



**DOCUMENTO COM CONFIDENCIALIDADE
POR TEMPO INDETERMINADO**

UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL
ÁREA DE CONHECIMENTO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS E
TECNOLOGIAS

AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO ANTICORROSIVO DE UM
ADESIVO A BASE DE POLIURETANO NANOESTRUTURADO COM
MONTMORILONITA PARA APLICAÇÃO EM AÇO CARBONO

Caroline Pradella

Orientador: Prof. Dr. Diego Piazza
Coorientação Profa. Dra. Rosmary N. Brandalise

Caxias do Sul, 2021.

Caroline Pradella

**AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO ANTICORROSIVO DE UM
ADESIVO A BASE DE POLIURETANO NANOESTRUTURADO COM
MONTMORILONITA PARA APLICAÇÃO EM AÇO CARBONO**

Dissertação apresentada no Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias da Universidade de Caxias do Sul, visando a obtenção de grau de Mestre em Engenharia de Processos e Tecnologias, orientada por Prof. Dr. Diego Piazza e coorientada pela Profa. Dra. Rosmary N. Brandalise.

Caxias do Sul, 2021

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Universidade de Caxias do Sul
Sistema de Bibliotecas UCS - Processamento Técnico

P896a Pradella, Caroline

Avaliação do desempenho anticorrosivo de um adesivo a base de poliuretano nanoestruturado com montmorilonita para aplicação em aço carbono [recurso eletrônico] / Caroline Pradella. – 2021.

Dados eletrônicos.

Dissertação (Mestrado) - Universidade de Caxias do Sul, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias, 2021.

Orientação: Diego Piazza.

Coorientação: Rosmary Nichele Brandalise.

Modo de acesso: World Wide Web

Disponível em: <https://repositorio.ucs.br>

1. Poliuretano. 2. Adesivos. 3. Montmorilonita. 4. Corrosão e anticorrosivos. 5. Juntas adesivas. I. Piazza, Diego, orient. II. Brandalise, Rosmary Nichele, coorient. III. Título.

CDU 2. ed.: 678.7

Catalogação na fonte elaborada pela(o) bibliotecária(o)
Márcia Servi Gonçalves - CRB 10/1500

Caroline Pradella

**AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO ANTICORROSIVO DE UM
ADESIVO A BASE DE POLIURETANO NANOESTRUTURADO COM
MONTMORILONITA PARA APLICAÇÃO EM AÇO CARBONO**

Dissertação apresentada no Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias da Universidade de Caxias do Sul, visando a obtenção de grau de Mestre em Engenharia de Processos e Tecnologias, orientada por Prof. Dr. Diego Piazza e coorientada pela Profa. Dra. Rosmary N. Brandalise.

DISSERTAÇÃO APROVADA EM NOVEMBRO DE 2021

Orientador: Prof. Dr. Diego Piazza / UCS

Coorientador: Profa. Dra. Rosmary N. Brandalise / UCS

Banca Examinadora:

Professor Dr. Ademir José Zattera (UCS)

Professora Dra. Ana Maria Coulon Grisa

Professora Dra. Ruth Marlene Campomanese Santana (UFRGS)

Professora Dra. Venina dos Santos (UCS)

AGRADECIMENTOS

Primeiramente quero agradecer aos meus pais, Sergio e Maria Elena, por todo o amor e a confiança que sempre depositaram em mim durante toda minha vida, sempre me apoiando em todas as decisões tomadas. A minha irmã Sergiane, por todos os momentos de compreensão, pela ajuda nos momentos mais difíceis, pelos conselhos que muitas vezes não foram ouvidos, obrigada.

Ao meu marido Gilnei, por me aguentar sempre com muita paciência. Pela companhia, compreensão e carinho em todos os momentos dessa etapa da minha vida. Por sempre me incentivar, ser a minha fonte de inspiração para seguir em frente e superar os obstáculos da vida. Obrigada pelo seu amor.

Aos meus colegas de mestrado, amigos que a vida me deu, obrigada pelas inúmeras horas de estudos e parceria. A minha colega e amiga Bruna, obrigada pela ajuda, carinho, compreensão e cumplicidade! Estaremos sempre juntas.

Aos meus amigos, família do coração, que são muito especiais, agradeço pela convivência e apoio diário, pelas horas de lazer e de dificuldades, pelo incentivo e auxílio nas mais diversas situações.

A professora Rosmary, obrigada por tudo! Todos os momentos de correria e dedicação. Obrigada por todo o aprendizado adquirido. Ao professor Diego, pela orientação dada e incentivo para olhar além dos livros e artigos.

A empresa Parker Lord, pela parceria e apoio, por me ajudarem e acreditarem na minha proposta de trabalho. Em especial ao Gabriel, Lucas e Andrios, vocês me ajudaram a concluir esse sonho, muito obrigada.

SUMÁRIO

RESUMO.....	11
1 INTRODUÇÃO.....	13
2 OBJETIVOS.....	15
2.1 OBJETIVO GERAL	15
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	15
3 REFERENCIAL TEÓRICO.....	16
3.1 MATERIAIS POLIMÉRICOS ADESIVOS	16
3.2 POLIURETANO COMO POLÍMERO DE ENGENHARIA.....	18
3.3 POLÍMEROS NA INDÚSTRIA E NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS.....	19
3.4 ADESIVOS NANOESTRUTURADOS E ADESIVOS PU NANOESTRUTURADOS	21
3.5 MONTMORILONITA EM COMPÓSITOS NANOESTRUTURADOS	22
3.6 ESTADO DA ARTE DE ADESIVOS A BASE DE POLIURETANO COM OMMT 26	
4 MATERIAIS E MÉTODOS	28
4.1 MATERIAIS	28
4.2 MÉTODO	28
4.2.1 Metodologia para produção e aplicação do adesivo	28
4.3 ENSAIOS DE CARACTERIZAÇÃO DOS ADESIVOS A BASE DE POLIURETANO	33
4.3.1 Ensaios dos adesivos a base de poliuretano antes da cura (- a)	34
4.3.2 Ensaios dos adesivos a base de poliuretano após a cura (- c).....	35
4.3.2.1 Ensaio de avaliação morfológica	35
4.3.2.2 Ensaio de avaliação da estrutura química	36
4.3.3 Ensaio da junta colada com os adesivos a base de poliuretano (-j)	38
4.3.3.1 Avaliação da resistência ao cisalhamento após exposição à névoa salina.....	38
4.3.3.2 Avaliação da resistência ao cisalhamento após envelhecimento cíclico.....	38
4.3.3.3 Avaliação morfológica.....	39
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	40
5.1 CARACTERIZAÇÃO DO ADESIVO PU E PU NANOESTRUTURADO	40
5.2 CARACTERIZAÇÃO DOS ADESIVOS DE PU E PU NANOESTRUTURADOS - APÓS A CURA.....	41

5.2.1	Caracterização morfológica	41
5.2.2	Caracterização da estrutura química.....	44
5.2.3	Caracterização térmica.....	45
5.2.4	Caracterização física.....	50
5.2.5	Caracterização mecânica.....	51
5.2.6	Caracterização da hidrofobia e hidrofília.....	53
5.2.7	Caracterização da exposição à névoa salina	54
5.3	CARACTERIZAÇÃO DA JUNTA COLADA	62
5.3.1	Avaliação da resistência ao cisalhamento da junta colada após exposição à névoa salina	62
5.3.2	Avaliação a resistência ao cisalhamento após envelhecimento cíclico	65
5.3.3	Caracterização morfológica da junta colada.....	67
6	CONCLUSÃO	71
	REFERÊNCIAS	73

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Formulação do adesivo a base de poliuretano bicomponente parte A	29
Tabela 2 - Formulação do adesivo a base de poliuretano bicomponente parte B.....	29
Tabela 3 - Parâmetros de homogeneização do adesivo parte B.....	31
Tabela 4 - Dimensionais do corpo de prova de resistência à tração (ISO 527-2)	37
Tabela 5 - Ciclos do teste de envelhecimento em condições térmicas e físicas	38
Tabela 6 - Caracterização da viscosidade, densidade e tempo em aberto dos adesivos antes da cura PU-a, PU-MMT 1%-a, PU-MMT 3%-a, PU-MMT 5%-a.....	40
Tabela 7 - Valores de temperaturas e da perda de massa dos dois eventos identificados na curva DTG.....	46
Tabela 8 - Dureza das amostras: PU-c, PU-OMMT 1%-c, PU-OMMT 3%-c, PU-OMMT 5%-c.....	50
Tabela 9 - Resistência à tração e alongamento na ruptura das amostras: PU-c, PU-OMMT 1%-c, PU-OMMT 3%-c, PU-OMMT 5%-c	51

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Estado da arte relacionados ao tema deste trabalho.....	27
Quadro 2 - Ensaio realizados para caracterização do adesivo nanoestruturado e junta colada	34
Quadro 3 - Resultados do ensaio de exposição à névoa salina para as amostras: PU-c, PU-OMMT 1%-c, PU-OMMT 3%-c, PU-OMMT 5%-c	55

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação da junta colada.....	17
Figura 2 - Representação da reação química de formação do poliuretano.....	18
Figura 3 - Representação da geometria molecular da montmorilonita.....	23
Figura 4 - Estrutura dos nanocompósitos considerando dispersão da argila e distribuição na matriz.....	24
Figura 5 - Fluxograma do processo de produção do adesivo parte A	30
Figura 6 - Fluxograma do processo de produção do adesivo parte B	32
Figura 7 - Fluxograma do processo de aplicação dos adesivos no substrato metálico e imagem do (a) corpo de prova exposto na névoa salina, (b) corpo de prova exposto ao ensaio de cisalhamento	33
Figura 8 - Adesivo a base de poliuretano antes da cura	35
Figura 9 - Corpo de prova para teste de resistência à tração (ISO 527-2) para as amostras curadas dos adesivos a base de poliuretano e poliuretano nanoestruturados com OMMT	37
Figura 10 - Micrografias no MEV-FEG da superfície dos adesivos a base de poliuretano após a cura (a) PU-c, (b) PU-MMT 1%-c, (c) PU-MMT 3%-c, (d) PU-MMT 5%-c.....	42
Figura 11 - Micrografias no MEV-FEG da seção transversal da fratura das amostras curadas (a) PU-c, (b) PU-OMMT 1%-c, (c) PU-OMMT 3%-c, (d) PU-OMMT 5%-c com magnitude de 250x e em menor tamanho, as micrografias com magnitude de 20kx.....	43
Figura 12 - DRX das amostras PU-c, PU-OMMT 1%-c, PU-OMMT 3%-c e PU-OMMT 5%-c.....	44
Figura 13 - Curvas TG e DTG dos adesivos a base de poliuretano após a cura	46
Figura 14 - (a) curvas DSC das amostras PU-c, PU-OMMT 1%-c, PU-OMMT 3%-c e PU-OMMT 5%-c.....	47
Figura 15 - Evento exotérmico de cura residual parcial das amostras de adesivo pela ampliação das curvas DSC próximo a 200 °C.....	48
Figura 16 - Curvas DSC de cura térmica residual de amostras de verniz PU	49
Figura 17 - Curva tensão <i>versus</i> deformação para as amostras: PU-c, PU-OMMT 1%-c, PU-OMMT 3%-c e PU-OMMT 5%-c.....	52
Figura 18 - Ângulo de contato para as amostras: PU-c, PU-OMMT 1%-c, PU-OMMT 3%-c e PU-OMMT 5%-c.....	53

Figura 19 - Amostras antes do ensaio de exposição à névoa salina (a) PU-c, (b) PU-OMMT 1%-c, (c) PU-OMMT 3%-c, (d) PU-OMMT 5%-c	58
Figura 20 - Amostras após o ensaio de exposição à névoa salina (a) PU-c, (b) PU-OMMT 1%-c, (c) PU-OMMT 3%-c, (d) PU-OMMT 5%-c	60
Figura 21 - Amostras após análise de migração subcutânea de (a) PU-c, (b) PU-OMMT 1%-c, PU-OMMT 3%-c e PU-OMMT 5%-c.....	61
Figura 22 - Tensão de cisalhamento e deformação da junta colada após exposição à névoa salina para as amostras PU-j, PU-OMMT 1%-j, PU-OMMT 3%-j, PU-OMMT 5%-j.....	63
Figura 23 - Tensão de cisalhamento da junta colada após exposição ao envelhecimento cíclico para as amostras PU-j, PU-OMMT 1%-j, PU-OMMT 3%-j, PU-OMMT 5%-j.....	65
Figura 24 - Deformação do cisalhamento da junta colada após exposição ao envelhecimento cíclico para as amostras PU-j, PU-OMMT 1%-j, PU-OMMT 3%-j, PU-OMMT 5%-j.....	66
Figura 25 - Micrografias no MEV-FEG da seção transversal da junta colada para as amostras (a) PU-j, (b) PU-OMMT 1%-j, (c) PU-OMMT 3%-j, (d) PU-OMMT 5%-j	68
Figura 26 - Micrografia no MEV-FEG da OMMT na amostra PU-OMMT 5%-j indicada pela medida do comprimento	69

RESUMO

A oxidação de estruturas metálicas é um fator que chama a atenção das indústrias, entre elas destacam-se o ramo automobilístico e da engenharia civil. A fixação mecânica das estruturas metálicas, com parafusos, rebites e soldas, podem muitas vezes gerar pontos de tensão e pilha galvânica entre os metais, fragilizando esta junta entre as superfícies, acelerando o processo de corrosão do sistema. Uma alternativa para mitigar os efeitos de oxidação nas estruturas e aumentar a durabilidade do produto é a utilização de fixação química com a utilização de adesivos. Entre diversos tipos de adesivos estruturais, o adesivo a base de poliuretano tem destaque nos processos citados, pois apresenta propriedades como resistência química, adesão a diversos substratos e melhor flexibilidade. Hoje, uma variedade de nanocargas podem ser incorporadas à matriz polimérica do poliuretano, como o grafeno, óxido de grafeno, sílicas e argilas, melhorando as propriedades físicas, químicas, mecânicas e anticorrosivas dos polímeros. Considerando o cenário apresentado com relação à oxidação de estruturas metálicas, o presente trabalho tem como objetivo melhorar as características dos adesivos a base de poliuretano, buscando atender as necessidades das indústrias automobilísticas e de engenharia civil, apresentando o estudo da influência da incorporação de nanocargas de montmorilonita na matriz polimérica do adesivo poliuretano, avaliando suas propriedades químicas, térmicas e mecânicas. Propõem-se comparar o desempenho de um adesivo estrutural poliuretano convencional ao adesivo poliuretano nanoestruturado em substrato metálico de aço carbono, bem como as propriedades dos adesivos antes e após o processo de cura. O adesivo a base de poliuretano utilizado é um adesivo de duas partes (A+B), bicomponente, sendo a montmorilonita adicionada na parte B, nos teores de 1, 3 e 5% (m/m). Para avaliar o material curado, utilizou-se os ensaios de DRX, MEV-FEG, TG, DSC, dureza Shore A, tração, ângulo de contato e exposição à névoa salina. A junta de aço carbono colada com os adesivos nanoestruturados é avaliada pela sua resistência ao cisalhamento após a exposição à névoa salina de até 240 horas e envelhecimento cíclico, este composto por sete dias na temperatura de $23\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2$, seguido por sete dias em imersão em água. Após as amostras foram expostas às 24h a $80\text{ }^{\circ}\text{C}$, e por fim sete dias em câmara úmida. Destaca-se como principais resultados deste estudo o aumento da estabilidade térmica e deslocamento das temperaturas de cura para temperaturas maiores em todas as amostras. As amostras contendo os teores de 1 e 3% (m/m) de OMMT apresentaram melhoria no alongamento na ruptura 26 e 52%, respectivamente, melhor molhabilidade em 7,5 e 9,6% para o ângulo de contato e melhor resistência anticorrosiva, retardando o processo de formação de bolhas e em menor grau. As amostras expostas a nevoa salina apresentaram melhor tensão de cisalhamento e deformação para todos os teores da nanocarga e em todos os tempos as quais foram expostas, e após o ensaio de envelhecimento cíclico a amostra contendo 1% de montmorilonita apresentou melhor resistência ao cisalhamento.

Palavras-chaves: Poliuretano, Adesivos, Montmorilonita, Anticorrosivo, Junta Colada,

ABSTRACT

Oxidation of metallic structures is a factor that has been drawing attention of the industries, among them stand out the automobile and civil engineering branches. The mechanical fixation of metallic structures, with screws, rivets and welds, can many times create tension points and galvanic cell between the metals, weakening the joint between the surfaces, accelerating the system corrosion process. An alternative to mitigate the effects of oxidation in the structures and increase the product durability is the utilization of chemical fixation with the use of adhesives. Among several kinds of structural adhesives, the polyurethane adhesive stands out in the cited processes, because it shows properties like chemical resistance, adhesion to several substrates and a better flexibility. Now a variety of nanofillers can be incorporated to the polyurethane polymeric matrix, like graphene, graphene oxide, silica and clay, improving physical, chemical, mechanical and anti-corrosive properties of the polymers. Considering the shown scenario related to oxidation of metallic structures, the present work aims to improve the characteristics of polyurethane based adhesives seeking to meet the necessities of the automobile and civil engineering industries, presenting a study of the influence of the incorporation of montmorillonite nanofillers in the polymeric matrix of the polyurethane adhesive, evaluating its chemical, thermal and mechanical properties. Propose to compare the performance of a conventional structural polyurethane adhesive to the nanostructured polyurethane adhesive in metallic substrate of carbon steel, as well as the adhesive's properties before and after the cure. The polyurethane based adhesive used is composed by two parts (A+B), bi-component, being the montmorillonite added to part B, in proportions of 1, 3 and 5% (m/m). To evaluate the cured material, were used the XRD, FESEM, TGA, DSC, hardness Shore A, traction, contact angle and salt fog tests. The steel carbon joint glued with the nanostructured adhesives were evaluated through the resistance to shear after exposition to salt fog up to 240 hours and cyclic aging, the latter being constituted by seven days in $23^{\circ}\text{C} \pm 2$ temperature, followed by seven days in water immersion. Afterwards the samples got exposed to 24h at 80°C , and finally seven days in humidity chamber. Stand out as main results of this study the increase of thermal stability and shift of cure to higher temperatures in all samples. The samples containing the proportions of 1 and 3% (m/m) of OMMT shown improvement in elongation at break 26 and 52%, respectively, better wettability in 7.5 and 9.6% to the contact angle and better anti-corrosive resistance, slowing the formation process of bubbles and to a lesser degree. The samples exposed to salt fog shown better tension of shear and deformation to all proportions of the nanofiller and in all of the climates to which were exposed, and after the test of cyclic aging the sample containing 1% of motmorillonite shown a better resistance to shear.

Key words: Polyurethane, Adhesives, Montmorillonite, Anti-corrosive, Glued Joint.