

RESSALVA

Atendendo solicitação do(a) autor(a), o texto completo desta tese será disponibilizado somente a partir de 19/10/2023.

Álvaro Guimarães Braz

**Revestimentos híbridos sílica-poliuretano para a proteção
contra a corrosão: efeitos dos parâmetros de
processamento e de composição na estrutura e
propriedades**

Tese apresentada ao Instituto de
Química, Universidade Estadual
Paulista, como parte dos requisitos
para obtenção do título de Doutor
em Química

Orientador: Prof. Dr. Celso Valentim Santilli

**Araraquara
2021**

FICHA CATALOGRÁFICA

B794r Braz, Álvaro Guimarães
Revestimentos híbridos sílica-poliuretano para a proteção
contra a corrosão: efeitos dos parâmetros de processamento e de
composição na estrutura e propriedades / Álvaro Guimarães
Braz. – Araraquara-SP : [s.n.], 2021
150 f. : il.

Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista, Instituto
de Química
Orientador: Celso Valentim Santilli

1. Processo sol-gel. 2. Nanocompósitos (Materiais).
3. Poliuretano. 4. Glicerina. 5. Revestimentos protetores. I. Título.

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA TESE: Revestimentos transparentes baseados em híbridos siloxanopoliuretano.

AUTOR: ÁLVARO GUIMARÃES BRAZ

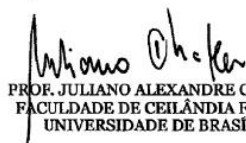
ORIENTADOR: CELSO VALENTIM SANTILLI

Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de Doutor em QUÍMICA, pela Comissão Examinadora:



Prof. Dr. CELSO VALENTIM SANTILLI (Participação Virtual)

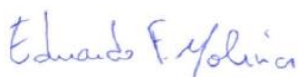
Departamento de Química Analítica, Físico-Química e Inorgânica / Instituto de Química - UNESP - Araraquara



PROF. JULIANO ALEXANDRE CHAKER
FACULDADE DE CEILÂNDIA FCE/UNB
UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA

Prof. Dr. JULIANO ALEXANDRE CHAKER (Participação Virtual)

Farmácia / Faculdade de Ceilandia - UNB - Brasília



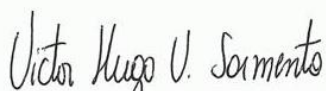
Prof. Dr. EDUARDO FERREIRA MOLINA (Participação Virtual)

Labquim-Laboratório de Pesquisa em Química / Universidade de Franca - UNIFRAN - Franca



Prof. Dr. CECILIO SADAQ FUGIVARA (Participação Virtual)

Departamento de Química Analítica, Físico-Química e Inorgânica / Instituto de Química - UNESP - Araraquara



Prof. Dr. VICTOR HUGO VITORINO SARMENTO (Participação Virtual)

Departamento de Química / Campus Prof. Alberto Carvalho - UFS - Itabaiana - SE

Araraquara, 19 de outubro de 2021

DADOS CURRICULARES

IDENTIFICAÇÃO

Nome: Álvaro Guimarães Braz

Data de nascimento: 18/08/1993

Nacionalidade: Brasileiro

Nome em citações bibliográficas: BRAZ, Á. G.

E-mail: alvaro.braz@unesp.br / alvaro_533@hotmail.com

FORMAÇÃO ACADÊMICA

Mestrado em Química

Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” – Concluído em fevereiro de 2017.

Bacharelado em Química

Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” – Concluído em janeiro de 2015.

Ensino Médio

Colégio Poliedro. São José dos Campos-SP – Concluído em dezembro de 2010

ESTÁGIO E BOLSAS AUXÍLIO

Estágio

Docência na disciplina "Equilíbrio entre Fases e Fenômenos de Superfície" - Instituto de Química de Araraquara, Departamento de Físico-Química, 2018.

Docência na disciplina "Termodinâmica Química" - Instituto de Química de Araraquara, Departamento de Físico-Química, 2016.

Monitoria Voluntária na disciplina “Físico-Química Experimental II” - Instituto de Química de Araraquara, Departamento de Físico-Química, 2014.

Bolsas

Bolsa de Doutorado, no período de 2017 a 2021, Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES).

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

Bolsa de Iniciação científica, no período de 2014 a 2015, Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPES).

PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA

Trabalhos publicados em anais de eventos (resumo)

1. PINTO, J. V.; **BRAZ, Á. G.**; PULCINELLI, S. H.; SANTILLI, C. V.
Síntese de revestimento híbrido siloxano-poliuretano baseado no conjunto glicerol-PEG, em: XXXII Congresso de Iniciação Científica da UNESP, 2020, Araraquara. **XXXII Congresso de Iniciação Científica da UNESP**, 2020.

2. PINTO, J. V.; **BRAZ, Á. G.**; PULCINELLI, S. H.; SANTILLI, C. V.
Desenvolvimento de filme híbrido orgânico-inorgânico siloxano-PU pelo processo sol-gel, em: XXXI Congresso de Iniciação Científica da UNESP, 2019, Araraquara. **Anais XXXI Congresso de Iniciação Científica da UNESP**, 2019.

3. **BRAZ, Á. G.**; PULCINELLI, S. H.; SANTILLI, C. V.
Evaluation of the molar ratio of the coupling agent APTES and its effects on the siloxane-PU hybrid coating, em: XVII Brazilian MRS Meeting, 2018, Natal-RN. **XVII Brazilian MRS Meeting**, 2018.

4. **BRAZ, Á. G.**; PULCINELLI, S. H.; SANTILLI, C. V.
Influence of end-steps parameters on the structure and properties of siloxane-polyurethane hybrid coatings, em: XVII Brazilian MRS Meeting, 2018, Natal-RN. **XVII Brazilian MRS Meeting**, 2018.

5. SAMPAIO, C. P.; **BRAZ, Á. G.**; PULCINELLI, S. H.; SANTILLI, C. V.
Revestimentos híbridos orgânicos-inorgânicos siloxano-PU pelo processo sol-gel, em: XXX Congresso de Iniciação Científica da Unesp, 2018, Araraquara-SP. **Anais XXX Congresso de Iniciação Científica da Unesp**, 2018.

6. **BRAZ, Á. G.**; TRENTIN, A.; PULCINELLI, S. H.; SANTILLI, C. V.
Glycerol and Polyurethane: A new family of organic-inorganic hybrids derived from sol-gel route, em: XVI SBPMat, 2017, Gramado-RS. **XVI SBPMat**, 2017.

7. **BRAZ, Á. G.**; PULCINELLI, S. H.; HAMMER, P.; SANTILLI, C. V.
Siloxane-polyurethane sol-gel green-coating for corrosion protection, em: HHYMA2017 - 5th International Conference on Multifunctional, Hybrid and Nanomaterials, 2017, Lisboa. **Anais do HYMA 2017**, 2017.

8. **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, em: 22º CBECiMat, 2016, Natal-RN. **22º CBECiMat/Materiais Metálicos**, 2016.

9. **BRAZ, Á. G.**; PULCINELLI, S. H.; SANTILLI, C. V. Síntese de material híbrido orgânico-inorgânico siloxano-poliuretano para proteção contra a corrosão, em: 22º CBECiMAT, 2016, Natal-RN. **22º CBECiMat/Compósitos**, 2016.

10. **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, em: XXVI Congresso de Iniciação Científica da UNESP, 2014, Araraquara-SP. **XXVI Congresso de Iniciação Científica da UNESP**, 2014.

11. **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 In: 21º CBECIMAT - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2014, Cuiabá-MT. **21º CBECIMAT - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**, 2014.

Apresentação de trabalho e palestra

1. **BRAZ, Á. G.**; PULCINELLI, S. H.; SANTILLI, C. V. **Evaluation of the molar ratio of the coupling agent APTES and its effects on the siloxane-PU hybrid coating**, 2018. (Congresso,Apresentação de Trabalho).

2. **BRAZ, Á. G.**; PULCINELLI, S. H.; SANTILLI, C. V. **Influence of end-steps parameters on the structure and properties of siloxane-polyurethane hybrid coatings**, 2018. (Congresso,Apresentação de Trabalho).

3. SAMPAIO, C. P.; **BRAZ, Á. G.**; PULCINELLI, S. H.; SANTILLI, C. V. **Revestimentos híbridos orgânicos-inorgânicos siloxano-PU preparados pelo processo sol-gel**, 2018. (Congresso,Apresentação de Trabalho).

4. **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**, 2016. (Congresso,Apresentação de Trabalho).

5. **BRAZ, Á. G.**; PULCINELLI, S. H.; SANTILLI, C. V. **Síntese de material híbrido orgânico-inorgânico siloxano-poliuretano para proteção contra a corrosão**, 2016. (Congresso,Apresentação de Trabalho).

6. **BRAZ, Á. G.**; HARB, S. V.; HAMMER, P.; PULCINELLI, S. H.; SANTILLI, C. V.; MAGNANI, M. **Estudo da resistência à corrosão de filmes híbridos orgânicos-inorgânicos siloxano-PMMA aplicados nas juntas alumínio-aço**, 2014. (Congresso,Apresentação de Trabalho).

7. **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**, 2014. (Congresso,Apresentação de Trabalho).

Dedicatória

Dedico este trabalho à minha mãe Sandra, e à minha companheira de vida Nicole, por todo suporte e conselhos, os quais me ajudaram nessa jornada.

AGRADECIMENTOS

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

À Nicole, minha amada, por me ajudar a ser uma pessoa melhor, a ver o mundo com outros olhos, por me inspirar a cada momento de todos os dias.

Ao professor Celso, por mais uma oportunidade de trabalharmos juntos, e por todos os ensinamentos absorvidos durante esta jornada.

À professora Sandra por estar presente para ajudar e ensinar sobre a vida no mundo acadêmico.

Aos alunos de IC Camila e João Victor.

A todos os membros do GFQM, em especial ao Daniel e ao Rodrigo.

Ao Eduardo Pena, Elen, Fábio, Gustavo, Marinalva e Paula, por todas as conversas de aspecto profissional e pessoal ao longo desses anos.

A todos os funcionários do IQ/UNESP que contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho.

Ao Instituto de Química de Araraquara (UNESP), ao programa de Pós-Graduação em Química, pela oportunidade da minha formação acadêmica.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001

“Ninguém ignora tudo. Ninguém sabe tudo. Todos nós sabemos alguma coisa.
Todos nós ignoramos alguma coisa. Por isso aprendemos sempre.”

Paulo Freire

Resumo

O uso do poliuretano (PU) como base para revestimentos protetores não é novidade, ou mesmo o seu uso em aplicações diversas, porém, o que torna essa classe de polímeros interessante é a potencialidade de aprimoramento estrutural com vistas à obtenção de propriedades específicas, devido às inúmeras possibilidades de combinações de tipos e quantidades de monômeros. Nesta tese foram preparados dois tipos de híbridos orgânicos-inorgânicos, uns com PU formado com glicerol na razão NCO:OH de 1:1, chamados de SPU e outros com razão NCO:OH de 1,32:1, chamados de NF. Nos dois casos a hibridização inorgânica foi realizada por meio da funcionalização com (3-Aminopropil)triethoxisilano (APTES) combinado com Tetraortosilicato de etila (TEOS), através do uso do processo sol-gel (PSG) para produzir os revestimentos híbridos orgânicos-inorgânicos (HOI) de classe II. Na caracterização dos híbridos e seus revestimentos foram utilizadas as técnicas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS), microscopia de forças atômicas (AFM), ângulo de contato, medida de espessura, espectroscopia vibracional no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), ressonância magnética nuclear (RMN), espalhamento de raios X a baixo ângulo (SAXS) e termogravimetria (TG). Nos híbridos SPU foram avaliados os efeitos da variação da temperatura de síntese, da temperatura de cura e da velocidade de emersão. A temperatura de cura afetou tanto a estrutura da parte orgânica, convertendo grupos uretano em amina, quanto a nanoestrutura da parte inorgânica, permitindo obter revestimentos com módulo de impedância acima de $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}^2$, com espessuras de 1,5 μm . Com os resultados obtidos foi definido que os melhores parâmetros para a produção dos híbridos SPU são: temperatura de síntese de 55 °C, temperatura de cura de 166 °C e velocidade de emersão de 21 cm/min. O aumento da quantidade de sílica nos revestimentos SPU preparados nessas condições permitiu aprimorar a impedância e estabilidade do material, melhorou a sua estabilidade térmica e produziu um revestimento mais fino sem alterar a estrutura da parte orgânica. Essas melhorias foram associadas às alterações na quantidade dos núcleos Q^3 de Si presentes no material. Os NF foram utilizados para acomodar o aumento da quantidade de Si e a incorporação do agente promotor da autocicatrização (self-healing, ASH) do sistema. Os híbridos NF apresentam interações entre as carbonilas do uretano e ureia que não estavam presentes nos espectros de FTIR para os SPU, e também as análises de SAXS mostraram que esses HOI apresentaram um crescimento hierárquico da nano estrutura. Os melhores resultados para esse grupo foram obtidos para o revestimento NF1,50, o qual apresentou valores iniciais de impedância de $10^9 \Omega \cdot \text{cm}^2$, com espessura de 1,5 μm e estabilidade térmica de 270 °C. A incorporação do ASH no sistema foi alcançada com sucesso, produzindo, no entanto, revestimentos com impedância não satisfatória, com exceção para o NF1,50_10%ASH. Para algumas amostras contendo o ASH foi observada maior estabilidade da impedância ao longo do tempo, indicando o possível efeito de regeneração do híbrido. Os revestimentos SPU apresentaram excelente desempenho como barreiras protetoras contra a corrosão e os NF tiveram um bom desempenho.

Palavras-chave: PU, glicerol, híbrido orgânico-inorgânico, revestimento protetor.

Abstract

The polyurethane (PU) use as a core for protective coatings is not recent, or even its use in different applications, but what makes this class of polymers interesting is the potential for structural improvement in order to obtain specific properties, due to the numerous possible combinations of monomers in types and quantities. In this thesis two types of organic-inorganic hybrids were prepared, ones with PU formed from glycerol in 1:1 NCO:OH ratio, called SPU and others with an NCO:OH ratio of 1.32:1, called NF. In both cases, the inorganic hybridization was performed by functionalization with (3-Aminopropyl)triethoxysilane (APTES) combined with Tetraethyl orthosilicate (TEOS), through sol-gel process (PSG) to produce a class II organic-inorganic hybrid (HOI) coating. In the characterization of the hybrids and their coatings, the techniques of electrochemical impedance spectroscopy (EIS), atomic force microscopy (AFM), contact angle, thickness measurement, Fourier transform infrared vibrational spectroscopy (FTIR), nuclear magnetic resonance (NMR), small angle X-ray scattering (SAXS) and thermogravimetry (TG) were used. In SPU hybrids, the effects of variation in synthesis temperature, curing temperature and withdraw rate were evaluated. The curing temperature affected both the structure of the organic part, converting urethane groups into amines, and the nanostructure of the inorganic part, allowing the production of coatings with an impedance modulus above $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}^2$, with thicknesses of 1.5 μm . With the results, it was defined that the best parameters for production of SPU hybrids are: synthesis temperature of 55 °C, curing temperature of 166 °C and withdraw speed of 21 cm/min. The increase in the amount of silica in the SPU coating prepared under these conditions allowed to improve the material's impedance, thermal stability, and to produce a thinner coating without changing the structure of the organic part. These improvements were associated with changes in the amount of Si Q³ nuclei present in the material. The NFs were used to accommodate the increase of Si and the incorporation of the self-healing agent (ASH) in the system. The NF hybrids show interactions between the urethane and urea carbonyls that were not present in the FRIT spectra for the SPUs, and the SAXS analysis shows that these HOIs showed a hierarchical growth of the nanostructure. The best results for this group were obtained for the NF1,50 coating, which presented initial impedance values of $10^9 \Omega \cdot \text{cm}^2$ with a thickness of 1.5 μm and thermal stability of 270 °C. The incorporation of ASH in the system was successfully achieved, producing, however, coatings with unsatisfactory impedance, with the exception of NF1,50_10%ASH. For some samples containing ASH, higher impedance stability was observed over time, indicating the possible effect of coating regeneration. SPU coatings performed with excellence as corrosion protective barriers, and the NF coatings presented a good performance.

Keywords: PU, glycerol, organic-inorganic hybrid, protective coating.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estruturas representativas dos materiais híbridos de classe I e classe II.....	21
Figura 2. Mecanismo de hidrólise e condensação do alcóxido de silício ($R = CH_3CH_2, CH_3$).	23
Figura 3. Representação esquemática das cinco etapas envolvidas na formação do filme por dip-coating.	24
Figura 4. Representação esquemática da reação entre um diisocianato e um diol para obtenção do PU.	25
Figura 5. Correlação entre a massa molecular (g/mol) e a razão NCO/OH para PU.	26
Figura 6. Possíveis estruturas obtidas através das reações do NCO.	27
Figura 7. Estrutura molecular do catalisador DBTDL.	27
Figura 8. Complexo ativado formado entre isocianato, hidroxila e catalisador.	28
Figura 9. Estrutura molecular do glicerol.	29
Figura 10. Seguimentos do mercado do glicerol (porcentagem em volume consumido em diferentes setores).....	30
Figura 11. Representação dos diferentes sistemas self-healing a) cápsula b) vascular c) intrínseco.	31
Figura 12. Representação dos mecanismos de regeneração da ligação de dissulfeto.....	32
Figura 13. Representação esquemática do procedimento de síntese dos híbridos sílica-PU.	36
Figura 14. Representação esquemática da reação dos monômeros, glicerol e 4,4'-MDI, para a formação do PU.	37
Figura 15. Representação esquemática da reação entre PU e APTES ($R =$ cadeia reticulada de PU).	38
Figura 16. Fotografia da peça de aço carbono (a) antes (b) depois do polimento.	39
Figura 17. Fotografia do revestimento sílica-PU em aço carbono 1020.	39
Figura 18. Representação esquemática da célula eletroquímica com substrato com/sem revestimento.....	40
Figura 19. Ilustração representativa da análise de espessura por meio da refletometria especular.	41
Figura 20. Representação da relação entre as tensões interfaciais e o ângulo de contato...	42
Figura 21. Diagrama para a nomenclatura das amostras SPU.	45
Figura 22. Espectro FTIR comparativo entre as amostras com (a) Temp. cura = 150 °C, (b) Temp. cura = 166 °C, (c) Temp. cura = 183 °C, (d) Temp. cura = 200 °C.....	47
Figura 23. Deconvolução da banda Amida I para híbridos preparados na mesma temperatura de síntese (55 °C) e em diferentes temperaturas de cura (a) 150 °C, (b) 166 °C, (c) 183 °C, (d) 200 °C.	50
Figura 24. Espectro de RMN ^{13}C para amostras com temperatura de cura 55 e representação esquemática da estrutura do HOI.	52
Figura 25. Mecanismo de transformação térmica do PU em amina secundária.	53
Figura 26. Curvas de análise termogravimétricas (esquerda) e termodiferenciais (direita) correspondentes às amostras preparadas nas temperaturas de síntese de (a) 40 °C, (b) 55 °C e (c) 70 °C.	55
Figura 27. Representação esquemática das estruturas T^i e Q^j dos diferentes núcleos de silício ($R = OH$ ou OCH_2CH_3).	57
Figura 28. Espectros de RMN ^{29}Si para as amostras SPU1T55 a SPU4T55.	58

Figura 29. Espectros RMN MAS ^{29}Si HOI SPU1T55 e SPU2T55.	58
Figura 30. (a) Curvas de SAXS para PU sem e com tratamento térmico (b) Gráfico linearizado da equação de Debye-Bueche e (c) representação das redes poliméricas do PU.	61
Figura 31. (a) Espectro de SAXS para PU+APTES sem tratamento térmico (b) representação da rede polimérica do PU+APTES.	62
Figura 32. Curvas de SAXS para HOI agrupados por temperatura de cura (a) 150 °C (b) 166 °C (c) 183 °C e (d) 200 °C.	63
Figura 33. Curvas de SAXS para HOI agrupados por temperatura de síntese (a) 40 °C, (b) 55 °C e (c) 70 °C.	64
Figura 34. Curvas de SAXS dos híbridos SPU.	65
Figura 35. (a) Evolução do raio de giro em função da variação de temperatura e (b) representação da nano estrutura inorgânica dos HOI.	67
Figura 36. Espessura dos revestimentos SPU em função da (a) velocidade de emersão e (b) temperatura de cura.	68
Figura 37. Valores de ângulo de contato dos revestimentos SPU em função da temperatura de cura.	69
Figura 38. Imagens 3D de AFM dos revestimentos SPU com diferentes U.	70
Figura 39. Rugosidade dos revestimentos T55 em função da temperatura de cura.	71
Figura 40. Espectros de EIS módulo de impedância (esquerda) e fase (direita) para (a) 7 dias (b) 28 dias de imersão para as amostras preparadas com temperatura de síntese de 40 °C.	72
Figura 41. Espectros de EIS módulo de impedância (esquerda) e fase (direita) para (a) 7 dias (b) 28 dias de imersão para as amostras preparadas com temperatura de síntese de 55 °C.	74
Figura 42. Espectros de EIS módulo de impedância (esquerda) e fase (direita) para (a) 7 dias (b) 28 dias de imersão para as amostras preparadas com temperatura de síntese de 70 °C.	75
Figura 43. Revestimento SPU1T40_C (a) Evolução dos EIS ao longo de 28 dias (b) ajuste dos espectros dia 7 e 28 (c) modelo de circuito equivalente considerado para a amostra.	77
Figura 44. Revestimento SPU2T55_C (a) EIS ao longo de 28 dias (b) ajuste dos espectros dia 7 e 28 (c) modelo de circuito equivalente considerado para a amostra.	79
Figura 45. Revestimento SPU2T70_A (a) EIS medidos ao longo de 28 dias (b) ajuste dos espectros dia 7 e 28 (c) modelo de circuito equivalente considerado para a amostra.	80
Figura 46. Dependência do módulo da impedância em 5 mHz com a espessura dos revestimentos preparados com temperatura de síntese de (a) 40 °C (b) 55 °C (c) 70 °C após 28 dias de ensaio em solução salina.	82
Figura 47. Espectros de FTIR dos HOI SPU-Y e SPU2T55.	86
Figura 48. Deconvolução da banda de Amida I para os HOI SPU-Y e SPU2T55.	87
Figura 49. Curvas de TG, DTG e DTA dos híbridos (a) SPU-Y e (b) SPU2T55.	89
Figura 50. Espectro de RMN MAS ^{29}Si para o HOI SPU-Y.	90
Figura 51. Espectro de SAXS para o HOI SPU-Y.	92
Figura 52. Revestimento SPU-Y (a) imagens 3D AFM para $100\mu\text{m}^2$ e $1\mu\text{m}^2$ e (b) imagens do perfil do contato da gota d'água com o substrato de aço sem e com o revestimento SPU-Y.	93

Figura 53. Espectros de EIS (a) Nyquist (b) magnitude e (c) fase para o revestimento SPU-Y.	94
Figura 54. (a) Curvas ajustadas de EIS e (b) modelo do circuito equivalente considerado para o revestimento SPU-Y.	95
Figura 55. (a) Resistividade (b) capacitância do revestimento SPU-Y ao longo do tempo de monitoramento.	96
Figura 56. (a) Curvas ajustadas de EIS do revestimento SPU-Y70, (b) circuito equivalente considerado para Dia 0 a 14 e (c) circuito equivalente considerado para Dia 21 e 28.	97
Figura 57. Espectros de FTIR (a) NF1,00, NF1,50, NF1,75 e (b) NF1,00 sem e com ASH (c) NF1,50 sem e com ASH.	100
Figura 58. Deconvolução da banda de Amida I para os híbridos (a) NF1,50 (b) NF1,50_10%ASH e (c) NF1,50_20%ASH.	101
Figura 59. Espectro de RMN ^{13}C para os híbridos NF.	103
Figura 60. Curvas TG, DTG e DTA para os híbridos (a) NF1,00 à NF1,75 (b) NF1,00 0% à 20% ASH e (c) NF1,50 0% à 20% ASH.	105
Figura 61. Espectros RMN MAS ^{29}Si para os híbridos NF1,00 e NF1,50.	106
Figura 62. Gráficos log-log de SAXS para (a) NFPU (b) NFPU+APTES e ilustração representativa das cadeias poliméricas (c) NFPU (d) NFPU+APTES.	108
Figura 63. Gráficos log-log de SAXS para (a) NF1,50 (b) NF1,75 e (c) ilustração representativa das etapas de formação do fractal de massa.	109
Figura 64. Propriedades de superfície e espessura em função da (a) razão molar TEOS/APTES e (b) quantidade de ASH.	111
Figura 65. Imagens de AFM para os revestimentos NF1,00 e NF1,00_20ASH.	112
Figura 66. Fotografias dos revestimentos (a) NF1,00 (b) NF1,00_5%ASH (c) NF1,50_10%ASH (d) NF1,00_20%ASH com risco (1) 1° dia (2) 10° dia.	113
Figura 67. Espectros de EIS módulo de impedância e fase em (a) 7 dias (b) 28 dias de imersão em solução salina.	114
Figura 68. Espectros de EIS (a) nyquist, magnitude, fase ajustados e os (b) modelos de circuito equivalentes considerados para o revestimento NF1,50.	115
Figura 69. (a) Resistividade (b) capacitância do revestimento NF1,50 ao longo do tempo de monitoramento.	116
Figura 70. Espectros de EIS (a) nyquist, magnitude, fase ajustados e o (b) modelo de circuito equivalente considerado para o revestimento NF1,50_10%ASH.	118
Figura 71. (a) Resistividade (b) capacitância do revestimento NF1,50_10%ASH ao longo do tempo de monitoramento.	119

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Informações e quantidades em massa das substâncias químicas utilizadas para preparação dos HOI.....	37
Tabela 2. Posição dos principais grupos funcionais dos híbridos sílica-PU.....	46
Tabela 3. Posição e áreas das contribuições obtidas por meio da deconvolução da banda de Amida I.....	48
Tabela 4. Temperaturas de início da degradação térmica, de máximos da DTG e valores de resíduo dos HOI SPU.....	56
Tabela 5. Valores das proporções dos núcleos T^i e Q^j para HOI SPU1T55 e SPU2T55.....	59
Tabela 6. Valores de raio de giro (R_g), expoente de Porod (α) e dimensão fractal (D), obtidos das curvas de SAXS dos HOI SPU1T40 à SPU4T70.....	66
Tabela 7. Rugosidade dos revestimentos SPU1T55_A à SPU4T55_C.....	70
Tabela 8. Valores das proporções dos núcleos T^i , Q^j e o grau de policondensação (Cd) para as amostras SPU2T55 e SPU-Y.....	91
Tabela 9. Valores da espessura, rugosidade e ângulo de contato do revestimento SPU-Y.....	92
Tabela 10. Posição e área das componentes da deconvolução da banda Amida I para os HOI NF.....	102
Tabela 11. Temperaturas de início da degradação térmica, de máximos da DTG e valores de resíduo dos HOI NF.....	104
Tabela 12. Valores das proporções dos núcleos T^i e Q^j para HOI NF1,00 e NF1,50.....	106
Tabela 13. Valores raio de giro (R_g), expoente de Porod (α) e dimensão fractal (D) para os HOI NF.....	109
Tabela 14. Valores do ângulo de contato, espessura e rugosidade dos revestimentos NF.....	110

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

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

SUMÁRIO

Capítulo 1:Revisão da literatura e objetivos	19
1.1. REVISÃO DA LITERATURA	20
1.1.1. Híbridos Orgânico-Inorgânicos (HOI)	20
1.1.2. Processo sol-gel (PSG).....	22
1.1.2.1. O processo de deposição por dip-coating	23
1.1.3. Poliuretano (PU).....	24
1.1.4. Glicerol	28
1.1.5. Self-healing	30
1.2. OBJETIVOS	33
Capítulo 2:Parte experimental	34
2.2. SÍNTESE.....	35
2.3. DEPOSIÇÃO DOS REVESTIMENTOS SÍLICA-PU	38
2.4. CARACTERIZAÇÃO	39
2.4.1. Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS)	39
2.4.2. Microscopia de força atômica (AFM)	40
2.4.3. Espessura.....	41
2.4.4. Molhabilidade	41
2.4.5. Espectroscopia vibracional no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) 42	42
2.4.6. Ressonância magnética Nuclear (RMN).....	42
2.4.7. Espalhamento de raios-X a baixo ângulo (SAXS).....	43
2.4.8. Análise termogravimétrica (TG)	43
Capítulo 3:Resultados e Discussões I-Efeitos dos parâmetros de processamento ..	44
3.1. CARACTERÍSTICAS ESTRUTURAIS DOS SPU	46
3.2. CARACTERÍSTICAS NANOESTRUTURAIS DOS SPU	59
3.3. CARACTERÍSTICAS DOS REVESTIMENTOS SPU	68
3.4. DESEMPENHO NA PROTEÇÃO CONTRA CORROSÃO DOS REVESTIMENTOS SPU 71	71
3.5. CONCLUSÕES PARCIAIS	82
Capítulo 4:Resultados e Discussões II-Efeitos dos parâmetros de composição	84
4.1. HOI SPU-Y	85
4.1.1. Características estruturais do SPU-Y	85
4.1.2. Características nano estruturais do híbrido SPU-Y	91
4.1.3. Características do revestimento SPU-Y	92

4.1.4.	Desempenho na proteção da corrosão do revestimento SPU-Y	94
4.2.	HOI NF	98
4.2.1.	Características estruturais dos HOI NF.....	99
4.2.2.	Características nano estruturais dos híbridos NF	107
4.2.3.	Características dos revestimentos NF	110
4.2.4.	Desempenho na proteção contra a corrosão dos revestimentos NF.....	113
4.3.	CONCLUSÃO PARCIAL	120
	Capítulo 5:Conclusões gerais e Perspectivas futuras	121
5.1.	CONCLUSÕES GERAIS	122
5.2.	PERSPECTIVAS FUTURAS	123
	REFERÊNCIAS	124
	ANEXOS	134

Capítulo 1:

Revisão da literatura e objetivos

1.1. REVISÃO DA LITERATURA

O uso de matérias primas provenientes de fontes naturais para a produção de materiais é uma tendência natural. Os materiais híbridos orgânico-inorgânicos (HOI) devem também seguir essa tendência, originando sistemas menos agressivos ao ambiente e que contribuam com a ecoeficiência do setor de produção. Para que isso seja possível, a forma mais viável é produzir uma parte orgânica que tenha pelo menos uma matéria prima proveniente de fontes naturais. Uma família de polímero orgânico que possibilita, de forma simples, a incorporação de um reagente originado de uma fonte renovável, é a do poliuretano (PU).

Dentre as aplicações de HOI e PU, os dois tipos de materiais são utilizados como revestimentos para diversas funções,^{1; 2; 3} sendo uma delas como barreiras protetoras contra a corrosão. Assim, é possível produzir um material que combina as características e propriedades dos HOI e do PU, incorporando um reagente proveniente de fontes naturais.

1.1.1. Híbridos Orgânico-Inorgânicos (HOI)

Os HOI são obtidos através da combinação de componentes orgânicos e inorgânicos, dando origem a um novo material, com propriedades diferenciadas, que não podem ser descritas como o resultado da média das propriedades individuais de cada componente isolado. 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, ópticas e térmicas inéditas,^{4; 5} permitindo a aplicação dos mesmos em sistemas de liberação de fármacos,^{6; 7; 8} dispositivos ópticos,⁸ catálise,⁸ revestimentos protetores,^{9; 10; 11} e sistemas fotocrômicos.¹²

Esses materiais podem ser preparados através da simples mistura física dos componentes, ou pela formação de ligações químicas entre os mesmos. Dessa maneira os HOI podem ser divididos nas 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, iônicas, covalentes ou 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, que devem ser estáveis frente às reações de hidrólise.¹³ Esses materiais são geralmente preparados e depositados a partir do processo sol-gel.¹⁴

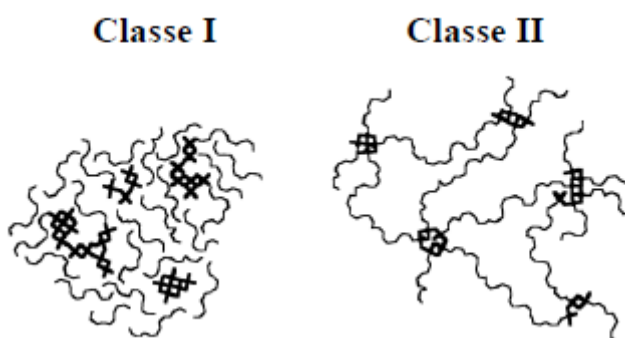


Figura 1. Estruturas representativas dos materiais híbridos de classe I e classe II.

Fonte: Adaptado.¹³

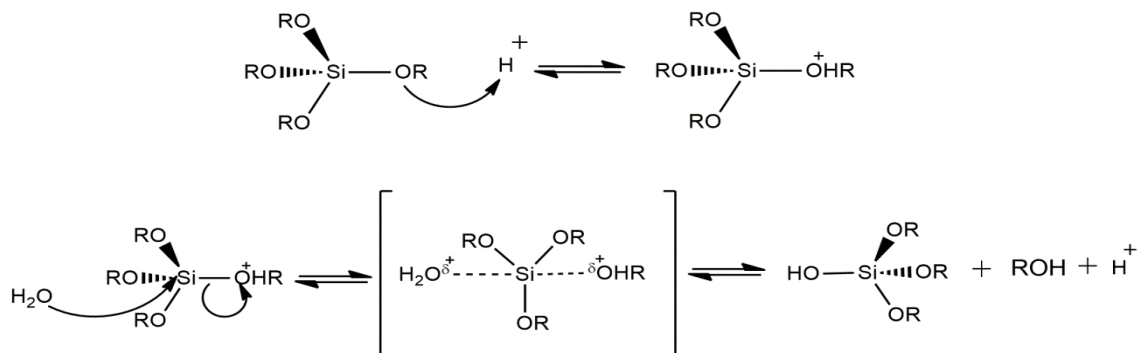
Atualmente uma família muito pesquisada de materiais híbridos são os que fazem parte do sistema siloxano-PMMA (Poli(metacrilado de metila)), combinando uma rede inorgânica ramificada (grupos siloxano) com cadeias altamente polimerizadas (PMMA). Isto resulta em um material denso, que quando depositado na forma de revestimento, pode atuar de maneira eficiente como barreira de difusão de espécies responsáveis pela corrosão de superfícies metálicas.^{8; 9} Pode-se também encontrar na literatura HOI do tipo siloxano-poliuretano, em que o polímero foi preparado a partir de matérias primas naturais, como o óleo de pongamia glabra (karanja) e de mamona.^{1; 2; 14; 15} Apesar disso, não é do nosso conhecimento que haja algum registro de sistemas HOI com PU sintetizado a partir do glicerol.

1.1.2. 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 obter HOI 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.¹⁴ A variedade de sistemas com diferentes composições que podem ser sintetizadas pelo método sol-gel é muito ampla, possibilitando preparar materiais com aplicações ópticas (coletores solares, fibras, guia de onda), elétricas (transdutores piezoelétricos, eletrólitos sólidos), térmicas (cerâmicas refratárias e com baixa expansão), químicas (catalisadores, membranas, barreiras de proteção contra corrosão), entre outras.¹⁵

A química do PSG baseia-se em reações de hidrólise e de policondensação de alcóxidos inorgânicos, **Figura 2**. Na reação de hidrólise, um hidróxido metálico (Me-OH) é gerado via adição nucleofílica da molécula de água ao átomo do metal. Posteriormente, ocorre a condensação das espécies Me-OH, levando a ligações -Me-O-Me- e à formação do sol, um sistema coloidal. O sol é definido por uma fase descontínua dispersa em uma fase contínua. As partículas da fase dispersa têm dimensões nanométricas, (1nm - 1µm). Os alcóxidos metálicos são os precursores mais utilizados na rota sol-gel, devido ao fato de sua reatividade com água ser controlada cineticamente e as reações de hidrólise e condensação susceptíveis à catálise ácida ou básica. Os alcóxidos mais comumente utilizados na síntese sol-gel são os de alumínio, zircônio, titânio e principalmente os de silício.^{14; 16}

Hidrólise ácida



Condensação

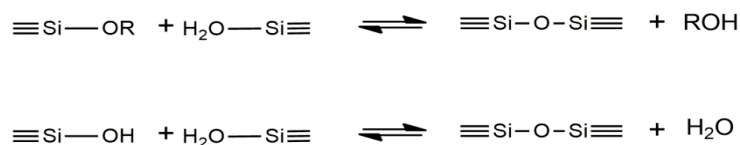


Figura 2. Mecanismo de hidrólise e condensação do alcóxido de silício ($\text{R} = \text{CH}_3\text{CH}_2, \text{CH}_3$).

Fonte: Adaptado.¹³

1.1.2.1. O processo de deposição por dip-coating

No processo de deposição de um sol, a viscosidade afeta diretamente a espessura da camada formada na superfície de um substrato. No caso do processo de deposição dip-coating, usado no PSG, a **eq. 1** descrita por Landau e Levich¹⁴ pode ser usada para estimar a espessura “h” do depositado em função da viscosidade, η , da tensão superficial líquido vapor, γ_{LV} , e da velocidade, U , de emersão do substrato do banho.

$$h = \frac{0,94(\eta U)^{2/3}}{\gamma_{LV}^{1/6}(\rho g)^{1/2}} \quad (\text{eq. 1})$$

Dessa maneira, variando a velocidade de emersão U , é possível controlar a espessura do revestimento. Além do controle de U , é preciso considerar que durante a emersão ocorre um aumento da área de evaporação e da taxa de secagem do sol, o que leva à formação de uma camada de gel, seguida da formação do filme sólido. Esse processo de deposição está esquematizado na **Figura 3**.

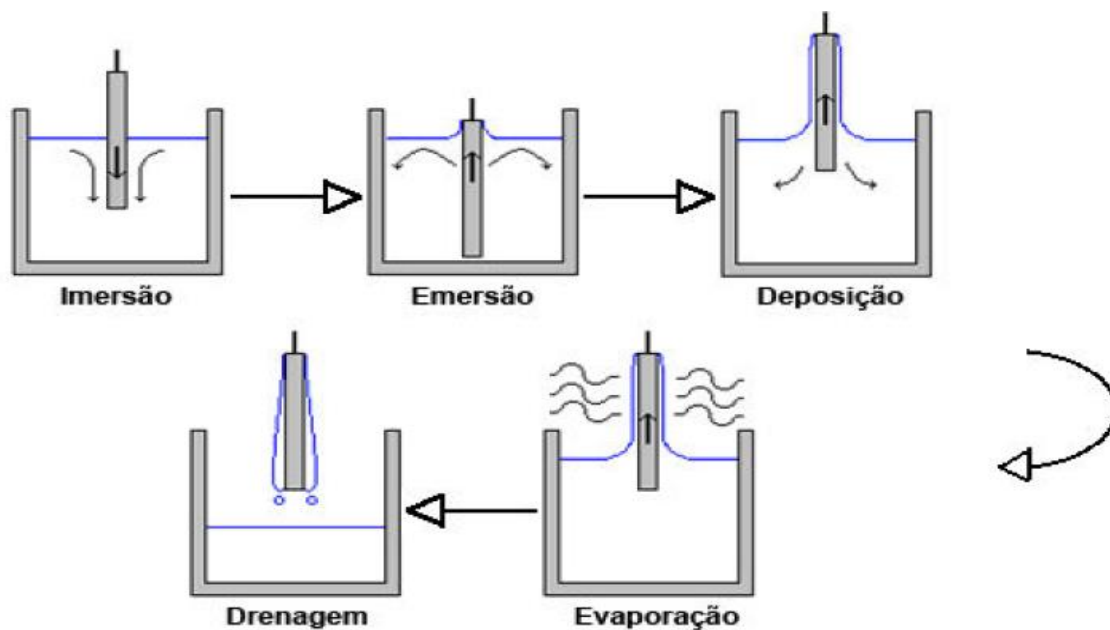


Figura 3. Representação esquemática das cinco etapas envolvidas na formação do filme por dip-coating.

Fonte: Adaptado.¹⁴

1.1.3. Poliuretano (PU)

O poliuretano foi primeiramente descrito por Bayer (1902-1982), em 1937¹⁷ e foi inicialmente usado industrialmente como substituto da borracha natural. A versatilidade desse 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, 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 específicas.¹⁸

O PU é obtido por meio da reação de condensação entre um diisocianato e um polioli, sem levar a formação de água como subproduto, **Figura 4**. Materiais à base de PU apresentam excelentes propriedades de resistência à abrasão, dureza ou flexibilidade, o que torna esta família de polímeros adequada para diversos tipos de aplicações, tais como: revestimentos, adesivos, elastômeros, espumas e dispersões.^{19; 20; 21; 22} Atualmente o PU é extensivamente estudado devido à

possibilidade de controle dos parâmetros de processamento, associado a um bom desempenho em diferentes aplicações.^{23; 24; 25}

Pode não se notar, mas no dia a dia, muito dos objetos utilizados são produzidos com PU. Pode-se citar como exemplos: esponja para limpeza, espuma de colchões, travesseiros e assentos automotivos, pneus rígidos, rodas de patins e skates, paredes de isolamento térmico, pranchas de surf, cola de madeira, sola de calçados, preservativos e luvas. Essa ampla aplicação do PU se deve a sua fácil conformação e variedade na escolha de monômeros, que podem ser selecionados para as diferentes propriedades desejadas.^{2; 26 27; 28}

Com a escolha do diisocianato é possível controlar características como transparência, estabilidade térmica, estabilidade química, flexibilidade e propriedades dinâmicas. Por outro lado, os polióis atuam no controle da flexibilidade, estabilidade térmica, temperatura de transição vítrea e também nas propriedades dinâmicas. A escolha de polióis de alta massa molecular causa diminuição da flexibilidade em temperatura ambiente e aumento da dureza e da resistência à abrasão do PU final.² A proporção molar entre grupos NCO e OH tem influência também nas propriedades finais do polímero, pois o controle dessa razão molar permite modificar a massa molar do polímero, **Figura 5**, afetando a flexibilidade e a resistência à abrasão.^{26; 29}

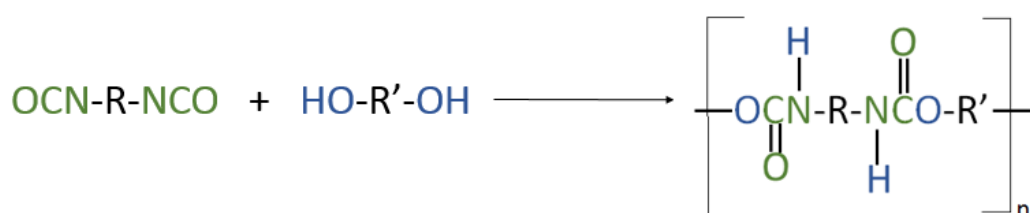


Figura 4. Representação esquemática da reação entre um diisocianato e um diol para obtenção do PU.

Fonte: Autor.

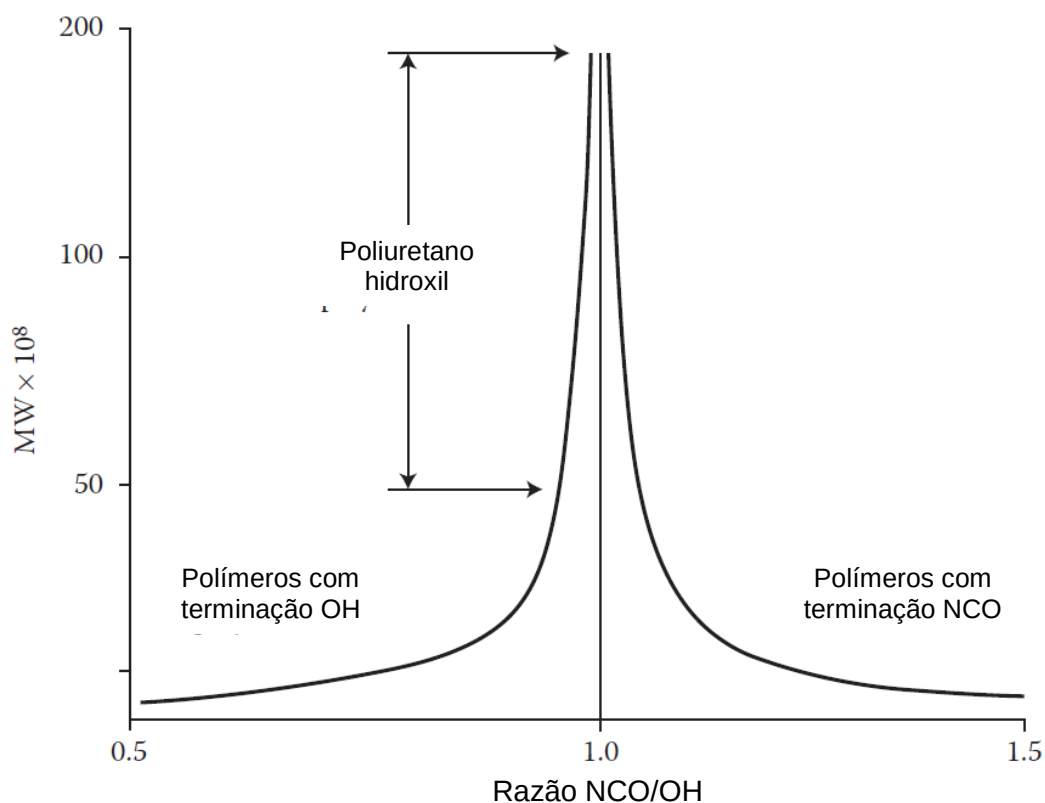


Figura 5. Correlação entre a massa molecular (g/mol) e a razão NCO/OH para PU.
Fonte: SZYCHER.²⁶

Os isocianatos possuem alta reatividade, favorecendo reações com diversas substâncias, como por exemplo: água, amina, hidroxilas (álcool e polióis) e outros isocianatos. A velocidade das reações depende muito das substâncias envolvidas, por exemplo, NCO e água têm uma velocidade de reação similar ao NCO e OH de álcoois primários e é cerca de 3x mais rápida em relação à NCO e OH de álcoois secundários.² Devido à ampla diversidade de interações possíveis, **Figura 6**, uma das maneiras de guiar e agilizar o tipo de reação desejado é com a utilização de catalisadores.

Os catalisadores utilizados nas reações de formação de PU atuam tanto na cinética como no controle das propriedades do produto final. A variação na quantidade de grupos, biureto; isocianureto; uretano; ureia, presentes na cadeia polimérica do PU, pode ser controlada pelos diferentes tipos de catalisadores e, desta maneira, modificar as propriedades do polímero obtido.^{2; 26; 27; 28} A literatura divide esses catalisadores em 3 grupo principais²⁷: “*blowing*” (sopro), “*gelling*” (gelificação), e “*crosslinking*” (reticulação); dentre esses grupos destacam-se as

aminas terciárias e organometálicos de estanho, sendo as primeiras utilizadas em reação de sopro e de gelificação, e o segundo é utilizado para reações de reticulação e reações específicas de “gelificação”.²⁷

Nesse trabalho foi utilizado como catalisador o dibutil dilaurato de estanho (DBTDL), **Figura 7**, o qual evita a formação de alofanatos (allophanate) e isocianuretos (isocyanurate).²⁷ Segundo a literatura, o catalisador forma um complexo ternário entre o isocianato e a hidroxila,³⁰ ocorrendo, primeiramente, a ligação da hidroxila com o catalisador, que atua como um ácido de Lewis, e com isso aumenta a polarizabilidade do oxigênio, permitindo a formação de um anel de quatro membros com o isocianato, como estado de transição para a formação do uretano, esquematizado na **Figura 8**.³¹

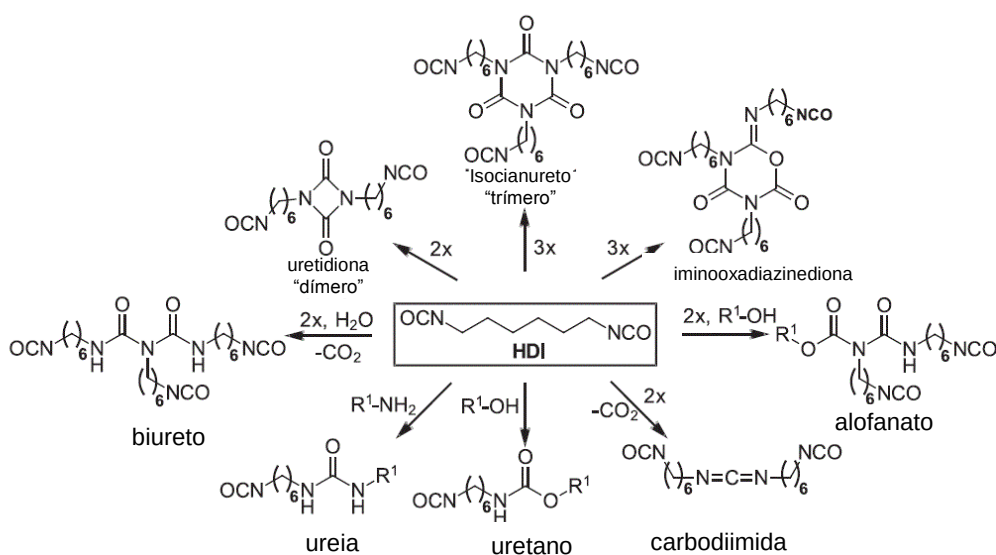


Figura 6. Possíveis estruturas obtidas através das reações do NCO.

Fonte: Adaptado.³²

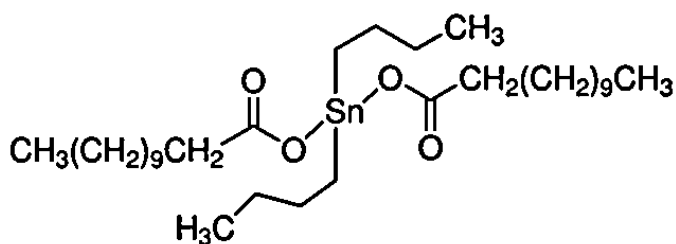


Figura 7. Estrutura molecular do catalisador DBTDL.

Fonte: Autor.

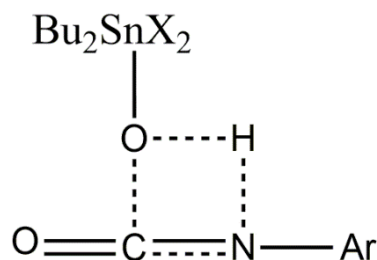


Figura 8. Complexo ativado formado entre isocianato, hidroxila e catalisador.

Fonte: Adaptado.³¹

Devido à liberdade da combinação de monômeros para a produção de PU, é possível encontrar trabalhos nos quais revestimentos foram conjugados com nanofolhas de grafeno,^{33; 34} argila modificada por Ce^{+3} ,³⁵ óleo tungue,³⁶ óleo de karanja^{37; 38} e óleos vegetais,³⁹ para serem utilizados como barreiras protetoras contra a corrosão. Também há registros de revestimentos híbridos de PU com óleos naturais e orgâno-silanos,^{40; 41; 42}. Alguns trabalhos fizeram uso do PSG para preparar revestimentos híbridos contra a corrosão baseados nos PU de estruturas mais comuns (diisocianato e polieter/poliéster), conjugados com APTES, TEOS e TiO_2 .^{3; 43; 44; 45}

1.1.4. Glicerol

O glicerol, **Figura 9**, é um composto orgânico pertencente ao grupo dos álcoois e foi descoberto há mais de dois séculos pelo químico sueco Scheele (1742-1786), quando este 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 matérias primas naturais.⁴⁶

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 implementado um método para obtenção do glicerol através do propileno (C_3H_6). Conforme ilustrado na **Figura 10**, o glicerol é usado em vários setores⁴⁶, principalmente por não apresentar risco à saúde humana quando consumido em quantidades inferiores a $1,5 \text{ g.Kg}^{-1}$ de massa corporal.⁴⁷

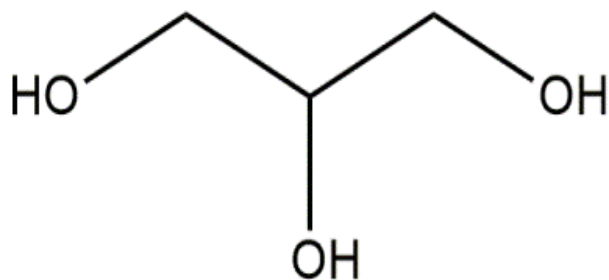


Figura 9. Estrutura molecular do glicerol.

Fonte: Autor.

Atualmente existe uma grande oferta de glicerol na sua forma bruta, que é gerado como um coproduto do processo de produção do biodiesel⁴⁸ a partir da biomassa.⁴⁹ 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 biocombustíveis.⁴⁸ Nos últimos anos, segundo a ANP (Agência Nacional de Petróleo) a produção de biodiesel foi de 4,3, 5,3, 5,9 e 6,4 milhões de m³ nos anos de 2017, 2018, 2019 e 2020, respectivamente.⁵⁰ Devido à elevada produção de biodiesel no país, também é elevada a produção do glicerol na sua forma bruta.⁴⁹ Como consequência, a oferta supera a demanda do setor industrial, pressionando a redução do preço do glicerol no mercado. Com base nessas conjecturas há uma previsão de sobra de glicerol no mercado, o que tem impulsionado as pesquisas para utilizá-lo como uma fonte verde (proveniente de fontes renováveis), para a fabricação de novos materiais. Por exemplo, as terminações hidroxila, podem ser usadas na formação de um PU com cadeia reticulada, que influencia na propriedade abrasiva do polímero.

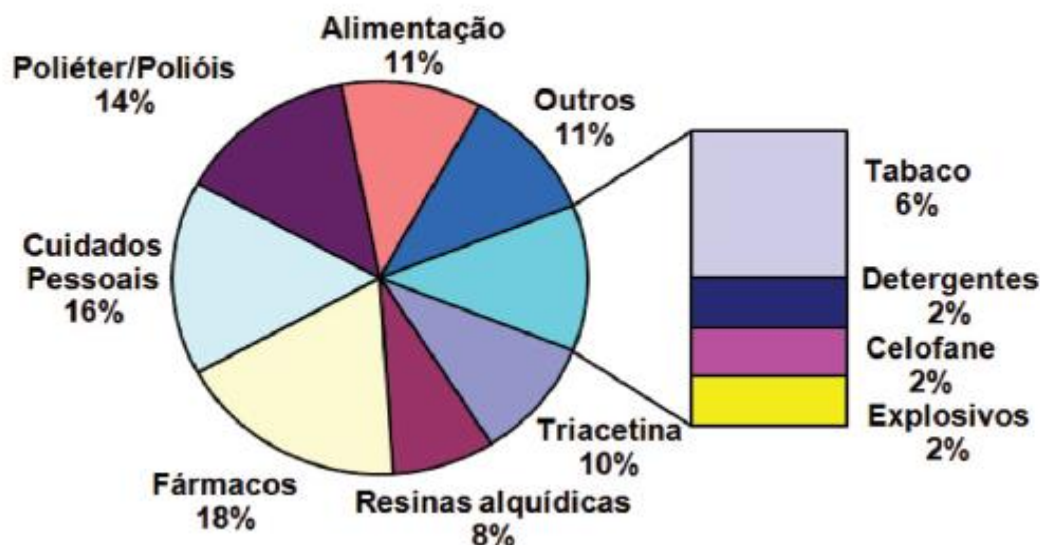


Figura 10. Seguimentos do mercado do glicerol (porcentagem em volume consumido em diferentes setores).

Fonte: Adaptado.⁵¹

1.1.5. Self-healing

A propriedade autocicatrizante (self-healing) é uma forma de compensar o desgaste, danos físicos e falhas mecânicas que causam a perda de funcionalidade dos materiais sintéticos. O que é algo inerente de sistemas biológicos, a autocicatrização ou regeneração, é algo que já pode ser induzido em materiais sintéticos,^{52; 53; 54} por meio de diferentes mecanismos.

Os materiais com capacidade de self-healing podem ser divididos em três grandes grupos **Figura 11**: cápsula, vascular e intrínseco.^{52; 53; 54} A diferença entre esses grupos está no mecanismo de aprisionamento do agente cicatrizante até o momento de ativação. O tipo de mecanismo determina a escala da região de atuação, repetitividade e taxa de cicatrização.^{52; 53; 54}

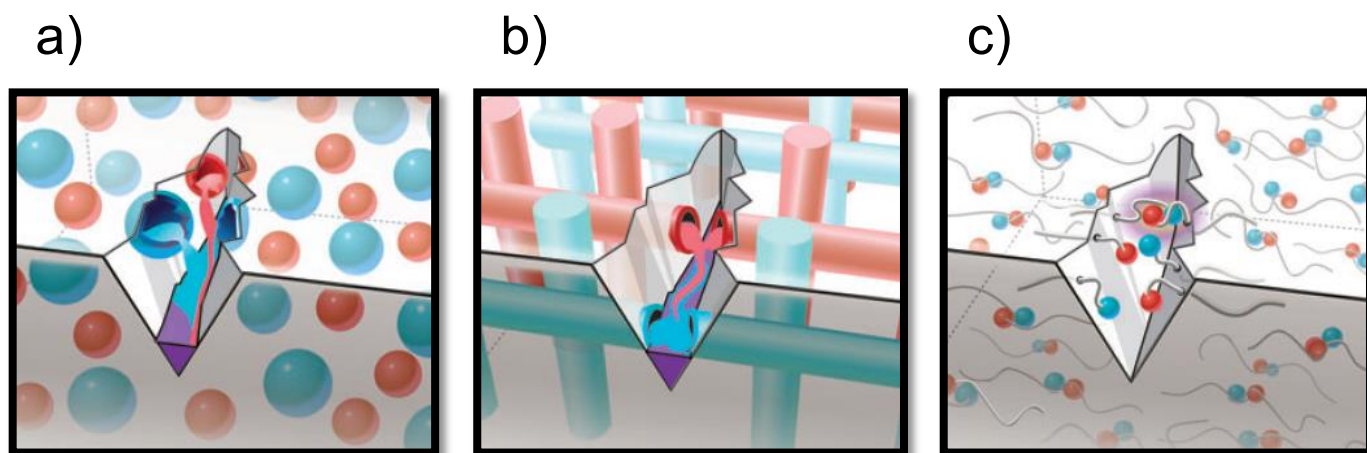


Figura 11. Representação dos diferentes sistemas self-healing a) cápsula b) vascular c) intrínseco.

Fonte: Adaptado.⁵²

Cápsula: o aprisionamento do agente cicatrizante no interior de cápsulas é mantido até o rompimento das mesmas, causado por algum tipo de dano. Consequentemente, ocorre a liberação dos agentes cicatrizantes, que promovem o reparo da região danificada.

Vascular: esse método consiste em uma rede de capilares ou canais ocultos que contêm o agente cicatrizante, o qual é liberado quando ocorrem danos estruturais no material. O rompimento desses capilares/canais ativa a autocicatrização. Essas redes vasculares podem estar organizadas em uma, duas ou três dimensões no seio do material.

Inerente: a autocicatrização nesse sistema ocorre pela reversibilidade das ligações inerentes ao material. A autocicatrização nesses sistemas pode ocorrer por reações termo reversíveis, ligações de hidrogênio, acoplamento ionomérico ou difusão molecular.⁵⁵

Mesmo o sistema contendo o agente cicatrizante, na maioria dos casos é necessária a aplicação de estímulos externos como, por exemplo, irradiação no UV ou energia térmica para suplementar a reação de autocicatrização.⁵⁵ Cada mecanismo possui a sua vantagem e desvantagem, como por exemplo: os sistemas de cápsula e vascular podem ser incorporados a qualquer material, porém existe toda a etapa de aprisionamento do agente cicatrizante em ambos os casos. Por

outro lado, para os do tipo intrínseco, o agente está presente na estrutura do material, mas também é necessária a existência de compatibilidade entre o agente self-healing e a matriz. Geralmente, a extensão da região que ativará o self-healing no sistema intrínseco é relativamente menor em comparação aos outros dois, mas existe a vantagem do fator de repetitividade no intrínseco, que não existe nos mecanismos de cápsula e vascular.

O 4-Aminofenil dissulfeto é mencionado na literatura como reagente eficiente para a concepção de um polímero orgânico, com propriedade self-healing intrínseca.^{56; 57} A capacidade de autorregeneração está na ligação S-S, devido à dinâmica e reversibilidade da clivagem da ligação dissulfeto, que gera radicais sufênio.^{56; 57} Segundo a literatura^{56; 57} duas rotas podem ser consideradas para a regeneração da ligação S-S: a primeira é por metástase, e a outra é via formação de radicais, a representação dos mecanismos se encontra na **Figura 12**.

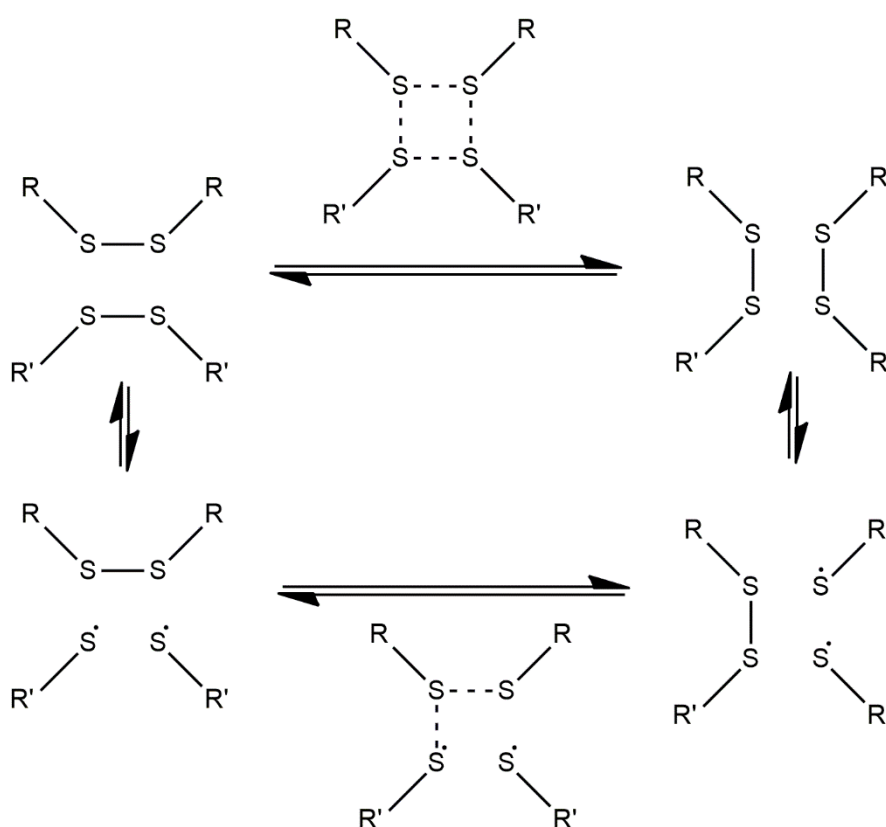


Figura 12. Representação dos mecanismos de regeneração da ligação de dissulfeto.

Fonte: NEVEJANS.⁵⁷

O 4-Aminofenil dissulfeto foi incorporado a matrizes de PU, tanto na forma de elastômero quanto de revestimento. Nos dois casos foi observada elevada capacidade de autocicatrização,^{58; 59} mantendo bom desempenho de suas propriedades após a regeneração e também repetitividade da autocicatrização no mesmo local.⁵⁸ Além disso, foi relatada a ativação da autorregeneração em sistema PU+4-Aminofenil dissulfeto sem a necessidade de estímulo externo,⁶⁰ assim como o uso do dissulfeto em revestimento contra a corrosão, composto de MAO (micro-arc oxidation), PU e inibidores.⁶¹

Capítulo 5:

Conclusões gerais e

Perspectivas futuras

5.1. CONCLUSÕES GERAIS

A variação da temperatura de cura mostrou que acima de 150 °C ocorre a conversão dos grupos uretanos em aminas secundárias para os híbridos SPU, e com base nos resultados de RMN ^{13}C e TG/DTG, quanto maior a temperatura utilizada, maior a quantidade da amina secundária presente na estrutura dos híbridos. A temperatura de síntese e cura contribuiu de forma conjunta no tamanho das nano partículas inorgânicas e na dimensionalidade dos fractais de massa formados. O menor valor de raio de giro R_g das partículas primárias dos fractais foi observado nas temperaturas de 55 e 166 °C para síntese e cura, respectivamente. Os efeitos das temperaturas na estrutura dos HOI permitiram aprimorar as propriedades funcionais dos revestimentos SPU, os quais apresentam melhor resultados de impedância para os revestimentos com temperatura de cura de 166 °C, e temperaturas de síntese de 55 e 70 °C. Em relação ao processo de deposição por dip-coating, a velocidade de 21 cm/min foi selecionada como a mais adequada, por proporcionar revestimentos mais finos e homogêneos quando comparados a outros revestimentos de PU presentes na literatura.

O aumento da quantidade de silício para o revestimento híbrido SPU-Y levou a ótimos resultados, as nano partículas inorgânicas do híbrido apresentaram tamanho similar ao HOI com menor quantidade sílica, tendo ocorrido o aumento da dimensionalidade dos fractais de massa. O revestimento SPU-Y apresentou maior impedância e estabilidade no período de tempo do ensaio de corrosão, com uma espessura 3,5 vezes menor que o revestimento SPU2T55. Além da melhora na impedância e melhora na reprodutibilidade, o HOI SPY-Y também apresentou maior estabilidade térmica. Porém, a formulação SPU foi limitada em relação à concentração máxima de Si possível de se preparar sol com estabilidade adequada ao uso do processo de deposição.

O desenvolvimento da formulação NF se mostrou adequado para acomodar maiores razões molares TEOS/APTES, e proporcionou a formação de revestimentos híbridos de alta impedância, tendo a amostra NF1,50 apresentado excelentes resultados. Essa formulação se mostrou adequada para incorporação de outras substâncias para melhorar e/ou fornecer novas propriedades ao HOI, assim como foi o caso do 4-Aminofenil dissulfeto. Além disso, a NF apresentou interações

intermoleculares diferentes do SPU. A obtenção do HOI com o agente autocicatrizante se mostrou promissora, apesar de não se ter uma conclusão sólida sobre a atuação efetiva da autorregeneração. Mesmo assim, os resultados de estabilidade temporal da impedância durante os ensaios de corrosão em solução salina sugerem a possibilidade do efeito de regeneração estar atuando em escala nanométrica.

Os resultados obtidos para os HOI do tipo SPU aprimoraram os parâmetros de processamento, como temperaturas, velocidade de emersão, e a formulação com alta quantidade de silício fornece revestimentos com maior impedância e menor espessura do que a maioria de revestimentos a base de PU encontrados na literatura. O mesmo pode ser dito para os revestimentos NF, além de possuírem uma formulação que possibilitou a melhora e/ou adição de novas propriedades para os revestimentos HOI.

REFERÊNCIAS

- 1 SANTOS, F. C. d.; HARB, S. V.; MENU, M. -J.; TURQ, V. PULCINELLI, S. H.; SANTILLI, C. V.; HAMMER, P. On the structure of high performance anticorrosive PMMA-siloxane-silica hybrid coatings. **RCS Advances**, v. 5, n. 129, p. 106754-106763, 2015.
- 2 SONNENSCHN, M. F. **Polyurethanes: Science, Technology, Markets, and Trends**. Wiley, 2014. 432 p.
- 3 MEERA, K. M. S.; SANKAR, R. M.; JAISANKAR, S. N.; MANDAL, A. B. 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.
- 4 SANCHEZ, C. ; SOLER-ILLIA, G. J. D. A. A.; RIBOT, F.; GROSSO, D. 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.
- 5 SANCHEZ, C.; ROZES, L.; RIBOT, F.; LABERTY-ROBERT, C.; GROSSO, D.; SASSOYE, C.; BOISSIERE, C.; NICOLE, L. "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.
- 6 SANTILLI, C. V. ; CHIAVACCI, L. A.; LOPES, L.; PULCINELLI, S. H.; OLIVEIRA, A. G. Controlled drug release from ureasil-polyether hybrid materials. **Chemistry of Materials**, v. 21, n. 3, p. 463-467, 2009.
- 7 MOLINA, E. F. ; MARCAL, L.; PEREIRA DE CARVALHO, H. W.; NASSAR, E. J.; CIUFFI, K. J. Tri-ureasil gel as a multifunctional organic-inorganic hybrid matrix. **Polymer Chemistry**, v. 4, n. 5, p. 1575-1582, 2013.
- 8 JOSÉ, N. M.; Prado, L. A. S. d. A. Materiais híbridos orgânico-inorgânicos: Preparação e algumas aplicações. **Química Nova**, v. 28, n. 2, p. 8, 2005.
- 9 HAMMER, P.; dos SANTOS, F. C.; CERRUTTI, B. M.; PULCINELLI, S. H.; SANTILLI, C. V. Highly corrosion resistant siloxane-polymethyl methacrylate hybrid coatings. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 63, n. 2, p. 266-274, 2012.

- 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 MAMMERI, F. ; ROZES, L.; SANCHEZ, C.; BOURHIS, E. L. 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.
- 12 PALÁCIO, G.; PULCINELLI, S. H.; MAHIOU, R.; BOYER, D.; CHADEYRON, G.; SANTILLI, C. V. Coupling photoluminescence and ionic conduction properties using the different coordination sites of the ureasil-polyether hybrid materials. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 43, p. 37364-37373, 2018.
- 13 JUDEINSTEIN, P.; SANCHEZ, C. Hybrid organic-inorganic materials: a land of multidisciplinary. **Journal of Materials Chemistry**, v. 6, n. 4, p.511-525, 1996.
- 14 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.
- 15 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.
- 16 AIROLDI, C.; FARIAS, R. F. d., Alcóxidos como precursores na síntese de novos materiais através do processo sol-gel. **Química Nova**, v. 27, p. 84-88, 2004.
- 16 JUNGGERMANN, E.; SONNTAG, N. O. V. **Glycerine**: a key cosmetic ingredient. Marcel Dekker: New York, N.Y., 1991. 460 p.
- 17 O. Bayer, W. S., H. Rinke, L. Orthner, H. Schild. A process for the production of polyurethanes and polyureas[Verfahren zur Herstellung von Polyurethanen bzm. Polyharnstoffen]. 1937.
- 18 <https://polyurethane.americanchemistry.com/History/> Introduction to Polyurethanes: History. (acessado em 09/08/21).

- 19 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.
- 20 BLANK, W. J.; TRAMONTANO, V. J. Properties of crosslinked polyurethane dispersions. **Progress in Organic Coatings**, v. 27, n. 1, p.1-15, 1996.
- 21 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.
- 22 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.
- 23 DEGRANDI-CONTRAIRES, E.; LOPEZ, A.; REYES, Y.; ASUA, J. M.; CRETON, C. High-shear-strength waterborne polyurethane/acrylic soft adhesives. **Macromolecular Materials and Engineering**, v.298, n. 6, p.612-623, 2013.
- 24 SARDON, H.; IRUSTA, L.; FERNÁNDEZ-BERRIDI, M. J.; LANSALOT, M.; BOURGEAT-LAMI, E. Synthesis of room temperature self-curable waterborne hybrid polyurethanes functionalized with (3-aminopropyl)triethoxysilane (APTES). **Polymer**, v.51, n.22, p.5051-5057, 2010.
- 25 HECK, C. A.; GIACOMOLLI, D. A.; LIVOTTO, P. R.; dos SANTOS, J. H. Z.; WOLF, C. R. Hybrid silica generated In situ in polyurethane-based composites. **Journal of Applied Polymer Science**, v.131, n. 23, n/a-n/a, 2014.
- 26 SZYCHER, M. **Szycher's Handbook of Polyurethanes, Second Edition**. Taylor & Francis, 2012. 1144 p.
- 27 FINK, J. K. Poly(urethane)s. In: _____. **Reactive polymers fundamentals and applications**. 2nd ed. Oxford: William Andrew, 2013. Chap. 2, p. 49-93.
- 28 RANDALL, D.; LEE, S., **The Polyurethanes Book**. 1st ed.; Wiley: New York, 2003. 494 p.

- 29 VOLKOVA, E. R.; STRELNIKOV, V. N.; BORISOVA, I. A.; SLOBODINYUK, A. I.; SAVCHUK, A. V. The Effect of the Isocyanate–Hydroxyl Ratio on the Structure and Properties of Hard Polyurethanes. **Polymer Science, Series D**, v.11, n.3, p. 292-296, 2018.
- 30 THIELE, L.; BECKER, R., Catalytic mechanisms of polyurethane formation. *Advances in Urethane: Science & Technology*, v. 12, p. 59-85, 1993.
- 31 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.
- 32 GOLLING, F. E.; PIRES, R.; HECKING, A.; WEIKARD, J.; RICHTER, F.; DANIELMEIER, K.; DIJKSTRA, D. Polyurethanes for coatings and adhesives – chemistry and applications. **Polymer International**, v. 68, n. 5, p. 848-855, 2018.
- 33 RAMEZANZADEH, B.; GHASEMI, E.; MAHDAVIAN, M.; CHANGIZI, E.; MOHAMADZADEH MOGHADAM, M. H. Covalently-grafted graphene oxide nanosheets to improve barrier and corrosion protection properties of polyurethane coatings. **Carbon**, v. 93, p. 555-573, 2015.
- 34 CAI, K.; ZUO, S.; LUO, S.; YAO, C.; LIU, W.; MA, J.; MAO, H.; LI, Z. Preparation of polyaniline/graphene composites with excellent anti-corrosion properties and their application in waterborne polyurethane anticorrosive coatings. **RSC Advances**, v. 6, n. 98, p. 95965-95972, 2016.
- 35 MO, Q.; LI, W.; YANG, H.; GU, F.; CHEN, Q.; YANG, R. Water resistance and corrosion protection properties of waterborne polyurethane coating enhanced by montmorillonite modified with Ce^{3+} . **Progress in Organic Coatings**, v. 136, p. 105213, 2019.
- 36 SHIRKE, A. G.; DHOLAKIYA, B. Z.; KUPERKAR, K. Enhancement of physico-chemical and anti-corrosive properties of tung oil based polyurethane coating via modification using anhydrides and inorganic acid. **Surfaces and Interfaces**, v.15, p. 180-190, 2019.
- 37 RANADE, S.; NEELAKANTAN, L. Exploring in situ integration of pongamia oil to improve barrier properties of polyurethane coatings. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 137, n. 47, p. 49553, 2020.

- 38 GAIKWAD, M. S.; GITE, V. V.; MAHULIKAR, P. P.; HUNDIWALE, D. G.; YEMUL, O. S. Eco-friendly polyurethane coatings from cottonseed and karanja oil. **Progress in Organic Coatings**, v. 86, p. 164-172, 2015.
- 39 PARASKAR, P. M.; PRABHUDESAI, M. S.; KULKARNI, R. D. Synthesis and characterizations of air-cured polyurethane coatings from vegetable oils and itaconic acid. **Reactive and Functional Polymers**, v. 156, p. 104734, 2020.
- 40 FU, C.; YANG, Z.; ZHENG, Z.; SHEN, L. Properties of alkoxysilane 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.
- 41 ZHOU, H.; WANG, H.; TIAN, X.; ZHENG, K.; CHENG, Q. Effect of 3-Aminopropyltriethoxysilane on polycarbonate based waterborne polyurethane transparent coatings. **Progress in Organic Coatings**, v. 77, n. 6, p. 1073-1078, 2014.
- 42 SARDON, H.; IRUSTA, L.; GONZÁLEZ, A.; FERNÁNDEZ-BERRIDI, M. J. Waterborne hybrid polyurethane coatings functionalized with (3-aminopropyl)triethoxysilane: Adhesion properties. **Progress in Organic Coatings**, v.76, n.9, p. 1230-1235, 2013.
- 43 SONG, E.-H.; JEONG, S.-H.; PARK, J.-U.; KIM, S.; KIM, H.-E.; SONG, J. Polyurethane-silica hybrid foams from a one-step foaming reaction, coupled with a sol-gel process, for enhanced wound healing. **Materials Science and Engineering: C**, v.79, p. 866-874, 2017.
- 44 CHUNG, Y.-C.; CHUNG, K. H.; CHOI, J. W.; CHUN, B. C. Preparation of hybrid polyurethane–silica composites by a lateral sol-gel process using tetraethyl orthosilicate. **Journal of Composite Materials**, v.52, n.2, p. 159-168, 2017.
- 45 ZHAI, L.; WANG, Y.; PENG, F.; XIONG, Z.; LIU, R.; YUAN, J.; LAN, Y. Synthesis of TiO₂–SiO₂/waterborne polyurethane hybrid with amino-siloxane terminated via a sol–gel process. **Materials Letters**, v. 89, p. 81-85, 2012.
- 47 ANDRESEN, H.; BINGEL, U.; STREICHERT, T.; SCHMOLDT, A.; ZOERNER, A. A.; TSIKAS, D.; JUST, I. 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.

- 48 BERGMANN, J. C.; TUPINAMBÁ, D. D.; COSTA, O. Y. A.; ALMEIDA, J. R. M.; BARRETO, C. C.; QUIRINO, B. F. Biodiesel production in Brazil and alternative biomass feedstocks. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 21, p. 411-420, 2013.
- 49 BASU, P., Biomass gasification, pyrolysis and torrefaction: practical design and theory. **Academic press**: 2013.
- 50 ANP **Painel Dinâmico Produção de Biodiesel 2021**
<https://app.powerbi.com/view?r=eyJrljoiOTlkODYyODctMGJjNS00MGlyLWJmMWItNGJINDg0ZTg5NjBliwidCI6IjQ0OTlmNGZmLTl0YTtytNGI0Mi1iN2VmLTYyNGFmY2FkYzkyMyJ9&pageName=ReportSection8aa0cee5b2b8a941e5e0%22> (acessado em 09/08/2021).
- 51 BEATRIZ, A.; ARAÚJO, Y. J. K.; LIMA, D. P. d. Glicerol: um breve histórico e aplicação em sínteses estereosseletivas. **Química Nova**, v. 34, p. 306-319, 2011.
- 52 BLAISZIK, B. J.; KRAMER, S. L. B.; OLUGEBEFOLA, S. C.; MOORE, J. S.; SOTTOS, N. R.; WHITE, S. R. Self-Healing Polymers and Composites. **Annual Review of Materials Research**, v. 40, p. 179-211, 2010.
- 53 MAULDIN, T. C.; KESSLER, M. R. Self-healing polymers and composites. **International Materials Reviews**, v.55, n.6, p. 317-346, 2010.
- 54 THAKUR, V. K.; KESSLER, M. R. Self-healing polymer nanocomposite materials: A review. **Polymer**, v.69, p. 369-383, 2015.
- 55 HERBST, F.; DÖHLER, D.; MICHAEL, P.; BINDER, W. H. Self-Healing Polymers via Supramolecular Forces. **Macromolecular Rapid Communications**, v.34, n.3, p. 203-220, 2013.
- 56 MATXAIN, J. M.; ASUA, J. M.; RUIPEREZ, F. Design of new disulfide-based organic compounds for the improvement of self-healing materials. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v.18, n.3, p. 1758-1770, 2016.
- 57 NEVEJANS, S.; BALLARD, N.; MIRANDA, J. I.; RECK, B.; ASUA, J. M. The underlying mechanisms for self-healing of poly(disulfide)s. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v.18, n.39, p. 27577-27583, 2016.
- 58 CHANG, K.; JIA, H.; GU, S.-Y. A transparent, highly stretchable, self-healing polyurethane based on disulfide bonds. **European Polymer Journal**, v.112, p. 822-831, 2019.

- 59 YARMOHAMMADI, M.; SHAHIDZADEH, M.; RAMEZANZADEH, B. Designing an elastomeric polyurethane coating with enhanced mechanical and self-healing properties: The influence of disulfide chain extender. **Progress in Organic Coatings**, v.121, p. 45-52, 2018.
- 60 REKONDO, A.; MARTIN, R.; RUIZ DE LUZURIAGA, A.; CABANERO, G.; GRANDE, H. J.; ODRIOSOLA, I. Catalyst-free room-temperature self-healing elastomers based on aromatic disulfide metathesis. **Materials Horizons**, v.1, n.2, p. 237-240, 2014.
- 61 LIU, S.; LI, Z.; YU, Q.; QI, Y.; PENG, Z.; LIANG, J. Dual self-healing composite coating on magnesium alloys for corrosion protection. **Chemical Engineering Journal**, v.424, p. 130551, 2021.
- 62 TAYLOR, J. R. **An introduction to error analysis** : the study of uncertainties in physical measurements. University Science Books: Mill Valley, Calif.; p x- 270, 1982.
- 63 RAHAMAN, M. N. **Ceramic processing and sintering**. 2nd ed. Boca Raton: CRC Press, 2003. 875 p.
- 64 DOUCET, M.; CHO, J. H.; ALINA, G.; ATTALA, Z.; BAKKER, J.; BOUWMAN, W.; BUTLER, P.; CAMPBELL, K.; COOPER-BENUN, T.; DURNIAK, C.; FORSTER, L.; GONZALES, M.; HEENAN, R.; JACKSON, A.; KING, S.; KIENZLE, P.; KRZYWON, J.; NIELSEN, T.; O'DRISCOLL, L.; POTRZEBOWSKI, W.; PRESCOTT, S.; FERRAZ LEAL, R.; ROZYCKO, P.; SNOW, T.; WASHINGTON, A. **SasView version 5.0.3. Zenodo**. 2020.
- 65 \it Irena : tool suite for modeling and analysis of small-angle scattering. **Journal of Applied Crystallography**, v. 42, n. 2, p. 347-353, 2009.
- 66 SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Spectrometric identification of organic compounds**. 7th ed. Hoboken: John Wiley & Sons, 2005. 502 p.
- 67 MISHRA, A. K.; CHATTOPADHYAY, D. K.; SREEDHAR, B.; RAJU, K. V. S. N. FT-IR and XPS studies of polyurethane-urea-imide coatings. **Progress in Organic Coatings**, v. 55, n 3, p. 231-243, 2006.
- 68 HAN, Y.-H.; TAYLOR, A.; MANTLE, M. D.; KNOWLES, K. M. Sol–gel-derived organic–inorganic hybrid materials. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 353, n. 3, p. 313-320, 2007.

- 69 CHAN, C.-K.; Peng, S.-L.; Chu, I. M.; Ni, S.-C. Effects of heat treatment on the properties of poly(methyl methacrylate)/silica hybrid materials prepared by sol–gel process. **Polymer**, v.42, n.9, p. 4189-4196, 2001.
- 70 MATTIA, J.; PAINTER, P. A Comparison of Hydrogen Bonding and Order in a Polyurethane and Poly(urethane–urea) and Their Blends with Poly(ethylene glycol). **Macromolecules**, v.40, n.5, p. 1546-1554, 2007/03/01 2007.
- 71 KIM, J.-S.; YOO, D.-J.; MIN, J.; SHAKOOR, R. A.; KAHRAMAN, R.; CHOI, J. W. Poreless Separator and Electrolyte Additive for Lithium–Sulfur Batteries with High Areal Energy Densities. **ChemNanoMat**, v.1, n.4, p. 240-245, 2015.
- 72 KONG, Z.; TIAN, Q.; ZHANG, R.; YIN, J.; SHI, L.; YING, W. B.; HU, H.; YAO, C.; WANG, K.; ZHU, J. Reexamination of the microphase separation in MDI and PTMG based polyurethane: Fast and continuous association/dissociation processes of hydrogen bonding. **Polymer**, v. 185, p. 121943, 2019.
- 73 ISHIDA, H.; HORII, F. Solid-State ¹³C and ¹⁵N NMR Analyses of Structure and Dynamics of Spacer Methylene Sequences and Mesogen Groups for Liquid Crystalline Polyurethanes with Different Spacer Lengths. **Macromolecules**, v.35, n.14, p. 5550-5558, 2002.
- 74 PERGAL, M. V.; ANTIĆ, V. V.; GOVEDARICA, M. N.; GOÄEVAC, D.; OSTOJIĆ, S.; DJONLAGIĆ, J. Synthesis and characterization of novel urethane-siloxane copolymers with a high content of PCL-PDMS-PCL segments. **Journal of Applied Polymer Science**, v.122, n.4, p. 2715-2730, 2011.
- 75 CHATTOPADHYAY, D. K.; WEBSTER, D. C. Thermal stability and flame retardancy of polyurethanes. **Progress in Polymer Science**, v. 34, n. 10, p. 1068-1133, 2009.
- 76 GRASSIE, N.; ZULFIQAR, M. Thermal degradation of the polyurethane from 1,4-butanediol and methylene bis(4-phenyl isocyanate). **Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition**, v. 16, n. 7, p. 1563-1574, 1978.
- 77 HARB, S. V.; SANTOS, F. C. d.; CAETANO, B. L.; PULCINELLI, S. H.; SANTILLI, C. V.; HAMMER, P. Structural properties of cerium doped siloxane-PMMA hybrid coatings with high anticorrosive performance. **RCS Advances**, v. 5, n. 20, p. 15414-15424, 2015.

- 78 CHUANG, F.-S.; TSI, H.-Y.; CHOW, J.-D.; TSEN, W.-C.; SHU, Y.-C.; JANG, S.-C. Thermal degradation of poly(siloxane-urethane) copolymers. **Polymer Degradation and Stability**, v. 93, n. 10, p. 1753-1761, 2008.
- 79 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.
- 80 GURUNATHAN, T.; CHUNG, J. S. Physicochemical Properties of Amino–Silane-Terminated Vegetable Oil-Based Waterborne Polyurethane Nanocomposites. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 4, n. 9, p. 4645-4653, 2016.
- 81 CHEN, L.; HAYASHI, M.; TAKASU, A. Hydrophobicity enhancement of polyurethanes by attaching fluorinated end blocks via ATRP and correlation between surface properties and self-assembly nature. **Polymer**, v. 172, p. 312-321, 2019.
- 82 RAO, B. N.; SASTRY, P. U.; JANA, T. Structure-property relationships of ferrocene functionalized segmented polyurethane. **European Polymer Journal**, v. 115, p. 201-211, 2019.
- 83 XU, D.-H.; LIU, F.; PAN, G.; ZHAO, Z.-G.; YANG, X.; SHI, H.-C.; LUAN, S.-F. Softening and hardening of thermal plastic polyurethane blends by water absorbed. **Polymer**, v. 218, p. 123498, 2021.
- 84 ELWELL, M. J.; MORTIMER, S.; RYAN, A. J.; BRAS, W. A synchrotron SAXS study of the structure development kinetics during the reactive processing of flexible polyurethane foam. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**, v. 97, n. 1, p. 261-264, 1995.
- 85 BEAUCAGE, G. Approximations Leading to a Unified Exponential/Power-Law Approach to Small-Angle Scattering. **Journal of Applied Crystallography**, v. 28, n. 6, p. 717-728, 1995.
- 86 LIN, Y.-C.; CHEN, C.-Y.; CHEN, H.-L.; HASHIMOTO, T.; CHEN, S.-A.; LI, Y.-C. Hierarchical self-assembly of nanoparticles in polymer matrix and the nature of the interparticle interaction. **The Journal of Chemical Physics**, v. 142, n. 21, p. 214905, 2015.

- 87 HAGHDADEH, P.; GHAFARI, M.; RAMEZANZADEH, B.; BAHLAKEH, G.; SAEB, M. R. Polyurethane coatings reinforced with 3-(triethoxysilyl)propyl isocyanate functionalized graphene oxide nanosheets: Mechanical and anti-corrosion properties. **Progress in Organic Coatings**, v.136, p. 105243, 2019.
- 88 WANG, D.; BIERWAGEN, G. P. Sol-gel coatings on metals for corrosion protection. **Progress in Organic Coatings**, v. 64, n. 4, p. 327-338, 2009.
- 89 BALGUDE, D.; SABNIS, A. Sol-gel derived hybrid coatings as an environment friendly surface treatment for corrosion protection of metals and their alloys. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 64, n. 1, p. 124-134, 2012// 2012.
- 90 HARB, S. V.; TRENTIN, A.; SOUZA, T. A. C. d.; MAGNANI, M.; PULCINELLI, S. H.; SANTILLI, C. V.; HAMMER, P. Effective corrosion protection by eco-friendly self-healing PMMA-cerium oxide coatings. **Chemical Engineering Journal**, v. 383, p. 123219, 2020.
- 91 COLEMAN, M. M.; LEE, K. H.; SKROVANEK, D. J.; PAINTER, P. C. Hydrogen bonding in polymers. 4. Infrared temperature studies of a simple polyurethane. **Macromolecules**, v. 19, n. 8, p. 2149-2157, 1986.
- 92 BRAZ, Á. G. **Desenvolvimento de filme híbrido orgânico-inorgânico siloxano-PU pelo processo sol-gel**. 2017. 84 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2017.
- 93 Nardeli, J. V.; Fugivara, C. S.; Taryba, M.; Pinto, E. R. P.; Montemor, M. F.; Benedetti, A. V. Tannin: A natural corrosion inhibitor for aluminum alloys. **Progress in Organic Coatings**, v. 135, p. 368-381, 2019.
- 94 LIU, X.; XIONG, J.; LV, Y.; ZUO, Y. Study on corrosion electrochemical behavior of several different coating systems by EIS. **Progress in Organic Coatings**, v. 64, n. 4, p. 497-503, 2009.
- 95 TRENTIN, A.; HARB, S. V.; UVIDA, M. C.; PULCINELLI, S. H.; SANTILLI, C. V.; MARCOEN, K.; PLETINCX, S.; TERRY, H.; HAUFFMAN, T.; HAMMER, P. Dual Role of Lithium on the Structure and Self-Healing Ability of PMMA-Silica Coatings on AA7075 Alloy. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 11, n. 43, p. 40629-40641, 2019.