

RESSALVA

Atendendo solicitação do(a) autor(a), o texto completo deste trabalho será disponibilizado somente a partir de 24/02/2019.

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.

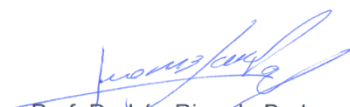
BANCA EXAMINADORA



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)TRIETOXISILANO (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.

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.