



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

Modificação e caracterização da poli(éter sulfona) Udel[®] e sua aplicação como revestimento anticorrosivo

Lucas Binder

Florianópolis
Março/2022

Lucas Binder

Modificação e caracterização da poli(éter sulfona) Udel® e sua aplicação como revestimento anticorrosivo

Relatório apresentado ao Departamento de Química
da Universidade Federal de Santa Catarina,
como requisito parcial da disciplina de
Estágio II (QMC 5512)

Thiago Ferreira da Conceição

Florianópolis
Março/2022

Agradecimentos

Agradeço primeiramente a minha família, em especial meus pais por todo o apoio incondicional e por incentivar todas as minhas decisões.

À minha irmã e cunhado pela colaboração e apoio desde a minha preparação para o vestibular até minha formação.

À minha namorada Virgínia por todo o companheirismo e suporte em todos esses anos até aqui.

Ao professor Thiago Ferreira da Conceição pela orientação e ensinamentos durante grande parte da minha graduação.

Ao professor Almir Spinelli e membros do grupo GEPEEA pela colaboração durante a elaboração desse trabalho.

Aos colegas do POLIMAT por toda a cooperação e boa convivência, em especial ao Guilherme P. Abatti por iniciar essa pesquisa e por toda a ajuda mesmo fora do laboratório.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	10
2. REVISÃO DA LITERATURA	11
2.1 Polímeros de alto desempenho	11
2.2 Modificação pós-polimerização	13
2.3 Ligas metálicas de relevância industrial	14
2.4 Aplicação dos polímeros de alto desempenho como revestimento anticorrosivo	16
2.5 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS)	16
3. OBJETIVOS	18
3.1 Objetivo Geral.....	18
3.2 Objetivos específicos	18
4. MATERIAIS E MÉTODOS	18
4.1. Materiais	18
4.2. Acilação da poli(éter sulfona) Udel®	19
4.3. Caracterização.....	20
4.3.1 Ressonância magnética nuclear de hidrogênio.....	20
4.3.2 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) ...	20
4.4. Calorimetria diferencial exploratória (DSC)	21
4.5. Revestimento das ligas metálicas	21
4.6. Análise de impedância eletroquímica.....	21
4.7. Teste de imersão	22
4.8 Segurança no laboratório	22
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	23
5.1 Modificação da poli(éter sulfona) Udel®	23
5.2 Caracterização.....	25
5.2.1 Ressonância magnética nuclear	25
5.2.2 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	29

5.3 Calorimetria diferencial exploratória (DSC)	30
5.4 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS)	31
5.4.1 EIS utilizando a liga AZ31	31
5.4.2 EIS utilizando a liga de aço carbono 1020	33
5.5. Teste de imersão	35
6. CONCLUSÃO	38
7. REFERÊNCIAS	39

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Pirâmide de classificação dos polímeros com base no seu desempenho .	11
Figura 2 - Estrutura química da poli(éter sulfona) Udel® (PSU)	12
Figura 3 - Representação esquemática da reação de acilação de Friedel-Crafts	14
Figura 4 - Diagrama de Bode teórico exemplificando um comportamento capacitivo em altas frequências e um comportamento resistivo em baixas frequências.....	17
Figura 5 - Circuito elétrico para um sistema composto de um metal revestido exposto à um eletrólito. Onde R1 representa a resistência do eletrólito; R2 a resistência imposta pelo revestimento e C1 a capacitância do revestimento	18
Figura 6 - Esquema ilustrativo das etapas do processo de síntese do derivado acilado da PSU.....	20
Figura 7 - Esquema de célula eletrolítica utilizada na análise de impedância, mostrando o eletrodo de referência (ER), o contra eletrodo (CE) e o eletrodo de trabalho (ET) em solução de NaCl 3,5%.....	22
Figura 8 - Representação esquemática da formação do íon acílio através da reação do cloreto de acila com o cloreto de alumínio	23
Figura 9 - Representação esquemática do ataque do anel aromático ao íon acílio na reação de acilação de Friedel-Crafts.....	23
Figura 10 - Representação da estrutura química da PSU com o grupo lateral 1-octanona referente à modificação utilizando cloreto de octanoíla na reação de acilação.....	24
Figura 11 - Diferenças visuais entre a) PSU, b) PSU-O com baixo grau de modificação e c) PSU-O com alto grau de modificação	25
Figura 12 - Espectro RMN de ¹ H da PSU mostrando a área dos hidrogênios aromáticos e o pico marcado como “1” representando o grupo isopropilideno.....	26
Figura 13 - Espectro RMN de ¹ H da área aromática da PSU mostrando quatro hidrogênios magneticamente diferentes	27
Figura 14 - Espectro de RMN de ¹ H da PSU-O com ampliação dos locais referentes à modificação.....	28
Figura 15 - Espectro de FTIR da PSU e da PSU-O com a área da cetona aromática (referente à modificação) demarcada em verde	30

Figura 16 - Curvas de DSC da PSU e PSU-O focado na área de aparecimento da Tg, indicada pela inflexão na curva	31
Figura 17 - Diagrama de bode da liga de Mg AZ31 sem revestimento (AZ31) e da liga revestida com PSU em diferentes tempos de exposição	32
Figura 18 - Diagrama de bode da liga de Mg AZ31 sem revestimento (AZ31) e da liga revestida com PSU-O em diferentes tempos de exposição	33
Figura 19 - Diagrama de bode da liga de aço 1020 sem revestimento (Aço 1020) e da liga revestida com PSU em diferentes tempos de exposição	34
Figura 20 - Diagrama de bode da liga de aço 1020 sem revestimento (Aço 1020) e da liga revestida com PSU-O em diferentes tempos de exposição	35
Figura 21 - Ligas de Mg AZ31 revestidas com a) PSU e b) PSU-O após 3 dias de imersão, marcado em vermelho a área da liga que foi imersa à solução	36
Figura 22 - Ligas de aço 1020 revestidas com a) PSU e b) PSU-O após 3 dias de imersão, marcado em vermelho a área da liga que foi imersa à solução	36
Figura 23 - Ligas de Mg AZ31 revestidas com a) PSU e b) PSU-O e ligas de aço 1020 revestidas com c) PSU e d) PSU-O após 7 dias de imersão	37
Figura 24 - Áreas corroídas das ligas de aço 1020 revestidas com a) PSU e b) PSU-O, obtidas por microscopia óptica	37

LISTA DE ABREVIATURAS

ASTM	Sociedade Americana de Testes e Materiais, do inglês American Society for Testing and Materials.
AZ31	Liga de magnésio com aproximadamente 3,0% de Al e 1,0% de Zn.
DSC	Calorimetria diferencial exploratória, do inglês <i>differential scanning calorimetry</i> .
EIS	Espectroscopia de impedância eletroquímica, do inglês <i>electrochemical impedance spectroscopy</i> .
FTIR	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier, do inglês <i>Fourier transform infrared spectroscopy</i> .
PES	Poli(éter sulfona).
PSU	Poli(éter sulfona) Udel®.
PSU-O	Poli(éter sulfona) Udel® modificada com cloreto de octanoíla.
RMN de ¹ H	Ressonância magnética nuclear de hidrogênio.
T _g	Temperatura de transição vítrea, do inglês <i>glass transition</i> .

RESUMO

Os polímeros de alto desempenho, como a poli(éter sulfona) Udel® (PSU), apresentam uma alta resistência térmica e mecânica. Modificações na estrutura dos polímeros podem resultar em diferentes propriedades físico-químicas. Esses polímeros podem ser utilizados de forma satisfatória como revestimento anticorrosivo em ligas metálicas, visto a suscetibilidade dos metais à corrosão. Neste trabalho, a PSU foi modificada através da reação de acilação de Friedel-Crafts, inserindo o grupo 1-octanona nos anéis aromáticos da PSU. A caracterização do polímero modificado foi realizada utilizando ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN de ^1H) e espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier. A partir dos espectros de RMN de ^1H foi possível calcular o grau de modificação alcançado. Foi possível observar diferença nas propriedades mecânicas do polímero após a modificação, tornando o polímero mais quebradiço. Também se verificou que a acilação da PSU causou uma diminuição na temperatura de transição vítrea. A PSU e a PSU modificada (PSU-O) foram testadas como revestimento anticorrosivo para a liga de Mg AZ31 e para a liga de aço 1020. Com base nos dados obtidos por espectroscopia de impedância eletroquímica e teste de imersão, foi constatado que as ligas metálicas revestidas com a PSU-O tiveram um pior desempenho na proteção anticorrosiva em comparação com a PSU, provocado pelo aumento do volume livre entre as cadeias e fragilidade do filme acilado. Os revestimentos nas ligas de aço apresentaram problemas relacionados à falta de aderência ao metal. A liga de Mg AZ31 revestida com a PSU apresentou bons resultados, resistindo à corrosão quando exposta por uma solução corrosiva durante um tempo máximo de 7 dias.

Palavras-chave: poli(éter sulfona), acilação de Friedel-Crafts, revestimento anticorrosivo, magnésio, aço.

1. INTRODUÇÃO

A poli(éter sulfona) Udel® (PSU) é um polímero aromático de alto desempenho que apresenta ótimas propriedades, como uma alta estabilidade térmica e mecânica, encontrando aplicações em diversas áreas. Por ser um polímero aromático, a PSU pode sofrer modificações na sua estrutura a partir da reação de acilação de Friedel-Crafts que por mais que seja investigada de forma ampla na química orgânica, ainda é pouco explorada em polímeros. Esse tipo de modificação na estrutura polimérica pode conferir ao polímero novas propriedades e conseqüentemente novas aplicações, como por exemplo a aplicação como revestimento anticorrosivo em ligas metálicas.

As ligas metálicas como é o caso das ligas de aço e ligas de magnésio utilizadas nesse trabalho, são suscetíveis à corrosão, sendo necessário adotar medidas para proteger essas ligas metálicas, viabilizando a sua utilização. Uma das formas de proteger essas ligas é a partir do emprego de revestimentos poliméricos. Ao utilizar um polímero de alto desempenho como revestimento, é possível unir a proteção anticorrosiva com uma alta estabilidade térmica e mecânica, viabilizando ainda mais a utilização das ligas metálicas em ambientes hostis.

No grupo de pesquisa POLIMAT, no qual foi realizado esse trabalho, já vem sendo estudada a modificação de polímeros aromáticos a partir da acilação de Friedel-Crafts, apresentando bons resultados. Em pesquisas recentes, os derivados acilados foram testados como membranas de separação, no entanto até o momento esses derivados não tinham sido testados como revestimento anticorrosivo. Como uma das linhas de pesquisa no laboratório POLIMAT é o desenvolvimento de novos revestimentos para ligas metálicas, nesse trabalho foi possível unir as duas linhas de pesquisa, realizando a modificação da PSU e testando a aplicação desse derivado acilado como revestimento anticorrosivo.

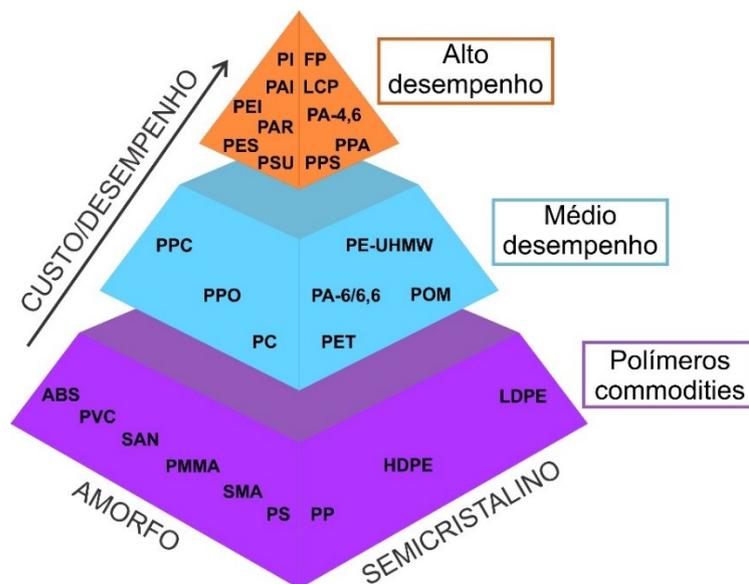
É importante salientar que essa pesquisa foi realizada durante a pandemia causada pela COVID-19. Dessa forma foram adotados diversos procedimentos para a proteção de todos no laboratório, como a utilização de máscaras, a higienização utilizando álcool em gel e o distanciamento entre os participantes do laboratório.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Polímeros de alto desempenho

Polímeros são macromoléculas compostas pela repetição de sua unidade monomérica, ligadas por ligações covalentes. Eles podem ser classificados de diversas maneiras, com base na sua estrutura química, sua utilidade e suas propriedades, sendo comumente classificados por termorrígidos, termoplásticos ou elastômeros^[1]. Contudo, também é possível classificá-los com base no seu custo e desempenho, podendo ser divididos em três categorias: polímeros *commodities*, polímeros de médio desempenho e alto desempenho (Figura 1). Dentre os polímeros *commodities* e de médio desempenho pode-se citar o polipropileno (PP), o poli(cloreto de vinila) (PVC), o poli(etileno tereftalato) (PET) e o poli(estireno) (PS), que são polímeros muito comuns no dia a dia, sendo utilizados principalmente em embalagens, produtos descartáveis e na construção civil. Na categoria de alto desempenho, encontram-se as poli(éter sulfonas) (PES/PSU), a poli(éter imida) (PEI), entre outros^[2].

Figura 1 - Pirâmide de classificação dos polímeros com base no seu desempenho



Fonte: Adaptado de Rezakazemi *et al.*, 2018^[2].

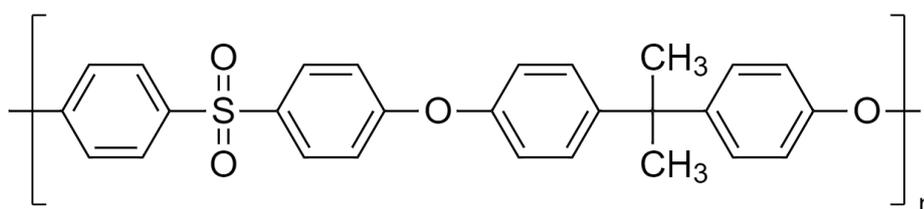
A definição de polímeros de alto desempenho se refere à estabilidade do polímero em um meio hostil, e suas propriedades superiores aos polímeros convencionais. De forma genérica, um polímero de alto desempenho deve manter suas propriedades ao ser submetido a longo prazo em temperaturas superiores à

177°C e sendo exposto a uma ou mais condições como: ação mecânica, elétrica ou química, radiação, passagem de ar, ou de fluídos. Ao aplicar essas condições mencionadas, podem ocorrer mudanças reversíveis e irreversíveis no polímero. As mudanças reversíveis não alteram as propriedades do polímero, como por exemplo exceder a temperatura de transição vítrea (T_g), sendo assim, essas mudanças não desclassificam o polímero como de alto desempenho. Já as mudanças irreversíveis como a degradação do polímero, irão alterar suas propriedades, nesses casos os polímeros não entrariam na classificação de alto desempenho^[3].

Vários fatores podem contribuir para a alta estabilidade térmica e mecânica dos polímeros de alto desempenho. Podendo ser citados fatores como alta massa molar, simetria molecular, reticulações, rigidez da estrutura polimérica, ressonância aromática, e como principal fator, a força das ligações químicas na cadeia polimérica. Dessa forma, a maioria dos polímeros de alto desempenho são heterocíclicos ou possuem anéis aromáticos em sua cadeia^[3].

Uma categoria de polímeros dentro da classe de polímeros de alto desempenho são as poli(éter sulfonas). As poli(éter sulfonas) são polímeros que contém grupos sulfonas ligados a anéis aromáticos e o grupo funcional éter como ponte entre esses anéis. São polímeros termoplásticos amorfos com alta resistência térmica. Podem ser encontrados algumas variações dessa categoria de polímeros, como a poli(éter sulfona) (PES), a poli(fenil sulfona) (PPSU), a poli(éter sulfona) Udel® (PSU) (Figura 2), entre outras^[4].

Figura 2 - Estrutura química da poli(éter sulfona) Udel® (PSU)



Fonte: Próprio autor.

A poli(éter sulfona) Udel® (PSU) diferencia-se da poli(éter sulfona) (PES) pela presença do monômero bisfenol-A, conferindo uma maior flexibilidade ao polímero. A PSU possui uma alta resistência térmica e boa resistência química, como resistência à hidrólise, oxidação, ácidos inorgânicos, soluções alcalinas e soluções iônicas. Esse polímero possui uma série de aplicações, como

componentes eletrônicos, instrumentos médicos, peças industriais, tubulações, entre outros^{[5][6]}.

2.2 Modificação pós-polimerização

Diversas abordagens são utilizadas para a obtenção de novos materiais poliméricos a partir de polímeros comerciais, como formação de blendas, compósitos, modificações de superfície e modificações pós-polimerização. A modificação pós-polimerização consiste na modificação das unidades de repetição de toda a matriz polimérica após a polimerização, e é utilizada desde muito tempo, quando Charles Goodyear descobriu a vulcanização da borracha, tornando-a mais resistente às mudanças de temperatura^[7].

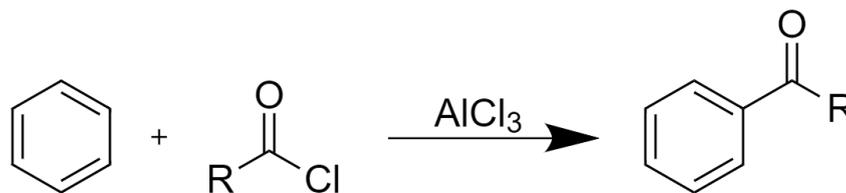
Esse tipo de modificação permite preparar polímeros com grupos funcionais que não seriam possíveis de ser preparados antes da polimerização. Além disso, torna-se possível que a partir de um único polímero sejam sintetizados uma série de novos materiais com diferentes grupos funcionais, conferindo diversas características diferentes^[8].

É possível que se realize diversos tipos de reações na modificação pós polimerização, podendo ser classificadas de forma geral como reações de adição, substituição, eliminação e isomerização^[9].

Em polímeros aromáticos as modificações pós polimerização mais comuns são a nitração e a sulfonação. A nitração é descrita por Simsek, *et al.*^[10] onde utilizou-se uma mistura de ácido nítrico (HNO_3) e ácido sulfúrico (H_2SO_4) para inserir um grupo nitro (NO_2) na poli(éter sulfona) (PES). A sulfonação como proposto por Khomein *et al.*^[11], faz a inserção de um grupo sulfona (SO_2) em anéis aromáticos, para isso, pode-se utilizar uma variedade de métodos com diferentes condições reacionais, dependendo do tipo de polímero e do grau de substituição desejado.

Outra modificação que pode ser utilizada para modificar polímeros aromáticos ocorre por uma reação de acilação de Friedel-Crafts. Na reação de acilação ocorre a formação de uma ligação C-C nos anéis aromáticos utilizando-se um haleto de acila na presença de cloreto de alumínio (AlCl_3) (Figura 3).

Figura 3 - Representação esquemática da reação de acilação de Friedel-Crafts



Fonte: Próprio autor.

Em trabalhos produzidos anteriormente pelo grupo, Decarli *et al.*^[12] realizou a modificação da poli(éter imida) (PEI) utilizando a reação de acilação de Friedel-Crafts. Nesse estudo, utilizou-se uma série de cloretos de acila, gerando vários derivados da PEI, e posteriormente realizou-se análises térmicas tendo como resultado uma diferença no ponto de transição vítrea (T_g) para cada modificação diferente. Ainda em trabalhos anteriores do grupo, Abatti *et al.*^[13] relatou a acilação da poli(éter sulfona) Udel[®] utilizando os cloretos de acetila, hexanoíla e decanoíla. Posteriormente realizou-se a determinação do grau de substituição dos polímeros acilados utilizando a técnica de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN de ^1H) e análises termogravimétricas para determinação do efeito dos grupos substituintes nas propriedades do polímero.

Em trabalhos recentes do grupo de pesquisa, Ferreira *et al.*^[14] realizou a acilação da poli(éter imida) e testou a aplicação dos derivados acilados como membrana de separação de gases (no prelo). No entanto, até o momento os derivados acilados ainda não foram testados como revestimento anticorrosivo para ligas metálicas.

2.3 Ligas metálicas de relevância industrial

As ligas metálicas são utilizadas de forma abundante em grande parte das indústrias. Essas ligas podem ser encontradas com diferentes composições, podendo ser divididas em ferrosas e não ferrosas^[15].

As ligas ferrosas têm como principal componente o ferro e são produzidas em quantidades maiores que outros metais devido sua versatilidade, facilidade na produção e a abundância do metal na crosta terrestre. Dentro das ligas ferrosas encontra-se ligas de ferro-carbono denominadas de aço. As propriedades dessas ligas variam com o teor de carbono e podem ser divididas em baixo (<0,25%p),

médio (0,25 a 0,60%p) e alto teor de carbono (0,60 a 1,4%), sendo que o produzido em maior escala é o aço com baixo teor. Como exemplo dessas ligas com baixo teor de carbono é possível citar as ligas de aço 1010, 1020, A36, A440, entre outras. Essas ligas são utilizadas em automóveis, materiais de construção, chapas, tubos, etc. [15].

As ligas não ferrosas podem ser constituídas de diversos materiais, podendo ser citadas ligas de cobre, alumínio, titânio, magnésio, etc. Sendo assim é possível obter diferentes propriedades dado as diferentes composições da liga metálica.

As ligas de magnésio podem ser compostas de diferentes metais. Para fazer a identificação dessas ligas é utilizado uma nomenclatura padronizada pela norma ASTM, onde cada elemento além do magnésio é marcado com uma letra seguido de um número correspondente à porcentagem do elemento na liga, como por exemplo a liga de magnésio AZ31, a qual apresenta 3% de alumínio e 1% de zinco em sua composição, sendo o restante constituído por magnésio (96%). O quadro 1 apresenta a abreviação utilizada para cada elemento segundo a norma ASTM [16].

Quadro 1 - Norma ASTM para a nomenclatura das ligas de magnésio

Abreviação	Elemento	Abreviação	Elemento
A	Alumínio	N	Níquel
B	Bismuto	P	Chumbo
C	Cobre	Q	Prata
D	Cádmio	R	Cromo
E	Terras raras	S	Silício
F	Ferro	T	Estanho
H	Tório	W	Ítrio
K	Zircônio	Y	Antimônio
L	Lítio	Z	Zinco
M	Manganês		

Fonte: Adaptado de Kainer, 2003^[16].

As ligas de magnésio se destacam por apresentarem uma baixa densidade ($\sim 1,7 \text{ g cm}^{-3}$), dessa forma materiais compostos por ligas de magnésio apresentam um baixo peso, sendo utilizado de forma crescente na indústria automotiva e aeroespacial. O baixo peso resulta em automóveis e aeronaves mais econômicos e

eficientes, além de diminuir a emissão de CO₂. Como vantagens das ligas de magnésio ainda pode-se citar a capacidade de amortecimento, a não toxicidade e sua facilidade de processamento. No entanto, essas ligas apresentam como desvantagens a suscetibilidade à corrosão e facilidade de deformação^[17].

2.4 Aplicação dos polímeros de alto desempenho como revestimento anticorrosivo

Os polímeros de alto desempenho apresentam uma alta resistência térmica e mecânica, dessa forma, possuem uma grande variedade de aplicações, como na indústria automobilística e aeroespacial, em componentes eletrônicos, em membranas de separação, entre outras aplicações^[3].

Uma área de interesse para aplicação de polímeros de alto desempenho é como revestimento anticorrosivo, por apresentarem boa estabilidade química. Em geral, metais são suscetíveis à corrosão, dessa forma utiliza-se revestimentos que proporcionem uma proteção anticorrosiva para esses metais. Um exemplo disso é a utilização da poli(éter imida) (PEI) como revestimento anticorrosivo para a liga de magnésio AZ31^[18]. A poli(éter sulfona) (PES) também possui boas propriedades anticorrosivas, apresentando uma baixa absorção de água e um alto ângulo de contato, podendo ser utilizada como revestimento anticorrosivo para ligas metálicas^[19].

A área de gás e petróleo é uma área onde já vem ocorrendo a substituição de componentes metálicos por componentes não metálicos, principalmente por polímeros de alto desempenho. Como citado por de Leon *et al.* ^[1], o poli(sulfeto de p-fenileno) (PPS), é utilizado na indústria de gás e petróleo como revestimento em oleodutos e gasodutos, resistindo ao ambiente hostil em que é exposto. Além disso, outros polímeros de alto desempenho como as poli(éter imidas) (PEI), poli(éter sulfonas) (PES) e poli(éter éter cetonas) (PEEK), possuem grande potencial de aplicação na indústria de gás e petróleo, visto que apresentam alta resistência à ambientes hostis como alta temperatura, pressão e ambientes corrosivos.

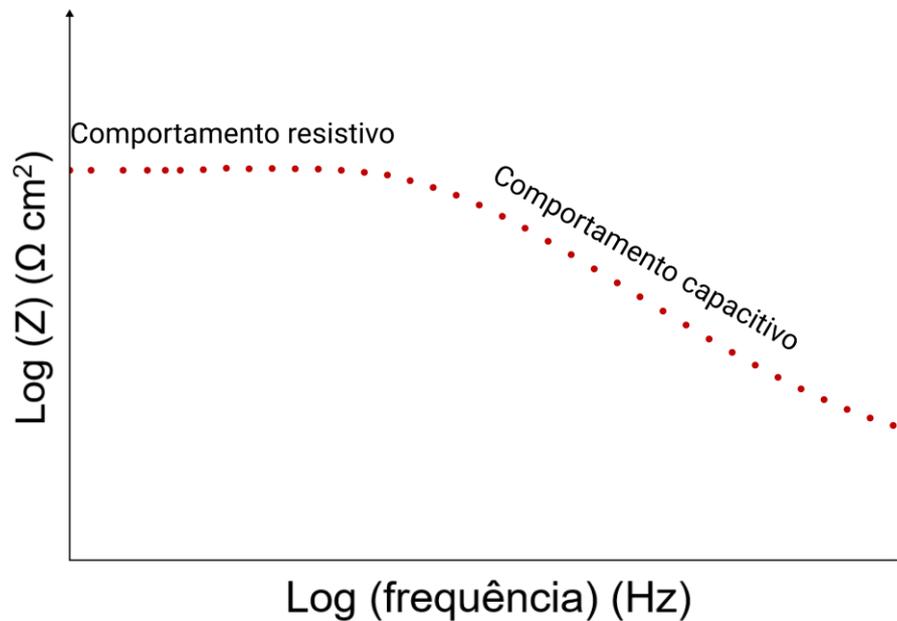
2.5 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS)

A espectroscopia de impedância eletroquímica é uma técnica largamente utilizada para analisar a eficiência de revestimentos frente à corrosão. Esta técnica

consiste na aplicação de uma perturbação de potencial senoidal de pequena amplitude em várias frequências [17]. A instrumentação utilizada na EIS é formada por um potenciostato e uma célula eletrolítica composta por uma solução condutora e três eletrodos: eletrodo de trabalho, eletrodo de referência e contra eletrodo.

Uma maneira de analisar os dados obtidos pela técnica é através do diagrama de Bode. Este diagrama mostra o logaritmo do módulo da impedância em função da frequência. A Figura 4 mostra um diagrama de Bode teórico, onde em altas frequências é possível observar um comportamento capacitivo e em baixas frequências um comportamento resistivo.

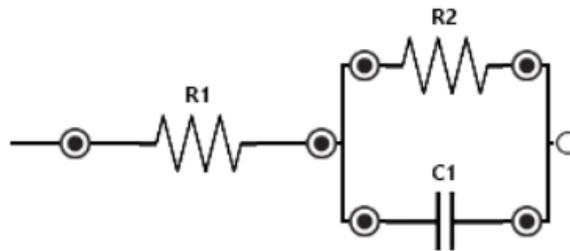
Figura 4 - Diagrama de Bode teórico exemplificando um comportamento capacitivo em altas frequências e um comportamento resistivo em baixas frequências



Fonte: Próprio autor.

A partir dos diagramas obtidos por EIS também é possível obter um circuito equivalente do sistema em análise. Para metais revestidos expostos à um eletrólito, o circuito pode ser descrito como na Figura 5, onde R1 representa a resistência da solução, R2 a resistência à transferência de carga imposta pelo revestimento e C1 a capacitância do revestimento^[20].

Figura 5 - Circuito elétrico para um sistema composto de um metal revestido exposto à um eletrólito. Onde R1 representa a resistência do eletrólito; R2 a resistência imposta pelo revestimento e C1 a capacitância do revestimento



Fonte: Próprio autor.

3. OBJETIVOS

3.1 Objetivo Geral

Modificar a estrutura da poli(éter sulfona) Udel® (PSU) e avaliar o potencial da PSU e da PSU modificada como revestimento anticorrosivo para ligas metálicas de relevância industrial.

3.2 Objetivos específicos

- Efetuar uma reação de acilação de Friedel-Crafts na poli(éter sulfona) Udel® utilizando cloreto de octanoíla.
- Caracterizar o polímero a partir da técnica de ressonância magnética nuclear de hidrogênio e por espectroscopia de infravermelho.
- Investigar alterações na T_g da PSU após a modificação utilizando calorimetria diferencial exploratória.
- Avaliar o potencial da PSU e da PSU modificada como revestimento anticorrosivo em ligas de aço carbono e em ligas de magnésio AZ31.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Materiais

A poli(éter sulfona) Udel® (PSU) foi obtida da Solvay em forma de *pellets*, os quais foram moídos e secos a 90 °C sob pressão reduzida em estufa a vácuo. O diclorometano utilizado na reação e na formação dos filmes foi da marca Neon com pureza de 99,9%. O cloreto de octanoíla e o cloreto de alumínio foram obtidos da Sigma Aldrich. As ligas de magnésio foram cedidas pelo instituto *Helmholtz Zentrum Hereon*, localizado na Alemanha. As ligas de aço carbono 1020 foram cedidas pelo

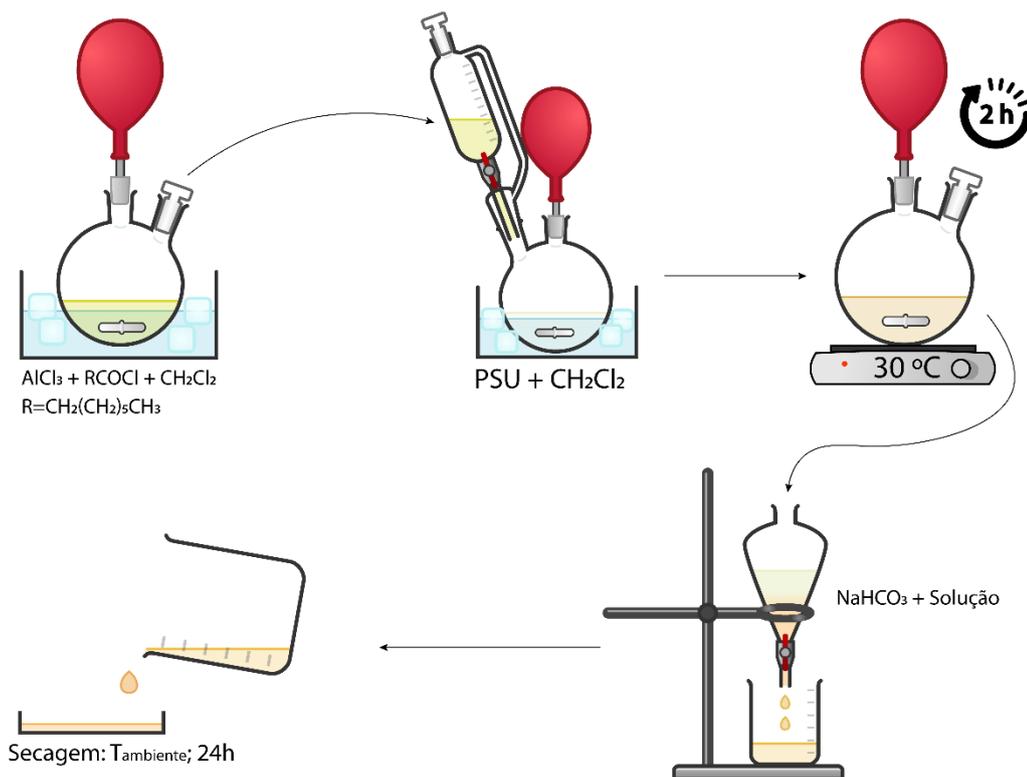
Grupo de Estudos de Processos Eletroquímicos e Eletroanalíticos (GEPEEA), localizado no departamento de química da UFSC, campus Florianópolis.

4.2. Acilação da poli(éter sulfona) Udel®

A poli(éter sulfona) Udel® (PSU) foi modificada através da reação de acilação de Friedel-Crafts. Na reação foi utilizada a metodologia proposta por Abatti *et al.*^[13]

Sob atmosfera de nitrogênio, em um balão de fundo redondo de duas bocas foram dissolvidos 2,0 g da PSU em 100 mL de diclorometano e manteve-se sob agitação magnética até total dissolução do polímero. Em outro balão de fundo redondo, adicionou-se 2,2 equivalentes de AlCl_3 (1,33 g) e do cloreto de octanoíla (1,70 mL) em relação à unidade de repetição da PSU em 40 mL de diclorometano em banho de gelo. Em seguida utilizando um funil de adição, adicionou-se lentamente a mistura contendo o cloreto de alumínio/cloreto de octanoíla no balão contendo a PSU solubilizada. Após a adição total, a solução foi aquecida à uma temperatura de 30 °C sob agitação por 2 h. Para interromper a reação adicionou-se água. Para purificar o polímero dos possíveis ácidos formados durante a reação, utilizou-se uma extração líquido-líquido com uma solução aquosa de bicarbonato de sódio 5% (m/v). Em seguida a solução foi transferida para uma placa de petri e deixado o solvente evaporar em temperatura ambiente para obter um filme do polímero. Após constatar um forte odor de ácido no filme polimérico, o polímero foi purificado utilizando etanol, para isso o filme foi cortado em pequenas partes e macerado em etanol. A Figura 6 abaixo exibe de forma esquemática a reação.

Figura 6 - Esquema ilustrativo das etapas do processo de síntese do derivado acilado da PSU



Fonte: Próprio autor.

4.3. Caracterização

4.3.1 Ressonância magnética nuclear de hidrogênio.

A caracterização do polímero foi feita utilizando ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN de ¹H) utilizando um espectrômetro da marca Bruker, modelo AVANCE DRX 400 de 400 MHz, disponibilizado pela central de análises do departamento de química da UFSC, campus Florianópolis. Os espectros foram obtidos utilizando clorofórmio deuterado (CDCl₃) como solvente e foram analisados utilizando o *software* MestReNova versão 14.1.2-25024.

4.3.2 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Para obter os espectros de infravermelho foi utilizado o espectrofotômetro SHIMADZU IRPrestige-21. As amostras foram preparadas em forma de filmes finos, a análise foi feita por transmissão em uma faixa de 400 a 4000 cm⁻¹ com resolução de 4 cm⁻¹ e 40 scans.

4.4. Calorimetria diferencial exploratória (DSC)

As análises de DSC foram obtidas pelo equipamento TA Instruments Q20, disponibilizado pelo laboratório de análises térmicas do departamento de química da UFSC, campus Florianópolis. Foram realizadas duas corridas; para a primeira foi utilizado uma taxa de aquecimento de $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ de 24 a $250\text{ }^{\circ}\text{C}$. Na segunda corrida foi utilizado uma taxa de aquecimento de $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ de 24 a $250\text{ }^{\circ}\text{C}$. As análises foram feitas em atmosfera de nitrogênio com um fluxo de 50 mL min^{-1} .

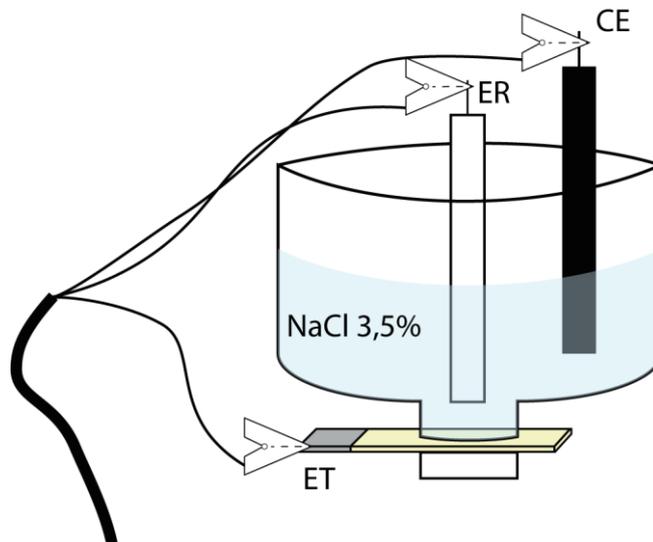
4.5. Revestimento das ligas metálicas

As ligas metálicas foram lixadas utilizando uma politriz circular inicialmente com uma lixa d'água com granulometria 600 e finalizado com uma lixa d'água 1200. Então as ligas foram limpas e secas em estufa a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$. O revestimento foi realizado por *dip-coating*, imergindo as ligas em uma solução do polímero em diclorometano com concentração de 10% (m/v). O revestimento foi seco em temperatura ambiente e as ligas foram condicionadas em um dessecador.

4.6. Análise de impedância eletroquímica

Os espectros de impedância eletroquímica foram realizados utilizando o potenciostato PalmSens 4 cedido pelo Grupo de Estudos de Processos Eletroquímicos e Eletroanalíticos (GEPEEA), localizado no departamento de química da UFSC, campus Florianópolis. Na análise foi aplicado um potencial senoidal de corrente alternada de 10 mV em relação ao potencial de circuito aberto, com a frequência variando de 10000 a 0,01 Hz em uma célula eletrolítica. Como eletrodo de referência (ER) utilizou-se o eletrodo de Ag/AgCl, como contra eletrodo (CE) utilizou-se um bastão de grafite e como eletrodo de trabalho (ET) utilizou-se a liga metálica. Como solução eletrolítica utilizou-se uma solução aquosa de NaCl 3,5% (m/v). A Figura 7 mostra de forma esquemática a célula eletrolítica utilizada.

Figura 7 - Esquema de célula eletrolítica utilizada na análise de impedância, mostrando o eletrodo de referência (ER), o contra eletrodo (CE) e o eletrodo de trabalho (ET) em solução de NaCl 3,5%



Fonte: Próprio autor.

4.7. Teste de imersão

No teste de imersão as bordas das ligas metálicas revestidas que ficaram expostas à solução foram isoladas utilizando resina epóxi, restando uma área revestida exposta no centro da liga. Após a secagem da resina as ligas foram imersas em uma solução de NaCl 3,5% durante 7 dias. As imagens microscópicas foram obtidas utilizando um microscópio óptico da marca Motic, modelo SMZ-168.

4.8 Segurança no laboratório

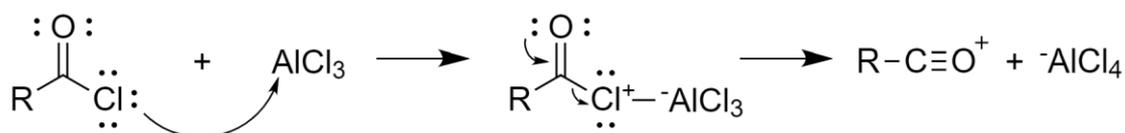
Durante todos os experimentos, foi utilizado jaleco e foi seguido todas as normas de segurança impostas pela pandemia causada pela COVID-19, como a utilização de máscara, álcool em gel e distanciamento entre os demais membros do laboratório. A reação foi conduzida por completo dentro da capela com exaustor ligado, em virtude da volatilidade do diclorometano, assim como a evaporação do solvente durante a formação do filme polimérico. Durante a reação também se utilizou luvas nitrílicas devido à natureza corrosiva do cloreto de alumínio e do cloreto de octanoíla ao entrar em contato com a pele. Os ácidos carboxílicos formados ao final da reação foram neutralizados utilizando uma solução básica e descartados em um recipiente para a posterior coleta de resíduos.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Modificação da poli(éter sulfona) Udel®

A modificação da poli(éter sulfona) Udel® ocorreu por meio da reação de acilação de Friedel-Crafts. Inicialmente o cloreto de alumínio reage com o cloreto de acila, formando o íon acílio (Figura 8).

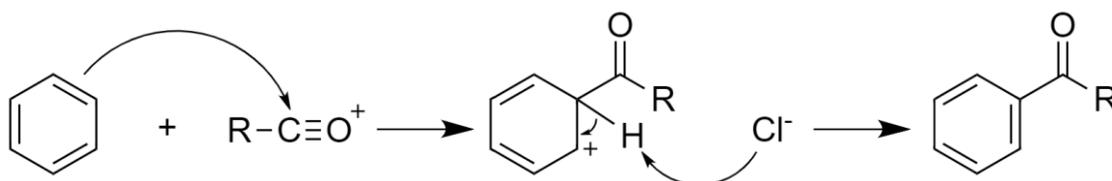
Figura 8 - Representação esquemática da formação do íon acílio através da reação do cloreto de acila com o cloreto de alumínio



Fonte: Próprio autor.

Após a formação do íon acílio, o par de elétrons π do anel aromático presente no polímero atua como um nucleófilo, atacando o carbono do íon acílio e rompendo a aromaticidade do anel, a qual é restaurada ao perder um próton para o cloreto (Figura 9).

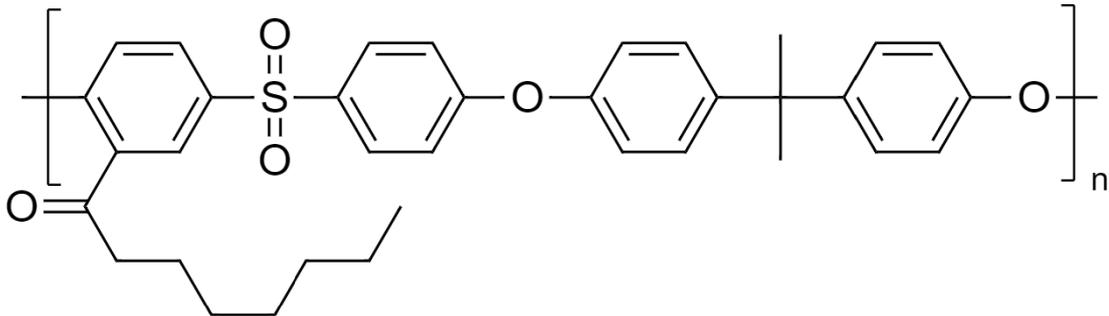
Figura 9 - Representação esquemática do ataque do anel aromático ao íon acílio na reação de acilação de Friedel-Crafts



Fonte: Próprio autor.

Na reação de acilação da PSU utilizou-se o cloreto de octanoíla, inserindo o grupo 1-octanona nos anéis aromáticos do polímero como exemplificado na Figura 10, dessa forma, a PSU acilada será denominada PSU-O neste trabalho.

Figura 10 - Representação da estrutura química da PSU com o grupo lateral 1-octanona referente à modificação utilizando cloreto de octanoíla na reação de acilação



Fonte: Próprio autor.

Trabalhos anteriores do grupo relatam que os filmes da poli(éter sulfona) Udel[®] acilada tornam-se quebradiços após um determinado grau de modificação, sendo necessário a formação de blendas com a PSU não modificada para obter filmes poliméricos maleáveis^[13]. No entanto, neste trabalho buscou-se obter a PSU com um baixo grau de modificação de modo que o filme polimérico não se torne quebradiço e que não seja necessário utilizar blendas.

Na Figura 11 é possível notar as diferenças entre o filme formado com a PSU, com a PSU-O com baixo grau de modificação e com a PSU-O com alto grau de modificação. Enquanto a PSU apresenta um filme transparente e translúcido, a PSU-O com baixo grau de modificação apresenta uma coloração amarelada, já com a PSU-O com alto grau de modificação não ocorre a formação do filme e adquire uma coloração amarelada mais intensa.

Na cadeia da PSU encontram-se anéis aromáticos e o grupo sulfona que atribuem uma rigidez ao polímero, já a flexibilidade na cadeia é oferecida pelo grupo éter e pelo grupo isopropilideno. O aumento na rigidez do polímero após a modificação ocorre devido ao grupo lateral dificultar a mobilidade desses grupos que oferecem a flexibilidade ao polímero.

Figura 11 - Diferenças visuais entre a) PSU, b) PSU-O com baixo grau de modificação e c) PSU-O com alto grau de modificação



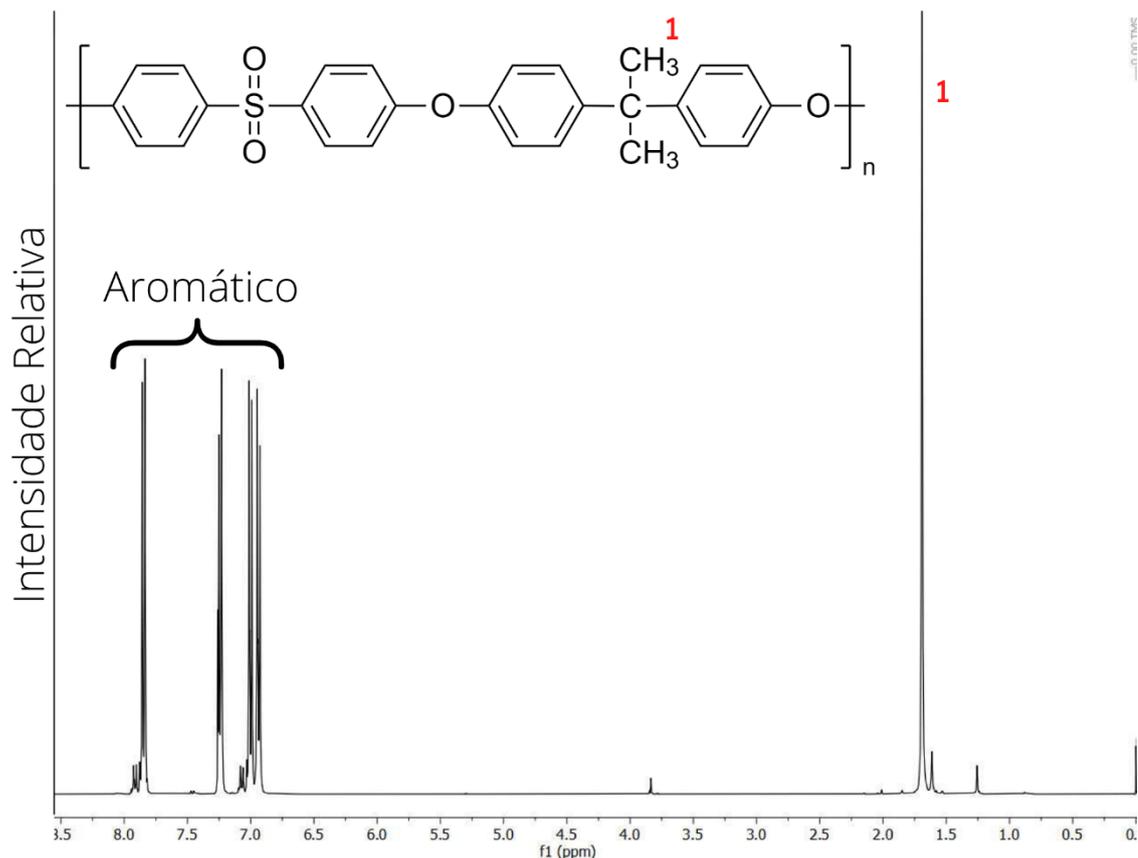
Fonte: Próprio autor.

5.2 Caracterização

5.2.1 Ressonância magnética nuclear

Para avaliar a modificação realizada e poder mensurar o grau de modificação, foi realizado a análise de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN de ^1H). A Figura 12 mostra o espectro de RMN de ^1H obtido da PSU. O simpleto em 1,69 ppm representa os seis hidrogênios do grupo isopropilideno, já os sinais acima de 6,90 ppm são referentes aos hidrogênios dos anéis aromáticos.

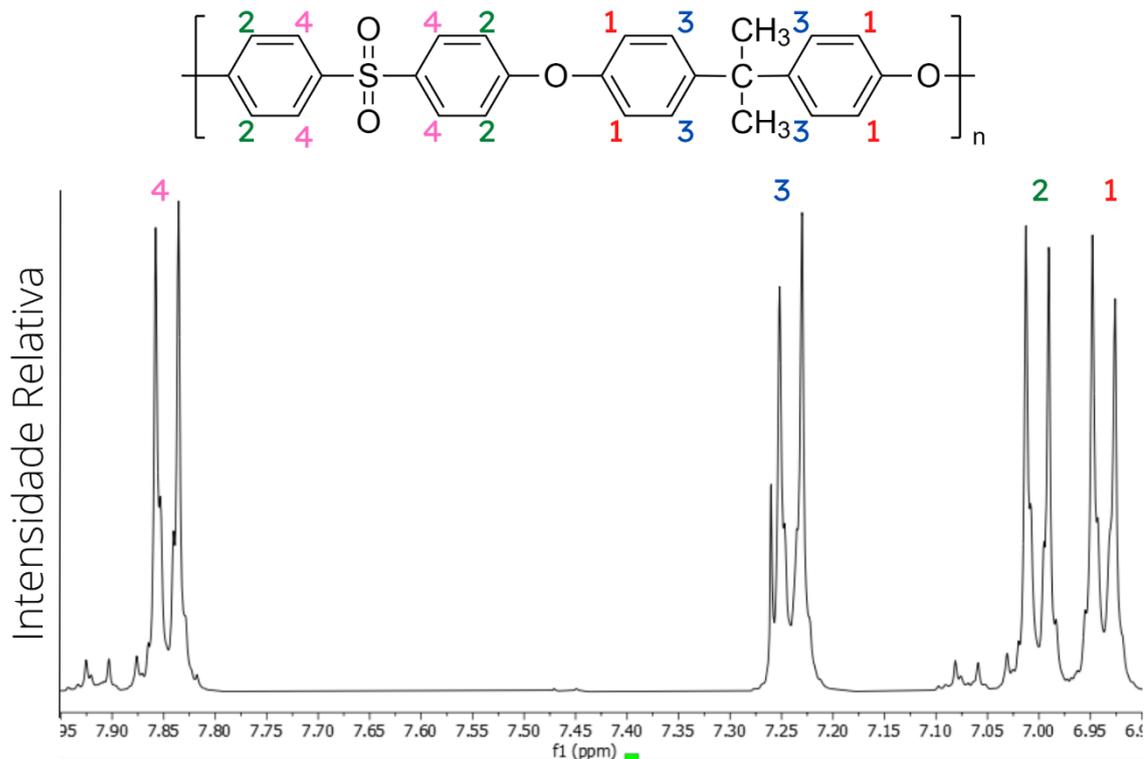
Figura 12 - Espectro RMN de ^1H da PSU mostrando a área dos hidrogênios aromáticos e o pico marcado como "1" representando o grupo isopropilideno



Fonte: Próprio autor.

A Figura 13 mostra detalhadamente os sinais na região aromática do espectro, observa-se quatro dupletos referentes à quatro hidrogênios magneticamente diferentes. O duplete marcado como "1" aparece em $\approx 6,93$ ppm estando relacionado aos hidrogênios em posição *orto* em relação ao grupo éter devido a blindagem que o grupo causa, aparecendo em um deslocamento químico menor em relação aos outros sinais. Em $\approx 7,00$ ppm aparece o duplete marcado como "2" referente aos hidrogênios na posição *meta* com o grupo sulfona, visto que este grupo provoca a desblindagem dos hidrogênios, aumentando o deslocamento químico. Em $\approx 7,24$ ppm aparece o duplete referente aos hidrogênios em posição *orto* ao grupo isopropilideno, por fim em $\approx 7,84$ ppm encontra-se o duplete referente aos hidrogênios em posição *orto* em relação ao grupo sulfona, sendo esses os mais desblindados pelo grupo funcional.

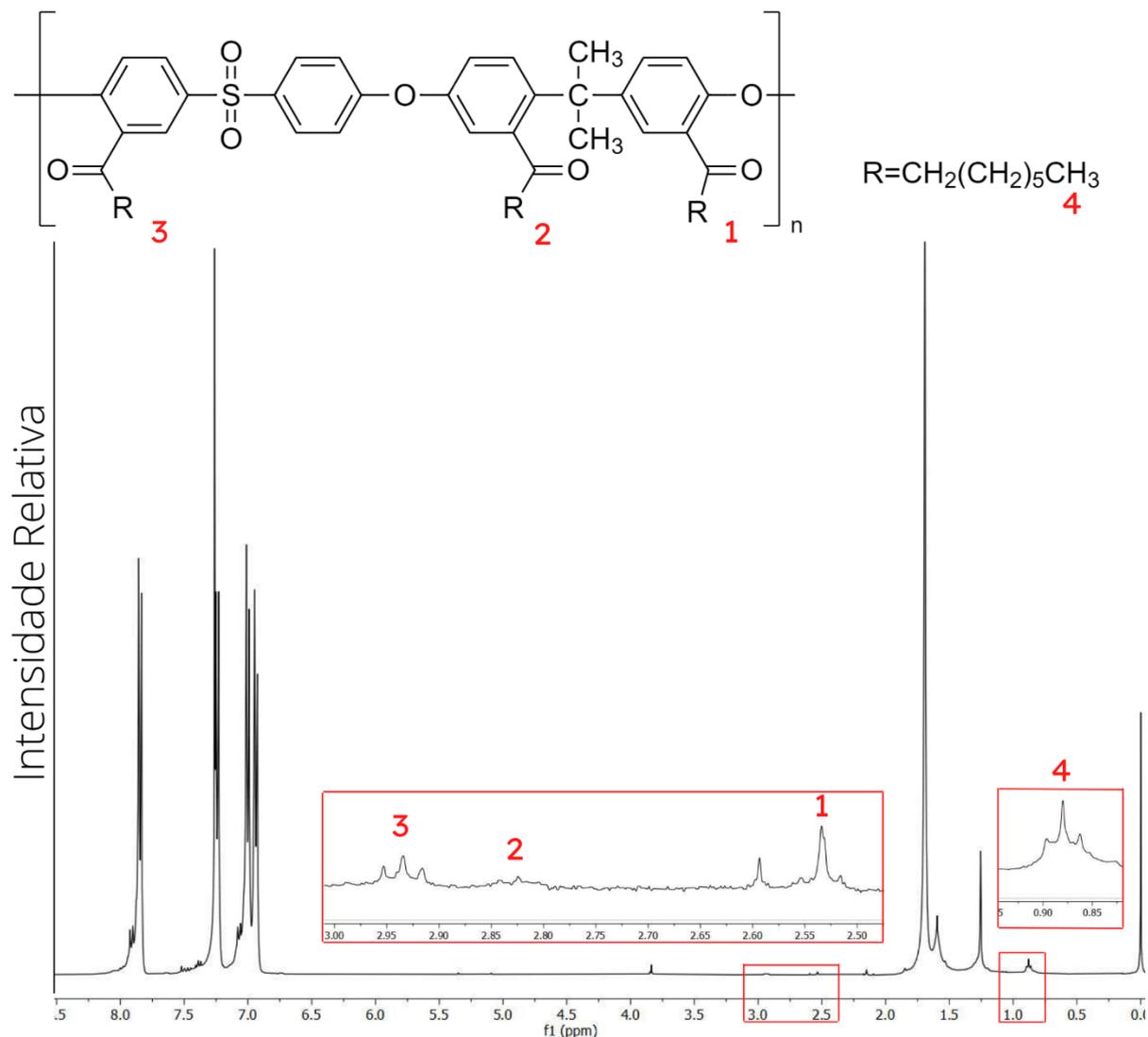
Figura 13 - Espectro RMN de ^1H da área aromática da PSU mostrando quatro hidrogênios magneticamente diferentes



Fonte: Próprio autor.

Na figura seguinte (Figura 14) é mostrado o espectro de RMN de ^1H da PSU-O. Ao comparar o espectro da PSU-O com o espectro da PSU foi observado novos sinais entre 2,5 e 3,0 ppm referentes aos hidrogênios ligados ao carbono alfa à carbonila e um sinal em $\approx 0,88$ ppm referente à metila localizada no final das cadeias laterais. Em 2,53 ppm observa-se um triplete indicado como “1”, esse sinal foi atribuído à modificação na posição *meta* em relação ao grupo isopropilideno. Um sinal com baixa intensidade aparece em $\approx 2,82$ ppm, este sinal foi atribuído à modificação na posição *orto* ao grupo isopropilideno, a baixa intensidade pode ser explicada pela dificuldade de modificação nesta posição devido ao impedimento estérico causado pelo isopropilideno. Em 2,93 ppm é encontrado um triplete referente à modificação no anel na posição *meta* em relação ao grupo sulfona, devido ao efeito retirador de elétrons. O sinal presente em 2,60 ppm foi atribuído à presença de etanol utilizado na purificação da PSU-O.

Figura 14 - Espectro de RMN de ^1H da PSU-O com ampliação dos locais referentes à modificação



Fonte: Próprio autor.

A partir do espectro da PSU-O foi possível notar que o maior sinal foi o tripleto marcado como “1”, contudo esperava-se que o maior sinal fosse o tripleto marcado como “3” visto que o grupo sulfona iria favorecer a modificação na posição *meta* e o grupo éter iria favorecer a modificação na posição orto desse mesmo anel aromático. Dessa forma, levanta-se a hipótese de que o primeiro sinal pode ser referente à dois tripletos convoluídos. Outro fator que reforça essa hipótese é a diferença na proporção esperada do tripleto (1:2:1).

Devido à complexidade de extrair informações da área aromática para calcular o grau de modificação da PSU-O, foi focado na parte alifática do espectro.

O grau de modificação foi calculado a partir da integração dos sinais referentes à modificação, tendo como base um sinal que não se altere com a modificação, sendo este, o sinal referente ao grupo isopropilideno do bisfenol-A. Para isso atribuiu-se a integral desse sinal como seis, referente aos seis hidrogênios. Então utilizando as áreas dos picos referentes à modificação obtidos pela integração ($A_{\text{experimental}}$) e dividindo pela área de modificação teórica ($A_{\text{teórica}}$), obteve-se o grau de modificação^{[12][13]}.

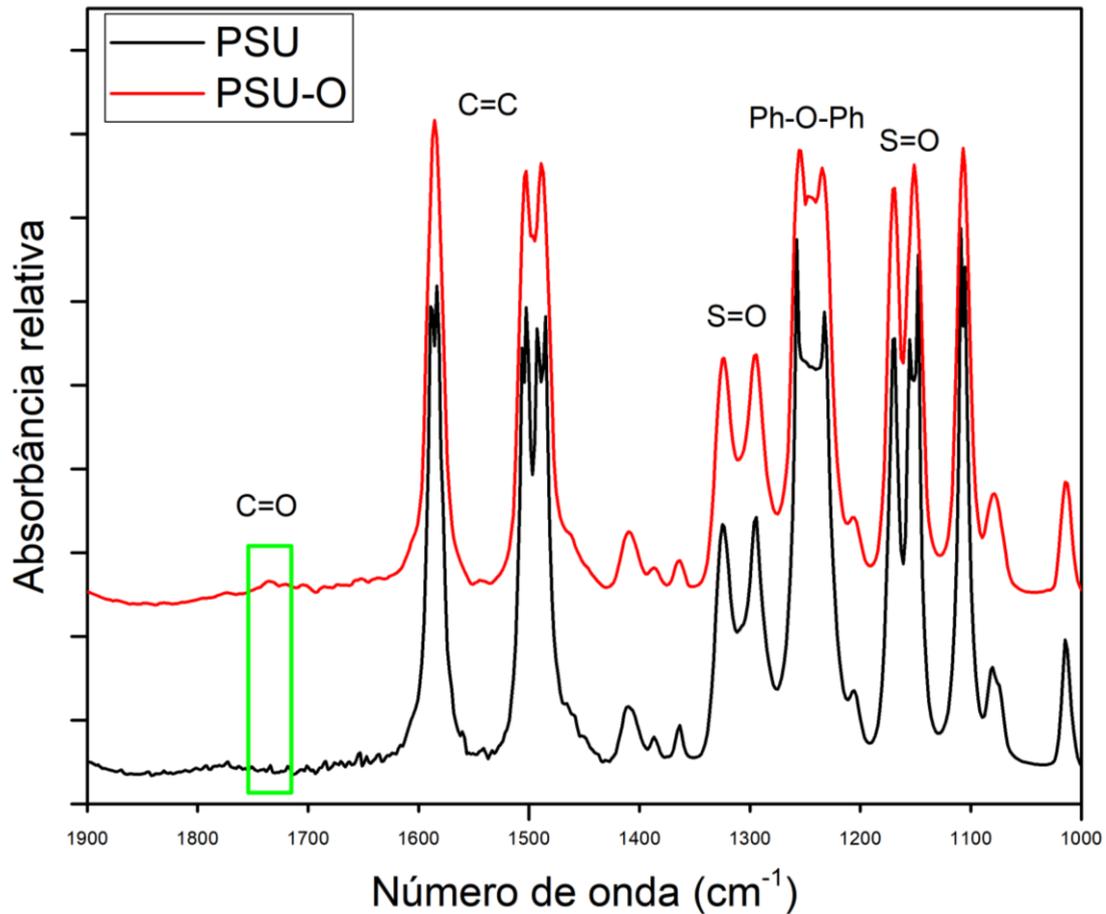
$$\text{Grau de modificação} = \frac{A_{\text{experimental}}}{A_{\text{teórica}}} \times 100$$

A partir da área calculada dos três sinais entre 2,50 e 3,00 ppm encontrou-se um grau de modificação de $\approx 6,5\%$, enquanto ao calcular o grau de modificação referente ao tripleto em 0,88 ppm foi encontrado um grau de modificação de $\approx 6,67\%$. A proximidade dos valores obtidos demonstra uma consistência no método que foi calculado o grau de modificação.

5.2.2 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Para investigar a estrutura dos polímeros e caracterizar a modificação realizada, foram obtidos espectros de infravermelho da PSU e da PSU-O, as bandas foram atribuídas como proposto por Silverstein (2006)^[21]. A Figura 15 mostra os espectros de FTIR obtidos, as bandas em 1585, 1504 e 1488 cm^{-1} foram atribuídas à deformação axial das ligações C=C do anel aromático. A bandas em 1310 cm^{-1} atribuída à deformação assimétrica do grupo sulfona e a banda em 1160 cm^{-1} foi atribuída à deformação simétrica do grupo sulfona. A banda em 1245 cm^{-1} está relacionada à deformação assimétrica da ligação C-O-C do éter difenílico. Em 1730 cm^{-1} há o aparecimento de uma banda com intensidade bastante baixa no espectro da PSU-O, esta banda é característica do grupo cetona inserido no polímero após a modificação. A baixa intensidade dessa banda pode ser explicada pela lei de Lambert-Beer, como a absorvância é diretamente proporcional à concentração da espécie, o baixo grau de modificação da PSU-O reflete em uma banda com baixa intensidade.

Figura 15 - Espectro de FTIR da PSU e da PSU-O com a área da cetona aromática (referente à modificação) demarcada em verde

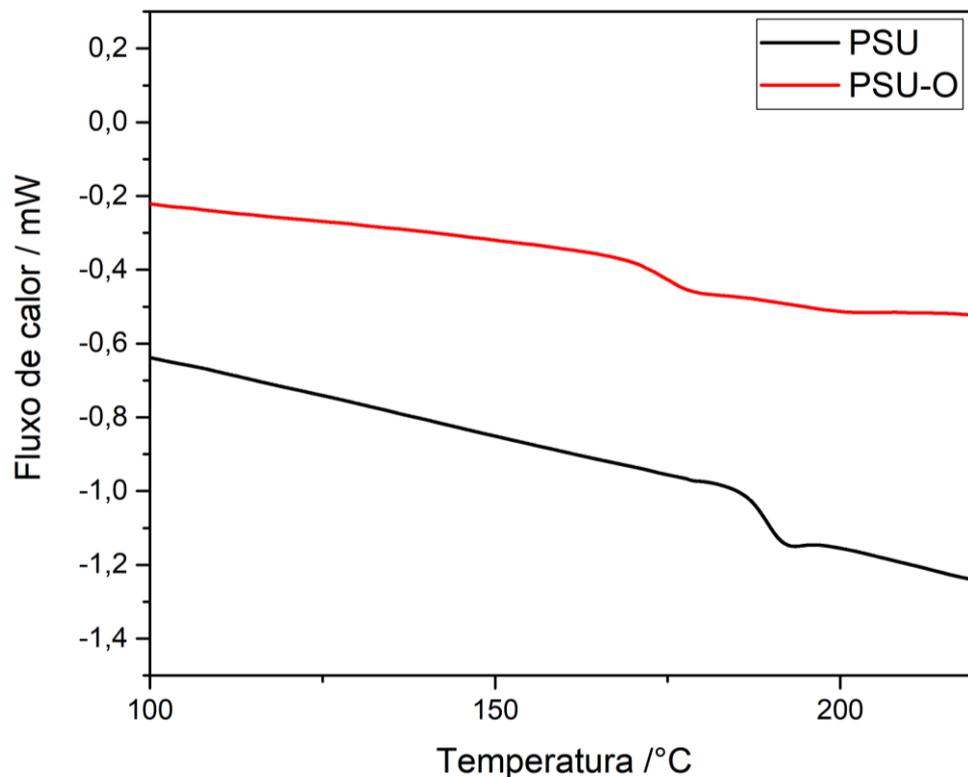


Fonte: Próprio autor.

5.3 Calorimetria diferencial exploratória (DSC)

A fim de investigar alterações na temperatura de transição vítrea (T_g) da PSU após a modificação, foram realizadas análises de DSC na PSU e na PSU-O. A Figura 16 mostra as curvas obtidas com enfoque na área onde ocorreu a transição vítrea. Analisando a curva obtida da PSU foi encontrado uma T_g de 188 °C, enquanto para a PSU-O foi encontrado uma T_g de 174 °C. Os dados obtidos mostram uma diferença considerável na T_g (14 °C) mesmo com um baixo grau de modificação. Essa diminuição na T_g ocorre devido aos grupos laterais aumentarem o espaço livre entre as cadeias, diminuindo as interações intermoleculares e consequentemente facilitando a mobilidade entre as cadeias poliméricas.

Figura 16 - Curvas de DSC da PSU e PSU-O focado na área de aparecimento da T_g, indicada pela inflexão na curva



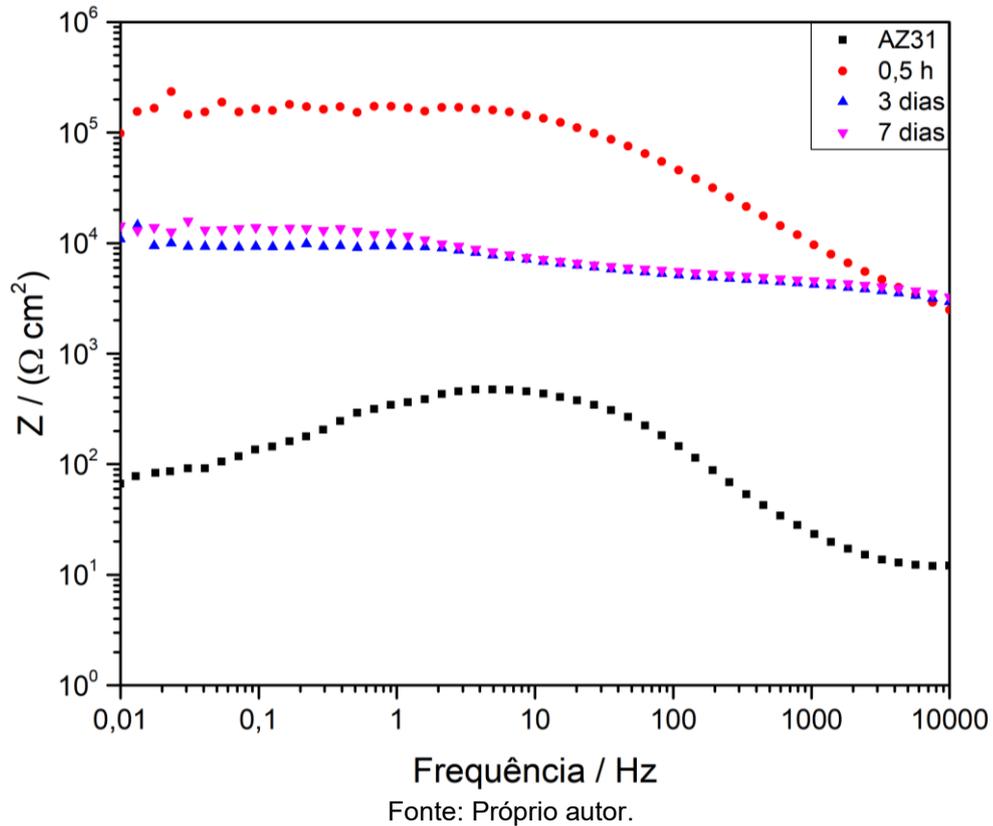
Fonte: Próprio autor.

5.4 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS)

5.4.1 EIS utilizando a liga AZ31

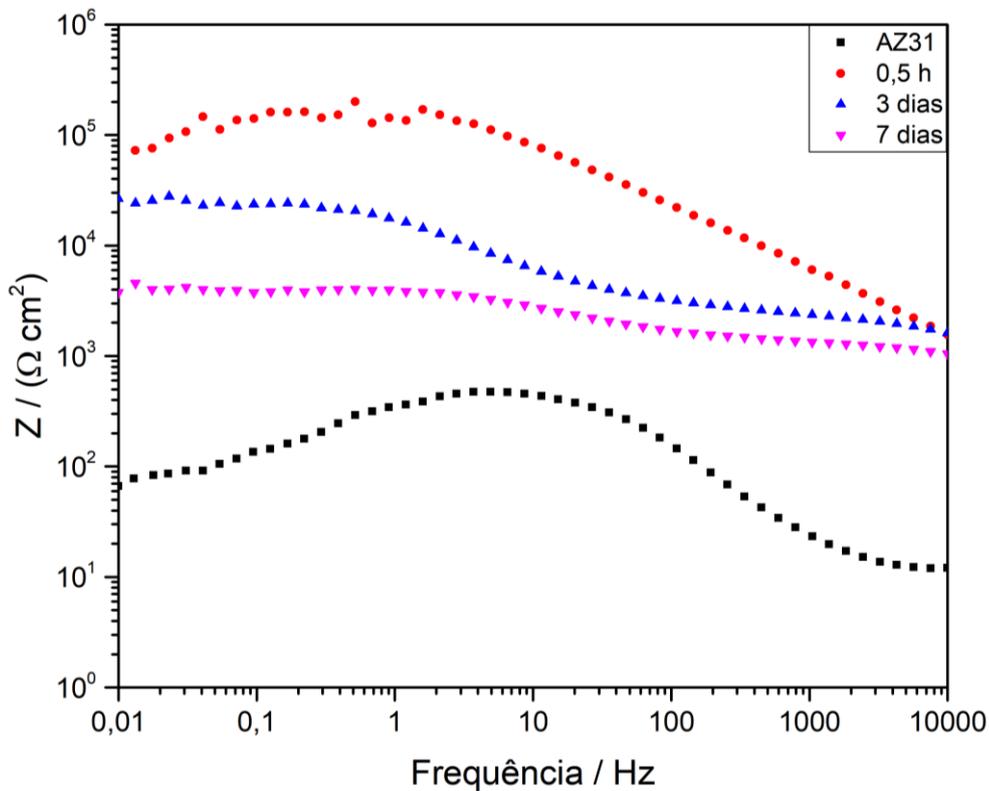
A Figura 17 exibe os diagramas de bode para a liga de magnésio AZ31 revestida com a poli(éter sulfona) Udel[®] exposta à uma solução aquosa de cloreto de sódio 3,5% por um período máximo de 7 dias e para a liga de magnésio AZ31 sem revestimento. Para a liga revestida observa-se uma impedância máxima de aproximadamente $10^5 \Omega \text{ cm}^2$, após 3 dias a impedância reduziu para $\approx 10^4 \Omega \text{ cm}^2$ e se manteve constante após 7 dias. Observa-se também uma diferença no comportamento da curva de impedância após três dias de exposição em comparação com a impedância inicial (0,5 h), apresentando um caráter mais resistivo na curva, demonstrando uma permeação da solução no filme polimérico.

Figura 17 - Diagrama de bode da liga de Mg AZ31 sem revestimento (AZ31) e da liga revestida com PSU em diferentes tempos de exposição



A Figura 18 mostra os diagramas de bode para a liga de magnésio AZ31 revestida com a PSU-O sob as mesmas condições da liga revestida com a PSU. Observa-se que a impedância máxima para a liga revestida durante 0,5 h de exposição se assemelha muito com a impedância máxima obtida com a liga revestida com a PSU não modificada, estando em $\approx 10^5 \Omega \text{ cm}^2$. Após 3 dias a impedância reduziu para $\approx 10^{4,5} \Omega \text{ cm}^2$, sendo um pouco maior que a impedância obtida para o revestimento utilizando a PSU não modificada. Contudo, após 7 dias a impedância máxima decaiu para $\approx 10^{3,6} \Omega \text{ cm}^2$, sendo menor do que o valor obtido pela PSU não modificada ($\approx 10^4 \Omega \text{ cm}^2$). Essa diferença pode ser devido as cadeias laterais aumentarem o volume livre entre as cadeias poliméricas, facilitando a permeação da solução salina quando exposta à um longo período, tendo uma maior influência do que o aumento da hidrofobicidade oferecido pelas cadeias laterais. Outro fator é a maior fragilidade dos filmes acilados, facilitando a ocorrência de falhas na formação do revestimento.

Figura 18 - Diagrama de bode da liga de Mg AZ31 sem revestimento (AZ31) e da liga revestida com PSU-O em diferentes tempos de exposição



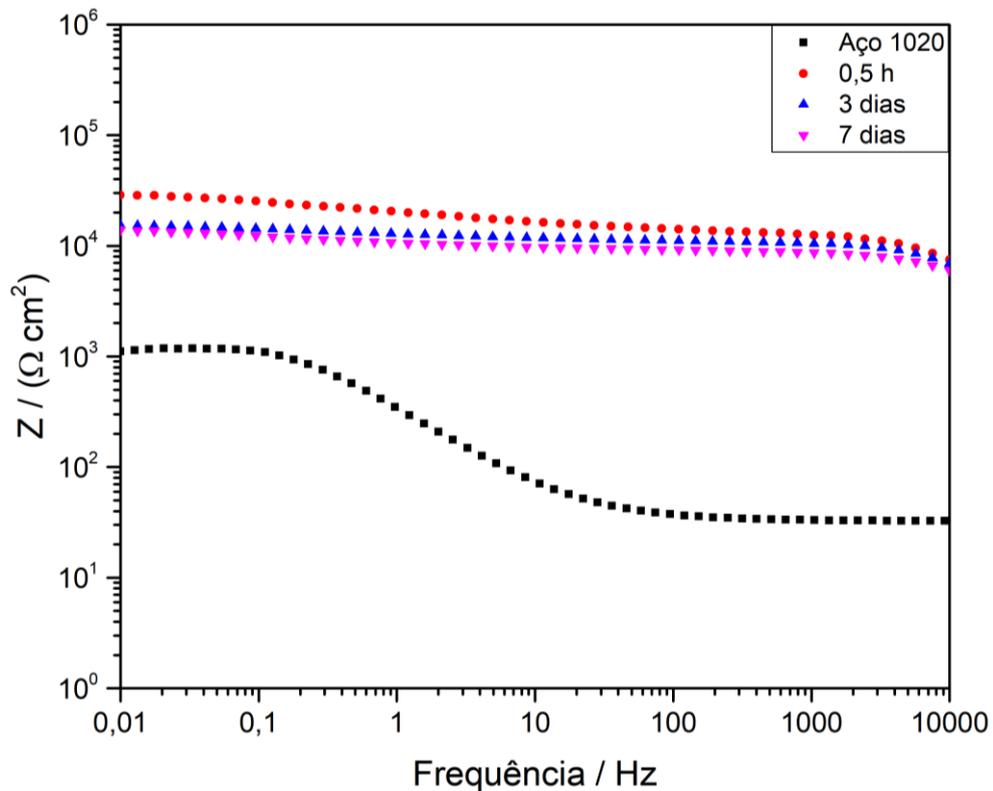
Fonte: Próprio autor.

De forma geral, foi observado que as ligas revestidas apresentaram uma maior impedância em comparação com a liga sem revestimento (curva em preto), indicando que o revestimento cumpriu seu papel na proteção anticorrosiva dessas ligas. Também foi observado que a liga de magnésio AZ31 revestida com a PSU apresentou melhor desempenho em comparação com a liga revestida com a PSU-O, quando exposta à solução corrosiva por longos períodos.

5.4.2 EIS utilizando a liga de aço carbono 1020

A Figura 19 exibe os diagramas de bode da liga de aço carbono 1020 sem revestimento exposta à uma solução de NaCl 3,5% durante 30 minutos e da liga de aço carbono 1020 revestida com a poli(éter sulfona) Udel® (PSU) também exposta à uma solução de NaCl 3,5% por um tempo máximo de 7 dias. Para a liga revestida, inicialmente foi obtida uma impedância máxima de $\approx 10^{4,5} \Omega \text{ cm}^2$. Após 3 dias a impedância reduziu para $\approx 10^{4,2} \Omega \text{ cm}^2$ e manteve-se constante após os 7 dias de exposição.

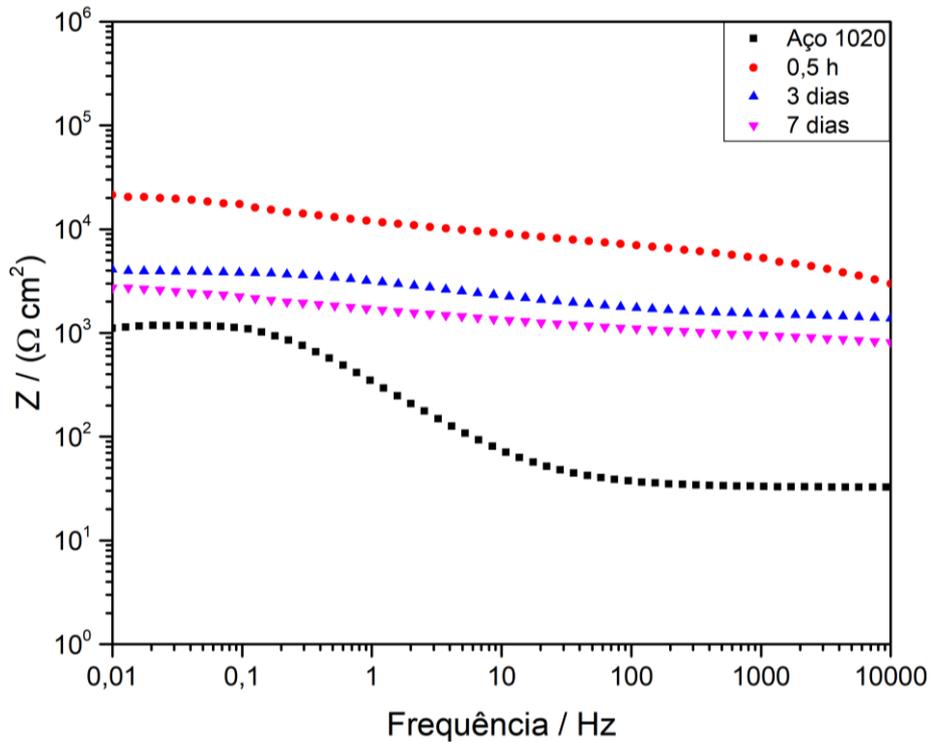
Figura 19 - Diagrama de bode da liga de aço 1020 sem revestimento (Aço 1020) e da liga revestida com PSU em diferentes tempos de exposição



Fonte: Próprio autor.

A Figura 20 mostra os diagramas de bode para a liga de aço carbono 1020 revestida com a PSU-O e da liga sem revestimento sob as mesmas condições anteriores. Para a liga revestida, inicialmente foi observado uma impedância máxima de $\approx 10^{4,3} \Omega \text{ cm}^2$. Após 3 dias a impedância decaiu para $\approx 10^{3,6} \Omega \text{ cm}^2$ e após 7 dias para $\approx 10^{3,4} \Omega \text{ cm}^2$. Sendo assim, percebe-se que utilizando a PSU-O como revestimento, os valores de impedância decaem em uma maior proporção ao longo do tempo de exposição da amostra, em comparação com a liga revestida com a PSU, condizendo com os dados obtidos utilizando a liga de magnésio AZ31.

Figura 20 - Diagrama de bode da liga de aço 1020 sem revestimento (Aço 1020) e da liga revestida com PSU-O em diferentes tempos de exposição



Fonte: Próprio autor.

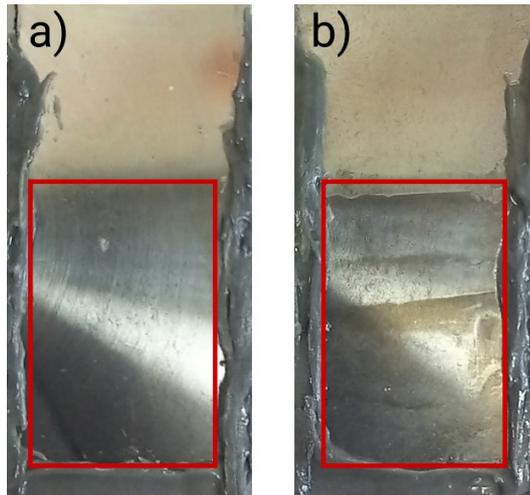
Foi observado que o aço revestido mostrou um caráter mais resistivo do que capacitivo desde a primeira análise de impedância, indicando possíveis falhas no revestimento, possivelmente por uma menor aderência do polímero na liga de aço em comparação com o polímero na liga de magnésio.

5.5. Teste de imersão

O teste de imersão foi realizado com o objetivo de investigar, de forma qualitativa, os efeitos de corrosão em uma área maior do que a área exposta durante as análises de impedância. Nesta análise as ligas metálicas revestidas foram imersas em uma solução de NaCl 3,5% durante um período máximo de 7 dias.

A Figura 21 mostra as ligas de Mg AZ31 revestidas com a PSU (a) e PSU-O (b) com um tempo de imersão de 3 dias, estando marcado em vermelho a área imersa. A liga revestida com PSU não apresenta produtos de corrosão, enquanto a liga revestida com a PSU-O apresenta produtos de corrosão principalmente na parte superior da liga, onde o revestimento é mais fino devido à técnica de *dip-coating*, facilitando a permeação da solução no filme.

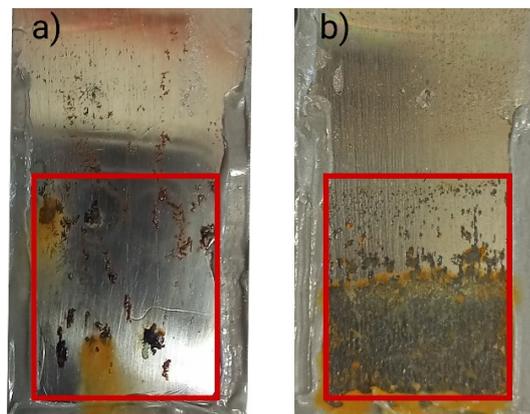
Figura 21 - Ligas de Mg AZ31 revestidas com a) PSU e b) PSU-O após 3 dias de imersão, marcado em vermelho a área da liga que foi imersa à solução



Fonte: Próprio autor.

A Figura 22 mostra as ligas de aço carbono revestidas com a PSU (a) e com a PSU-O (b). De forma semelhante ao observado nas ligas de magnésio AZ31, a liga revestida com a PSU apresenta menos sinais de corrosão, enquanto a revestida com a PSU-O apresenta quase a área toda com produtos de corrosão

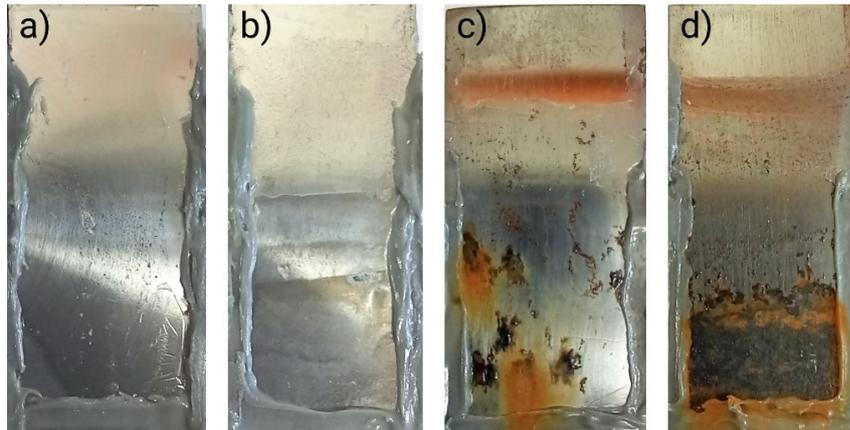
Figura 22 - Ligas de aço 1020 revestidas com a) PSU e b) PSU-O após 3 dias de imersão, marcado em vermelho a área da liga que foi imersa à solução



Fonte: Próprio autor.

A Figura 23 mostra as ligas revestidas após 7 dias de imersão. Não houve novos sinais de corrosão, apenas um aumento dos produtos de corrosão já existentes. A liga de magnésio AZ31 revestida com a PSU obteve o melhor resultado, apresentando poucos sinais de corrosão.

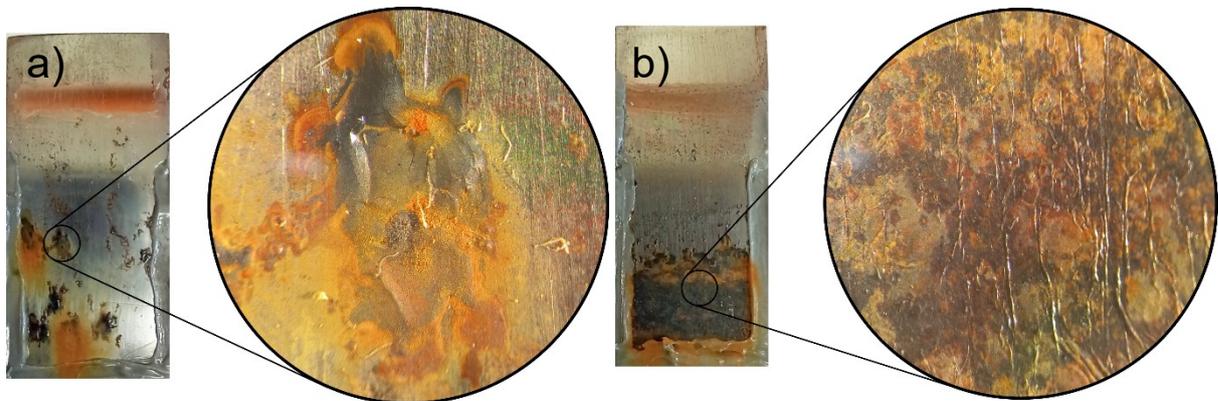
Figura 23 - Ligas de Mg AZ31 revestidas com a) PSU e b) PSU-O e ligas de aço 1020 revestidas com c) PSU e d) PSU-O após 7 dias de imersão



Fonte: Próprio autor.

Para avaliar os defeitos do revestimento nas áreas corroídas foram capturadas imagens utilizando um microscópio óptico. A Figura 24 mostra as áreas corroídas das ligas de aço revestidas com a PSU e com a PSU-O respectivamente. É possível observar falhas no revestimento onde ocorreu a permeação da solução, também se percebe um descolamento do revestimento. Outro fator que facilita a formação das falhas no revestimento nas ligas de aço é que ao formar o produto de corrosão, esse produto fica em maior relevo, aumentando a pressão no revestimento e conseqüentemente aumentando o aparecimento de falhas e descolamento do filme.

Figura 24 - Áreas corroídas das ligas de aço 1020 revestidas com a) PSU e b) PSU-O, obtidas por microscopia óptica



Fonte: Próprio autor.

Diferente das ligas de aço, não foi encontrado rachaduras nem descolamento do revestimento ao analisar as ligas de Mg AZ31 revestidas. Contudo, foi possível

observar que a corrosão ocorreu nas áreas onde houve uma diferença na espessura do revestimento ocasionado pelo processo de *dip-coating*, facilitando a permeação da solução nesses locais.

Os dados obtidos com o teste de imersão corroboram com os dados obtidos pela análise de impedância, indicando que a PSU-O facilita a permeação da solução devido ao maior volume livre entre as cadeias ou defeitos na formação dos revestimentos. Também é possível perceber que as ligas de aço foram corroídas mais facilmente, reforçando a hipótese de que o revestimento na liga de aço apresenta uma menor aderência, sendo indicado em trabalhos futuros que seja feito um pré-tratamento nas ligas antes de serem revestidas.

6. CONCLUSÃO

Com base nos dados obtidos por ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN de ^1H) e por espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foi possível constatar que a reação de acilação foi realizada com sucesso na poli(éter sulfona) Udel[®], sendo possível mensurar o grau de modificação obtido. Foi possível realizar a reação em temperatura branda (30 °C), facilitando a produção em maior escala.

Foi observado que após a reação, a PSU apresentou também coloração mais amarelada e teve alterações nas propriedades mecânicas, tornando-se mais quebradiça. A partir das análises de calorimetria diferencial exploratória (DSC) foi constatado que mesmo com um baixo grau de modificação, houve uma diminuição considerável na temperatura de transição vítrea, o que pode ser vantajoso no processo de moldagem do polímero.

O revestimento na liga de magnésio AZ31 utilizando a PSU se mostrou satisfatório, oferecendo proteção à corrosão ao ser exposta à uma solução corrosiva. Na liga de aço 1020, o revestimento apresentou falhas ocasionadas pela falta de aderência do revestimento ao metal. Em ambos os metais, o revestimento utilizando a PSU-O se mostrou menos eficaz que utilizando a PSU, visto que facilitou a permeação da solução no revestimento, sendo indesejável na proteção anticorrosiva, mas que poderia ser investigado na utilização como membranas de separação.

7. REFERÊNCIAS

1. DE LEON, A. C. C. et al. High performance polymers for oil and gas applications. **Reactive and Functional Polymers**, v. 162, p. 104878, maio 2021.
2. REZAKAZEMI, M.; SADRZADEH, M.; MATSUURA, T. Thermally stable polymers for advanced high-performance gas separation membranes. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 66, p. 1–41, maio 2018.
3. HERGENROTHER, P. M. The Use, Design, Synthesis, and Properties of High Performance/High Temperature Polymers: An Overview. p. 44, [s.d.].
4. MCKEEN, L. W. 4 - Binders. In: MCKEEN, L. W. (Ed.). **Fluorinated Coatings and Finishes Handbook**. Plastics Design Library. Norwich, NY: William Andrew Publishing, 2006. p. 45–58.
5. SOLVAY SPECIALTY POLYMERS. **Udel PSU Design Guide**. [S. l.: s. n.], 2015.
6. SOLVAY SPECIALTY POLYMERS. **Udel® P-1700**. [s. l.], n. Novembro 2020.
7. COSTA, H. M. DA et al. Aspectos históricos da vulcanização. **Polímeros**, v. 13, n. 2, p. 125–129, jun. 2003.
8. GAUTHIER, M. A.; GIBSON, M. I.; KLOK, H.-A. Synthesis of Functional Polymers by Post-Polymerization Modification. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 48, n. 1, p. 48–58, jan. 2009.
9. KLOK, H.-A.; PATRICK THEATO; KEMAL ARDA GUNAY. Standing on the shoulders of Hermann Staudinger: Post-polymerization modification from past to present. **POLYMER SCIENCE**, p. 28, [s.d.].
10. ŞİMŞEK, E. N.; AKDAĞ, A.; ÇULFAZ-EMECEN, P. Z. Modification of poly(ether sulfone) for antimicrobial ultrafiltration membranes. **Polymer**, Controlled Radical Polymerization in Dispersed Media. v. 106, p. 91–99, 5 dez. 2016.
11. KHOMEIN, P. et al. Sulfonated aromatic polymer as a future proton exchange membrane: A review of sulfonation and crosslinking methods. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 137, p. 110471, mar. 2021.
12. DECARLI, N. O.; ESPINDOLA, L.; DA CONCEIÇÃO, T. F. Preparation and characterization of acylated polyetherimide. **Materials Chemistry and Physics**, v. 220, p. 149–154, dez. 2018.
13. ABATTI, G. P.; IDEJAN PADILHA GROSS; THIAGO F. DA CONCEIÇÃO. Tuning the thermal and mechanical properties of PSU by post-polymerization Friedel-Crafts acylation. **European Polymer Journal**, p. 9, 2021.
14. FERREIRA, Rubiane Marta Mayer *et al.* Post-polymerization Modification of Polyetherimide by Friedel-Crafts Acylation: Physical-Chemical Characterization and Performance as Gas Separation Membrane. **Journal Of Applied Polymer Science**. No prelo 2022

15. CALLISTER JUNIOR, William D. Aplicações e Processamento de Ligas Metálicas: tipos de ligas metálicas. In: CALLISTER JUNIOR, William D.; RETHWISCH, David G. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 9. ed. Rio de Janeiro: Ltc — Livros Técnicos e Científicos Editora Ltda., 2016. Cap. 11. p. 446-505.
16. ULRICH, Kainer Karl. The Current State of Technology and Potential for further Development of Magnesium Applications: identification of magnesium alloys. In: ULRICH, Kainer Karl. **Magnesium – Alloys and Technology**. Weinheim: Wiley-Vch, 2003. Cap. 1. p. 1-22.
17. ESMAILY, M. et al. Fundamentals and advances in magnesium alloy corrosion. **Progress in Materials Science**, v. 89, p. 92–193, ago. 2017.
18. DA CONCEICAO, T. F. et al. Corrosion protection of magnesium AZ31 alloy using poly(ether imide) [PEI] coatings prepared by the dip coating method: Influence of solvent and substrate pre-treatment. **Corrosion Science**, v. 53, n. 1, p. 338–346, jan. 2011.
19. ZHANG, B. et al. Fabrication of low-temperature curing PES coatings with excellent anti-corrosion properties by introducing the crosslinking agent. **Corrosion Science**, v. 157, p. 481–486, ago. 2019.
20. FELIU, S. Electrochemical Impedance Spectroscopy for the Measurement of the Corrosion Rate of Magnesium Alloys: Brief Review and Challenges. **Metals**, v. 10, n. 6, p. 775, 10 jun. 2020.
21. SILVERSTEIN, Robert M. Espectrometria no infravermelho. In: SILVERSTEIN, Robert M. *et al.* **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**. 7. ed. Rio de Janeiro: Ltc — Livros Técnicos e Científicos Editora Ltda., 2006. Cap. 2. p. 70-122.