

ÁLVARO GUIMARÃES BRAZ

**Desenvolvimento de filme híbrido orgânico-inorgânico
siloxano-PU pelo processo sol-gel**

Dissertação apresentada ao Instituto de
Química, Universidade Estadual Paulista,
como parte dos requisitos para obtenção
do título de Mestre em Química.

Orientador: Dr. Celso Valentim Santilli

**Araraquara
2017**

FICHA CATALOGRÁFICA

B794d Braz, Álvaro Guimarães
Desenvolvimento de filme híbrido orgânico-inorgânico
siloxano-PU pelo processo sol-gel / Álvaro Guimarães Braz. –
Araraquara : [s.n.], 2017
84 f. : il.

Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista,
Instituto de Química
Orientador: Celso Valentim Santilli

1. Processo sol-gel. 2. Glicerina. 3. Química verde.
4. Polímeros. 5. Revestimentos protetores. I. Título.

ÁLVARO GUIMARÃES BRAZ

Dissertação apresentada ao Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química.

Araraquara, 24 de fevereiro de 2017.

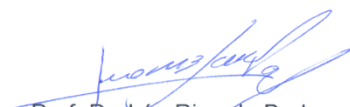
BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Celso Valentim Santilli
Instituto de Química – UNESP, Araraquara - SP



Prof. Dr. Cecílio Sadao Fugivara
Instituto de Química – UNESP, Araraquara - SP



Prof. Dr. Léo Ricardo Bedore dos Santos
Rhodia Solvay Group – Rhodia, Paulínia - SP

Dados Curriculares

Nome: Álvaro Guimarães Braz

Data de nascimento: 18 de agosto de 1993

Nacionalidade: Brasileiro

Endereço residencial: Avenida Tubarão, 221, Apto. 123, Jardim Aquarius, São José dos Campos-SP.

E-mail: alvaro.braz@iq.unesp.br

Formação Acadêmica

-Ensino Médio

Colégio Poliedro São José dos Campos no período de 2008 – 2010.

-Ensino Superior

-Graduado no curso de Bacharel em Química pela Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” – Concluído em Janeiro de 2015.

Estágio e Bolsas auxílio

-Estágio de Iniciação Científica com projeto intitulado “Estudo da resistência a corrosão de filmes híbridos siloxanos-PMMA aplicados nas juntas alumínio-aço soldadas por atrito com pino não consumível” sob orientação da Dr. Marina Magnani e co-orientação do Prof. Dr. Celso Valentim Santilli no Instituto de Química da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, no período de 2014 a 2015 com auxílio financeiro do Fundo de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP).

-Bolsa de Mestrado, no período de 2015 a 2017, Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES).

Apresentação de Trabalhos em Congressos

BRAZ, Á. G.; PULCINELLI, S.H.; SANTILLI, C. V. Síntese de material híbrido orgânico-poliuretano para proteção contra a corrosão. 22° CBECiMat, 2016, Natal.

BRAZ, Á. G.; HARB, S. V.; HAMMER, P.; PULCINELLI, S. H.; SANTILLI, C. V.; MAGNANI, M. Efeito do tratamento de superfície da liga AA6063-T5 na eficiência da proteção à corrosão de recobrimentos híbridos orgânico-inorgânicos. 22° CBECiMat, 2016, Natal.

BRAZ, Á. G.; HARB, S. V.; HAMMER, P.; PULCINELLI, S. H.; SANTILLI, C. V.; MAGNANI, M. Estudo da resistência à corrosão de filmes híbridos siloxano-PMMA aplicados nas juntas alumínio-aço. XXVI Congresso de Iniciação Científica da UNESP, 2014, Araraquara.

BRAZ, Á. G.; HARB, S. V.; HAMMER, P.; PULCINELLI, S. H.; SANTILLI, C. V.; MAGNANI, M. Influência dos tratamentos da superfície do aço carbono na resistência à corrosão de filmes híbridos orgânico-inorgânicos. 21° CBECiMat, 2014, Cuiabá.

“Education is the passport to the future, for tomorrow belongs to those who prepare for it today.”

Malcolm X

Dedico este trabalho a minha mãe
Sandra, e a minha amada namorada
Ana Caroline.

Agradecimentos

A minha mãe por sempre acreditar em mim, por sempre me apoiar nas minhas decisões e sempre me ajudar no que é possível.

A minha namora Ana Caroline por ser uma pessoa maravilhosa, por tudo que me ensinou, por toda a paciência, por ser minha companheira, por nunca me deixar desistir, por acreditar no meu potencial e por me mostra o poder de um sorriso e um abraço em qualquer situação.

A minha família.

Aos meus amigos e colegas do Grupo de Físico-Química de Materiais que me ajudaram tanto no profissional quanto no pessoal, pelas risadas e pelo ótimo convívio diário.

Aos meus amigos de jogatina pelas experiências, risadas, e road trips

Ao meu orientador Prof. Dr. Celso Valentim Santilli por me dar toda a liberdade de trabalho no projeto de minha escolha demonstrando confiança nos meus conhecimentos e capacidade.

A todos da comunidade do IQ pela assistência.

A todos os meus amigos.

A CAPES pelo apoio financeiro.

Resumo

Nesse trabalho desenvolveu-se um método de síntese baseado na rota sol-gel para preparar materiais híbridos orgânico-inorgânicos formados por poliuretano e siloxano. Na síntese do poliuretano foi utilizado o 4,4'-metileno bis(isocianato de fenila) (4,4'-MDI), um diisocianato que contém dois anéis aromáticos em sua estrutura e o glicerol, um poliol derivado da produção do biodiesel que contém três grupos hidroxilas em sua estrutura. Utilizou-se também o (3-Aminopropil) trietoxissilano (APTES), um organo silano que interliga o poliuretano e tetraetoxissilano (TEOS) promovendo a ligação covalente entre as fases orgânica e inorgânica do material. Avaliou-se o efeito da razão entre as fases orgânica e inorgânica a partir da variação da proporção de APTES + TEOS em relação aos demais reagentes. Para caracterizar a eficiência da rota de síntese na obtenção do material híbrido com cadeias reticuladas de poliuretano, utilizou-se a espectroscopia vibracional no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), ressonância magnética nuclear (RMN), difração de raios X (DRX) e o espalhamento de raios X a baixo ângulo (SAXS). Para avaliar as propriedades térmicas, macroestruturais e de barreira dos materiais realizou-se análises de termogravimetria (TG), microscopia óptica, molhabilidade, microscopia de forças atômicas (AFM) e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS). Com base nas técnicas de FTIR, RMN, DRX, SAXS, foi confirmada a formação das cadeias polimérica reticuladas de PU e a conjugação com a sílica. A partir da TG observou-se a boa estabilidade térmica do material frente à vaporização e a combustão. AFM em conjunto com o teste de molhabilidade, mostrou que a amostra SPU-1.00 com menor rugosidade é mais hidrofóbica. As análises de EIS demonstram que as amostras SPU-1.00 e 1.25 são eficientes como barreiras anticorrosivas, apresentando tempo de vida superior a 170 dias de imersão em solução salina. Estes resultados inéditos obtidos com híbridos a base de poliuretano sintetizados a partir do glicerol potencializam a valorização da biomassa na produção de biocombustíveis e derivados de maior valor agregado.

Palavras-chave: híbrido orgânico-inorgânico, poliuretano; glicerol, caracterização estrutural, corrosão.

Abstract

In this work a synthesis method based on the sol-gel route was developed to prepare hybrid organic-inorganic materials formed by polyurethane and siloxane. In the synthesis of the polyurethane, 4,4'-methylene bis (phenyl isocyanate) (4,4'-MDI) was used, a diisocyanate containing two aromatic rings in its structure and glycerol, a polyol derived from the production of biodiesel that contains three hydroxyl groups in its structure. Was also used (3-Aminopropyl) triethoxysilane (APTES), an organosilane interleaving the polyurethane and tetraethoxysilane (TEOS) promoting covalent attachment between the organic and inorganic phases of the material. The effect of the ratio between the organic and inorganic phases was evaluated from the variation of the APTES + TEOS ratio in relation to the other reagents. To characterize the efficiency of the synthesis route in obtaining hybrid material with polyurethane crosslinked chains, was used, Fourier transform infra-red spectroscopy (FTIR), nuclear magnetic resonance (NMR), X-ray diffraction (XRD) and low angle X-ray scattering (SAXS). The thermogravimetry (TG), optical microscopy, wettability, atomic force microscopy (AFM) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) analyzes were performed to evaluate the thermal, macrostructural and barrier properties of the materials. Based on the techniques of FTIR, NMR, XRD, SAXS, the formation of the crosslinked polymer chain of PU and silicon conjugation was confirmed. From TG the good thermal stability of the material was observed against vaporization and combustion. AFM in conjunction with the wettability test showed that the SPU-1.00 sample with less roughness is more hydrophobic. The EIS analyzes show that the SPU-1.00 and 1.25 samples are efficient as anti-corrosion barriers, with a life time greater than 170 days of immersion in saline solution. These unprecedented results obtained with hybrids based on polyurethane synthesized from glycerol enhance the valorization of biomass in the production of biofuels and derivatives with higher added value.

Key-words: organic-inorganic hybrid, polyurethane, glycerol, structural characterization, corrosion.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1- ESQUEMAS REPRESENTATIVOS DOS MATERIAIS HÍBRIDOS DE CLASSE I E II.....	20
FIGURA 2- MECANISMO DE HIDRÓLISE E CONDENSAÇÃO DO ALCÓXIDO METÁLICO (R = CH ₃ CH ₂ , CH ₃).....	21
FIGURA 3- ESQUEMA DAS CINCO ETAPAS ENVOLVIDAS NA FORMAÇÃO DO FILME POR DIP-COATING.	22
FIGURA 4- <i>FORMULA MOLECULAR DO GLICEROL</i>	24
FIGURA 5- SEGUIMENTOS DO MERCADO DO GLICEROL (VOLUMES E USOS INDUSTRIAIS).....	24
FIGURA 6- ESTRUTURA PROPOSTA PARA PU FORMADO POR GLICEROL E 4,4'-MDI.....	25
FIGURA 7- REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA REAÇÃO DE OBTENÇÃO DO POLIURETANO.....	26
FIGURA 8- EXEMPLO DE SÍNTESE DE DIISOCIANATO SEM FOSGÊNIO A PARTIR DA REAÇÃO ENTRE NITROBENZENO COM CO E ETANOL.	27
FIGURA 9. ESTRUTURA MOLECULAR DO 4,4'-MDI.	28
FIGURA 10. 4,4'-MDI SÓLIDO.	28
FIGURA 11- ESQUEMA DO PROCEDIMENTO DE SÍNTESE DO HÍBRIDO SILOXANO-PU.	31
FIGURA 12- ESQUEMA DA REAÇÃO DE FORMAÇÃO DO PU.	31
FIGURA 13- ESQUEMA DA REAÇÃO ENTRE PU E APTES (R = CADEIA RETICULADA DE PU).....	32
FIGURA 14- FOTOGRAFIA DA PEÇA DE AÇO CARBONO (A) ANTES (B) DEPOIS DO POLIMENTO.....	33
FIGURA 15- PARÂMETROS DAS ETAPAS DE DEPOSIÇÃO E CURA E APARÊNCIA DO FILME SOBRE A SUPERFÍCIE DO METAL.....	33
FIGURA 16. REPRESENTAÇÃO DA RELAÇÃO ENTRE AS TENSÕES INTERFACIAIS E O ÂNGULO DE CONTATO.....	37
FIGURA 17- ESQUEMA DA MOLÉCULA DE (3AMINOPROPIL)TRIEOXISILANO (APTES).....	39
FIGURA 18- ESTRUTURA PROPOSTA PU+APTES.....	39
FIGURA 19- ESTRUTURA DO DBTDL.	40
FIGURA 20- ESTRUTURA DO ISOCIANURATO E ALOFANATO.....	40
FIGURA 21- COMPLEXO ATIVADO FORMADO ENTRE ISOCIANATO, HIDROXILA E CATALISADOR.....	41
FIGURA 22- ESPECTROS DE FTIR PARA OS HÍBRIDOS PREPARADOS COM RAZÕES MOLARES APTES/4,4'-MDI ENTRE 0,50 E 1,50 (SPU-0.50 A SPU-1.50).	42
FIGURA 23- ESPECTROS DE CP-RMN DE ²⁹ Si DOS HÍBRIDOS PREPARADOS COM RAZÕES MOLARES APTES/4,4'-MDI ENTRE 0,50 E 1,50 (SPU-0.50 A SPU-1.5).	44
FIGURA 24- REPRESENTAÇÃO DAS ESTRUTURAS TRI-FUNCIONAIS T ^J E TETRA-FUNCIONAIS Q ^J AOS DIFERENTES ÁTOMOS DE SILÍCIO (R = OH OU OCH ₂ CH ₃).....	45
FIGURA 25- MAS-RMN DE ²⁹ Si PARA A AMOSTRA SPU-1.00.	45
FIGURA 26- ESPECTROS DE RMN DE ¹³ C DOS HÍBRIDOS PREPARADOS COM RAZÕES MOLARES APTES/4,4'- MDI ENTRE 0,50 E 1,50 (SPU-0.50 A SPU-1.5).	47
FIGURA 27- ESPECTROS DE RMN DE ¹⁵ N PARA OS HÍBRIDOS PREPARADOS COM RAZÕES MOLARES APTES/4,4'-MDI ENTRE 0,50 E 1,50 (SPU-0.50 A SPU-1.5).	48
FIGURA 28- PADRÕES DE DRX DAS AMOSTRAS HÍBRIDAS PREPARADAS COM RAZÕES MOLARES APTES/4,4'- MDI ENTRE 0.50 E 1.50.....	49
FIGURA 29- GRÁFICO LOG-LOG COM AS CURVAS DE SAXS PARA AS AMOSTRAS HÍBRIDAS PREPARADAS COM RAZÕES MOLARES APTES/4,4'-MDI ENTRE 0,50 E 1,50.....	50
FIGURA 30- CURVAS A) TG E DTG E B) TG E DTA DO PU.	53
FIGURA 31- CURVAS DE TG (A) E DTG (B) DOS HÍBRIDOS PREPARADOS COM RAZÕES MOLARES APTES/4,4'- MDI.....	55
FIGURA 32- CURVAS DTA DOS HÍBRIDOS PREPARADOS COM RAZÕES MOLARES APTES/4,4'-MDI.....	56
FIGURA 33- MICROGRAFIAS ÓPTICAS (10X) DA SUPERFÍCIE DO AÇO RECOBERTA PARCIALMENTE COM FILMES OS HÍBRIDOS PREPARADOS COM DIFERENTES RAZÕES MOLARES APTES/4,4'-MDI E DO CORPO MONOLÍTICO DO SPU-1.25.	57
FIGURA 34- IMAGENS DE AFM DOS HÍBRIDOS DEPOSITADOS SOBRE AÇO CARBONO.....	58
FIGURA 35- ESPALHAMENTO DA GOTA DE ÁGUA NA SUPERFÍCIE DO AÇO COM E SEM RECOBRIMENTO COM OS FILMES HÍBRIDOS.	59

FIGURA 36- DIAGRAMA MOSTRANDO A RELAÇÃO ENTRE A MAGNITUDE IMPEDÂNCIA E O ÂNGULO DE FASE. ($Z_R = Z_{REAL}$, $Z_J = Z_{IMAG}$).....	61
FIGURA 37- GRÁFICO DE NYQUIST E GRÁFICOS DE BODE DO MÓDULO DA IMPEDÂNCIA EM FUNÇÃO DA FREQUÊNCIA E DO ÂNGULO DE FASE EM FUNÇÃO DA FREQUÊNCIA PARA O AÇO CARBONO 1010.....	62
FIGURA 38- GRÁFICO DE NYQUIST E GRÁFICOS DE BODE DO MÓDULO DA IMPEDÂNCIA EM FUNÇÃO DA FREQUÊNCIA E DO ÂNGULO DE FASE EM FUNÇÃO DA FREQUÊNCIA PARA SPU-0.50.	63
FIGURA 39- GRÁFICO DE NYQUIST E GRÁFICOS DE BODE DO MÓDULO DA IMPEDÂNCIA EM FUNÇÃO DA FREQUÊNCIA E DO ÂNGULO DE FASE EM FUNÇÃO DA FREQUÊNCIA PARA SPU-0.75.	64
FIGURA 40- GRÁFICO DE NYQUIST E GRÁFICOS DE BODE DO MÓDULO DA IMPEDÂNCIA EM FUNÇÃO DA FREQUÊNCIA E DO ÂNGULO DE FASE EM FUNÇÃO DA FREQUÊNCIA PARA SPU-1.00.	65
FIGURA 41- GRÁFICO DE NYQUIST E GRÁFICOS DE BODE DO MÓDULO DA IMPEDÂNCIA EM FUNÇÃO DA FREQUÊNCIA E DO ÂNGULO DE FASE EM FUNÇÃO DA FREQUÊNCIA PARA SPU-1.25.	67
FIGURA 42- GRÁFICO DE NYQUIST E GRÁFICOS DE BODE DO MÓDULO DA IMPEDÂNCIA EM FUNÇÃO DA FREQUÊNCIA E DO ÂNGULO DE FASE EM FUNÇÃO DA FREQUÊNCIA PARA SPU-1.50.	68
FIGURA 43- GRÁFICO DE NYQUIST E GRÁFICOS DE BODE DO MÓDULO DA IMPEDÂNCIA EM FUNÇÃO DA FREQUÊNCIA E DO ÂNGULO DE FASE EM FUNÇÃO DA FREQUÊNCIA PARA AMOSTRA SPU-1.00.....	70
FIGURA 44- CIRCUITO EQUIVALENTE E CURVA AJUSTADA (LINHA CONTINUA) PARA A AMOSTRA SPU-1.00 DIA 5.	72
FIGURA 45- CIRCUITO EQUIVALENTE E CURVA AJUSTADA (LINHA CONTINUA) PARA A AMOSTRA SPU-1.00 DIA 67.....	74
FIGURA 46- CIRCUITO EQUIVALENTE E CURVA AJUSTADA (LINHA CONTINUA) PARA AMOSTRA SPU-1.00 DIA 172.	75

LISTA DE TABELAS

TABELA 1- CUSTO (B\$) DA PROTEÇÃO CONTRA CORROSÃO – COMPONENTE E SERVIÇOS.	18
TABELA 2- QUANTIDADES DAS SUBSTANCIAS USADAS NA PREPARAÇÃO DOS HÍBRIDOS SILOXANO-PU (SPU).	32
TABELA 3- VALORES DAS ÁREAS RELATIVAS DAS ESPÉCIES T E Q DA AMOSTRA SPU-1.00.	44
TABELA 4- DESLOCAMENTO QUÍMICO DE ¹³ C PARA OS HÍBRIDOS.....	46
TABELA 5- VALORES EXPERIMENTAIS DO EXPOENTE α (EQUAÇÃO 4) E DOS VALORES DA DIMENSIONALIDADE FRACTAL DE SUPERFÍCIE D_s DETERMINADOS A PARTIR DAS CURVAS DE SAXS.	51
TABELA 6- TEMPERATURAS CARACTERÍSTICAS E VALORES DE PERDA DE MASSA CORRESPONDENTES AOS PRINCIPAIS EVENTOS DE DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DOS HÍBRIDOS EM AR.	56
TABELA 7- ÂNGULOS DE CONTATO DA GOTA DE ÁGUA E A SUPERFÍCIE DO AÇO COM E SEM RECOBRIMENTO COM OS FILMES HÍBRIDOS.	60
TABELA 8- PARÂMETROS OBTIDOS DO CIRCUITO EQUIVALENTE PARA SPU-1.00 APÓS 5 DIAS DE IMERSÃO. ...	73
TABELA 9- PARÂMETROS OBTIDOS DO CIRCUITO EQUIVALENTE PARA SPU-1.00 APÓS 67 DIAS DE IMERSÃO. .	73
TABELA 10- PARÂMETROS OBTIDOS DO CIRCUITO EQUIVALENTE PARA SPU-1.00 APÓS 172 DIAS DE IMERSÃO.	76

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

4,4'-MDI	4,4'-Metilobis(fenil isocianato)
AFM	Microscopia de força atômica
APTES	(3-aminopropil)trietoxisilano
Cd	Grau de policondensação
DBTDL	Dilaurato de dibutilestanho
DRX	Difração de raios-X
DTA	Análise térmica diferencial
DTG	Primeira derivada da curva TG
EIS	Espectroscopia de impedância eletroquímica
FeCl ₂	Cloreto ferroso
FTIR	Espectroscopia vibracional no infravermelho
PMMA	Poli(metacrilato de metila)
PPM	Partes por milhão
PTFE	Politetrafluoretileno
PU	Poliuretano
RMN	Ressonância magnética nuclear
RMS	Root mean square
Rsd. Calc.	Resíduo calculado
R _{RMS}	Rugosidade RMS
SAXS	Espalhamento de raios-X a baixo ângulo
TEOS	Tetraetoxisilano
TG	Termogravimetria
Uni.Arb.	Unidade arbitrária
wt%	Porcentagem em massa
θ	Ângulo de contato

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1	16
REVISÃO DA LITERATURA E OBJETIVOS	16
1.1 INTRODUÇÃO	17
1.2 CORROSÃO	17
1.3 HÍBRIDOS ORGÂNICO-INORGÂNICOS (HOI)	19
1.3.1 PROCESSO SOL-GEL (PSG).....	20
1.4 GLICEROL	23
1.5 POLIURETANO (PU)	25
1.6 DIFENILMETANO DIISOCIANATO (MDI)	27
1.7 OBJETIVOS	28
CAPÍTULO 2	29
PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	29
2.1 MATERIAIS	30
2.2 PREPARAÇÃO	30
2.2.1 SÍNTESE DO HÍBRIDO SILOXANO-PU.....	30
2.2.2 DEPOSIÇÃO DOS RECOBRIMENTOS.....	32
2.3 CARACTERIZAÇÃO	33
2.3.1 ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL NO INFRAVERMELHO (FTIR)	34
2.3.2 RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN).....	34
2.3.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX).....	34
2.3.4 ESPALHAMENTO DE RAIOS X A BAIXO ÂNGULO (SAXS).....	35
2.3.5 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TG)	35
2.3.6 MICROSCOPIA ÓPTICA	35
2.3.7 MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA (AFM).....	35
2.3.8 MOLHABILIDADE	36
2.3.9 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA (EIS)	37
CAPÍTULO 3	38
RESULTADOS E DISCUSSÃO	38
3.1 ESTRUTURA DOS HÍBRIDOS SILOXANO-POLIURETANO	39
3.2 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO (FTIR)	41
3.3 RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN)	43
3.4 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)	48
3.5 ESPALHAMENTO DE RAIOS X A BAIXO ÂNGULO (SAXS)	49
3.6 ANÁLISE TÉRMICA	51

3.7	MICROSCOPIA ÓPTICA	56
3.8	MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA (AFM)	58
3.9	MOLHABILIDADE	59
3.10	ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA (EIS)	60
	CAPÍTULO 4	77
	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	77
4.1	CONCLUSÕES	78
4.2	PERSPECTIVAS	79
	REFERÊNCIAS	80

CAPÍTULO 1

REVISÃO DA LITERATURA E OBJETIVOS

1.1 INTRODUÇÃO

Um dos grandes desafios a nível industrial é reduzir os prejuízos econômicos causados pela corrosão. A oxidação em longo prazo causa a deterioração dos materiais metálicos, e pode-se evitar ao máximo esse processo através de inibidores, tintas ou revestimentos. O desenvolvimento de novos materiais que supram as deficiências dos já existentes e que sejam amigáveis ao ambiente é um tema muito explorado atualmente. Revestimentos para proteção contra a corrosão de peças metálicas podem ser obtidos através da combinação de diferentes classes de matérias como é caso dos materiais compósitos. Os compósitos formados pela conjugação de materiais orgânicos e inorgânicos se destacam devido sua grande versatilidade, sendo que suas aplicações estão diretamente relacionadas à maneira em que são preparados. Este capítulo apresenta uma revisão de tópicos relacionados à corrosão, o emprego de materiais híbridos orgânico-inorgânicos e do processo sol-gel na deposição de revestimento de proteção, emprego de derivados da biomassa na preparação de poliuretanos e o seu uso potencial em revestimentos híbridos orgânico–inorgânicos. O capítulo termina com a definição dos objetos desta dissertação de mestrado.

1.2 CORROSÃO

A corrosão foi, é, e sempre será um problema encontrado no uso de metais e ligas metálicas não nobres. A degradação causada pela corrosão dos materiais submetidos a um ambiente agressivo limita o tempo de vida útil das peças e dispositivos metálicos exigindo sua substituição ou o desenvolvimento de rotas de proteção que permitem retardar os efeitos da corrosão. Assim como outros desastres naturais (terremotos ou graves perturbações meteorológicas), a corrosão também pode ser perigosa e causar danos de alto custo em diversos setores industriais, de serviços e de bens de consumo¹. Os seguimentos afetados pelo custo com a corrosão vão desde sistemas de distribuição de águas potáveis até em dispositivos importantes como oleoduto, pontes e construções civis em geral, veículos de transportes e equipamentos em geral.

Diferente dos desastres naturais relacionados a condições meteorológicas, a corrosão pode ser controlada, mas com um custo considerável. Na França estima-se que este custo é aproximadamente 4% do produto interno bruto (PIB)¹. Nos Estados Unidos, por exemplo, cerca de 500 kg de aço são destruídos por hora pelo processo de corrosão e o prejuízo anual com materiais metálicos que sofrem corrosão é de 276 bilhões de dólares. Isso representa 3,1 % do PIB americano¹.

Nas despesas com métodos e serviços contra a corrosão (**Tabela 1**), observa-se que a aplicação dos revestimentos protetores contra a corrosão corresponde a 89% dos gastos. Sabe-se que a diminuição dos custos da corrosão pode ser feito através do desenvolvimento de novos processos de deposição e de novos materiais para revestimentos.

Tabela 1- Custo (B\$) da proteção contra corrosão – componente e serviços.

Revestimento protetor	108,6
Ligas metálicas resistentes à corrosão	7,7
Inibidores de corrosão	1,1
Plásticos e polímeros	1,8
Proteção catódica e anódica	1,0
Serviço de controle de corrosão	1,2
Serviço de P&D	-
Ensino e formação	-
TOTAL B\$	121,41

Fonte: Koch¹

Os processos mais empregados para a prevenção da corrosão são a proteção catódica e anódica, os inibidores de corrosão e os revestimentos. A proteção catódica é a técnica que utiliza um metal de sacrifício ou aplicasse uma corrente catódica para que o metal da estrutura de interesse permaneça inalterado. Ela é muito utilizada para proteção de tubulações usadas no transporte de água, petróleo e gás e grandes estruturas portuárias. A proteção anódica é baseada na formação de uma camada protetora (óxidos e hidróxidos) por aplicação de corrente anódica externa.

Os inibidores de corrosão são substâncias inorgânicas ou orgânicas que quando presentes em concentrações adequadas no meio corrosivo reduzem a corrosão, por exemplo, o cromo hexavalente, que através de reações de oxi-redução de Cr^{+6} para Cr^{+3} , formando óxidos termodinamicamente estáveis, capazes de impedir a difusão de espécies que atuam no processo de corrosão. O grande problema do uso de cromo hexavalente é a alta toxicidade da espécie. Os revestimentos protetores podem ser metálicos (cromo, níquel, alumínio, zinco), inorgânicos em geral (silicatos, óxidos, fosfatos, carbonetos, nitretos), orgânicos (tintas, resinas, polímeros) ou híbridos orgânico-inorgânicos (HOI) ²⁻⁴. Devido à facilidade de aplicação dos revestimentos e a possibilidade de síntese de materiais menos agressivos ao ambiente, os HOI vem sendo cada vez mais utilizados como revestimentos anticorrosivos⁵⁻⁸.

1.3 HÍBRIDOS ORGÂNICO-INORGÂNICOS (HOI)

Os HOI são obtidos através da combinação de componentes orgânicos e inorgânicos, que dão origem a um novo material com propriedades diferenciadas, que não podem ser descritas como o resultado da media das propriedades individuais de cada componente. Os materiais HOI podem combinar propriedades de polímeros, como processabilidade, hidrofobicidade, transparência e flexibilidade com a estabilidade térmica e química dos materiais cerâmicos. Tal combinação origina materiais com propriedades mecânicas, óticas e térmicas diferenciadas, permitindo a aplicação dos mesmos em sistemas de liberação de fármacos, dispositivos ópticos, elétricos, catálise, revestimentos protetores, sistemas fotocromicos, células a combustível, isolante térmico e elétrico^{7, 9-15}.

Os materiais HOI podem ser preparados através da simples incorporação física dos componentes, ou pela formação de ligações químicas entre os mesmos. Dessa forma os materiais híbridos são divididos em duas classes esquematizadas na **Figura 1:**

Classe I: Os componentes orgânico e inorgânico possuem apenas ligações secundárias, ou seja, interações intermoleculares (ligação de hidrogênio, dipolo-dipolo, dipolo-induzido, etc.).

Classe II: Os componentes orgânico e inorgânico formam ligações iôno-covalentes entre si.

As moléculas usadas como blocos de construção para formar os híbridos de classe II possuem pelo menos duas funcionalidades distintas: grupos alcoxi (M-OR, R= C_nH_{2n+1} grupo alquil), nos quais devem ocorrer reações de hidrólise e condensação na presença de água, e grupos capazes de promover a interligação entre a parte orgânica e inorgânica e devem ser estáveis frente às reações de hidrólise¹⁶. Esses materiais são geralmente preparados e depositados a partir do processo sol-gel¹⁷.

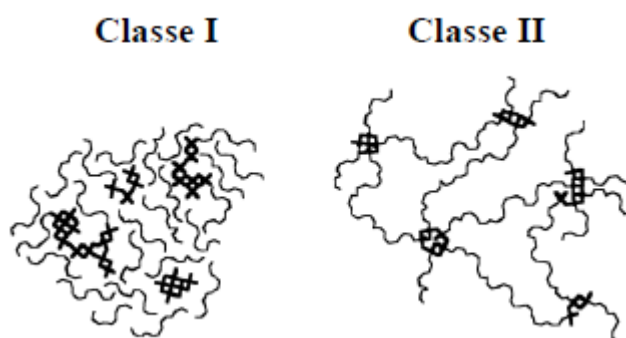


Figura 1- Esquemas representativos dos materiais híbridos de classe I e II.

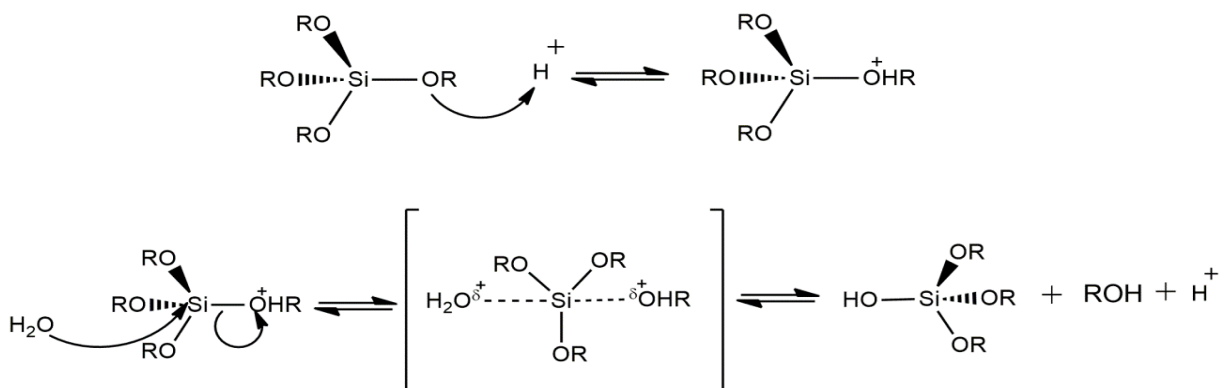
Fonte: Judeinstein¹⁶.

1.3.1 PROCESSO SOL-GEL (PSG)

Dentre os métodos para a produção de materiais HOI, o processo sol-gel (PSG) é um dos mais utilizados, pois não exige condições extremas de reação, como altas temperaturas e pressão. A partir do PSG é possível se obter híbridos homogêneos com bom grau de pureza, ter controle das características estruturais da matriz como porosidade, tamanho e forma das partículas, bem como das propriedades funcionais. A variedade de sistemas com diferentes composições que podem ser sintetizadas pelo método sol-gel é muito grande, possibilitando formular materiais com aplicações ópticas (coletores solares, fibras, guia de onda), elétricas (transdutores piezoelétricos, eletrólitos sólidos), térmicas (cerâmicas refratárias e com baixa expansão), químicas (catalizadores, membranas, barreiras de proteção contra corrosão), entre outras¹⁸.

A química do processo sol-gel baseia-se em reações de hidrólise e policondensação, de alcóxidos inorgânicos (**Figura 2**). Na reação de hidrólise, um hidróxido metálico (M-OH) é gerado a partir de um alcóxido, via adição nucleofílica da molécula de água ao átomo de metal. Posteriormente ocorre a condensação das espécies M-OH, levando à formação de ligações -M-O-M- e à formação do sol, um sistema coloidal. Esse tipo de sistema é definido por uma fase descontínua dispersa em uma fase contínua. O sol é um tipo de sistema coloidal em que partículas de dimensões nanométricas (1nm - 1µm) estão dispersas em um líquido. Os alcóxidos metálicos são os precursores mais utilizados na pesquisa sol-gel devido a sua reatividade com água que encadeia reações de hidrólise e condensação. Os alcóxidos mais comumente utilizados na síntese de novos materiais são os de alumínio, zircônio, titânio e de silício^{17, 19}.

Hidrólise ácida



Condensação

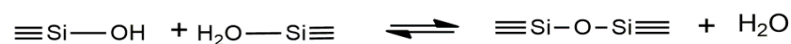
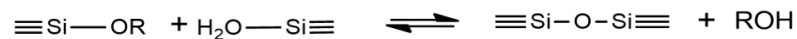


Figura 2- Mecanismo de hidrólise e condensação do alcóxido metálico (R = CH₃CH₂, CH₃).

Fonte: Brinker¹⁷.

Devido à versatilidade do processo sol-gel é possível utiliza-lo para a preparação de filmes finos através da técnica de dip-coating. Com esta técnica simples é possível controlar a espessura dos filmes pelo ajuste da velocidade de emersão do substrato, causando um aumento na área de evaporação e na taxa de secagem, o que leva primeiramente à formação de uma camada de gel. Com o prosseguimento da secagem uma camada sólida é formada. Desse modo, esse processo pode ser dividido nas cinco etapas ilustradas na **Figura 3**: Imersão, emersão, deposição, drenagem e evaporação¹⁷.

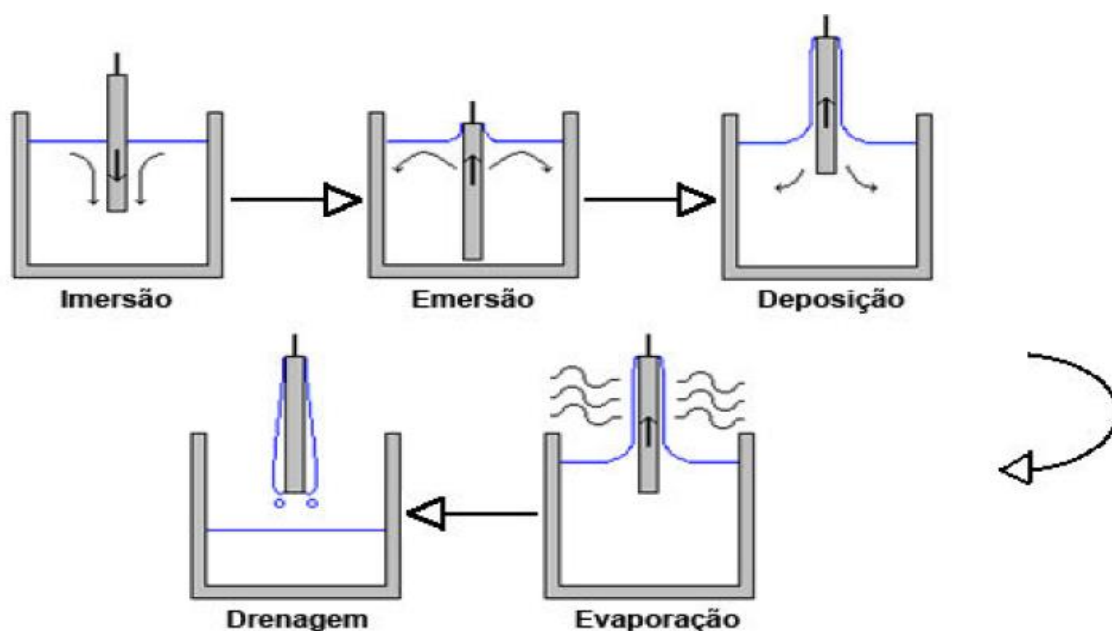


Figura 3- Esquema das cinco etapas envolvidas na formação do filme por dip-coating.

Fonte: Brinker¹⁷

Atualmente uma família muito pesquisada de materiais híbridos (inclusive em nosso grupo de pesquisa) são os que fazem parte do sistema siloxano-PMMA (poli-metil-metacrilato), combinando uma rede inorgânica extensa e ramificada (grupos siloxano) com cadeias poliméricas altamente polimerizadas (PMMA), resultando em um material denso que pode agir (em formato de filme) de forma eficiente contra a difusão de espécies que atuam na corrosão de superfícies metálicas^{20, 21}.

Outro tipo de material híbrido que vem sendo explorado é o sistema siloxano-PU (poliuretano) na forma de filme²² e também na forma de espuma²³. Devido à versatilidade do poliuretano (inúmeras combinações entre poliois e diisocinatos) tendo sido possível o preparo de materiais híbridos utilizando reagentes

provenientes de fontes renováveis, como óleo de pongamia glabra (karanja) e de mamona²⁴⁻²⁷. Entre os reagentes renováveis possíveis para a formação do PU, o glicerol é um que ainda não é muito explorado para a síntese de híbridos.

1.4 GLICEROL

O glicerol (**Figura 4**) é um composto orgânico pertencente ao grupo dos álcoois, e foi descoberto a mais de dois séculos atrás pelo químico sueco Scheele (1742-1786) quando aqueceu uma mistura de litargírio (PbO) e azeite. Ele extraiu e isolou um líquido de sabor adocicado, o qual nomeou “sweet oil”. O Glicerol na sua forma bruta é amplamente encontrado na natureza como um componente de diversas substâncias naturais²⁸.

Antes do ano de 1948, o glicerol era somente obtido como um coproduto da fabricação de sabão e do processo de separação de ácidos graxos. Posteriormente foi desenvolvido um método para obtenção do glicerol através do propileno (C₃H₆)²⁸. Conforme ilustrado na (**Figura 5**) o glicerol é usado em vários setores ²⁸, principalmente por não apresentar risco à saúde humana quando consumido em quantidades inferiores a 1,5 g.Kg⁻¹ de massa corporal²⁹.

Atualmente existe uma grande oferta de glicerol na sua forma bruta que é gerado como um coproduto do processo de produção do biodiesel³⁰ a partir de biomassas³¹. O Brasil se destaca mundialmente no uso de biomassa para a produção dos biocombustíveis, etanol e biodiesel. Em 2010, o Brasil tornou-se o segundo maior produtor mundial de biodiesel com uma produção de 2,4 milhões de m³, ficando atrás somente da Alemanha, cuja produção foi de 2,8 milhões de m³. A posição do Brasil entre os maiores produtores de biodiesel deve-se ao programa governamental de pesquisa e produção de biocombustíveis³⁰. Segundo a ANP (Agência Nacional de Petróleo) a produção brasileira de biodiesel em 2013 e 2014 foi de 2,9 e 3,5 milhões de m³, respectivamente, sendo que a quantidade de glicerol obtida em 2013 foi de 290 mil m³, e em 2015 essa produção de glicerina foi de 346,8 mil m³, 11,2% maior que em 2014³².

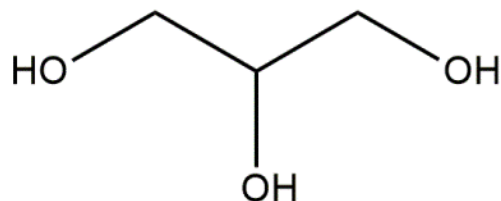


Figura 4- *Formula molecular do Glicerol*

Fonte: Autor.

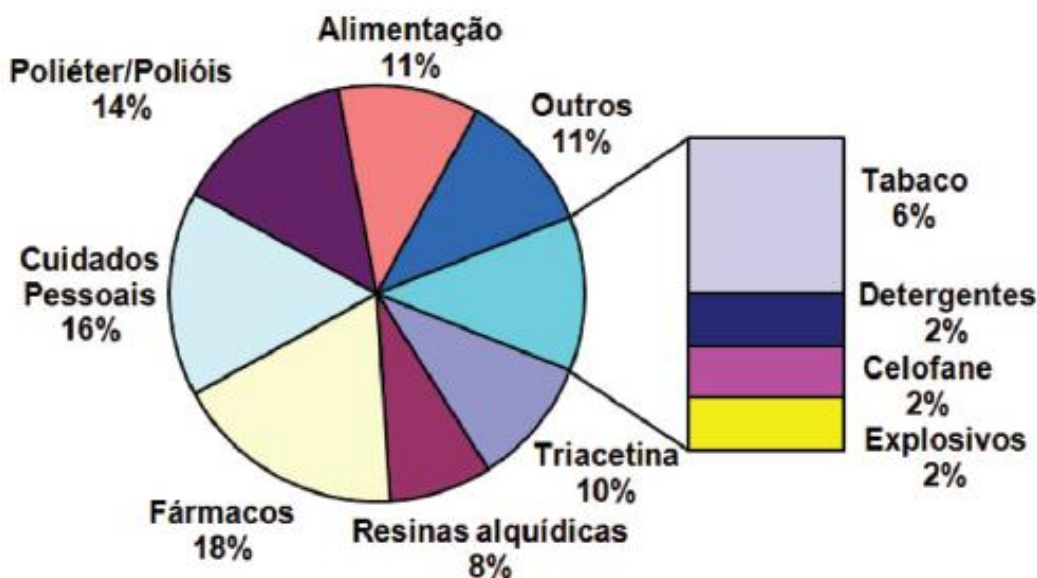


Figura 5- Seguimentos do mercado do glicerol (volumes e usos industriais)

Fonte: Beatriz³³.

Segundo os dados da ANP, a produção do biodiesel aumenta a cada ano, impulsionando também a produção do glicerol. Com esse aumento da produção a oferta supera o necessário para a indústria, pressionando a redução do preço do glicerol no mercado. Com base nessas expectativas há uma previsão de sobra de glicerol no mercado, o que tem impulsionado as pesquisas para utiliza-lo como uma fonte verde (proveniente de fontes renováveis), para a fabricação de novos materiais.

Uma característica importante para se usar o glicerol como monômero do poliuretano é a existência das três hidroxilas que permitem a formação de uma cadeia reticulada e pode melhorar a resistência a abrasão do material. A estrutura proposta para o poliuretano formado nesse trabalho esta apresentada na **Figura 6**.

Até o momento não há registro na literatura do uso de glicerol com 4,4'-MDI para a síntese de PU e a produção de um híbrido de classe II via sol-gel, utilizando APTES e TEOS.

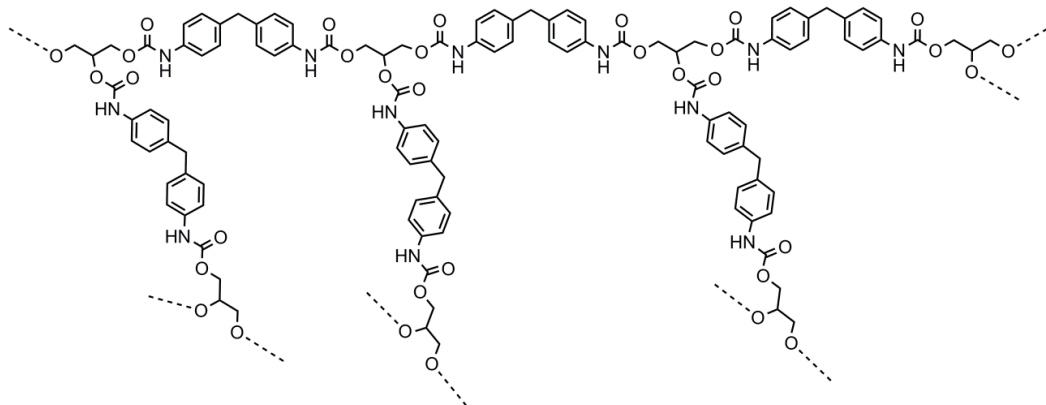


Figura 6- Estrutura proposta para PU formado por glicerol e 4,4'-MDI.

Fonte: Autor.

1.5 POLIURETANO (PU)

O poliuretano foi primeiramente descrito por Bayer (1902-1982) em 1937³⁴. O PU foi primeiramente usado como um substituto da borracha. A versatilidade desse novo polímero orgânico e a sua capacidade de substituir materiais escassos estimularam inúmeras aplicações. Durante a Segunda Guerra Mundial, revestimentos de PU foram utilizados para a impregnação de papel e fabricação de roupas resistentes ao gás mostarda e acabamentos de alto brilho para aviões. Após o término da segunda guerra, os revestimentos de PU já estavam sendo fabricados e usados em escala industrial e podiam ser formulados para aplicações específicas³⁵.

O Poliuretano é um polímero obtido por meio da reação de condensação entre um diisocianato e um polioliol, sem levar a formação de água como subproduto (**Figura 7**). Materiais a base de poliuretano apresentam excelentes propriedades de resistência à abrasão, dureza ou flexibilidade. Isto torna esta família de polímeros adequada para diversos tipos de aplicações tais como: revestimento, adesivos, elastômeros, espumas e dispersões³⁶⁻³⁹. Atualmente o PU ainda é extensivamente

estudado devido à possibilidade de controle dos parâmetros de processamento, associado a um bom desempenho em diferentes aplicações⁴⁰⁻⁴².

Podemos não reparar, mas em nosso dia-a-dia muito dos objetos que utilizamos são produzidos com PU. Podemos citar como exemplos: Esponja para lavar louças; as espumas de colchões; travesseiros e assentos automotivos; na fabricação de pneus rígidos; patins e as rodas de skates devido à resistência a abrasão; em portas de geladeiras; em paredes de alvenaria, como um isolante térmico; prancha de surf; cola de madeira; sola de calçados; preservativos; luvas, etc. Essa ampla aplicação do poliuretano se deve à sua fácil conformação e modelagem e variedade na escolha de monômeros que podem ser selecionados para as diferentes aplicações desejadas.

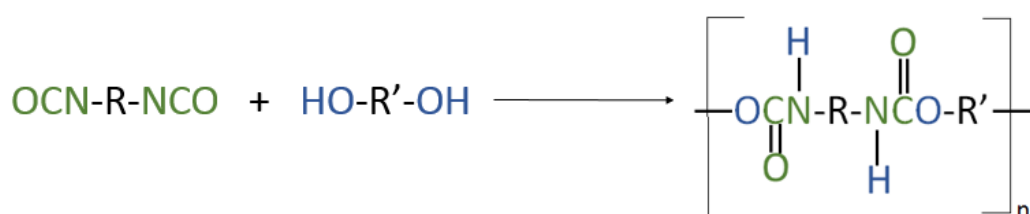


Figura 7- Representação esquemática da reação de obtenção do Poliuretano.

Fonte: Autor.

De acordo com a literatura⁴³ há duas rotas principais para obtenção do reagente diisociano, sendo uma rota via fosgênio (Diclorometanal ou Cloreto de carbonila) e a sem fosgênio (Phosgene and Phosgene-free Route). Apesar da rota via fosgênio ser mais simples, a segunda rota existe devido às reações paralelas que diminuem o rendimento e da periculosidade ao usar o fosgênio que é um gás tóxico e corrosivo⁴³. A rota sem fosgênio é utilizada principalmente para obtenção dos diisocianatos aromáticos (**Figura 8**) como o tolueno diisocianato (TDI) e difenilmetano diisocianato (MDI).

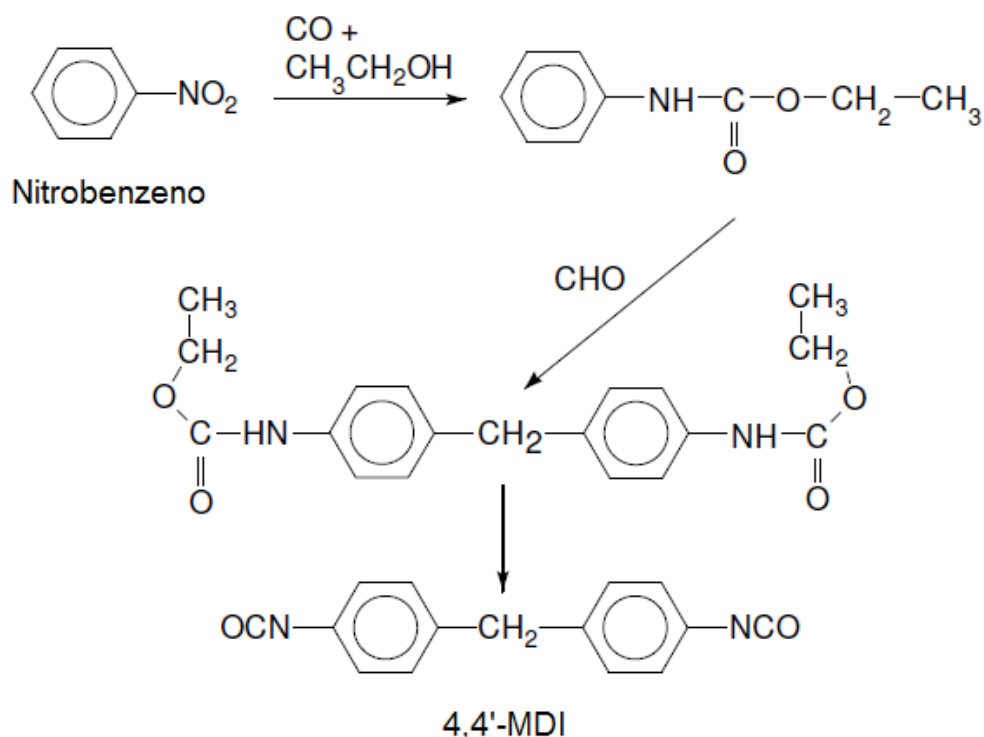


Figura 8- Exemplo de síntese de diisocianato sem fosgênio a partir da reação entre nitrobenzeno com CO e etanol.

Fonte: Fink⁴³.

1.6 DIFENILMETANO DIISOCIANATO (MDI)

O MDI possui três isômeros e são eles o 2,2'-MDI, 2,4'-MDI e o 4,4'-MDI. Durante a produção do MDI os três isômeros são formados, porém o isômero 4,4'-MDI (4,4'-metileno bis(isocianato de fenila)) é obtido em maior quantidade representando 50% dos MDI produzido na síntese. O 4,4'-MDI, chamado de MDI puro, foi o diisocianato mais produzido mundialmente no ano 2000, atingindo uma produção de 61,3% do mercado⁴⁴. O MDI é o diisocianato mais produzido mundialmente devido a sua baixa toxicidade durante a manipulação, comparando aos TDI (Tolueno diisocianato)⁴³. A indústria utiliza o MDI cru (mistura de isômeros) para fabricar espumas rígidas, e o MDI "puro", além de outras aplicações, é muito utilizado para a fabricação de solas de sapatos e termoplásticos⁴³.

O 4,4'-MDI (**Figura 9**) é uma molécula simétrica, com grupos isocianatos de reatividades iguais. Isso significa que estatisticamente os dois grupos NCO da

molécula reagem de maneira igual para a formação do PU. O MDI “puro” se encontra na forma sólida com coloração variando de branco a amarelo claro (**Figura 10**).

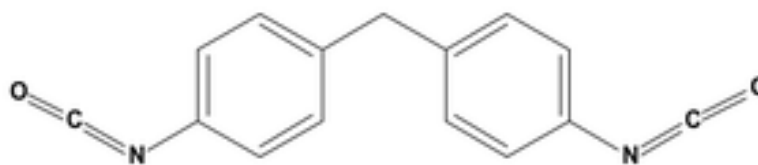


Figura 9. Estrutura molecular do 4,4'-MDI.

Fonte: Autor.



Figura 10. 4,4'-MDI sólido.

Fonte: Autor.

1.7 OBJETIVOS

- Desenvolver um procedimento de síntese pela rota sol-gel de um material híbrido a base de poliuretano utilizando o glicerol e desta maneira contribuir para agregar valor aos coprodutos provenientes da produção de biodiesel a partir da biomassa.
- Avaliar o efeito da quantidade de agente interconector APTES entre as partes orgânica e inorgânica do alcóxido formador da sílica TEOS nas propriedades do material.
- Depositar o material híbrido na forma de filme fino sobre a superfície de aço carbono 1010 e avaliar o desempenho do revestimento como barreira de proteção contra a corrosão.

CAPÍTULO 2

PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

2.1 MATERIAIS

Todos os reagentes estão disponíveis comercialmente: tetraetoxisilano (TEOS, Sigma-Aldrich), (3-aminopropil)triétoxissilano (APTES, Sigma-Aldrich), dilaurato de dibutilestano (DBTDL, Sigma-Aldrich), etanol (Sigma-Aldrich), acetona (Neon), ácido nítrico (Sigma-Aldrich), 4,4'-metilenobis(fenil isocianato) (4,4'-MDI, Sigma-Aldrich), glicerol (Synth). Todos os reagentes foram utilizados como recebidos. O aço carbono 1010 (C=0,05-0,15%, Mn=0,3-0,6%, P=0,04% máx. e S=0,05% máx.) foi escolhido por ser utilizado, por exemplo, perfis estruturais, placas para produção de tubos, construção civil.

2.2 PREPARAÇÃO

2.2.1 SÍNTESE DO HÍBRIDO SILOXANO-PU

A síntese do híbrido siloxano-PU pelo PSG foi dividida nas quatro etapas esquematizadas e detalhadas na **Figura 11**. A primeira é a de formação do poliuretano, utilizando o 4,4'-MDI e o glicerol na presença do catalisador dilaurato de dibutilestano (DBTDL) em acetona (solvente) (**Figura 12**). A segunda etapa consiste em adicionar o agente conector APTES ((3-Aminopropil)triétoxissilano) a rede de poliuretano para possibilitar a conjugação com a sílica e a formação do híbrido de classe II (**Figura 13**). A penúltima etapa do processo de síntese é realizada em paralelo com a segunda, e é a formação da rede de sílica através das reações de hidrólise e condensação do TEOS por catálise ácida. E a última etapa é misturar à suspensão coloidal com o polímero modificado para então se obter o híbrido de classe II. As quantidades de cada reagente utilizado na síntese do compósito estão descritos na **Tabela 2**. O número usado na designação do nome de cada amostra indica a razão molar entre APTES e 4,4'-MDI, sendo SPU-0.50; SPU-0.75; SPU-1.00; SPU-1.25; SPU-1.50 referente às razões APTES/MDI de 0,5; 0,75; 1,0; 1,25; 1,5, respectivamente. As quantidades de água, etanol e TEOS apresentadas na **Tabela 2** foram variadas para cada amostra para manter constante as razões TEOS/APTES, etanol/água e água/TEOS em 1/2, 1/2 e 5, respectivamente.

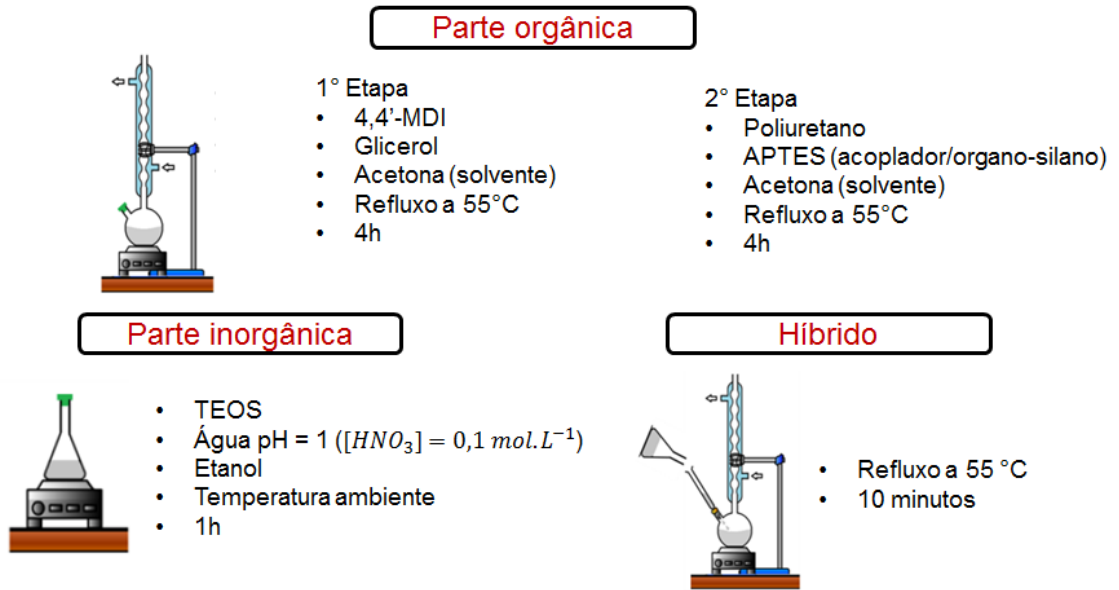


Figura 11- Esquema do procedimento de síntese do híbrido siloxano-PU.

Fonte: Autor.

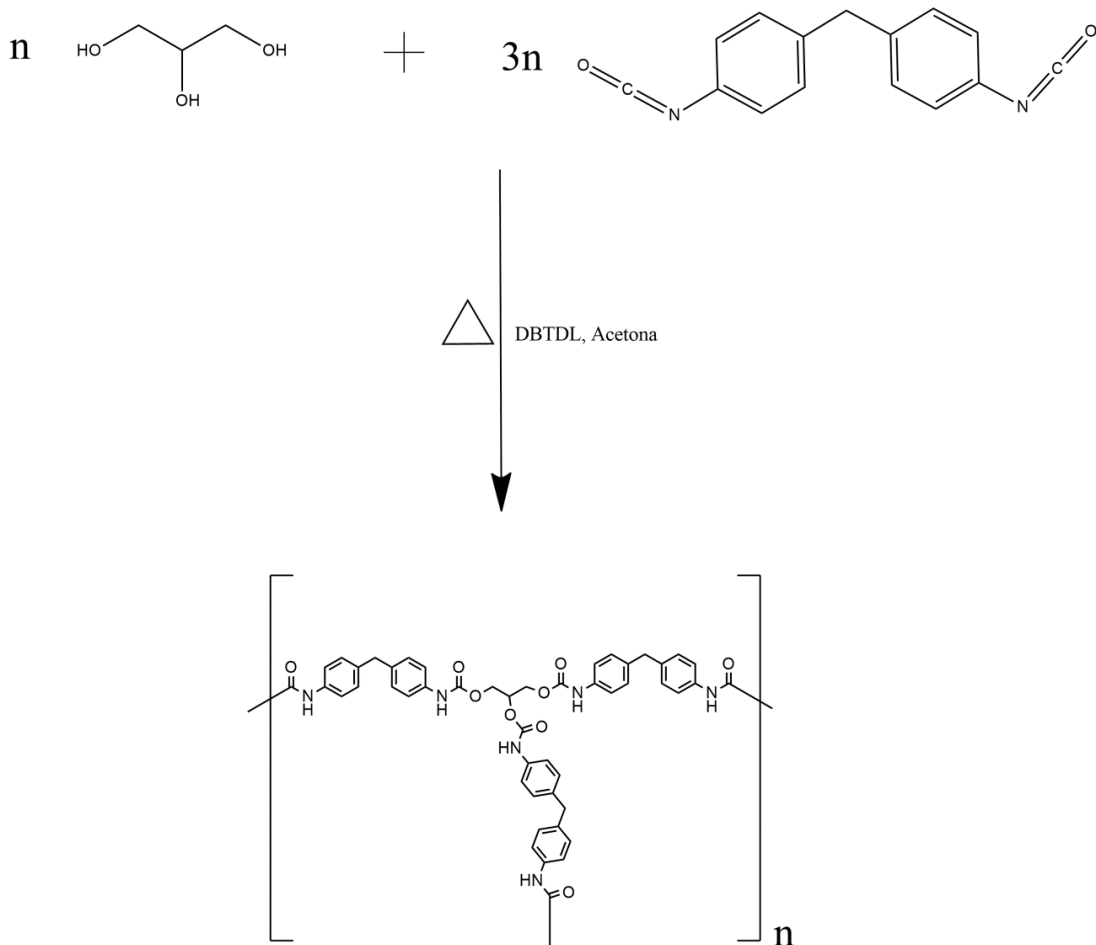


Figura 12- Esquema da reação de formação do PU.

Fonte: Autor.

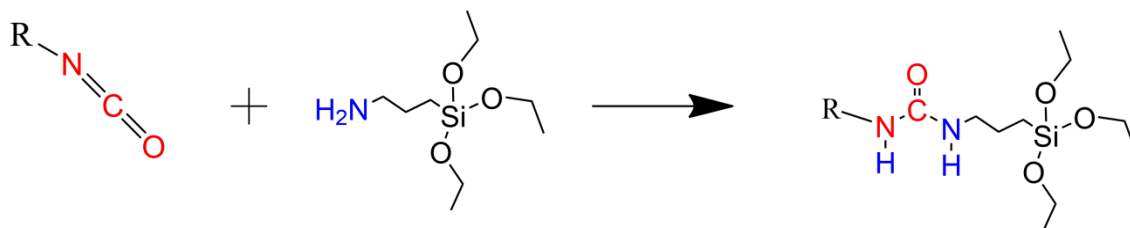


Figura 13- Esquema da reação entre PU e APTES (R = cadeia reticulada de PU).

Fonte: Autor.

Tabela 2- Quantidades das substancias usadas na preparação dos híbridos siloxano-PU (SPU)

Reagente	Quantidade				
	SPU-0.50	SPU-0.75	SPU-1.00	SPU-1.25	SPU-1.50
4,4'-MDI	7,00 g	7,00 g	7,00 g	7,00 g	7,00 g
Glicerol	1,71 g	1,71 g	1,71 g	1,71 g	1,71 g
APTES	3,10 g	4,65 g	6,19 g	7,74 g	9,23 g
TEOS	1,46 g	2,18 g	2,91 g	3,64 g	4,37 g
Água acidificada	0,63 g	0,95 g	1,26 g	1,57 g	1,89 g
Etanol	0,81 g	1,21 g	1,61 g	2,01 g	2,42 g
DBTDL	0,32 g				

2.2.2 DEPOSIÇÃO DOS RECOBRIMENTOS

Antes da deposição do filme fino híbrido a superfície quadrada (24 mm de lado), a peça de aço carbono 1010 foi desbastada e polida com lixas d'água (Arotec) de granulometrias #100, #320, #600 e #1500 até a obtenção de uma superfície brilhante e uniforme (**Figura 14**). E a peças foram limpas com álcool isopropílico em uma cuba de ultrassom.

O filme fino do material híbrido foi depositado em condições ambiente (temperatura de 26 ± 2 °C e pressão atmosférica) a partir da técnica conhecida por dip-coating (vide secção 1.3.1). Com auxílio de um elevador microprocessado (Microquímica – MQCTL2000MP) foram realizadas três emersões com velocidade controlada de 14 cm/min. Após cada deposição a amostra foi mantida dez minutos em ar para secagem do filme. Após o término do processo de deposição foi realizada a secagem a 60 °C por 24 h e a cura por três horas na temperatura de 150

°C. Foi obtido um filme fino, transparente que apresenta uma coloração alaranjada nas bordas (**Figura 15**).

A suspensão do material que não foi utilizada para deposição no aço, foi armazenada em potes de PTFE, secas a 60 °C por 24h e posteriormente com moinho de bolas foi obtido o pó utilizado para nas caracterizações.

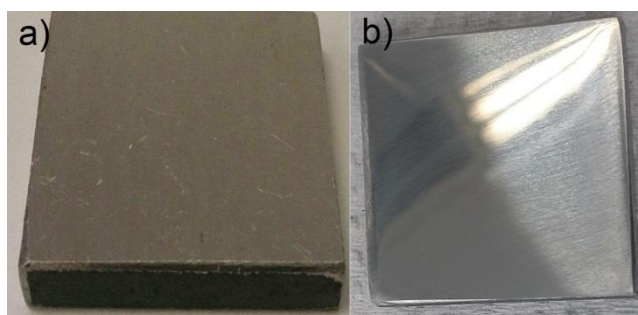


Figura 14- Fotografia da peça de aço carbono (a) antes (b) depois do polimento.

Fonte: Autor.

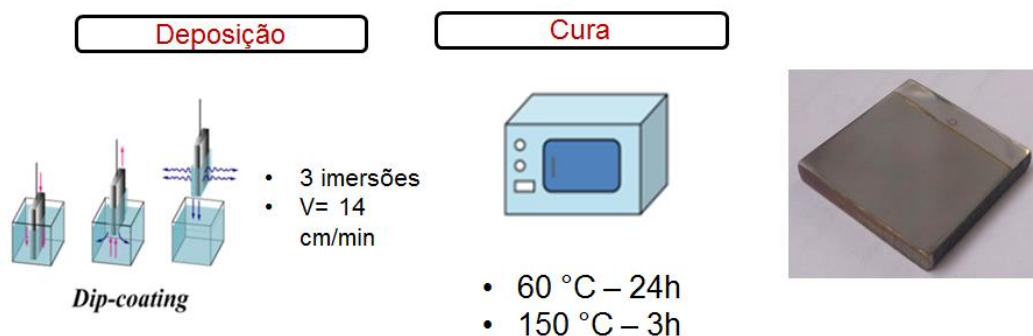


Figura 15- Parâmetros das etapas de deposição e cura e aparência do filme sobre a superfície do metal.

Fonte: Autor.

2.3 CARACTERIZAÇÃO

Na caracterização estrutural e morfológica do híbrido foi utilizada à microscopia óptica, espectroscopia vibracional no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), ressonância magnética nuclear (RMN), difração de raios X (DRX), microscopia de força atômica (AFM) e ensaio de molhabilidade. O comportamento térmico das amostras foi estudado por análise termogravimétrica.

A propriedade de barreira anticorrosiva dos revestimentos foi avaliada em condições ambiente (pressão atmosférica e temperatura de 23 ± 1 °C) com as amostras mergulhadas em solução salina 3,5% NaCl. A evolução das amostras em função do tempo foi avaliada por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS).

2.3.1 ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL NO INFRAVERMELHO (FTIR)

A técnica de FTIR foi usada para a caracterização estrutural do material a partir da identificação dos principais grupos de espécies químicas formados durante a preparação. Os espectros transmitância foram coletados a partir de pastilhas feitas com misturas das amostras com KBr, utilizando um equipamento Frontier IR Dual Range da PerkinElmer operando na região de número de onda de 400 a 4000 cm^{-1} .

2.3.2 RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN)

Os espectros de RMN de sólidos possibilitam a identificação da estrutura das ligações químicas e em particular, a determinação do grau de poli-condensação do componente inorgânico e do grau de polimerização do componente orgânico. As medidas no estado sólido foram realizadas nas amostras híbridas na forma de pó com um espectrômetro Varian Inova operando a 300 MHz e 7,05 T, utilizando frequências de Larmor de 59,59, 75,42 e 30,4 MHz para ^{29}Si , ^{13}C e ^{15}N , respectivamente. Os deslocamentos químico do ^{29}Si e do ^{13}C foram determinados utilizando TMS (Tetrametilsilano), e para ^{15}N , foi utilizado NH_4NO_3 (s)⁴⁵ como referências externas. Foram utilizadas ambas as técnicas, Cross-Polarization (CP) e Magic Angle Spinnig (MAS) para RMN de ^{29}Si .

2.3.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

A DRX foi empregada para avaliar a presença de fases cristalinas nos materiais. Os padrões de difração de policristais foram obtidos nas amostras na forma de pó com um difratômetro Siemens D5000, utilizando radiação $\text{Cu K}\alpha$ ($= 1,5419\text{ \AA}$) monocromatizada por meio de um monocristal curvo de grafite. As amostras foram

analisadas na faixa 2θ de 2° a 60° com um passo de $0,02^\circ$ e um tempo por passo de 3 s.

2.3.4 ESPALHAMENTO DE RAIOS X A BAIXO ÂNGULO (SAXS)

A nanoestrutura dos híbridos foi analisada por espalhamento de raios-X a baixos ângulos (SAXS), na linha de luz SAXS1 do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS). As medidas foram realizadas com um feixe de comprimento de onda, $\lambda = 1,488 \text{ \AA}$, um detector CCD bidimensional (Pilatus 300K – Dectris) localizado a uma distância de $\approx 900 \text{ mm}$ da amostra, o que permitiu analisar as amostras em uma faixa de vetor de espalhamento, q , de $0,1 < q < 5 \text{ nm}^{-1}$.

2.3.5 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TG)

Curvas termogravimétricas dos híbridos foram feitas para avaliar a estabilidade térmica das amostras. As medidas foram feitas com as amostras na forma pó em atmosfera de ar, com vazão de 100 mL/min com taxa de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C/min}$ usando um equipamento TA Instruments SDT Q600.

2.3.6 MICROSCOPIA ÓPTICA

O aspecto dos filmes depositados na superfície do aço foi observado a partir de imagens de microscopia óptica com auxílio de um microscópio óptico Olympus system, modelo Bx41.

2.3.7 MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA (AFM)

A técnica de AFM foi utilizada para avaliar a topologia e a rugosidade da superfície dos revestimentos. Foi utilizado um microscópio de força atômica, Agilent Technologies modelo 5500, no modo *tapping*, com cantilever de silício e as imagens foram analisadas com auxílio do software Gwyddion. A partir das imagens de

topografia com $1 \mu\text{m}^2$ dos filmes depositados sobre o aço carbono foram obtidas as rugosidades RMS (Root Mean Square), que é calculada a partir da fórmula do desvio padrão⁴⁶:

$$R_{RMS} = \sqrt{\frac{\sum(x_i - \bar{x})^2}{N - 1}} \quad \text{Eq. 1}$$

Onde \bar{x} é a média dos valores x_i dentro da área da imagem x e N é o número de pontos.

2.3.8 MOLHABILIDADE

A caracterização da molhabilidade de um sólido por um líquido pode ser feita a partir da medida do ângulo de contato, θ , que uma gota de líquido faz com a superfície plana do sólido (**Figura 16**). O ângulo de contato está relacionado ao balanço das tensões superficiais entre as interfaces sólido-vapor γ_{SV} , sólido-líquido γ_{SL} e líquido-vapor γ_{LV} definido pela equação de Young⁴⁷.

$$\cos\theta = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} \quad \text{Eq. 2}$$

O ângulo de contato entre o revestimento siloxano-PU depositado sobre aço carbono e a água foi medido com um sistema OCA, DATAPHYSICS, acoplado com uma câmera CCD, e com auxílio do software SCA20. 2.0. Cada valor do ângulo de contato foi obtido de uma média de cinco medidas utilizando $7 \mu\text{L}$ de água para cada gota.

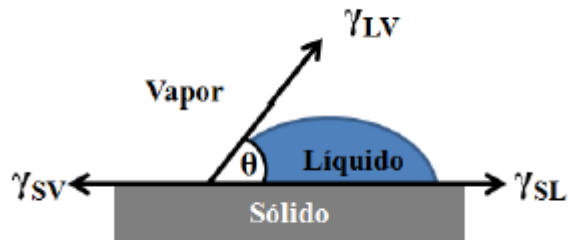


Figura 16. Representação da relação entre as tensões interfaciais e o ângulo de contato.

Fonte: Rahaman⁴⁷.

2.3.9 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA (EIS)

Nos ensaios foi utilizada uma cela para amostras planas com 150 mL de capacidade. O eletrodo de referência Ag/AgCl,KCl sat foi colocado em compartimento de vidro, cuja extremidade inferior termina na forma de capilar de Luggin, perto do eletrodo de trabalho, tendo como eletrodo auxiliar uma rede de platina e utilizando um capacitor de 0,1 μ F. A técnica consiste em impor uma perturbação de potencial senoidal, no presente caso com 10 mV(rms) de amplitude e a partir da corrente alternada medida obter a impedância da interface eletroquímica. Foi aplicado um potencial igual ou muito próximo do circuito aberto, com variação da frequência entre 1 MHz a 5 mHz, com dez pontos por década. Foi utilizado um potenciostato Gamry Reference 600, em amostras mantidas em diferentes tempos de imersão em solução aquosa de NaCl 3,5%, areada, a temperatura de $23 \pm 1^\circ\text{C}$, sem agitação.

CAPÍTULO 3

RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 ESTRUTURA DOS HIBRIDOS SILOXANO-POLIURETANO

A partir do emprego do glicerol como poliálcool trifuncional espera-se que ocorra a formação de um poliuretano reticulado com a estrutura esquematizada na **Figura 6**. A reticulação da cadeia pode causar um aumento da resistência à abrasão, uma propriedade que já está presente em poliuretanos formados pelo MDI⁴³. Após a formação do PU, o grupo NCO (isocianato) deve fazer parte das terminações da cadeia, podendo ser explorado como agente de funcionalização da rede polimérica com o alcóxido modificado, APTES (**Figura 17**), que é o acoplador entre o PU (**Figura 18**) e a rede de sílica.

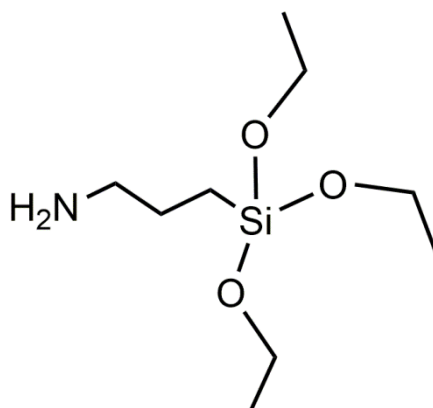


Figura 17- Esquema da molécula de (3aminopropil)triétoxissilano (APTES).

Fonte: Autor.

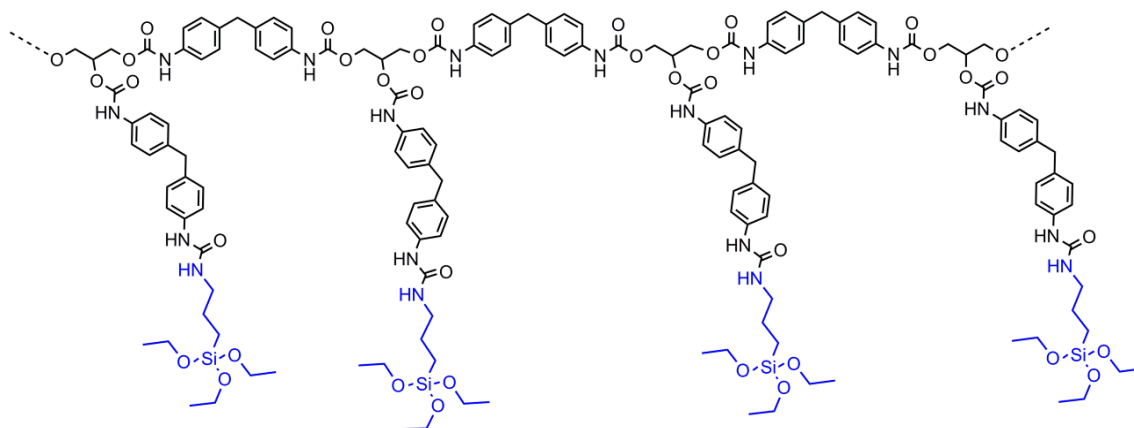


Figura 18- Estrutura proposta PU+APTES.

Fonte: Autor.

Um dos pontos importantes para a obtenção dessa cadeia reticulada de PU é o uso do catalisador apropriado. Para a obtenção do polímero descrito acima foi usado o dilaurato de dibutilestanho (DBTDL, **Figura 19**), que é um organometálico usado para as reações de gelificação e reticulação. Com o uso do DBTDL é evitado a formação de alofanato e isocianurato⁴³ (**Figura 20**). Alofanato é formado quando um uretano reage com um isocianato, e o isocianurato ocorre quando três moléculas isocianato reagem uma com a outra.

Segundo a literatura o catalisador forma um complexo ternário entre o isocianato, hidroxila e o catalisador⁴⁸. Ocorre primeiramente a ligação da hidroxila com o catalisador, que atua como um ácido de Lewis. Isto aumenta a polarizabilidade do oxigênio, permitindo a formação de um anel de quatro membros com o isocianato como estado de transição da formação do uretano (**Figura 21**)⁴⁹.

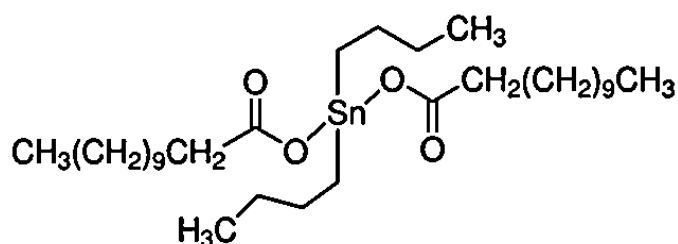


Figura 19- Estrutura do DBTDL.

Fonte: Autor.

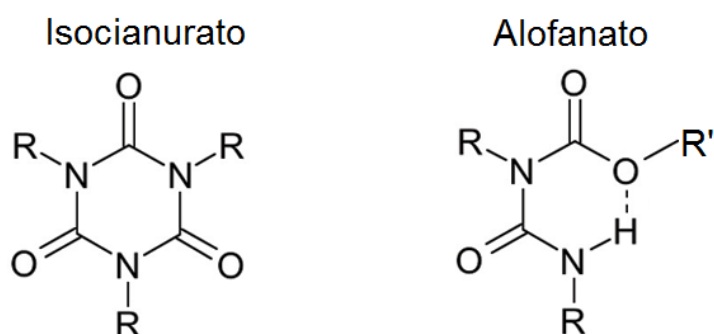


Figura 20- Estrutura do isocianurato e alofanato.

Fonte: Autor.

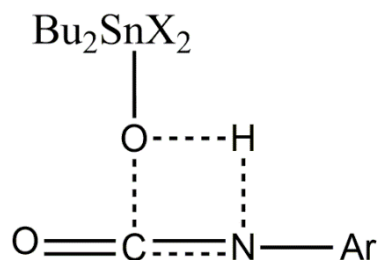


Figura 21- Complexo ativado formado entre isocianato, hidroxila e catalisador.

Fonte: Adaptado⁴⁹.

Para confirmar que a estrutura sugerida para o polímero orgânico e o híbrido foram realmente obtidos as amostras dos híbridos siloxano-PU foram caracterizadas por FTIR, RMN de ²⁹Si, ¹³C e ¹⁵N, DRX e SAXS.

3.2 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO (FTIR)

A **Figura 22** mostra os espectros de infravermelho para os híbridos siloxano-PU preparados com razões molares APTES/4,4'-MDI entre 0,50 e 1,50. Em todos os espectros é possível visualizar bandas múltiplas compreendidas entre 3330 e 3121 cm⁻¹ que são referentes à vibração de deformação axial N-H de amida secundária. A deformação axial de C=O da amida é conhecida como banda de Amida I e segundo Coleman, M. M. et al.⁵⁰, essa banda se localiza em uma faixa de 1620 a 1760 cm⁻¹. Observa-se a presença em todas as amostras a banda de amida I, porém na estrutura apresentada na **Figura 18** há dois tipos de grupo C=O, um pertencente ao grupo uretano e outro ao grupo ureia. A presença desses grupos é confirmada pelas bandas observadas em 1731 cm⁻¹ e entre 1712 a 1702 cm⁻¹ referentes à vibração axial do C=O do uretano e da ureia, respectivamente⁵¹.

De acordo com a literatura a banda de Amida II, que é referente à deformação angular de N-H, encontra-se na faixa entre 1570 e 1515 cm⁻¹, para amidas secundárias em fase sólida⁵². Os espectros de todas as amostras apresentam a banda de amida II em 1531 cm⁻¹. As bandas de deformação axial de C-H do anel aromático das amostras ocorrem em 3034 cm⁻¹, as deformações axiais C=C ocorrem em torno de 1607 cm⁻¹ e 1412 cm⁻¹. As deformações axiais assimétricas e simétricas dos grupos CH₂ se encontram em 2928 e 2859 cm⁻¹, respectivamente⁵².

As bandas referentes às ligações Si-O estão presentes em 1112 cm^{-1} e a vibração simétrica e assimétrica de Si-O-Si está presente em 1062 cm^{-1} e 817 cm^{-1} ^{52, 53}.

O híbrido SPU-0.50 apresenta uma pequena banda de absorção em 2230 cm^{-1} referente ao grupo isocianato (NCO)²⁴, isso é um indicativo de que a quantidade de acoplador é inferior à quantidade de sítios NCO (**Figura 15**).

As informações obtidas com os espectro vibracionais no infra-vermelho confirmam a formação das amidas (uretano e ureia) comprovando a formação das cadeias poliméricas funcionalizadas com APTES terminal.

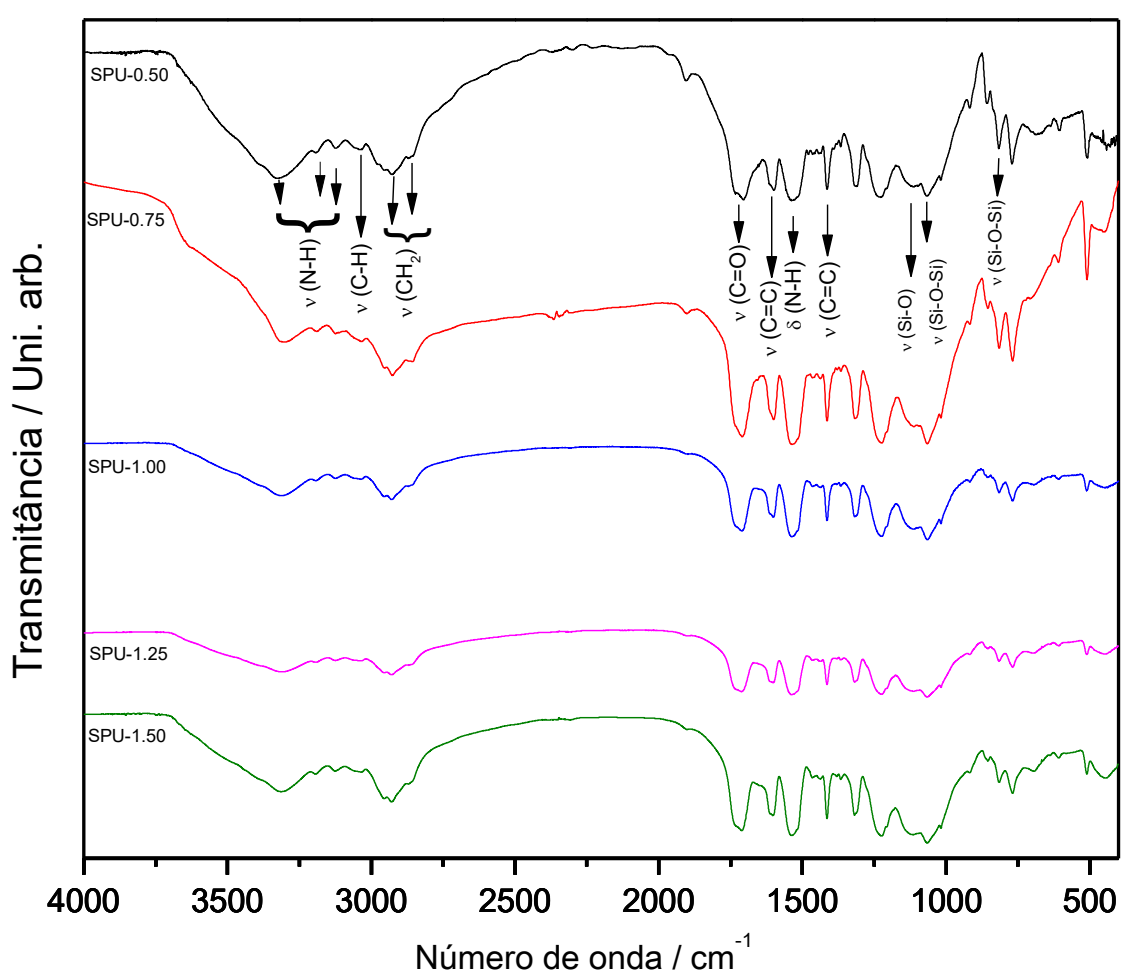


Figura 22- Espectros de FTIR para os híbridos preparados com razões molares APTES/4,4'-MDI entre 0,50 e 1,50 (SPU-0.50 a SPU-1.50).

3.3 RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN)

A partir dos espectros de RMN do material híbrido foi possível avaliar a formação da estrutura química esperada. A **Figura 23** apresenta os espectros de RMN de ^{29}Si dos híbridos siloxano-PU preparados com razões molares APTES/4,4'-MDI entre 0,50 e 1,50, evidenciando as bandas correspondentes as espécies de silício trifuncionais (T^1) e tetrafuncionais (Q^1) (**Figura 24**), que diferenciam as espécies do alcóxido modificado (APTES) do alcóxido tetrafuncional (TEOS), respectivamente. Os sinais de ressonância em -58 e -67 ppm, atribuídos as espécies T^2 e T^3 , respectivamente, estão relacionados com o produto da policondensação do APTES, e as duas bandas em cerca de -100 e -109 ppm, correspondem as espécies Q^3 e Q^4 , relacionados com a condensação hidrolítica do TEOS^{54, 55}.

Os espectros apresentados na **Figura 23** foram obtidos através da técnica de polarização cruzada (CP), que consiste em transferir a polarização dos átomos de hidrogênio para os átomos observados durante o tempo de contato aplicado⁵⁶. A CP é um ótimo método para identificação dos núcleos observados, porém não fornece valor quantitativo das áreas das bandas do espectro. A presença de núcleos de hidrogênio próximos ao do núcleo de silício aumenta a eficácia da ressonância das espécies T e reduz a intensidade dos sinais dos núcleos referentes ao alcóxido metálico (TEOS).

A obtenção de informações quantitativas foi possível a partir do método de MAS (magic angle spinning) usado na análise da amostra SPU-1.00 (**Figura 25**). A escolha dessa amostra foi devido à similaridade apresentada em todas as amostras no método CP, e pelas propriedades apresentadas pela amostra SPU-1.00 que estão apresentadas mais adiante. O espectro de MAS-RMN de ^{29}Si do híbrido SPU1.00 evidencia muito bem a diferença nas áreas obtidas entre uma técnica e outra (MAS e CP). Com os valores das áreas relativas de cada banda (vide **Tabela 3**) foi possível calcular o grau de conectividade da fase inorgânica, chamado de grau de policondensação (Cd), utilizando a equação:

$$Cd = \frac{T^1 + 2T^2 + 3T^3}{3} + \frac{Q^1 + 2Q^2 + 3Q^3 + 4Q^4}{4} \times 100\% \quad \text{Eq. 3}$$

O grau de policondensação obtido foi de 94%, isso significa que 94% dos átomos de silício estão completamente ligados a outros átomos de silício através de pontes de oxigênio (ligações Si-O-Si), confirmando a formação de um híbrido de Classe II.

Tabela 3- Valores das áreas relativas das espécies T e Q da amostra SPU-1.00.

Espécie	Área relativa
T ²	5,31%
T ³	34,39%
Q ³	17,88%
Q ⁴	42,42%

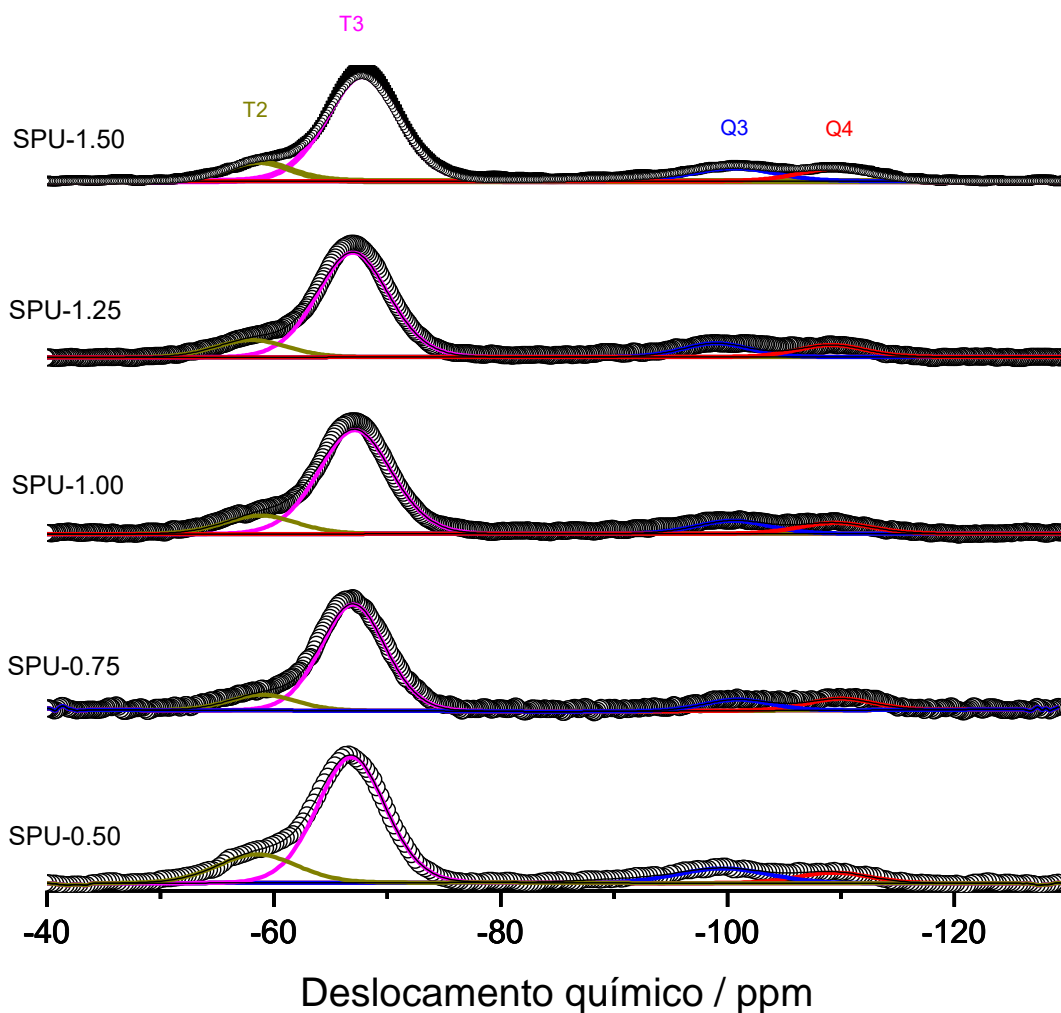


Figura 23- Espectros de CP-RMN de ²⁹Si dos híbridos preparados com razões molares APTES/4,4'-MDI entre 0,50 e 1,50 (SPU-0.50 a SPU-1.5).

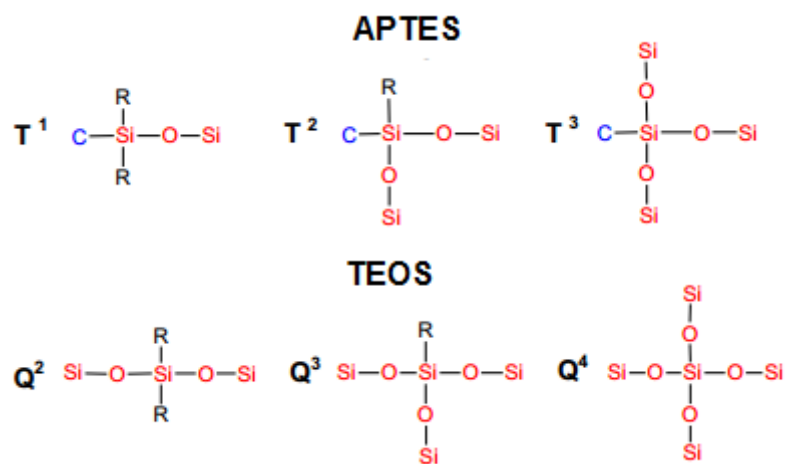


Figura 24- Representação das estruturas tri-funcionais T^j e tetra-funcionais Q^j aos diferentes átomos de silício (R = OH ou OCH₂CH₃).

Fonte: Autor

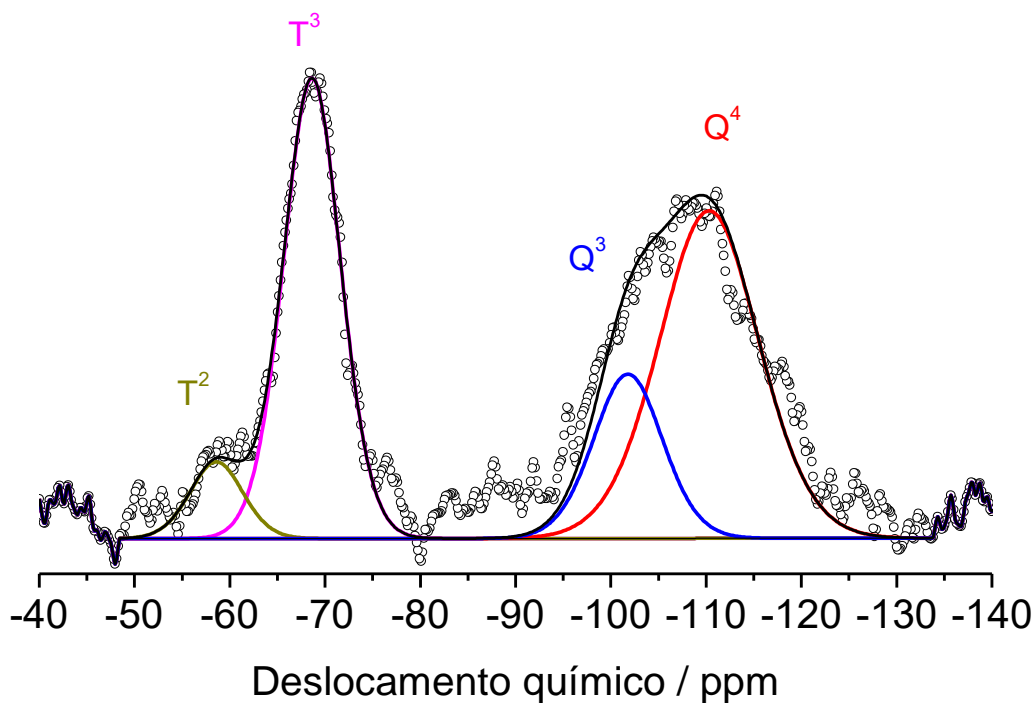


Figura 25- MAS-RMN de ²⁹Si para a amostra SPU-1.00.

A **Figura 26** apresenta os espectros de NMR do ^{13}C dos híbridos preparados com razões molares APTES/4,4'-MDI entre 0,50 e 1,50 (SPU-0.50 a SPU-1). Nota-se doze bandas, numeradas de 1 a 12, cujos valores de deslocamento químico estão agrupados na **Tabela 4**. A atribuição das bandas foi feita com auxílio da estrutura molecular inserida na Figura 23, que mostra uma parte do híbrido contendo um grupo uretano (glicerol + 4,4'-MDI) ligado a um APTES. Sabe-se pelo RMN de ^{29}Si que o APTES presente no material não se encontram nessa forma, pois obtivemos somente sinais T^2 e T^3 , porém os sinais de ^{13}C apresentam sinais pertencentes a estrutura não hidrolisada, por isso foi utilizado a representação de um APTES não hidrolisado para associar os sinais de RMN para ^{13}C . Com os valores determinados para cada banda associados aos respectivos carbonos, pode-se concluir que a estrutura orgânica proposta inicialmente foi obtida. Os sinais de ^{13}C obtidos para os híbridos corresponde aos sinais de ^{13}C de cada reagente, tendo um deslocamento de 2 ppm comparado com o espectro do glicerol, 4,4'-MDI e APTES, indica que não foram rompidas as estruturas dos reagentes, somente houve a formação de ligações entre eles.

Tabela 4- Deslocamento químico de ^{13}C para os híbridos.

Numeração	Deslocamento Químico (ppm)
1	10
2	14
3	25
4	30
5	40
6	54
7	61
8	67
9	118
10	129
11	137
12	154

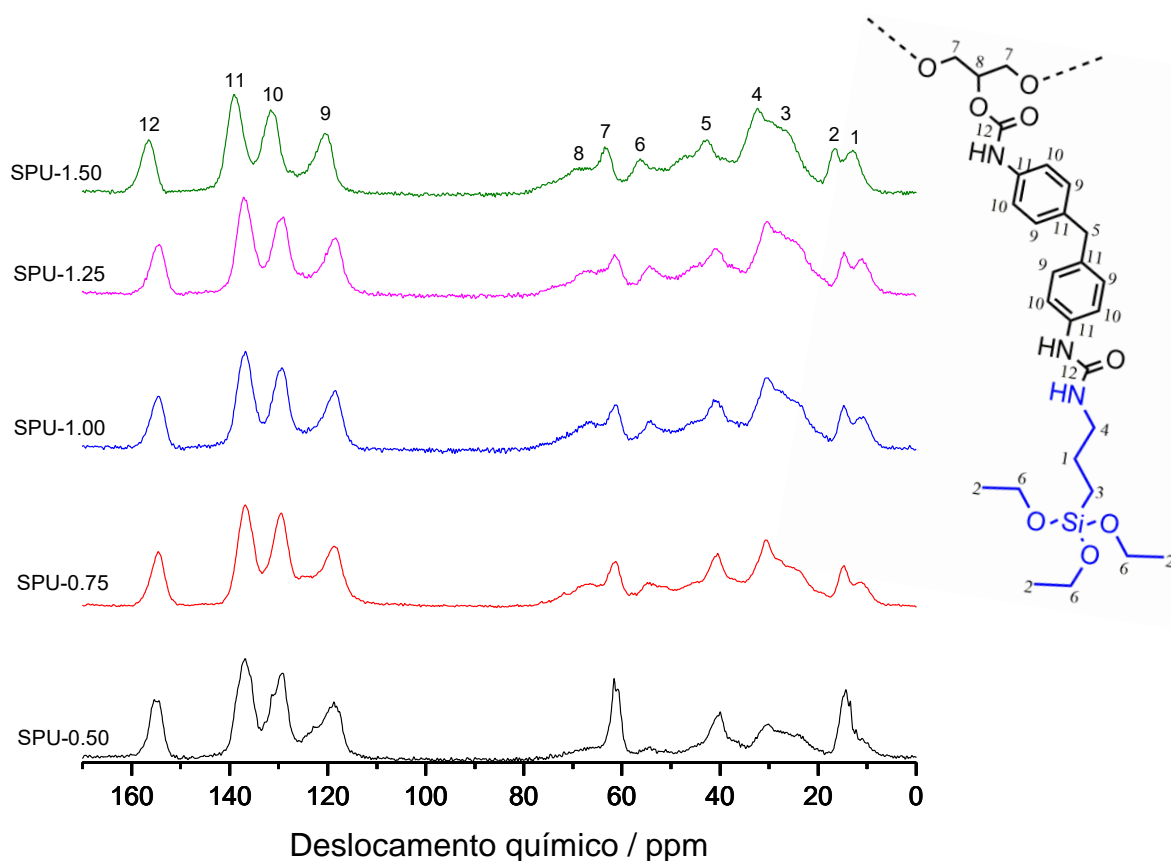


Figura 26- Espectros de RMN de ^{13}C dos híbridos preparados com razões molares APTES/4,4'-MDI entre 0,50 e 1,50 (SPU-0.50 a SPU-1.5).

Além dos espectros de RMN de sólidos do ^{29}Si e ^{13}C também foram obtidos os espectros para os núcleos de ^{15}N nos híbridos preparados com razões molares APTES/4,4'-MDI entre 0,50 e 1,50 (SPU-0.50 a SPU-1.5). Devido à presença de dois grupos amidas no material híbrido (uretano e ureia, **Figura 18**), esperava-se observar dois sinais distintos para a ressonância do ^{15}N . Porém os espectros mostrados na **Figura 27** têm somente uma banda larga centrada em 103 ppm, corresponde a faixa de valores tabelados para o deslocamento químico de ureias e uretano⁵². Este comportamento indica que os nitrogênios presentes no híbrido são magneticamente equivalentes, sendo os dois sinais colapsados em uma única banda.

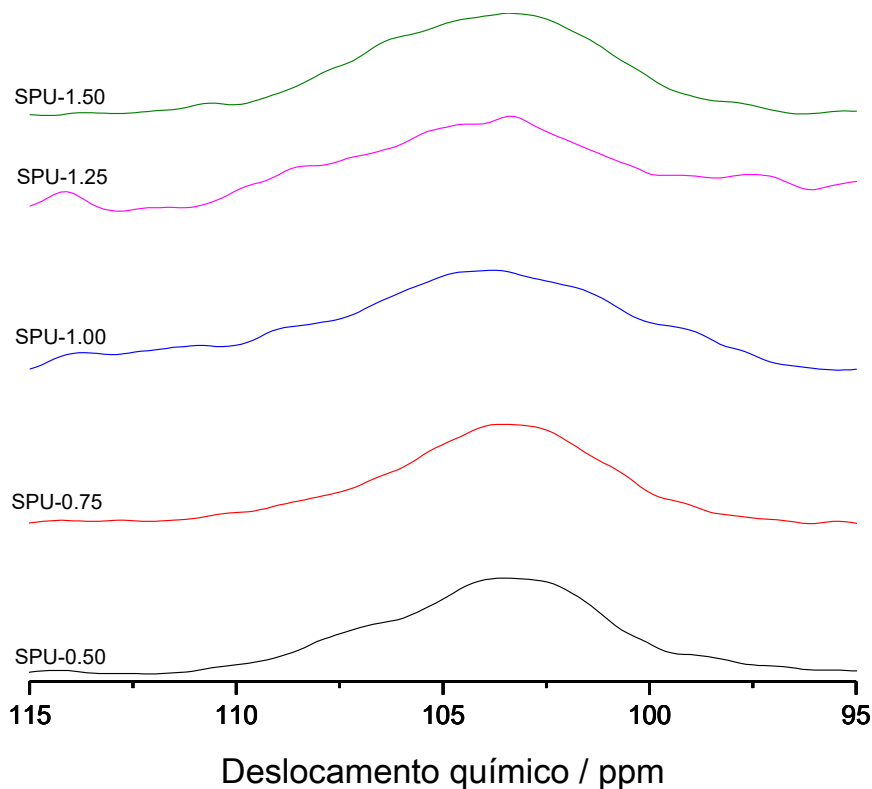


Figura 27- Espectros de RMN de ^{15}N para os híbridos preparados com razões molares APTES/4,4'-MDI entre 0,50 e 1,50 (SPU-0.50 a SPU-1.5).

3.4 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)

A **Figura 28** agrupa os padrões de difração de raios-X dos híbridos preparados com razões molares APTES/4,4'-MDI entre 0,50 e 1,50. Todos os difratogramas apresentam o mesmo perfil, tendo apenas um único pico difuso localizado em $2\theta = 21^\circ$. A presença desse único pico para todas amostras mostra que o híbrido siloxano-PU é amorfo. E segundo a literatura⁴³ a cadeia polimérica de PU presente no híbrido é do tipo flexível⁵⁷.

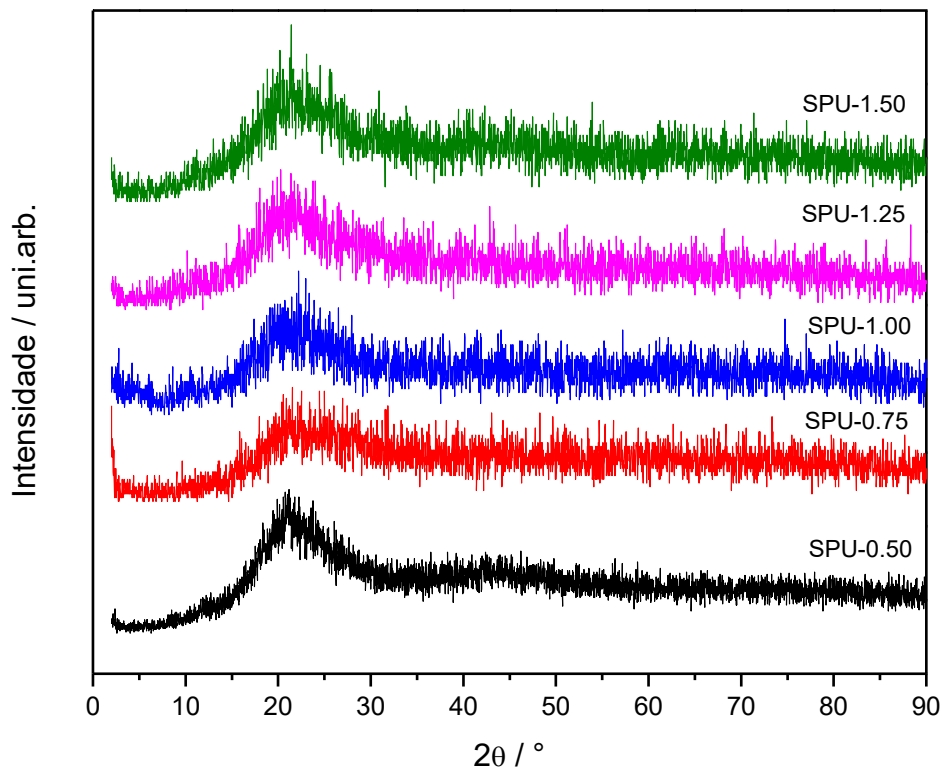


Figura 28- Padrões de DRX das amostras híbridas preparadas com razões molares APTES/4,4'-MDI entre 0.50 e 1.50.

3.5 ESPALHAMENTO DE RAIOS X A BAIXO ÂNGULO (SAXS)

A **Figura 29** mostra o gráfico log-log com as curvas de SAXS das amostras preparadas com razões molares APTES/4,4'-MDI entre 0,50 e 1,50 (SPU-0.50 a SPU-1.5). As curvas apresentam um decaimento linear da intensidade espalhada na região de baixos valores de q ($q < 1,0 \text{ nm}^{-1}$) que pode ser descrito por uma lei de potencia do tipo daquela prevista por Porod para sistemas bifásicos¹⁷.

$$I(q) = k \cdot q^{-\alpha} \quad \text{Eq. 4}$$

Sendo:

$$\alpha = -2d + D_s \quad \text{Eq. 5}$$

Onde k é uma constante, d é a dimensionalidade do objeto espalhador no espaço Euclidiano e D_s é a dimensionalidade da superfície do objeto no espaço

fractal¹⁷. Os valores de d são 3 para partículas esféricas ($\alpha = -4$), 2 para partículas plaqueta ($\alpha = -2$), e 1 para partículas hastes ou fios ($\alpha = -1$)⁵⁸. Para objetos com superfície rugosa ou fractais α assume valores entre -3 e -4¹⁷.

Os valores de α para os híbridos siloxano-PU estão agrupados na **Tabela 5**. Os valores de α para todas as amostras são um pouco inferior a -4, o que resulta em valores de D_s muito próximos de 2.2, indicando que os espalhadores têm forma geométrica isométrica (esferas, cubos) e superfície rugosa⁵⁹.

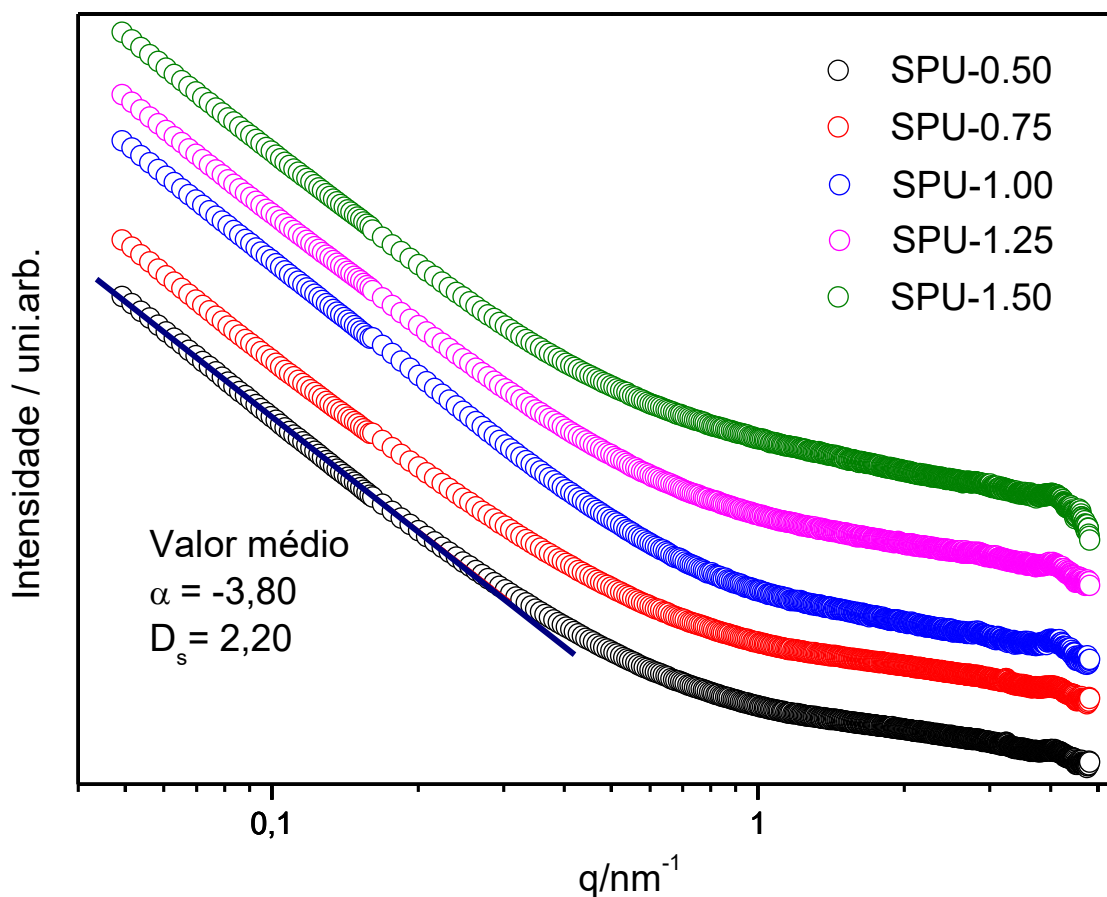


Figura 29- Gráfico log-log com as curvas de SAXS para as amostras híbridas preparadas com razões molares APTES/4,4'-MDI entre 0,50 e 1,50.

Tabela 5- Valores experimentais do expoente α (Equação 4) e dos valores da dimensionalidade fractal de superfície D_s determinados a partir das curvas de SAXS.

Amostra	α	D_s
SPU-0.50	-3,8	2,2
SPU-0.75	-3,7	2,3
SPU-1.00	-3,9	2,1
SPU-1.25	-3,8	2,2
SPU-1.50	-3,8	2,2
Média	-3,8	2,2

3.6 ANÁLISE TÉRMICA

A **Figura 30** apresenta as curvas termogravimétricas obtidas em atmosfera de ar para o poliuretano (**Figura 6**), evidenciando que a degradação do PU ocorre em duas etapas bem definidas. A temperatura de início da primeira etapa T_i esta em torno de 208 °C e observa-se na curva dTG que a temperatura de maior taxa de perda de massa (T_{max1}) ocorre em 260 °C. Este evento é atribuído à dissociação dos grupos uretanos (carbamatos). Nota-se também uma divisão no pico que é um indicativo da formação e liberação de CO_2 ^{60, 61}.

A segunda etapa inicia-se em 450 °C e máximo na curva dTG (T_{max2}) esta em torno de 519 °C, essa etapa esta relacionada com a degradação total da amostra, pois ao final temos um resíduo de 2,9 % da massa inicial. Na curva dTG também é possível observar a presença de um pico dividido indicando que nessa etapa também há a presença de CO_2 .

A análise termodiferencial dTA evidencia dois eventos térmicos associados à perda de massa do PU. Os dois eventos presentes são exotérmicos e de intensidades distintas. A formação de CO_2 descrita anteriormente e os eventos exotérmicos indicam que o mecanismo de degradação do material é via combustão. Contudo, é importante notar que apesar das perdas de massa de cada etapa serem praticamente iguais, aproximadamente 46% e 48% para a primeira e segunda etapa respectivamente, a intensidade dos eventos exotérmicos não é proporcional a perda de massa. A primeira etapa envolve a quebra das ligações uretano, o que possivelmente proporciona o surgimento dos monômeros, 4,4'-MDI e glicerol, que possuem pontos de ebulição em 314 e 290 °C, respectivamente. Como a faixa de

temperatura da primeira etapa de degradação está próxima da temperatura de ebulição dos monômeros, pode estar acontecendo à vaporização (evento endotérmico) de um ou dos dois monômeros. Causando então a diferença de intensidade entre os eventos associados à primeira e segunda etapa de degradação do PU.

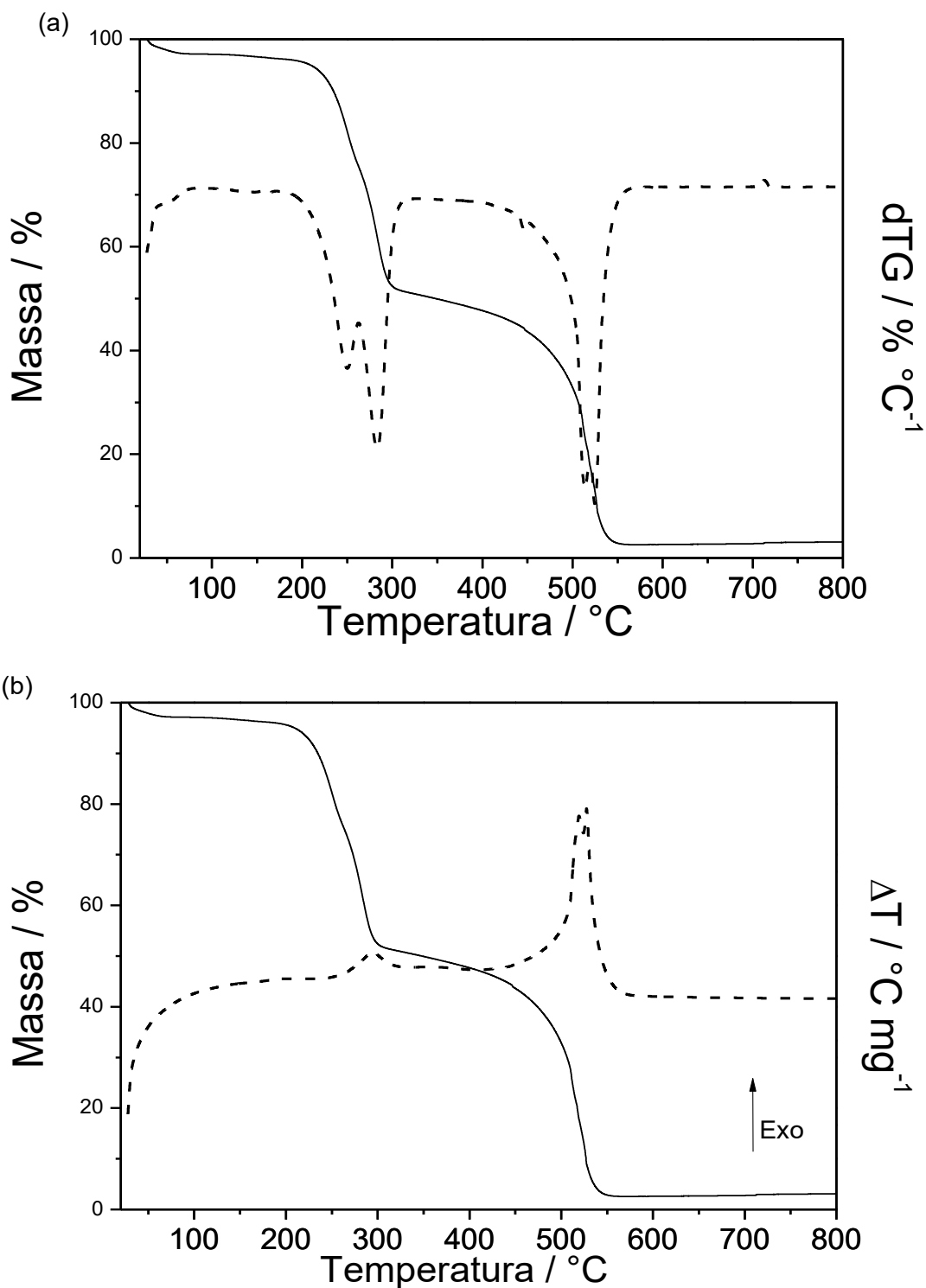


Figura 30- Curvas a) TG e DTG e b) TG e DTA do PU.

As curvas termogravimétricas das amostras híbridas preparadas com diferentes razões molares APTES/4,4'-MDI apresentadas na **Figura 31** evidenciam que em atmosfera de ar as amostras híbridas se degradam em três etapas. Os valores característicos de temperatura e de perda de massa correspondentes a cada etapa estão agrupados na **Tabela 6**. A termodegradação do material híbrido ocorre ao

longo de uma ampla faixa de temperatura, 150 - 650 °C. A primeira etapa de decomposição dos híbridos siloxano-PU ocorre entre, 150 – 205 °C. As amostras com maiores razão APTES/4,4'-MDI apresentam valores semelhantes de perda de massa ($\approx 3\%$). Isto sugere que esta etapa pode estar associada às reações envolvendo o conector APTES e o TEOS como, por exemplo, a condensação secundária dos grupos silanois com a formação e liberando água.

A segunda etapa 205 – 330 °C é devido à quebra das ligações do uretano. A amostra SPU-0.50, a qual tem menor razão APTES/4,4'-MDI apresenta uma perda maior de massa ($\approx 38\%$), enquanto as amostras com maior razão tem menor perda de massa ($\approx 24\%$). Devido à presença de um ombro, nas amostras SPU-0.75, SPU-1.00 e SPU-1.25 e SPU-1.50, temos um pico dividido, e é indicativo da formação e desprendimento de CO₂, associando ao mecanismo de combustão e vaporização dos reagentes.

A terceira etapa de 450 – 650 °C corresponde à decomposição total do material, tendo como resíduo final o SiO₂ (proveniente da fase inorgânica)⁶¹, além dos resíduo proveniente da combustão incompleta do material orgânico. A diferença entre os valores experimentais e os valores calculados supondo somente um resíduo de SiO₂, indicam a tendência de formação de cinzas nas amostras com maior razão APTES/4,4'-MDI. Com o auxílio da DTA (**Figura 32**) se nota que nessa etapa as amostras com maior razão APTES/4,4'-MDI têm uma intensidade próxima a da etapa anterior, indicando que além da combustão do PU, estão ocorrendo eventos endotérmicos que diminuem a intensidade do pico exotérmico.

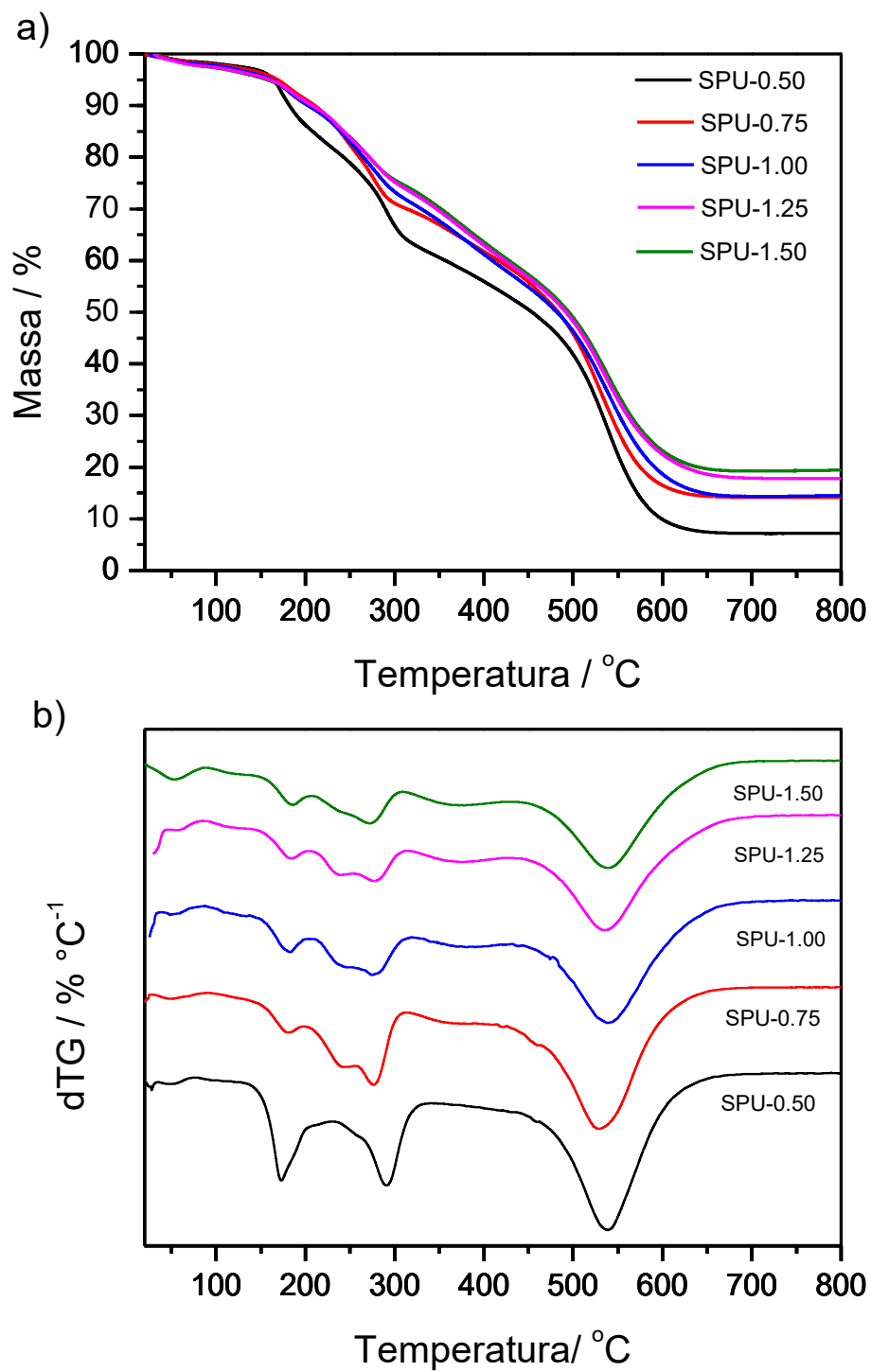


Figura 31- Curvas de TG (a) e DTG (b) dos híbridos preparados com razões molares APTES/4,4'-MDI.

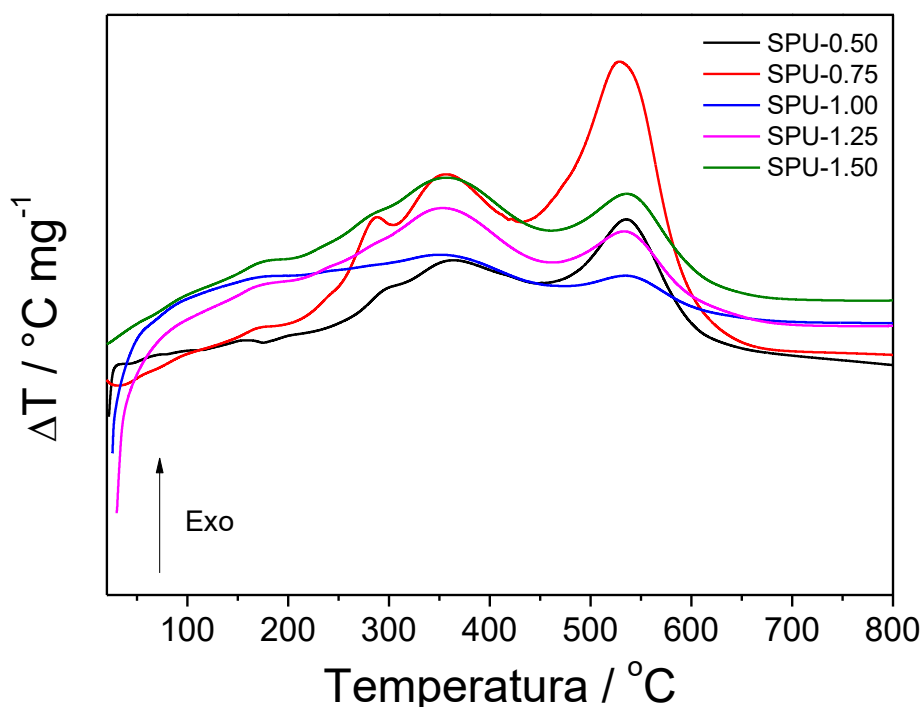


Figura 32- Curvas DTA dos híbridos preparados com razões molares APTES/4,4'-MDI.

Tabela 6- Temperaturas características e valores de perda de massa correspondentes aos principais eventos de decomposição térmica dos híbridos em ar.

Amostra	T _i (°C)	T _{max1} (°C)	T _{max2} (°C)	T _{max3} (°C)	Resíduo (%)	Rsd. calc.(%)
SPU-0.50	164,7	173,0	290,8	538,6	7,2	8,6
SPU-0.75	167	180,6	277,1	533,7	14,1	10,8
SPU-1.00	162	183,1	278,4	541,1	14,5	12,4
SPU-1.25	161,6	184,2	279,4	536,1	17,8	13,5
SPU-1.50	159,2	185,2	274,9	539,1	19,3	14,9

3.7 MICROSCOPIA ÓPTICA

Com o auxílio das micrografias ópticas (**Figura 33**), foi possível visualizar a uniformidade do filme sobre o substrato metálico, e a sua translucidez em relação à luz refletida pela superfície metálica. Na parte superior das fotografias as imagens mais claras são referentes ao substrato sem revestimento enquanto a parte inferior mais escura corresponde à região recoberta com o filme híbrido. A transparência do filme é evidente pela semelhança da imagem nas duas regiões. Os pontos pretos presentes sobre toda superfície são buracos no metal. No filme da amostra SPU-0.50 nota-se regiões com diferentes tons de cinza, evidenciando a falta de

homogeneidade do depósito. O híbrido monolítico apresenta uma superfície homogênea com inúmeros poros.

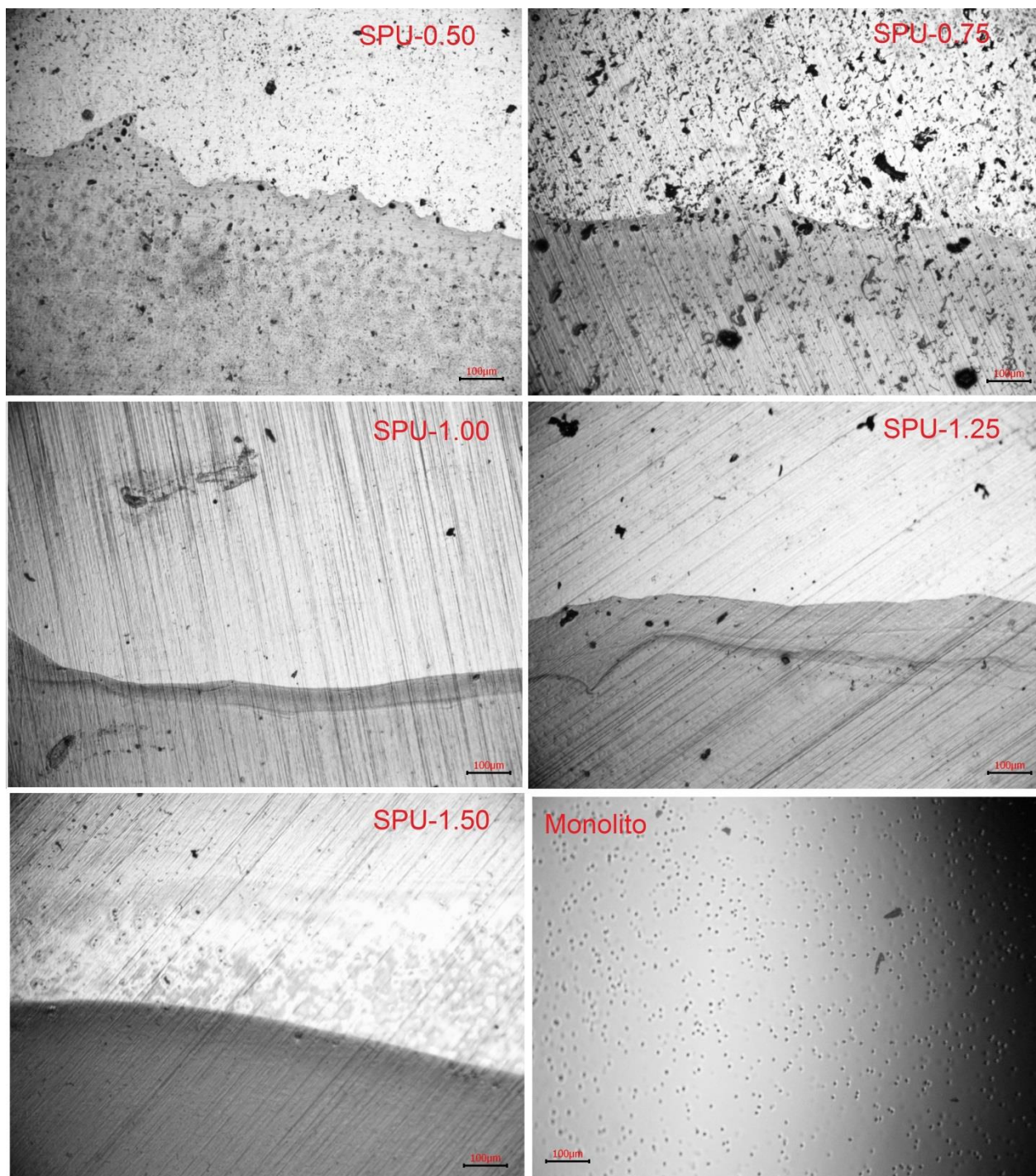


Figura 33- Micrografias ópticas (10x) da superfície do aço recoberta parcialmente com filmes os híbridos preparados com diferentes razões molares APTES/4,4'-MDI e do corpo monolítico do SPU-1.25.

3.8 MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA (AFM)

Outras informações sobre a estrutura da superfície dos filmes siloxano-PU foram obtidas a partir de imagens de AFM no modo tapping. As imagens da topografia e os valores de rugosidade dos filmes preparados com diferentes razões molares APTES/4,4'-MDI estão apresentados na **Figura 34**. A amostra SPU-0.50 é constituída por vales indicando variações na espessura do filme depositado enquanto na imagem da amostra SPU-0.75 nota-se a presença de poros. A topografia mais homogênea é da amostra SPU-1.00. Este comportamento é consistente com resultados publicados sobre filmes híbridos a base de siloxano e PU que evidenciaram uma diminuição da rugosidade com o aumento da quantidade de silano ²⁴. Os valores de rugosidade obtidos para os filmes SPU-0.50, SPU-0.75 e SPU-1.00 diminui de 2,99 nm para 2.27 nm e corresponde a metade do menor valor encontrado por Meera et al.²⁴ que utilizou híbridos de siloxano-poliuretano feitos a partir do óleo de mamona.

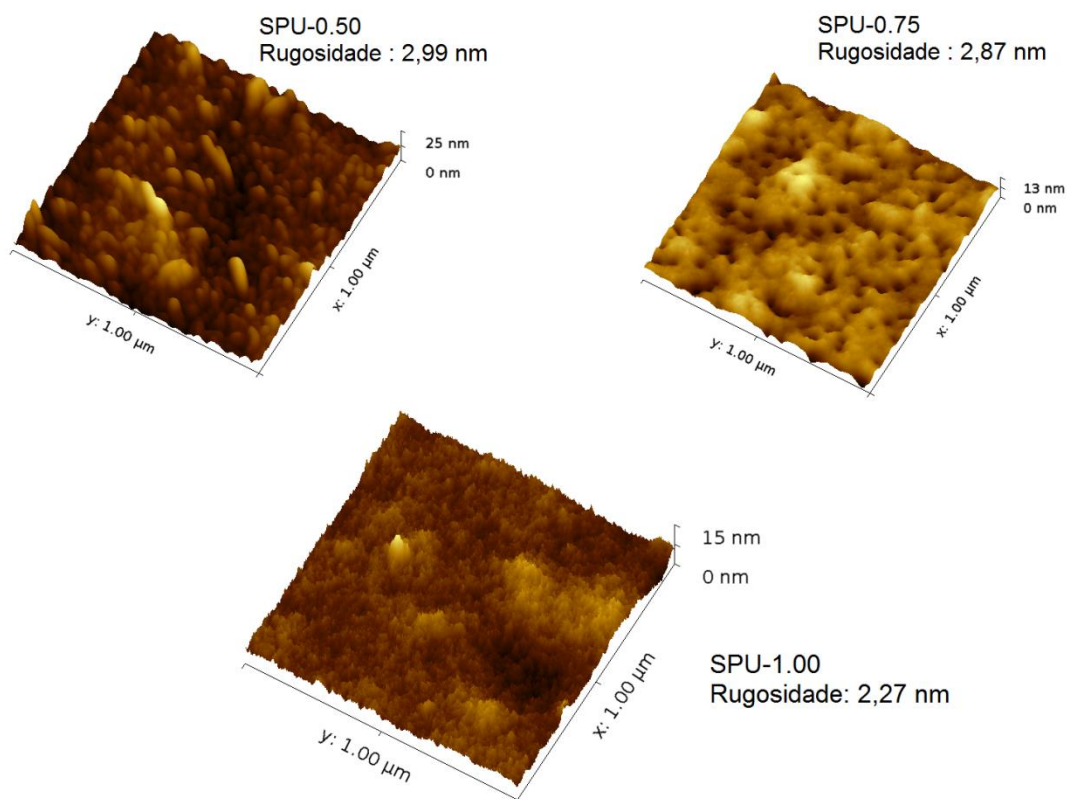


Figura 34- Imagens de AFM dos híbridos depositados sobre aço carbono.

3.9 MOLHABILIDADE

As medições dos ângulos de contato foram realizadas para avaliar a hidrofobicidade do filme siloxano-PU depositado sobre o aço carbono, e também foi possível comparar o efeito do aumento da quantidade de sílica em relação à molhabilidade do material pela água.

As imagens apresentadas na **Figura 35** permitem comparar a diferença de espalhamento da gota de água na superfície do aço carbono sem e com revestimento pelos filmes híbridos. O menor espalhamento sobre a superfície recoberta com o filme híbrido resulta em gotas quase hemi-esféricas com valores de ângulo de contato que se aproximam de 90°. Os valores do ângulo de contato entre a água e o aço e com os filmes híbridos com diferentes composições estão agrupados na **Tabela 7**. Os valores para quatro das amostras recobertas com híbridos variam entre 84 e 90°, o que pode ser resultado das mudanças de topografia observadas por AFM. Na realidade, verifica-se que a amostra SPU-1.00 contém a menor rugosidade, apresentou o maior ângulo de contato.



Figura 35- Espalhamento da gota de água na superfície do aço com e sem revestimento com os filmes híbridos.

Tabela 7- Ângulos de contato da gota de água e a superfície do aço com e sem recobrimento com os filmes híbridos.

Amostra	Ângulo de contato (°)	Desvio padrão
Aço	71,8	±0,8
SPU-0.50	88,1	±1,3
SPU-0.75	84,1	±3,1
SPU-1.00	90,4	±1,4
SPU-1.25	85,4	±2,9
SPU-1.50	86,1	±3,1

3.10 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA (EIS)

As medidas de EIS foram realizadas para avaliar a eficiência dos filmes híbridos na proteção da corrosão das amostras de aço em contato com uma solução aquosa de NaCl 3,5% a 25 °C. A impedância medida, $Z(\omega)$, é composta de uma parte real e uma parte imaginária, e pode ser representada como um vetor de comprimento $|Z| = (Z_{real}^2 + Z_{imag}^2)^{1/2}$. O ângulo entre o vetor $|Z|$ e o eixo de Z_{real} é chamado de ângulo de fase, ϕ (**Figura 36**). Quando, a parte imaginária da impedância é igual à zero, há somente a contribuição da parte real, caracterizando um comportamento resistivo ($\phi = 0$). Quando, a parte real da impedância é igual à zero, há somente a contribuição da parte imaginária, caracterizando um comportamento capacitivo ($\phi = -90^\circ$)⁶².

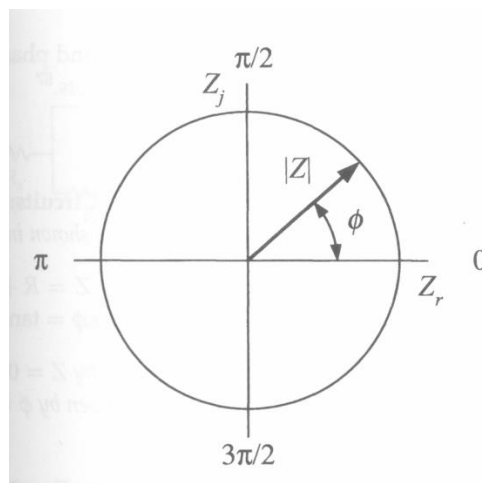


Figura 36- Diagrama mostrando a relação entre a magnitude impedância e o ângulo de fase.
($Z_r = Z_{real}$, $Z_j = Z_{imag}$).

Fonte: Orazem⁶².

Cada medida $|Z|$ em uma varredura de frequência pode se representado de diferentes maneiras, sendo as mais usuais o gráfico de Nyquist (Z_{real} Vs. Z_{imag}), os gráficos de Bode do $|Z|$ em função da frequência e do ângulo de fase em função da frequência.

Geralmente valor $|Z|$ (modulo da impedância) na região de baixas frequências é um indicador do desempenho anticorrosivo do material. Na literatura a grande maioria dos revestimentos anticorrosivos apresenta modulo de impedância inicial menor que $10^7 \Omega \cdot cm^2$ ^{8, 63, 64}, entretanto já foram obtidos módulos de $10^9 \Omega \cdot cm^2$ para híbridos epoxy-silano depositados sobre ligas de Mg, porém com tempo de vida de apenas 28 dias⁶⁵.

Os gráficos de impedância da **Figura 37** mostram o comportamento do substrato de aço carbono sem o revestimento medido após 1h (Dia 0) e 24h (Dia 1) de imersão na solução salina NaCl 3,5%. A impedância do aço apresentada no gráfico de Nyquist tem a forma de um semicírculo, indicado a existência de uma constante de tempo, que é análogo ao comportamento de um circuito elétrico formado por uma resistência associada em paralelo a um capacitor. Essa constante de tempo está presente no gráfico de Bode-fase, com máximo em 3,15 Hz e valor de $\phi = -75^\circ$. Essa constante está associada ao carregamento da dupla camada elétrica na interface solução/substrato e a resistência à transferência de carga. O valor $|Z|$ não ultrapassa $10^4 \Omega \cdot cm^2$.

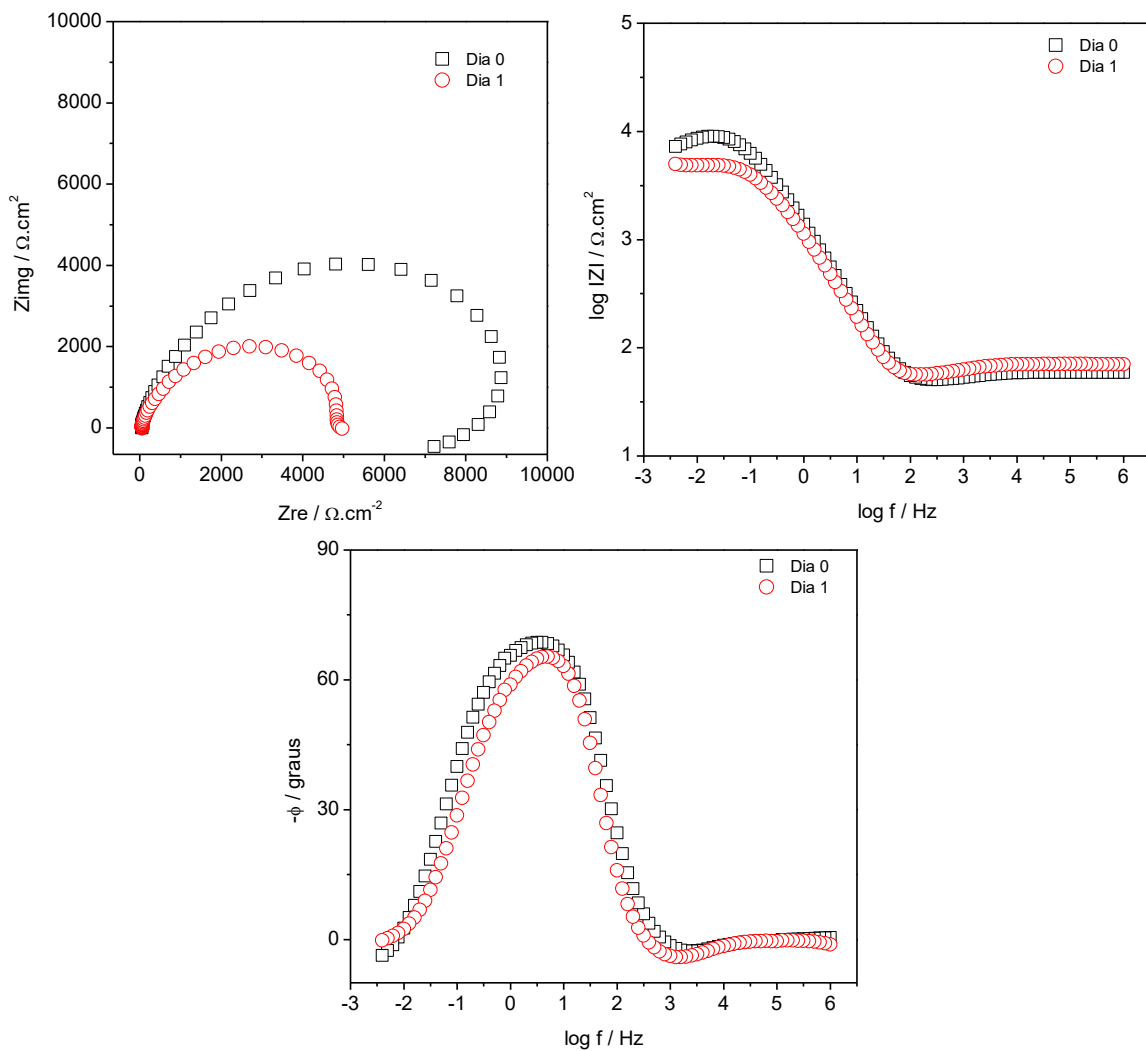


Figura 37- Gráfico de Nyquist e gráficos de Bode do módulo da impedância em função da frequência e do ângulo de fase em função da frequência para o aço carbono 1010.

Os dados de EIS obtidos para a amostra SPU-0.50 são apresentados na **Figura 38**. A medida intitulada Dia 0 foi realizada após 1 h de imersão na solução salina. A medida Dia 7 se refere a 168h de imersão e assim analogamente para as outras medidas. Para o Dia 0, o gráfico de Nysquist apresenta a formação de um semicírculo, e podemos identificar essa constante de tempo na região de alta frequência no Bode-fase com ângulo próximo de -80° , e $|Z|$ com valor máximo de $0,45 M\Omega \cdot cm^2$. Isso demonstra que o sistema apresenta um comportamento capacitivo e esta protegendo o aço contra o ataque da solução.

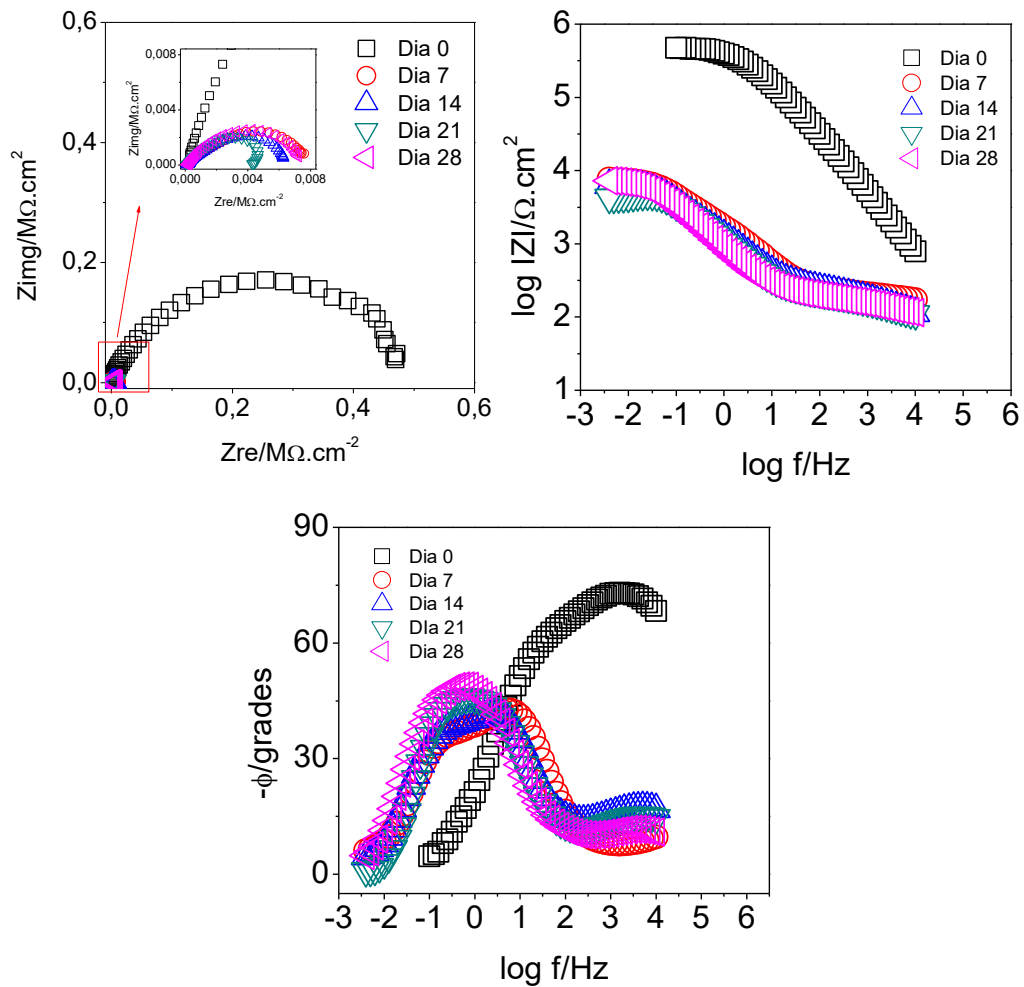


Figura 38- Gráfico de Nyquist e gráficos de Bode do módulo da impedância em função da frequência e do ângulo de fase em função da frequência para SPU-0.50.

A partir do Dia 7 até o Dia 28, o gráfico de Nysquist continuou apresentando um semicírculo para cada medida, porém com intensidade mil vezes menor que para o Dia 0. O valor do $|Z|$ diminuiu para $10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$, a constate de tempo caiu para 3,15 Hz e ângulo foi para -50° . Tanto $|Z|$ como a constante de tempo indicam que o filme não esta mais atuando na proteção do substrato. A comparação dos dados de EIS do aço sem e com revestimento evidencia que os valores são equivalentes e, portanto o filme não atua mais como barreira protetora, e a solução entra em contato direto com o substrato.

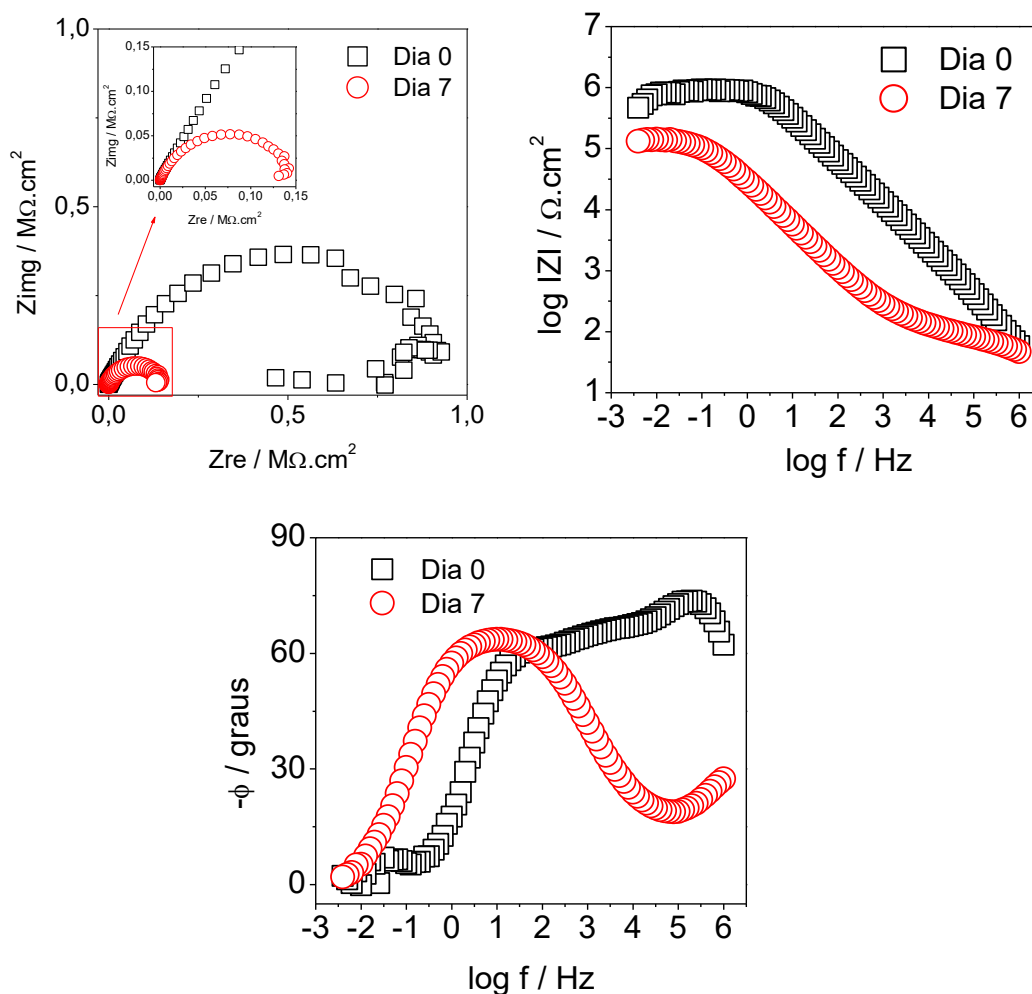


Figura 39- Gráfico de Nyquist e gráficos de Bode do módulo da impedância em função da frequência e do ângulo de fase em função da frequência para SPU-0.75.

A **Figura 39** apresenta os dados de EIS para as amostras SPU-0.75. Assim como para a amostra SPU-0.50, a SPU-0.75 no Dia 0 apresenta um semicírculo, que na região de baixa frequência apresentou instabilidade, com uma constante de tempo na região de alta frequência com ângulo de fase próximo de -80° e $|Z|$ com máximo de $1 M\Omega \cdot cm^2$. A instabilidade presente no sistema se deve ao fato de 1 h de imersão não ter sido suficiente para o sistema estabilizar. Semelhante à amostra anterior a SPU-0.75 apresentou em no Dia 0 um comportamento capacitivo com parâmetros representativos da proteção do aço pelo filme híbrido.

Na medida Dia 7 o $|Z|$ apresenta um valor dez vezes menor que a medida anterior, a constante de tempo se encontram próxima de 3,15 Hz e o ângulo de fase em -65° . Apesar do valor de $|Z|$ só ter diminuído de dez vezes, a constante de

tempo, assim como para SPU-0.50, indica que o filme não está mais atuando na proteção contra corrosão e o substrato se encontra exposto à solução.

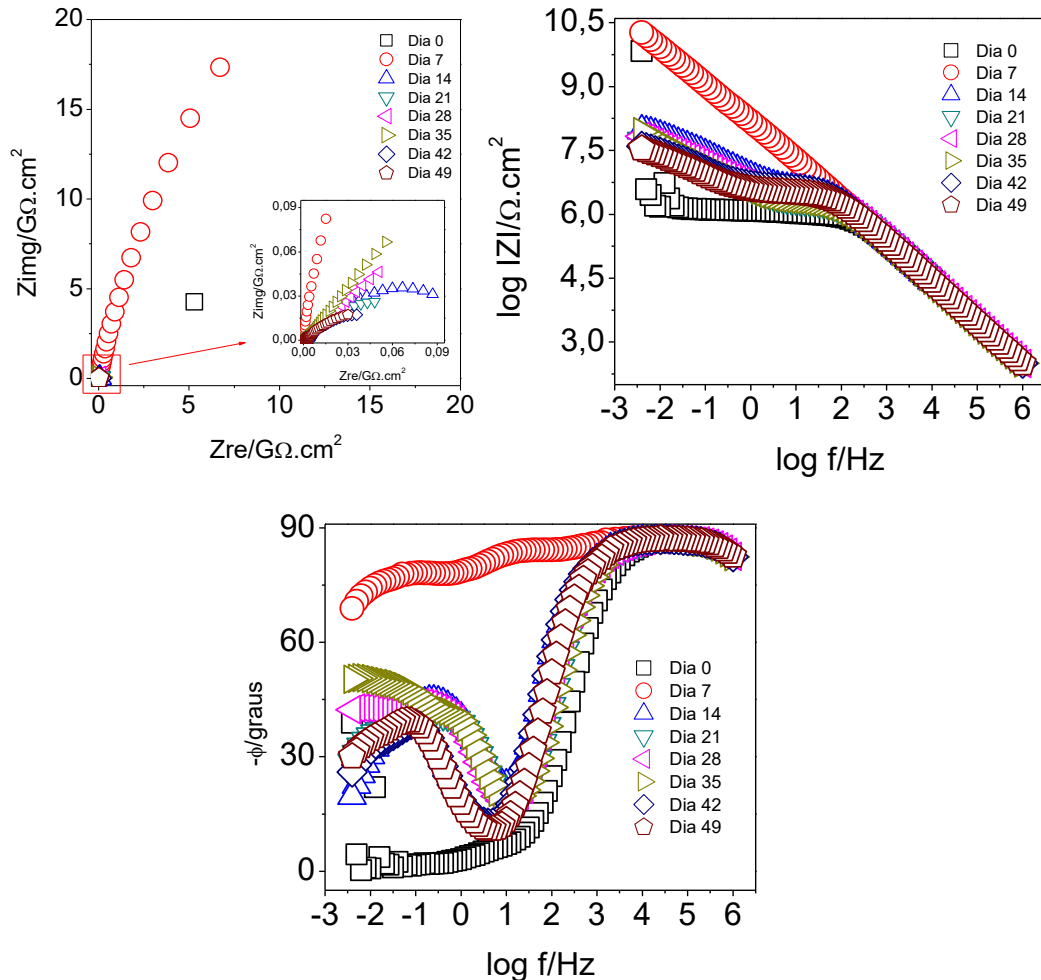


Figura 40- Gráfico de Nyquist e gráficos de Bode do módulo da impedância em função da frequência e do ângulo de fase em função da frequência para SPU-1.00.

Os dados obtidos para a amostra SPU-1.00 estão apresentados na **Figura 40**. O gráfico de Nyquist começa a apresentar a formação de um semicírculo somente a partir da medida de Dia 14. A medida de Dia 0 apresentou um $|Z|$ muito semelhante às amostras anteriores, porém os últimos pontos apresentaram uma instabilidade o que fez o ultimo ponto atingir um valor de aproximadamente $5,6 G\Omega.cm^2$, e apresentou uma constante de tempo na região de altas frequências com ângulo de fase próximo de $\phi = -90^\circ$. Isto demonstra que o recobrimento atuou mais eficientemente como um capacitor que os anteriores na medida de Dia 0.

Na medida de Dia 7 $|Z|$ teve um máximo de $32 \text{ G}\Omega.\text{cm}^2$, apresentou três constantes de tempo em alta frequência com $\phi = -90^\circ$ e em baixa frequência $\phi = -70^\circ$. O $|Z|$ não apresentou nenhuma tendência de formação de patamar o que indica que o comportamento capacitivo do material foi superior ao resistivo, e isso pode ser confirmado pelo ângulo de fase que apresentou comportamento característico para um sistema capacitivo. Entre a medida Dia 0 e 7 houve um aumento na impedância do material, o que não é comum, mas pode ser devido à formação de cloreto ferroso nos poros do filme, e o conjunto FeCl_2 + filme provocou o aumento da eficiência da barreira de proteção do metal.

A partir da medida de Dia 14 o $|Z|$ assumiu valores entre 31 e $100 \text{ M}\Omega.\text{cm}^2$, com tendência de formação de patamar, e apresenta no mínimo duas constantes de tempo muito bem definidas, uma em alta frequência ($\phi = -90^\circ$) e outra em baixa frequência ($\Delta\phi = -45$ a -50°). Esse comportamento mostra que a amostra SPU-1.00 continua atuando como uma barreira contra a corrosão do aço.

A **Figura 41** apresenta os dados de EIS para a amostra SPU-1.25. Para a medida de Dia 0, o gráfico de Nyquist apresentou um semicírculo com uma continuação de zero grau em relação ao eixo X, indicando que está ocorrendo um processo de difusão na interface do filme com o substrato metálico. O $|Z|$ apresentou valor máximo de $1 \text{ G}\Omega.\text{cm}^2$, e uma pequena tendência de formação de patamar. No gráfico de Bode fase, pode-se notar duas constantes de tempo bem distintas uma em alta frequência e outra entre 1 e 10 Hz e ambas com máximos de $\phi = -90^\circ$. Tanto o valor de $|Z|$ quando as constantes de tempo mostram que para a medida inicial o material SPU-1.25 apresenta ótimas características como barreira anticorrosiva.

A partir da medida do Dia 7 a amostra apresentou $|Z|$ com valores entre 10 a $100 \text{ M}\Omega.\text{cm}^2$ e duas constantes de tempo, a alta frequência com ϕ próximo de -90° , e em baixa frequência, que se deslocou da região de 1 a 10 Hz para $0,1 \text{ Hz}$ e ϕ inferiores a -60° . O deslocamento da segunda constante de tempo está associado com processo de dissociação que acontece nesse sistema, e faz com a constante se desloque em relação à frequência. Os valores do $|Z|$ acima de $10 \text{ M}\Omega.\text{cm}^2$ e a constante de tempo associada ao filme com ângulo de fase próximo dos -90° , indicam que o filme do híbrido SPU-1.25 se mostra muito apropriado como barreira anticorrosiva.

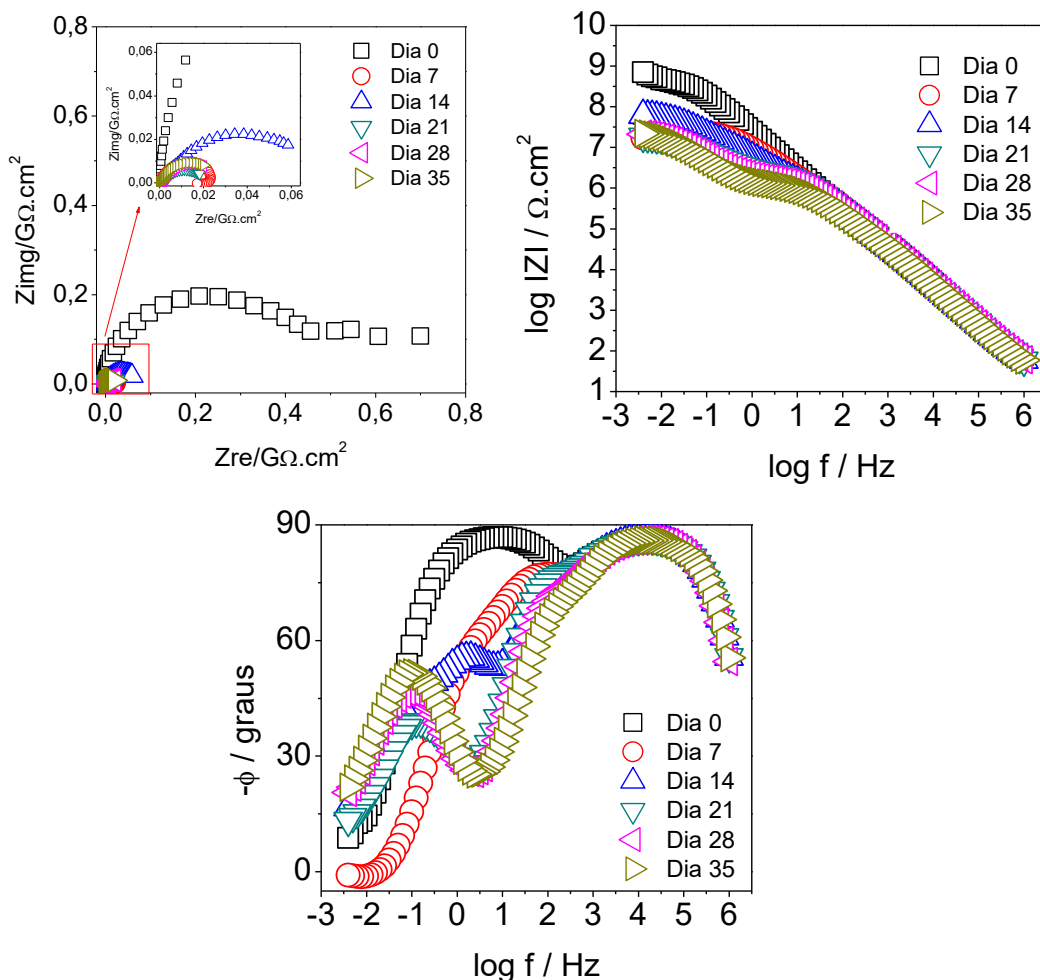


Figura 41- Gráfico de Nyquist e gráficos de Bode do módulo da impedância em função da frequência e do ângulo de fase em função da frequência para SPU-1.25.

As medidas de EIS para a amostra SPU-1.50 estão apresentadas na **Figura 42**. O gráfico de Nyquist para o Dia 0 apresentou instabilidade, não podendo atribuir com exatidão o comportamento do sistema. Com as medidas de Dia 1 e 2, vamos que ocorre a formação do semicírculo com indicativo de ocorrência de processo de difusão. O $|Z|$ para as três medidas realizadas variaram de $100 k\Omega.cm^2$ a $10 M\Omega.cm^2$, sendo o maior valor para a medida de Dia 0. Com o gráfico de Bode-fase a medida Dia 0 apresentou duas constantes de tempo na região de alta frequência, mas com valores abaixo de -75° , enquanto as medidas de Dia 1 e 2

apresentaram a formação de uma constante de tempo que se aproxima da região de 3,15 Hz.

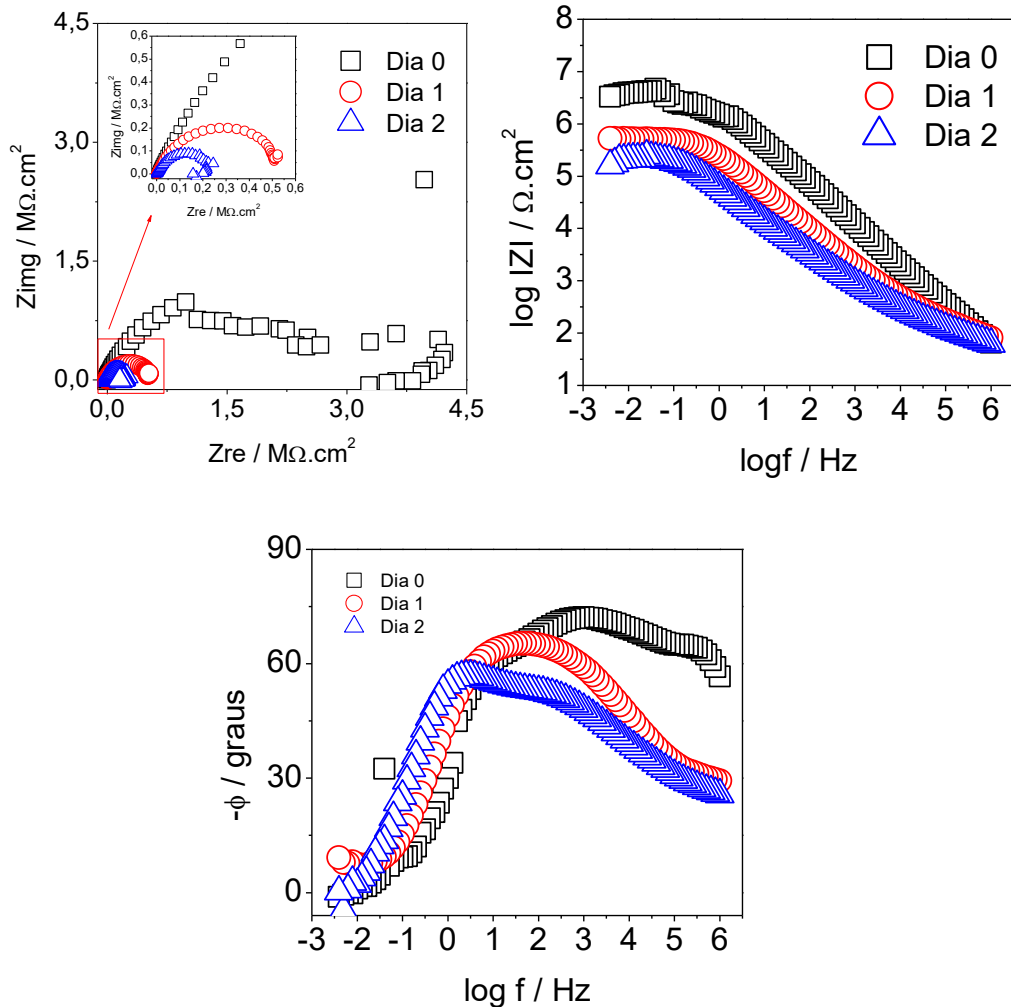


Figura 42- Gráfico de Nyquist e gráficos de Bode do módulo da impedância em função da frequência e do ângulo de fase em função da frequência para SPU-1.50.

Com a constante de tempo na mesma região que do aço sem recobrimento para as amostras SPU-0.50 e 0.75, e os valores obtidos para o $|Z|$, temos que a amostra SPU-1.50 não teve desempenho inicial apropriado para uma barreira anticorrosiva, e formação da constante de tempo próximo de 3,15 Hz indica que a aço já está em contato direto com a solução salina.

As amostras SPU-0.50, SPU-0.75 e SPU-1.50, tiveram $|Z|$ inicial muito próximo de $10^6 \Omega.cm^2$, indicando que esses híbridos não apresentam uma boa propriedade

como revestimento anticorrosivo. Visualmente foi possível observar a formação de pits nas regiões em contato com a solução. A amostra SPU-1.50 apresentou mais pits em menor período de tempo do que SPU-0.50 e 0.75, o que justifica a interrupção das medidas em menor intervalo de tempo para essa amostra. Esta degradação está associada com a penetração, devido às imperfeições do filme, de diferentes íons e água para o interior do filme e subsequentemente reação eletroquímica (corrosão) na interface filme/metal⁶⁶.

As amostras SPU-1.00 e SPU-1.25 apresentam valores iniciais de $|Z|$ em torno de $10^6 \Omega.cm^2$ e $10^9 \Omega.cm^2$ respectivamente. A SPU-1.25 começa com valores de alta impedância que diminuem com o tempo e apresentando constante de tempo em alta frequência com ϕ muito próximo de -90° . Essas características indicam que o filme comportou-se como um capacitor quase ideal. Porém a amostra SPU-1.00 apresentou um comportamento atípico, o seu $|Z|$ inicial foi próximo de $10^6 \Omega.cm^2$, mas possui também uma constante de tempo em alta frequência próximo dos -90° , e foi observado que depois de 7 dias de imersão o módulo de impedância aumentou acima de $10 G\Omega.cm^2$ e depois caiu para $100 M\Omega.cm^2$, um excelente valor para $|Z|$. Durante esse processo de aumento e diminuição da impedância continuou a se observar uma constante de tempo na região de alta frequência com ângulo de fase próximo dos -90° .

Por essa razão foi investigado mais a fundo esse comportamento do SPU-1.00, fazendo medidas diárias de EIS até o 11º dia após imersão e posteriormente medidas semanais (**Figura 43**). Com esse estudo diário do SPU-1.00 foi possível observar, pelo gráfico de Nyquist que há a presença de um processo de difusão. O $|Z|$ teve valor máximo de $4 G\Omega.cm^2$ e valor mínimo de $32 M\Omega.cm^2$. Apresentou mais de uma constante de tempo durante todo o período de medição, sendo que as constantes em média e baixa frequência sofreram deslocamento com o tempo, enquanto à em alta frequência permaneceram com ϕ próximo de -90° .

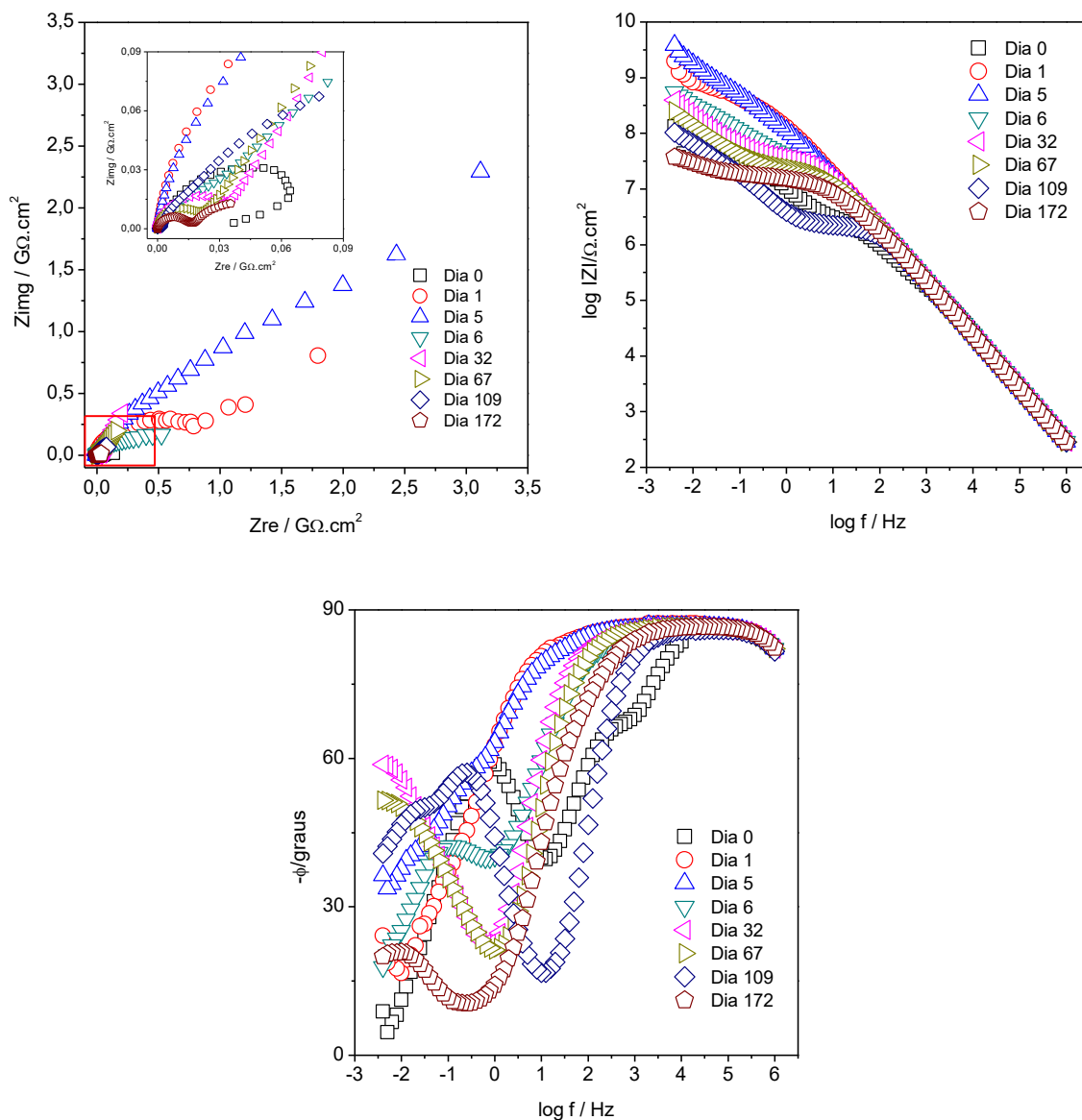


Figura 43- Gráfico de Nyquist e gráficos de Bode do módulo da impedância em função da frequência e do ângulo de fase em função da frequência para amostra SPU-1.00.

O aumento da impedância esteve mais uma vez presente ocorrendo até a medida de Dia 5, e somente na medida de Dia 109 e o valor de $|Z|$ chegou a $100 M\Omega.cm^2$. Da medida Dia 0 a medida Dia 172 o material apresenta uma constante de tempo em alta frequência com ângulo de fase próximo de -90° , indicando que o filme continua atuando como um capacitor quase ideal durante todo esse período. Porém sabe-se que ocorreu um processo de difusão na interface filme/metal e esse processo aparentemente favoreceu a atuação do material como

filme anticorrosivo. Um possível motivo do aumento da impedância e a manutenção de ϕ próximo de -90° , é o crescimento de cloreto ferroso nos poros do filme, e o fato de cloreto formado não se desprender, causando então uma atuação mútua entre o filme e o óxido o que causa o aumento da impedância e posteriormente a sua queda e estabilização.

As medidas de Dia 5, Dia 67 e Dia 172 de EIS do híbrido SPU-1.00 foram ajustadas com o circuito elétrico equivalente, apresentados na **Figura 44, 45 e 46**, respectivamente. Para a medida Dia 5 o circuito é constituído de três constantes de tempo, R_c/C_c (filme) em alta frequência, R_{ct}/C_{dl} e R_{diff}/C_{diff} em baixa frequência. R_{ct} representa a resistência à transferência de carga (charge transfer – ct) e C_{dl} representa a capacitância da dupla camada elétrica (double layer – dl) da interface filme/aço carbono^{64,65}. A terceira constante constituída do R_{diff}/C_{diff} é correlacionada a ao processo de difusão causado pela presença de produtos de corrosão na superfície do sítio eletroquímico ativo⁶⁷. Isso é coerente com a proposição feita da formação de cloreto ferroso, o que causa a variação da impedância observada.

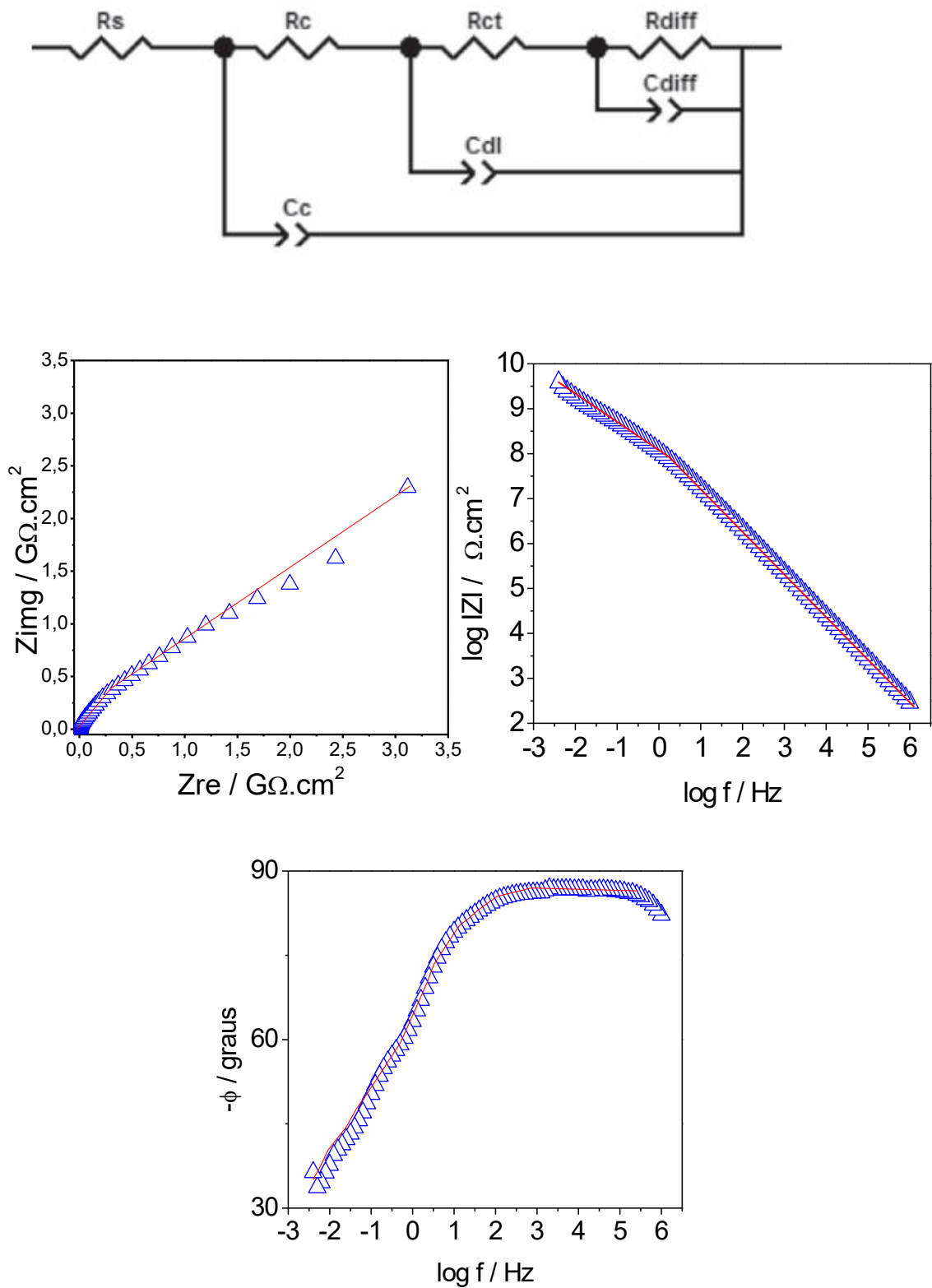


Figura 44- Circuito equivalente e curva ajustada (linha continua) para a amostra SPU-1.00 Dia 5.

Os parâmetros obtidos pelo ajuste das medidas realizadas após um dia de imersão em solução salina estão apresentados na **Tabela 8**. O valor de n para a dupla camada foi mantido fixo devido à incompatibilidade criada pelo programa no ajuste do circuito.

Tabela 8- Parâmetros obtidos do circuito equivalente para SPU-1.00 após 5 dias de imersão.

SPU-1.00	Valores	Erro (%)
χ^2	$5,8x10^{-4}$	
$R_c (\Omega \cdot cm^2)$	$6,9457x10^7$	8,14
$C_c (F \cdot cm^{-2} \cdot s^{-n})$	$9,693x10^{-10}$	0,58
n_c	0,96297	0,06
$R_{ct} (\Omega \cdot cm^2)$	$7,146x10^9$	12,53
$C_{dl} (F \cdot cm^{-2} \cdot s^{-n})$	$1,39x10^{-9}$	0,99
n_{dl}	0,5452	1,59
$R_{diff} (\Omega \cdot cm^2)$	$1,309x10^{-10}$	12,12
$C_{diff} (F \cdot cm^{-2} \cdot s^{-n})$	$2,33x10^{-9}$	12,89
n_{diff}	0,98	-

Para a medida Dia 67 o foi possível ajustar os dados experimentais com um circuito equivalente constituído de duas constantes de tempo R_c/C_c e R_{ct}/C_{dl} , no qual o processo de difusão esta a associado a constante R_{ct}/C_{dl} . No caso da medida de Dia 172 além das constantes de tempo R_c/C_c e R_{ct}/C_{dl} , houve a inclusão da impedância de Warburg (W_s) que se referente ao processo de difusão. Os valores dos parâmetros ajustados estão agrupados nas **Tabelas 9 e 10**.

Tabela 9- Parâmetros obtidos do circuito equivalente para SPU-1.00 após 67 dias de imersão.

SPU-1.00	Valores	Erro (%)
χ^2	$3,8x10^{-4}$	
$R_c (\Omega \cdot cm^2)$	$2,0887x10^7$	0,38
$C_c (F \cdot cm^{-2} \cdot s^{-n})$	$1,055x10^{-9}$	0,38
n_c	0,95778	0,04
$R_{ct} (\Omega \cdot cm^2)$	$6,057x10^9$	23,84
$C_{dl} (F \cdot cm^{-2} \cdot s^{-n})$	$4,359x10^{-8}$	0,44
n_{dl}	0,36995	0,38

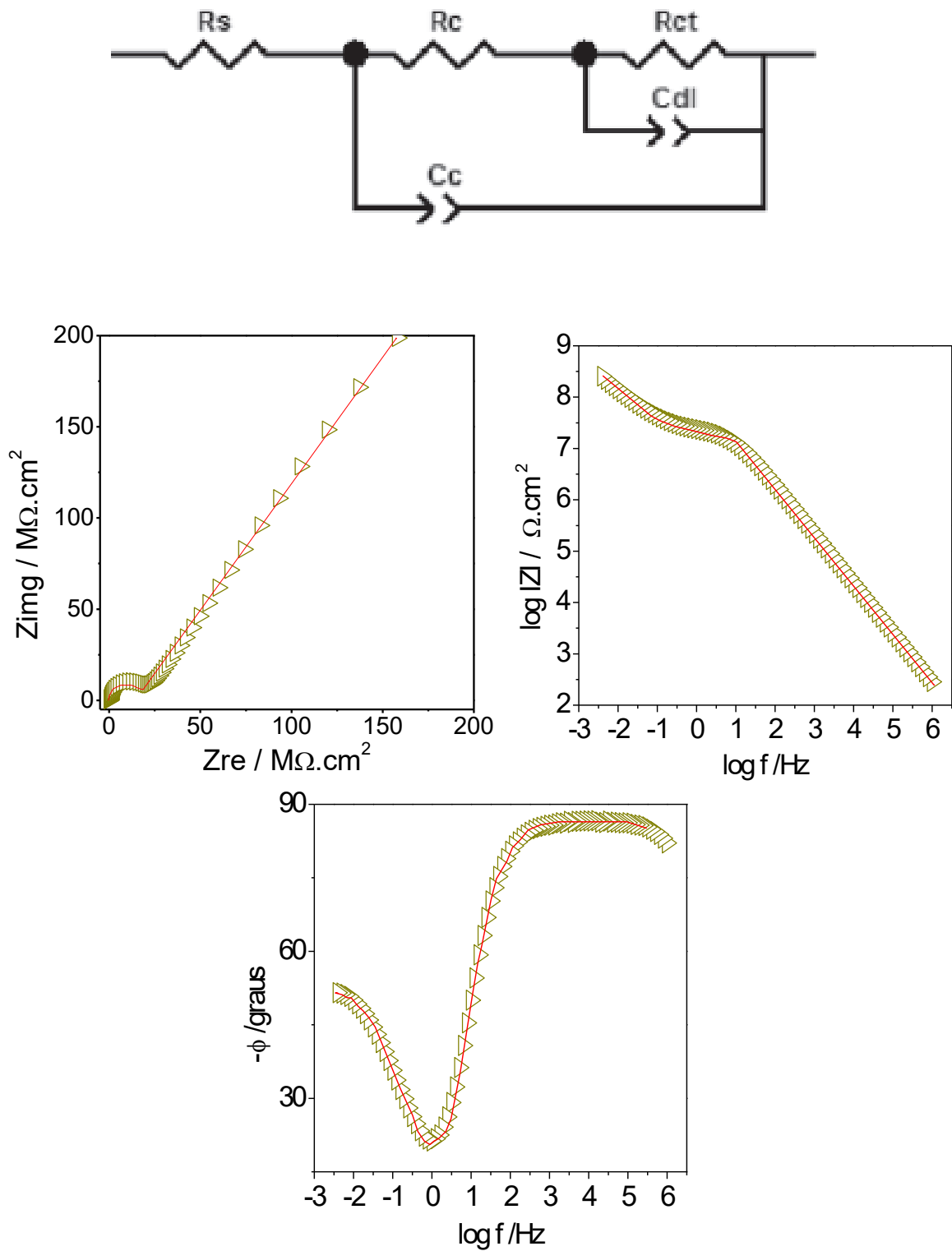


Figura 45- Circuito equivalente e curva ajustada (linha continua) para a amostra SPU-1.00 Dia 67.

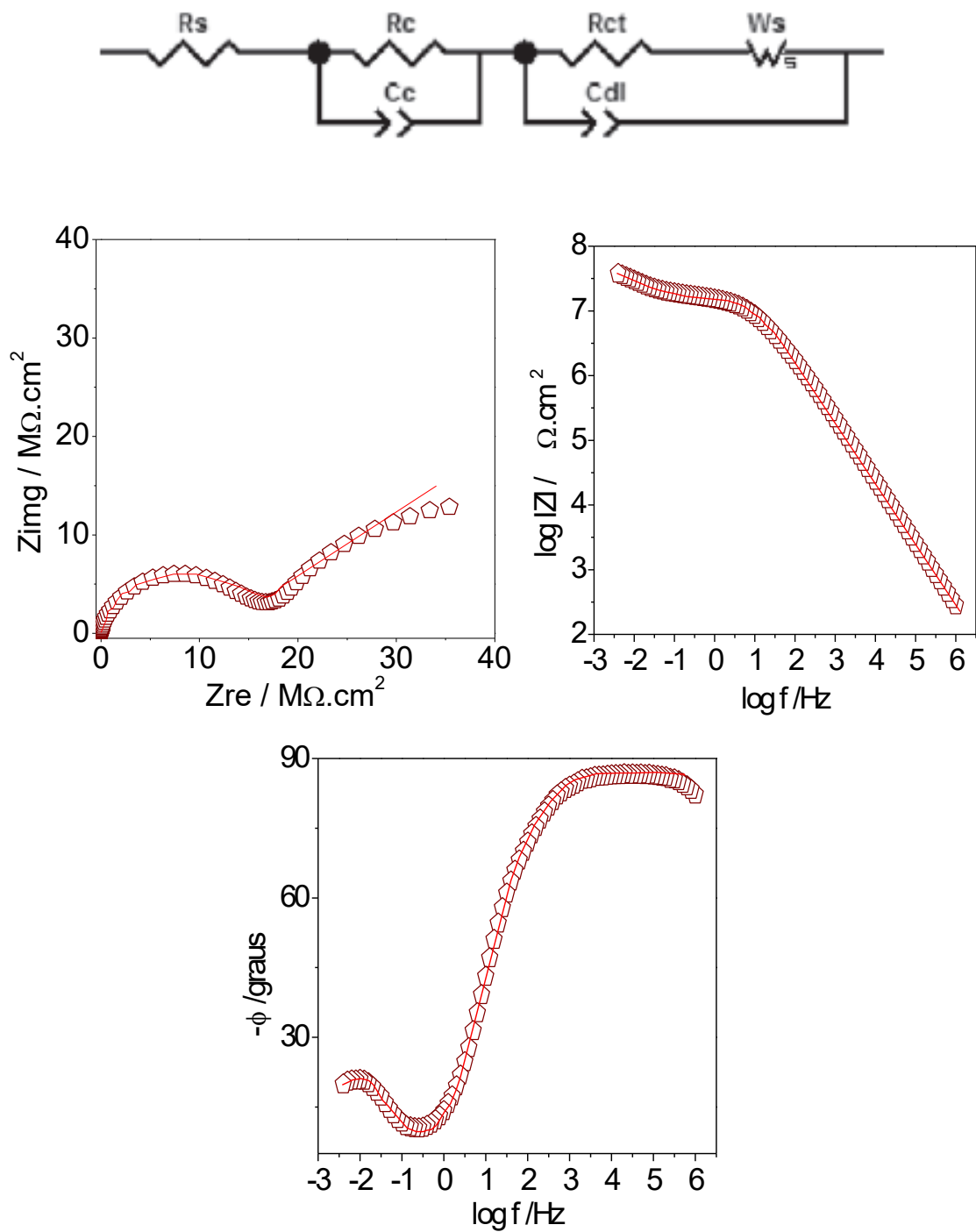


Figura 46- Circuito equivalente e curva ajustada (linha continua) para amostra SPU-1.00 Dia 172.

Tabela 10- Parâmetros obtidos do circuito equivalente para SPU-1.00 após 172 dias de imersão.

SPU-1.00	Valores	Erro (%)
X^2	$9,6x10^{-4}$	
$R_c (\Omega \cdot cm^2)$	$1,2181x10^6$	17,47
$C_c (F \cdot cm^{-2} \cdot s^{-n})$	$2,488x10^{-9}$	4,25
n_c	0,96934	1,92
$R_{ct} (\Omega \cdot cm^2)$	$1,2222x10^7$	2,46
$C_{dl} (F \cdot cm^{-2} \cdot s^{-n})$	$1,843x10^{-9}$	2,00
n_{dl}	0,95151	1,08
$Ws-R (\Omega \cdot cm^2)$	$4,0108x10^7$	3,42
$Ws-C (F \cdot cm^{-2} \cdot s^{-n})$	134,9	9,13
$Ws-n$	0,40768	1,43

Com os ajustes de circuitos vemos que os circuitos elétricos que representam o sistema (solução/filme/metálico) variam com o tempo, indicando que o comportamento do sistema não é constante. Apesar do processo de difusão indicar que a solução ataca o metal, o filme em conjunto com os produtos de corrosão atua no sentido de retardar a propagação da corrosão e manter o aço protegido até o último dia em que foi feito o monitoramento, ou seja, 172 dias. Isto pode ser considerado um excelente resultado.

CAPÍTULO 4

CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

4.1 CONCLUSÕES

Com base nos dados de FTIR e RMN, DRX e SAXS foi possível concluir que a rota de síntese desenvolvida permitiu preparar com sucesso o material HOI com estrutura reticulada a partir do glicerol. A variação de quantidade equivalentes de APTES e TEOS não afetou de maneira significativa as características estruturais analisadas a partir destas técnicas

A análise da microestrutura e da molhabilidade revelaram que as irregularidades e a rugosidade do recobimento são menores para o filme fino do híbrido SPU-1.00, preparado com razão molar APTES/4,4'-MDI= 1.0.

As análises de EIS demonstraram que as propriedades de barreira dos filmes finos depositados na superfície do aço sofrem grande influência da quantidade de APTES e TEOS utilizado para sintetizar o material híbrido orgânico-inorgânico. Os revestimentos SPU-1.00 e SPU-1.25 preparados com razão molar APTES/4,4'-MDI= 1,0 e 1,25 apresentaram resultados muito satisfatórios, com valores de impedância entre $4 G\Omega.cm^2$ e $100 M\Omega.cm^2$ e tempo de vida superior a 172 dias em solução aquosa de NaCl 3,5%.

O bom desempenho como barreira de proteção contra corrosão dos filmes finos híbridos a base de poliuretano sintetizados a partir do glicerol potencializa a valorização da biomassa na produção de biocombustíveis e derivados de maior valor agregado.

4.2 PERSPECTIVAS

- Entender melhor o processo oscilatório da impedância verificado no material SPU-1.00.
- Estudar os efeitos de outros fatores de síntese como a temperatura, razão APTES/TEOS, glicerol/MDI.
- Avaliar a cinética de formação do poliuretano, para aperfeiçoar a síntese do material.
- Estudar os parâmetros de deposição do filme como velocidade de emersão e viscosidade da solução.

REFERÊNCIAS

- 1 KOCH, G. H. et al. Corrosion costs and preventive strategies in the United States. **Nace International Impact**. Disponível em: <<http://www.nace.org/uploadedFiles/Publications/ccsupp>>. Acesso em: 20 dez. 2016.
- 2 GENTIL, V. **Corrosão**. 3. ed. Rio de Janeiro: José Olympio, 1989. 453 p.
- 3 BRASUNAS, A. de S. (Ed.). **Corrosion basics**: an introduction. Houston: National of Association of Corrosion Engineers, 1984. 353 p.
- 4 MERÇON, F.; GUIMARÃES, P. I. C.; MAINIER, F. B. Corrosão: um exemplo usual de fenômeno químico. **Química Nova na Escola**, n. 19, p. 11-14, maio 2004.
- 5 HARB, S. V. et al. A comparative study on graphene oxide and carbon nanotube reinforcement of PMMA-siloxane-silica anticorrosive coatings. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 8, n. 25, p. 16339-16350, 2016.
- 6 HARB, S. V. et al. Siloxane-PMMA hybrid anti-corrosion coatings reinforced by lignin. **Surface and Coatings Technology**, v. 275, p. 9-16, 2015.
- 7 HAMMER, P. et al. Highly corrosion resistant siloxane-polymethyl methacrylate hybrid coatings. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 63, n. 2, p. 266-274, 2012.
- 8 SARMENTO, V. H. V. et al. Corrosion protection of stainless steel by polysiloxane hybrid coatings prepared using the sol-gel process. **Surface and Coatings Technology**, v. 204, n. 16/17, p. 2689-2701, 2010.
- 9 JOSÉ, N. M.; PRADO, L. A. S. de A. Materiais híbridos orgânico-inorgânicos: preparação e algumas aplicações. **Química Nova**, v. 28, n. 2, p. 281-288, 2005.
- 10 SARMENTO, V. H. V. **Estrutura e propriedades de materiais híbridos siloxano-PMMA preparados pelo processo sol-gel**. 2005. 268 f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2005.
- 11 MOLINA, E. F. et al. Tri-ureasil gel as a multifunctional organic-inorganic hybrid matrix. **Polymer Chemistry**, v. 4, n. 5, p. 1575-1582, 2013.
- 12 SANCHEZ, C. et al. "Chimie douce": a land of opportunities for the designed construction of functional inorganic and hybrid organic-inorganic nanomaterials. **Comptes Rendus Chimie**, v. 13, n. 1/2, p. 3-39, 2010.
- 13 SANCHEZ, C. et al. Design of functional nano-structured materials through the use of controlled hybrid organic-inorganic interfaces. **Comptes Rendus Chimie**, v. 6, n. 8/10, p. 1131-1151, 2003.

- 14 MAMMERI, F. et al. Mechanical properties of SiO₂-PMMA based hybrid organic-inorganic thin films. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 26, n. 1, p. 413-417, 2003.
- 15 SANTILLI, C. V. et al. Controlled drug release from ureasil-polyether hybrid materials. **Chemistry of Materials**, v. 21, n. 3, p. 463-467, 2009.
- 16 JUDEINSTEIN, P.; SANCHEZ, C. Hybrid organic-inorganic materials: a land of multidisciplinary. **Journal of Materials Chemistry**, v. 6, n. 4, p. 511-525, 1996.
- 17 BRINKER, C. J.; SCHERER, G. W. **Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing**. San Diego: Academic Press: Boston, 1990. 908 p.
- 18 DIMITRIEV, Y.; IVANOVA, Y.; IORDANOVA, R. History of sol-gel science and technology. **Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy**, v. 43, n. 2, p. 181-192, 2008.
- 19 AIROLDI, C.; FARIAS, R. F. de. Alcóxidos como precursores na síntese de novos materiais através do processo sol-gel. **Química Nova**, v. 27, p. 84-88, 2004.
- 20 MAMMERI, F. et al. Elaboration and mechanical characterization of nanocomposites thin films: part I: determination of the mechanical properties of thin films prepared by in situ polymerisation of tetraethoxysilane in poly(methylmethacrylate). **Journal of the European Ceramic Society**, v. 26, n. 3, p. 259-266, 2006.
- 21 MAMMERI, F. et al. Elaboration and mechanical characterization of nanocomposites thin films: part II: correlation between structure and mechanical properties of SiO₂-PMMA hybrid materials. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 26, n. 3, p. 267-272, 2006.
- 22 ZHOU, H. et al. Effect of 3-aminopropyltriethoxysilane on polycarbonate based waterborne polyurethane transparent coatings. **Progress in Organic Coatings**, v. 77, n. 6, p. 1073-1078, 2014.
- 23 VENDOLOTTI, L. et al. Polyurethane-silica hybrid foam by sol-gel approach: chemical and functional properties. **Polymer**, v. 56, p. 20-28, 2015.
- 24 MEERA, K. M. S. et al. Physicochemical studies on polyurethane/siloxane cross-linked films for hydrophobic surfaces by the sol-gel process. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 117, n. 9, p. 2682-2694, 2013.
- 25 GAIKWAD, M. S. et al. Eco-friendly polyurethane coatings from cottonseed and karanja oil. **Progress in Organic Coatings**, v. 86, p. 164-172, 2015.
- 26 FU, C. et al. Preparation and properties of waterborne bio-based polyurethane/siloxane cross-linked films by an in situ sol-gel process. **Progress in Organic Coatings**, v. 84, p. 18-27, 2015.

- 27 FU, C. et al. Properties of alkoxy silane castor oil synthesized via thiol-ene and its polyurethane/siloxane hybrid coating films. **Progress in Organic Coatings**, v. 77, n. 8, p. 1241-1248, 2014.
- 28 JUNGERMANN, E.; SONNTAG, N. O. V. **Glycerine**: a key cosmetic ingredient. New York: Marcel Dekker, 1991. 460 p.
- 29 ANDRESEN, H. et al. Severe glycerol intoxication after menière's disease diagnostic – case report and overview of kinetic data. **Clinical Toxicology**, v. 47, n. 4, p. 312-316, 2009.
- 30 BERGMANN, J. C. et al. Biodiesel production in Brazil and alternative biomass feedstocks. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 21, p. 411-420, 2013.
- 31 BASU, P. **Biomass gasification, pyrolysis and torrefaction**: practical design and theory. 2nd ed. Amsterdam: Academic Press, 2013. 530 p.
- 32 AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO. **Anuário estatístico brasileiro do petróleo, gás natural e biocombustíveis**: 2016. Rio de Janeiro. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/wwwanp/images/publicacoes/Anuario_Estatistico_ANP_2016.pdf>. Acesso em: 28 nov. 2016.
- 33 BEATRIZ, A.; ARAÚJO, Y. J. K.; LIMA, D. P. de. Glicerol: um breve histórico e aplicação em sínteses estereosseletivas. **Química Nova**, v. 34, p. 306-319, 2011.
- 34 IG FARBENINDUSTRIE AG (Deutschland). **Verfahren zur herstellung von polyurethanen bzm. polyharnstoffen**. DE 728981, 13 nov.1937, 07 dez. 1942.
- 35 AMERICAN CHEMISTRY COUNCIL. **Introduction to polyurethanes**: history. Disponível em: <<https://polyurethane.americanchemistry.com/History>>. Acesso em: 14 dez. 2016.
- 36 MEQUANINT, K.; PATEL, A.; BEZUIDENHOUT, D. Synthesis, swelling behavior, and biocompatibility of novel physically cross-linked polyurethane-block-poly(glycerol methacrylate) hydrogels. **Biomacromolecules**, v. 7, n. 3, p. 883-891, 2006.
- 37 BLANK, W. J.; TRAMONTANO, V. J. Properties of crosslinked polyurethane dispersions. **Progress in Organic Coatings**, v. 27, n. 1, p. 1-15, 1996.
- 38 CHATTOPADHYAY, D. K.; RAJU, K. V. S. N. Structural engineering of polyurethane coatings for high performance applications. **Progress in Polymer Science**, v. 32, n. 3, p. 352-418, 2007.
- 39 JUNE, S. M.; BISSEL, P.; LONG, T. E. Segmented block copolyesters using click chemistry. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, v. 50, n. 18, p. 3797-3805, 2012.
- 40 DEGRANDI-CONTRAIRES, E. et al. High-shear-strength waterborne polyurethane/acrylic soft adhesives. **Macromolecular Materials and Engineering**, v. 298, n. 6, p. 612-623, 2013.

- 41 SARDON, H. et al. Synthesis of room temperature self-curable waterborne hybrid polyurethanes functionalized with (3-aminopropyl)triethoxysilane (APTES). **Polymer**, v. 51, n. 22, p. 5051-5057, 2010.
- 42 HECK, C. A. et al. Hybrid silica generated In situ in polyurethane-based composites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 131, n. 23, 2014. doi:10.1002/app.41157.
- 43 FINK, J. K. Poly(urethane)s. In: _____. **Reactive polymers fundamentals and applications**. 2nd ed. Oxford: William Andrew, 2013. Chap. 2, p. 49-93.
- 44 RANDALL, D.; LEE, S. (Ed.). **The polyurethanes book**. New York: Wiley, 2003. 494 p.
- 45 BERTANI, P.; RAYA, J.; BECHINGER, B. ¹⁵N chemical shift referencing in solid state NMR. **Solid State Nuclear Magnetic Resonance**, v. 61/62, p. 15-18, 2014.
- 46 TAYLOR, J. R. **An introduction to error analysis: the study of uncertainties in physical measurements**. Mill Valley: University Science Books, 1982. 270 p.
- 47 RAHAMAN, M. N. **Ceramic processing and sintering**. 2nd ed. Boca Raton: CRC Press, 2003. 875 p.
- 48 THIELE, L.; BECKER, R. Catalytic mechanisms of polyurethane formation. **Advances in Urethane: Science & Technology**, v. 12, p. 59-85, 1993.
- 49 HOUGHTON, R. P.; MULVANEY, A. W. Mechanism of tin(IV)-catalysed urethane formation. **Journal of Organometallic Chemistry**, v. 518, n. 1, p. 21-27, 1996.
- 50 COLEMAN, M. M. et al. Hydrogen bonding in polymers. 4. Infrared temperature studies of a simple polyurethane. **Macromolecules**, v. 19, n. 8, p. 2149-2157, 1986.
- 51 MISHRA, A. K. et al. FT-IR and XPS studies of polyurethane-urea-imide coatings. **Progress in Organic Coatings**, v. 55, n. 3, p. 231-243, 2006.
- 52 SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Spectrometric identification of organic compounds**. 7th ed. Hoboken: John Wiley & Sons, 2005. 502 p.
- 53 CARVALHO, H. W. P. et al. Structure and thermal behavior of PMMA-polysilsesquioxane organic-inorganic hybrids. **Polymer Degradation and Stability**, v. 104, p. 112-119, 2014.
- 54 Han, Y. H. et al. Sol-gel-derived organic-inorganic hybrid materials. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 353, n. 3, p. 313-320, 2007.
- 55 SASSI, Z.; BUREAU, J. C.; BAKKALI, A. Spectroscopic study of TMOS-TMSM-MMA gels: previously identification of the networks inside the hybrid material. **Vibrational Spectroscopy**, v. 28, n. 2, p. 299-318, 2002.

- 56 PISKLAK, D. M.; ZIELINSKA-PISKLAL, M.; SZELESZCZUK, Ł. Application of ^{13}C NMR cross-polarization inversion recovery experiments for the analysis of solid dosage forms. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 513, n. 1/2, p. 538-542, 2016.
- 57 TROVATI, G. et al. Characterization of polyurethane resins by FTIR, TGA, and XRD. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 115, n. 1, p. 263-268, 2010.
- 58 GUINIER, A.; FOURNET, G. **Small-angle scattering of X-rays**. New York: Willey, 1955. 268 p.
- 59 PASSOS, A. R. et al. High surface area hierarchical porous Al_2O_3 prepared by the integration of sol-gel transition and phase separation. **RSC Advances**, v. 6, n. 62, p. 57217-57226, 2016.
- 60 WANG, L. F. et al. Synthesis and characterization of organosiloxane modified segmented polyether polyurethanes. **Polymer**, v. 41, n. 13, p. 5083-5093, 2000.
- 61 BYCZNSKI, Ł.; DUTKIEWICZ, M.; MACIEJEWSKI, H. Thermal degradation studies of poly(urethane–siloxane) thermosets based on co-poly(dimethyl)(methyl, hydroxypolyoxyethylenepropyl) siloxane. **Thermochemica Acta**, v. 589, p. 252-261, 2014.
- 62 ORAZEM, M. R.; TRIBOLLET, B. **Electrochemical impedance spectroscopy**. Hoboken: John Wiley & Sons, 2008. 523 p.
- 63 SAKAI, R. T. et al. Electrochemical study of TEOS, TEOS/MPTS, MPTS/MMA and TEOS/MPTS/MMA films on tin coated steel in 3.5% NaCl solution. **Progress in Organic Coatings**, v. 74, n. 2, p. 288-301, 2012.
- 64 ASADI, N. et al. Study of corrosion protection of mild steel by eco-friendly silane sol–gel coating. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 70, n. 3, p. 329-338, 2014.
- 65 BRUSCIOTTI, F. et al. Hybrid epoxy–silane coatings for improved corrosion protection of Mg alloy. **Corrosion Science**, v. 67, p. 82-90, 2013.
- 66 McINTYRE, J. M.; PHAM, H. Q. Electrochemical impedance spectroscopy; a tool for organic coatings optimizations. **Progress in Organic Coatings**, v. 27, n. 1, p. 201-207, 1996.
- 67 YUAN, X. et al. EIS study of effective capacitance and water uptake behaviors of silicone-epoxy hybrid coatings on mild steel. **Progress in Organic Coatings**, v. 86, p. 41-48, 2015.