



República Federativa do Brasil  
Ministério da Indústria, Comércio Exterior  
e Serviços  
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) BR 102017008478-7 A2



(22) Data do Depósito: 25/04/2017

(43) Data da Publicação Nacional: 21/11/2018

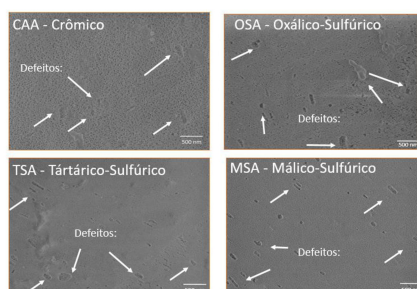
(54) **Título:** PROCESSO DE ANODIZAÇÃO EM ELETRÓLITO LIVRE DE CROMO VI PARA ALUMÍNIO E SUAS LIGAS

(51) **Int. Cl.:** C25D 11/06.

(71) **Depositante(es):** UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL.

(72) **Inventor(es):** LUIS FREDERICO PINHEIRO DICK; GERHARD HANS KNORNSCHILD; THIAGO VIGNOLI MACHADO; PEDRO ATZ DICK.

(57) **Resumo:** A presente invenção descreve um eletrólito para utilização em processo de anodização de alumínio e suas ligas, em que o eletrólito compreende: - ácido sulfúrico; - ácido málico; - água. Após a preparação do eletrólito de anodização, a presente invenção descreve um processo de oxidação anódica com a utilização do mesmo eletrólito, o qual resulta em camadas de óxido de alta resistência à corrosão que poderão ser posteriormente seladas. A presente invenção se situa no campo da química, mais precisamente no que se refere a processos eletrolíticos.



## **Relatório Descritivo de Patente de Invenção**

### PROCESSO DE ANODIZAÇÃO EM ELETRÓLITO LIVRE DE CROMO VI PARA ALUMÍNIO E SUAS LIGAS

#### **Campo da Invenção**

[1] A presente invenção descreve um processo de anodização de superfícies de ligas de alumínio. Especificamente, a invenção se refere a um processo de anodização livre de cromatos para aumentar a proteção contra a corrosão. A presente invenção se situa no campo da química, mais precisamente no que se refere a processos eletrolíticos.

#### **Antecedentes da Invenção**

[2] A anodização porosa é um processo usual de acabamento superficial em indústrias que utilizam ligas de alumínio, tais como as indústrias aeroespacial, naval, automotiva e ferroviária, entre outras, com o objetivo de conferir maior resistência à corrosão e, também, para aumentar a adesão de tintas e colas, visando sempre uma maior durabilidade do material.

[3] O processo mais comum usado na indústria aeronáutica é registrado na norma Military Specification: Anodic Coatings for Aluminum and Aluminum Alloys, sob a designação MIL-A-8625 de 1993, o qual utiliza como componente principal do eletrólito o ácido crômico. A camada de óxido anódico formada em banho de ácido crômico nas condições previstas na norma acima referida tem alta resistência à corrosão e boa resistência mecânica, sendo entre os processos conhecidos, o mais eficiente em aumentar a proteção contra a corrosão do alumínio e suas ligas.

[4] Entretanto, apesar de conferir alta resistência à corrosão a ligas de alumínio, o processo de anodização crômica tem forte impacto ambiental, pois gera efluentes contendo cromo hexavalente, conhecido agente carcinogênico, mutagênico e tóxico, sendo regulado pela RoHS (Restriction of Certain

Hazardous Substances), diretiva europeia que visa a completa eliminação de processos e produtos de substâncias mutagênicas.

**[5]** Dessa forma, ao longo do tempo foram desenvolvidos processos e banhos de anodização contendo outros ácidos em sua formulação, como o banho de ácido sulfúrico (anodização sulfúrica), ácido fosfórico (anodização fosfórica) e ácido oxálico (anodização oxálica), sem proporcionar a mesma proteção como a do processo de anodização crômica. Mais recentemente, como alternativa à poluente anodização crômica, foram desenvolvidos banhos com a combinação do ácido sulfúrico com o ácido tartárico (2002) ou com o ácido bórico (1990), porém nenhuma das alternativas propostas alcançou resultados tão satisfatórios quanto os da anodização crômica, sendo as duas formulações mais citadas a da anodização bórico-sulfúrica, com a desvantagem da tendência de formação de fungos, e a da anodização tartárico-sulfúrica. A formação de fungos se dá pela presença do ácido bórico na formulação do banho da anodização bórico-sulfúrica. Quando este banho está inativo ocorre a proliferação de fungos com a formação de borras que resultam em manchas nas peças tratadas. A formação de fungos exige a adição de fungicidas ao banho como o benzoato e compostos benzênicos, com custo adicional e eventuais danos ao meio ambiente.

**[6]** Na busca pelo estado da técnica em literaturas científica e patentária foram encontrados os seguintes documentos que tratam sobre o tema:

**[7]** O documento US7922889 relata um processo de anodização com dois ácidos inorgânicos como eletrólito. No documento não é descrita a mistura de um ácido inorgânico e um orgânico, como neste invento.

**[8]** O documento US6365028 revela um método para melhorar a qualidade do revestimento de óxido cerâmico por meio do aumento da resistência de adesão ao substrato e da microdureza do revestimento. Embora o documento apresente semelhança no processo de anodização, o eletrólito e demais condições são diferentes do proposto na presente invenção.

**[9]** O documento US9080250 revela um método de anodização que não cita a adição de um ácido orgânico.

**[10]** O documento US4690736 revela um método de anodização utilizando apenas o ácido crômico, ou seja, não revela a substituição deste ácido para diminuição impacto ambiental.

**[11]** O documento CN104213173 revela um processo de anodização dura (hard anodizing), utilizando uma mistura de ácido sulfúrico com ácido crômico como eletrólito. O documento não revela a substituição do ácido crômico em processos de anodização.

**[12]** O documento CN103409783 revela um processo que usa como eletrólito somente ácido sulfúrico. No documento não é revelada a mistura de dois ácidos distintos.

**[13]** O documento US2014008236 revela um eletrólito que é uma mistura de ácido sulfúrico com outra substância, não sendo esta um ácido orgânico.

**[14]** O documento US3935084 revela um processo de anodização para colorimento.

**[15]** O documento US4455201 revela um banho contendo uma de três substâncias do processo de anodização diferente.

**[16]** O documento US4252620 revela um processo que utiliza como eletrólito ácido sulfúrico e ácido oxálico. No documento não é revelada a utilização ácido málico na mistura.

**[17]** O documento US2002157961 revela um processo de anodização com eletrólito contendo uma mistura de ácido sulfúrico com ácido tartárico. O documento não utiliza o ácido málico na mistura em substituição ao ácido tartárico.

**[18]** O documento US6149795 revela um processo de anodização com eletrólito contendo uma mistura de ácido sulfúrico e ácido bórico, além de substâncias para o combate a fungos. O documento não revela a utilização do ácido málico na mistura em substituição ao ácido bórico

**[19]** O documento US3857766 revela um método com pulsação de corrente para o processo de anodização.

**[20]** O documento CA1155080 revela um processo de anodização constituído por uma mistura de três componentes, sendo um deles o álcool poli-hídrico.

**[21]** O documento JPH09143793 revela a formação de uma camada anódica assegurando a suficiente transparência e brilho da camada pelo uso de um banho de ácido sulfúrico puro. No documento o processo não visa a proteção contra a corrosão com o uso de um eletrólito composto de uma mistura de ácidos.

**[22]** O documento KR20100076908 revela a formação de uma camada protetora anódica em um eletrólito constituído de um ácido orgânico e um ácido forte, porém em concentrações de ácido sulfúrico muito menores do que aquelas especificadas no presente invenção.

**[23]** O documento FR1424656 revela um processo de anodização para o eletrocolorimento do alumínio e se caracteriza por usar como eletrólito uma mistura de ácidos (orgânico e inorgânico) e sais. O documento apresenta um eletrólito que é distinto do da presente invenção, constituído este de um ácido orgânico (ácido málico) e um inorgânico (ácido sulfúrico) não havendo um sal na composição, além do processo não gerar uma camada colorida.

**[24]** Adicionalmente, outras patentes como US5486283, WO200998326, CN101624718, CA1155080 e GB602056, entre outras, se diferenciam da presente invenção por mudar o objetivo geral do processo ou a respectiva composição do meio de anodização.

**[25]** Assim, do que se depreende da literatura pesquisada, não foram encontrados documentos antecipando ou sugerindo os ensinamentos da presente invenção, de forma que a solução aqui proposta possui novidade e atividade inventiva frente ao estado da técnica.

**[26]** Dessa forma, é revelado que processos de anodização que envolvem ácido crômico produzem resíduos e efluentes muito poluentes, tendo

deste modo restrições crescentes ou mesmo proibição total ao seu uso, sendo assim necessárias alternativas a processos de anodização do alumínio e suas ligas.

### **Sumário da Invenção**

**[27]** Dessa forma, a presente invenção tem por objetivo resolver os problemas constantes no estado da técnica a partir de um novo processo de acabamento superficial para ligas de alumínio, consistindo de um processo de anodização livre de cromatos. Adicionalmente, possibilita a substituição da anodização crômica considerada extremamente poluente e é uma alternativa a processos propostos com a mesma finalidade, tais como a anodização tartárico-sulfúrica e a anodização bórico-sulfúrica.

**[28]** A anodização porosa é um processo usual de acabamento superficial em indústrias que utilizam ligas de alumínio, tais como a indústria aeroespacial, naval, ferroviária e automotiva, entre outras com o objetivo de conferir maior resistência à corrosão e, também, para aumentar a adesão de tintas e colas, visando sempre uma maior durabilidade do material.

**[29]** De forma geral, emprega-se a peça ou chapa a ser anodizada como ânodo de uma célula ou cuba eletrolítica, conectando-a ao polo positivo de uma fonte de tensão ou de corrente e um eletrodo inerte como cátodo (polo negativo) constituído, por exemplo, de chapas de chumbo ou de aço inoxidável. Caso o eletrólito utilizado seja suficientemente ácido para que haja dissolução parcial do óxido de alumínio, obtém-se a formação de uma camada de óxido porosa tubular na superfície do material. Essa camada aumenta a resistência à corrosão da liga de alumínio, conseqüentemente prolongando a vida do material.

**[30]** A presente invenção refere-se um novo eletrólito composto por uma mistura de:

- ácido sulfúrico ;
- ácido málico;

-água.

**[31]** O novo eletrólito da presente invenção apresenta um desempenho superior ao obtido pela anodização tartárico-sulfúrica e outras formulações entre ácidos carboxílicos dióicos e o ácido sulfúrico.

**[32]** Assim, diferentemente de processos de anodização envolvendo ácido crômico que embora produzam os melhores resultados, geram resíduos e efluentes muito poluentes, sendo por isto cada vez mais restrito ou até mesmo totalmente proibido o seu uso. A presente invenção propõe um processo alternativo de anodização, pelo qual o impacto ambiental é reduzido e com excelente resistência à corrosão obtida.

**[33]** Na presente invenção, através da combinação do ácido málico e do ácido sulfúrico é alcançado uma banho de anodização livre de cromatos e com resistência à corrosão superior aos processos já elaboradas com o mesmo objetivo de serem livres de cromo, como aquelas envolvendo uma soluções de ácidos tartárico e sulfúrico ou ácidos bórico e sulfúrico. Adicionalmente, não apresenta o inconveniente do desenvolvimento de fungos dos banhos de anodização bórico-sulfúrica.

**[34]** Adicionalmente, a presente invenção tem como principais vantagens:

- produção de uma camada anódica altamente resistente à corrosão;
- não apresentar formação de fungos;
- apresentar um menor impacto ambiental.

**[35]** Em um primeiro aspecto, a invenção refere-se a um eletrólito compreendendo os seguintes componentes:

- de 1% a 10% de ácido sulfúrico concentrado em relação ao peso total;
- de 2% a 56% de ácido málico ( $C_4H_6O_5$ ) em relação ao peso total;
- de 97% a 34% de água em relação ao peso total.

**[36]** Em um segundo aspecto, a invenção refere-se a um processo de anodização do alumínio e suas ligas, em que o processo compreende as seguintes etapas:

- a1) Preparação da peça;
- a2) Desengraxe;
- a3) Lavagem;
- a4) Ataque alcalino;
- a5) Lavagem;
- a6) Ataque ácido;
- a7) Lavagem;
- a8) Anodização sulfúrico málica;
- a9) Lavagem.

**[37]** Na etapa **a1-Preparação** da Amostra a superfície da peça é uniformizada, por exemplo, por meio de processos de lixamento ou de abrasão com jato de areia, podendo esta etapa ser descartada em caso da superfície ser regular, como o caso de uma chapa laminada sem óxidos espessos.

**[38]** A etapa **a2-Desengraxe** para remoção de gorduras e óleos pode ser efetuada de diversas maneiras, como por exemplo, por imersão em solventes orgânicos voláteis por vapor condensante ou em detergentes alcalinos sem ou com a aplicação de correntes negativas, com no caso do desengraxe eletrolítico.

**[39]** Nas etapas de **Lavagem (a3, a5, a7 e a9)** busca-se evitar a contaminação dos banhos do processos imediatamente seguintes e podem se subdividir em primeira e segunda lavagens. Usa-se preferencialmente água deionizada e a água de cada lavagem imediatamente posterior a um banho de processo pode ser empregada, como de costume para repor volumes de água de banhos anteriores perdidos por evaporação, ou mesmo para elaborar novos banhos em substituição ao componente água.

**[40]** Na etapa **a4-Ataque alcalino** objetiva-se fazer uma decapagem ou remoção superficial de material metálico e de óxidos, sendo realizada por exemplo com solução aquosa de NaOH 2%.



[41] Na etapa **a6-Ataque ácido** objetiva-se fazer a remoção de precipitados ricos em ferro e cobre que são acumulados na superfície na etapa **a4**, os quais diminuem a resistência à corrosão, sendo realizado por exemplo por imersão em solução aquosa concentrada de  $\text{HNO}_3$  30%.

[42] A etapa **a8-Anodização sulfúrico-málica** se constitui na inovação propriamente dito deste invento. Para isto a peça é contatada por meio de ganchetas ou outras forma de contato elétrico a uma fonte de tensão ou corrente e imersa no banho de anodização com composição descrita no presente invento, onde o parâmetro de controle tanto pode ser a corrente como a tensão.

[43] Adicionalmente, a presente invenção tem aplicação principal em chapas, barras, cabos e peças de alumínio utilizadas nas indústrias aeronáutica, aeroespacial, rodoferroviária, nas peças estruturais de ligas alumínio de vagões, caminhões e ônibus, na indústria naval em partes constituídas de ligas de alumínio. Além disso, existe o potencial de utilização do invento em qualquer outra atividade como forma de proteção de peças de alumínio que estejam expostas a atmosferas ou a ambientes corrosivos.

[44] Estes e outros objetos da invenção serão imediatamente valorizados pelos versados na arte e pelas empresas com interesses no segmento, e serão descritos em detalhes suficientes para sua reprodução na descrição a seguir.

### **Breve Descrição das Figuras**

[45] Com o intuito de melhor definir e esclarecer o conteúdo do presente pedido de patente, são apresentadas as figuras:

[46] A figura 1 mostra o tempo de resistência ao ataque corrosivo (Tempo de Nucleação de Pite) em 0,1M NaCl, identificado no gráfico pelo tempo até a densidade de corrente atingir  $0,2 \text{ mA/cm}^2$  sob polarização aplicada em um potencial 30 mV superior ao Potencial de Pite da liga AA2024 sem revestimento. Compara-se o revestimento obtido conforme proposto neste

invento, a anodização málico-sulfúrica (MSA), com a estabelecida anodização crômica (CAA) e com diferentes anodizações em misturas de ácidos orgânicos com o ácido sulfúrico, como a cítrico-sulfúrica (CSA), malônico-sulfúrica (MNA), tartárico-sulfúrica (TSA) e oxálico-sulfúrica (OSA). O melhor desempenho é o obtido com a anodização em ácido crômico (CAA), seguido da málico-sulfúrica (MSA), tartárico-sulfúrica (TSA), cítrico-sulfúrica (CSA), malônico-sulfúrica (MNA) e, finalmente, oxálico-sulfúrica (OSA).

**[47]** A figura 2 mostra imagens de microscopia eletrônica da superfície do óxido formado nos diversos eletrólitos com indicação de defeitos maiores.

### **Descrição Detalhada da Invenção**

**[48]** A presente invenção descreve um processo de anodização de alumínio e suas ligas, bem como a preparação do respectivo eletrólito de anodização livre de cromatos para obtenção de superfícies de alta resistência à corrosão. Os eletrólitos de anodização são compostos de uma mistura de ácido sulfúrico, ácido málico e água.

**[49]** Em um primeiro aspecto, a invenção se refere a um eletrólito para processo de anodização de alumínio ou suas ligas compreendendo os seguintes componentes:

- de 1% a 10% de ácido sulfúrico concentrado em relação ao peso total;
- de 2% a 56% de ácido málico (C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>5</sub>) em relação ao peso total;
- de 97% a 34% de água em relação ao peso total.

**[50]** Ainda, preferencialmente, o ácido sulfúrico concentrado utilizado na presente invenção apresenta pureza de 98%.

**[51]** Em uma concretização do primeiro aspecto, a presente invenção apresenta uma composição compreendendo preferencialmente os seguintes valores conformes demonstrados na tabela 1.

*Tabela 1- composição do eletrolítico.*

Componente	% em peso	Concentração (Mol/L)
Ácido Sulfúrico	4 a 5	0,4 a 0,5

concentrado (98%)		
Ácido Málico	6 a 8	0,5 a 0,6
Água	90 a 87	-

**[52]** Foram realizados ensaios de corrosão com ligas de alumínio AA2024 e AA1500, revelando uma alta resistência em meio corrosivo , superiores as obtidas por formulações já conhecidas envolvendo ácido tartárico e ácido bórico .

**[53]** O desenvolvimento de novos eletrólitos que mostrem melhor resistência é fundamental para a eventual substituição do processo de anodização que utiliza como eletrólito o ácido crômico, pois a utilização do mesmo vem sendo restringida em todo mundo. Nossa formulação apresentou desempenho satisfatório em relação às previamente testadas.

**[54]** Adicionalmente ao primeiro aspecto, deve ser evitada durante a etapa de obtenção do eletrólito a contaminação do mesmo por substâncias que provoquem corrosão por pites, como os cloretos., pois tais substâncias facilitam a degradação da camada proterora de óxido, diminuindo sua durabilidade.

**[55]** Após a preparação do eletrólito de anodização, realiza-se o processo de oxidação anódica, o qual resulta em camadas de óxido de alta resistência à corrosão que poderão ser posteriormente seladas.

**[56]** Dessa forma, em um segundo aspecto, a invenção se refere a um processo de anodização do alumínio e suas ligas, em que o processo compreende as seguintes etapas:

- a1) Preparação da peça;
- a2) Desengraxe;
- a3) Lavagem;
- a4) Ataque alcalino;
- a5) Lavagem;

- a6) Ataque ácido;
- a7) Lavagem;
- a8) Anodização sulfúrico málica;
- a9) Lavagem.

**[57]** Na etapa **a1-Preparação** da Amostra a superfície da peça é uniformizada, por exemplo, por meio de processos de lixamento ou de abrasão com jato de areia, podendo esta etapa ser descartada em caso da superfície ser regular, como o caso de uma chapa laminada sem óxidos espessos.

**[58]** A etapa **a2-Desengraxe** para remoção de gorduras e óleos pode ser efetuada de diversas maneiras, como por exemplo, por imersão em solventes orgânicos voláteis por vapor condensante ou em detergentes alcalinos sem ou com a aplicação de correntes negativas, com no caso do desengraxe eletrolítico.

**[59]** Nas etapas de **Lavagem (a3, a5, a7 e a9)** busca-se evitar a contaminação dos banhos do processos imediatamente seguintes e podem se subdividir em primeira e segunda lavagens. Usa-se preferencialmente água deionizada e a água de cada lavagem imediatamente posterior a um banho de processo pode ser empregada, como de costume para repor volumes de água de banhos anteriores perdidos por evaporação, ou mesmo para elaborar novos banhos em substituição ao componente água.

**[60]** Na etapa **a4-Ataque alcalino** objetiva-se fazer uma decapagem ou remoção superficial de material metálico e de óxidos, sendo realizada por exemplo com solução aquosa de NaOH 2%.

**[61]** Na etapa **a6-Ataque ácido** objetiva-se fazer a remoção de precipitados ricos em ferro e cobre que são acumulados na superfície na etapa **a4**, os quais diminuem a resistência à corrosão, sendo realizado por exemplo por imersão em solução aquosa concentrada de HNO<sub>3</sub> 30%.

**[62]** A etapa **a8-Anodização sulfúrico-málica** se constitui na inovação propriamente dita deste invento. Para isto a peça é contatada por

meio de ganchetas ou outras forma de contato elétrico a uma fonte de tensão ou corrente e imersa no banho de anodização com composição descrita no presente invento, onde o parâmetro de controle tanto pode ser a corrente como a tensão.

**[63]** O processo pode ser realizado tanto de maneira galvanostática quanto potenciostática. A diferença básica está na forma de controle do processo: No galvanostático é fixada o valor corrente específica (corrente por área ou densidade de corrente), já no potenciostático a variável fixada é a voltagem aplicada.

**[64]** Adicionalmente, quando o parâmetro controlado for a densidade de corrente, pode-se empregar preferencialmente uma densidade de corrente entre 0,9 e 2 mA/cm<sup>2</sup>, por um período de 25 a 30 minutos a uma temperatura entre 25 e 40 °C.

**[65]** Posteriormente ao processo descrito neste invento, a superfície obtida após a devida lavagem com água deionizada e secagem pode ser pintada com tintas protetoras, oferecendo a usual boa ancoragem de tintas na superfície de óxidos de anodização porosa ou mesmo, sofrer a selagem para fechamento dos poros por processos usuais, objetivando um aumento ainda maior da proteção contra a corrosão.

**[66]** A figura 1 e 2 demonstra as vantagens da presente invenção. A figura 1 compara o desempenho de resistência à corrosão de superfícies de liga Al-Cu anodizadas por um determinado tempo em diferentes misturas de ácidos. Na figura 1 observa-se que o desempenho da anodização málico-sulfúrica aqui proposta, mesmo sendo inferior ao da anodização crômica, é superior à todas as outras formulações incluído a anodização tartárico sulfúrica. Isto é explicado por um menor ataque agressivo aos precipitados da liga de alumínio durante o processo de anodização, formando uma camada de óxido tubular mais uniforme e com menos defeitos, como visto na Figura 2.

### **Reivindicações**

1. Eletrólito para processo de anodização de alumínio e suas ligas, **caracterizado** pelo eletrólito compreender os seguintes componentes:

- de 1% a 10% de ácido sulfúrico concentrado em relação ao peso total;
- de 2% a 56% de ácido málico em relação ao peso total;
- de 97% a 34% de água em relação ao peso total.

2. Eletrólito, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** por compreender:

- de 4% a 5% de ácido sulfúrico concentrado em relação ao peso total;
- de 6% a 8% de ácido málico em relação ao peso total;
- de 90% a 97% de água em relação ao peso total.

3. Eletrólito, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 2, **caracterizado** pelo ácido sulfúrico concentrado ter pureza de 98%.

4. Eletrólito, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 3, **caracterizado** pelo ácido málico ter concentração na faixa de 1% a 16% em relação ao peso total.

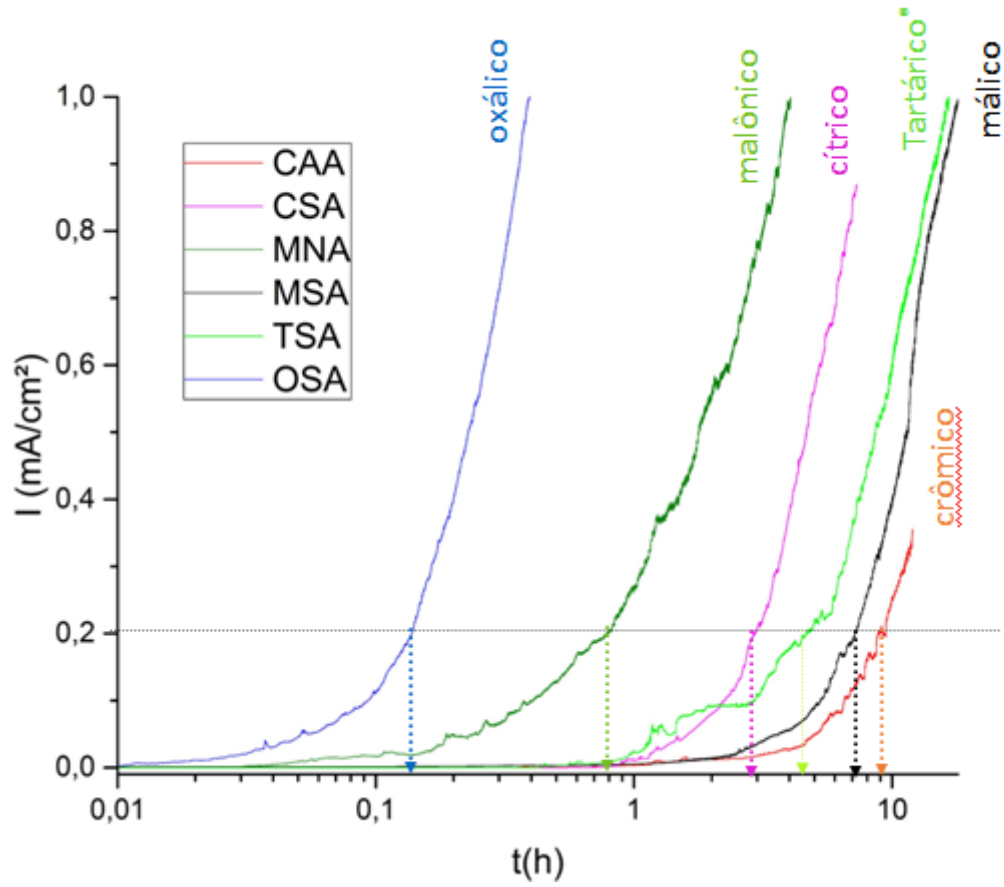
5. Eletrólito, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 4, **caracterizado** pelo ácido málico ter concentração de 6% a 8% em relação ao peso total.

6. Processo de anodização de alumínio e suas ligas, **caracterizado** pelo processo compreender o eletrólito, conforme definido em qualquer uma das reivindicações de 1 a 5, e por compreender as seguintes etapas:

- a1) Preparação da peça;
- a2) Desengraxe;
- a3) Lavagem;
- a4) Ataque alcalino;
- a5) Lavagem;
- a6) Ataque ácido;
- a7) Lavagem;

a8) Anodização málico-sulfúrica;

a9) Lavagem.

**FIGURAS**

2:

Figura 1



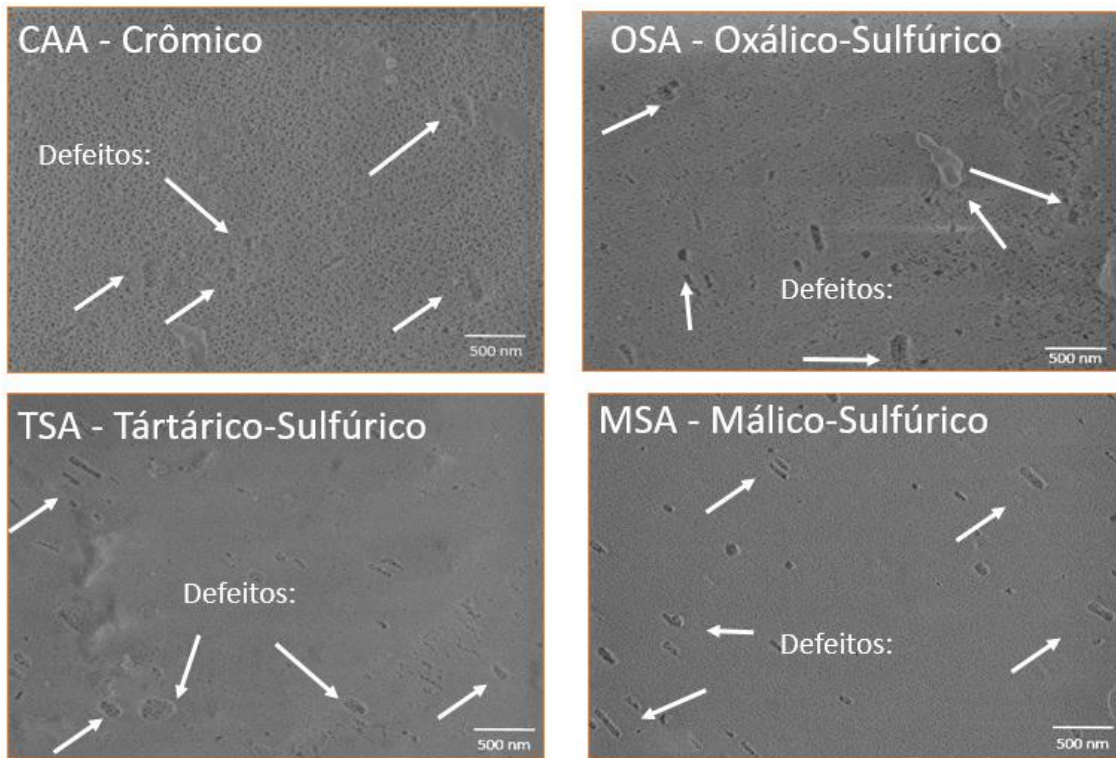


Figura 2

**Resumo**

**PROCESSO DE ANODIZAÇÃO EM ELETRÓLITO LIVRE DE CROMO VI PARA  
ALUMÍNIO E SUAS LIGAS**

A presente invenção descreve um eletrólito para utilização em processo de anodização de alumínio e suas ligas, em que o eletrólito compreende:

- ácido sulfúrico;
- ácido málico;
- água.

Após a preparação do eletrólito de anodização, a presente invenção descreve um processo de oxidação anódica com a utilização do mesmo eletrólito, o qual resulta em camadas de óxido de alta resistência à corrosão que poderão ser posteriormente seladas. A presente invenção se situa no campo da química, mais precisamente no que se refere a processos eletrolíticos.