ocorrer através de:^{94 e 95}

- Atração eletrostática entre porções polares, carregadas, da molécula, e o metal carregado.
- Interação de pares de elétrons não compartilhados na molécula com o metal.
- Interação de elétrons π da molécula com o metal.
- Uma combinação de todos esses tipos de interação.

Normalmente ocorre tanto a adsorção física, caracterizada por interações de Van der Waals entre a molécula de resina e o substrato metálico, quanto adsorção química, através de ligações químicas. A adsorção química pode ser explicada com base na interação doador-receptor entre os elétrons não ligantes de átomos doadores, como o N do grupo amina, e orbitais d vacantes da superfície do ferro, para formar ligações covalentes coordenadas, de modo mais efetivo que para as resinas Ep-OSE e PU-OM, não aminadas, permitindo um maior ancoramento da molécula de resina sobre a superfície do aço AISI 1020. Quando o corpo de prova de aço está sendo preparado para os ensaios, com polimento e enxágues, uma fina camada de óxido também pode ser formada. O óxido férrico possui defeitos formados principalmente por vacâncias de oxigênio. Essas vacâncias permitem a adsorção química de átomos de N dos grupos amina através de seus pares de elétrons não ligantes. Os grupos amina formam, de modo mais efetivo, pontos de adesão via adsorção química entre as moléculas de resina e o substrato metálico, seja por ligação direta à rede de ferro metálico, seja através das vacâncias de oxigênio de um filme de óxido pré-existente. Adicionalmente os anéis aromáticos provenientes da benzilamina,

também podem contribuir com seus elétrons π deslocalizados que auxiliam na adsorção. Além disso, a maior reticulação e caráter hidrofóbico das resinas derivadas do OSE-BA reforçam as propriedades de barreira à passagem de solução pelos filmes poliméricos. Todas essas características são preponderantes para o melhor desempenho dos revestimentos aminados. Os processos de adsorção do filme ao metal são ilustrados na Figura 63 e os pontos de aderência e sítios hidrofóbicos, presentes nas resinas formuladas com o OSE-BA, são mostrados na Figura 64.

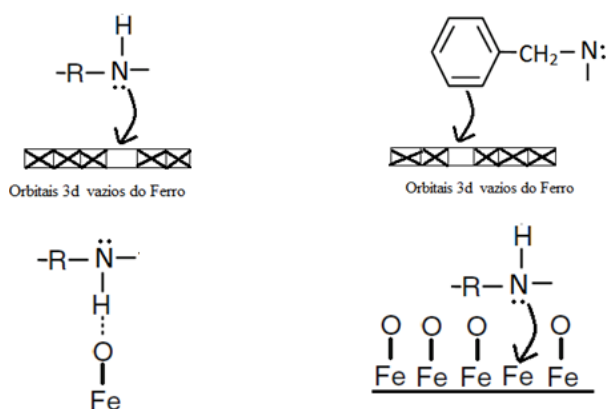


Figure 63 - Interações envolvidas nos processos de adsorção na interface filme / metal para os revestimentos contendo o OSE-BA

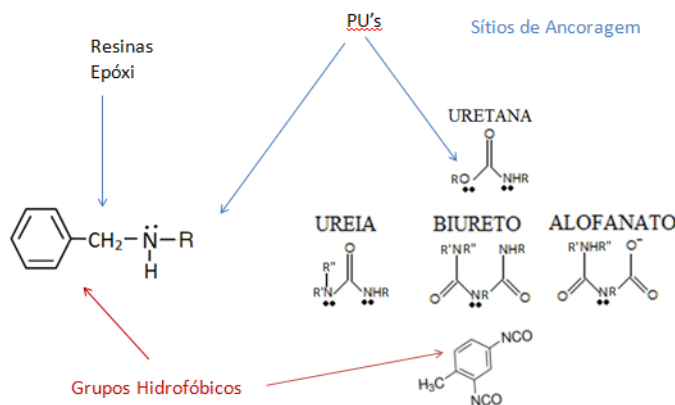


Figure 64 – Pontos de ancoragem e grupos hidrofóbicos para os revestimentos contendo o OSE-BA

De modo geral, para os dois conjuntos de resinas, a presença do OSE-BA representou um reforço em conjunto de duas das principais características de filmes anticorrosivos: adesão e barreira aos eletrólitos. A adesão em ambiente úmido é comumente apontada como um dos fatores determinantes para o desempenho de

revestimentos orgânicos⁹⁶. Contudo, alguns autores consideram que valores superiores ao grau de adesão mínimo necessário para manter o contato entre o filme e o substrato seriam de pouca influência sobre uma posterior melhora nas propriedades resistivas. Pelos valores de resistência medidos, a presença de 50% de OSE-BA na composição das PU's já garante uma plena aderência ao metal. Com 100% do polioliol aminado, embora com maior quantidade de pontos de ancoragem, os resultados são ligeiramente superiores, estando de acordo com o enunciado na hipótese citada. Entre as resinas epóxi, a formulado com 100% de OSE-BA foi a que manteve uma aderência eficiente por mais tempo.

Outros estudos reforçam a importância do bloqueio à passagem iônica pelo filme, que ocorreria independente da aderência, promovendo a ocorrência de falhas.³ Quanto a esse critério, destaca a presença dos grupos aromáticos derivados da benzilamina do OSE-BA. As PU's possuem também as fenilas do TDI que representariam uma dificuldade adicional à difusão de eletrólitos, em comparação às resinas epóxi. Para as últimas, as medidas de impedância indicam uma diminuição do fluxo iônico com o aumento do teor de polioliol aminado.

Conclusão Parcial: *os testes de EIE mostraram que revestimentos de resina epóxi e de PU's aminadas apresentam maior efeito barreira contra o ataque corrosivo de solução de cloreto, em relação às não aminadas. Os grupos amino conferem pontos de ancoragem mais efetivos das moléculas sobre o substrato de aço AISI 1020, através de ligações entre os pares eletrônicos não ligantes dos átomos de N e os orbitais atômicos d vazios do ferro, ou as vacâncias de oxigênio do filme de óxido férrico pré-existente. Os elétrons π deslocalizados dos grupos aromáticos atuam de forma semelhante, além de dificultar a passagem de solução pelo revestimento. Entre as resinas epóxi, a elevação nas resistências e diminuição das capacitâncias seguiu o aumento no conteúdo de OSE-BA, enquanto que as duas PU's formuladas com esse polioliol, em teores de 50% e 100%, apresentaram resultados próximos e bem superiores à PU não aminada. Os parâmetros de resistência e capacitância para as resinas PU-50 % e PU-100 % as classificam como revestimentos de alto desempenho contra a corrosão do substrato metálico.*

5. CONCLUSÃO

O presente estudo teve como proposta inicial a preparação de um poliol de origem vegetal, como alternativa aos análogos petroquímicos de uso comum na indústria de polímeros. Para isso foi realizada a abertura dos anéis oxirano do óleo de soja epoxidado (OSE) com a benzilamina. Pela caracterização pode-se concluir que a reação levou a conversão parcial dos epóxidos presentes. Como resultado obteve-se um óleo multifuncional, o OSE-BA, de maior viscosidade, devido às interações intermoleculares surgidas após a modificação, contendo grupos epóxi, OH, amina e aromáticos.

O OSE-BA sintetizado foi utilizado para o preparo de resinas poliuretânicas e epoxídicas. Na formulação de cada resina foi empregado o OSE-BA, um óleo de controle, e uma mistura de ambos. As PU's tiveram como óleo de comparação o óleo de mamona e as resinas epóxi, o OSE. Proporções equimolares de poliol e agente de cura foram selecionadas para todas as resinas, com condições de reações específicas.

Para as PU's, a resina mais funcionalizada, PU-100% apresentou características semelhantes à amostra preparada pela mistura de óleos, PU-50%, provavelmente devido à boa interação do OSE-BA com o óleo de mamona. A presença do OSE-BA nessas resinas resultou em comportamentos mais hidrofóbicos, um significativo aumento nas Tg's e maiores valores de densidade de reticulação e dureza em comparação a PU derivada do óleo de mamona. Entre as resinas epóxi, os sistemas preparados mostraram diferenças bem evidentes com a variação da composição. A hidrofobicidade, os valores de Tg, densidades de reticulação e dureza foram proporcionais à quantidade de poliepóxido aminado usado na composição das resinas epoxídicas.

Os conjuntos de resinas foram aplicados como revestimento do aço 1020, submersas em solução de NaCl 3,5% e avaliadas por testes eletroquímicos. Nestes ensaios comprovou-se que as PU's preparadas com 50% e 100% do OSE-BA apresentaram um elevado desempenho anticorrosivo ao longo de todo o período de análise. Ambas mostraram resultados similares, com maiores valores de resistência de filme, menores capacitâncias, menor absorção de solução e sem mudanças visuais no sistema. Todos esses parâmetros são indicativos de uma eficiente proteção oferecida pelas PU's aminadas e

bastante superiores ao obtido pela amostra derivada do óleo de mamona. Para as epoxídicas, a resina preparada somente com o OSE-BA foi a que apresentou um efeito barreira considerável por um maior período de tempo. Observou-se nessas resinas que o aumento na quantidade de OSE-BA resultou em maiores valores de resistência, além de menores capacitâncias, absorção de solução e mudanças de aspecto nos corpos de prova.

Em suma, de acordo com os resultados, a utilização do OSE-BA influenciou no processo de cura das resinas. A utilização do óleo funcionalizado proporcionou uma melhoria nas propriedades mecânicas das PU's e resinas epóxi produzidas. As amostras PU 100%, PU 50% e Ep-100% apresentaram melhores propriedades anticorrosivas devido às funções inseridas no óleo funcionalizado. Mais especificamente a presença das amins e grupos aromáticos contribuiu para a melhora da aderência e no reforço do efeito barreira dos filmes aplicados ao aço 1020. Os testes realizados permitiram comprovar a eficiência do OSE-BA na preparação de revestimentos anticorrosivos de fonte renovável.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. http://events.nace.org/euro/corrodia/Fall_2010/wco.asp, acessado em Janeiro de 2017
2. Jacobson, G. A. NACE, *The Bridge*, 46 (2), 2016.
3. Lyon, S. B.; Bingham R.; and Mills D. J. *Prog. Org. Coat.* **2017**, 102: 2-7.
4. Hare, C. H. "Corrosion control of steel by organic coatings." Uhlig's Corrosion Handbook, Third Edition (2000): 971-983.
5. Kanematsu, Hideyuki, and Dana M. Barry. "The Application of Corrosion Protection." *Corrosion Control and Surface Finishing*. Springer; Japan; 2016. 291-298.
6. Kopplin, M. (ed.) *Lacquerware in Asia, today and yesterday*, UNESCO, Paris, 2002, pp. 19-20
7. May, C.; *Epoxy resins: chemistry and technology*. CRC press.;1987.
8. Chattopadhyay, D. K., & Raju, K. V. S. N.; *Prog. Polym. Sci.*, **2007**, 32(3), 352-418.
9. <http://itech.dickinson.edu/chemistry/?p=920>, acessado em 12\01\2017
10. <https://www.ndsu.edu/fileadmin/croll/HistoryofPaintSGC.pdf>, acessado em 12\01\2017
11. Lambourne, R., & Strivens, T. A. *Paint and surface coatings: theory and practice*; Elsevier, 1999.
12. Montemor, M. F. *Surf. Coat. Techn.* **2014**, 258, 17-37.
13. <http://www.persistencemarketresearch.com/market-research/paints-coatings-market.asp>, acessado em 12\01\2017
14. <http://www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/anti-corrosion-coating-market-155215822.html>
15. <http://www.abrafati.com.br/indicadores-do-mercado/numeros-do-setor/> acessado em 12-10-16
16. Wicks Jr, Zeno W. et al. *Organic coatings: science and technology*. John Wiley & Sons, 2007
17. Fazenda, J. M. R.; *Tintas: ciência e tecnologia* 4. ed.; Blucher; São Paulo; 2009. 1124p.
18. Donadio P. A.; *Manual básico sobre tintas, em colaboração com a associação brasileira dos fabricantes de tintas*; ABRAFATI, 2011

19. Sandler S.; *Polym. Synth.* ; Elsevier, 2012; 582 p.
20. Sharmin E.; Zafar F. *Polyurethane: An Introduction*; InTech, 2012
21. Vilar, W.; *Química e Tecnologia dos Poliuretanos*; Vilar Consultoria; 3a ed.; Rio de Janeiro, 2002
22. 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: Dezembro de 2016.
23. Tea, S.; *Polymeric Nanoparticles for the Modification of Polyurethane Coatings*. 2011. 161f. Tese (Doutorado em Química), Instituto de Biologia, Química e Ciências da Terra, Universidade de Bayreuth, Bayeruth. Alemanha. 2011.
24. Monteavaro, L.L.; *Poliuretanas a partir de Polióis de Óleo de Soja*. 2005. 93f. Tese (Doutorado em Ciências dos Materiais) Instituto de Física, UFRGS, Porto Alegre. 2005.
25. http://dowac.custhelp.com/app/answers/detail/a_id/5652/~/~dow-polyurethanes---basic-foam-chemistry-introduction; Acessado em: Dezembro de 2016.
26. Ionescu, M.; *Chemistry and Technology of Polyols for Polyurethanes*; Rapra Technology Limited: Shawbury, 2005, p 264.
27. Petrović, Z. S. *Polym. Rev.* **2008**; 48(1) 109-155.
28. Y. Li et al., *Bio-based Polyols and Polyurethanes*, Springer International Publishing, 2015. 15-43.
29. Noreen, A.; Zia, K. M., Zuber, M.; Tabasum, S.; Zahoor, A. F.; *Prog. Org. Coat.* **2016**, 91 25–32
30. Zlatanić, A., Lava, C., Zhang, W., & Petrović, Z. S. ; *J. Polym. Sci. Part B*, **2004**, 42(5), 809-819.
31. Veronese, V. B. et al.; *J. Appl. Polym. Sci.* **2011**, 120, 530-537.
32. Tu, Yuan-Chan et al.; *J. Appl. Polym. Sci.* **2007**, 105 (2), 453-459.
33. Weiss, K. D. *Prog. Polym. Sci.* **1997**, 22(2), 203-245.
34. Khanna, A. S. *High-performance organic coatings*. Elsevier, 2008.

35. Boyle, M. A., Martin, C. J., Neuner, J. D.; *Epoxy Resins Book ASM Handbook*, Volume 21, Composites, ASM International, 2001
36. B. L. Burton.; *Acceleration of Amine-Cured Epoxy Resin Systems*; Huntsman Corp. 2013
37. Wang, R.; Schuman, T. *Towards green: A review of recent developments in bio-renewable epoxy resins from vegetable oils. Green Materials from Plant Oils*, Edition: 2015, Cap: 9, Liu, Z., Kraus, G. (Edts.);, RSC Books, 2014, 29, p. 202,.
38. Jin, F.L.; Park, S.J. *Mater. Sci. Eng.: A*, **2008**, 478 (1), p. 402-405.
39. Saba, N. et al. *J. Reinf. Plast. Compos.* **2015**, 35(6), 447-470.
40. Omonov, T. S.; Curtis, J. M. *J. Appl. Polym. Sci* **2014**, 131(8).
41. Zhang, H. et al. *J. Appl. Polym. Sci*, v. 134, n. 17, **2017**.
42. Gentil, V. *Corrosão. 3 ed.*: LTC, Rio de Janeiro 1996. 345p.
43. Geenfield, D.; Scantlebury, D. *JCSE*. **2000**, 3, p.5.
44. Sørensen, P.A. et al. *J. Coating. Tech. Res.* **2009**, 6(2), p. 135-176.
45. Lee, Y. et al. *J. Electrochem. Soc.* **2016**, 163(3) p. C54-C61.
46. Anand, A. et al. **RSC Adv.** **2016**, 6(12) p.9843-9850.
47. Ding, J. et al. *Int. J. Electrochem. Sci.* **2016**, 11(8) p.7066-7075,.
48. Mohamed, H. A., & Badran, B. M.. *J. Appl. Polym. Sci.* **2010**, 115(1), 174-182.
49. Gonzalez, Y.; Lafont, M. C.; Pebere, N. & Moran, F.; *J. Appl. Electrochem* 1996, 26(12), 1259-1265.
50. El-Sawy, S. M.; Abu-Ayana, Y. M., & Abdel-Mohdy, F. A.; *JASR* 2008, 4(5), 534-544.
51. Mohamed, H. A.; Badran, B. M., & Aglan, H. A. *J. Appl. Polym. Sci* 2001, 80(2), 286-296.
52. Truc, T. A.; Pébère, N., Hang, T. T. X., Hervaud, Y., & Boutevin, B.; *Prog. Org. Coat.* 2004, 49(2), 130-136.
53. Dhakshinamoorthy, A.; Alvaro, M., & Garcia, H.. *J. Catal.* 2009 , 267(1), 1-4.
54. Biswas, A.; Adhvaryu, A.; Gordon, S. H.; Erhan, S. Z., & Willett, J. L. *J. Agric. Food Chem.* 2005 ; 53(24), 9485-9490.
55. Guo, Y., Hardesty; J. H.; Mannari, V. M., & Massingill, J. L.; *J. Am. Oil Chem. Soc.* 2007, 84(10), 929-935.

56. Téllez, G. L., Santiago, E. V.; Lopez, S. H., & Bilyeu, B.; *Des. Monomers Polym.* 2008, 11(5), 435-445.
57. Pavia, D. L.; Lampman, G. M.; Kriz, G. S.; Vyvyan, J. R.. *Introduction to spectroscopy*, 4^a ed.; Cengage Learning, 2010.
58. Dahlke, B., Hellbardt, S., Paetow, M., Zech, W. H.; *JAOCS* 1995, 72(3), 349-353.
59. Heinen, M., Gerbase, A. E., Petzhold, C. L. *Polym. Degrad. Stab.* 2014, 108, 76-86.
60. Santos, J. C. O.; Santos, I. M. G.; Souza, A. G.; *J. Food Eng.* 2005, 67(4), p. 401-405,.
61. https://www.mspc.eng.br/fldetc/fluid_0910.shtml#fluid_n_newt; Acessado em Janeiro de 2017.
62. Boquillon, N., Fringant, C.; *Polymer* 2000, 41(24), 8603-8613.
63. Petrovic, Z.S., W. Zhang, A. Zlatanovic, C.C. Lava, and M. Ilavsky; *J. Polym. Environ.* 2002, 10, 5–12
64. Wang, C. S.; Yang, L. T.; Ni, B. L., & Shi, G.; *J. Appl. Polym. Sci.* 2009, 114(1), 125-131.
65. Ziemniak, M. K.; Hajduk, B.; Jarka, P.; Wieszka, J.; Kustos, R.; Kapis, A., & Gonsior, M.; *AMSE* 2014, 68(1), 10-19.
66. Rodzeń, M. S.; Špírková, M.; Matějček, P., & Štěpánek, M. *Prog. Org. Coat.* 2017, 106, 119-127.
67. Socrates, G.; *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts*, Wiley, New York, 2004
68. Silverstein, R. M.; Webster, F. X; Kiemle, D. J., & Bryce, D. L. *Spectrometric identification of organic compounds*. John wiley & sons. 2014.
69. Stemmelen, M.; Lapinte, V.; Habas, J. P., & Robin, J. J.; *Eur. Polym. J.* 2015, 68, 536-545.
70. Mohamed, A. M.; Abdullah, A. M., & Younan, N. A.; *Arab. J. Chem.* 2015, 8(6), 749-765.
71. Krasowska, M.; Zawala, J., & Malysa, K. *Adv. Colloid Interface Sci.* 2009, 147, 155-169.
72. Cassu, S. N. and Felisberti, M. I.; *Quím. Nova* [online]. 2005, 2, pp.255-263.

73. Wunderlich, B.; Thermal Characterization of Polymer Materials; Turi, E. A.(
edt.); 2nd.ed., Academic Press Inc.: New York, 1997, vol. 1, p. 305.
74. Menard, K. P.; Dynamic mechanical analysis: a practical introduction. CRC
press, 2008.
75. Datta, J., & Głowińska, E. *Ind Crops Prod.* 2014, 61, 84-91.
76. Crawford, D. M., & Escarsega, J. A. *Thermochim. Acta.* 2000, 357, 161-168.
77. Gerbase, A. E.; Petzhold, C. L., & Costa, A. P. O. *JAOCS* 2002, 79(8), 797-
802.
78. Altuna, F. I.; Espósito, L. H.; Ruseckaite, R. A., & Stefani, P. M. *J.Appl.*
Polym. Sci. 2011, 120(2), 789-798.
79. Shabeer, A., Garg, A., Sundararaman, S., Chandrashekhara, K., Flanigan, V.,
& Kapila, S.; *J.Appl. Polym. Sci.* 2005, 98(4), 1772-1780.
80. Landel, R. F., & Nielsen, L. E. *Mechanical properties of polymers and
composites.* CRC Press, 1993 .
81. Heinrich, G., Straube, E., & Helmis, G. Rubber elasticity of polymer
networks: theories. In *Polymer Physics* Springer Berlin, Heidelberg, 1988 pp.
33-87.
82. Zhou, X.; Yang, H.; Wang, F.; *Electrochim. Acta.* 2011, 56, 4268-4275
83. Scully, J.R.;Hensley, S. T, *Corrosion*93, National Association of Corrosion
Engineers, New Orleans, LA, USA, 1993, p. 39
84. Melo, R. S.; Maia F.T.M.; *Revista de Engenharias da Faculdade*
Salesiana 2016, 02, 2-9.
85. Amirudin, A., & Thieny, D.; *Prog. Org. Coat.* 1995, 26(1), 1-28.
86. Walter, G. W.; *J. electroanal. chem. interfacial electrochem.* 1981, 118, 259-
273.
87. Rowlands, J. C., & Chuter, D. J.; *Corros. Sci.* 1983, 23(4), 331-340.
88. Brasher, D. M., & Kingsbury, A. H.; *J. Chem. Technol. Biotechnol.*
1954, 4(2), 62-72.
89. Thomas, K. A.; Nair, S.; Rajeswari, R.; Natarajan, V.; Mukundan, T., & John,
R.; *Prog. Org. Coat.* 2015, 89, 267-270.
90. Park, J. H.; Lee, G. D.; Ooshige, H.; Nishikata, A.; & Tsuru, T.; *Corr. Sci.*
2003, 45(8), 1881-1894.

91. Philippe, L. V. S., Lyon, S. B., Sammon, C., & Yarwood, J.; *Corr. Sci.* 2008, 50(3), 887-896.
92. Lee, C. C., & Mansfeld, F. *Corr. Sci.* 1998, 41(3), 439-461.
93. O'donoghue, M.; Garrett, R.; Datta, V.; Roberts, P., & Aben, T.; *Mater.Perf.* 2003, 42(9), 36-41.
94. Saker, S.; Aliouane, N.; Hammache, H.; Chafaa, S. ; Bouet, G.; *Ionics* 2015, 21, 2079-2090
95. Zhou X., Yang H., Wang F. *Electrochim. Acta* 2011, 56, 4268-4275.
96. Arslanov, V. V., W. Funke. *Prog. Org. Coat.* 1988, 15(4), 355-363.