

REVISTA

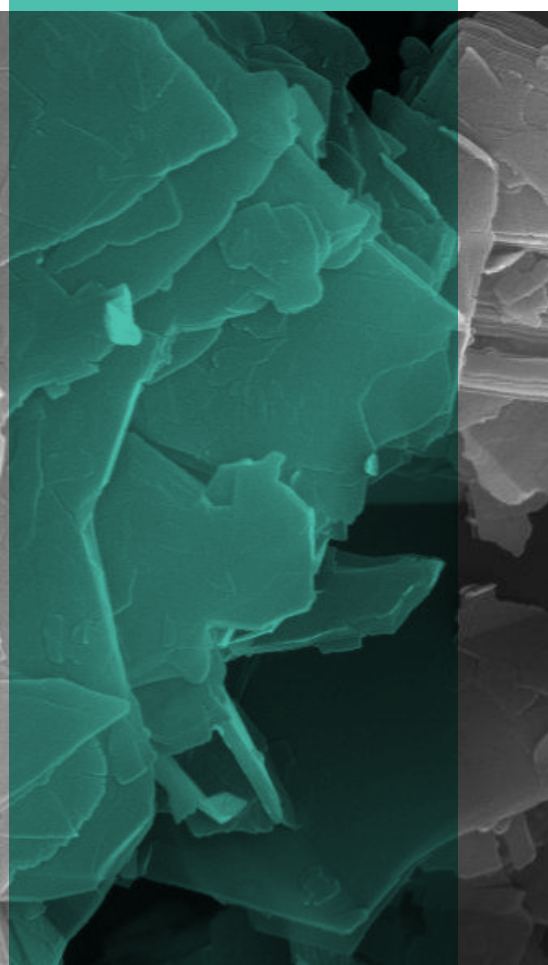
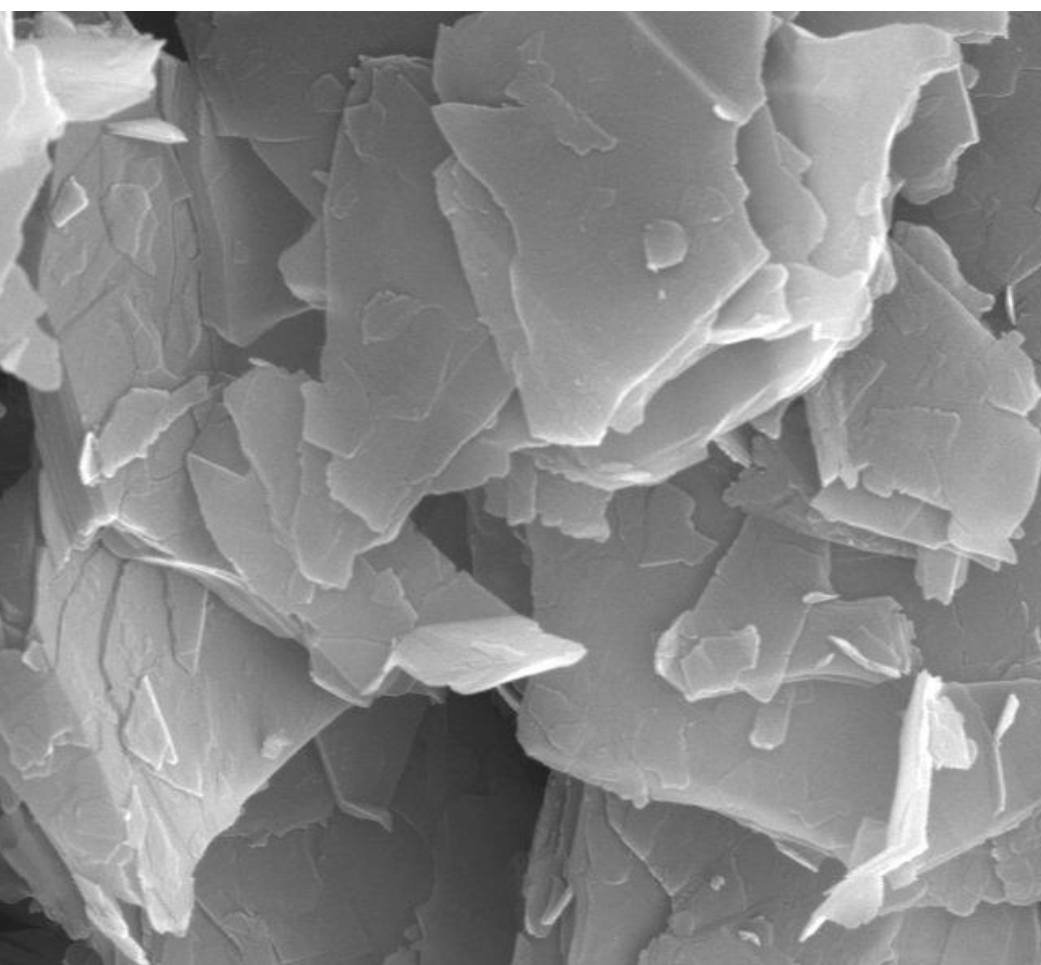
IPT

Tecnologia
e inovação

02

ipt
INSTITUTO DE
PESQUISAS
TECNOLÓGICAS

Agosto/2016



DIOXINAS

Discussão sobre os riscos da exposição humana às dioxinas pela ingestão diária de alimentos contaminados

NANOLUBRIFICANTE

Desenvolvimento de nanolubrificante constituído de óleo mineral base e nanopartículas de grafite

CONSTRUÇÃO

Comparativo de normas para dimensionar paredes de alvenaria estrutural de blocos de concreto

REVISTA IPT | Tecnologia e Inovação

v.1, n.2, agosto, 2016

Quadrimestral

Conselho Editorial

Adriana Camargo de Brito
Adriana Garcia
Alex Fedozzi Vallone
Ana Carolina Carneiro
Claudia Echevengua Teixeira
Daniela Colevati Ferreira
Denis Bruno Virissimo
Eduardo Albertin
Gilder Nader
Kleber Lanigra Guimaraes
Mario Leite Pereira Filho
Marsis Cabral Junior

Conselho técnico administrativo

Danilo de Jesus Ferreira Nunes
Edna Baptista dos S. Gubitoso
Maria Solange de Oliveira P. Fierro
Zehbour Panossian

Copyright© IPT. Todos os direitos reservados. Todos os textos, imagens, gráficos, e outros materiais são protegidos por direitos autorais e outros direitos de propriedade intelectual pertencentes ao IPT. A reprodução dos textos da Revista IPT somente será permitida para fins didáticos e de pesquisa, desde que com a citação deste material. Proibida a reprodução total ou parcial, com intuito de lucro direto ou indireto, por qualquer meio ou processo.

Créditos técnicos

ARTE E DIAGRAMAÇÃO:

Mariana Marchesi e Selma Yuri Takesako

REVISÃO:

Edna Baptista dos S. Gubitoso

Maria Solange de Oliveira P. Fierro

Zehbour Panossian

APOIO:

Danilo de Jesus Ferreira Nunes

Av. Prof. Almeida Prado, 532 - Cidade Universitária - Butantã
05508-901 - São Paulo - SP

#02

Revista IPT:
Tecnologia
e inovação

Artigos técnicos

SUMÁRIO

p. 6	Papéis térmicos: efeitos de cremes hidratantes e seus componentes oleosos
p. 17	Exposição humana a dioxinas, furanos e bifenilas policloradas por meio do consumo de alimentos no Brasil: estimativa e carência de dados
p. 28	Contribuição ao estudo das normas para o dimensionamento de paredes de alvenaria estrutural de blocos de concreto
p. 37	Nanolubrificantes: caracterização de óleo lubrificante modificado com nanografite
p. 48	Inibidores de corrosão bifuncionais a base de terras raras

EDITORIAL



Fernando José Gomes Landgraf
Diretor presidente do IPT

Compartilhar conhecimento e inovação, nos diversos campos da atividade tecnológica, é fundamental para o crescimento sustentado. Esta concepção dá uma medida sobre a relevância da publicação da 'Revista IPT, Tecnologia e Inovação', que chega agora à segunda edição. Nela são apresentados cinco artigos técnicos estimulantes para reflexão e discussão, indispensáveis num ambiente dedicado à pesquisa, desenvolvimento e inovação.

Para começar, artigo intitulado 'Papéis térmicos: efeitos de cremes hidratantes e seus componentes oleosos' analisa a aplicação de cinco substâncias oleosas, comuns em cremes hidratantes para mãos, para estabilizar desenvolvedores de cor. O desenvolvimento da cor em papéis termossensíveis, que possuem em seu revestimento substâncias cuja coloração é sensível ao calor, está associado à formação de um

complexo entre o corante e o revelador de cor. Procurou-se também uma substância oleosa alternativa ao creme hidratante para as mãos, cujas características físico-químicas pudessem ser controladas.

No segundo artigo discutem-se riscos da exposição humana às dioxinas, aos furanos e às bifenilas policloradas de estrutura plana no Brasil, pela ingestão diária de alimentos contaminados. O cálculo baseou-se no método da 'Agency for Toxic Substances and Disease Registry', dos Estados Unidos, e dados de consumo alimentar do IBGE. O artigo 'Exposição humana a dioxinas, furanos e bifenilas policloradas por meio do consumo de alimentos no Brasil: estimativa e carência de dados', revela a necessidade de estudos em áreas sem histórico de contaminação e metodologias padronizadas.

O artigo 'Contribuição ao estudo das normas para o dimensionamento de paredes de alvenaria estrutural de blocos de concreto' apresenta estudo comparativo de normas técnicas. Discute, por meio de exemplo prático de dimensionamento, a norma ABNT NBR 10.837 de 1989 e sua revisão, a ABNT NBR 15.961 de 2011.

No setor automotivo, a lubrificação é indispensável para garantir a redução de atrito entre peças móveis e, conseqüentemente, aumentar o desempenho e a vida útil dos motores. O artigo intitulado 'Nanolubrificantes: caracterização de óleo lubrificante modificado com nanografite' avalia o uso de nanopartículas como redutoras de atrito depositadas onde o óleo lubrificante convencional geralmente não alcança. O objetivo é desenvolver um nanolubrificante à base de óleo mineral e nanopartículas de grafite.

Finalmente, mas igualmente importante, o artigo 'Inibidores de corrosão bifuncionais à base de terras-raras' propõe o uso desses minerais, tradicionalmente usados na fabricação de ímãs permanentes, polimento, catalisadores automobilísticos e para craqueamento de petróleo, entre outros, numa nova aplicação. Estende-se às terras-raras o conceito de inibidor de corrosão bifuncional, que vem crescendo em função de serem compostos ambientalmente amigáveis. Boa leitura!

Papéis térmicos: efeitos de cremes hidratantes e seus componentes oleosos

*Thermal paper: effects of hand creams and their
oily components*

Daniela C. Ferreira^{a*}, Janaina M. Dos Santos^a, Mariana Tiemi Iwasaki^a
e Maria Luiza O. D'Almeida^a

^a Laboratório de Papel e
Celulose, Instituto de Pesquisas
Tecnológicas do Estado de São
Paulo S.A. São Paulo-SP, Brasil.

^b Instituto de Química,
Universidade de São Paulo,
São Paulo-SP, Brasil.

* E-mail: danielacf@ipt.br

Palavras-chave:

papel; papel térmico; papel ter-
mossensível; impressão térmica;
qualidade de impressão.

Keywords:

*paper; thermal paper; thermal
print; quality of printing.*

Resumo

Papéis termossensíveis, também conhecidos como papéis térmicos, possuem em seu revestimento substâncias cuja coloração é sensível ao calor. O desenvolvimento da cor está associado à formação de um complexo entre o corante e o revelador de cor, denominado, complexo desenvolvedor de cor. Esse complexo é sensível a substâncias oleosas, solventes polares, calor e umidade. Neste estudo, foi avaliada a aplicabilidade de cremes hidratantes para as mãos para verificar a estabilidade do complexo desenvolvedor de cor gerado na impressão de três papéis térmicos disponíveis no mercado brasileiro. Também foram avaliados os efeitos de cinco substâncias oleosas comumente presentes na composição de cremes hidratantes para as mãos, visando encontrar uma substância oleosa alternativa ao creme hidratante para as mãos, cujas características físico-químicas pudessem ser controladas. Os resultados obtidos mostraram que os cremes hidratantes apresentam divergências devido à variação na composição. Entre as substâncias oleosas, a que apresentou melhores resultados foi a banha animal refinada.

Abstract

Thermal paper is a special coated paper whose coating contains a substance sensitive to heat. The arising of the color is associated to the formation of a molecular complex between the dye and the color developer, called "color developing complex". This complex is sensitive to oily substances, polar solvents, heat and humidity. This study evaluated the applicability of different hand creams to check the stability of the color developing complex on three printed

thermal papers available in the Brazilian market. The results showed that thermal paper print stability presents a dependence on hand cream formulations. Five oily substances commonly found in hand cream formulations were also evaluated in order to find an oily substance with controlled physical-chemistry properties which could be used as a standard. Among these substances, refined lard was the one with the best results.

1 Introdução

Papéis térmicos são papéis especiais que podem ser impressos com calor. Tais papéis estão cada vez mais presentes na nossa rotina, sendo empregados em máquinas registradoras, terminais de cartão de crédito, emissores de cupons fiscais, tíquetes de embarque e outros fins (JONES, 2015). Em 2013, o mercado de papéis térmicos movimentou cerca de 3 bilhões de dólares o que representa um volume de quase um 1,5 milhão de toneladas de papel (SCHOFIELD, 2014).

A printabilidade dos papéis térmicos com calor se deve ao seu revestimento constituído de uma mistura sólida que contém entre outras coisas, um corante capaz de mudar de cor e um revelador de cor (OJI PAPÉIS ESPECIAIS, 2015; KOEHLER PAPER GROUP, 2015). Quando uma determinada área do papel térmico é aquecida, o revestimento se funde permitindo a reação entre o corante e o revelador de cor, obtendo-se a forma colorida do corante. Ao afastar a fonte de calor, o revestimento se solidifica novamente obtendo-se o papel impresso (OJI PAPÉIS ESPECIAIS, 2015; KOEHLER PAPER GROUP, 2015).

Nos papéis térmicos em geral, são empregados corantes da classe das fluoranas (HATANO, 1997; TAKAHASHI et al., 2002). Takahashi et al. (2002) mostraram que o aparecimento da cor se deve à formação de um complexo entre moléculas de corante e do revelador de cor, denominado complexo formador de cor (CDC) (TAKAHASHI et al., 2002). Esses autores verificaram ainda que o CDC é um complexo frágil que perde a cor em presença de substâncias oleosas, de solventes de alta polaridade, de calor e de umidade. Estas mesmas características também são observadas na impressão realizada em papéis térmicos.

A instabilidade da impressão térmica realizada nos papéis térmicos suscita cuidados, principalmente, quando se fala de sua aplicação em emissores de cupom fiscal (ECF) e em terminais de autoatendimento bancário (ATM, Automated Teller Machine), uma vez que a legislação brasileira exige um período decadencial de cinco anos para tais documentos (CASTRO; VICTORINO; TOBIAS, 2010). Diante disso, o governo brasileiro, por meio do Ministério da Fazenda, criou em 2010, uma regulamentação de controle da qualidade de papéis térmicos para uso em ECF (BRASIL, 2010). Para testar a estabilidade da impressão frente a compostos oleosos, o Ato COTEPE ICMS n. 4 exige que a impressão realizada em papel térmico deva apresentar densidade óptica maior que $1,00 \pm 0,05$ após contato com creme hidratante para as mãos.

Os cremes hidratantes para as mãos disponíveis no mercado apresentam composição distinta inclusive em relação às substâncias oleosas presentes. As diferentes composições poderiam causar alterações nos resultados dos testes de estabilidade da impressão ao contato com creme hidratante. Para evitar tais influências, o ideal seria introduzir, nesse teste, uma substância pura de características físicas e químicas determináveis.

Neste trabalho, foi avaliada a estabilidade da impressão térmica quando em contato com cremes hidratantes. Para tal, foram consideradas três amostras de papel térmico, quatro cremes hidratantes distintos e cinco substâncias oleosas comumente empregadas na formulação de cremes hidratantes.

2 Procedimento metodológico

2.1 Materiais

Neste estudo, foram empregadas três amostras de papel térmico para uso em equipamento emissor de cupom fiscal, de gramatura 56 g/m². Para este tipo de papel térmico, há uma regulamentação brasileira, conseqüentemente, maior exigência de controle da qualidade.

Para verificar a estabilidade da impressão térmica ao creme hidratante, foram empregados quatro cremes hidratantes para as mãos disponíveis no mercado brasileiro. Com a ajuda de Receituário Químico (TURCO, 1986), identificaram-se as funções de cada um dos componentes presentes nas formulações dos cremes utilizados. Verificou-se que as substâncias oleosas ou gordurosas (aquelas capazes de prejudicar a impressão térmica) correspondiam àquelas com função umectante e/ou lubrificante. Desta forma, na **Tabela 1** são listadas as substâncias com tais funções presentes em cada um dos cremes estudados.

Tabela 1 – Denominação e composição oleosa dos cremes hidratantes utilizados.

Denominação	Composição oleosa
"Creme 1"	Óleo mineral, cera microcristalina, parafina, glicerina, álcool lanolínico, oleato de decila
"Creme 2"	Óleo mineral, glicerina, álcool esteárico, estearato de glicerila
"Creme 3"	Óleo mineral, óleo de amêndoas, glicerina, álcool cetílico
"Creme 4"	Óleo mineral, glicerina, ácido esteárico, dimeticona (silicone), estearato de glicerina, álcool cetílico

Para verificar a estabilidade da impressão térmica a substâncias oleosas ou gordurosas, foram empregadas aquelas listadas na **Tabela 2**. A água também foi testada uma vez que está presente em todos os cremes e sabe-se que a impressão térmica apresenta grande sensibilidade a ela.

Tabela 2 – Substâncias utilizadas no teste de estabilidade da impressão térmica.

Substância	Características
Água	Condutividade 21 mS/m
Silicone	Synth, 99 % de pureza
Glicerina	Quimex, 99,5 % de pureza
Banha refinada	Gordura suína refinada comercial
Óleo de oliva (extravirgem)	Acidez a (0,30 ± 0,01) %
Óleo de amêndoas	Acidez a (0,05 ± 0,02) %

Notas Tabela 2: a) Método analítico BS 684 sec. 2.10 ISO 660 – Acidez expressa como ácido oleico.

2.2 Métodos

Os papéis térmicos foram impressos em impressora térmica Atlantek, modelo 400, empregando-se sua oitava faixa de energia média que, conforme indicado pelo fabricante, corresponde a 13,166 mJ/mm², gerando corpos de prova contendo oito áreas impressas quadradas de 1 cm x 1 cm (Figura 1). O parâmetro escolhido para controle da durabilidade da impressão foi a densidade óptica das áreas impressas determinada de acordo com a norma ASTM F 2036-05 empregando-se um espectrodensitômetro X-Rite, modelo SpectroEye (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 2005).

Três corpos de prova de cada papel foram selecionados para realização dos ensaios em cada condição experimental. Para cada corpo de prova, determinou-se a densidade óptica em três regiões distintas de três áreas impressas (Figura 1), totalizando, deste modo, 27 leituras por ensaio.

O ensaio de estabilidade da impressão ao contato com cremes hidratantes e com substâncias oleosas foi realizado conforme descrito no Ato COTEPE ICMS n. 4: com o auxílio de um chumaço de algodão, aplicou-se, de forma uniforme, sobre toda a face impressa do corpo de prova o creme hidratante ou a substância oleosa. O contato direto com a superfície do papel foi mantido por 30 s, sendo, imediatamente após, removido o excesso de material com o auxílio de um chumaço de algodão limpo. Os corpos de prova foram mantidos ao abrigo da luz e em ambiente a (23 ± 2) °C e (50 ± 5) % de umidade relativa do ar por 24 h. Após esse período a densidade óptica das regiões indicadas na Figura 1 foi determinada novamente conforme descrito anteriormente.

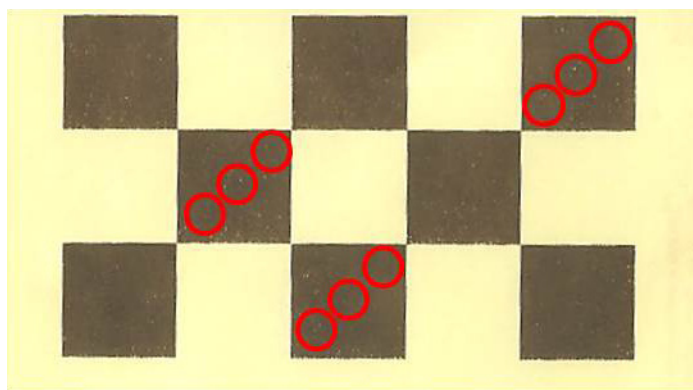


Figura 1 – Corpo de prova, contendo oito áreas quadradas de 1 cm x 1 cm, gerado após impressão térmica. Os círculos em vermelho indicam as regiões onde a densidade óptica foi determinada.

O ensaio de estabilidade da impressão após imersão em água foi realizado conforme descrito no Ato COTEPE ICMS n. 4: os corpos de prova impressos foram imersos, com a face impressa para cima, em 500 mL de água destilada ($23\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$) por 1 h. Após esse tempo, os corpos de prova foram removidos da água e secos ao ar e mantidos ao abrigo da luz em ambiente a (23 ± 2) $^{\circ}\text{C}$ e (50 ± 5) % de umidade relativa do ar, por um período de por 24 h. Após esse tempo, a densidade óptica das regiões indicadas na **Figura 1** foi determinada.

A variação da densidade óptica (D.O.) foi calculada, como indicado na **Equação 1**.

$$\text{Variação da D.O.} = D.O._{\text{inicial}} - D.O._{\text{após}} \quad (1)$$

onde, $D.O._{\text{inicial}}$ é a densidade óptica inicial e $D.O._{\text{após}}$ é a densidade óptica após contato com creme hidratante ou substância oleosa.

O teor de água dos cremes hidratantes foi determinado por titulação Karl Fischer, de acordo como o método descrito na norma técnica ASTM E 203-08 (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 2008).

3 Resultados e discussão

3.1 Efeitos de creme hidratante

Os valores de densidade óptica (D.O.) inicial, logo após a impressão térmica, e após o contato com creme hidratante para as mãos dos três papéis analisados são apresentados na **Tabela A1** apresentada no material suplementar.

O gráfico de variação de D.O. após o contato com os cremes hidratantes para as mãos é mostrado na **Figura 2**. De uma maneira geral, foram observados dois comportamentos:

- após contato com "Creme 1, a variação da D.O. é negativa, o que significa que a D.O. aumentou em relação à inicial; e
- após contato com os demais cremes estudados, a variação da D.O. é positiva, indicando a diminuição da D.O. em relação à inicial.

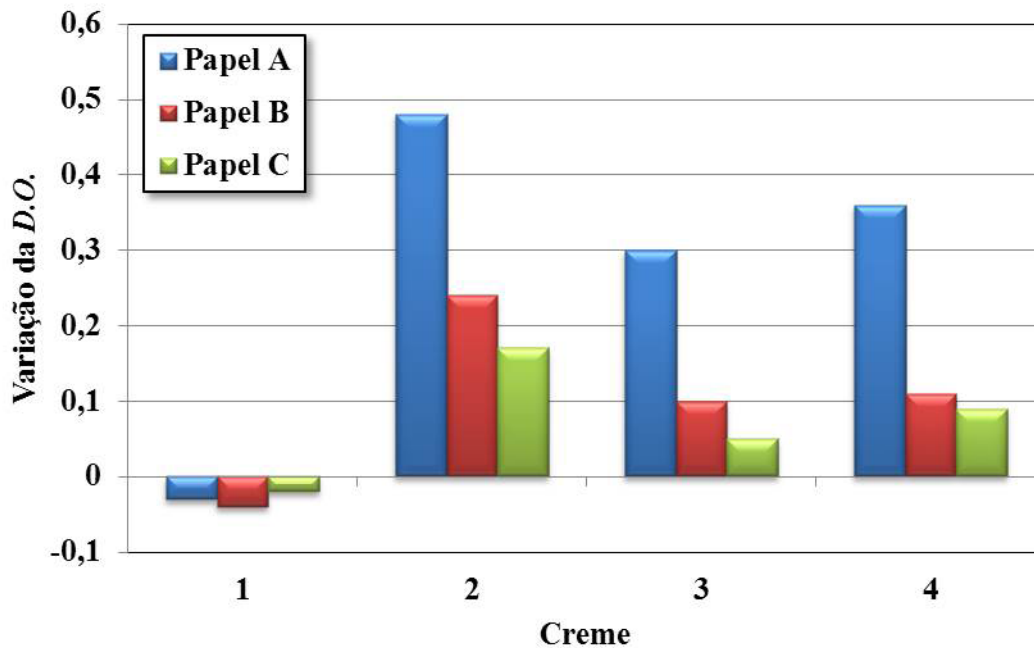


Figura 2 - Variação da D.O. após contato com cremes hidratantes para mãos.

O aumento da D.O. observado para o "Creme 1" pode ser explicado pela diferença de índice de refração do papel seco e do papel impregnado com creme hidratante. A D.O. é determinada por uma medida de reflexão de luz branca pela superfície do papel. Quando o papel é impregnado com o creme hidratante, este preenche os poros do papel antes ocupados por ar. Como o índice de refração do creme é maior que o do ar e mais próximo do índice de refração das fibras celulósicas ou dos componentes do revestimento do papel, a luz refletida pela superfície sofre menos desvios e então as propriedades ópticas como a transmitância e a reflectância são intensificadas (SAARELA et al., 2007), desta maneira, a D.O. aumenta. Conclui-se, portanto, que o aumento de D.O. é resultado de um efeito físico e não está relacionado às interações das substâncias oleosas presentes nos cremes hidratantes com o complexo desenvolvedor de cor presente na área impressa do papel térmico, isto explicaria o fato dos três papéis analisados apresentarem variação de D.O. semelhante no teste com o "Creme 1".

Entre os cremes que causaram diminuição da D.O., verifica-se que o "Papel A" é o mais afetado e que o "Papel C" é o menos afetado. Esta variação de comportamento entre os papéis térmicos se deve à diferença de composição química do revestimento térmico.

Observou-se ainda que os cremes que causaram diminuição da D.O. eram mais líquidos que aquele que causou aumento da D.O., provavelmente devido a uma maior porcentagem de água em suas composições. Os resultados de porcentagem de água nos quatro cremes hidratantes são apresentados na **Figura 3A** e mostram que o "Creme 1" apresenta cerca de 20 % menos água que os demais cremes. Os efeitos da água na D.O. nas áreas impressas dos papéis térmicos estudados (**Figura 3B**) segue o mesmo padrão observado nos cremes 2 a 4, sugerindo que a perda da D.O. observada nesses cremes

apresenta maior contribuição da água que das substâncias oleosas/gordurosas contidas neles.

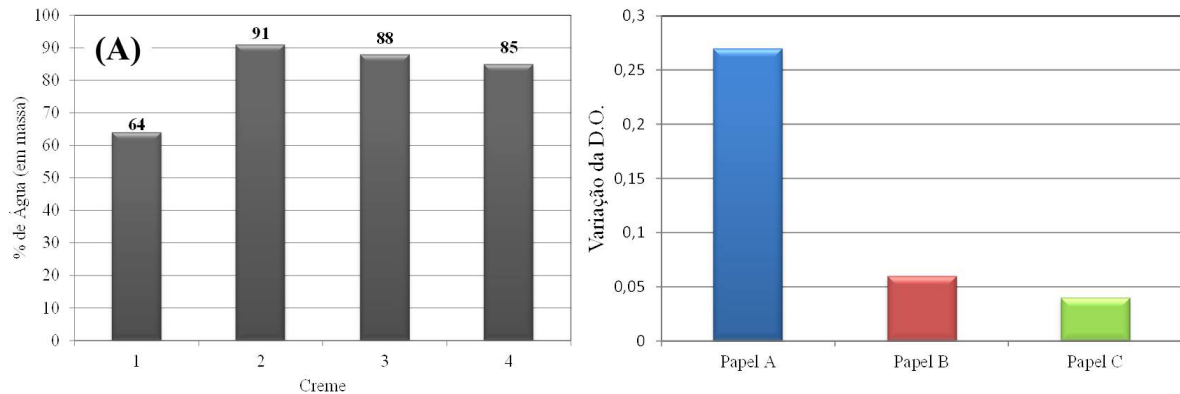


Figura 3 - (A) porcentagem de água nos cremes hidratantes, (B) variação da D.O. após contato com água.

Desta forma, os resultados dos efeitos de creme hidratante para as mãos na impressão de papéis térmicos indicam que os cremes analisados não são adequados para avaliar os efeitos de substâncias oleosas sobre a impressão de papéis térmicos, uma vez que para o "Creme 1" as alterações físicas são mais significativas que as interações das substâncias oleosas com o complexo de cor e para os cremes 2-4, a perda de D.O. se deve, em maior parte, aos efeitos da interação da água com o complexo de cor.

3.2 Efeitos de substâncias oleosas

Os resultados de D.O. das áreas impressas dos três papéis térmicos estudados, após o contato com as substâncias oleosas são apresentados na **Tabela A2** do material suplementar.

O gráfico de variação de D.O. após o contato com as substâncias oleosas é mostrado na **Figura 4**. Os resultados para o contato com silicone são semelhantes entre si e aos obtidos para o "Creme 1", portanto, não devem refletir os efeitos da interação do silicone com o complexo desenvolvedor de cor (CDC).

Os resultados das demais substâncias apresentam variações significativas em função do papel analisado e, como discutido anteriormente, pode ter relação com a composição química do revestimento. A glicerina só apresentou perda de D.O. (variação de D.O. positiva) para o "Papel A", enquanto que no caso dos óleos vegetais, a perda de D.O. só ocorreu para o "Papel C". A observação de variação de D.O. ora positiva, ora negativa, sugere que os fenômenos físicos (reflexão da luz) e químicos (equilíbrio do CDC) envolvidos na determinação da densidade óptica apresentam contribuições semelhantes e podem, facilmente, se sobrepor um ao outro, dependendo da composição do revestimento do papel

térmico.

Por fim, a única substância capaz de interagir com o CDC de todos os papéis térmicos estudados foi a banha animal refinada, sendo o "Papel C" o papel mais sensível e o "Papel A" o menos sensível.

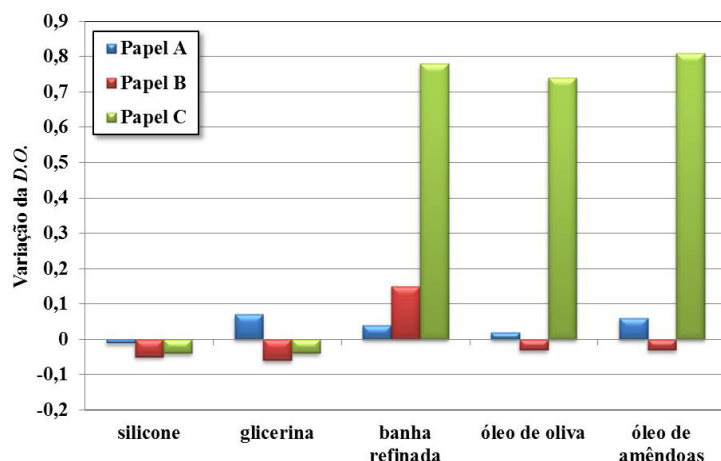


Figura 4 – Variação da D.O. após contato com as substâncias oleosas.

Os resultados de contato com substâncias oleosas indicam que a banha animal refinada é o composto mais indicado para a realização de testes de resistência da impressão térmica a tais substâncias, uma vez que para este composto os efeitos ópticos não são capazes de se sobreporem aos efeitos de abaixamento de D.O., causado pela desestabilização do complexo de cor da impressão térmica.

4 Conclusões

Os resultados obtidos neste estudo referente aos efeitos de cremes hidratantes para as mãos sobre a densidade óptica de regiões impressas de papéis térmicos mostrou que o efeito dos cremes sobre a densidade óptica depende da formulação dos mesmos e que a água presente nas formulações apresenta maior poder desestabilizante do complexo de cor da impressão do que as próprias substâncias oleosas neles contidas. Ainda, em alguns casos, fenômenos ópticos, causados pela diminuição do espalhamento da luz por conta do creme, também podem influir nos resultados obtidos.

A avaliação dos efeitos de cinco substâncias oleosas, comumente encontradas na formulação de cremes hidratantes para as mãos, mostrou que a substância mais indicada para avaliar os efeitos de óleo no complexo de cor da impressão térmica é a banha animal refinada.

5 Agradecimentos

Os autores agradecem ao Laboratório de Análises Químicas do IPT pelas determinações de índice de acidez dos óleos de amêndoas e oliva.

6 Referências

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM E 203-08**: Standard Test Method for Water Using Volumetric Karl Fischer Titration, West Conshohocken, 2008. 10 p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM F 2036-05**: Evaluation of larger area density and background on eletrophotographic printers, West Conshohocken, 2005. 4 p.

BRASIL. Ato COTEPE/ICMS no 4, de 11 de março de 2010. Dispõem sobre a Especificação de Requisitos Técnicos da bobina de papel para uso em equipamento Emissor de Cupom Fiscal (ECF) e dá outras providências. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, seção 1, p. 8, 17 mar. 2010.

CASTRO, C. J. L.; VICTORINO, C. R.; TOBIAS, J. J. **Guarda e manutenção de documentos fiscais** 3. ed. Brasília: Federação Nacional das Empresas de Serviços Contábeis e das Empresas de Assessoramento, Perícias, Informações e Pesquisas, 2010. 70 p.

HATANO, Y. The chemistry of fluoran leuco dyes. In: MUTHYALA R. (Ed.) **Chemistry and applications of leuco dyes**. New York: Plenum Press, 1997. p. 159-205.

JONES, J. **Every day uses for thermal paper**. Disponível em: <<http://www.buyrolls.com/blog/2012/10/everyday-uses-for-thermal-paper/>>. Acesso em: 17 mar. 2015.

KOEHLER PAPER GROUP. **Informações gerais da homepage**. Disponível em: <<http://www.koehlerpaper.com/en/service/downloads.php?category=1295970302493>>. Acesso em: 17 mar. 2015.

OJI PAPEIS ESPECIAIS. **Informações gerais da homepage**. Disponível em: <<http://ojipapeis.com.br/produtos/termicos>>. Acesso em: 17 mar. 2015.

SAARELA, J. et al. Optical object detection in paper improved by refractive index matching and mechanical treatment. In: THE INTERNATIONAL SOCIETY FOR OPTICAL ENGINEERING- SPIE. **Proceedings ...** Bellingham: SPIE, 2007. p. 70221A-1 – 70221A-8.

SCHOFIELD, H. **Thermal printing in 2014 and beyond**. Narragansett: Schofield Imaging Associations, 2014. 148 p.

TAKAHASHI, Y. et al. Why does a color-developing phenomenon occur on thermal paper comprising of a fluoran dye and a color developer molecule? *Bulletin Chemical Society Japan*, v. 75, p. 2225-2231, 2002.

TURCO, A. **Receituário químico**. Tradução de M. B. Nogueira. Lisboa: Editorial Presença, 1986. p. 148-188.

7 Material suplementar

O esquema de formação do complexo formador de cor e as tabelas com resultados de densidade óptica constam no material suplementar disponível em <http://revista.ipt.br>.

Anexo 1 - Formação do complexo formador de cor (cdc)

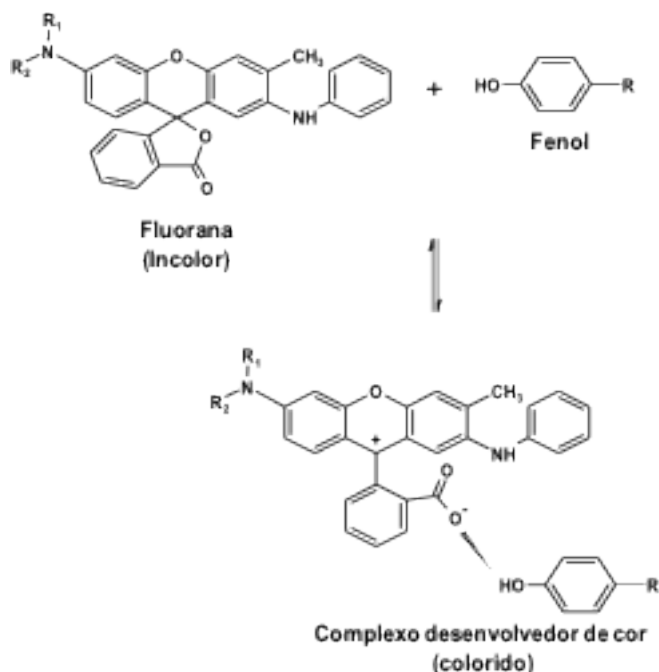


Figura A1. Mecanismo de reação entre a forma incolor de fluorana e fenol para formação do complexo desenvolvedor de cor, adaptado de Takahashi et al., 2002.

Anexo 2 - Resultados

Tabela A1. Resultados de densidade óptica após contato com cremes hidratantes para as mãos.

Condição experimental	Densidade óptica		
	"Papel A"	"Papel B"	"Papel C"
Inicial	1,24 (0,09)	1,24 (0,03)	1,28 (0,04)
"Creme 1"	1,27 (0,16)	1,28 (0,06)	1,30 (0,05)
"Creme 2"	0,76 (0,16)	1,00 (0,13)	1,11 (0,45)
"Creme 3"	0,94 (0,38)	1,14 (0,06)	1,23 (0,09)
"Creme 4"	0,88 (0,24)	1,13 (0,09)	1,19 (0,11)

Notas : os valores apresentados nesta tabela se referem à média de vinte e sete determinações. Os valores entre parênteses se referem à variação do menor e do maior valor observado em relação à média.

Tabela A2. Resultados de densidade óptica após contato com substâncias oleosas.

Condição experimental	Densidade óptica		
	"Papel A"	"Papel B"	"Papel C"
Inicial	1,24 (0,09)	1,24 (0,03)	1,28 (0,04)
Silicone	1,25 (0,09)	1,29 (0,03)	1,32 (0,04)
Glicerina	1,17 (0,14)	1,30 (0,03)	1,32 (0,14)
Banha refinada	1,09 (0,17)	1,13 (0,09)	0,51 (0,16)
Óleo de oliva	1,22 (0,14)	1,27 (0,06)	0,54 (0,05)
Óleo de amêndoas	1,18 (0,08)	1,27 (0,05)	0,47 (0,05)

Notas Tabela A2: os valores apresentados nesta tabela se referem à média de vinte e sete determinações. Os valores entre parênteses se referem à variação do menor e do maior valor observado em relação à média.

Exposição humana a dioxinas, furanos e bifenilas policloradas por meio do consumo de alimentos no Brasil: estimativa e carência de dados

Human exposition to dioxins, furans and polychlorinated biphenyls via food consumption in Brazil: estimation and data gaps

João Paulo Amorim de Lacerda^{a*} e Martin Rose^b

^a Laboratório de Análises Químicas, Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo S.A. São Paulo-SP, Brasil.

^b Organic Environmental Contaminants, FERA Science Ltd., York, Reino Unido.

*E-mail: jpaulo@ipt.br

Resumo

O nível de exposição humana às dioxinas, aos furanos e às bifenilas policloradas de estrutura plana no Brasil foi estimado por meio de pesquisa bibliográfica dos principais trabalhos publicados reportando teores desses compostos em alimentos consumidos no país. A ingestão diária foi calculada de acordo com o preconizado pela Agency for Toxic Substances and Disease Registry dos Estados Unidos e com os dados de consumo de alimentos do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Verificou-se que boa parte dos resultados alarmantes encontrados se deve a estudos feitos em áreas com histórico de contaminação, enquanto que os resultados considerados como linha de base são comparáveis com a ingestão diária de países mais desenvolvidos. Entretanto, devido à escassez de dados, que leva à elevada incerteza, a estimativa aqui apresentada não pode ser considerada como representativa da situação brasileira, ficando clara a necessidade de que mais estudos sejam feitos em áreas sem histórico de contaminação e com o uso de metodologias padronizadas.

Abstract

Human exposure to dioxins, furans and polychlorinated biphenyls of planar structure was estimated for the Brazilian population through a bibliographic research on main published works regarding the levels of these compounds in food consumed in Brazil. The daily intake was calculated according to the recognition of the United States Agency for Toxic Substances and Disease Registry and based on data of food consumption from Instituto Brasileiro de Geografia e

Palavras-chave:

dioxina; furano; exposição à dioxina; dioxina em alimento; dioxina no Brasil.

Keywords: dioxin; furan; dioxin exposure; dioxin in food; dioxin in Brazil.

Estatísticas (Brazilian Institute of Geography and Statistics). Some alarming results were found which were attributed to the fact that the data were obtained from studies conducted in contaminated areas, whereas other results, considered as background, are comparable to the daily intake of more developed countries. However, due to the scarcity of data which leads to a high uncertainty, the estimation presented herein cannot be considered as representative of the Brazilian situation, making it clear that more studies be done in non-contaminated areas and using standardized methodologies.

1 Introdução

As dibenzo-p-dioxinas policloradas (Polychlorinated dibenzo-p-dioxins, PCDDs ou genericamente dioxinas), os dibenzofuranos policlorados (Polychlorinated dibenzofurans, PCDFs ou genericamente furanos) e as bifenilas policloradas de estrutura plana (polychlorinated biphenyls, ou PCBs, também conhecidas como dioxin-like PCBs ou dl-PCBs) são contaminantes antropogênicos presentes em todos os compartimentos ambientais. São substâncias lipofílicas, persistentes e resistentes à degradação química, física e biológica e, portanto, podem bioacumular nos tecidos adiposos de animais, causando várias desordens como mudanças no desenvolvimento sexual de fetos, incidência de cloroacne, desordens de tireoide e do sistema reprodutivo e até incidência de alguns tipos de câncer (LOHMANN; JONES, 1998; ASSUNÇÃO; PESQUERO, 1999; FIEDLER, 2003).

Os PCBs foram produzidos comercialmente desde a década de 1930 até os anos 1980 para serem usados como fluidos de arrefecimento/isolamento, retardantes de chamas, plastificantes e como base de resinas e tintas devido às suas propriedades físico-químicas (PEREIRA, 2004). As dioxinas e os furanos, no entanto, nunca foram produzidos para uso comercial. Eles são subprodutos de diversos processos térmicos em que matéria orgânica é queimada na presença de traços de cloro, como na produção de compostos clorados (pentaclorofenol, pesticidas organoclorados, etc.), incineração ou queima de lixo doméstico, hospitalar e de resíduos perigosos além de incêndios em florestas e agriculturas (PEREIRA, 2004; KULKARNI; CRESPO; AFONSO, 2008). Dos 210 congêneres de dioxinas e furanos e dos 209 congêneres de PCBs existentes, 17 PCDD/PCDFs e 12 PCBs são de grande preocupação, devido à posição lateral dos átomos de cloro na molécula, que dá propriedades tóxicas agudas a esses compostos (FIEDLER, 2003).

Apesar de presente em todos os compartimentos ambientais, a principal fonte de contaminação para os humanos é a ingestão de alimentos contaminados (FIEDLER, 2003). Uma vez lançados no meio ambiente, as dioxinas, os furanos e os PCBs podem chegar até mesmo a áreas isoladas, como topos de montanhas ou fundo de oceanos, por meio de um fenômeno chamado de destilação global (SADLER; CONNELL, 2012). Adsorvidos no material particulado emitido por chaminés industriais e outras fontes já citadas, esses contaminantes são transferidos para o sedimento de oceanos e rios e para o topo de solos e folhas de plantas via deposição atmosférica (KULKARNI; CRESPO; AFONSO, 2008). A planta e o solo contaminados são então ingeridos por pequenos animais, causando a bioacumulação desses contaminantes nos tecidos adiposos de animais maiores por meio da cadeia trófica até chegar aos

seres humanos (FIEDLER, 2003). A Organização Mundial da Saúde estima que mais de 90 % da exposição humana a dioxinas e furanos se dá via ingestão de alimentos contaminados, sendo que os produtos de origem animal como carnes, leites e seus derivados são as principais fontes de entrada (WORLD HEALTH ORGANIZATION, 2010).

A maior parte dos países desenvolvidos faz o monitoramento extensivo desses compostos em todos os meios, mas, nos países em desenvolvimento, poucos dados existem sobre as fontes e a destinação das dioxinas e furanos e dos PCBs, especialmente dados relativos à contaminação em alimentos. Países como Holanda, Reino Unido e Alemanha monitoram a contaminação de alimentos por dioxinas, furanos e compostos similares desde o início dos anos 1980 por meio de seus programas de Estudo de Dieta Total (Total Diet Studies, TDS) (EUROPEAN FOOD SAFETY AUTHORITY, 2011; FERNANDES et al., 2012). Esses programas são importantes para identificar tendências na concentração de Poluentes Orgânicos Persistentes (POPs), como as dioxinas e os furanos, nos alimentos consumidos no país onde o estudo é realizado (FERNANDES et al., 2004), podendo servir como base para políticas públicas na revisão de limites e no critério para produção ou importação de alimentos. Os programas de TDS são também desenvolvidos para avaliar a ingestão diária de compostos químicos nocivos pela população e para estabelecer se ações devem ser tomadas para prevenir problemas de saúde pública (EUROPEAN FOOD SAFETY AUTHORITY, 2011). Somente recentemente, o Brasil publicou seu inventário das fontes de dioxinas e furanos (MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE, 2013), mas esse tipo de inventário não inclui resultados para alimentos. Alguns trabalhos foram feitos em amostras de lodo de esgoto (PEREIRA; KUCH, 2005); em solo contaminado e em leite de animais criados em área contaminada (BRAGA et al., 2002); em amostras de compostagem (GROSSI; LICHTING; KRAUSS, 1998) e, mais recentemente, em amostras de ar ambiente (SCHUSTER et al., 2015). Ainda poucos dados existem para amostras de alimentos.

O Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo S.A. (IPT), por meio de um projeto de modernização, adquiriu em 2008 um cromatógrafo gasoso acoplado ao espectrômetro de massas de alta resolução (HRGC/HRMS) para realizar análises de dioxinas, furanos, PCBs e outros POPs listados na Convenção de Estocolmo, com o objetivo de atender às demandas do governo, que precisa realizar o monitoramento desses compostos para poder implementar o que foi acordado na Convenção de Estocolmo (da qual o Brasil é signatário) e para poder atender às demandas do setor industrial e agropecuário brasileiro, que precisam garantir a qualidade de seus produtos, decorrente das crescentes exigências do mercado interno e externo, além de controlar melhor as emissões causadas em detrimento de suas atividades. O desenvolvimento da capacidade analítica para determinação de dioxinas, furanos, PCBs e outros POPs de interesse possibilitará a ampliação dos serviços oferecidos pelo IPT, por meio do Centro de Química e Manufaturados (CQuiM), que já realiza diversos tipos de determinações químicas em várias matrizes. O fato de esses compostos estarem espalhados por todos os compartimentos ambientais, associado à possibilidade de contaminar alimentos, faz com que o monitoramento desses contaminantes seja de interesse tanto da indústria (química, metalúrgica, papel e celulose) como do setor agropecuário e alimentício, além dos órgãos governamentais responsáveis pela fiscalização e gestão ambiental. O equipamento adquirido pelo IPT é o mais recomendado para esse tipo de determinação, pois possui características que torna

a análise altamente seletiva (como a capacidade de monitorar íons específicos dos compostos de interesse, e resolução de 0,001 unidades de massa atômica) o que reduz grandemente a possibilidade de compostos coextraídos interferirem na quantificação dos compostos de interesse. Diante dessa importante capacitação disponível no Instituto, sentiu-se a necessidade de ter informações a respeito dos níveis de contaminação e exposição humana a essa classe de contaminação.

Este trabalho tem como objetivo fazer um levantamento dos níveis de exposição humana às dioxinas, furanos e PCBs no Brasil via ingestão de alimentos, baseado nos dados publicados. A ingestão diária (Daily Intake, DI) foi calculada e comparada com a legislação internacional para avaliar se a exposição humana no Brasil está alta e se o DI calculado é comparável ao de outros países.

2 Procedimento metodológico

Uma busca extensiva foi feita nos principais bancos de dados de trabalhos científicos (nominalmente Periódicos CAPES, Web of Science, Scopus e no site Dioxin20XX) para encontrar resultados publicados sobre níveis de dioxinas, furanos e PCBs em amostras de alimentos no Brasil. A busca foi feita utilizando as palavras-chave "Dioxina" e "Brasil" e todos os artigos reportando níveis de dioxinas, furanos e/ou PCBs em alimentos foram identificados e incluídos. Trabalhos realizados somente em amostras ambientais ou animais selvagens foram excluídos. Os resultados foram então compilados e os teores em toxicidade equivalente (WHO2005-TEQ (em pg.g-1, picogramas de contaminante por grama de amostra)) foram obtidos (WORLD HEALTH ORGANIZATION, 2010). O pior cenário (maiores concentrações) foi priorizado. Os resultados no limite superior (upper bound), nos casos em que o limite de detecção foi declarado (nem todos os trabalhos avaliados apresentaram esses dados), também foram priorizados. Para o cálculo da ingestão diária, foi adotada a abordagem da ATSDR (AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY, 2005).

3 Resultados e discussão

Baseado no consumo médio per capita no Brasil das classes de alimentos apresentadas nos trabalhos avaliados (INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA, 2011) e na massa corporal média de adultos e crianças (AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY, 2005), o parâmetro DI para a população brasileira foi calculado como:

$$DI = \frac{C \cdot IR \cdot BF \cdot EF \cdot K}{BW}$$

Em que:

DI: ingestão Diária (Daily Intake) de dioxinas, furanos e/ou PCBs (WHO-TEQ $\text{pg}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{dia}^{-1}$, picogramas de contaminante ingerido por massa corporal por dia);

C: concentração do composto químico contaminante declarado no artigo ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$; $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$; $\text{ng}\cdot\text{kg}^{-1}$; $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$, massa do contaminante pela quantidade de amostra);

IR: taxa de ingestão (*Intake Rate*) do alimento em estudo (consumo per capita em $\text{g}\cdot\text{dia}^{-1}$);

BF: fator de biodisponibilidade (*Bioavailability Factor*) é a quantidade de substância absorvida no corpo de uma pessoa após o consumo (para priorização, o fator de biodisponibilidade foi considerado como 1, o que significa que toda quantidade de contaminante ingerida é absorvida pelo organismo);

EF: fator de exposição (*Exposure Factor*) é o quão frequentemente a pessoa é exposta ao meio contaminado (novamente, para priorização, o EF foi considerado como 1);

BW: massa corporal (*Body Weight*) (em kg);

K: fator de correção de unidades.

A Tabela 1 mostra o DI calculado, bem como as fontes dos dados de entrada.

Tabela 1 – DI calculado para a população brasileira (WHO-TEQ $\text{pg}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{dia}^{-1}$).

Somente Dioxinas e Furanos										
Matriz	Região	TEQ ($\text{pg}\cdot\text{g}^{-1}$ gordura)	Referência	IR	EF	BF	BW- Adulto (kg)	BW- Criança (kg)	DI-Adulto	DI-Criança
									(WHO-TEQ $\text{pg}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{dia}^{-1}$)	
Queijo	Importado	0,01		6,8	1	1	70	16	0,001	0,004
Óleo de peixe	Importado	4,60		0,4	1	1	70	16	0,03	0,1
Queijo	Importado	0,05		6,8	1	1	70	16	0,005	0,02
Queijo	Importado	0,46	CARVALHARES et al.	6,8	1	1	70	16	0,04	0,2
Chocolate	Importado	0,04	(2000)	3,5	1	1	70	16	0,002	0,009
Leite	Importado	0,07		34,7	1	1	70	16	0,03	0,2
Queijo	Importado	0,02		6,8	1	1	70	16	0,002	0,009
Tripas	Importado	0,80		2,9	1	1	70	16	0,03	0,1
Leite de vaca	Cid Meninos, RJ	6,50	BRAGA e KRAUSS (2000)	34,7	1	1	70	16	3,2	14,1
Manteiga	RJ	0,30	CARVALHARES et al.	1,0	1	1	70	16	0,004	0,02
Queijo	RJ	1,30	(2002)	6,8	1	1	70	16	0,1	0,6
Iogurte	RJ	2,80		9,8	1	1	70	16	0,4	1,7
Leite	RJ	0,13		34,7	1	1	70	16	0,06	0,3
Ovos	Cid Meninos, RJ	36284,90	ASMUS et al. (2008)	11,7	1	1	70	16	6064,8	26533,3
Leite	Não especificado	0,54	ROCHA et al. (2013)	34,7	1	1	70	16	0,3	1,2
Leite em pó	MG	0,24	PAPKE e TRITSCHER	0,3	1	1	70	16	0,001	0,005
Fórmula infantil	SP	0,45	(2000)	6,1	1	1	70	16	0,04	0,2
Dioxinas, Furanos e PCBs										
Bagre marinho	Baía de Sepitiba, RJ	0,66		23,4	1	1	70	16	0,2	1,0
Falso arenque	Baía de Sepitiba, RJ	0,39	PEREIRA (2013)	23,4	1	1	70	16	0,1	0,6
Ronco raiado	Baía de Sepitiba, RJ	0,73		23,4	1	1	70	16	0,2	1,1
Barracuda	Baía de Sepitiba, RJ	1,50		23,4	1	1	70	16	0,5	2,2

Somente PCBs

Matriz	Região	TEQ (pg·g ⁻¹ gordura)	Referência	IR	EF	BF	BW- Adulto (kg)	BW- Criança (kg)	DI-Adulto	DI-Criança
									(WHO-TEQ pg·kg ⁻¹ ·dia ⁻¹)	
Mexilhão	Arraial do Cabo, RJ	0,13		0,7	1	1	70	16	0,001	0,006
Vieira	Arraial do Cabo, RJ	0,06		0,7	1	1	70	16	0,001	0,002
Mexilhão	Baía de Guanabara, RJ	0,57	GALVÃO et al. (2012)	0,7	1	1	70	16	0,006	0,03
Mexilhão	Baía de Septiba, RJ	0,39		0,7	1	1	70	16	0,004	0,02
Mexilhão	Baía de Ilha Grande, RJ	0,35		0,7	1	1	70	16	0,003	0,02
Vieira	Baía de Ilha Grande, RJ	0,02		0,7	1	1	70	16	0,0002	0,001
Caranguejos	Baía de Santos, SP	95.33	MAGALHÃES et al. (2012)	0,7	1	1	70	16	0,1	4,2
Peixe	SP	81.00		0,7	1	1	70	16	27,1	118,5
	RJ	19.00		0,7	1	1	70	16	6,4	27,8
	PR	4.00	TORRES et al. (2010)	0,7	1	1	70	16	1,3	5,9
	MS	15.00		0,7	1	1	70	16	5,0	21,9
	AM	5.00		0,7	1	1	70	16	1,7	7,3
	PA	3.00		0,7	1	1	70	16	1,0	4,4
	RO	3.00		0,7	1	1	70	16	1,0	4,4

Pela **Tabela 1**, pode-se observar que alguns resultados alarmantes foram obtidos para ovos e leite (em negrito), com o DI calculado ultrapassando, no pior caso, por um fator de 1000 para adultos e de 6000 para crianças, a ingestão diária máxima recomendada pela Organização Mundial da Saúde que é de (1 a 4) WHO-TEQ pg·kg⁻¹·dia⁻¹ (LEEUWEN et al., 2000). Entretanto, tal resultado não representa o DI para a maioria da população. Os estudos que vieram com essas concentrações significativamente altas de dioxinas e furanos foram conduzidos em uma única área altamente contaminada (BRAGA; KRAUSS, 2000; ASMUS et al., 2008). No que se refere a peixes, o estudo feito por Torres e colaboradores (2010) foi conduzido em regiões industrializadas e muito populosas (SP, RJ, PR) com amostras de rios que recebem uma quantidade considerável de esgoto, e em outras regiões que têm um histórico de uso de pesticidas para controle da malária (AM, MS).

Excluindo-se os resultados elevados, o DI calculado varia de (0,0002 a 1,7) WHO-TEQ pg·kg⁻¹·dia⁻¹ para adultos e de (0,001 a 4,2) WHO-TEQ pg·kg⁻¹·dia⁻¹ para crianças até 6 anos, valores que são comparáveis com o de alguns países industrializados como Reino Unido (DI de (1,8 a 3,1) WHO-TEQ pg·kg⁻¹·dia⁻¹), outros países europeus (DI de (0,93 a 3,0) WHO-TEQ pg·kg⁻¹·dia⁻¹) e Estados Unidos (DI de (1,8 a 3,5) WHO-TEQ pg·kg⁻¹·dia⁻¹) (KING; BUCKLEY-GOLDER; WOODFIELD, 1999; COMMITTEE ON TOXICITY,

2001; SCHECTER et al., 2001). Entretanto, uma grande incerteza pode ser atribuída às estimativas de exposição apresentadas na **Tabela 1**. Algumas matrizes foram analisadas somente para dioxinas e furanos e outras somente para PCBs (somente um artigo apresentou resultados para ambos), o que faz com que o DI calculado esteja subestimado para o tipo de alimento estudado. A maioria dos estudos cobriram somente regiões urbanas ou com histórico de contaminação. Além disso, a falta de informação detalhada, como concentração individual de congêneres, base de cálculo (base úmida, base gordura, tipo de fator de toxicidade adotado, como I-TEQ, WHO-TEQ), devido às diferentes abordagens e objetivos dos diferentes estudos, contribuem para que qualquer estimativa seja um grande desafio.

Muitos alimentos largamente consumidos no Brasil, como carne bovina ou grãos (feijão e arroz) não foram ainda analisados para dioxinas, furanos e PCBs e, portanto, não foram considerados nessa estimativa. Considerando que esses são os principais alimentos consumidos no país, e tendo em mente que as dioxinas, os furanos e os PCBs estão em toda parte, é possível afirmar que a estimativa feita é só a "ponta do iceberg". Avegliano, Mahiara e Silva (2015) propuseram recentemente uma lista de alimentos para ser usada no desenvolvimento de um Estudo de Dieta Total para o Brasil. Ainda que a lista proposta seja voltada mais para alimentos consumidos na região sudeste do país, é possível adotá-la como ponto de partida para um estudo mais aprofundado no que tange a ingestão de contaminantes pela população brasileira.

4 Conclusões

Baseado nos poucos dados existentes, uma vaga estimativa da ingestão diária de dioxinas, furanos e PCBs no Brasil foi feita. Os resultados mostram que, apesar de comparáveis com a exposição de base de alguns países industrializados, o DI calculado não pode ser considerado como representativo da atual situação no Brasil, devido à escassez de dados e a correspondente incerteza que pode ser atribuída a presente estimativa.

Para uma melhor avaliação de risco, outros parâmetros devem ser considerados, como a avaliação de contaminação em outros tipos de alimentos, que também compõem os hábitos alimentares da população brasileira, assim como uma abordagem que englobe múltiplos alimentos para o cálculo do DI (afinal, as pessoas não comem somente um tipo de alimento durante o dia) e o uso de uma quantidade representativa de dados. Para que seja feita uma melhor estimativa da exposição da população brasileira, uma boa abordagem seria a aplicação de Estudos de Dieta Total (*Total Diet Study*, TDS) em concordância com guias internacionais e aplicados em diferentes regiões do Brasil.

5 Agradecimentos

Este trabalho é parte do treinamento do autor no Programa de Desenvolvimento e Capacitação no Exterior (PDCE), promovido pelo IPT e financiado pela FIPT (Fundação de Apoio ao Instituto de Pesquisas Tecnológicas). O autor gostaria ainda de agradecer à FERA Science Ltda e ao Dr. Martin Rose, em especial, pela oportunidade e aprendizado durante esse período de treinamento.

6 Referências

AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY. **Public health assessment guidance manual**. Atlanta: ASTDR, 2005. 357 p.

ASMUS, C. I. R. F.; ALONSO, H. G. A.; PALÁCIOS, M.; SILVA, A. P.; FILHOTE, M. I. F.; BUOSI, D.; CÂMARA, V. M. Assessment of human health risk from organochlorine pesticide residues in Cidade dos Meninos, Duque de Caxias, Rio de Janeiro, Brazil. **Caderno de Saúde Pública**, v. 24, n. 4, p. 755-766, 2008.

ASSUNÇÃO, J. V.; PESQUERO, C. R. Dioxinas e furanos: origens e riscos. **Revista Saúde Pública**, v. 33, n. 5, p.523-530, 1999.

AVEGLIANO, R. P.; MAHIARA, V. A.; SILVA, F. F. Development of the food list for a brazilian total diet study. **Food Science and Technology**, v. 35, n. 1, p. 207-212, 2015.

BRAGA, A. M. C. B.; KRAUSS, T. PCDD/F concentrations in soil and cow's milk from a hexachlorocyclohexane contaminated area in Rio de Janeiro – Brazil. **Organohalogen Compounds**, v. 46, p. 354-357, 2000.

BRAGA, A. M. C. B.; KRAUSS, T.; SANTOS, C. R. R.; SOUZA, P. M. PCDD/F Contamination in a hexachlorocyclohexane waste site in Rio de Janeiro, Brazil. **Chemosphere**, v. 46, n. 9/10, p. 1329-1333, 2002.

CARVALHAES, G. K.; BROOKS, P.; MARQUES, C. G. PCDD/F analysis in Brazil; case studies, part 1, continuous monitoring program of food in Brazil. **Organohalogen Compounds**, v. 47, p. 304-305, 2000.

CARVALHARES, G. K.; BROOKS, P.; AZEVEDO, J. A. T.; MACHADO, M. C. S. PCDD/F determination in milk and milk products in Rio de Janeiro, Brazil. **Organohalogen Compounds**, v. 57, p. 205-208, 2002.

COMMITTEE ON TOXICITY. **Statement on the tolerable daily intake for dioxins and dioxin-like polychlorinated biphenyls**. London: COI, 2001. 26 p. (COT/2001/07).

EUROPEAN FOOD SAFETY AUTHORITY. **State of the art on total diet studies based on the replies to the EFSA/FAO/WHO questionnaire on national total diet study approaches.** [S.l.]: Supporting Publications, 2011. 38 p. Disponível em: <<http://www.efsa.europa.eu>>. Acesso em: 15 abr. 2015.

FERNANDES, A.; GALANI, B.; GEM, M.; WHITE, S.; ROSE, M. Trends in the dioxin and PCB content of the UK Diet. **Organohalogen Compounds**, v. 66, p. 2027-2034, 2004.

FERNANDES, A.; ROSE, M.; SMITH, F.; HOLLAND, M. **Organic environmental contaminants in the 2012 total diet study samples:** Report to the Food Standards Agency. York: Fera, 2012. 83 p.

FIEDLER, H. **The handbook of environmental chemistry.** Berlin Heidelberg: Springer, 2003. v. 3, Part O, p. 126-195.

GALVÃO, P.; HENKELMANN, B.; LONGO, R.; LAILSON-BRITO, J.; TORRES, J. P.; SCHRAMM, K. W.; MALM, O. Distinct bioaccumulation profile of pesticides and dioxin-like compounds by mollusk bivalves reared in polluted and unpolluted tropical bays: consumption risk and seasonal effect. **Food Chemistry**, v. 134, n. 4, p. 2040-2048, 2012.

GROSSI, G.; LICHTING, J.; KRAUSS, P. PCDD/F and PAH content of brazilian compost. **Chemosphere**, v. 37, n. 9, p. 2153-2160, 1998.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Pesquisa de orçamentos familiares 2008-2009:** análise do consumo alimentar pessoal no Brasil. Rio de Janeiro: IBGE, 2011. 150 p.

KING, K.; BUCKLEY-GOLDER, D.; WOODFIELD, M. **Compilation of EU dioxin exposure and health data.** Abingdon: AEA Technology, 1999. 27 p.

KULKARNI, P. S.; CRESPO, J. G.; AFONSO, C. A. M. Dioxins sources and current remediation technologies a review. **Environment International**, v. 34, n. 1, p. 139-153, 2008.

LEEUWEN, F. X.; FEELEY, M.; SCHRENK, D.; LARSEN, J. C.; FARLAND, W.; YOUNES, M. Dioxins: WHO's Tolerable Daily Intake (TDI) revisited. **Chemosphere**, v. 40, n. 9/11, p. 1095-1101, 2000.

LOHMANN, R.; JONES, K. C. Dioxins and furans in air and deposition: a review of levels, behaviour and processes. **The Science of the Total Environment**, v. 219, n. 1, p. 53-81, 1998.

MAGALHÃES, C. A.; TANIGUCHI, S.; CASCAES, M. J.; MONTONE, R. C. PCBs, PBDEs and organochlorine pesticides in crabs *hepatus pundibundus* and *callinectes danae* from Santos Bay, State of São Paulo, Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, v. 64, n. 3, p. 662-667, 2012.

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. **Inventário nacional de fontes e estimativa de emissões de dioxinas e furanos:** Brasil POPs: Plano Nacional de Implementação da Convenção de Estocolmo. Brasília: MMA, 2013. 188 p.

PÄPKE, O.; TRITSCHER, A. Determination of polychlorodibenzo-p-dioxins (PCDDs) and polychlorodibenzofurans (PCDFs) in milk powder and infant formula produced in Brazil in 1998. **Organohalogen Compounds**, v. 47, p. 389-392, 2000.

PEREIRA, A. P. Levels of organochlorines contaminants on fish species from coastal area in the Southeastern Brazil. **International Journal of Marine Science**, v. 3, n. 26, p. 201-211, 2013.

PEREIRA, M. S. Polichlorinated dibenzo-p-dioxins (PCDD), dibenzofurans (PCDF) and polichlorinated biphenyls (PCB): main sources, environmental behaviour and risk to man and biota. **Química Nova**, v. 7, n. 6, p. 934-943, 2004.

PEREIRA, M. S.; KUCH, B. Heavy metals, PCDD/F and PCB in sewage sludge samples from two wastewater treatment facilities in Rio de Janeiro State, Brazil. **Chemosphere**, v. 60, n. 7, p. 844-853, 2005.

ROCHA, D. A. M.; REICHEL, K.; MALM, O.; TORRES, J. P. M. Determination of PCDD/Fs in cow's milk from Brazil. **Organohalogen Compounds**, v. 75, p. 1040-1042, 2013.

SADLER, R.; CONNELL, D. **Global distillation in an era of climate change, organic pollutants ten years after the Stockholm Convention – environmental and analytical update**. [S.l.]: Intech, 2012. p. 191-216. Disponível em: <<http://www.intechopen.com/books/organic-pollutants-ten-years-after-the-stockholm-convention-environmental-and-analytical-update/global-distillation-in-an-era-of-climatechange>>. Acesso em: 15 abr. 2015.

SCHECTER, A.; CRAMER, P.; BOGGESS, K.; STANLEY, J.; PÄPKE, O.; OLSON, J.; SILVER, A.; SCHMITZ, M. Intake of dioxins and related compounds from food in the U.S. population. **Journal of Toxicology and Environmental Health**, v. 63, n. 1, p. 1-18, 2001.

SCHUSTER, J. K.; SCHUSTER, J. K.; HARNER, T.; FILLMANN, G.; AHRENS, L.; ALTAMIRANO, J. C.; ARISTIZÁBAL, B.; BASTOS, W.; CASTILLO, L. ; CORTÉS, J.; FENTANES, O.; GUSEV, A.; HERNANDEZ, M.; IBARRA, M. V.; LANA, N. B.; LEE, S. C.; MARTÍNEZ, A. P.; MIGLIORANZA, K. S.; PUERTA, A. P.; SEGOVIA, F.; SIU, M.; TOMINAGA, M. Y. Assessing polychlorinated dibenzo-p-dioxins and polychlorinated dibenzofurans in air across Latin American Countries using polyurethane foam disk passive air samplers. **Environmental Science and Technology**, v. 49, n. 6, p. 3680-3686, 2015.

TORRES, J. P. M.; AZEVEDO E SILVA, C. E.; MEIRE, R.; MALM, O.; BASTOS, W. R.; JARDIM, W. F.; BARRA, R.; COLOMBO, J. C.; GONZALES-SAPIENZA, G.; CLAUDIO, L.; HENKELMANN, B.; SCHRAMM, K.-W. POPs (PCBs and Organochlorine Pesticides) in fat from tropical detritivorous fish (*Prochilodus* sp.) from Brazil – the "fish-watch" approach. **Organohalogen Compounds**, v. 72, p. 168-171, 2010.

WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Exposure to dioxins and dioxin-like substances: a major public health concern**. Geneve: WHO, 2010. 6 p.

Contribuição ao estudo das normas para o dimensionamento de paredes de alvenaria estrutural de blocos de concreto

Contribution to studies of standards in scaling walls made of structural masonry in concrete building blocks

Fábio Ioveni Lavandoscki^a

^a Seção de Engenharia de Estruturas, Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo S.A., São Paulo-SP, Brasil.

*E-mail: fabioil@ipt.br

Palavras-chave:
alvenaria estrutural, edifícios de múltiplos pavimentos, NBR 10837, NBR 15961.

Keywords:
structural masonry, multiple floors buildings, NBR 10837, NBR 15961.

Resumo

A norma que prescreve o dimensionamento de alvenaria estrutural com blocos de concreto, NBR 10837 de 1989 passou por revisão, sendo que a principal alteração foi a introdução do método dos estados limites últimos. Neste artigo, apresenta um estudo comparativo entre a norma NBR 10837 de 1989 e sua revisão NBR 15961 de 2011, por meio de exemplo prático de dimensionamento, em que se mostra que para carregamentos verticais (compressão simples) não foram observadas mudanças significativas da resistência final do bloco. No que tange aos carregamentos horizontais, o dimensionamento ficou menos conservador nas considerações das tensões de compressão na flexão e cisalhamento, e mais conservador nas considerações das tensões de tração na flexão.

Abstract

The standard which prescribes the structural masonry design with concrete blocks, NBR 10837 issued at 1989, underwent revision, with the main change being the introduction of the method of ultimate limit states. This paper presents a comparative study between the NBR 10837 issued at 1989 and its revision, NBR 15961 issued at 2011, through practical example of design masonry where it is shown that significant changes in the block final strength was not observed for vertical loads (simple compression). Regarding horizontal loads, the design masonry was less conservative for compressive strains in flexion and shear and more conservative for traction strains in flexion.

1 Introdução

A alvenaria estrutural é atualmente um dos sistemas construtivos mais empregados como alternativa à técnica convencional do concreto armado. Nas edificações de alvenaria estrutural, as paredes desempenham simultaneamente a função de compartimentação dos ambientes e a função estrutural, transmitindo os carregamentos recebidos das lajes e coberturas até às fundações, dessa forma, eliminando a estrutura convencional de vigas e pilares.

No Brasil, o sistema construtivo de alvenaria estrutural vem sendo utilizado desde a colonização portuguesa, no começo do século XVI. Contudo, a moderna alvenaria estrutural teve, no início na década de 1960, destaque com alguns edifícios marcantes dessa época construídos na cidade de São Paulo, como o Central Parque da Lapa (**Figura 1**), localizado no bairro da Lapa, constituído por um conjunto de edifícios em alvenaria armada de blocos de concreto (FREIRE; PARSEKIAN, 2005).



Figura 1 – Central Parque da Lapa. Conjunto de edifícios em alvenaria estrutural.

Fonte: Google Maps (2015).

A primeira norma nacional de alvenaria foi a NBR 10837 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 1989) - "Cálculo de alvenaria estrutural com blocos vazados de concreto" (norma em desuso), que abordava o cálculo da alvenaria estrutural armada e não armada de blocos de concreto, baseando-se no método das tensões admissíveis. Em 2010, esta norma passou por uma revisão na qual a principal alteração foi a introdução do método dos estados limites, possibilitando a definição de critérios mais realistas para a resistência das estruturas, dos materiais e para as condições de serviço.

Essa revisão deu origem a duas normas (atualmente encontram-se em vigor), a saber: a NBR 15812 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2010) - "Alvenaria estrutural - Blocos Cerâmicos, Parte 1: Projeto e Parte 2: Execução e Controle de obras e a NBR 15961 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2011) - "Alvenaria estrutural - Blocos de concreto, Parte 1: Projeto e Parte 2: Execução e Controle de Obras". A principal diferença entre essas normas está relacionada à característica do bloco, que pode ser cerâmico ou de concreto (**Figura 2**).

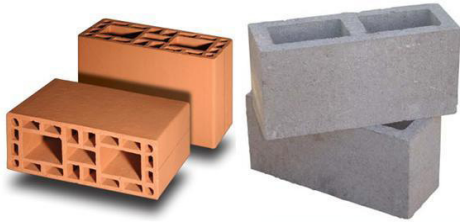


Figura 2 – Bloco estrutural cerâmico (A), Bloco estrutural de concreto (B). Fonte: Désir (2013).

De acordo com Ataíde (2005), essa revisão tornou-se necessária em função das disparidades entre as normas que tratam da alvenaria estrutural no Brasil e do avanço que essa nova abordagem da segurança representará para o desenvolvimento da fase de projeto e, conseqüentemente, do sistema construtivo como um todo. Tal mudança demandará um estudo profundo dos conceitos envolvidos e da verificação cuidadosa de suas implicações.

Conforme o contexto apresentado, fica evidente que as revisões da norma podem modificar os resultados dos projetos. Portanto, o problema levantado incide na dúvida se tais revisões tornaram os projetos arrojados ou conservadores.

Sendo assim, este artigo tem como objetivo verificar as alterações ocorridas na revisão da norma quanto ao dimensionamento de paredes estruturais de blocos de concreto e suas conseqüências nos projetos de edificações em alvenaria estrutural.

2 Procedimento metodológico

Nos edifícios, o esforço predominante na alvenaria é a compressão simples devido às cargas verticais. Ramalho e Corrêa (2003) afirmam que para edifícios de até seis pavimentos, geralmente esse é o único dimensionamento utilizado.

Além do carregamento vertical, é comum as paredes estruturais estarem sujeitas a ações laterais. Nos edifícios, sempre haverá um carregamento vertical e um horizontal, geralmente devido ao vento, gerando esforços de tração na flexão, compressão na flexão e cisalhamento nas paredes estruturais.

Existem também diversos casos em que atuam esforços horizontais que podem ter maior magnitude que os esforços verticais, como por exemplo, os muros de arrimo, reservatórios, galpões industriais com pé-direito grande, entre outros.

Para simular os carregamentos atuantes em um edifício de múltiplos pavimentos, foi concebida uma parede com os carregamentos atuantes (**Figura 3**), onde "g" representa o carregamento permanente, "q" o carregamento acidental e "w" o carregamento devido ao vento.

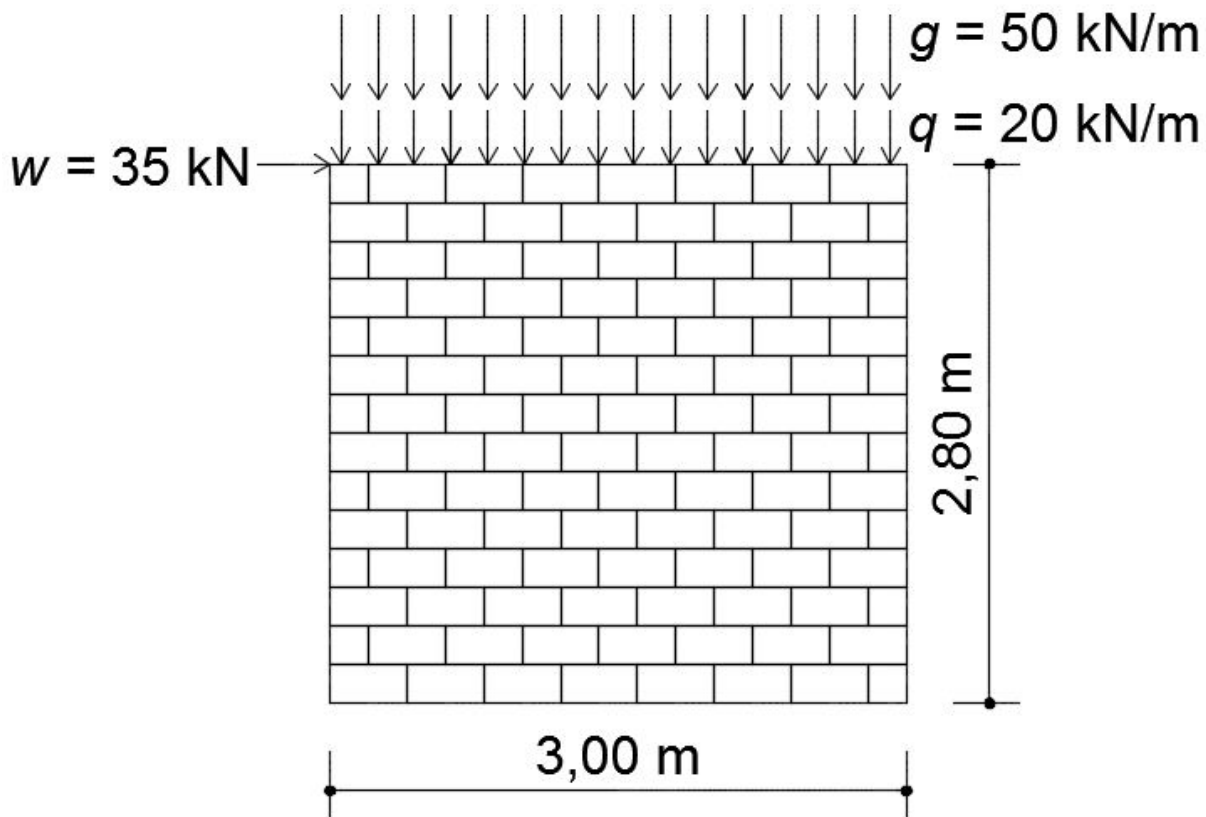


Figura 3 – Croqui da parede concebida com carregamentos.

3 Resultados e discussão

A parede concebida foi dimensionada quanto à compressão simples, cisalhamento e flexo-compressão conforme recomendações da NBR 10837: 1989 e sua revisão NBR 15961: 2011. Os cálculos do dimensionamento estão apresentados no item Material Suplementar.

3.1 Compressão simples

Verifica-se no dimensionamento a compressão simples que a NBR 10837: 1989 adota um coeficiente interno igual a $0,2 f_p$, sendo f_p é a resistência média do prisma. A NBR 15961: 2011 adota dois coeficientes, um para a majoração das cargas γ_f e outro para a minoração da resistência dos materiais γ_m . Os valores desses coeficientes podem ser encontrados, respectivamente, na Tabela 2 e na Tabela 7 da NBR 15961: 2011. Nesse dimensionamento, os coeficientes valem $\gamma_m = 2$ e $\gamma_f = 1,4$ e, considerando a resistência característica do prisma f_{pk} igual a 70% da resistência característica da parede f_k , resulta em um coeficiente equivalente a $0,25 f_{pk}$

Portanto, o resultado do dimensionamento pela NBR 15961: 2011 indicou a resistência característica do prisma igual a 2,29 MPa, inferior em 20 % ao obtido com o dimensionamento pela NBR 10837: 1989 que indicou a resistência média do prisma igual a 2,86 MPa. Na prática, a resistência final do bloco a ser utilizada será a mesma em ambos os casos, já que a resistência mínima é de 4 MPa.

3.2 Cisalhamento

A tensão de cisalhamento solicitante encontrada, segundo a NBR 10837: 1989, foi de $\tau_{alv} = 0,08$ MPa e atendeu ao critério especificado na Tabela 2 da referida norma para a tensão de cisalhamento admissível de $\bar{\tau}_{alv} = 0,15$ MPa, considerando a resistência de argamassa de 2,80 MPa, sendo esta igual a 70 % da resistência do bloco de 4 MPa.

O critério da NBR 15961: 2011 também foi atendido no cálculo do cisalhamento, com a tensão de cisalhamento solicitante $\tau_{vd} = 0,12$ MPa inferior à tensão resistente de cisalhamento $f_{vd} = 0,14$ MPa. Destaca-se que a NBR 10837: 1989 apresenta um valor tabelado da tensão de cisalhamento admissível $\bar{\tau}_{alv}$ que pode ser de 0,15 MPa para argamassas com resistência média a compressão entre 5,0 MPa e 12,0 MPa ou 0,25 MPa para argamassas com resistências entre 12,0 MPa e 17,0 MPa. Já a norma atual (NBR 15961: 2011) ficou mais racional e incluiu uma nova formulação que leva em consideração o aumento da resistência ao cisalhamento f_{vk} com o aumento do carregamento vertical, fato que não era considerado na NBR 10837: 1989.

De qualquer modo, para o exemplo em análise, os dois critérios foram atendidos em ambas as normas.

3.3 Flexo-compressão e flexo-tração

Para tornar o cálculo mais didático, a verificação na flexo-compressão e flexo-tração, foi dividida em duas etapas sendo compressão na flexão e a tração na flexão.

A revisão da norma mostrou uma evolução no cálculo da compressão na flexão, pois possibilita considerar duas situações para as cargas de vento, sendo estas predominantes ou não sobre as demais.

Na verificação da compressão na flexão, os cálculos efetuados com base na NBR 10837: 1989 extrapolaram a tensão admissível em 18 % requerendo o aumento da resistência do bloco ou de grauteamento parcial da parede. A NBR 15961: 2011 impõe duas condições, sendo que na primeira, na qual o vento não é o carregamento predominante, a verificação atendeu a condição com 96 % do limite, e na segunda, na qual o vento é o carregamento predominante, atendeu a condição com 100 % do limite.

No caso da verificação da tração na flexão apontou que o dimensionamento pela NBR 10837: 1989

atendeu o critério da norma atingindo 91 % do total da tensão admissível e a verificação pela NBR 15961: 2011 não atendeu a condição, extrapolando em 47 % o limite, sendo necessário introduzir armaduras para combater os esforços de tração.

A Tabela 1 mostra um resumo das porcentagens atingidas na verificação das tensões de compressão e tração na flexão para as NBR 10837: 1989 e NBR 15961: 2011.

Tabela 1 – Porcentagens atingidas na verificação da flexo-compressão e flexo-torção.

Verificação	NBR 10837: 1989	NBR 15961: 2011
Compressão na flexão	118 %	96 % (1ª condição)
		100 % (2ª condição)
Tração na flexão	91 %	147 %

4 Conclusão

O campo de estudos, que envolve a introdução do método dos estados limites no cálculo de alvenaria estrutural, é bastante amplo, contudo, procurou-se mostrar algumas implicações que envolvem a substituição do método das tensões admissíveis pelo método dos estados limites em aspectos de aplicação direta em projetos estruturais de edificações em alvenaria.

A alvenaria estrutural apresenta a característica de baixa resistência à tração e quando submetida a esses esforços necessita de armaduras para combatê-los. Os resultados apresentados no dimensionamento evidenciam o melhor tratamento das ações dado pela norma atual, ficando mais coerente com as características da alvenaria, ao passo que apresentam maior resistência à compressão e cisalhamento, e menor resistência à tração. Consequentemente, a menor resistência à tração leva a soluções com maior quantidade de armaduras nas paredes estruturais.

Conclui-se que o cálculo para o dimensionamento e verificação das estruturas de alvenaria da norma atual (NBR 15961:2011) ficou mais próximo da realidade e arrojado, ao aumentar a capacidade resistente da alvenaria nos critérios de dimensionamento à compressão simples, compressão na flexão e cisalhamento. E conservador ao diminuir a resistência da alvenaria no critério de verificação da tração na flexão.

5 Referências

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10837**: Cálculo de alvenaria estrutural com blocos vazados de concreto. Rio de Janeiro, 1989.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 15961**: Alvenaria estrutural - blocos de concreto. Rio de Janeiro, 2011.

ATAIDE, C. A. V. **Estudo comparativo entre o método das tensões admissíveis e dos estados limites para alvenaria estrutural**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Estruturas) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2005.

DÉSIR, J. M. **Materiais de alvenaria – unidades**. Porto Alegre: UFGRS, 2013. 43 p.

FREIRE, A. S.; PARSEKIAN, G. A. **Caracterização do edifício de alvenaria estrutural não armada de bloco de concreto**. [S.l.: s.n.], 2005.

GOOGLE MAP. **Captura de imagens**. Disponível em: <<https://maps.google.com.br/>>. Acesso em: 09 maio 2015.

PARSEKIAN, G. A. **Cálculo de alvenaria estrutural em blocos cerâmicos**. Campinas: [s.n.], 2010. (Apostila do curso).

RAMALHO, M. A.; CORREA, M. R. S. **Projeto de edifícios de alvenaria estrutural**. São Paulo: Pini, 2003.

6 Material suplementar

As Tabelas 1S e 2S apresentam respectivamente o dimensionamento da parede (Figura 3) conforme a NBR 10837: 1989 e NBR 15961: 2011.

Tabela 1S: Dimensionamento da parede conforme especificações da NBR 10837: 1989.

Compressão Simples (NBR 10837)		- Tensão de compressão solicitante $f_{alv,c} = \frac{P \times L}{A} = 0,50 \text{ MPa}$ Eq. (01)
		- Tensão de compressão admissível $\bar{P}_{atm} = 0,2 \times f_p \times R = 0,175 f_p \rightarrow$ (Resistência do prisma) Eq. (02) - Da eq. (01) e eq. (02); $0,175 f_p = 0,50 \rightarrow f_p = 2,86 \text{ MPa}$ - Resistência do bloco $f_b = \frac{f_p}{n} = \frac{2,86}{0,7} \rightarrow f_b = 4,0 \text{ MPa} \rightarrow$ (Resistência do bloco) Adota-se bloco de 4 MPa.
Cisalhamento (NBR 10837)		- Tensão de cisalhamento solicitante $\tau_{alv} = \frac{w}{t \times d} = 0,08 \text{ MPa}$ Eq. (03)
		- Tensão de cisalhamento admissível $\bar{\tau}_{alv} = 0,15 \text{ MPa}$ (Tabela 2 da NBR 10837: 1989) - Da eq. (03) e eq. (04); $0,08 \text{ MPa} < 0,15 \text{ MPa} \rightarrow$ Atende ao critério da norma. Eq. (04)
Flexo-Compressão (NBR 10837)	Tração na flexão	- Tensão de tração solicitante na flexão $f_{alv,f} = 0,75 f_{alv,c} = 0,091 \text{ MPa}$ - Tensão de tração admissível na flexão $\bar{f}_{alv,t} \leq 0,10 \text{ MPa}$ (Tabela 2 da NBR 10837: 989) Eq. (05) - Da eq. (05) e eq. (06); $0,09 \text{ MPa} \leq 0,10 \text{ MPa} \rightarrow$ Atende ao critério da norma. Eq. (06)
	Compressão na flexão	- Tensão de compressão solicitante na flexão $f_{alv,c} = 0,2 \times R \times f_{pk} = 0,50 \text{ MPa}$ Eq. (07) - Tensão de compressão admissível, devido à flexão $\bar{f}_{alv,f} = 0,3 \times f_p = 0,86 \text{ MPa}$ - Condição Eq. (08) $\frac{f_{alv,c}}{f_{alv,f}} + \frac{f_{alv,f}}{f_{alv,f}} \leq 1,33 \rightarrow 1,53 > 1,33$ Não atende a condição da norma.

Tabela 2: Dimensionamento da parede conforme especificações da NBR 15961: 2011.

<p>Compressão Simples (NBR 15961)</p>		<p>- Tensão de compressão solicitante $S_d = \gamma_f \times P \times L = 0,29 \text{ MPa}$ Eq. (01)</p> <p>- Tensão de compressão admissível $N_{rd} = \frac{0,7 \times f_{pk}}{\gamma_m} \times A \times R = 0,13 f_{pk}$ Eq. (02)</p> <p>- Da eq. (01) e eq. (02); $f_{pk} = 2,29 \text{ MPa} \rightarrow$ (Resistência do prisma)</p> <p>- Resistência do bloco $f_{bk} = \frac{f_{pk}}{0,7} \cdot 0,7 = 3,27 \text{ MPa} \rightarrow$ (Resistência do bloco)</p> <p>Adota-se bloco de 4 MPa.</p>
<p>Cisalhamento (NBR 15961)</p>		<p>- Resistência ao cisalhamento da argamassa $f_{vk} = 0,10 + 0,6\sigma = 0,32 \rightarrow$ (Tabela 4 da NBR 15961: 2011)</p> <p>- Condição Eq. (03) $f_{vk} \leq 1,0 \rightarrow$ Atende a condição da norma</p> <p>- Tensão resistente de cisalhamento $f_{vd} = \frac{f_{vk}}{\gamma_m} = 0,14 \text{ MPa}$ Eq. (04)</p> <p>- Tensão solicitante de cisalhamento $\tau_{vd} = \frac{w_k \times v_f}{b \times d} = 0,12 \text{ MPa}$ Eq. (05)</p> <p>- Da eq. (03) e eq. (04); $f_{vd} > \tau_{vd} \rightarrow 0,14 > 0,12w$ Eq. (06)</p> <p>Atende ao critério da norma.</p> <p>- Tensão de tração solicitante na flexão</p>
<p>Flexo-Compressão (NBR 15961)</p>	<p>Tração na flexão</p>	<p>$\gamma_{fq} \sigma_w + \gamma_{fq} \sigma_g = 0,34 \text{ MPa}$ Eq. (07)</p> <p>- Tensão de tração admissível na flexão $\frac{f_{tk}}{\gamma_m} = 0,05 \text{ MPa}$</p> <p>- Da eq. (05) e eq. (06); Eq. (08) $\gamma_{fq} \sigma_w + \gamma_{fq} \sigma_g \leq \frac{f_{tk}}{\gamma_m} \rightarrow 0,34 \text{ MPa} > 0,05 \text{ MPa}$</p> <p>Não atende ao critério.</p> <p>- Tensão de compressão solicitante na flexão</p>
<p>Flexo-Compressão</p>	<p>Compressão na flexão</p>	<p>1ª Condição $\frac{1,4q + 1,4g}{R} + \frac{0,84w}{1,5} \leq \frac{0,7f_{pk}}{\gamma_m} \rightarrow$ Eq. (07)</p> <p>$\rightarrow 1,06 \text{ MPa} \leq 1,10 \text{ MPa}$</p> <p>Atende a 1ª condição.</p> <p>2ª Condição Eq. (08) $\frac{0,7q + 1,4g}{R} + \frac{1,4w}{1,5} \leq \frac{0,7f_{pk}}{\gamma_m} \rightarrow$</p> <p>$\rightarrow 1,10 \text{ MPa} \leq 1,10 \text{ MPa}$</p> <p>Atende a 2ª condição.</p>

Nanolubrificantes: caracterização de óleo lubrificante modificado com nanografite

Nanolubricants: characterization of lubricating oil modified with nanographite

Adriano M. Oliveira^{a*}, Adriana Garcia^b, Danilo E. Hirayama^b, Heloisa B. Antonoff^b, Marcelo A. Mendonça^b, Maurício P. Oliveira^c, Sheila S. Gomes^a e Kleber L. Guimarães^a

^a Laboratório de Processos Químicos e Tecnologia de Partículas, Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo S.A. São Paulo-SP, Brasil.

^b Laboratório de Combustíveis e Lubrificantes, Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo S.A. São Paulo-SP, Brasil.

^c Universidade Federal de São Paulo, Instituto de Ciência e Tecnologia, UNIFESP, São José dos Campos – SP, Brasil.

* E-mail: amarim@ipt.br

Palavras-chave:

nanopartícula, grafite, nanolubrificante.

Keywords:

nanolubricant, nanoparticle, graphite.

Resumo

A lubrificação com óleos lubrificantes consiste na formação de uma película de óleo entre dois corpos e seu principal papel é impedir o contato direto entre as partes, reduzindo o atrito e o desgaste dos materiais expostos a esforços. No setor automotivo, com o intuito de melhorar o desempenho dos motores e contribuir com a economia de combustível, nanopartículas têm sido adicionadas a formulação do óleo lubrificante. Essas nanopartículas agem como redutoras de atrito ao se depositarem em áreas onde o óleo lubrificante convencional geralmente não alcança. O presente trabalho visou desenvolver um nanolubrificante constituído de óleo mineral base e nanopartículas de grafite, de raio médio variando de 400 nm a 450 nm e para tanto, as nanopartículas foram caracterizadas quanto à densidade, morfologia, área superficial, porosidade, teor de humidade e distribuição de tamanho de partícula. Em seguida, amostras de nanolubrificante modificado com grafite foram formuladas e a incorporação das nanopartículas em óleo base se deu por meio da dispersão de alta energia (ultraturrax). As amostras foram então caracterizadas quanto à sua viscosidade e estabilidade térmica. Os resultados obtidos indicam que as propriedades observadas nas nanopartículas de grafite irão servir como base para estudos posteriores, bem como a análise de viscosidade e a análise termogravimétrica serão evoluídas para estudos reológicos e de cinética de degradação de modo a indentificar quantitativa e qualitativamente a influência da adição das nanopartículas de grafite ao óleo.

Abstract

Lubrication with lubricating oil consists in the formation of an oil film between two moving parts and its main role is to prevent direct contact between components, reducing friction and wear of materials exposed to a mechanical stress. In the automotive industry, aiming at improving the engine performance and contributing to fuel economy, nanoparticles have been added to lubricating oil formulation. These nanoparticles act as friction-reducing components by depositing in areas where conventional lubricant oils usually do not reach. The present study aimed at developing a nanolubricant containing mineral base oil and graphite nanoparticles with mean particle radius ranging from 400 nm to 450 nm. For accomplishing this task, the nanoparticles were characterized regarding density, morphology, specific surface area, porosity, moisture content and particle size distribution. Then graphite containing nanolubricant samples were formulated and the incorporation of nanoparticles in the base oil was performed using a high shear mixing system (ultraturrax). The samples were then characterized to evaluate viscosity and thermal stability. The results obtained indicated that the properties registered for the graphite nanoparticles will serve as a basis for subsequent studies as well as the viscosity and the thermogravimetric analysis will be evolved to rheological and degradation kinetic studies in order to identify quantitatively and qualitatively the influence of a graphite nanoparticle addition to oil.

1 Introdução

A lubrificação por meio de óleos lubrificantes consiste na formação de uma fina camada de óleo que impede o contato direto entre duas superfícies metálicas que se movimentam, reduzindo o desgaste recorrente do atrito entre as partes móveis (RIZIV, 2005).

O poder lubrificante se refere unicamente às propriedades redutoras do atrito interno dos óleos que trabalham em serviços severos e, para aumentar a eficiência dos óleos lubrificantes, são adicionados ao óleo aditivos que modificam suas características técnicas melhorando seu desempenho para diversos trabalhos (REIN, 1978; RIZIV, 2005).

Quando um lubrificante é aditivado com nanopartículas, tem-se o nanolubrificante, que nada mais é que um novo tipo de lubrificante de engenharia, constituído de nanopartículas dispersas em óleo lubrificante base. O nanolubrificante possui como intuito aprimorar os efeitos de redução de atrito já esperados em um óleo lubrificante convencional, com significativa melhoria da condução térmica, maior eficiência do motor e redução no consumo de combustível (ETTEFAGHI et al., 2013).

Os óleos lubrificantes devem ser viscosos o suficiente em alto cisalhamento para evitar o contato metálico entre as partes que devem permanecer lubrificadas e deve possuir viscosidade baixa o suficiente quando submetidos a baixas taxas de cisalhamento quando o mesmo escoar do reservatório em direção ao tubo da bomba de óleo sob ação da gravidade (SCHRAM, 2006). De acordo com a

literatura, a mudança de viscosidade em nanolubrificantes é influenciada por vários fatores, como tipo de fluido, tipo de nanoaditivos e método de concentração e dispersão desses sólidos no óleo lubrificante de base (ETTEFAGHI et al., 2013).

A grafite é um material de interesse para aplicação em nanolubrificantes. Ela corresponde a uma das três formas alotrópicas do carbono e uma das suas aplicações é justamente a utilização como lubrificante sólido, isso devido a sua estrutura lamelar em camadas ligadas por interações fracas de Van der Waals que contribuem para redução de atrito entre peças mecânicas. A camada de lubrificação contendo partículas de grafite oferece resistência ao desgaste de peças como engrenagens, motores, rolamentos e outros componentes (PALACIO; BHUSHAN, 2010; IONI et al., 2011).

Se aplicado como aditivo no óleo lubrificante, a grafite pode potencializar a lubrificação e ainda aumentar a estabilidade térmica do produto, prolongando a vida útil do óleo (PALACIO; BHUSHAN, 2010; ETTEFAGHI et al., 2013).

Visando aprimorar as características de um óleo lubrificante base, o estudo consistiu em estimar a influência da adição de nanopartículas de grafite, nas propriedades físicas e térmicas de óleos lubrificantes com base em análises de caracterização realizadas nas nanopartículas de grafite e no nanolubrificante formulado.

2 Procedimento metodológico

2.1 Incorporação de nanopartículas em óleo

Utilizaram-se nanopartículas de grafite (Nanographite powder Plasma Chem) produzidas por desintegração química da grafite (raio médio de 400 nm - 450 nm) e óleo lubrificante base (20w50 LCL105/14) fornecido pelo Laboratório de Combustíveis e Lubrificantes (LCL/CquiM/IPT). Para a incorporação das nanopartículas no óleo base, foram utilizados dois métodos: dispersão com agitador mecânico de bola, modelo LAB ECG, mantendo a amostra em agitação por 10 min a uma rotação de 1.000 rpm e a dispersão de alta energia com o ultraturrax Heildolph, modelo DIAX 900TG/DSC1- SYSTEM-HF, mantendo a amostra por 2 min em agitação a uma rotação de 12.800 rpm. Em ambos os casos, a haste do equipamento é imersa em um béquer contendo o óleo lubrificante base e as nanopartículas são adicionadas gradualmente. Foram gerados dois lotes de amostras com concentrações de 0,1 %; 0,5 %; 1 %; 1,5 %; 2 % e 3 % em massa, sendo um para cada método de incorporação aplicado.

2.2 Distribuição granulométrica

A distribuição de tamanho das nanopartículas de grafite foi determinada pela técnica de difração de laser, empregando um equipamento modelo MasterSizer 2000 fabricado pela MALVERN. Essa análise

foi realizada utilizando o isoctano como dispersante. A amostra é adicionada ao dispersante em uma câmara de circulação no equipamento, até que a porcentagem de obscuração de 10 % - 20 % fosse atingida. Um feixe de luz é então emitido através da "janela" contendo a amostra e os detectores recebem as informações para obtenção do resultado.

2.3 Análises de área superficial

Com o intuito de mantê-las livre de umidade para a análise, as nanopartículas de grafite passaram por um pré-tratamento no equipamento Vac Prep 061 Sample Degas System, marca Micromeritics, onde foram submetidas à temperatura de 105 °C e ao vácuo simultaneamente durante 24 h. A área superficial foi determinada com técnica de fississorção do nitrogênio pelo método de BET utilizando o equipamento Gemini V, da marca Micromeritics. O cálculo para obtenção dos resultados utiliza a diferença de pressão nos tubos (sendo um de referência e outro contendo a amostra) e o diâmetro médio da molécula de nitrogênio. Os dados de massa de amostra são necessários para a realização do ensaio, e neste caso a massa utilizada foi de 0,0690 g.

2.4 Densidade real

Determinou-se a densidade real das nanopartículas de grafite, utilizando a técnica de picnometria de hélio. Nessa análise, foi utilizado o equipamento Multi Pycnometer, da marca Quanta Chrome. A técnica permite calcular o quanto um sólido ocupa de volume em uma câmara e o cálculo da densidade se baseia na comparação de pressão do gás hélio em uma câmara com volume calibrado contendo uma esfera perfeita e uma câmara contendo a amostra. Os dados de pressão foram coletados em triplicata e a massa de amostra utilizada foi de 0,2186 g.

2.5 Teor de umidade

O percentual de umidade contido nas nanopartículas de grafite foi determinado por titulação volumétrica Karl Fisher, com uso dos reagentes de KF e metanol, empregando o titulador automático da Mettler Toledo, modelo DL38. A análise foi realizada em triplicata e os valores de massa de amostra utilizados no ensaio foram de 0,00303 g; 0,0306 g e 0,0313 g.

2.6 Análise morfológica

O aspecto morfológico das nanopartículas foi identificado com o auxílio de um microscópio eletrônico de varredura de alta resolução com fonte de emissão de elétrons por efeito de campo (MEV-FEG) da marca FEI modelo Quanta 3D.

As amostras foram dispostas em uma lâmina dupla face adesiva de cobre e recobertas com uma fina camada de ouro/paládio.

2.7 Microscopia óptica

Com o intuito de averiguar a eficiência dos métodos utilizados para a incorporação das nanopartículas de grafite no óleo lubrificante, utilizou-se o microscópio óptico Intel Play modelo APB2422199A. Capturaram-se imagens na ampliação de 40 vezes de amostras de mesma concentração, preparadas pelos dois diferentes métodos: agitação mecânica e dispersão de alta energia.

2.8 Viscosidade

A viscosidade dos óleos lubrificantes básicos contendo as nanopartículas foi determinada empregando viscosímetro Brookfield, modelo DV-III Ultra, utilizando o spindle LV163, com rotação de 100 rpm e temperatura de (23 ± 1) °C. A viscosidade foi analisada em função da concentração de sólidos no óleo lubrificante com auxílio do software Rheocalc. Os resultados obtidos foram ajustados ao modelo matemático de Casson.

2.9 Análise termogravimétrica (TGA)

Com objetivo de avaliar a estabilidade térmica das amostras, foi utilizada a técnica de termogravimetria (TGA). Os ensaios foram conduzidos em um equipamento TGA/DSC1 SYSTEM - HF da marca Mettler Toledo. As amostras foram analisadas numa faixa de temperatura de 25 °C a 600 °C, na atmosfera de ar sintético, fluxo de 50 mL/min, em uma taxa de aquecimento de 10 °C/min.

3 Resultados

3.1 Caracterização das nanopartículas de grafite

Os resultados obtidos a partir da análise de tamanho de partícula está apresentado na **Figura 1** e os resultados para as análises de área superficial, densidade e teor de umidade, foram compilados e organizados na **Tabela 1**.

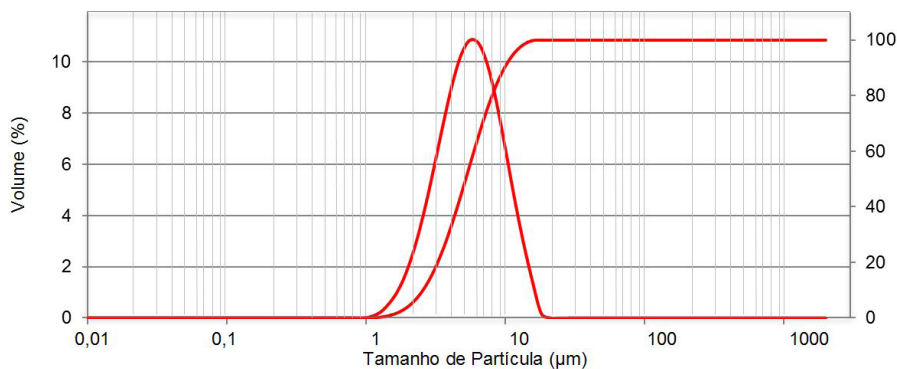


Figura 1. Resultado de medida de tamanho médio de partícula da grafite.

Tabela 1. Resultados de caracterização das nanopartículas de grafite.

Análise	Resultado	
	Média	Desvio padrão
Densidade (g/cm ³)	1,77	0,10
Teor de umidade (%)	0,050	0,009
Área superficial (m ² /g)	9,70	0,08

Pela **Figura 1**, pode-se verificar que as partículas apresentam dimensões de ordem micrométrica, com diâmetro médio em volume de 6,67 µm, apesar do trabalho ter sido desenvolvido com partículas em nanoescala. Esta discrepância no resultado pode ser atribuída ao fato de que as nanopartículas têm uma forte tendência à aglomeração e o agente dispersante empregado na determinação do tamanho médio de partícula (iso-octano) pode ter sido ineficiente. Provavelmente, nesse caso, a técnica de difração de raios laser apresentou resultados de tamanho de aglomerados de nanopartículas e esse resultado foi melhor compreendido com a caracterização morfológica das mesmas (**Figura 2**).

Pela Tabela 1, pode-se verificar que as nanopartículas possuem área superficial de 9,70 m²/g, e densidade real 1,77 g/cm³. Estima-se que tais características podem favorecer a boa ou a má dispersão e estabilidade das partículas em óleo. Já o resultado referente a umidade é de suma importância para, no futuro, compreender o processo de oxidação do lubrificante.

Analisando as imagens obtidas em MEV (**Figura 2**), observa-se que as nanopartículas de grafite são lamelares conforme indicado pela literatura (IONI et al., 2011) e apresentaram aglomeração, semelhante a um empilhamento sem forma padronizada sendo de baixa esfericidade e baixo arredondamento.

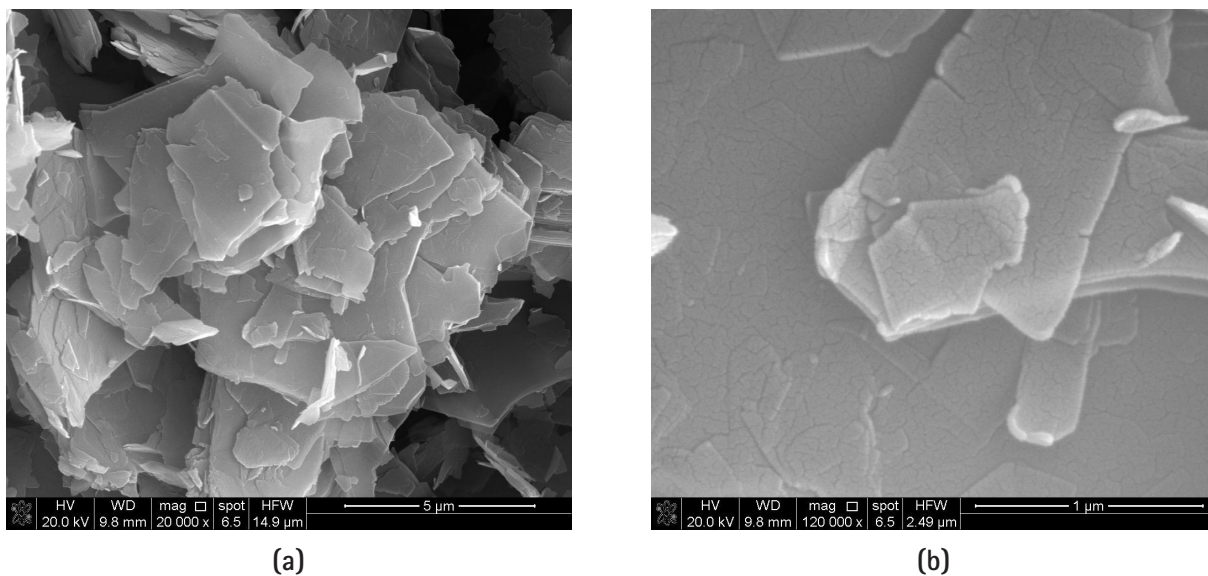


Figura 2. Nanopartículas de grafite com diferentes ampliações.

3.2 Caracterização do nanolubrificante modificado com grafite

Fotografias obtidas por microscopia óptica revelaram a maior eficiência de incorporação para o método de dispersão de alta energia, no qual ocorre uma maior tensão de cisalhamento, proporcionando maior desaglomeração e melhor dispersão de nanopartículas no óleo, conforme observado na **Figura 3**. Estima-se que quanto melhor for a dispersão das nanopartículas de grafite no óleo lubrificante base, melhor será o efeito de lubrificação, pois as partículas poderão se depositar em falhas, as quais dificilmente seriam alcançadas por um óleo lubrificante convencional ou por grandes aglomerados de partículas.



Agitação mecânica. Ampliação de 40x.



Dispersão de alta energia. Ampliação de 40x.

Figura 3. Microscopia óptica imagens de amostras de óleo lubrificante contendo 3 % nanopartículas de grafite.

Analisou-se por meio de viscosimetria rotacional, utilizando a geometria de cilindros concêntricos, a viscosidade plástica das amostras de nanolubrificante pertencentes ao lote preparado pelo método de dispersão de alta energia.

De acordo com o modelo matemático aplicado para tratamento dos resultados, a curva plotada para as amostras apresentou um perfil de viscosidade instável (Figura 4), e a 1,5 % na curva de tensão de escoamento em função do teor de sólidos (Figura 5), observou-se uma alteração na linha de tendência. Os dados utilizados para a construção dos gráficos foram obtidos a partir de um mesmo experimento.

A análise do óleo modificado com as partículas de garfite no viscosímetro indicou um decréscimo da viscosidade em concentrações específicas, sendo que um estudo reológico, empregando um reômetro, poderá descrever melhor o comportamento do nanolubrificante.

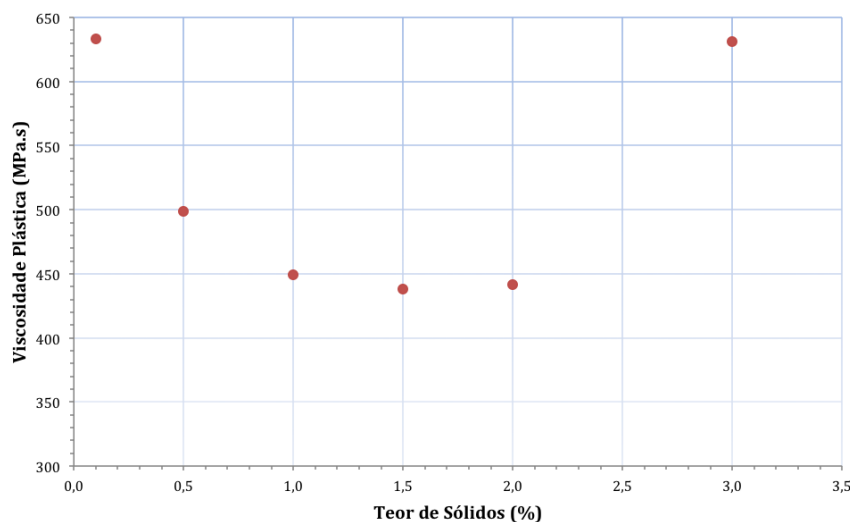


Figura 4. Viscosidade plástica (MPa) em função do teor de sólidos (%) conforme o modelo de CASSON.

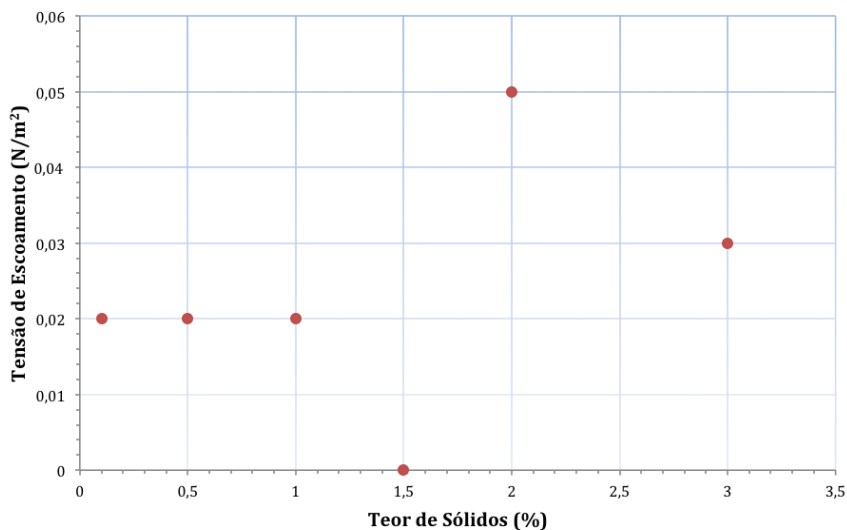


Figura 5. Tensão de escoamento (N/m²) em função do teor de sólidos (%) conforme o modelo de CASSON.

Foram analisadas via termogravimetria, amostras de óleo base e amostras de nanolubrificantes com concentrações extremas (0,1 % e 3,0 %). As curvas obtidas foram sobrepostas, como mostrado na Figura 6 e representam a perda em porcentagem de massa em função do tempo. Observou-se que para as amostras de lubrificante contendo grafite, a degradação tem início em temperaturas mais elevadas em relação ao óleo base. Estima-se que, com a presença das nanopartículas, a estabilidade térmica do óleo é mantida por mais tempo, e tendo em vista esses resultados, um estudo de cinética de degradação pode ser aplicado no futuro, para entendimento do perfil de degradação térmica do nanolubrificante.

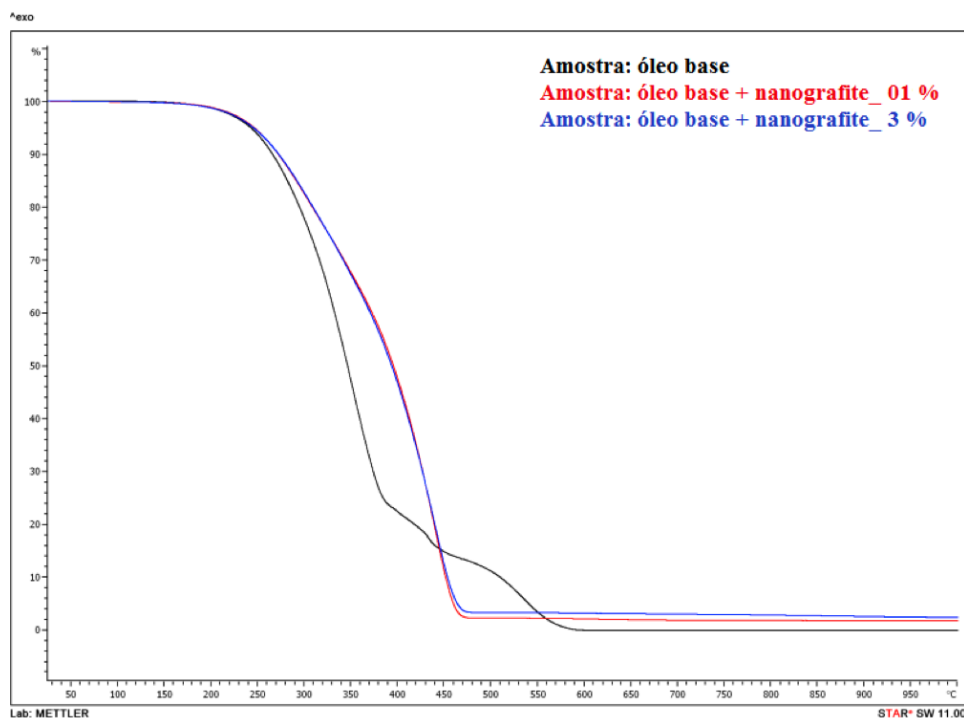


Figura 6. Sobreposição de termogramas do óleo lubrificante base e nanolubrificante contendo grafite com concentrações de 0,1 % e 3 % m/m.

4 Conclusão

As nanopartículas de grafite utilizadas neste trabalho possuem estrutura lamelar em nanoescala, característica esta que pode contribuir para o deslizamento interplanar das nanopartículas em óleo, alavancando o poder de lubrificação quando solicitado em cisalhamento. A aglomeração evidenciada na análise de distribuição granulométrica deverá ser reduzida aplicando um maior tempo de dispersão de alta energia e testando um novo agente dispersante. Os resultados de densidade, área superficial compõem um pacote de caracterizações úteis para o estudo de estabilidade coloidal das nanopartículas no óleo, assim como o resultado de percentual de umidade será correlacionado com uma análise oxidativa do novo nanolubrificante formulado. A análise do óleo modificado com as partículas de grafite no viscosímetro indicou um decréscimo da viscosidade em concentrações específicas, sendo que um estudo reológico, empregando um reômetro, poderá descrever melhor o comportamento do nanolubrificante. A análise tergravimétrica evidenciou maior estabilidade térmica para a amostra de óleo lubrificante contendo nanopartículas de grafite, e se aplicado a esta amostra um estudo de cinética de degradação, tal comportamento poderá ser observado com maior grau de detalhamento. Os resultados sustentam estimativas dos efeitos de melhoria de lubrificação que as nanopartículas de grafite podem ocasionar ao serem adicionadas ao óleo lubrificante base.

5 Referências

ETTEFAGHI, E. O. L.; AHMADI, H.; RASHIDI, A.; NOURALISHAHI, A.; MOHTASEBI, S. S. Preparation and thermal properties of oil-based nanofluid from multi-walled carbon nanotubes and engine oil as nano-lubricant. **International Communications in Heat and Mass Transfer**, v. 46, p. 142-147, Aug. 2013.

IONI, Y. V.; TKACHEV, S. V.; BULYCHEV, N. A.; GUBIN, S. P. Preparation of finely dispersed nanographite. **Inorganic Materials**, v. 47, n. 6, p. 597-602, 2011.

PALACIO, M.; BHUSHAN, B. A review of ionic liquids for green molecular lubrication in nanotechnology. **Tribology Letters**, v. 40, n. 2, p. 247-268, July 2010.

REIN, S. W. Lubrificação: uma publicação técnica dedicada à escolha e uso de lubrificantes. **Texaco**, v. 64, n. 1, 1978.

RIZVI, S. Q. A. **A comprehensive review of lubricant chemistry, technology, selection and design.** West Conshohocken: ASTM International, 2009. 657 p.

SCHRAM, G. **Reologia e reometria: fundamentos teóricos e práticos.** 2 ed. São Paulo: Editora Artliber, 2006.

6 Agradecimentos

À Fundação de Apoio ao Instituto de Pesquisa Tecnológicas (FIPT) pelo financiamento da bolsa para a aluna Sheila Sousa Gomes.

Inibidores de corrosão bifuncionais a base de terras raras

Bi-functional rare-earth based corrosion inhibitors

Celia Aparecida Lino dos Santos^{a*}, Fabiana Yamasaki Martins Vieira^a,
Rafael Augusto Camargo^a, Zehbour Panossian^a

^a Laboratório de Corrosão e Proteção, Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo S.A. São Paulo-SP, Brasil.

*E-mail: clsantos@ipt.br

Resumo

Os elementos de terras raras são utilizados tradicionalmente na fabricação de ímãs permanentes, materiais para polimento, catalisadores para craqueamento do petróleo, catalisadores automobilísticos, ligas de magnésio, entre outros. Desde 2002, estudos envolvendo inibidores de corrosão à base de terras raras têm sido publicados e o conceito de inibidor de corrosão bifuncional vem crescendo, uma vez que são compostos ambientalmente amigáveis e livres de íons $\text{Cr}^{6+}/\text{Cr}^{3+}$. Este trabalho apresenta uma breve revisão bibliográfica sobre os principais inibidores bifuncionais a base de terras raras, como o salicilato, o cinamato e o dibutilfosfato de cério. Além de discutir as suas aplicações, este trabalho explica a não eficiência do dibutilfosfato de cério na proteção do aço-carbono, fato pouco divulgado e não esclarecido pela literatura.

Abstract

Rare earth elements are used traditionally in the manufacture of polishing materials, permanent magnets, catalysts for oil cracking, automobile catalytic converters, magnesium alloys, among others. Since 2002, studies involving corrosion inhibitors based on rare earths have been published and the concept of bi-functional corrosion inhibitors has been growing since they are environmentally friendly compounds and free of $\text{Cr}^{6+}/\text{Cr}^{3+}$ ions. This paper presents a brief literature review on the main bifunctional inhibitors based on rare earths, such as cerium salicylate, cerium cinnamate and cerium dibutylphosphate. In addition of discussing rare-earth inhibitor applications, this paper explains the non-efficiency of cerium dibutylphosphate as corrosion inhibitor for carbon steel which is not disclosed and not cleared up by the literature.

Palavras-chave:

corrosão; inibidor de corrosão bifuncional; terra rara; liga de alumínio; aço-carbono.

Keywords:

corrosion; bi-functional corrosion inhibitor; rare earth; aluminum alloy; carbon steel.

1 Introdução

A Comissão de Nomenclatura em Química Inorgânica da IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) recomenda o uso das seguintes expressões (CONNELLY et al., 2005):

- "metais de terras-raras", cujo símbolo geral é "TR", para os elementos escândio (Sc), ítrio (Y) e do lantânio (La) ao lutécio (Lu), pertencentes ao Grupo 3 da tabela periódica e que possuem, respectivamente, os seguintes números atômicos, 21, 39, 57 a 71;
- "lantanóides", símbolo "Ln", para os elementos com números atômicos entre 57 a 71 (ABRÃO, 1994).

Apesar da definição recomendada pela IUPAC incluir como metais de TR os elementos Sc e Y, há publicações que não seguem esta recomendação e definem como metais de TR somente os elementos com números atômicos entre 57 (La) e 71 (Lu), como acontece na obra *Rare Earths* (LUCAS et al., 2015).

Os metais de TR são utilizados na forma combinada com outros elementos (LUCAS et al., 2015), por serem extremamente eletropositivos e se oxidarem rapidamente quando expostos ao ar (FORSYTH; HINTON, 2014).

Os dados publicados pelo United State Geological Survey (2016) revelam que o consumo de compostos de TR em 2015, na China, foi liderado pelos ímãs permanentes (35 %), seguido por abrasivos (18 %) e catalisadores (15 %).

Além das aplicações industriais já consolidadas no mercado internacional e apresentadas anteriormente, outras oportunidades de uso dos compostos de TR vêm sendo desenvolvidas na área de proteção contra a corrosão.

Em setembro de 2000, o Parlamento Europeu estabeleceu a Diretiva 2000/53/EC (CONSELHO DA UNIÃO EUROPEIA, 2000) que faz restrições quanto ao uso de substâncias tóxicas nos processos de tratamento de superfícies dos veículos automotores. Essa Diretiva desencadeou o desenvolvimento de novos compostos anticorrosivos para formulações de inibidores de corrosão, revestimentos de conversão, anodização, pigmentos inibidores, entre outros empregados na proteção contra a corrosão.

Sendo assim, devido à elevada toxicidade ambiental e aos riscos à saúde humana, os compostos convencionais anticorrosivos contendo metais pesados como os cromatos estão proibidos (CONSELHO DA UNIÃO EUROPEIA, 2000).

Os compostos que apresentam baixo risco ambiental e à saúde humana são denominados de "verdes" e muitos esforços têm sido empreendidos para o desenvolvimento de formulações denominadas "verdes" (SØRENSEN et al., 2009; HUGHES et al., 2010; SAJI, 2010).

Inseridos nesse contexto, encontram-se os compostos ambientalmente amigáveis para proteção contra a corrosão. A literatura registra muitos trabalhos envolvendo compostos contendo elementos de TR. Grande parte dessas publicações foi reunida por Forsyth e Hinton (2014).

Os sais de TR, especificamente os cloretos de TR, destacam-se como inibidores de corrosão para as ligas de Al, Zn e aço (FORSYTH et al., 2002a; FORSYTH et al., 2002b; GARCIA et al., 2013). Eles atuam como inibidores catódicos pela formação de um filme composto por óxidos de TR que bloqueiam as regiões catódicas do metal. A formação dos hidróxidos/óxidos de TR é devida à elevação do pH local pela reação de redução do gás oxigênio. Os óxidos de TR formados ultrapassam os seus limites de solubilidade na interface metal/meio e precipitam formando um filme (HUGHES, 2005).

No início dos anos 2000, um grupo australiano da Universidade de Monash propôs uma nova abordagem de inibidores de corrosão empregando compostos de TR. Eles combinaram os inibidores catódicos de TR com compostos orgânicos (FORSYTH et al., 2002a; SHI et al., 2014) ou inorgânicos (FORSYTH et al., 2002b; GARCIA et al., 2013; MARKLEY; FORSYTH; HUGHES, 2007; YASAKAU et al., 2012; YASAKAU et al., 2013a; YASAKAU et al., 2013b) com ação de inibição anódica. As combinações obtidas foram denominadas de inibidores de corrosão bifuncionais a base de TR.

Foram sintetizados o salicilato de cério, $Ce(sal)_3$ (FORSYTH et al., 2002a; FORSYTH et al., 2002b; DEACON et al., 2002), o dibutilfosfato de cério, $Ce(dbp)_3$, o cinamato de cério, $Ce(cin)_3$, o difenilfosfato de cério, $Ce(dpp)$ e o difenilfosfato de *mischmetal*, $Mm(dpp)_3$ ^a (SHI et al., 2014).

A maioria dos trabalhos estudou o mecanismo de proteção e as características sinérgicas desses inibidores para substratos de Al e suas ligas. Destacou-se, principalmente, que os inibidores bifuncionais de TR combinam mecanismos diferentes de proteção contra a corrosão em um único composto e demonstram sinergia e um excelente nível de proteção contra a corrosão para Al e suas ligas sem quaisquer impactos ambientais negativos (FORSYTH et al., 2002a; FORSYTH et al., 2002b; MARKLEY; FORSYTH; HUGHES, 2007; SHI; HAN; LIU, 2011; GARCIA et al., 2013; MARDEL et al., 2011; YASAKAU et al. 2013b ; SHI et al., 2014).

Comparando-se a quantidade de artigos publicados sobre inibidores bifuncionais para Al e suas ligas com as publicações voltadas para aço-carbono, verifica-se que há poucas publicações dedicadas aos estudos com aço-carbono (DEACON, 2002; FORSYTH et al., 2002a; FORSYTH et al., 2002b; BLIN et al., 2006).

Considerando a lacuna existente na literatura sobre o mecanismo de atuação dos inibidores de corrosão bifuncionais para o aço-carbono, o objetivo deste trabalho foi o de investigar a eficiência de proteção do dibutilfosfato de cério, $Ce(dbp)_3$, que é um dos compostos mais estudados à base de

^a Mm – representação de *mischmetal*

cério para Al e suas ligas, como potencial inibidor de corrosão para aço-carbono em solução de NaCl 0,05 mol/L e pH próximo da neutralidade.

Para isso, foram realizados ensaios de imersão de curta e longa duração com a determinação das taxas de corrosão, análises por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e quantificações semiquantitativas por energia dispersiva de raios X (EDS).

2 Procedimento metodológico

A síntese do $\text{Ce}(\text{dbp})_3$ foi descrita pela primeira vez por Behrsing (apud BIRBILIS et al., 2005) que empregou nitrato de cério hexa-hidratado e fosfato de dibutil na razão estequiométrica.

O composto $\text{Ce}(\text{dbp})_3$ foi sintetizado e doado pelo MPIKG – Max Planck Institute of Colloids and Interfaces. O $\text{Ce}(\text{dbp})_3$ foi analisado por TGA/DTG (picos a 199 °C, 235 °C e 270 °C) e UV-VIS (bandas de absorção em 219 nm, 240 nm e 252 nm), resultados semelhantes aos obtidos por Van Soestbergen et al. (2013).

2.1 Soluções de ensaio

A solução aquosa de NaCl 0,05 mol/L foi utilizada como solução de referência.

O $\text{Ce}(\text{dbp})_3$ apresenta baixa solubilidade em água. Para preparar sua solução aquosa, 1,8 g de $\text{Ce}(\text{dbp})_3$ foi agitado em 800 mL de água deionizada por 48 h a temperatura de (23 ± 2) °C. A suspensão foi filtrada (papel de filtro quantitativo com tamanho de poro de 6,0 μm e densidade de 80 g/m²), e transferida para um balão volumétrico de 1 L que foi completado com as águas de lavagem da filtração. A solução resultante apresentou leve turvação. As partículas sólidas não dissolvidas que ficaram retidas no papel de filtro foram secas e pesadas para a determinação da concentração da solução.

À solução saturada de $\text{Ce}(\text{dbp})_3$, foi adicionada a quantidade necessária de NaCl para se obter a concentração de NaCl de 0,05 mol/L.

2.2 Ensaio de imersão

Foram empregados corpos de prova de aço-carbono AISI 1020 nos ensaios de imersão de curta (44 h) e longa (3 e 5 semanas) duração. A composição química do aço-carbono está apresentada na **Tabela 1**.

Tabela 1. Composição nominal do aço-carbono AISI 1020.

Elemento*	C	Mn	P	S
Composição (%)	0,029 ± 0,001	0,20 ± 0,001	0,013 ± 0,001	0,012 ± 0,001

*Fe – balanço

Os corpos de prova possuíam as dimensões de 2,0 cm x 6,0 cm x 0,15 cm com furo de diâmetro de 0,29 cm na parte superior e foram jateados com microesferas de vidro.

Os ensaios foram realizados em triplicata e em frascos de vidro não herméticos com capacidade para 350 mL.

O terceiro corpo de prova foi reservado para as análises de superfície por MEV/EDS, por meio de um microscópio eletrônico de varredura FEI FEG-Quanta 400F.

3 Resultados e discussão

A **Tabela 2** apresenta a concentração da solução de $Ce(dbp)_3$ saturada e o pH antes e depois dos ensaios de imersão. Pode-se observar que a solução de $Ce(dbp)_3$ é ácida. Além disso, a adição de NaCl à solução saturada do composto de TR não causou qualquer alteração significativa de pH.

Tabela 2. Concentração da solução saturada do composto de TR e o pH das soluções antes e após os ensaios de imersão.

Solução de ensaio	Solução saturada (filtrada)		Soluções de ensaio (Solução saturada e filtrada + NaCl)	
	Concentração (mg/L)	pH	pH antes do ensaio	pH após o ensaio
$Ce(dbp)_3$	920	4,9	4,8	5,7
0,05 mol/L NaCl (referência)	-	-	6,1	6,8

A **Figura 1** mostra as taxas de corrosão do aço-carbono imerso em solução de NaCl 0,05 mol/L sem e com solução saturada de $\text{Ce}(\text{dbp})_3$. Pode-se observar que a taxa de corrosão obtida para a solução contendo $\text{Ce}(\text{dbp})_3$ foi da mesma ordem de grandeza da solução de referência.

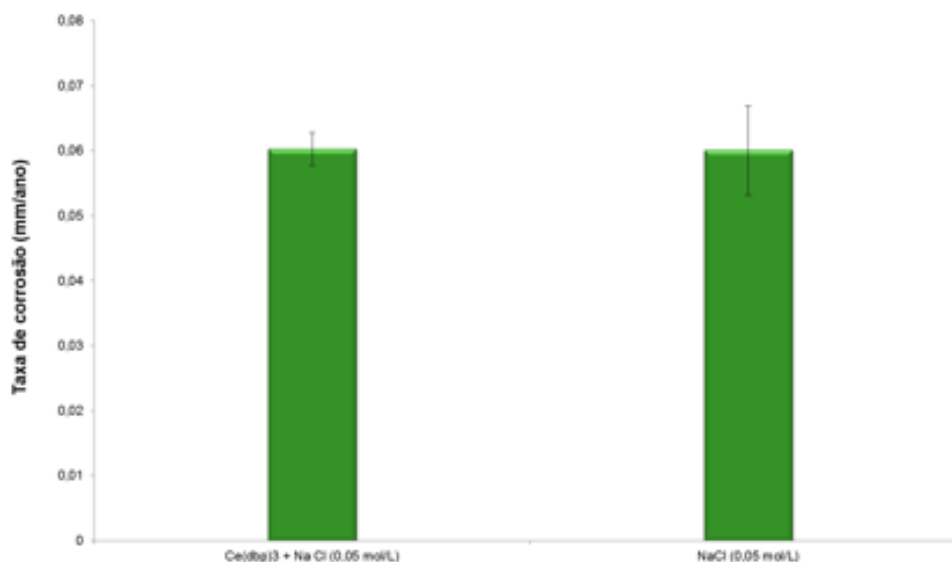


Figura 1. Valores médios das taxas de corrosão do aço-carbono imerso em solução de NaCl 0,05 mol/L sem e com solução saturada de $\text{Ce}(\text{dbp})_3$.

Na **Figura 2**, são apresentadas as imagens dos ensaios de imersão de curta duração (44 h). A aparência visual das soluções de ensaio revelou uma diferença significativa entre a solução sem e com $\text{Ce}(\text{dbp})_3$. Na presença desse último, observou-se que a solução tornou-se amarelada após 18 h enquanto que uma quantidade significativa de precipitados acastanhados na parte inferior do frasco, após 44 h, formou-se na solução sem o composto de TR.

A cor da solução contendo $\text{Ce}(\text{dbp})_3$ permaneceu quase inalterada após 44 h, mostrando apenas uma pequena quantidade de precipitados amarelados na parte inferior do frasco de ensaio. Por outro lado, observou-se uma película de produto de corrosão na superfície dos corpos de prova mesmo na presença de $\text{Ce}(\text{dbp})_3$. Vale ressaltar que, durante a lavagem dos corpos de prova após os ensaios de imersão, esse filme foi facilmente retirado das superfícies.

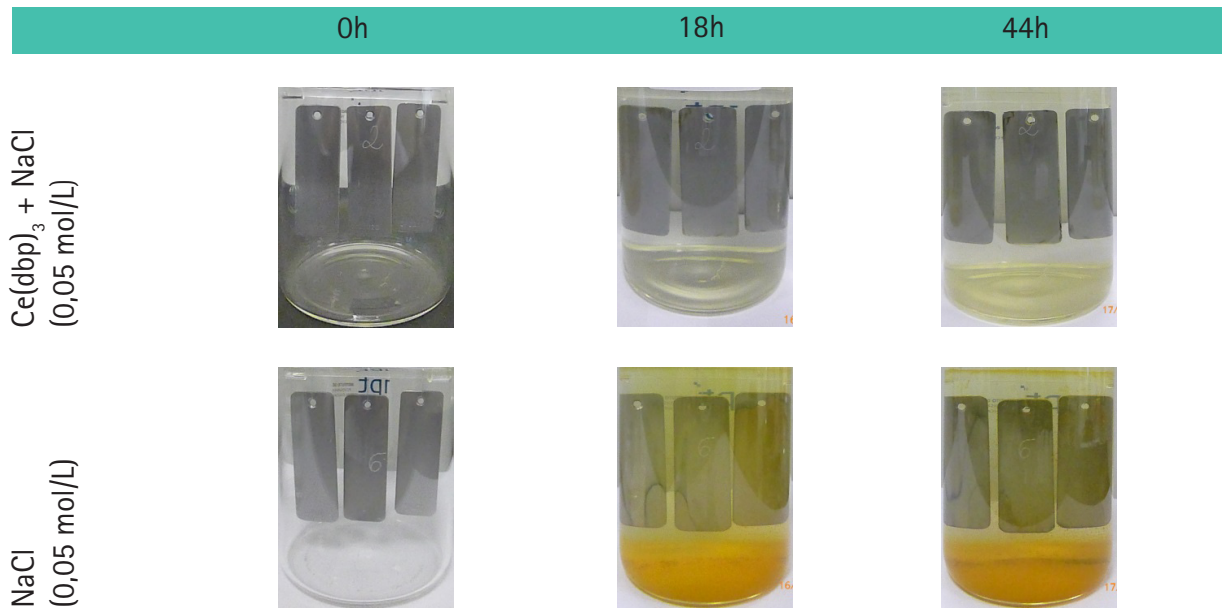


Figura 2. Imagens dos frascos dos ensaios de imersão do aço-carbono em solução de NaCl 0,05 mol/L sem e com solução saturada de $Ce(dbp)_3$. Ensaios de curta duração (44 h).

As análises por MEV/EDS, de um dos três corpos de prova ensaiados por 44 h na ausência ou na presença do composto de TR, indicaram que um filme composto por produtos de corrosão formou-se em sua superfície (Fe e O foram detectados).

A **Figura 3** mostra as análises realizadas sobre a superfície do corpo de prova ensaiado na solução contendo $Ce(dbp)_3$.

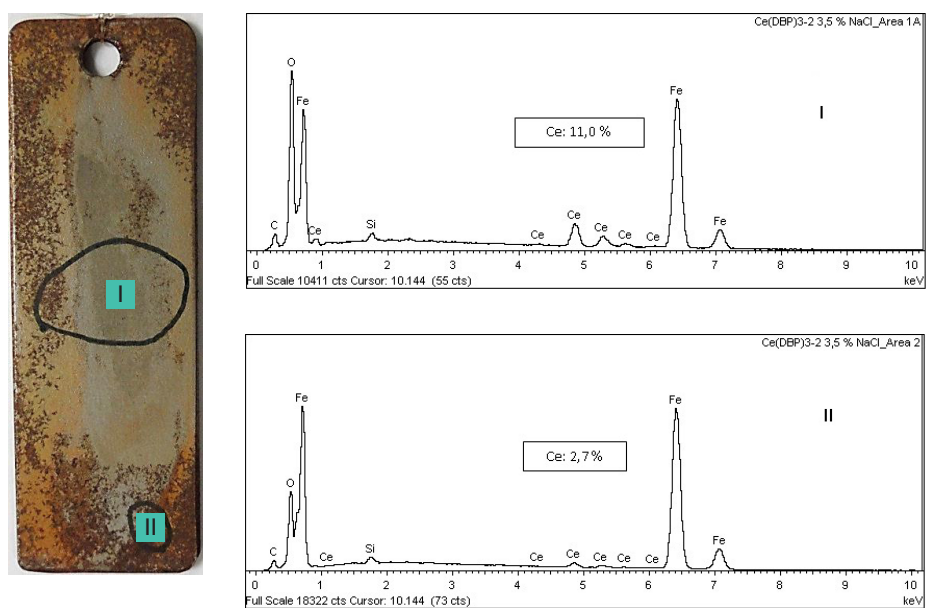


Figura 3. Análise por EDS da superfície do corpo de imerso na solução NaCl 0,05 mol/L. contendo $Ce(dbp)_3$.

As análises apresentadas na **Figura 3** podem indicar a formação de um filme contendo Ce e que apresentou baixa aderência, visto que se observou, a vista desarmada, o destacamento do referido filme. É sabido que os sais de TR atuam como inibidor catódico, levando à formação de um filme de oxi-hidróxidos de TR na superfície metálica. É importante mencionar que a quantidade de Ce não era a mesma nos diferentes pontos da superfície do corpo de prova (11,0 % no ponto I e 2,7 % no ponto II, Figura 3).

Por outro lado, a literatura afirma que os organofosforados têm propriedades de inibição anódica, devido à sua capacidade de formar complexos insolúveis nas regiões anódicas do metal (BIRBILIS et al., 2005; VAN SOESTBERGEN et al., 2013). Nenhum fósforo foi detectado por EDS na superfície da amostra imersa na solução que continha $\text{Ce}(\text{dbp})_3$. Isso pode indicar que a quantidade desse elemento na superfície de metal é menor do que o limite de detecção da técnica de EDS ou que não houve a formação de complexos insolúveis como o esperado.

Como a literatura relata que o composto $\text{Ce}(\text{dbp})_3$ provoca uma diminuição significativa da corrosão de ligas de Al em ensaios de imersão de longa duração (HUGHES et al., 2007), ensaios de 3 e 5 semanas de imersão foram realizados.

A **Figura 4** mostra os valores médios das taxas de corrosão dos ensaios de longa duração (3 e 5 semanas). A aparência visual dos frascos de imersão após 3 e 5 semanas é mostrada na Figura 5. Pode ser visto que há uma grande quantidade de produtos de corrosão nos frascos dos ensaios de 3 e 5 semanas para o $\text{Ce}(\text{dbp})_3$ e para a solução de referência. A baixa aderência dos produtos formados sobre os corpos de prova também foi observada para os ensaios de longa duração.

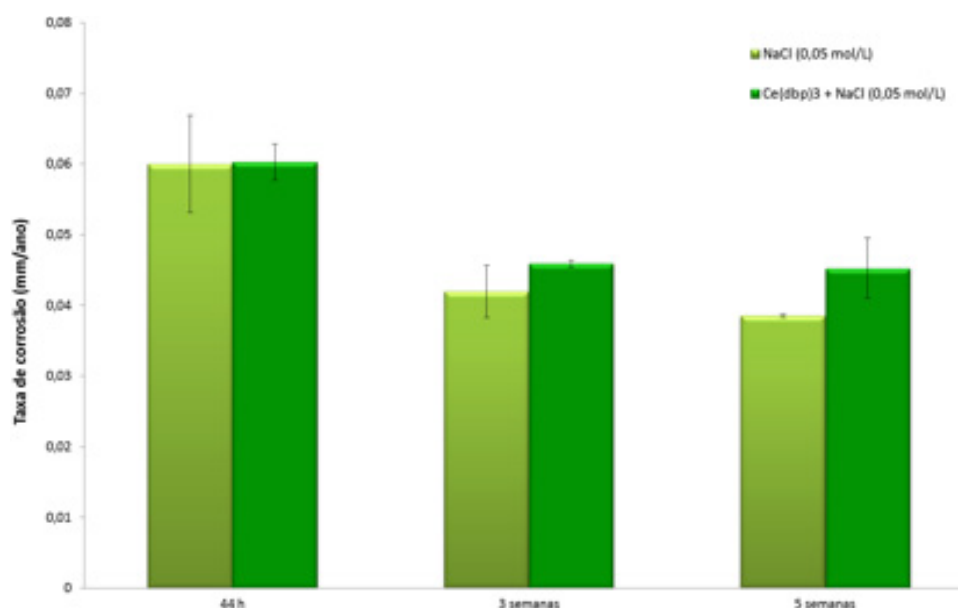


Figura 4. Valores médios das taxas de corrosão dos ensaios de imersão de 44 h e os de longa duração (3 e 5 semanas).

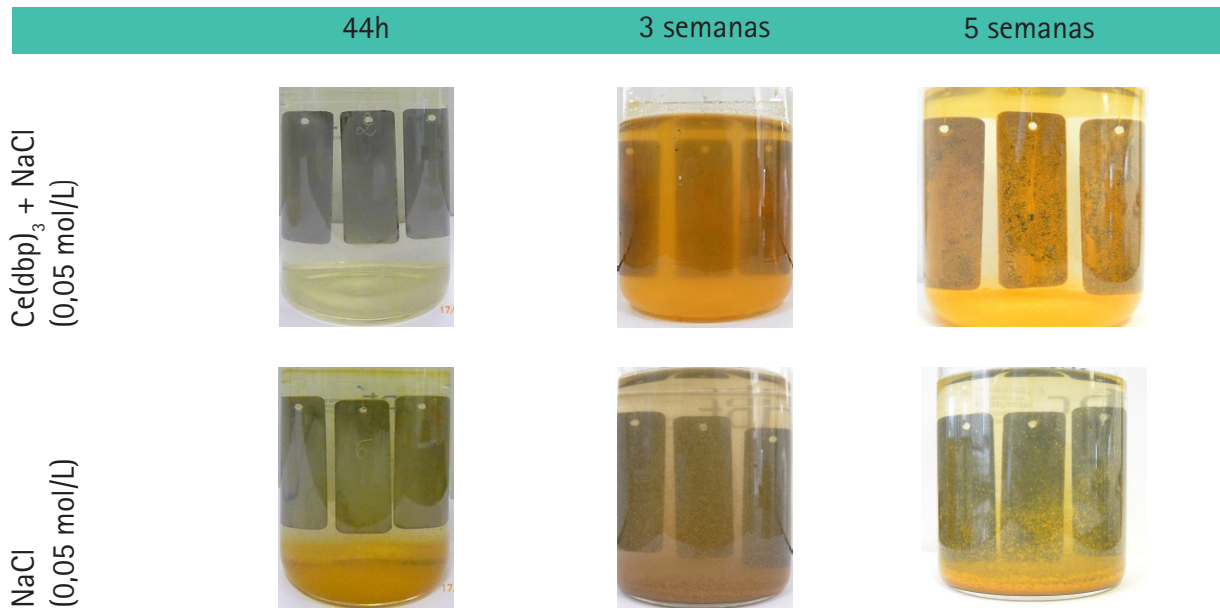


Figura 5. Imagens dos frascos dos ensaios de imersão do aço-carbono em solução de NaCl 0,05 mol/L sem e com solução saturada de Ce(dbp)₃. Comparação dos ensaios de curta (44 h) e de longa duração (3 e 5 semanas).

Os resultados obtidos mostraram que os ensaios de imersão de longa duração não melhoraram a capacidade de proteção do filme formado (o qual pode conter Ce, conforme as análises por EDS). As taxas de corrosão em solução salina apresentaram a mesma ordem de grandeza na presença ou na ausência de Ce(dbp)₃, em oposição ao comportamento observado com substratos de Al (BIRBILIS et al., 2005; MARDEL et al., 2011).

Com o intuito de explicar a razão da solução salina contendo Ce(dbp)₃ ter se mantido quase incolor durante os ensaios de curta duração, foi realizado outro ensaio de imersão. Após 18 h (para esse tempo de imersão, a solução de ensaio manteve-se quase incolor, conforme **Figura 2**), amostras das soluções de ensaio foram retiradas dos frascos de imersão e a presença de íons de ferro foi investigada qualitativamente usando o hexacianoferrato (III) de potássio, (K₃[Fe(CN)₆]) e o hexacianoferrato (II) de potássio, (K₄[Fe(CN)₆]). Os dois sais formam complexos de coloração azul com íons ferrosos e férricos, (Fe₃[Fe(CN)₆]₂) e (Fe₄[Fe(CN)₆]₃), respectivamente.

A **Figura 6** mostra os resultados obtidos. Pode ser visto que os íons ferrosos e férricos estavam presentes na solução contendo Ce(dbp)₃, enquanto que, na solução de referência (NaCl 0,05 mol/L), íons ferrosos não foram detectados. A cor verde obtida com a adição de hexacianoferrato (III) de potássio pode ser atribuída à baixa concentração de íons ferrosos na solução: provavelmente a cor amarela própria da solução de hexacianoferrato (III) de potássio combinado com o complexo azul formado pelo reagente e os íons ferrosos resultou na coloração verde.

Para confirmar esta suposição, uma alíquota da solução de hexacianoferrato (III) de potássio foi adicionada a uma solução diluída de sulfato ferroso recém-preparada. Obteve-se a mesma cor esverdeada.





Solução de ensaio	Teste qualitativo para íons Fe^{2+} usando hexacianoferrato (III) de potássio ($\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$)	Teste qualitativo para íons Fe^{3+} usando hexacianoferrato (II) de potássio ($\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$)
$\text{Ce}(\text{dbp})_3 + \text{NaCl}$ (0,05 mol/L)	 Íons Fe^{2+} identificados	 Íons Fe^{3+} não identificados
NaCl (0,05 mol/L)	 Íons Fe^{2+} não identificados	 Íons Fe^{3+} identificados

Figura 6. Teste qualitativo para identificação dos íons Fe^{2+} e Fe^{3+} nas soluções de ensaio nas quais o aço-carbono foi mantido imerso por 18 h.

Os resultados dos testes de identificação em conjunto com a aparência visual das soluções de ensaio (**Figuras 2 e 5**) sugerem que os íons ferrosos formaram um complexo solúvel incolor com o ânion dbp e não, insolúveis, conforme o esperado para compostos bifuncionais. Baldwin e Higgins (1961) afirmaram que os complexos de dbp com cátions de valência III e IV são menos solúveis do que aqueles com íons divalentes.

Então, os íons ferrosos proveniente da reação de corrosão foram complexados pelo ânion dbp, evitando sua oxidação a íons férricos. Após o longo período de exposição, a disponibilidade dos ânions dbp diminuiu e o excesso de íons ferrosos oxidou-se a íons férricos, que por sua vez precipitaram como óxido férrico levando a formação de uma quantidade significativa de precipitados acastanhados na parte inferior dos frascos de imersão (**Figura 5**).

4 Conclusões

O composto $Ce(dbp)_3$ foi ensaiado como inibidor de corrosão bifuncional em potencial para o aço-carbono numa solução aquosa de cloreto de sódio próxima da neutralidade, por meio de ensaios de desempenho de corrosão. Os resultados mostraram que o $Ce(dbp)_3$ não apresentou propriedades de inibição para o aço-carbono, apesar do $Ce(dbp)_3$ ser considerado um inibidor muito eficaz para Al e suas ligas, sobre os quais forma uma película protetora e uniforme. A falta de eficiência pode ser atribuída à formação de complexos solúveis de ânions dbp com cátions ferrosos, à porosidade e a não homogeneidade do filme formado sobre o aço-carbono.

5 Agradecimentos

Este trabalho foi financiado pela UE FP7- PEOPLE -2011-IRSES proposta número 295145 (projeto Nanomar), IPT - Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo S.A. e FIPT - Fundação de Apoio ao IPT.

6 Referências

ABRÃO, A. **Química e tecnologia das terras-raras**. Brasília: CETEM/CNPq, 1994. (Série Tecnologia Mineral nº 66).

BALDWIN, W. H.; HIGGINS, C. E. Complexes of dibutyl phosphoric acid. **Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry**, v. 17, n. 3-4, p. 334-336, 1961. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/0022-1902\(61\)80159-0](http://dx.doi.org/10.1016/0022-1902(61)80159-0).

BIRBILIS, N.; BUCHHEIT, R. G.; HO, D. L.; FORSYTH, M. Inhibition of AA2024-T3 on a phase-by-phase basis using an environmentally benign inhibitor, cerium dibutyl phosphate. **Electrochemical and Solid-State Letters**, v. 8, n. 11, p. C180-C183, 2005. The Electrochemical Society. <http://dx.doi.org/10.1149/1.2073672>.

BLIN, F.; LEARY, S. G.; DEACON, G. B.; JUNK, P. C.; FORSYTH, M. The nature of the surface film on steel treated with cerium and lanthanum cinnamate based corrosion inhibitors. **Corrosion Science**, v. 48, n. 2, p. 404-419, 2006. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2005.01.009>.

CONNELLY, N. G.; HARTSHORN, R. M.; DAMHUS, T.; HUTTON, A. T. **Nomenclature of Inorganic Chemistry**: IUPAC Recommendations 2005. Cambridge: IUPAC, 2005. 377 p. Disponível em: <http://www.iupac.org/fileadmin/user_upload/databases/Red_Book_2005.pdf>. Acesso em: 17 mar. 2016.

CONSELHO DA UNIÃO EUROPEIA. Directiva 2000/53/CE do Parlamento Europeu e do Conselho, de 18 de setembro de 2000 Relativa aos veículos em fim de vida- Declarações da Comissão. **Jornal Oficial**, nº L 269 de 21 out. 2000. p. 0034 – 0043.

DEACON, G. B.; FORSYTH, C. M.; BEHRING, T.; KONSTAS, K.; FORSYTH, M. Heterometallic CeIII-salicylate networks: models for corrosion mitigation of steel surfaces by the "green" inhibitor, Ce(salicylate)₃. **Chemical Communications**, n. 23, p. 2820-2821, 2002. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/b207722a>.

FORSYTH, M.; FORSYTH, C. M.; WILSON, K.; BEHRING, T.; DEACON, G. B. ATR characterisation of synergistic corrosion inhibition of mild steel surfaces by cerium salicylate. **Corrosion Science**, v. 44, n. 11, p.2651-2656, 2002a. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0010-938x\(02\)00024-0](http://dx.doi.org/10.1016/s0010-938x(02)00024-0).

FORSYTH, M.; HINTON, B. (Ed.). **Rare Earth-based corrosion inhibitors**. Cambridge: Elsevier, 2014. 347 p.

FORSYTH, M.; WILSON, K.; BEHRING, T.; FORSYTH, C.; DEACON, G. B.; PHANASGOANKAR, A. Effectiveness of rare-earth metal compounds as corrosion inhibitors for steel. **Corrosion**, v. 58, n. 11, p. 953-960, 2002b. NACE International. <http://dx.doi.org/10.5006/1.3280785>.

GARCIA, S. J.; MARKLEY, T. A.; MOL, J. M. C.; HUGHES, A. E. Unravelling the corrosion inhibition mechanisms of bi-functional inhibitors by EIS and SEM-EDS. **Corrosion Science**, v. 69, p. 346-358, 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2012.12.018>.

HUGHES, A. E.; HO, D.; FORSYTH, M.; HINTON, B. R. W. Rare earth inhibited systems, **TRI Service Corrosion Conference**, p. 1-10, 2005.

HUGHES, A. E.; HO, D.; FORSYTH, M.; HINTON, B. R. W. Towards replacement of chromate inhibitors by rare earth systems. **Corrosion Reviews**, v. 25, n. 5-6, p. 591-605, 2007. Walter de Gruyter GmbH. <http://dx.doi.org/10.1515/corrrev.2007.25.5-6.591>.

HUGHES, A.; COLE, I. S.; MUSTER, T. H.; VARLEY, R. J. Designing green, self-healing coatings for metal protection. **NPG Asia Materials**, v. 2, n. 4, p. 143-151, 2010. Nature Publishing Group. <http://dx.doi.org/10.1038/asiamat.2010.136>.

LUCAS, J.; LUCAS, P.; MERCIER, T.; ROLLANT, A.; DAVENPORT, W. G. I. **Rare earths science, technology, production and use**. Amsterdam: Elsevier, 2015. 369 p.

MARDEL, J.; GARCIA, S. J.; CORRIGAN, P. A.; MARKLEY, T.; HUGHES, A. E.; MUSTER, T. H.; LAU, D.; HARVEY, T. G.; GLENN, A. M.; WHITE, P. A.; HARDIN, S. G.; LUO, C.; ZHOU, X.; THOMPSON, G. E.; MOL, J. M. C. The characterisation and performance of Ce(dbp)₃-inhibited epoxy coatings. **Progress in Organic Coatings**, v. 70, n. 2-3, p. 91-101, 2011. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.porgcoat.2010.10.009>.

MARKLEY, T. A.; FORSYTH, M.; HUGHES, A. E. Corrosion protection of AA2024-T3 using rare earth diphenyl phosphates. **Electrochimica Acta**, v. 52, n. 12, p. 4024-4031, 2007. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2006.11.028>.

SAJI, V. S. A review on recent patents in corrosion inhibitors. **Recent Patents on Corrosion Science**, v. 2, n. 1, p. 6-12, 2010. Bentham Science Publishers Ltd.. <http://dx.doi.org/10.2174/1877610801002010006>.

SHI, H.; HAN, E.-H.; LAMAKA, S. V.; ZHELUDKEVICH, M. L.; LIU, F.; FERREIRA, M. G. S. Cerium cinnamate as an environmentally benign inhibitor pigment for epoxy coatings on AA 2024-T3. **Progress in Organic Coatings**, v. 77, n. 4, p. 765-773, 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.porgcoat.2014.01.003>.

SHI, H.; HAN, E.-H.; LIU, F. Corrosion protection of aluminum alloy 2024-T3 in 0.05M NaCl by cerium cinnamate. **Corrosion Science**, v. 53, n. 7, p. 2374-2384, 2011. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2011.03.012>.

SØRENSEN, P. A.; KIIL, S.; DAM-JOHANSEN, K.; WEINELL, C. E. Anticorrosive coatings: a review. **Journal of Coatings Technology and Research**, v. 6, n. 2, p. 135-176, 2009. Springer Science + Business Media. <http://dx.doi.org/10.1007/s11998-008-9144-2>.

UNITED STATE GEOLOGICAL SURVEY. **Mineral commodity summaries rare earths**. Middleton: USGS, 2016. Disponível em: <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/rare_earths/mcs-2016-raree.pdf>. Acesso em: 10 mar. 2016.

VAN SOESTBERGEN, M.; ERICH, S. J. F.; HUININK, H. P.; ADAN, O. C. G. Dissolution properties of cerium dibutylphosphate corrosion inhibitors. **Corrosion Engineering, Science and Technology** v. 48, n. 3, p. 234-240, 2013. Informa UK Limited. <http://dx.doi.org/10.1179/1743278212y.0000000069>.

YASAKAU, K. A.; TEDIM, J.; MONTEMOR, M. F.; SALAK, A. N.; ZHELUDKEVICH, M. L.; FERREIRA, M. G. S. Mechanisms of localized corrosion inhibition of AA2024 by cerium molybdate nanowires. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 117, n. 11, p. 5811-5823, 2013b. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/jp3124633>.

YASAKAU, K. A.; KALLIP, S.; ZHELUDKEVICH, M. L.; FERREIRA, M. G. S. Active corrosion protection of AA2024 by sol-gel coatings with cerium molybdate nanowires. **Electrochimica Acta**, v. 112, p. 236-246, 2013a. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2013.08.126>.

YASAKAU, K. A.; TEDIM, J.; ZHELUDKEVICH, M. L.; DRUMM, R.; SHEM, M.; WITTMAR, M.; VEITH, M.; FERREIRA, M. G. S. Cerium molybdate nanowires for active corrosion protection of aluminum alloys. **Corrosion Science**, v. 58, p. 41-51, 2012. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2012.01.012>.

IPT
Instituto de Pesquisas Tecnológicas
do Estado de São Paulo

Av. Prof Almeida Prado, 532
Cidade Universitária - Butantã - São Paulo - SP
CEP 05508-901

Central de Relacionamento com o Cliente

(11) 3767-4102 / 4456 / 4091

ipt@ipt.br

www.ipt.br

Redes sociais

twitter.com/@iptsp

youtube.com/IPTbr

facebook.com/iptsp