

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:

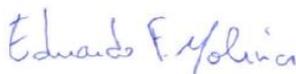


Prof. Dr. CELSO VALENTIM SANTILLI (Participação Virtual)
Departamento de Química Analítica, Físico-Química e Inorgânica / Instituto de Química - UNESP - Araraquara



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

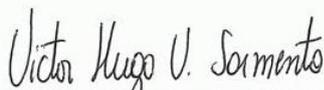
Prof. Dr. JULIANO ALEXANDRE CHAKER (Participação Virtual)
Farmácia / Faculdade de Ceilandia - UNB - Brasília



Prof. Dr. EDUARDO FERREIRA MOLINA (Participação Virtual)
Labquim-Laboratório de Pesquisa em Química / Universidade de Franca - UNIFRAN - Franca



Prof. Dr. CECILIO SADAO 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)triétoxissilano (APTES) combinado com Tetraortossilicato 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 $1,5 \mu\text{m}$. Com os resultados obtidos foi definido que os melhores parâmetros para a produção dos híbridos SPU são: temperatura de síntese de $55 \text{ }^\circ\text{C}$, temperatura de cura de $166 \text{ }^\circ\text{C}$ 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 $1,5 \mu\text{m}$ e estabilidade térmica de $270 \text{ }^\circ\text{C}$. 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 $1.5 \mu\text{m}$. With the results, it was defined that the best parameters for production of SPU hybrids are: synthesis temperature of $55 \text{ }^\circ\text{C}$, curing temperature of $166 \text{ }^\circ\text{C}$ 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 Q^3 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 $1.5 \mu\text{m}$ and thermal stability of $270 \text{ }^\circ\text{C}$. 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 ₃ CH 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 ₂ CH 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.....	Tetraétoxissilano
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 fotocromáticos.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

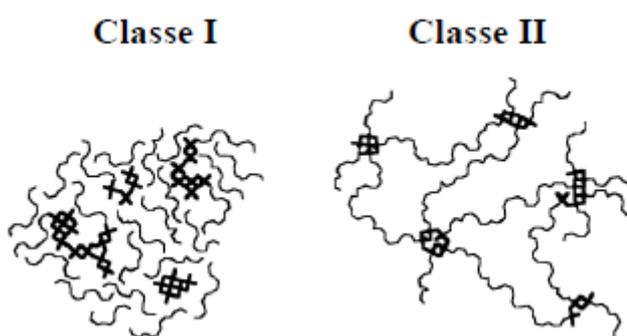


Figura 1. Estruturas representativas dos materiais híbridos de classe I e classe II.

Fonte: Adaptado.¹³

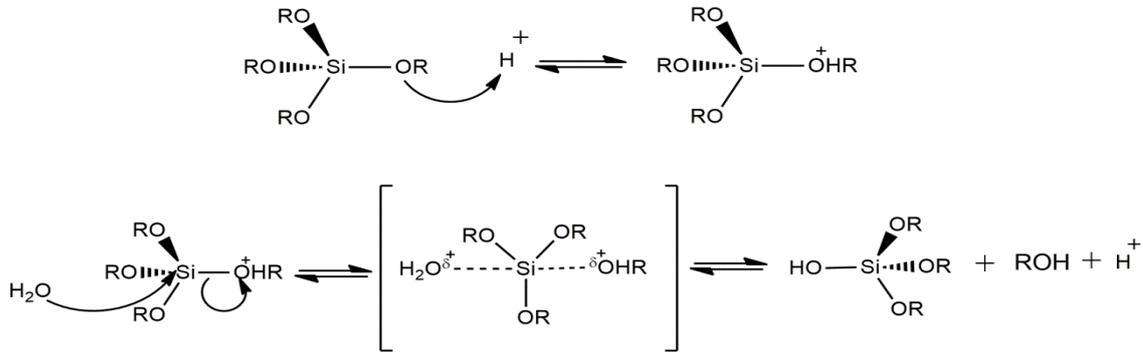
Atualmente uma família muito pesquisada de materiais híbridos são os que fazem parte do sistema siloxano-PMMA (Poli(metacrilado de metila)), combinando uma rede inorgânica ramificada (grupos siloxano) com cadeias altamente polimerizadas (PMMA). Isto resulta em um material denso, que quando depositado 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

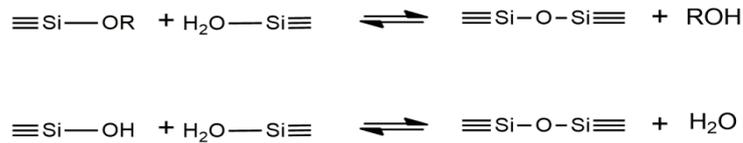


Figura 2. Mecanismo de hidrólise e condensação do alcóxido de silício (R = CH₃CH₂, CH₃).

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**.

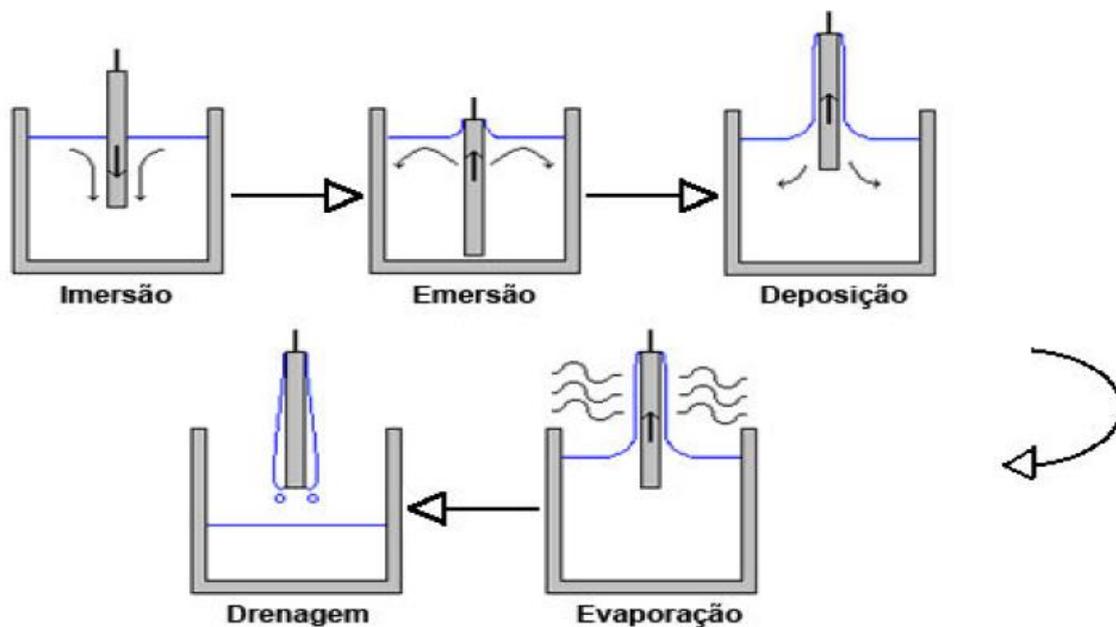


Figura 3. Representação esquemática das cinco etapas envolvidas na formação do filme por dip-coating.

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 polioliol, 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}

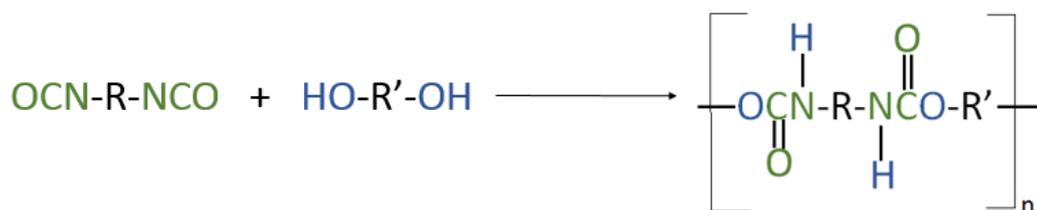


Figura 4. Representação esquemática da reação entre um diisocianato e um diol para obtenção do PU.

Fonte: Autor.

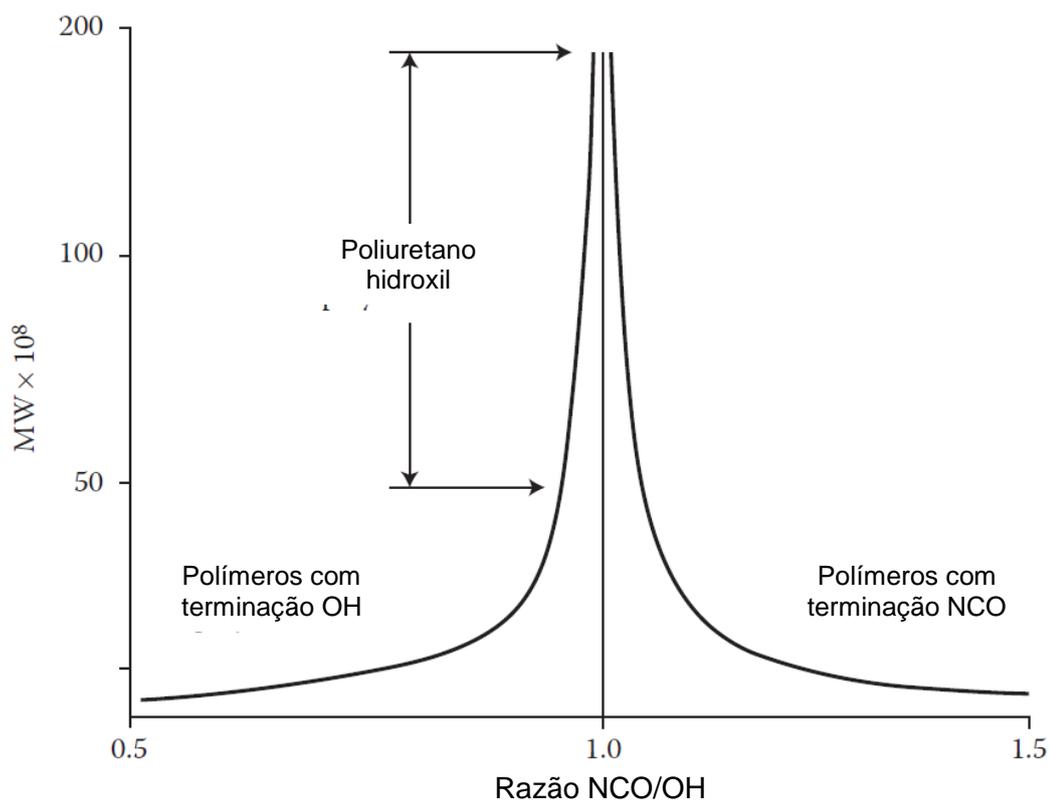


Figura 5. Correlação entre a massa molecular (g/mol) e a razão NCO/OH para PU.
 Fonte: SZYCHER.²⁶

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

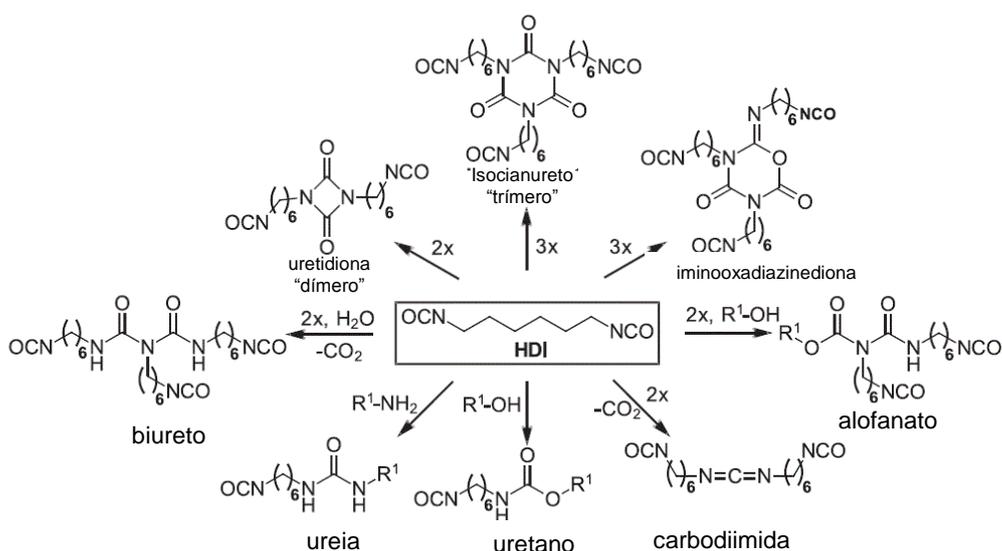


Figura 6. Possíveis estruturas obtidas através das reações do NCO.

Fonte: Adaptado.³²

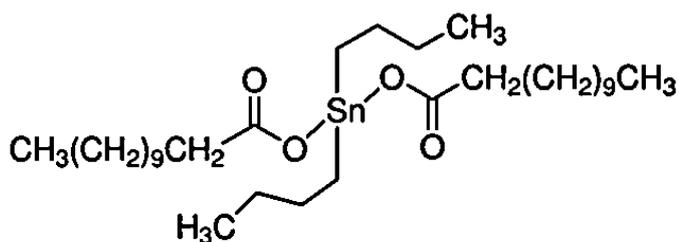


Figura 7. Estrutura molecular do catalisador DBTDL.

Fonte: Autor.

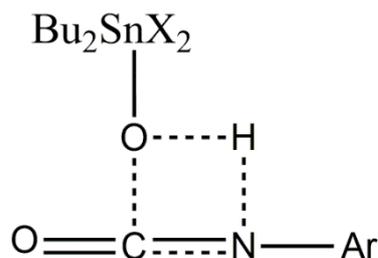


Figura 8. Complexo ativado formado entre isocianato, hidroxila e catalisador.

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

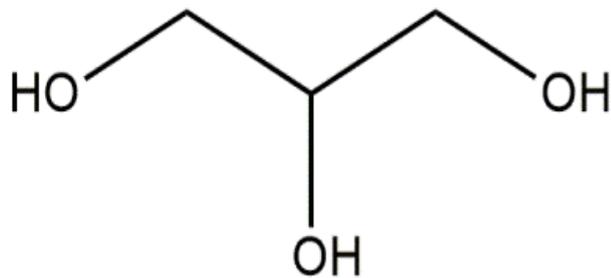


Figura 9. Estrutura molecular do glicerol.

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.

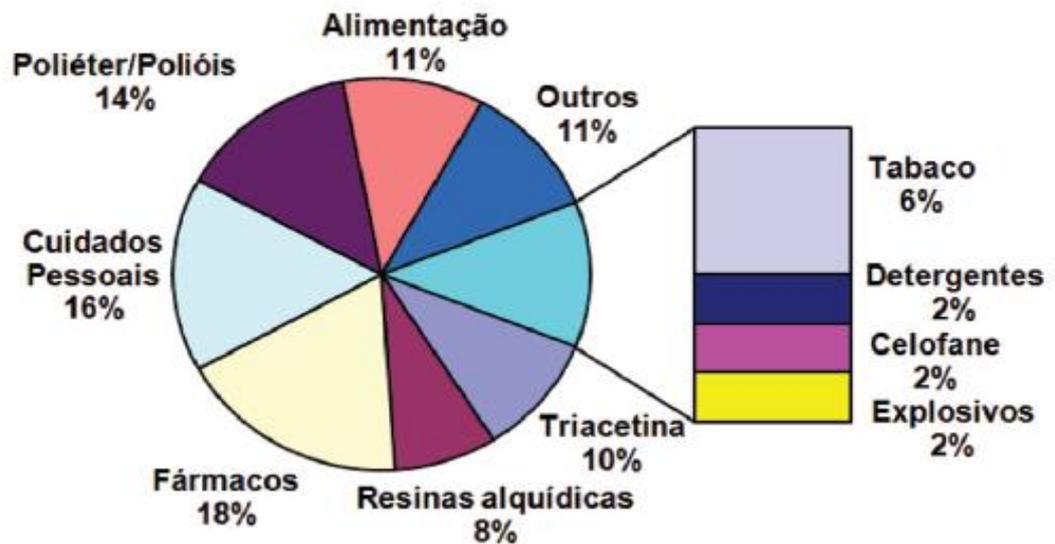


Figura 10. Seguimentos do mercado do glicerol (porcentagem em volume consumido em diferentes setores).

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}

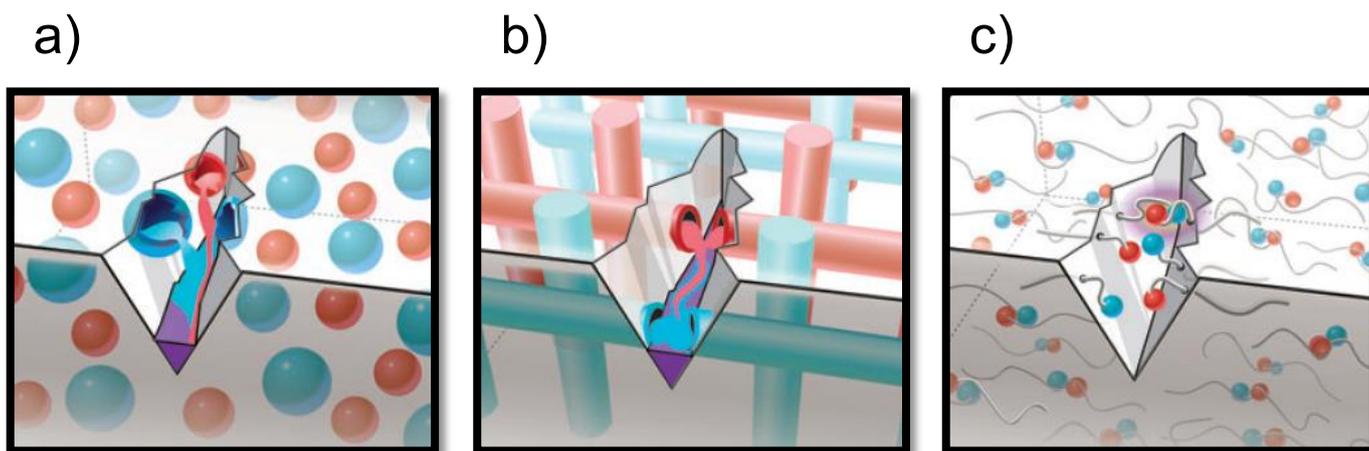


Figura 11. Representação dos diferentes sistemas self-healing a) cápsula b) vascular c) intrínseco.

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. Conseqüentemente, 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 sufênil.^{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**.

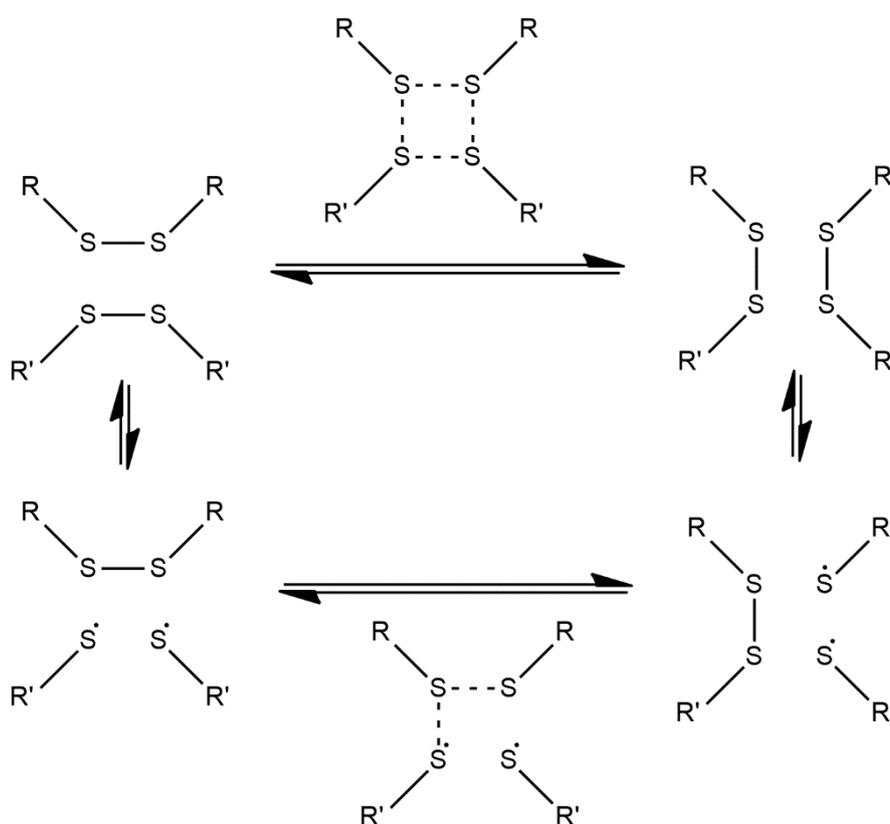


Figura 12. Representação dos mecanismos de regeneração da ligação de dissulfeto.

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

1.2. OBJETIVOS

- Geral

Sintetizar o HOI sílica-PU utilizando o glicerol, reagente proveniente de fontes renováveis e de abundante quantidade no mercado brasileiro, que seja adequado para uso como barreira protetora contra corrosão.

- Específicos

Utilizar parâmetros de processamento, como temperatura de síntese, temperatura de cura e velocidade de emersão, para controlar as propriedades e a estrutura dos HOI e determinar quais as condições para obtenção de revestimentos com melhor desempenho, como barreiras protetoras contra corrosão de aços.

Modificar a composição química dos HOI aumentando o teor de silício no sistema e avaliar o seu efeito na estrutura do material e, conseqüentemente, nas suas propriedades funcionais, visando alcançar a composição que produza revestimentos com ótima propriedade anticorrosiva.

Desenvolver um revestimento sílica-PU que tenha a capacidade de autocicatrização quando submetido a um desgaste físico, utilizando um sistema intrínseco que não necessita de estímulos externos.

Capítulo 2:

Parte experimental

2.1. MATERIAIS

Todos os reagentes estão disponíveis comercialmente: Tetraortossilicato de etila (TEOS, Sigma-Aldrich), (3-aminopropil)triétoxissilano (APTES, Sigma-Aldrich), dilaurato de dibutilestanho (DBTDL, Sigma-Aldrich), etanol (Sigma-Aldrich), acetona (Synth), ácido nítrico (Sigma-Aldrich), 4,4'-metilenobis(fenil isocianato) (4,4'-MDI, Sigma-Aldrich), glicerol (Synth) e 4-Aminofenil Dissulfeto (Sigma-Aldrich). Todos os reagentes foram utilizados como recebidos. O aço carbono 1020 (Fe=98,67-99,04%, C=0,17-0,24%, Mn=0,3-0,6%, Si=0,4% máx, P=0,04% máx e S=0,05% máx), fornecido pela GGD Metals, foi escolhido por ser utilizado, por exemplo, em perfis estruturais, placas para produção de tubos e na construção civil.

2.2. SÍNTESE

A síntese do híbrido sílica-PU pelo PSG foi dividida em quatro etapas principais, que utilizam um sistema de refluxo esquematizado na **Figura 13**. A primeira etapa é a de formação do PU, utilizando o 4,4'-MDI (Metileno fenil diisocianato) e o glicerol na presença do catalisador dilaurato de dibutilestanho (DBTDL) em acetona (solvente), **Figura 14**, os quais foram misturados em um balão de fundo redondo por 4h em um sistema de refluxo com agitação constante. A segunda etapa consiste na adição do agente conector APTES ((3-Aminopropil)triétoxissilano) à rede de PU, para possibilitar a conjugação com a rede de sílica e a formação de um híbrido de classe II, **Figura 15**. Após a adição do APTES ao sistema, a reação continuou por mais 4h. Na penúltima etapa, empregada simultaneamente com a segunda, em um frasco separado, por 1h, em temperatura ambiente, ocorre a formação da rede de sílica através das reações de hidrólise e condensação do TEOS (Tetraortossilicato de etila) por catálise ácida. Por fim, misturou-se a suspensão coloidal de sílica com o PU modificado para a obtenção do híbrido de classe II. A mistura permaneceu sob agitação por mais 10 min.

Para os HOI denominados por SPU, as razões molares utilizadas foram $NCO/OH = 1$, $APTES/MDI = 1$, $TEOS/APTES = 0,5$, $água/TEOS = 5$ e $etanol/água = 0,5$, as temperaturas de síntese utilizadas para esses HOI foram de 40, 55 e 70 °C, as temperaturas de cura utilizadas foram de 150, 166, 183 e 200 °C e as velocidades de emersão para deposição do revestimento no substrato por dip-coating foram de 07, 14 e 21 cm/min. Para o HOI denominado SPU-Y foram utilizadas as razões

molares de $NCO/OH = 1$, $APTES/MDI = 1$, $TEOS/APTES = 1$, $\text{água}/TEOS = 5$ e $\text{etanol}/\text{água} = 0,5$, temperatura de síntese de $55\text{ }^\circ\text{C}$, temperatura de cura de $166\text{ }^\circ\text{C}$ e velocidade de emersão de 21 cm/min .

Para a preparação dos HOI denominados NF foram utilizadas as razões molares de $NCO/OH = 1,32$, $APTES/MDI = 0,48$, $0,38$, $0,28$ e $0,08$ $TEOS/APTES = 1$, $1,50$ e $1,75$, $\text{água}/TEOS = 5$ e $\text{etanol}/\text{água} = 0,5$ e as concentrações de ASH utilizadas nesses HOI foram de $m_{ASH}/m_{MDI} = 5$, 10 e 20% . A temperatura de síntese, cura e velocidade de emersão utilizadas para esses HOI foram de $55\text{ }^\circ\text{C}$, $166\text{ }^\circ\text{C}$ e 21 cm/min , respectivamente. As quantidades em massa dos reagentes utilizados para a produção dos HOI estão na **Tabela 1**.

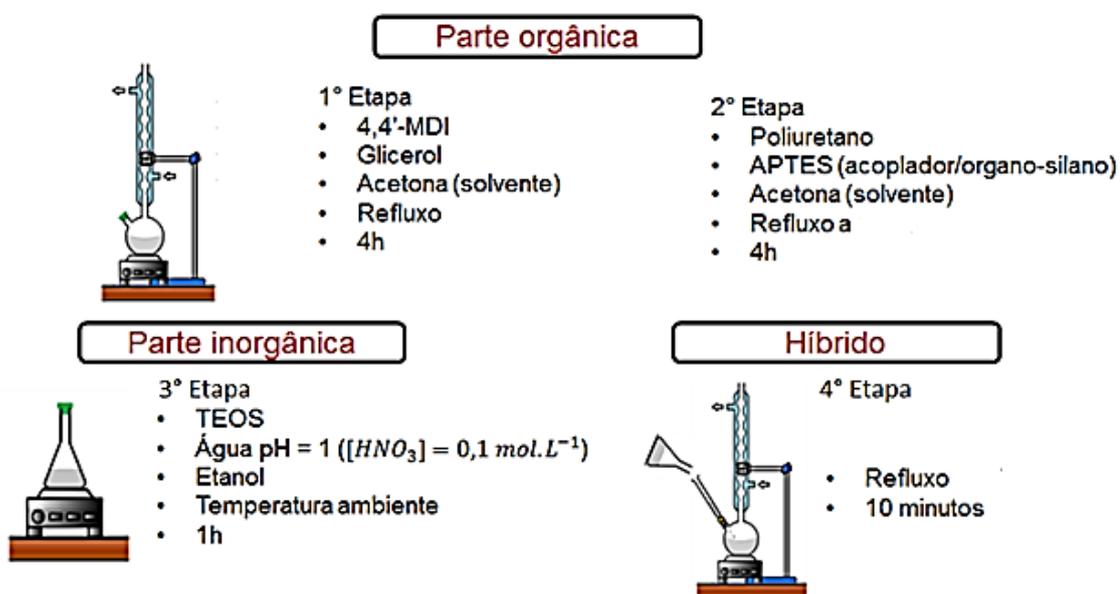


Figura 13. Representação esquemática do procedimento de síntese dos híbridos sílica-PU.

Fonte: Autor.

Tabela 1. Informações e quantidades em massa das substâncias químicas utilizadas para preparação dos HOI.

Híbridos	Massa (g)							DBTDL
	MDI	Glicerol	APTES	TEOS	Etanol	H ₃ O ⁺	4-Aminofenil Dissulfeto	
SPU	2,80	0,69	2,48	1,16	0,64	0,50	-	0,30
SPU-Y	2,80	0,69	2,48	2,33	1,29	1,01	-	0,30
NF1,00	2,80	0,52	1,20	1,13	0,62	0,49	-	0,30
NF1,50	2,80	0,52	1,20	1,70	0,94	0,73	-	0,30
NF1,75	2,80	0,52	1,20	1,98	1,09	0,85	-	0,30
NF1,00_5%ASH	2,80	0,52	0,95	0,89	0,50	0,39	0,14	0,30
NF1,00_20%ASH	2,80	0,52	0,20	0,19	0,11	0,08	0,56	0,30
NF1,50_10%ASH	2,80	0,52	0,70	0,99	0,55	0,43	0,28	0,30
NF1,50_20%ASH	2,80	0,52	0,20	0,29	0,16	0,12	0,56	0,30
Número CAS	101-68-8	56-81-5	919-30-2	78-10-4	64-17-5	-	722-27-0	77-58-7
Pureza	98%	98%	98%	98%	98%	-	98%	95%

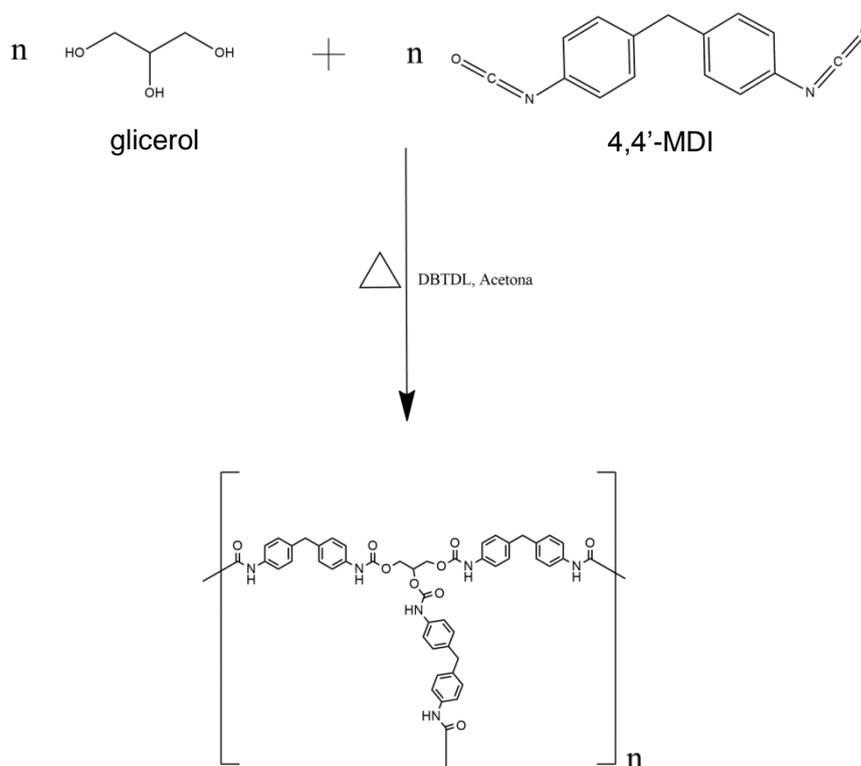


Figura 14. Representação esquemática da reação dos monômeros, glicerol e 4,4'-MDI, para a formação do PU.

Fonte: Autor.

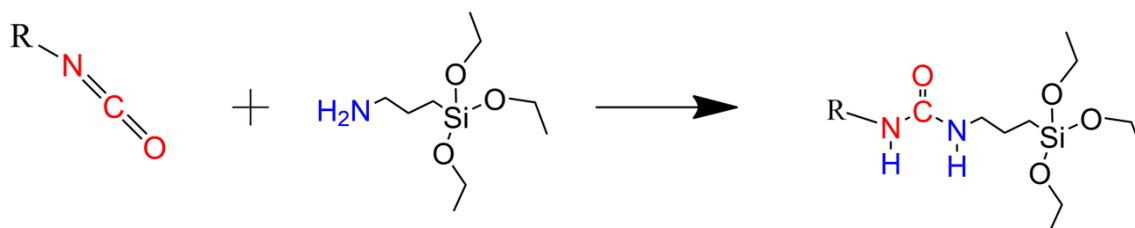


Figura 15. Representação esquemática da reação entre PU e APTES (R = cadeia reticulada de PU).

Fonte: Autor.

2.3. DEPOSIÇÃO DOS REVESTIMENTOS SÍLICA-PU

Os revestimentos HOI foram depositados em peças (2,5 cm x 2,5 cm x 0,2 cm) de aço carbono 1010 com área de 6,25 cm² da face maior utilizada no recobrimento, **Figura 16a**. As peças foram polidas com lixa d'água (Arotec) de granulometrias #100, #320, #600 e #1500 até a obtenção de uma superfície brilhante e uniforme, **Figura 16b**. Posteriormente os substratos polidos foram lavados em um banho de álcool isopropílico, em uma cuba de ultrassom.

A deposição do sol HOI foi realizada em condições ambiente (temperatura de 25±2 °C e pressão atmosférica) utilizando-se da técnica de dip-coating. Com auxílio de um elevador microprocessado (Microtube – Dipcoater mtp18) foram realizadas três emersões com velocidade controlada (velocidades de emersão utilizadas foram de 07, 14 e 21 cm/min). Após cada deposição a amostra foi mantida por 10min em ar para secagem parcial do filme. Depois do término do processo de deposição, foi realizada a secagem a 60 °C por 24h e cura térmica por 3h, em diferentes temperaturas (150, 166, 183 e 200 °C). Um exemplo do revestimento obtido pode ser observado na **Figura 17**.

A suspensão do material que não foi utilizada para deposição na peça de aço, foi armazenada em potes de PTFE, secas a 60 °C por 24h e submetidas ao mesmo processo de cura térmica dos respectivos revestimentos.

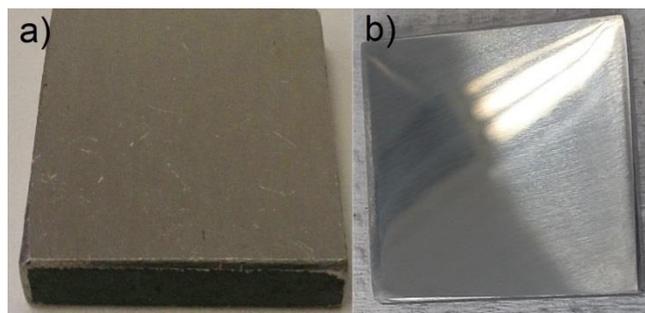


Figura 16. Fotografia da peça de aço carbono (a) antes (b) depois do polimento.

Fonte: Autor.

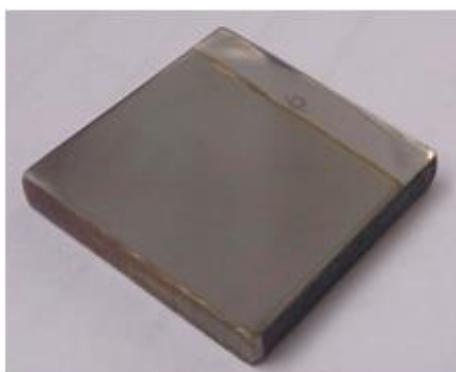


Figura 17. Fotografia do revestimento sílica-PU em aço carbono 1020.

Fonte: Autor.

2.4. CARACTERIZAÇÃO

2.4.1. Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS)

Nos ensaios foi utilizada uma célula para amostras planas com 150 mL de capacidade. O eletrodo de referência Ag/AgCl, KCl sat foi colocado em compartimento de vidro, cuja extremidade inferior termina na forma de capilar de Luggin, a aproximadamente 1 cm de distância do eletrodo de trabalho (área de 1 cm²), tendo como eletrodo auxiliar uma rede de platina e utilizando um capacitor de 0,1 μ F para melhorar a razão sinal/ruído. A técnica consiste em aplicar uma perturbação de potencial senoidal, no presente caso com 10 mV RMS (Root Mean Square) de amplitude, e a partir da corrente alternada medida obter a impedância da interface eletroquímica. Foi aplicado um potencial igual ou muito próximo do circuito aberto, com variação da frequência entre 1 MHz a 5 mHz, com dez pontos por década. Foi utilizado um potenciostato Gamry Reference 600, em amostras

mantidas em diferentes tempos de imersão em solução aquosa de NaCl 3,5%, areada, à temperatura de 23 ± 1 °C, sem agitação. Os ajustes das curvas de EIS foram realizadas com o software Zview.

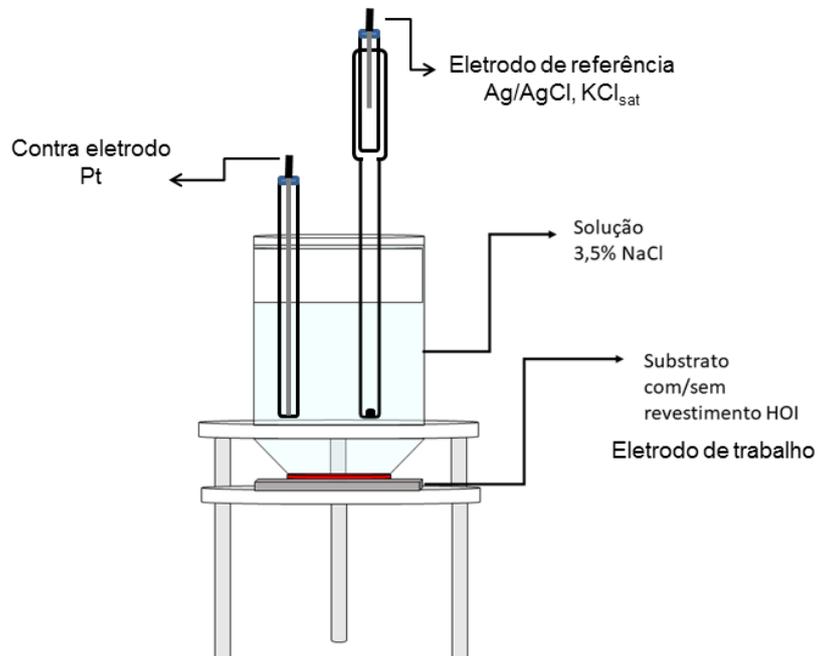


Figura 18. Representação esquemática da célula eletroquímica com substrato com/sem revestimento.

Fonte: Autor.

2.4.2. Microscopia de força atômica (AFM)

A técnica de AFM foi utilizada para avaliar a topografia e a rugosidade da superfície dos revestimentos. Foi utilizado um microscópio de força atômica, Agilent Technologies modelo 5500, no modo *tapping*, com cantilever de silício e as imagens foram analisadas com auxílio do software Gwyddion. A partir das imagens de topografia, com $100 \mu\text{m}^2$ dos filmes depositados sobre o aço carbono, foram obtidas as rugosidades RMS, que são calculadas a partir da equação do desvio padrão.⁶²

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

Em que \bar{x} é a média dos valores x_i (altura vale-pico) dentro da área da imagem e N é o número total de vale-picos na área da imagem.

2.4.3. Espessura

Nas medidas de espessuras dos revestimentos sílica-PU foi empregado o sistema interferométrico F3-CV da Filmetrics, que utiliza as informações de refletância da superfície do revestimento e do substrato para extrair a espessura. A **Figura 19** ilustra o princípio dessa análise.

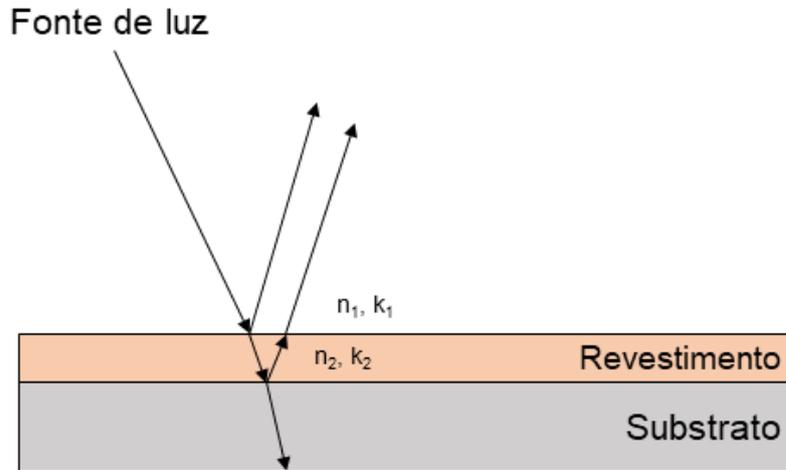


Figura 19. Ilustração representativa da análise de espessura por meio da refletometria especular.

Fonte: Autor.

2.4.4. Molhabilidade

A molhabilidade de um sólido por um líquido foi avaliada a partir da medida do ângulo de contato, θ , que uma gota de líquido faz com a superfície plana do sólido, **Figura 20**. O ângulo de contato está relacionado com o balanço das tensões entre as interfaces sólido-vapor γ_{SV} sólido-líquido γ_{SL} e líquido-vapor γ_{LV} , definido pela equação de Young.⁶³

$$\cos\theta = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} \quad (eq.3)$$

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

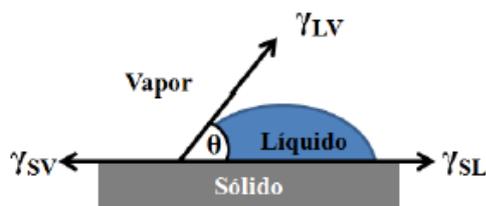


Figura 20. Representação da relação entre as tensões interfaciais e o ângulo de contato.

Fonte: Rahaman.⁶³

2.4.5. Espectroscopia vibracional no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A técnica de FTIR foi usada para a caracterização estrutural do material a partir da identificação dos principais grupos de espécies químicas formados durante a preparação. Os espectros de transmitância foram coletados a partir de pastilhas feitas com misturas das amostras (1% m/m) com KBr. Nas medidas foi utilizado um equipamento Frontier IR Dual Range da PerkinElmer operando na região de número de onda de 4000 a 400 cm^{-1} , com passo de 4 cm^{-1} e 64 scans. As deconvoluções das bandas de Amida I foram obtidas utilizando o software OriginPro 2015 da Originlab e utilizou-se o método da segunda derivada para determinar os máximos dos sinais de deconvolução.

2.4.6. Ressonância magnética Nuclear (RMN)

Os espectros de RMN de sólidos possibilitam a identificação da estrutura das ligações químicas e, em particular, a determinação do grau de poli-condensação do componente inorgânico e da polimerização do componente orgânico. As medidas foram realizadas nas amostras híbridas na forma de pó, com um espectrômetro Varian Inova, operando a 300 MHz e 7,05 T, utilizando frequências de Larmor de 59,59 e 75,42 MHz para ^{29}Si e ^{13}C , respectivamente. Os deslocamentos químicos do ^{29}Si e do ^{13}C foram determinados utilizando TMS (Tetrametilsilano) como referência externa. Foram utilizadas ambas as técnicas, Cross-Polarization (CP) e Magic Angle Spinnig (MAS) para RMN de ^{29}Si . As deconvoluções dos sinais de ressonância para o RMN-MAS ^{29}Si foram obtidas utilizando o software OriginPro 2015 da Originlab.

2.4.7. Espalhamento de raios-X a baixo ângulo (SAXS)

A nanoestrutura dos híbridos foi analisada por espalhamento de raios-X a baixo ângulo (SAXS), utilizando o sistema Nano-inXider (Xenocs), composto por uma fonte de radiação Cu K α ($\lambda = 0,154$ nm) e um detector plano Pilatus 300K (Dectris). Após a subtração da radiação parasita, a intensidade de espalhamento foi determinada em função do vetor de espalhamento q . Todas as medidas tiveram tempo de aquisição de 10min, em 25 °C. Foram utilizados monolitos finos dos HOI e a intensidade dos espectros foi corrigida em função da espessura de cada monolito. As curvas experimentais de SAXS foram ajustadas usando os códigos disponíveis nos softwares SasView e Irena.^{64; 65}

2.4.8. Análise termogravimétrica (TG)

As curvas termogravimétricas dos híbridos foram usadas para avaliar a decomposição térmica das amostras. As medidas foram feitas com as amostras na forma de pó, de 8 à 10 mg, em atmosfera de ar sintético com vazão de 100 mL/min e taxa de aquecimento de 10 °C/min, usando um equipamento TA Instruments SDT Q600.

Capítulo 3:

Resultados e Discussões

I-Efeitos dos parâmetros de processamento

Nesse capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos para os híbridos SPU, preparados com diferentes temperaturas de síntese e de cura, em diferentes velocidades de deposição do revestimento.

Os resultados de impedância aqui presentes serão correlacionados com os das demais técnicas de caracterização utilizadas para avaliar os efeitos das variações desses parâmetros de processamento, na estrutura física e química do material e, por consequência, nas suas propriedades funcionais.

As temperaturas de síntese utilizadas foram de 40, 55 e 70 °C. As temperaturas de cura foram de 150, 166, 183 e 200 °C. As velocidades de emersão utilizadas foram de 07, 14 e 21 cm/min.

A **Figura 21** contém o diagrama de nomenclatura dos HOI SPU, indicando os parâmetros de processamentos utilizados para cada amostra.

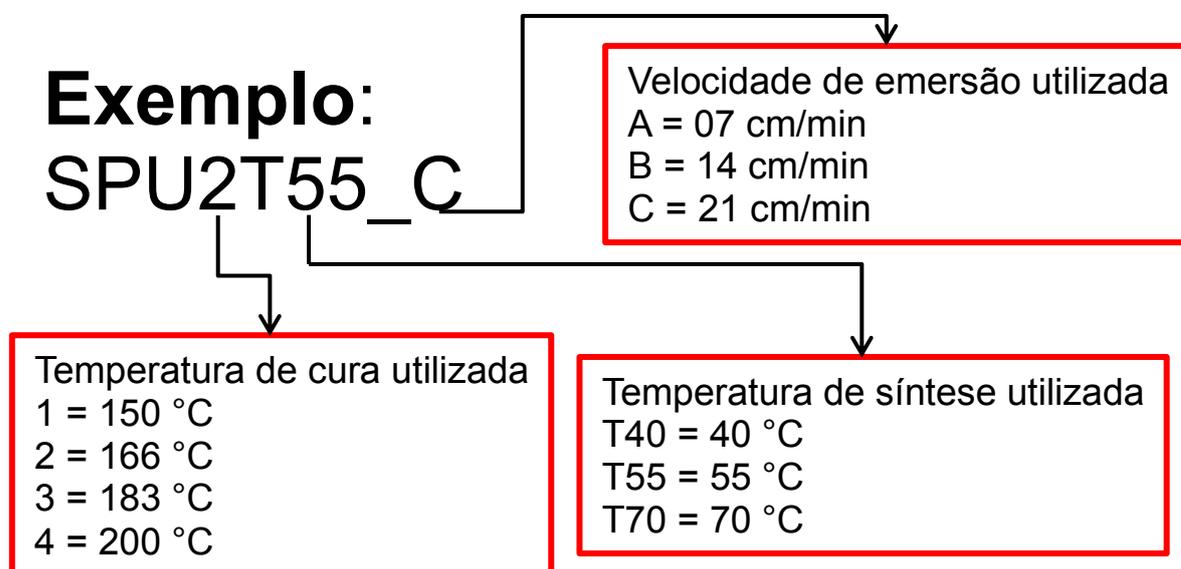


Figura 21. Diagrama para a nomenclatura das amostras SPU.

3.1. CARACTERÍSTICAS ESTRUTURAIS DOS SPU

A influência da temperatura de cura e de síntese na estrutura química dos híbridos produzidos foi analisada por meio da espectroscopia vibracional de FTIR, que permite avaliar o sucesso da reação entre 4,4'-MDI e glicerol, formando grupos uretanos (amidas secundárias) e a reação entre o diisocianato e o APTES, que produz grupos ureias (amida secundária). A **Tabela 2** apresenta a região de número de onda das principais bandas previstas para as espécies resultantes das reações entre o 4,4'-MDI, glicerol, APTES e TEOS.^{66; 67; 68; 69} Com base nessas expectativas os espectros de FTIR foram amplificados no sentido de destacar as 3 principais regiões espectrais, ou seja: 3600 – 2700 cm^{-1} ; 1800 – 1400 cm^{-1} e 1400 a 1000 cm^{-1} , dispostas na esquerda, centro e direita da **Figura 22**, respectivamente.

Tabela 2. Posição dos principais grupos funcionais dos híbridos sílica-PU.

Número de onda (cm^{-1})	Grupo funcional
3315 - 3125	ν N-H
3060, 3030 e 1900	ν C-H (Aromático)
2955 – 2855	ν C-H (Alifático)
1740 - 1660	ν C=O (Amida I)
1615 e 1545	δ N-H angular (Amida II)
1607 e 1414	ν C=C (Aromático)
1230	ν C(C=O)-O (Acetato)
1115	ν Si-O
1060	ν Si-O-Si

As **Figura 22a**, **22b**, **22c** e **22d** mostram regiões selecionadas dos espectros das amostras preparadas nas temperaturas de cura de 150, 166, 183 e 200 °C, respectivamente. Cada gráfico permite comparar o efeito da temperatura de síntese na forma dos espectros das amostras obtidas em uma dada temperatura de cura. Nas três regiões destacadas é observado que a mudança na temperatura de síntese causa pequenas variações, tanto na forma quanto no máximo de algumas bandas. Contudo, maiores efeitos são observados nos espectros das amostras obtidas em diferentes temperaturas de cura.

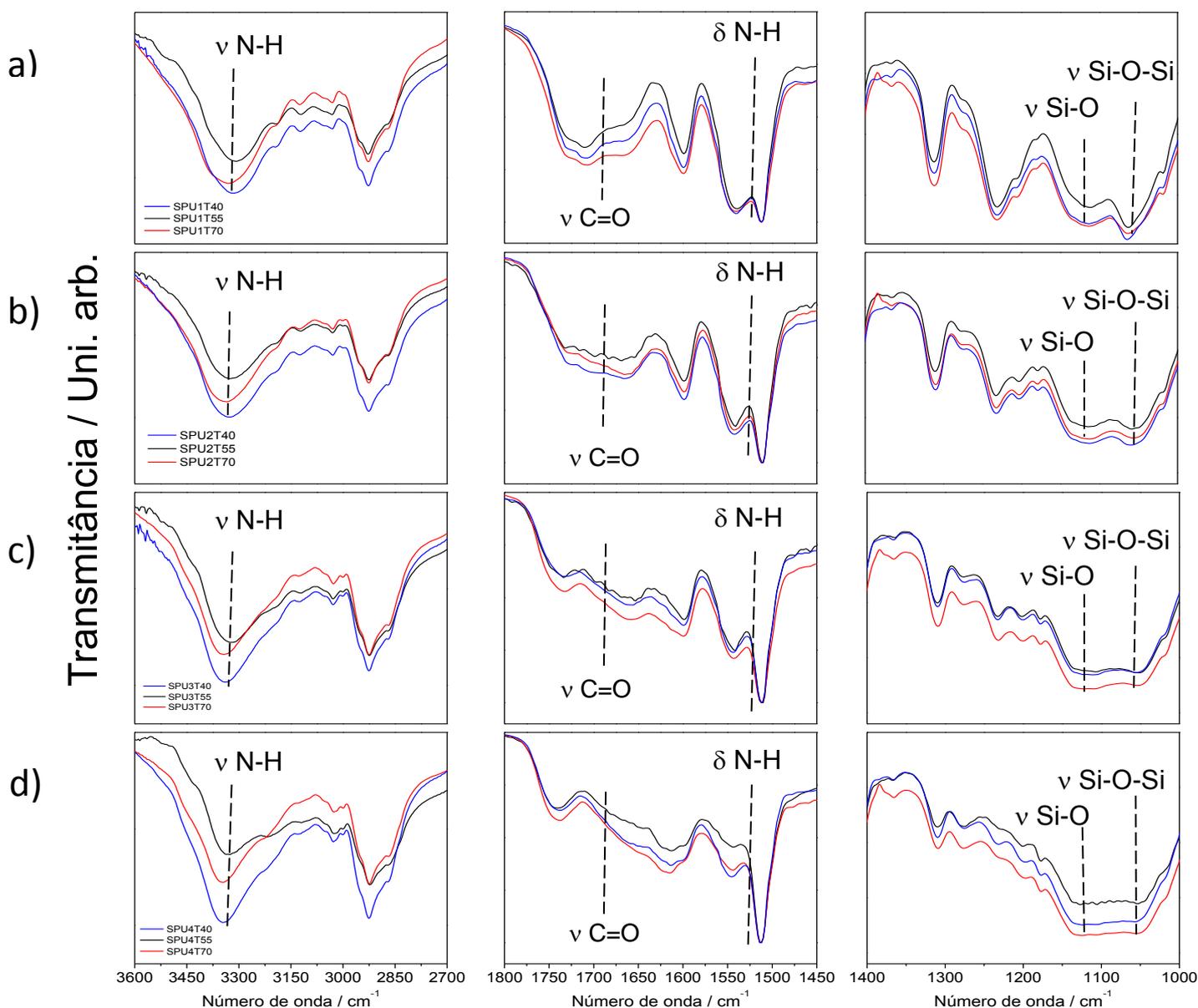


Figura 22. Espectro FTIR comparativo entre as amostras com (a) Temp. cura = 150 °C, (b) Temp. cura = 166 °C, (c) Temp. cura = 183 °C, (d) Temp. cura = 200 °C.

Comparando os espectros na região de 3315 a 3125 cm^{-1} (N-H), não se observam mudanças significativas entre as amostras preparadas em diferentes temperaturas de cura. Por outro lado, mudanças significativas com a temperatura de cura ocorrem nas regiões de Amida I, Amida II, Acetato e Si-O-Si. Para as três primeiras regiões citadas se tem a diminuição das bandas com o aumento da temperatura de cura. Como essas três regiões são referentes aos grupos uretano formados durante síntese, esse comportamento sugere que a temperatura de cura

causa mudanças na estrutura do material. Em relação à banda Si-O-Si, é observada uma equiparação com a banda de Si-O. Essa mudança nas bandas de silício será discutida mais adiante, com a apresentação dos resultados de RMN.

Para aprofundar a compreensão do efeito da mudança na banda de Amida I na estrutura dos híbridos foi realizada a análise dos componentes dessa banda. A **Figura 23** ilustra a deconvolução dessa banda para híbridos com temperatura de síntese de 55 °C e as informações dos parâmetros de cada componente de todos os híbridos estão na **Tabela 3**. O espectro FTIR do PU sem modificação e a deconvolução da banda de Amida I encontram-se no **Anexo A1**.

Tabela 3. Posição e áreas das contribuições obtidas por meio da deconvolução da banda de Amida I.

Híbridos	Pico 1		Pico 2		Pico 3	
	Posição (cm ⁻¹)	Área (%)	Posição (cm ⁻¹)	Área (%)	Posição (cm ⁻¹)	Área (%)
SPU1T40	1736	30	1702	51	1661	19
SPU2T40	1734	42	1698	34	1663	23
SPU3T40	1741	47	1697	35	1663	18
SPU4T40	1743	73	1686	12	1663	15
SPU1T55	1736	28	1703	54	1662	18
SPU2T55	1740	29	1701	54	1661	17
SPU3T55	1740	39	1690	40	1658	21
SPU4T55	1744	75	-	-	1679	25
SPU1T70	1735	41	1703	31	1667	38
SPU2T70	1736	37	1694	46	1660	16
SPU3T70	1743	47	1700	37	1663	16
SPU4T70	1743	77	-	-	1671	23

Com base na literatura^{2; 70}, as atribuições das bandas observadas na deconvolução são as seguintes: uretano livre (1740 – 1730 cm^{-1}), uretano com ligação de hidrogênio (1720 – 1700 cm^{-1}), ureia livre (1700 – 1690 cm^{-1}) e ureia com ligação de hidrogênio (1665 – 1630 cm^{-1}). Para todos os híbridos, a banda de uretano livre (Pico 1) se desloca para maior número de onda, variando de 1735 cm^{-1} até 1744 cm^{-1} , e tem um aumento na sua área com o aumento da temperatura de cura. Para o Pico 2, o aumento da temperatura de cura causa uma mudança significativa, pois a banda se desloca da região de uretano com ligação de hidrogênio para região de ureia livre. Essa mudança não significa uma mudança drástica na estrutura do material, mas indica que no espectro há a sobreposição dessas bandas e o aumento da temperatura de cura causa a diminuição da contribuição da banda uretano com ligação de hidrogênio, ratificando a observação realizada para o Pico 1. Essa mudança também é acompanhada de uma diminuição da área referente ao Pico 2. Na temperatura de 200 °C o número de onda se desloca ainda mais da região de ureia livre,^{70; 71} e esse afastamento está acompanhado da perda do Pico 2. Estas informações demonstram que o aumento da temperatura de cura modifica a estrutura dos híbridos, favorecendo os grupos uretano e ureia livre. Como a associação por ligação de hidrogênio é um dos fatores determinantes no processo de microseparação de fase dos PU,⁷² espera-se que o aumento da temperatura de cura resulte em materiais mais homogêneos do ponto de vista nano e microestrutural. Esta hipótese será confirmada na próxima seção, que trata da avaliação da nanoestrutura por SAXS.

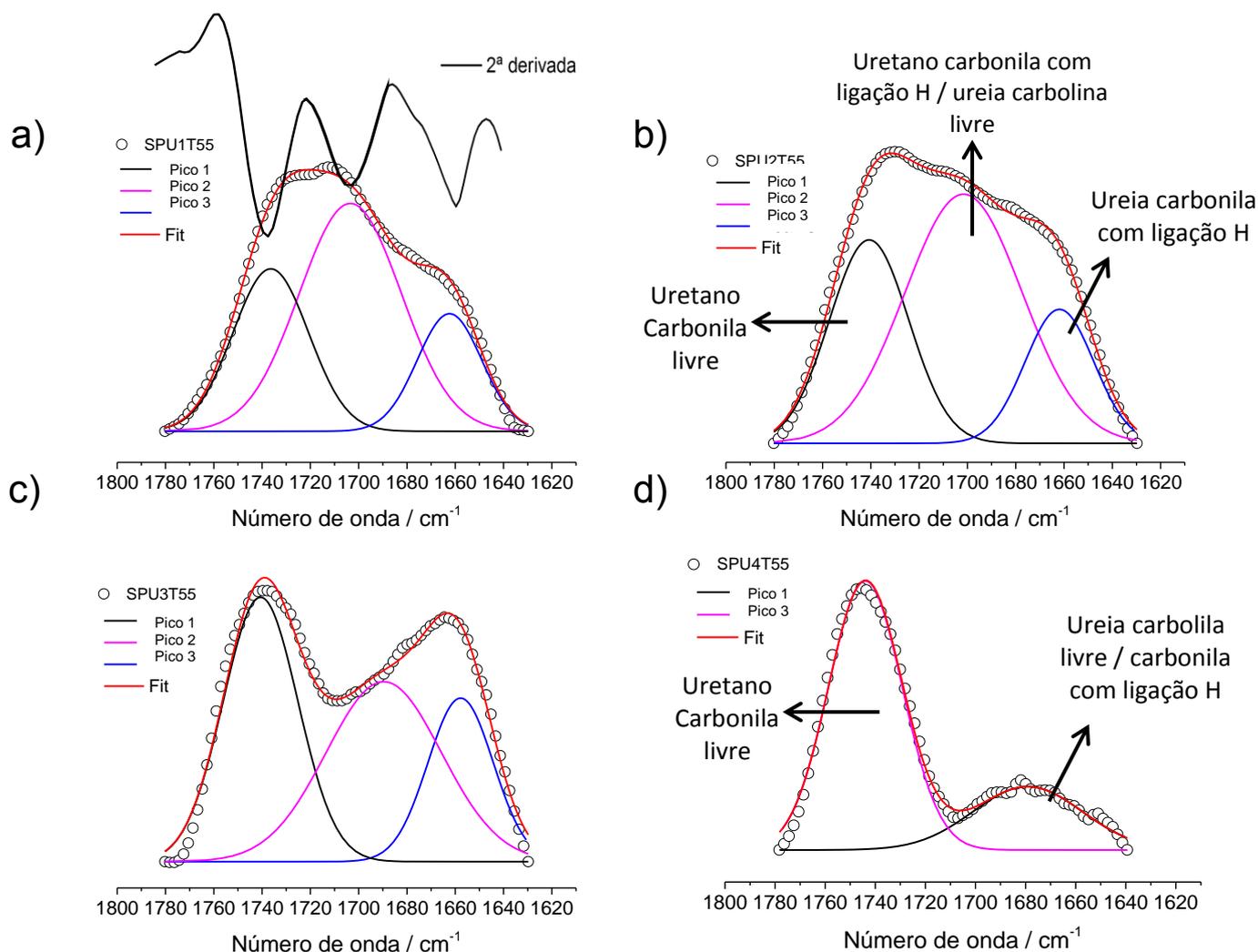


Figura 23. Deconvolução da banda Amida I para híbridos preparados na mesma temperatura de síntese (55 °C) e em diferentes temperaturas de cura (a) 150 °C, (b) 166 °C, (c) 183 °C, (d) 200 °C.

Para corroborar com as informações obtidas com FTIR, a RMN de sólidos para ^{13}C e ^{29}Si foi utilizada. Com a RMN de ^{13}C foi possível identificar carbonos das amidas formadas e compreender as mudanças na estrutura do híbrido com o aumento da temperatura de cura.

A **Figura 24** apresenta os espectros de ^{13}C para os HOI preparados na mesma temperatura de síntese (55 °C) e diferentes temperaturas de cura. De maneira similar ao verificado por FTIR, a variação de temperatura de síntese não causou mudanças significativas nos espectros RMN do ^{13}C . Os espectros para os demais híbridos estão no **Anexo A2**.

Para um fácil entendimento do espectro de ^{13}C , cada pico foi associado com numerais de 1 a 13, os quais correspondem aos diferentes carbonos da estrutura do HOI. As ressonâncias observadas entre 0 e 80 ppm são pertencentes à estrutura carbônica proveniente do glicerol 64 ppm e 73 ppm (#7 e #8), CH_2 do MDI 41 ppm (#5) e do APTES 10 ppm, 14 ppm, 25 ppm, 30 ppm e 61 ppm (#1; 2; 3; 4; 6 respectivamente).^{73; 74} Nessa região é observado que o aumento da temperatura de cura acima de 150 °C provoca o desaparecimento dos picos #2 e #6, que são referentes aos carbonos do radical etoxi do APTES. Isso demonstra que a quantidade de água utilizada e a menor temperatura de cura não são suficientes para promover a hidrólise completa dos grupos etóxi ainda presentes na estrutura do híbrido.

A partir de 110 ppm observam-se as ressonâncias dos carbonos dos anéis aromáticos do MDI e dos grupos ureia e uretano (formados durante a síntese do HOI). Os picos com deslocamento químico de 118, 130 e 137 ppm (#9; 10; 11 respectivamente) são dos carbonos do anel aromático e a ressonância em 156 ppm (#13) é do carbono da ureia e do uretano.^{73; 74} Nesse conjunto de sinais dos espectros, nota-se para temperaturas superiores a 150 °C, uma diminuição significativa dos picos #11 e #13 e o surgimento de um pico (#12) em 145 ppm, indicando uma mudança na estrutura do material na região em que esses carbonos estão presentes. O mecanismo dessa mudança na estrutura do material será discutido mais à frente, com a análise térmica. O pico #12 é indicativo da decomposição parcial das ligações de uretano, a qual forma uma amina secundária ligada diretamente ao anel aromático. A proposição dessa estrutura formada com o aumento da temperatura de cura foi realizada com o auxílio do software Mnova NMR da Mestrelab Research.

Desta maneira, as informações obtidas de FTIR e de ^{13}C RMN revelaram principalmente a mudança da estrutura do material na ligação de uretano e a hidrólise incompleta para os HOI.

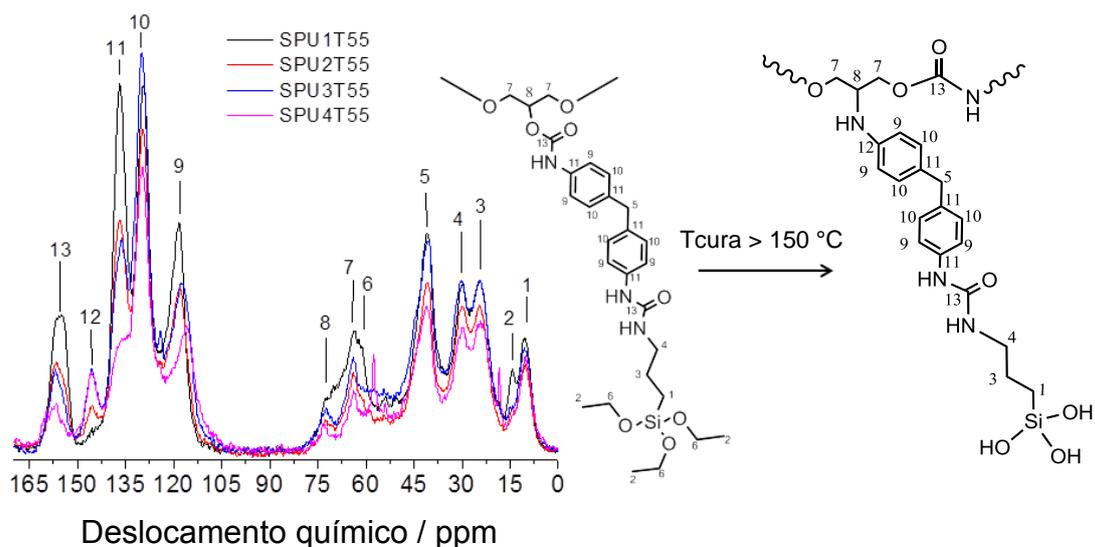


Figura 24. Espectro de RMN ^{13}C para amostras com temperatura de cura 55 e representação esquemática da estrutura do HOI.

De acordo com a literatura, a estabilidade térmica de um PU depende principalmente dos monômeros utilizados, por exemplo, alquila e arila.^{2; 75} O PU deste trabalho é formado por um monômero do tipo arila (MDI) e outro do tipo alquila (glicerol) e, segundo a literatura, sua decomposição térmica se dá em torno dos 200 °C. Isso ocorre pela quebra do grupo uretano, que pode retornar aos grupos isocianato e hidroxila ou sofrer uma termo-oxidação e formar uma estrutura intermediária antes da decomposição total do material.^{2; 75} Com base nos FTIR e RMN ^{13}C das amostras com temperaturas de cura acima de 150 °C, elas podem formar uma estrutura intermediária, esquematizada na **Figura 24**, constituída por uma amina ligada diretamente ao anel aromático. Segundo a literatura,^{75; 76} o mecanismo de formação desse intermediário ocorre pela intervenção de uma estrutura de transição (anel de quatro membros), a qual está representada na **Figura 25**.

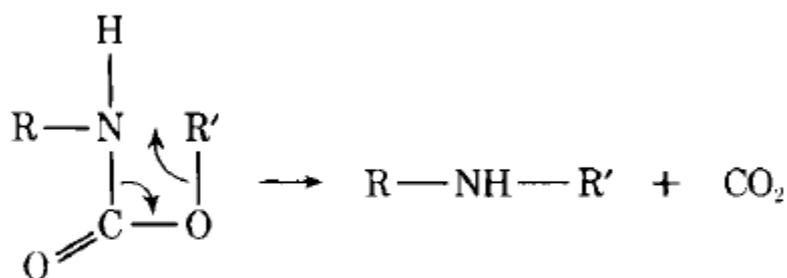


Figura 25. Mecanismo de transformação térmica do PU em amina secundária.

Maiores informações sobre o efeito da temperatura de cura podem ser obtidas a partir das curvas de análise térmica, TG, DTG e DTA medidas em atmosfera oxidante, agrupadas na **Figura 26**. As curvas termogravimétricas e termodiferenciais correspondentes às amostras preparadas nas temperaturas de síntese de 40, 55 e 70 °C, são agrupadas nas **Figura 26a**, **26b** e **26c**, respectivamente. Através das curvas de TG foi possível determinar a temperatura de início de decomposição térmica para todas as amostras, e a porcentagem de resíduo ao final de cada análise, **Tabela 4**.

As curvas de DTG evidenciam três tipos de eventos: i) um pico mal definido, com máximo próximo de 190 °C, perceptível principalmente nas amostras de menor temperatura de cura (150 e 166 °C). Este evento pode estar associado à liberação de água e etanol resultante do avanço das reações de policondensação; ii) um evento bem definido, com máximo variável entre 250 e 300 °C, cuja intensidade da perda de massa diminui conforme a temperatura de cura aumenta, atribuído à primeira etapa de decomposição referente à quebra dos grupos uretanos; e iii) a perda de massa principal, que ocorre acima de 450 °C.

É observado que entre a amostra SPU1T40 e 3T40 ocorre um aumento da temperatura inicial de decomposição, indicando que o aumento da temperatura de cura melhorou a estabilidade térmica do material, devido às modificações na estrutura. Contudo, para as amostras com temperatura de síntese de 55 e 70 °C, essa melhora na estabilidade térmica ocorreu somente até a temperatura de cura de 166 °C. A diminuição na estabilidade térmica, observada para amostras com

temperaturas de cura maiores de 166 °C, está diretamente ligada à diminuição dos grupos uretanos, pois com a menor quantidade desses grupos, menos energia térmica é necessária para iniciar a decomposição do material. Assim sendo, deve existir uma razão máxima entre a quantidade de uretano e amina secundária, que favorece a resistência térmica do material.

A etapa principal de perda de massa observada acima de 450 °C, consiste na decomposição final da parte orgânica e a degradação da rede de siloxano-sílica em SiO₂.⁷⁷ A decomposição final da parte orgânica, para todas as amostras, é em torno da mesma temperatura, pois todas se encontram em uma mesma configuração estrutural, diferentemente da segunda etapa, na qual a temperatura de cura alterou a estrutura química do material.

As curvas de DTA informam que todos os dois eventos de perda de massa estão associados a fenômenos exotérmicos, causados pela degradação oxidativa do HOI em atmosfera de ar. Os valores do percentual de resíduo obtidos para diferentes amostras apresentaram diferenças inferiores a 3,5%, apesar de todos os HOI não terem mudanças em sua composição de síntese. Considerando a formulação usada e supondo que o resíduo seja somente SiO₂, o valor esperado é de 18,3%, o que está bastante próximo das porcentagens listadas na **Tabela 4**. Isso confirma a decomposição completa da fase orgânica e conversão da rede de siloxano-sílica em SiO₂.

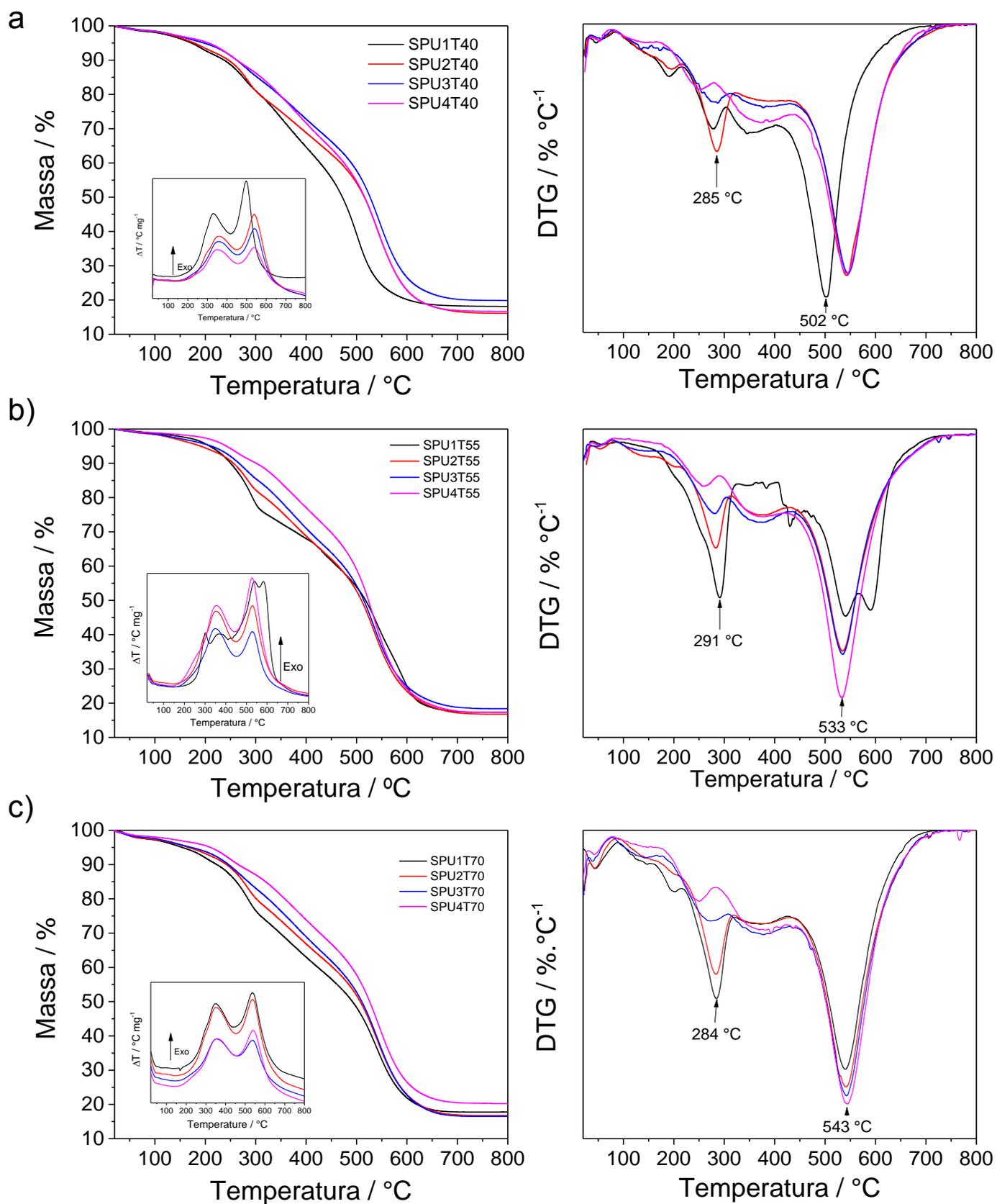


Figura 26. Curvas de análise termogravimétricas (esquerda) e termodiferenciais (direita) correspondentes às amostras preparadas nas temperaturas de síntese de (a) 40 °C, (b) 55 °C e (c) 70 °C.

Finalmente, é importante notar que os dados obtidos para a degradação térmica da parte orgânica do híbrido são próximos dos previstos pela literatura,^{2; 75} sendo que a incorporação da parte inorgânica ao PU proporcionou um aumento da temperatura de degradação. Comparado a HOI de PU (utilizando MDI) com sílica presentes na literatura⁷⁸, o material obtido neste estudo apresentou resistência térmica inferior, em torno de 50 °C, demonstrando a possibilidade de melhora no desempenho térmico.

As informações obtidas pelas análises de FTIR, ¹³C RMN, e termogravimetria, revelaram a maior influência da temperatura de cura na estrutura do HOI, principalmente na sua parte orgânica, o que conseqüentemente afetou o seu comportamento térmico.

Tabela 4. Temperaturas de início da degradação térmica, de máximos da DTG e valores de resíduo dos HOI SPU.

Híbridos	Temp. degradação (°C)	T1 max (°C)	T2 max (°C)	Resíduo (%)
SPU1T40	210	278	502	18,0
SPU2T40	226	285	543	16,5
SPU3T40	232	280	543	20,0
SPU4T40	213	249	543	16,5
SPU1T55	229	291	540	17,0
SPU2T55	247	283	534	17,0
SPU3T55	233	280	534	18,5
SPU4T55	216	258	533	17,0
SPU1T70	232	284	539	18,0
SPU2T70	240	283	541	16,5
SPU3T70	223	269	542	16,5
SPU4T70	208	249	543	20,0

Para avaliar os efeitos das variações de temperatura de cura de estrutura da parte inorgânica do material híbrido, foi realizada a RMN MAS-CP ²⁹Si, possibilitando a identificação das espécies do tipo Tⁱ (núcleos tri-funcionais, proveniente do APTES) e Qⁱ (núcleos tetra-funcionais, provenientes do TEOS), esquematizadas na **Figura 27**.

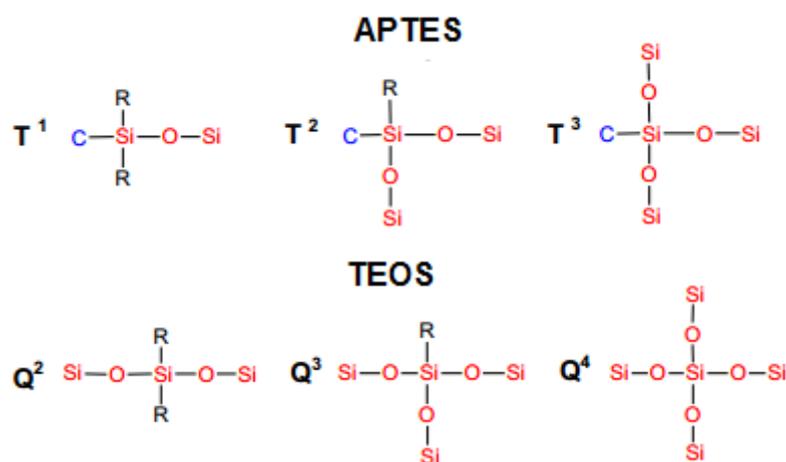


Figura 27. Representação esquemática das estruturas T^j e Q^j dos diferentes núcleos de silício (R= OH ou OCH_2CH_3).

A **Figura 28** contém os espectros de RMN de ^{29}Si dos híbridos SPU1T55, SPU2T55, SPU3T55 e SPU4T55, obtidos pela técnica MAS-CP e fornece informações qualitativas das espécies de silício. Os resultados indicam que a variação de temperatura de cura não afeta as espécies de silício, pois todas as amostras são constituídas por núcleos do tipo T^2 , T^3 , Q^3 e Q^4 . A presença de sítios T^2 e Q^3 está de acordo com a policondensation incompleta, revelada por FTIR e ^{13}C RMN.

Para identificar de maneira quantitativa o que foi observado nas demais técnicas, foi utilizado o método MAS ^{29}Si . Os espectros de RMN MAS ^{29}Si para os HOI SPU1T55 e SPU2T55 estão presentes na **Figura 29**.

A comparação dos espectros de SPU1T55 e SPU2T55 indica um aumento dos sítios T^2 com o aumento da temperatura de cura. As informações obtidas com a deconvolução dos espectros de MAS ^{29}Si foram compiladas na **Tabela 5**. Observa-se, claramente, o aumento dos núcleos do tipo T^2 passando de 15% para 41%, quase metade da quantidade do total de núcleos T^j . Os resultados de RMN ^{29}Si , ^{13}C e FTIR sugerem que o aumento da temperatura de cura desfavorece a policondensation das espécies trifuncionais presentes na parte inorgânica do material, levando à diminuição dos núcleos do tipo T^3 . Os deslocamentos químicos atribuídos para os núcleos de silício estão de acordo com os valores descritos na literatura.^{24; 68; 79; 80}

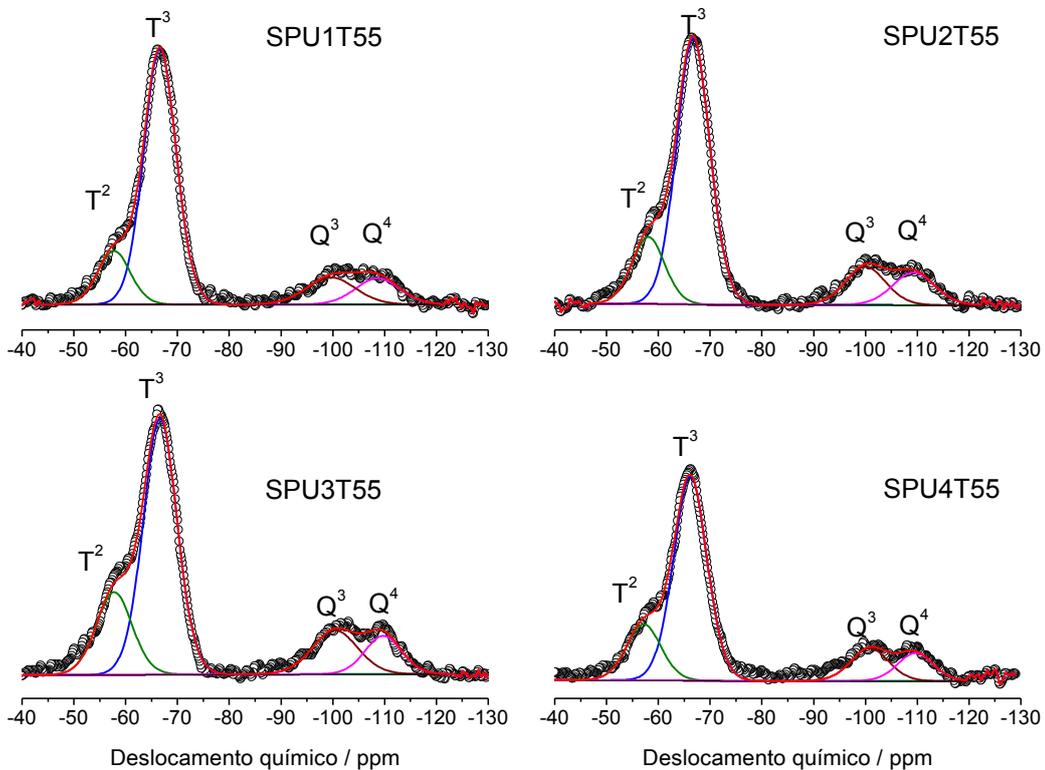


Figura 28. Espectros de RMN ^{29}Si para as amostras SPU1T55 a SPU4T55.

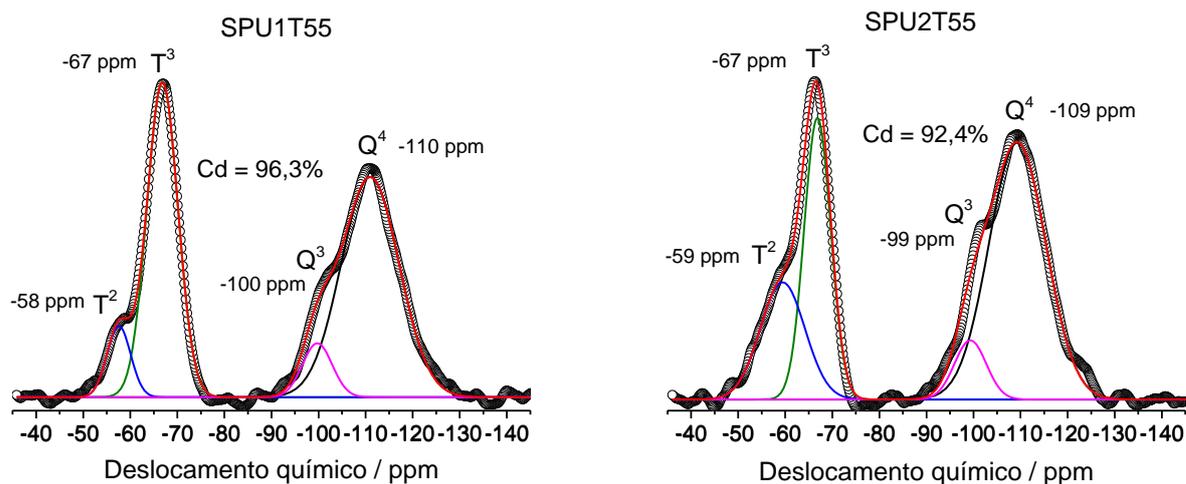


Figura 29. Espectros RMN MAS ^{29}Si HOI SPU1T55 e SPU2T55.

Com os valores das áreas proporcionais de cada ressonância (vide **Tabela 5**), foi possível calcular o grau de conectividade da fase inorgânica, chamado de grau de policondensação (Cd), utilizando a **eq. 4**.

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

O grau de policondensação obtido foi de 96% para SPU1T55 e 92% para SPU2T55, diminuição essa devido ao aumento dos núcleos de silício do tipo T², causado pelo aumento da temperatura de cura aplicada nos HOI. Contudo, a RMN ¹³C revelou o desaparecimento das ressonâncias dos carbonos etóxi com o aumento da temperatura de cura, portanto, sugerindo que os sítios T² são do tipo com radical OH.

Tabela 5. Valores das proporções dos núcleos T^j e Q^j para HOI SPU1T55 e SPU2T55.

Híbrido	Proporção ^a (%)				Proporção relativa ^b (%)		Proporção relativa ^c (%)	
	T ²	T ³	Q ³	Q ⁴	T ²	T ³	Q ³	Q ⁴
SPU1T55	6,5	37,8	6,2	49,5	14,7	85,3	11,1	88,9
SPU2T55	17,9	25,6	6,4	50,1	41,1	58,9	11,2	88,8

a – Proporção obtida com a deconvolução dos espectros ²⁹Si.

b – Proporção relativa considerando somente os núcleos T^j

c – Proporção relativa considerando somente os núcleos Q^j

3.2. CARACTERÍSTICAS NANO ESTRUTURAIS DOS SPU

Aspectos relacionados à nano estrutura dos HOI, constituída pela parte inorgânica e pelo arranjo das cadeias de PU, foram avaliados por meio de medidas de espalhamento de raios-X a baixo ângulo, SAXS, e as curvas obtidas são mostradas nos gráficos log-log das **Figura 30**, **Figura 31**, **Figura 32**, **Figura 33** e **Figura 34**. Para entender a contribuição de cada fase no espalhamento dos raios-X, foram analisadas inicialmente amostras de PU não hibridizados, **Figura 30**, funcionalizados PU+APTES, **Figura 31** e finalmente dos híbridos SPU, **Figura 32** à **Figura 34**.

A amostra de PU não hibridizada possui um máximo, centrado em q*, que desaparece após o processo de cura térmica (150 °C) aplicado em todos os híbridos. Esse q* máximo é muitas vezes atribuído a um processo de micro separação de fases causado pela agregação de seguimentos rígidos (SR) das cadeias poliméricas unidas por ligação de hidrogênio.^{81; 82; 83; 84} Esses SR são

espacialmente correlacionados e a inter-distância média ($d = 10,5 \text{ nm}$) entre eles pode ser calculada pela **eq. 5**:

$$d = 2\pi / q^* \quad (\text{eq. 5})$$

Além disso, o comprimento de correlação (ξ) dos SR, que é proporcional ao raio dos agregados, pode ser estimado pela relação Debye-Buechen modificada⁸²:

$$I(q) = I(0)[1 + (3/D + 1)(\xi q)^2]^{-D/2} \quad (\text{eq. 6})$$

Fazendo o gráfico ($I(q)^{-2/D}$ vs q^2), **Figura 30b**, obteve-se $\xi = 2,5 \text{ nm}$ para a amostra antes da cura.

Com a aplicação da cura térmica, as cadeias poliméricas assumem uma distribuição mais homogênea, como indicado pelo desaparecimento do máximo.⁸¹ Além disso o comprimento de correlação (ξ) diminuiu para $1,2 \text{ nm}$. Esses dois efeitos evidenciam a diminuição do número e do raio dos agregados rígidos formados pelos seguimentos das cadeias poliméricas unidos por ligação de hidrogênio. Além disso, não se nota nenhum efeito considerável da cura térmica no decaimento linear observado na região de baixos valores de q ($q < 0,3 \text{ nm}^{-1}$). Esse comportamento sugere que a intensidade segue uma lei de potência ($I \propto q^\alpha$) com $\alpha \approx -4$, semelhante ao previsto por Porod, para uma interface lisa e bem definida entre fases de densidade eletrônica homogênea.¹⁴ Isso indica que nessa escala a estrutura resulta na alta organização espacial das regiões rígidas e flexíveis das cadeias de PU, formando agregados micrométricos densos.

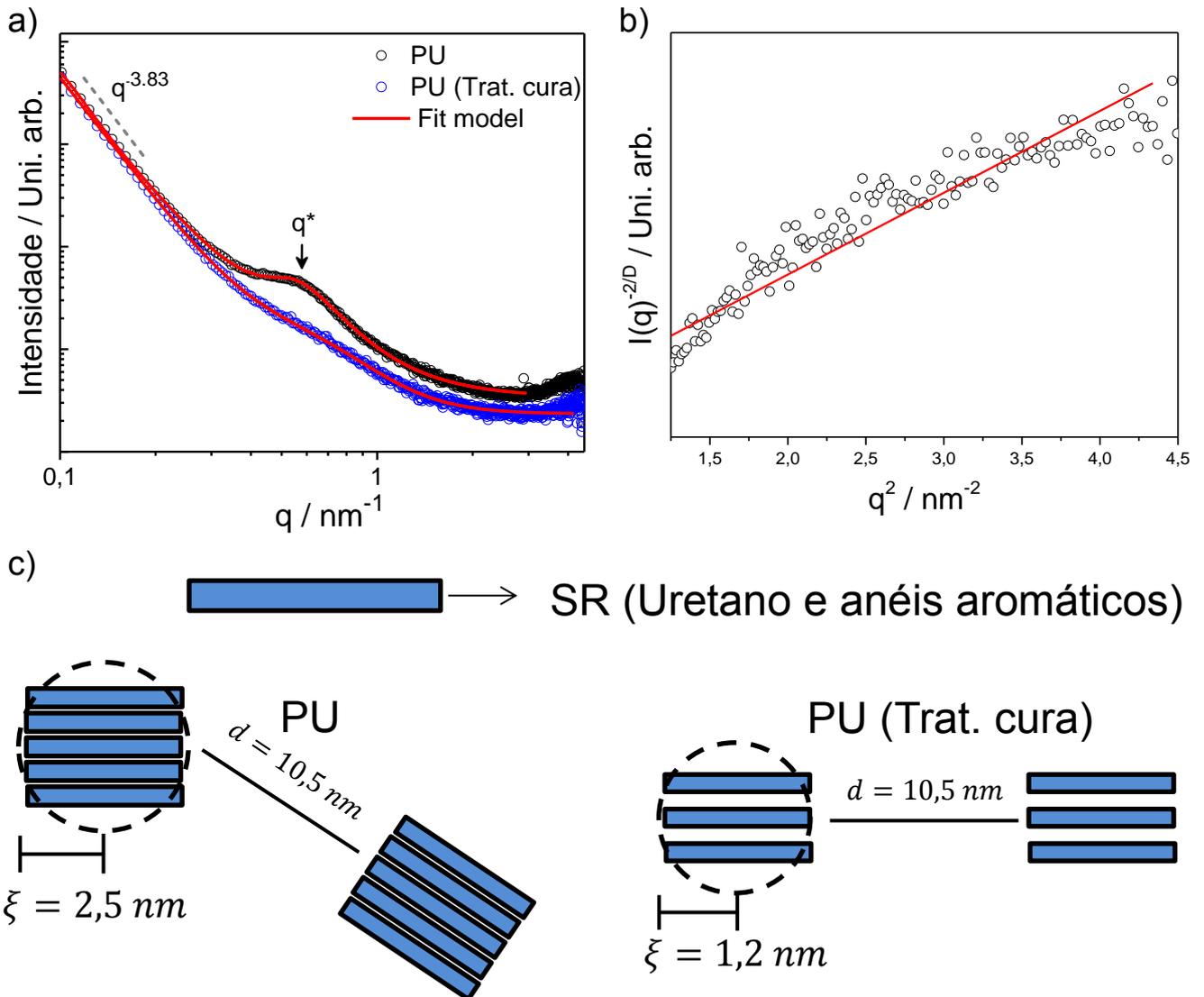


Figura 30. (a) Curvas de SAXS para PU sem e com tratamento térmico (b) Gráfico linearizado da equação de Debye-Bueche e (c) representação das redes poliméricas do PU.

A incorporação do APTES à cadeia polimérica do PU adiciona ao polímero grupos ureia e possibilidades adicionais de formação de ligação de hidrogênio, que se manifestam pelo aparecimento de um segundo máximo em $q^{**}=3,3 \text{ nm}^{-1}$ no gráfico log-log de SAXS, para amostra sem tratamento térmico, **Figura 31a**. Esse máximo corresponde à distância de correlação $d=1,9 \text{ nm}$ entre os espalhadores gerados pela funcionalização com APTES. Além disso, a conexão do organo-silano ao PU causou um crescimento no raio dos agregados rígidos, evidenciado pelo aumento no comprimento de correlação de $2,5 \text{ nm}$ para $3,2 \text{ nm}$. A **Figura 31b** traz uma representação das cadeias de PU+APTES.

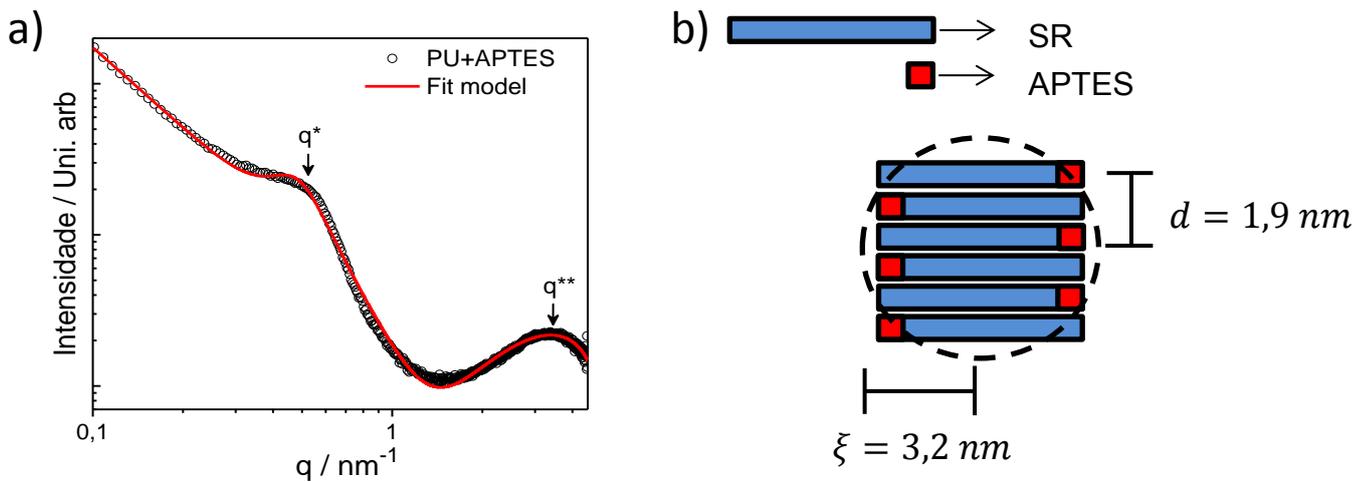


Figura 31. (a) Espectro de SAXS para PU+APTES sem tratamento térmico (b) representação da rede polimérica do PU+APTES.

Com base nas informações dessas amostras modelos pode-se entender mais facilmente a evolução das curvas de SAXS dos híbridos SPU preparados em diferentes temperaturas de síntese e de cura, as quais estão representadas na **Figura 32** e **Figura 33**, respectivamente. Nota-se que os perfis de espalhamento perderam os elementos característicos do PU, sendo evidenciada, em todas as curvas, a contribuição da hibridização inorgânica em $q > 1 \text{ nm}^{-1}$ e um decaimento em lei de potência para $q < 0,4 \text{ nm}^{-1}$ com inclinação entre -2,3 e 2,6, muito diferente do previsto por Porod ($\alpha \approx -4$). Isto sugere que o espalhamento, como um todo, é dominado pela fase inorgânica dispersa na matriz de PU. Dessa maneira, as curvas foram ajustadas considerando um modelo hierárquico de dois níveis: i) partículas inorgânicas primárias, que podem ser descritas pela lei de Guinier;¹⁴ ii) um segundo nível contendo agregados fractais dessas partículas primárias. Nesse caso, a equação proposta por Beaucage⁸⁵ foi usada. Os ajustes são mostrados na **Figura 34**.

Os parâmetros extraídos dos ajustes das curvas de SAXS estão agrupados na **Tabela 6**, que permitem avaliar o efeito da temperatura de síntese e de cura na nanoestrutura dos materiais. O mecanismo de formação da nanoestrutura dos HOI levou à formação de agregados representados na **Figura 35c**, em que as partículas primárias com raio de giro (R_g), provenientes do TEOS, combinam-se com o APTES

por ligações covalentes (evidenciadas pelos dados de FTIR e RMN) e se agrupam formando o fractal de massa de dimensionalidade D .⁸⁶

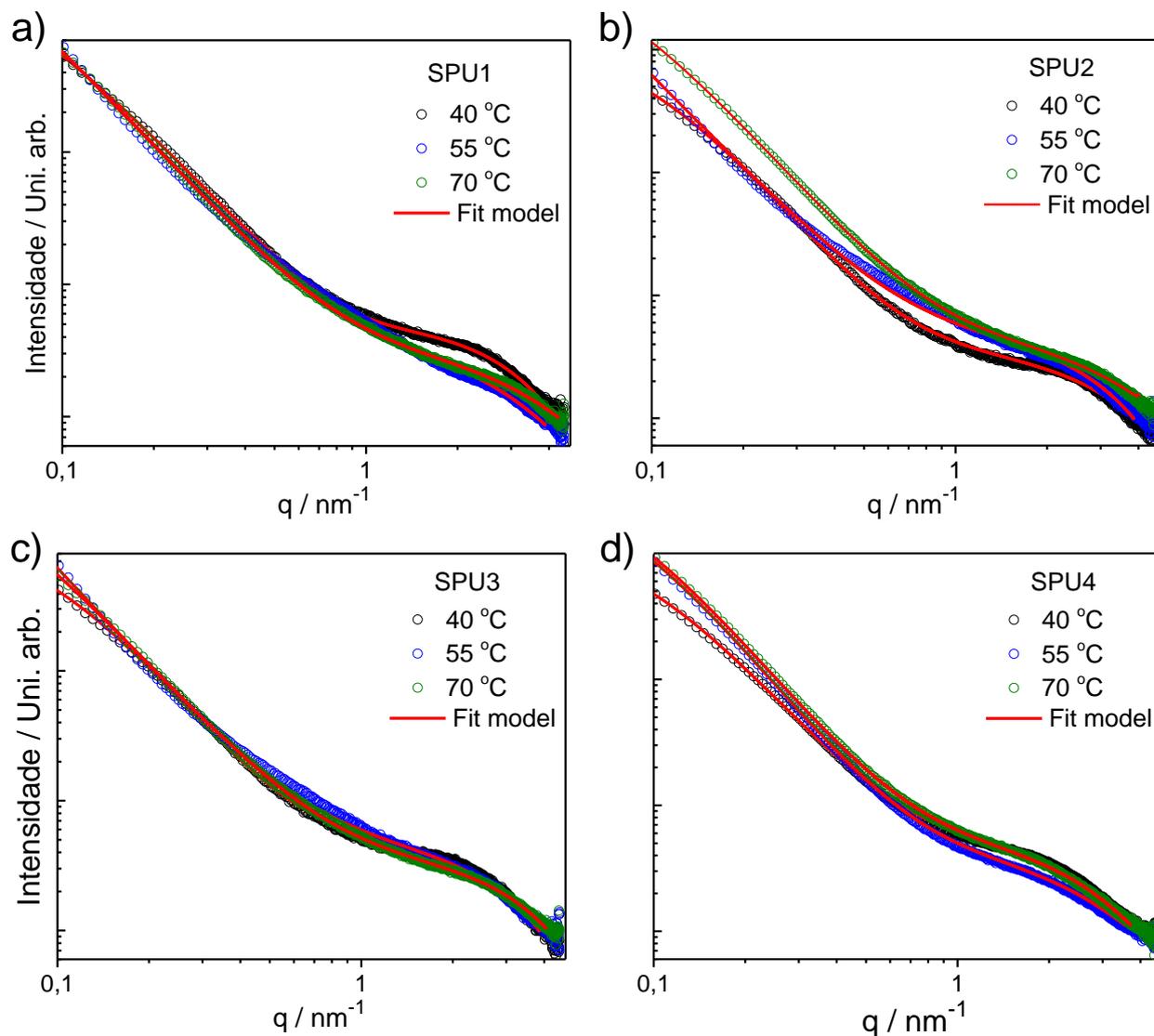


Figura 32. Curvas de SAXS para HOI agrupados por temperatura de cura (a) 150 °C (b) 166 °C (c) 183 °C e (d) 200 °C.

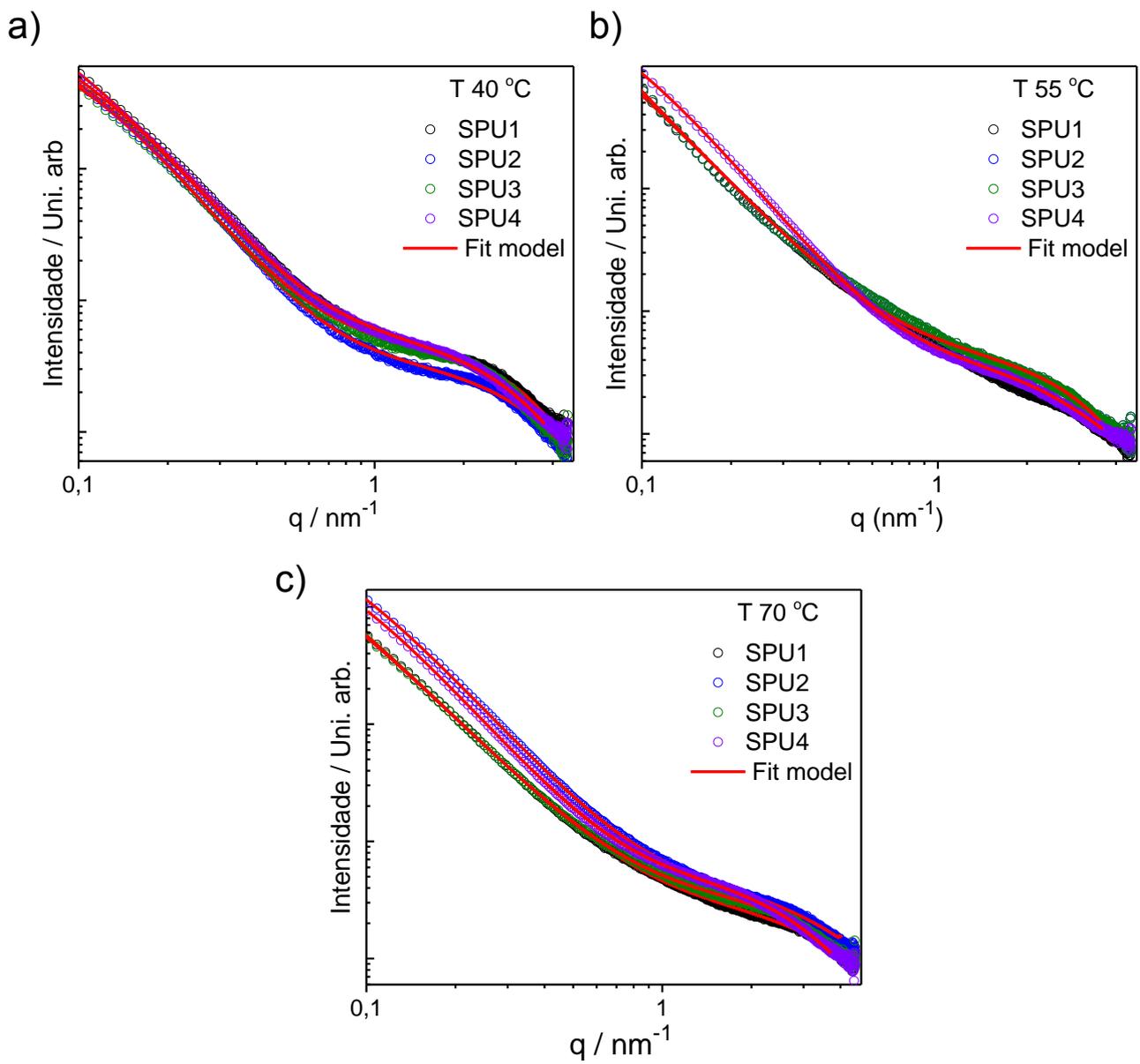


Figura 33. Curvas de SAXS para HOI agrupados por temperatura de síntese (a) 40 °C, (b) 55 °C e (c) 70 °C.

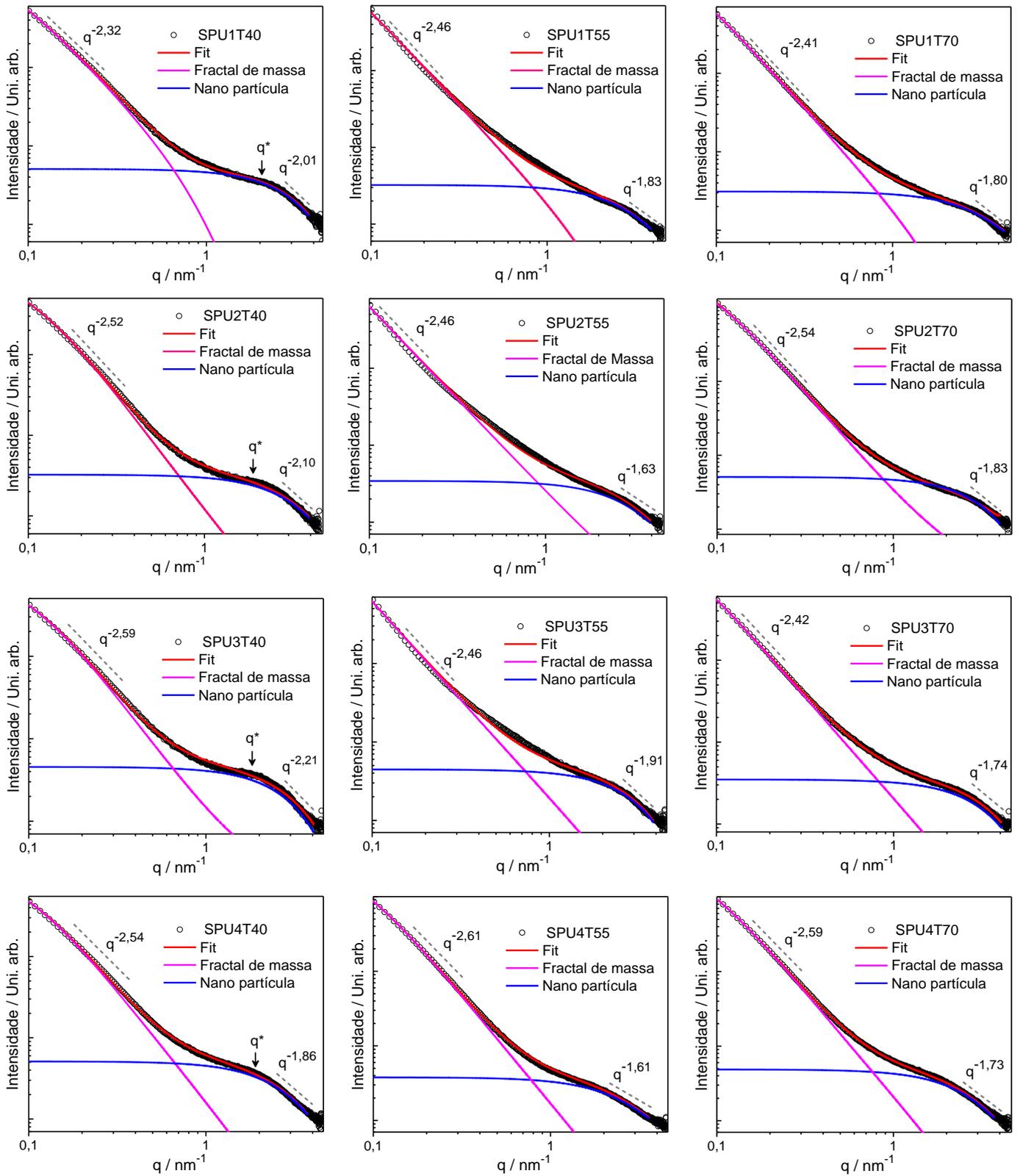


Figura 34. Curvas de SAXS dos híbridos SPU.

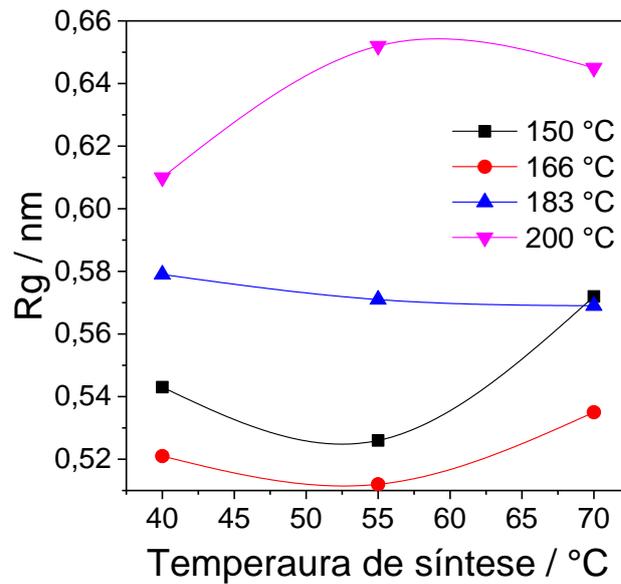
Tabela 6. Valores de raio de giro (R_g), expoente de Porod (α) e dimensão fractal (D), obtidos das curvas de SAXS dos HOI SPU1T40 à SPU4T70.

Amostras	R_g (nm)	α	D
SPU1T40	0,54	2,0	2,3
SPU1T55	0,52	1,8	2,5
SPU1T70	0,57	1,8	2,4
SPU2T40	0,52	2,1	2,5
SPU2T55	0,51	1,9	2,5
SPU2T70	0,53	1,7	2,4
SPU3T40	0,57	2,2	2,6
SPU3T55	0,57	1,9	2,5
SPU3T70	0,56	1,7	2,5
SPU4T40	0,61	1,9	2,5
SPU4T55	0,65	1,6	2,6
SPU4T70	0,64	1,7	2,6

Com o auxílio da **Figura 35** observa-se com maior facilidade a contribuição da temperatura de síntese e cura no R_g (raio de giro). Em todos os HOI, as partículas primárias sofrem aumento do R_g com o aumento da temperatura de cura. Uma possível causa do crescimento do R_g com o aumento da temperatura de cura é devido à maior quantidade de núcleos de silício T^2 , os quais causam a diminuição do Cd do HOI e, conseqüentemente, o aumento do R_g . Nos HOI com temperatura de cura de até 166 °C é observada a diminuição do raio de giro com o aumento da temperatura de síntese de 40 para 55 °C, porém quando a temperatura passa para os 70 °C, o R_g aumenta e tem valores maiores que os observados para a temperatura inicial de 40 °C. Os híbridos com temperatura de cura de 183 °C têm a diminuição de R_g tanto para a temperatura de 55 °C quanto para a de 70 °C. A temperatura de 200 °C causou o efeito contrário do comportamento observado para as duas de menores temperaturas de cura.

Com os resultados analisados e discutidos é observado que os híbridos que apresentaram os menores R_g são os com temperatura de cura de 166 °C, nos quais o menor valor foi determinado em conjunto com a temperatura de síntese de 55 °C. Nota-se também a tendência de crescimento da dimensão fractal, iniciando a formação de agregados mais compactos com o aumento da temperatura de cura dos HOI.

a)



b)

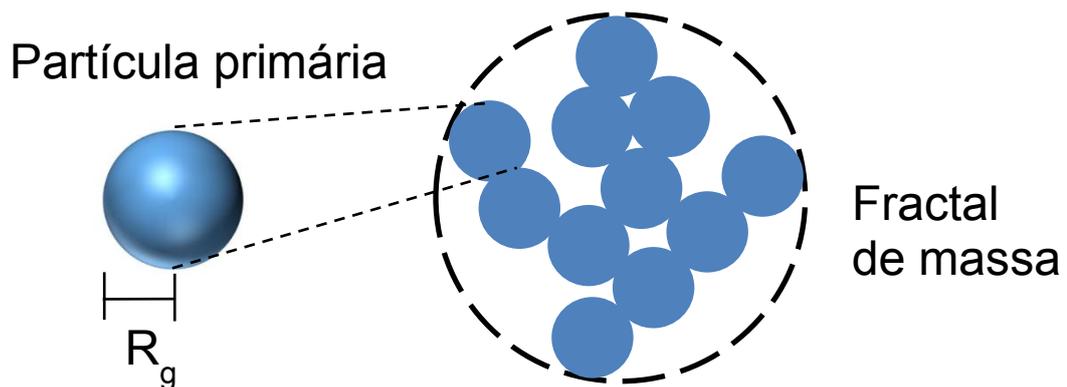


Figura 35. (a) Evolução do raio de giro em função da variação de temperatura e (b) representação da nano estrutura inorgânica dos HOI.

Com a caracterização dos HOI SPU concluída, a próxima seção abordará a análise e discussão das características dos revestimentos, associando as suas propriedades com a estrutura química. Essa próxima etapa focalizará no efeito da velocidade de emersão (U) na microestrutura dos recobrimentos híbridos, por isso o nome das amostras contará com uma letra, a qual designa o valor de U utilizado, A, B e C para a velocidade de 07, 14 e 21 cm/min, respectivamente.

3.3. CARACTERÍSTICAS DOS REVESTIMENTOS SPU

Os efeitos da temperatura de cura e de síntese, em conjunto com a velocidade de emersão (U) nas características microestruturais desses híbridos depositados sobre o aço carbono, foram avaliados, e os resultados obtidos serão apresentados a seguir.

É possível observar, com o auxílio da **Figura 36a**, que a espessura do revestimento aumenta com o aumento da velocidade de emersão (U), apresentando um comportamento próximo do linear para as amostras com temperatura de síntese de 40 e 55 °C, porém as amostras com temperatura de 70 °C apresentaram um crescimento do tipo exponencial. Esse aumento da espessura com U está de acordo com a **eq.1**. A **Figura 36b** apresenta a dependência da espessura dos revestimentos em função da temperatura de cura. Observa-se a pequena influência desse parâmetro de processamento na espessura do revestimento. Essa influência, mesmo que mínima, está associada às mudanças estruturais sofridas pelas partes orgânica e inorgânica do HOI, sendo a primeira a mais suscetível às variações da temperatura de cura.

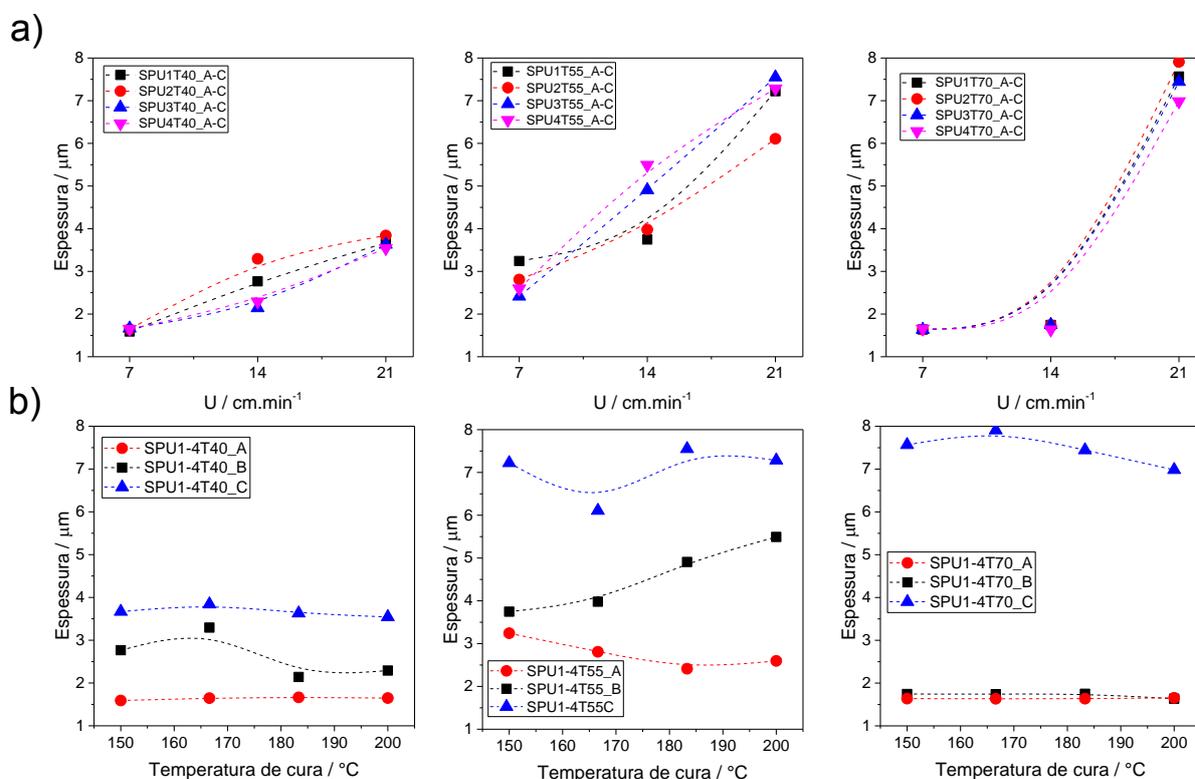


Figura 36. Espessura dos revestimentos SPU em função da (a) velocidade de emersão e (b) temperatura de cura.

A dependência do ângulo de contato da água com a superfície dos HOI depositados na superfície do aço carbono em função da temperatura de cura está na **Figura 37**. Observa-se que, em relação à temperatura de cura e U , não há muita variação dos valores de ângulo de contato, sendo que a maioria dos valores têm mudanças dentro da faixa de desvio em relação à média, porém quando observado em relação à temperatura de síntese nota-se uma tendência de mudança significativa dos valores. Para a temperatura de 40 °C, para a maioria das amostras, os ângulos de contato então distribuídos entre 77,5° e 82,5°, para as amostras de 55 °C os ângulos então entre 80° e 85°, e para as de 70 °C a maioria dos ângulos estão distribuídos entre 72,5° e 77,5°. Todos os revestimentos apresentaram ângulos de contato maiores do que o aço 1010 desprotegido ($\theta=30^\circ$). A influência da temperatura de síntese sobre a nanoestrutura do HOI deve estar causando a variação na energia de superfície do revestimento, o que provoca as mudanças nas faixas de ângulo de contato para os grupos de híbridos preparados em cada temperatura de síntese.

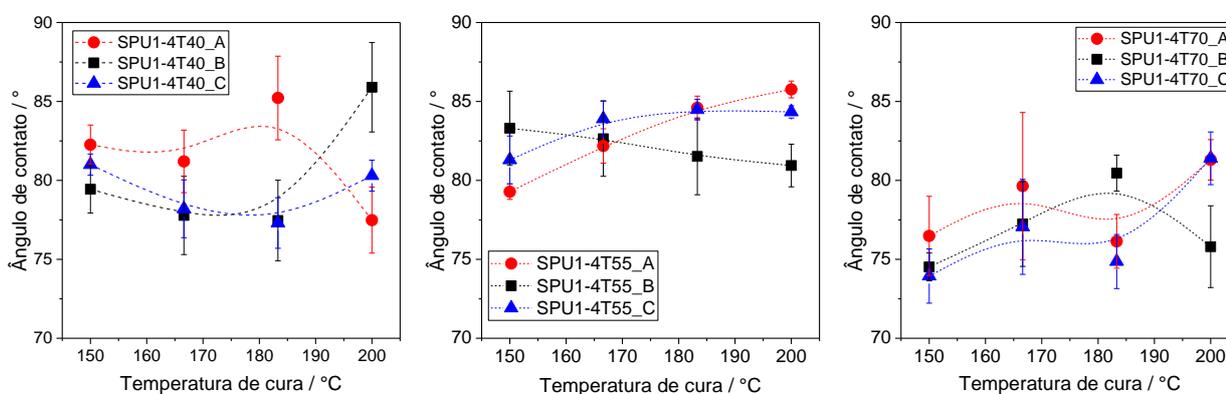


Figura 37. Valores de ângulo de contato dos revestimentos SPU em função da temperatura de cura.

Para melhor caracterizar a superfície dos revestimentos, a técnica de AFM (microscopia de força atômica) foi aplicada para observar a topografia do revestimento e obter valores de rugosidade das amostras preparadas em função da temperatura de cura e da velocidade de deposição. A **Figura 38** apresenta imagens de AFM de 10 μ m x 10 μ m dos revestimentos SPU1T55_A, SPU1T55_B e SPU1T55_C, e a **Tabela 7** contém os valores de rugosidade de todos os revestimentos.

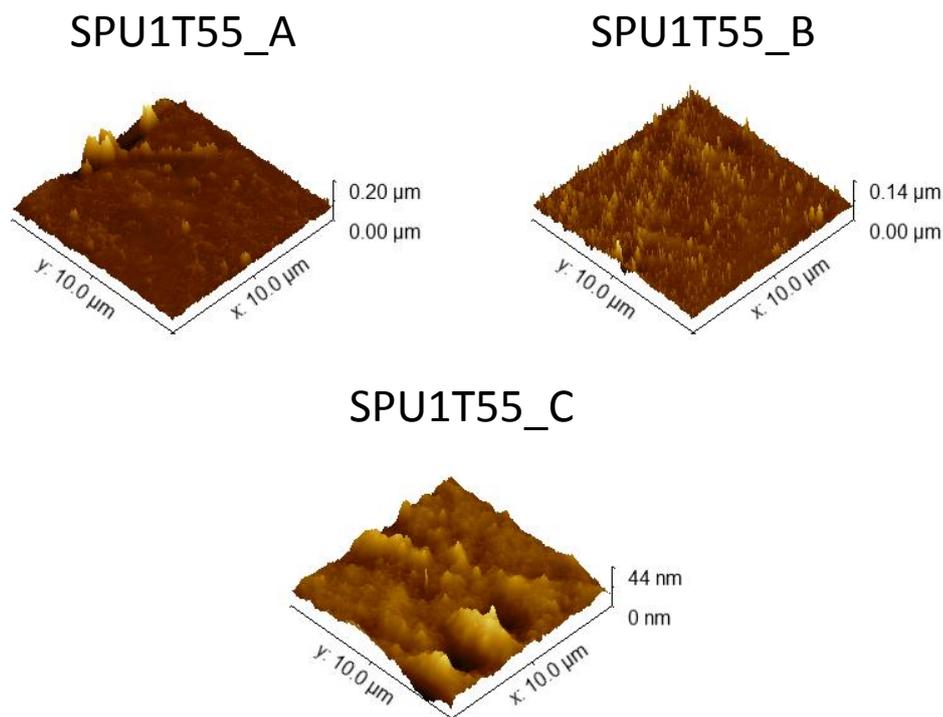


Figura 38. Imagens 3D de AFM dos revestimentos SPU com diferentes U.

Tabela 7. Rugosidade dos revestimentos SPU1T55_A à SPU4T55_C.

Revestimento	Rugosidade (nm)
SPU1T55_A	$8,9 \pm 3,5$
SPU2T55_A	$12,8 \pm 6,3$
SPU3T55_A	$12,6 \pm 7,8$
SPU4T55_A	$3,7 \pm 0,6$
SPU1T55_B	$7,7 \pm 3,1$
SPU2T55_B	$6,9 \pm 2,6$
SPU3T55_B	$10,5 \pm 1,4$
SPU4T55_B	$5,3 \pm 1,6$
SPU1T55_C	$4,6 \pm 0,3$
SPU2T55_C	$1,6 \pm 0,2$
SPU3T55_C	$5,8 \pm 0,5$
SPU4T55_C	$2,7 \pm 0,6$

Os valores de rugosidade são apresentados na **Figura 39** em função da temperatura de cura. Realizando uma média para todas as rugosidades para os revestimentos com temperatura de síntese de 55 °C, tem-se o valor de 9,5; 7,6 e 3,7 nm para os revestimentos com $U = 07$; 14 e 21 cm/min , respectivamente. Esta tendência é observada também na **Figura 39**. Com isso, observa-se que a

temperatura de cura no geral não causa grande influência na rugosidade dos revestimentos, com exceção da temperatura de 200 °C, na qual as amostras preparadas com $U = 07$ e 14 cm/min apresentaram uma diminuição da rugosidade. Com o aumento de U vemos uma tendência de diminuição dos valores de rugosidade, assim como uma maior uniformidade da superfície do revestimento (diminuição do Δ de desvio).

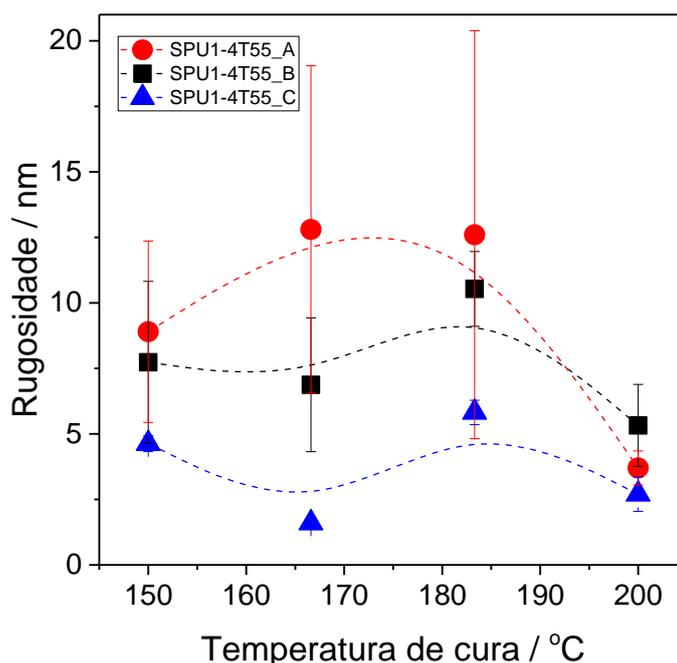


Figura 39. Rugosidade dos revestimentos T55 em função da temperatura de cura.

3.4. DESEMPENHO NA PROTEÇÃO CONTRA CORROSÃO DOS REVESTIMENTOS SPU

O desempenho dos revestimentos SPU como barreira de proteção do aço carbono, submetidos a teste de longa duração em solução salina, foi avaliado por espectroscopia de impedância eletroquímica, EIS. Os espectros de módulo de impedância foram agrupados por amostras com mesma temperatura de síntese, com períodos de imersão em solução salina de sete e 28 dias. Os espectros para as amostras revestidas com os SPU sintetizados em 40, 55 e 70 °C estão na **Figura 40**, **Figura 41** e **Figura 42**, respectivamente. O uso dos espectros de magnitude de impedância (Bode módulo) facilita a identificação dos revestimentos com melhor desempenho ao longo do período de 28 dias.

Observando o espectro da **Figura 40a**, quase todos os revestimentos têm IZI entre 10^7 e $10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ na menor frequência, e somente o revestimento SPU1T40_C apresentou IZI próximo de $10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2$, um aumento cerca de 10 mil vezes maior que o IZI do aço sem revestimento ($10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$). Dentro desses 7 primeiros dias de análises, com exceção do revestimento SPU1T40_C, todas as amostras tiveram um desempenho similar, com valor de IZI na menor frequência de 10 a mil vezes maior que o aço sem revestimento.

Com a **Figura 40b** se observa a queda de cerca de uma década do valor IZI do revestimento SPU1T40_C, comportamento que também pode ser observado para os demais revestimentos. Vale destacar que os revestimentos SPU3T40_A e SPU4T40_A estão com o seus IZI semelhantes ao do aço não revestido, indicando perda total do desempenho como barreira de proteção após 28 dias de contato com a solução 3,5% NaCl.

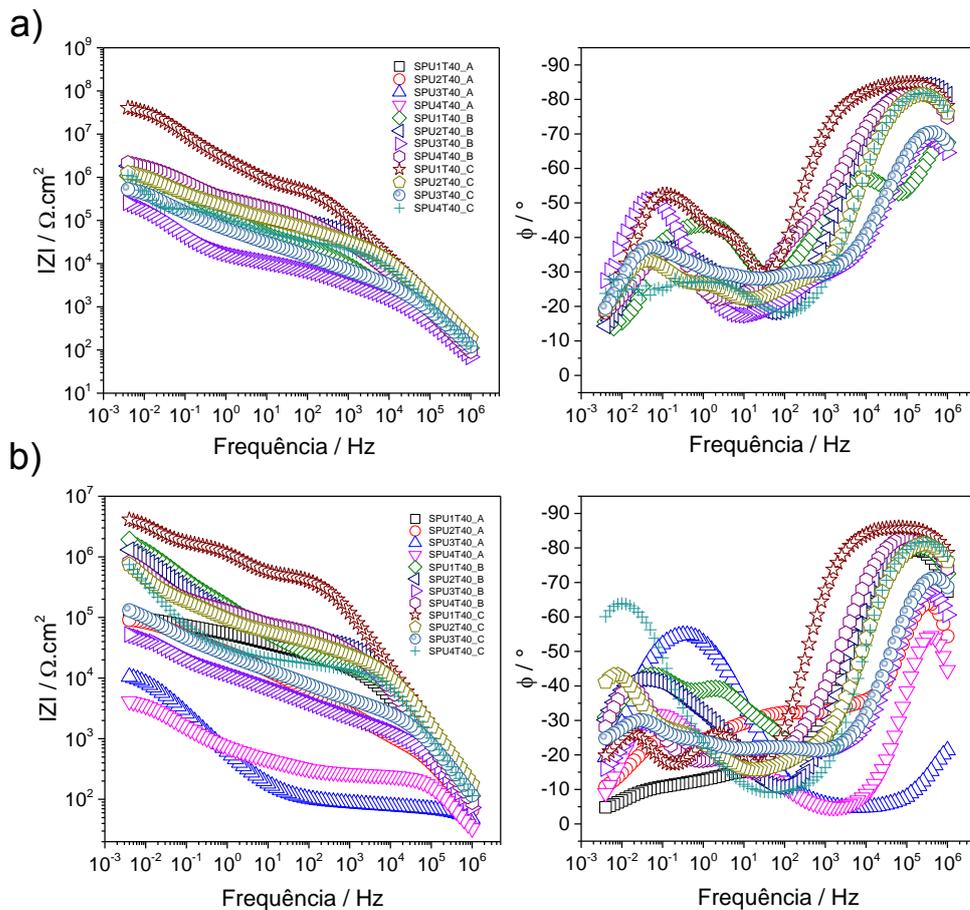


Figura 40. Espectros de EIS módulo de impedância (esquerda) e fase (direita) para (a) 7 dias (b) 28 dias de imersão para as amostras preparadas com temperatura de síntese de 40 °C.

Para os revestimentos obtidos com temperatura de síntese de 55 °C, após os primeiros 7 dias em solução salina, os EIS, **Figura 41a**, apresentam um comportamento bem diferente dos apresentados anteriormente (síntese a 40 °C). Os revestimentos obtidos com U de 21 cm/min apresentaram IZI acima de $10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2$, com destaque para SPU1T55_C, SPU2T55_C e SPU4T55_C, que tiveram o seu IZI a baixa frequência um pouco menor que $10^{11} \Omega \cdot \text{cm}^2$. Esse desempenho é em torno de mil vezes maior que o revestimento SPU1T40_C e 10 milhões de vezes maior que do aço sem revestimento. Os demais revestimento têm IZI em torno de 10^5 e $10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Após os 28 dias de imersão, **Figura 41b**, os revestimentos SPU2T55_C e SPU4T55_C não apresentaram mudanças notáveis nos seus valores IZI, demonstrando a excelente estabilidade em função do tempo. Apesar da notável diminuição de IZI para SPU3T55_C em 28 dias de imersão, o seu valor continua acima de $10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2$, revelando também um bom desempenho em função do tempo. Dentro da família de revestimento com $U = 21 \text{cm}/\text{min}$, a amostra SPU1T55_C apresentou maior redução de IZI, cerca de três décadas, porém o valor da impedância permaneceu superior ao das demais amostras preparadas na mesma temperatura de síntese (55 °C). Os demais revestimentos, que são de pior qualidade, também sofreram quedas no valor de IZI após o período de 28 dias, mesmo assim, todos mantiveram os valores de módulo de impedância entre 10^4 e $10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$.

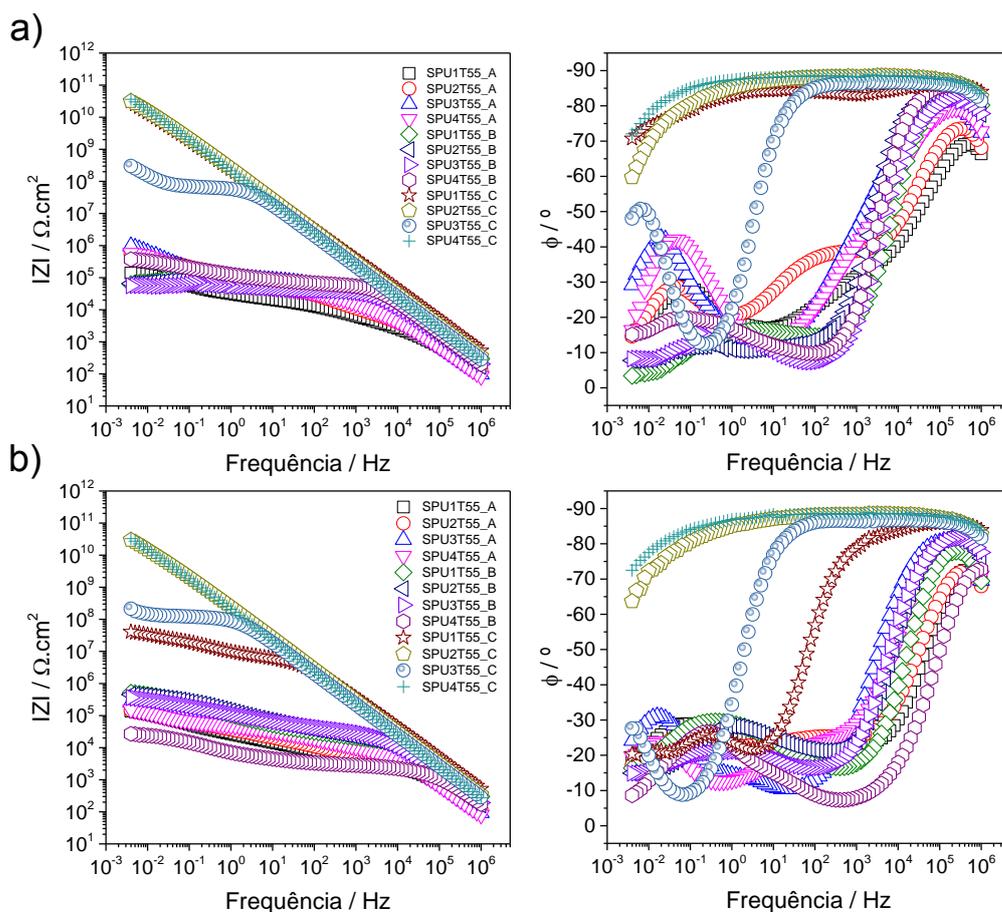


Figura 41. Espectros de EIS módulo de impedância (esquerda) e fase (direita) para (a) 7 dias (b) 28 dias de imersão para as amostras preparadas com temperatura de síntese de 55 °C.

Os espectros de Bode módulo, **Figura 42**, para os revestimentos de temperatura obtidos na síntese de 70 °C, apresentaram um comportamento próximo ao das amostras preparadas na temperatura 55 °C. Após sete dias de imersão, **Figura 42a**, os revestimentos, em sua maioria (dez amostras), apresentaram IZI acima de $10^7 \Omega.cm^2$, chegando em valores acima de $10^{10} \Omega.cm^2$ para 6 amostras. Com o decorrer dos 28 dias de imersão, **Figura 42b**, os revestimentos que tiveram alguma alteração em sua impedância foram principalmente aqueles que apresentavam (em 7 dias) IZI abaixo de $10^{10} \Omega.cm^2$. Essas amostras (com exceção do SPU3T70_C), tiveram uma queda de aproximadamente uma década, ao contrário da amostra SPU3T70_C, a qual teve um crescimento de IZI de uma década após 28 dias. Esse comportamento pode ser explicado pela formação de produtos de corrosão e consequente obstrução dos canais de difusão no interior do revestimento. É importante notar que até os piores revestimentos tiveram valores de IZI, em baixas

frequências, de no mínimo 100 vezes maiores em relação ao do aço sem revestimento.

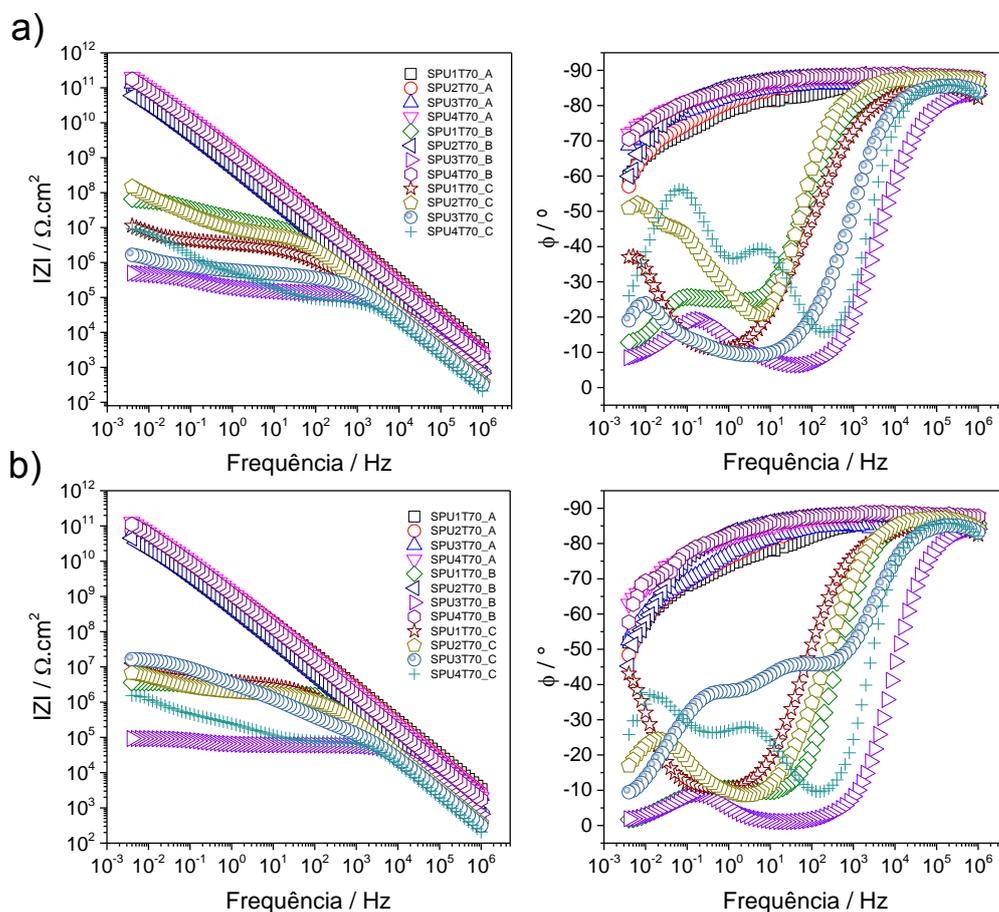


Figura 42. Espectros de EIS módulo de impedância (esquerda) e fase (direita) para (a) 7 dias (b) 28 dias de imersão para as amostras preparadas com temperatura de síntese de 70 °C.

Os espectros apresentados anteriormente permitiram identificar os melhores revestimentos para cada temperatura de síntese, porém essa seleção foi baseada apenas na comparação do valor $|Z|$ na menor frequência. Para o melhor entendimento dos processos eletroquímicos envolvidos nessas amostras, será feita a seguir uma análise integral dos EIS dos revestimentos SPU1T40_C, SPU2T55_C e SPU2T70_A. As análises feitas para essas amostras podem ser estendidas para as demais, cujos espectros estão apresentados no **Anexo A3**.

Os espectros de EIS correspondentes aos diagramas de Nyquist e Bode (Módulo/magnitude e fase) para a amostra SPU1T40_C estão presentes na **Figura 43a**. O diagrama de Bode para magnitude revela decaimentos significativos durante os primeiros 14 dias, e após esse período inicial, a impedância se manteve

praticamente constante. Na região de frequência estudada, o diagrama de Nyquist não revelou nenhum processo difusional. Por outro lado, o diagrama de Bode fase, do revestimento no dia 0 ($t = 0 - 1 \text{ hora}$), apresentou duas constantes de tempo em alta frequência com $\phi \sim -90^\circ$, indicando o comportamento capacitivo do revestimento, o que refletiu na magnitude de IZI. Para o Dia 1 ($t = 24 \text{ horas}$) observa-se uma separação dessas constantes de tempo, com a migração da segunda para uma região em 1 e 10 Hz e também a mudança do ângulo de fase para próximo de -70° . Subsequentemente, no Dia 7, evidencia-se uma terceira constante de tempo em torno de 0,1 Hz, com ângulo de fase de -55° , com as demais constantes de tempo com -40° e $\sim -90^\circ$. Esse perfil de impedância do Dia 7 é mantido até a análise do Dia 28, com alterações nos valores dos ângulos e de frequência da terceira constante.

Para avaliar de maneira quantitativa as variações ocorridas ao longo do tempo, os EIS medidos nos Dia 7 e Dia 28 foram ajustados com base no modelo de circuito elétrico equivalente (CEq). Os CEq ajustados consideraram a presença de três constantes de tempo simbolizadas pelos elementos RQ mais R_s (resistência da solução), representado na **Figura 43c**. O primeiro elemento RQ presente a constante de tempo na região de alta frequência é referente à camada mais superficial do revestimento. Como citado anteriormente, não há indicativos da ocorrência de um processo difusional para esse material dentro do período analisado, assim os elementos RQ subsequentes estão associados ao volume do revestimento e à transferência de carga/dupla camada.

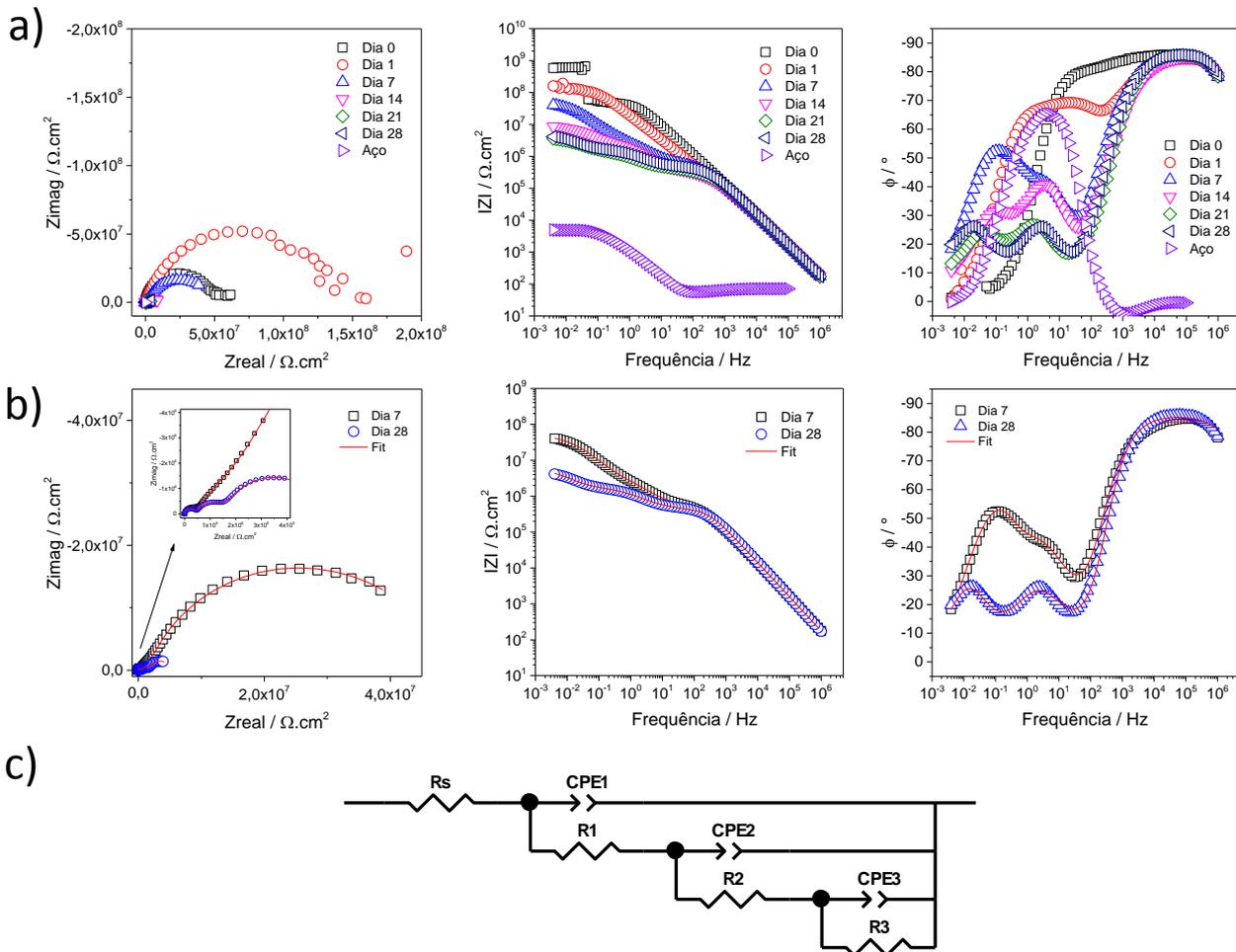


Figura 43. Revestimento SPU1T40_C (a) Evolução dos EIS ao longo de 28 dias (b) ajuste dos espectros dia 7 e 28 (c) modelo de circuito equivalente considerado para a amostra.

Diferente da amostra discutida anteriormente, os EIS do revestimento SPU2T55_C, **Figura 44a**, têm seu comportamento inalterado durante todo o período analisado, demonstrando uma estabilidade associada à elevada resistência aos danos corrosivos da solução salina utilizada. Observado o espectro para o Dia 0, em todos os diagramas, com exceção do Bode fase o qual apresentou uma segunda constante de tempo diferente dos demais, os resultados são semelhante aos medidos com o avanço do tempo. Para o revestimento SPU2T55_C observa-se, nos três diagramas, em toda a região de frequência analisada, um domínio do comportamento capacitivo. No Nyquist as curvas estão próximas do eixo Z_{imag} , evidenciando a dependência da frequência angular (ω) do elemento capacitivo do revestimento. No Bode magnitude o perfil da curva caracteriza alta capacitância do material e no Bode fase, os ângulos das duas constantes de tempo são próximos de

-90° . O comportamento capacitivo predominante desse revestimento foi observado ao longo de todo o período de análise e a amostra sempre apresentou $|Z|$ superior a $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}^2$ no ponto de menor frequência.

Para o revestimento SPU2T55_C foi possível ajustar os espectros experimentais, **Figura 44b**, utilizando um CEq com dois elementos RQ , **Figura 44c**. Nessa amostra o primeiro elemento RQ está associado à resistência e capacitância do revestimento e o segundo elemento associado à transferência de carga na dupla camada. O não deslocamento da constante de tempo para regiões de maior frequência com o passar do tempo ratifica o que foi observado no diagrama de magnitude, ou seja, não houve variações significativas dos elementos resistivos e capacitivos para o SPU2T55_C. Essa estabilidade no meio corrosivo é bem diferente da observada na amostra SPU1T40_C, que apresentou quedas de uma a duas décadas para a magnitude e o deslocamento e diminuição do ângulo de fase da constante de tempo na região de maior frequência entre as análises do Dia 7 e 28.

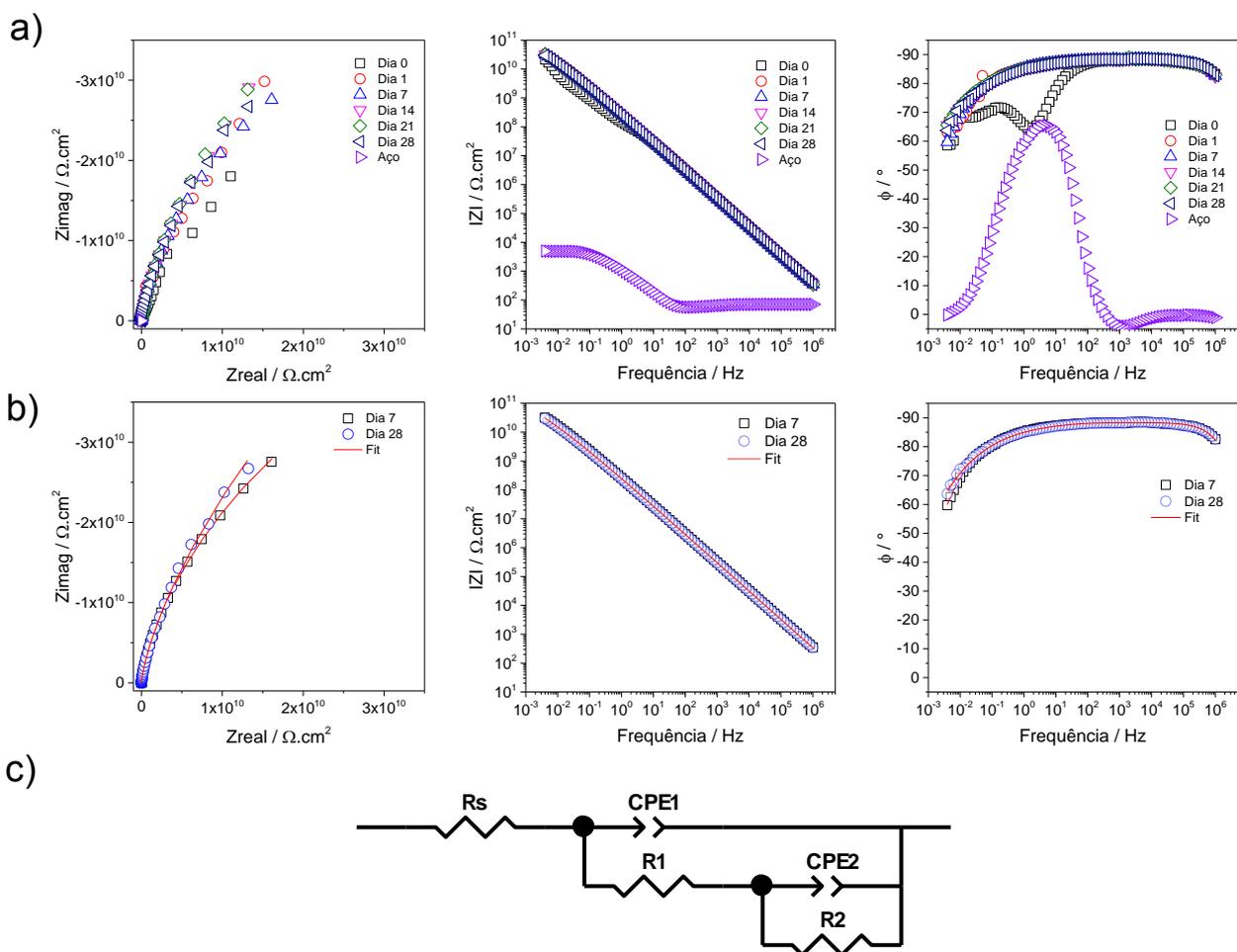


Figura 44. Revestimento SPU2T55_C (a) EIS ao longo de 28 dias (b) ajuste dos espectros dia 7 e 28 (c) modelo de circuito equivalente considerado para a amostra.

Para a amostra SPU2T70_A, **Figura 45a**, nota-se o comportamento capacitivo. No diagrama de Nyquist observa-se que as curvas estão muito mais próximas do eixo de Zimag, e no Bode fase observa-se que em cinco décadas de frequência o ângulo ϕ está muito próximo de -90° . Durante os 28 dias de monitoramento, os espectros de impedância quase não mostram alterações e apresentaram sempre duas constantes de tempo. Os valores de $|Z|$ estão acima de $10^{11} \Omega \cdot \text{cm}^2$ no ponto de menor frequência, cerca de 10 milhões de vezes maior que a impedância do aço.

Assim como o SPU2T55_C, o ajuste dos espectros da amostra SPU2T70_A, **Figura 45b**, foi possível de ser efetuado usando um CEq com dois elementos RQ , **Figura 45c**, que também são referentes à resistência e capacitância do revestimento e à transferência de carga na dupla camada. Para esse revestimento os espectros apresentaram uma pequena queda no $|Z|$, e uma diminuição do ângulo de fase da

segunda constante de tempo. Assim como o revestimento discutido anteriormente, a amostra SPU2T70_A apresentou ótima estabilidade e elevada impedância durante o período analisado.

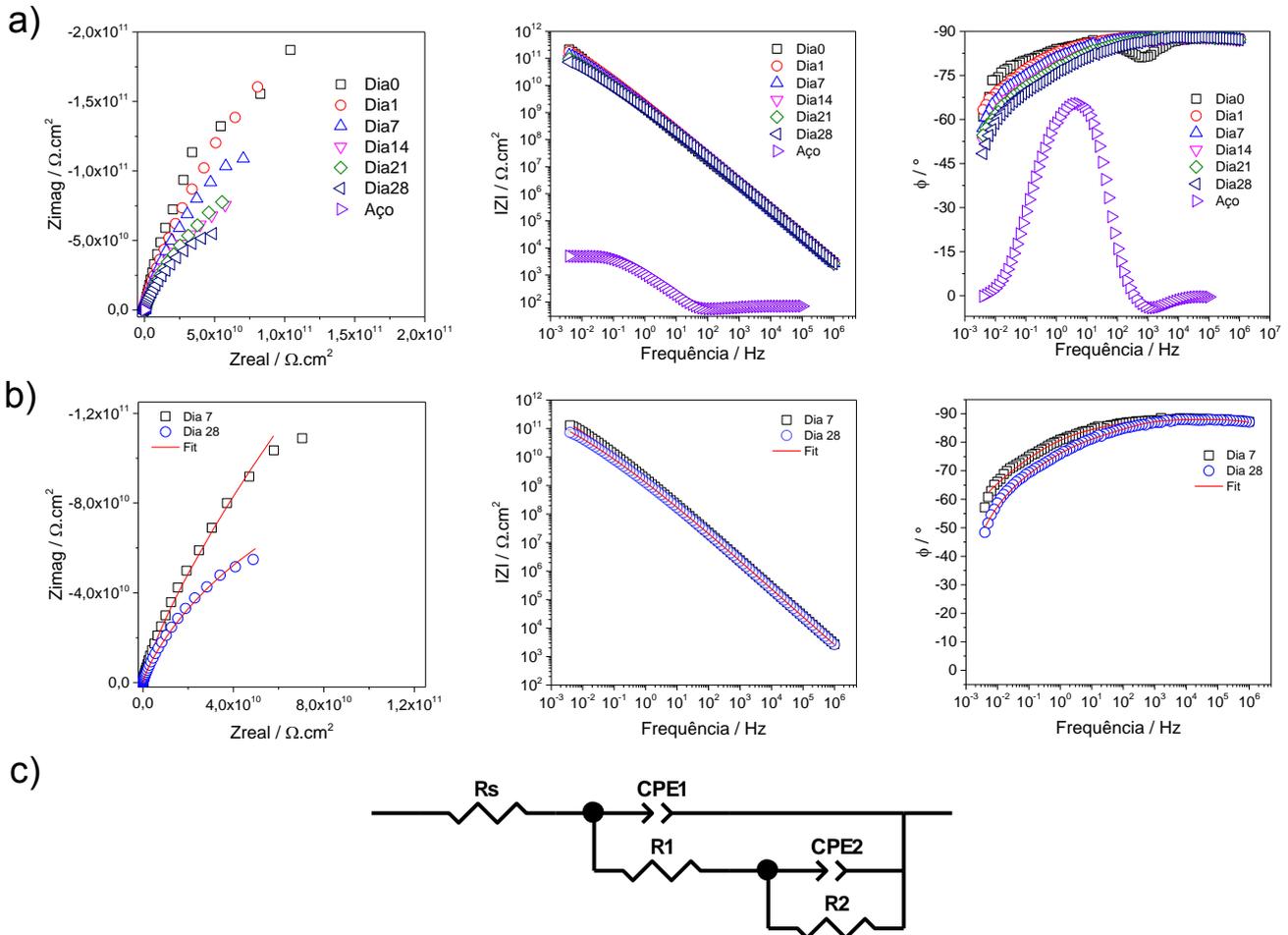


Figura 45. Revestimento SPU2T70_A (a) EIS medidos ao longo de 28 dias (b) ajuste dos espectros dia 7 e 28 (c) modelo de circuito equivalente considerado para a amostra.

Comparado com outros revestimentos de PU encontrados na literatura, que apresentam valores médios de $|Z| = 10^8 \Omega.cm^2$ e com períodos de análise variando de 14 a 30 dias^{33; 34; 35; 36; 37; 39; 87}, os revestimentos obtidos nessa tese em geral apresentam comportamento similar. As exceções são daqueles que apresentaram elevada impedância, como SPU2T55_C e SPU2T70_A, que têm um comportamento capacitivo predominante, diferente dos relatados na literatura, que apresentam grande contribuição resistiva. Graças à contribuição capacitiva, esses revestimentos mantiveram sua impedância estável por todo período de análise, diferente dos

citados da literatura, que apresentaram uma diminuição da impedância ao longo do ensaio de corrosão.^{33; 35; 87}

O melhor desempenho para as amostras com temperatura de cura de 166 °C está correlacionado ao aumento dos grupos silanóis, os quais proporcionam mais ligações Me-O-Si, melhorando a interação do revestimento com o substrato.^{88; 89} Porém, mesmo com o aumento do SiOH para maiores temperaturas de cura, evidenciado pelo aumento do R_g da nanoestrutura, não há uma melhora da impedância das amostras, devido à transformação da parte orgânica, a qual fragiliza o revestimento, abrindo caminhos facilitadores para a difusão das espécies promotoras de corrosão.

Um fator importante que deve ser levado em consideração é a espessura do revestimento. A **Figura 46** mostra a evolução do módulo da impedância dos diversos revestimentos em função da espessura. O conjunto de dados deixa claro que não existe uma relação linear de IZI com a espessura do recobrimento, que é diretamente proporcional à velocidade de emersão do substrato quando utilizado o dip-coating. De maneira geral, a **Figura 46** confirma a possibilidade de aumentar a espessura dos revestimentos com o aumento da velocidade de emersão, e que a maioria das amostras com maiores espessuras apresentaram maior módulo de impedância após 28 dias em solução salina. É importante destacar que revestimentos PU encontrados na literatura são cerca de 8 vezes mais espessos e têm módulo de impedância de até 1000 vezes menores^{35; 36; 87} em relação às amostras preparadas nas condições aprimoradas encontradas neste estudo.

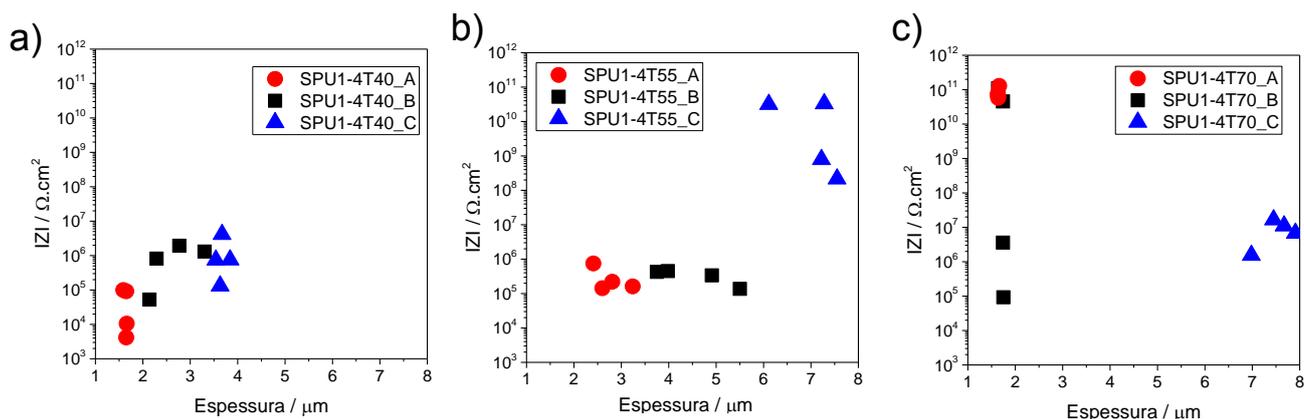


Figura 46. Dependência do módulo da impedância em 5 mHZ com a espessura dos revestimentos preparados com temperatura de síntese de (a) 40 °C (b) 55 °C (c) 70 °C após 28 dias de ensaio em solução salina.

3.5. CONCLUSÕES PARCIAIS

Nessa etapa foi sintetizado um HOI de PU formado a partir do glicerol, o qual pode ser obtido pela produção do biodiesel. Os parâmetros de processamento estudados apresentaram considerável influência na estrutura e nas propriedades do híbrido produzido

Dentre os três parâmetros discutidos nesse capítulo, a variação da temperatura de cura foi a que apresentou maior influência na estrutura e propriedades dos HOI, modificando tanto a parte orgânica (conversão de uretanos em aminas, afetando diretamente a propriedade térmica do híbrido) quanto a parte inorgânica (aumento da quantidade de silanol e modificando a nanoestrutura da parte inorgânica, conseqüentemente modificando a capacidade anticorrosiva dos revestimentos). O efeito da temperatura de síntese se manifestou também na nanoestrutura do material, a qual afetou a energia de superfície dos revestimentos.

Levando em consideração as informações estruturais obtidas e os efeitos causados nas propriedades funcionais dos HOI, os melhores parâmetros para o processamento dos revestimentos híbridos sílica-PU são: $U = 21 \text{ cm/min}$, $\text{Temperatura de cura} = 166 \text{ }^\circ\text{C}$ e $\text{Temperatura de síntese} = 55 \text{ }^\circ\text{C}$. Essas condições foram escolhidas devido aos revestimentos preparados com temperatura de 55 °C apresentarem a superfície mais hidrofóbica, os revestimentos de maior espessura ($U = 21 \text{ cm/min}$) tiveram as maiores impedâncias, e a temperatura de cura de 166 °C proporcionou, no geral, os HOI com as melhores propriedades térmicas, menores

rugosidade, e melhor composição estrutural, a qual influenciou diretamente a impedância dos revestimentos.

O HOI SPU2T55_C, amostra que apresenta as melhores condições de processamento, apresentou ao longo dos 28 dias de análise de EIS, IZI acima de $10^{10} \Omega.cm^2$, e com comportamento capacitivo ao longo de toda a faixa de frequência analisada, excelentes características para um revestimento protetor contra a corrosão.

Capítulo 4:

Resultados e Discussões

II-Efeitos dos parâmetros de composição

4.1. HOI SPU-Y

Este capítulo aborda os revestimentos híbridos preparados com diferentes quantidades de silício, a incorporação do agente self-healing à estrutura do PU e os efeitos produzidos por esses dois parâmetros composicionais na estrutura e, conseqüentemente, nas propriedades dos HOI.

A primeira mudança na composição a ser apresentada e discutida é baseada no aumento na quantidade de TEOS (de 1,16 para 2,33 g) e conseqüentemente a mudança da razão *TEOS/APTES* de 0,5 para 1,0. Nesta amostra chamada de SPU-Y, as razões molares dos outros reagentes se mantiveram inalteradas, conforme especificado na **Tabela 1** do **Capítulo 2**. Assim como no capítulo anterior, será primeiramente analisada e discutida a sua estrutura química e posteriormente analisadas as propriedades físico-químicas. O revestimento SPU-Y foi preparado nas seguintes condições: Temperatura de síntese = 55 °C; Temperatura de cura = 166 °C e $U = 21 \text{ cm/min}$.

4.1.1. Características estruturais do SPU-Y

O espectro de FTIR de 4000 a 400 cm^{-1} para o revestimento SPU-Y encontra-se na **Figura 47**, junto com três regiões de interesse. Para identificação do impacto causado pelo aumento da quantidade de alcóxido de silício, o espectro FTIR do revestimento em questão foi comparado com o espectro do híbrido SPU2T55. As regiões de 3600 a 2700 cm^{-1} e 1800 a 1450 cm^{-1} , as quais são referentes às vibrações N-H, C-H aromático, C-H alifático, Amida I, Amida II, entre outras destacadas na **Tabela 2**, têm as mesmas bandas, nas mesmas posições, para o HOI com mais sílica quanto para o com menos. Para confirmar a semelhança entre os espectros das amostras com diferentes teores de sílica, foi realizada a deconvolução da banda de Amida I. A **Figura 48** compara os espectros deconvoluídos da banda referente à vibração C=O dos híbridos SPU-Y e SPU2T55.

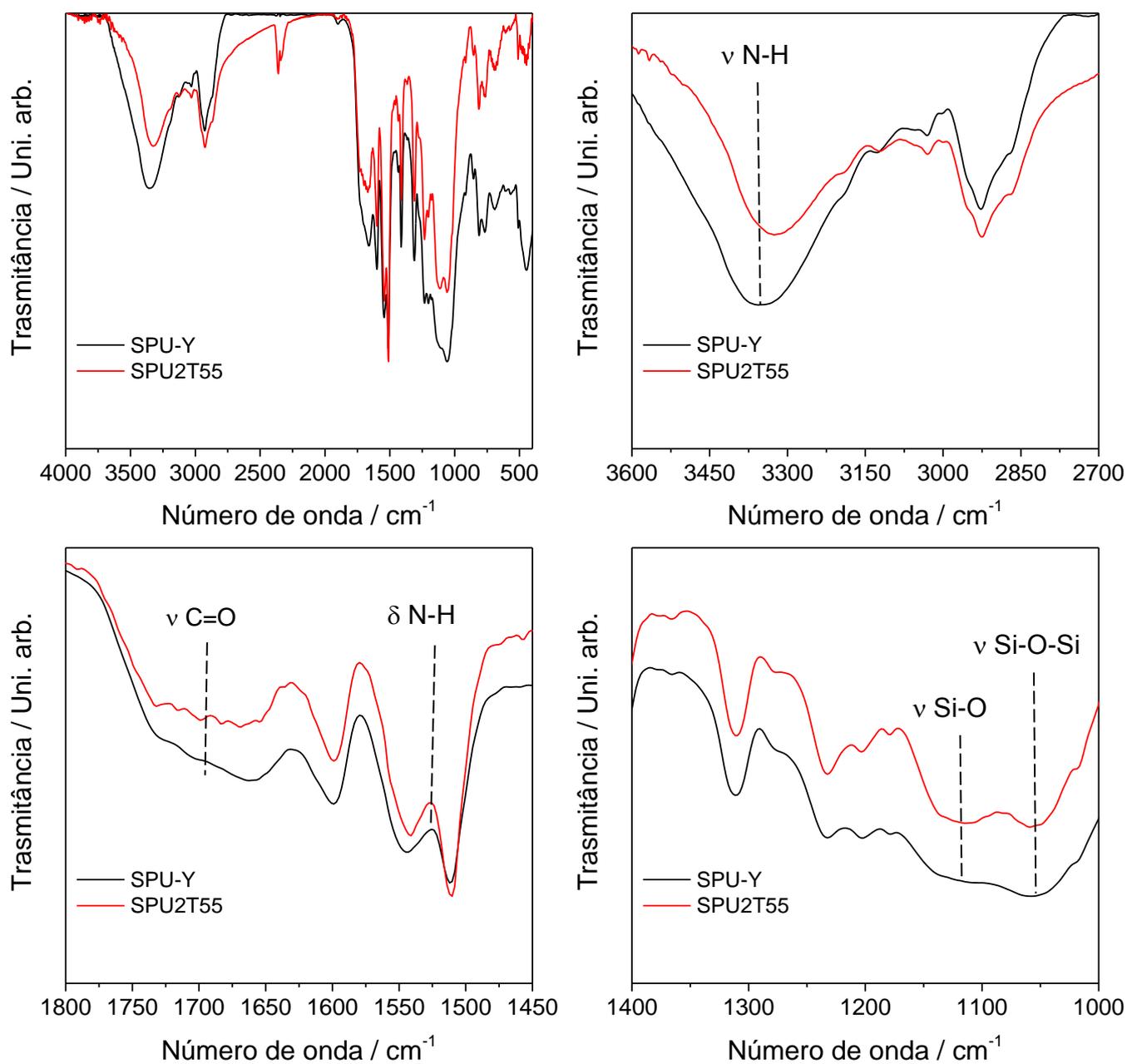


Figura 47. Espectros de FTIR dos HOI SPU-Y e SPU2T55.

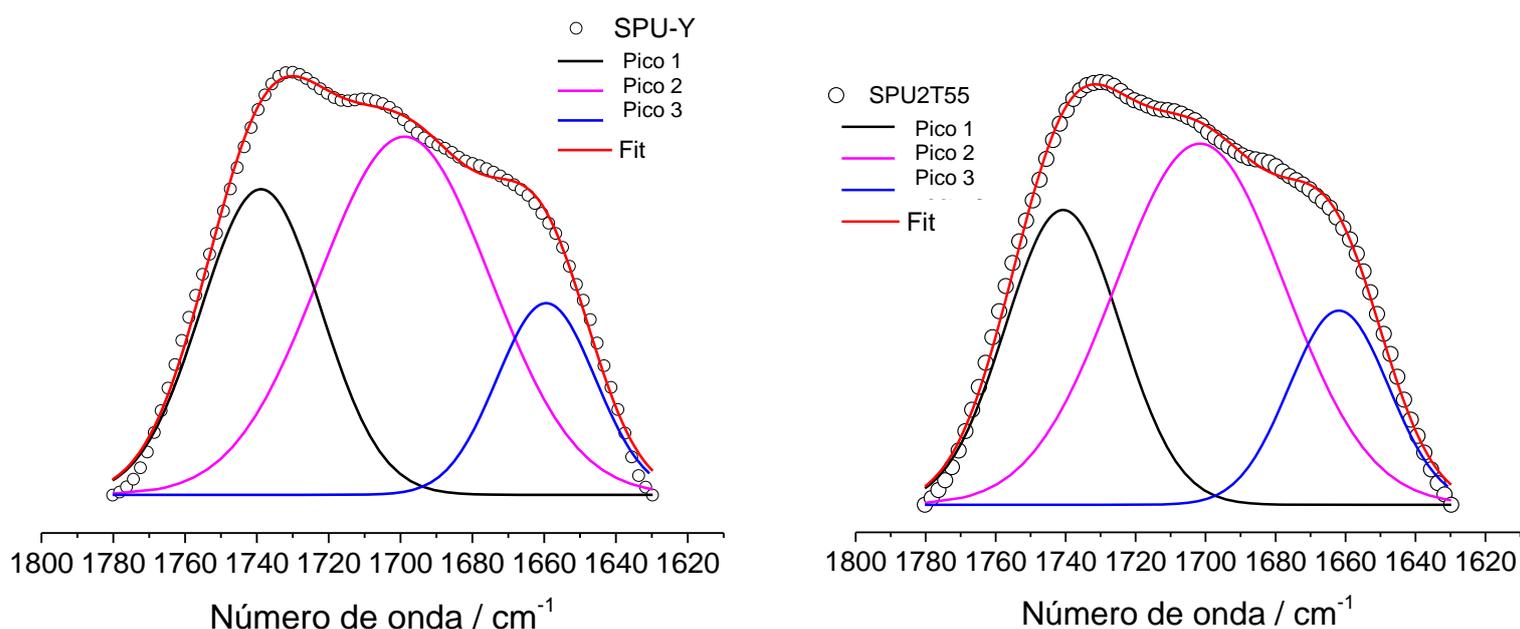


Figura 48. Deconvolução da banda de Amida I para os HOI SPU-Y e SPU2T55.

Assim como a banda do SPU2T55, a banda de Amida I do SPU-Y possui três contribuições referentes a uretano livres (Pico 1), pequena contribuição de uretanos com ligação de hidrogênio e ureia livre (Pico 2) e vibração C=O de grupos ureia com ligação de hidrogênio (Pico 3). A posição e área relativa para todos os três picos da banda de Amida I são: 1739 cm^{-1} (31%), 1699 cm^{-1} (53%) e 1659 cm^{-1} (16%) para os Picos 1, 2 e 3, respectivamente. Comparados com os dados para o híbrido SPU2T55, presentes na **Tabela 3**, os sinais do SPU-Y têm uma diferença de um a dois números de onda a menos, assim como uma diferença de um a dois por cento para os valores de área. Essa diferença mínima entre os FTIR pode ser desconsiderada, o que permite concluir que o aumento na quantidade de TEOS não provoca alteração na parte orgânica do SPU-Y, em comparação com a parte orgânica do SPU2T55.

Ao avaliar a região de $1400\text{ a }1000\text{ cm}^{-1}$, observa-se uma mudança na banda referente às vibrações Si-O-Si, quando comparada ao HOI com menor concentração de silício. A mudança observada para a parte inorgânica será discutida mais a fundo com base nos dados de RMN e SAXS.

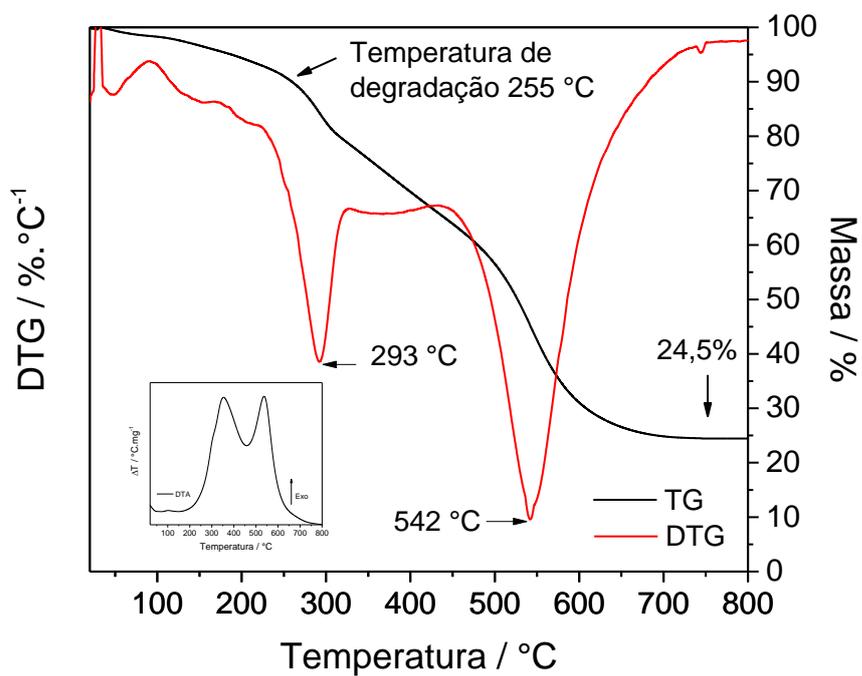
A TG para esse híbrido foi realizada nas mesmas condições de seus predecessores: atmosfera oxidante com rampa de aquecimento de 10 °C/min.

A **Figura 49a** e a **Figura 49b** contêm as curvas de TG, DTG e DTA dos referentes híbridos SPU-Y e SPU2T55, respectivamente. O SPU-Y tem a temperatura inicial de degradação em 255 °C, oito graus a mais que o SPU2T55. Apesar de não ser um aumento significativo em relação ao HOI de menor quantidade de silício, esse início de degradação é referente à quebra das ligações de uretano na fase polimérica, a qual tem sua estabilidade térmica em torno de 200 °C para o PU utilizado. Dessa maneira, a adição TEOS e APTES na razão molar de 1,00 aumentou a estabilidade térmica do PU em 55 °C.

A curva de DTG, assim como as dos demais híbridos, apresentou duas etapas principais de perda de massa, sendo a primeira a quebra das ligações de uretano e, subsequentemente, transição para grupos aminas intermediárias,⁷⁵ e a segunda etapa, a decomposição final da parte orgânica e a degradação da rede de siloxano-sílica em SiO₂.⁷⁷ As temperaturas máximas de cada etapa na DTG para o SPU-Y foram de 293 e 542 °C, a T₂max da segunda etapa se manteve praticamente a mesma em relação ao SPU2T55 ($\Delta = 8\text{ }^{\circ}\text{C}$), porém a T₁max teve um aumento de 10 °C. Com isso, pode-se concluir que o aumento de sílica proveniente do TEOS faz com que seja necessária maior quantidade de energia térmica para decompor completamente a parte orgânica do material. Após a decomposição do PU, o restante do híbrido que continua a decompor é quimicamente semelhante aos híbridos com menos silício, pois a temperatura da segunda etapa de decomposição térmica é praticamente a mesma em ambos os casos.

Considerando a hidrólise completa para o TEOS e APTES, e também que todo resíduo da decomposição térmica do híbrido SPU-Y seja somente SiO₂, o valor calculado para o resíduo é de 22,34%, e o valor experimental foi de 24,5%.

a)



b)

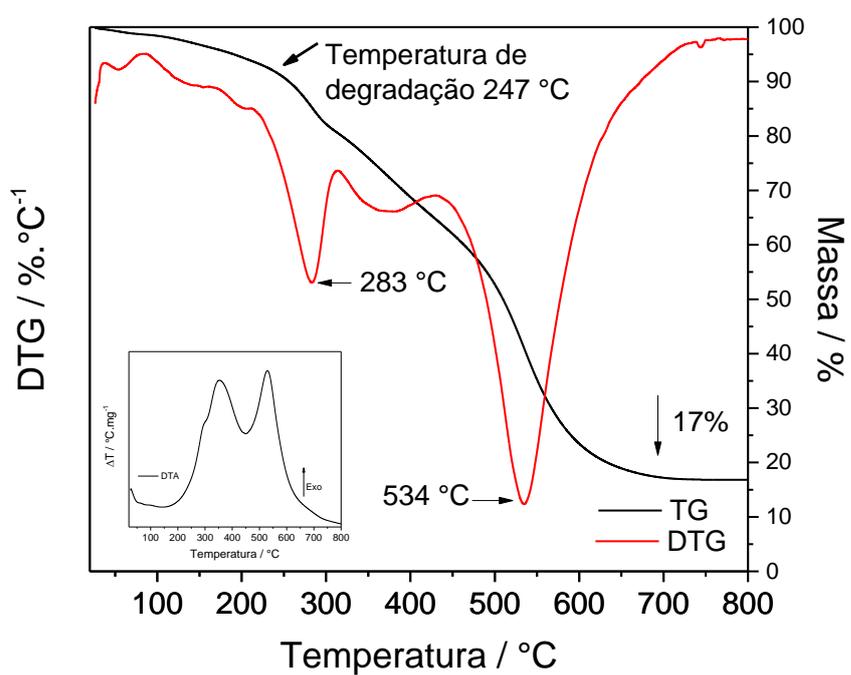


Figura 49. Curvas de TG, DTG e DTA dos híbridos (a) SPU-Y e (b) SPU2T55.

O espectro de RMN MAS ^{29}Si para o híbrido SPU-Y, exposto na **Figura 50**, informa que, assim como o híbrido SPU2T55, há os núcleos do tipo T^2/T^3 e Q^3/Q^4 para o HOI com mais sílica. Os dados extraídos da deconvolução desse espectro estão na **Tabela 8**.

Comparado ao SPU2T55, observa-se a diminuição dos núcleos T^2 , aumento dos T^3 e, conseqüentemente, aumento dos Q^3 e diminuição Q^4 . As variações das proporções dos sinais dos núcleos de silício, em conjunto com os resultados de EIS, que serão discutidos mais a frente, sugerem que a variação de T^i e Q^i promoveu o aumento de grupos SiOH (Q^3), os quais aumentaram a interação Me-O-Si ^{88; 89} e melhoraram o desempenho anticorrosivo do revestimento SPU-Y. O Cd calculado para essa amostra foi de 93,4%, revelando um aumento significativo no grau de policondensação em comparação com a amostra SPU2T55.

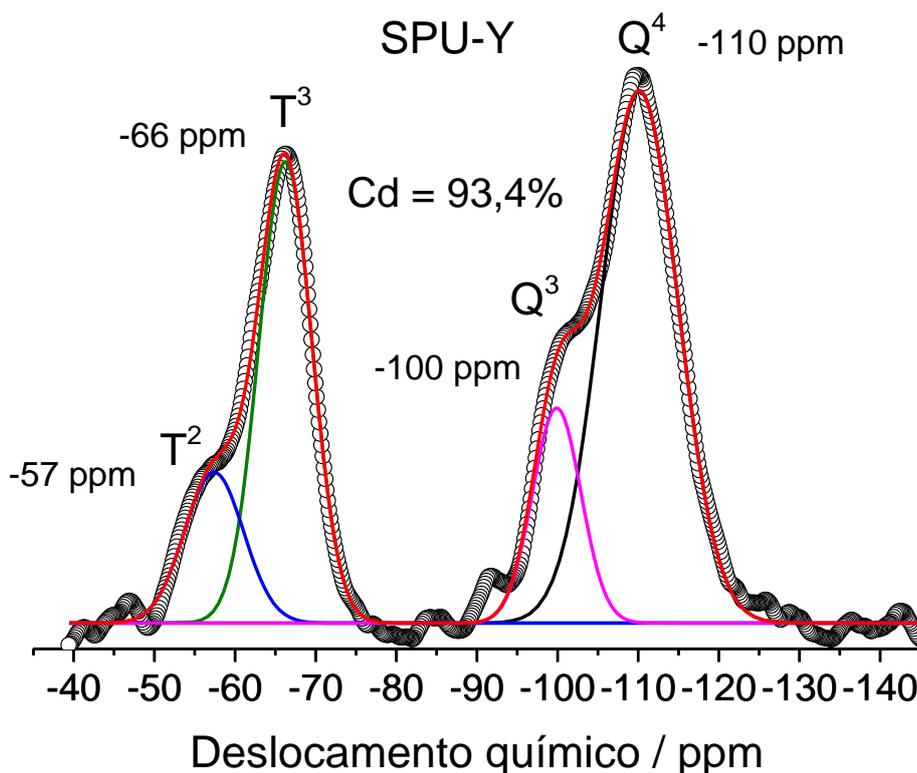


Figura 50. Espectro de RMN MAS ^{29}Si para o HOI SPU-Y.

Tabela 8. Valores das proporções dos núcleos T^j , Q^j e o grau de policondensação (Cd) para as amostras SPU2T55 e SPU-Y.

Híbrido	Proporção ^a (%)				Proporção relativa ^b (%)		Proporção relativa ^c (%)		Cd (%)
	T^2	T^3	Q^3	Q^4	T^2	T^3	Q^3	Q^4	
SPU2T55	17,9	25,6	6,4	50,1	41,1	58,9	11,2	88,8	92,4
SPU-Y	10,5	28,9	12,3	48,3	26,6	73,4	20,3	79,7	93,4

a – Proporção obtida com a deconvolução dos espectros ^{29}Si .

b – Proporção relativa considerando somente os núcleos T^j

c – Proporção relativa considerando somente os núcleos Q^j

4.1.2. Características nano estruturais do híbrido SPU-Y

A curva de SAXS do híbrido SPU-Y está apresentada na forma de log-log na **Figura 51**, e o tratamento desse dado foi o mesmo que o aplicado para os híbridos do capítulo anterior.

Assim como o HOI SPU2T55, o SPU-Y possui a mesma composição da parte orgânica e razão molar entre APTES e PU, por isso toda a discussão e conclusões realizadas anteriormente referentes a esses componentes do material também serão aplicadas para o híbrido em questão. Reforçando, mais uma vez, que a diferença entre materiais é a quantidade de silício proveniente do TEOS. TEOS/APTES = 0,5 para SPU2T55 e TEOS/APTES = 1,0 para SPU-Y. Dessa maneira a análise dos dados de SAXS indica o efeito direto do aumento de sílica na nanoestrutura do material.

Observa-se que o aumento de silício não causou variações significativas na forma e tamanho das nano partículas presentes no híbrido, sendo o R_g de 0,52 nm e $\alpha = -1,74$, enquanto o SPU2T55 tem R_g de 0,51 nm e $\alpha = -1,91$, porém, essa diminuição no expoente de Porot para o SPU-Y está associada ao aumento dos núcleos Q^3 .

Nota-se também a formação de um fractal de massa, como descrito no capítulo anterior, porém o aumento da quantidade de sílica causou o aumento da dimensão fractal do D, sendo de 2,4 para SPU2T55 e de 2,9 para o SPU-Y. Esse aumento do empacotamento das partículas primárias nos agregados pode ser relacionado à melhora das propriedades do revestimento SPU-Y, conforme será discutido mais à frente.

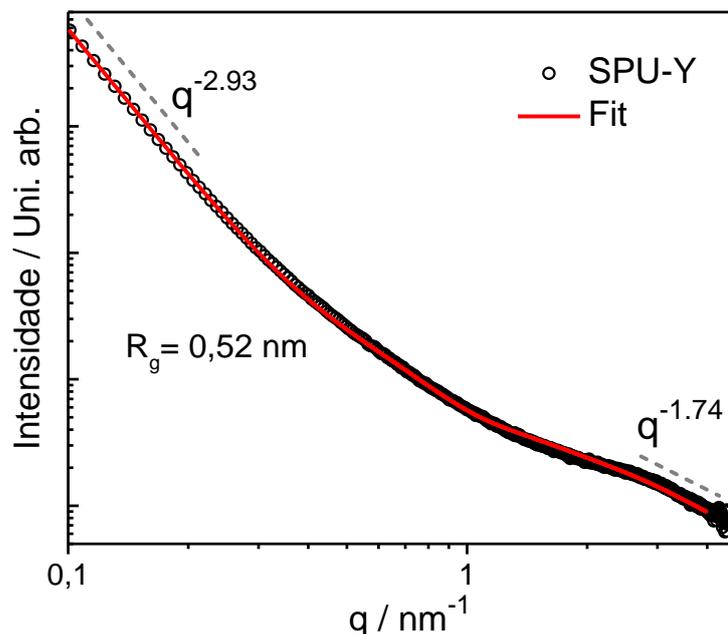


Figura 51. Espectro de SAXS para o HOI SPU-Y.

4.1.3. Características do revestimento SPU-Y

A espessura, rugosidade e ângulo de contato do revestimento foram mensurados para avaliar o efeito do aumento da quantidade de núcleos de silício no revestimento, as informações de superfície para o revestimento SPU-Y estão na **Tabela 9**.

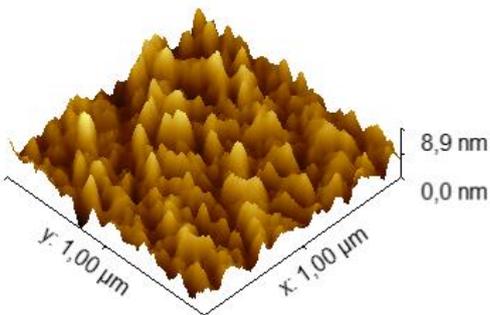
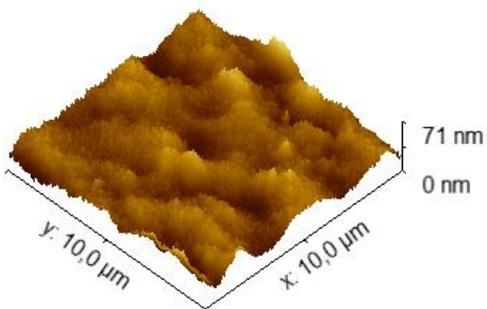
Tabela 9. Valores da espessura, rugosidade e ângulo de contato do revestimento SPU-Y.

SPU-Y	
Espessura (μm)	$1,7 \pm 0,1$
Rugosidade (nm)	$9,6 \pm 3,2$
Ângulo de contato ($^\circ$)	$79,9 \pm 3,3$

Comparando os valores do revestimento em questão com os do SPU2T55_C, observa-se a diminuição da espessura de $6,1\mu\text{m}$ (SPU2T55_C) para $1,7\mu\text{m}$ (SPU-Y), isso indica que o aumento da quantidade de sílica proveniente do TEOS, de acordo com a **eq.1**, altera a viscosidade (η) do sol e/ou a energia superficial líquido-vapor (γ_{LV}). Ao contrário da espessura, a rugosidade_(RMS) média do revestimento SPU-Y (área de $100\mu\text{m}^2$) é seis vezes maior quando comparada ao

SPU2T55_C. As imagens de 3D de AFM para o SPU-Y estão na **Figura 52a**, o aumento da rugosidade também é devido ao aumento da quantidade dos agregados fractais. Com o aumento da rugosidade do material, ocorre uma queda do ângulo de contato quando comparado com o SPU2T55_C, o que levar a entender que o aumento de núcleos Si causa a diminuição da hidrofobicidade do revestimento. Apesar da diminuição dessa propriedade, o HOI SPU-Y proporciona um ângulo de contato, da superfície do substrato, revestido com uma gota d'água, cerca de duas vezes e meia maior que o mesmo substrato sem o revestimento híbrido. As imagens do perfil da gota d'água em contato com o substrato nu e revestido estão presentes na **Figura 52b**.

a)



b)

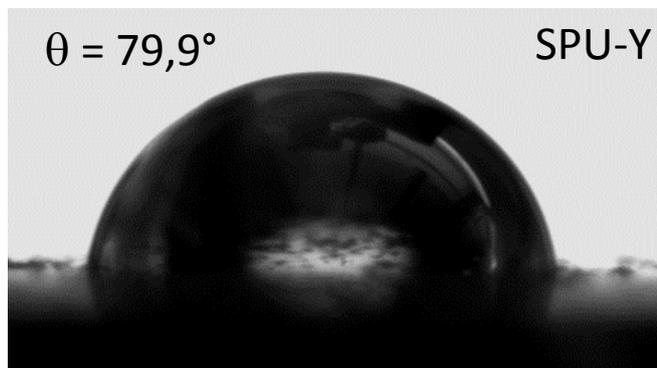
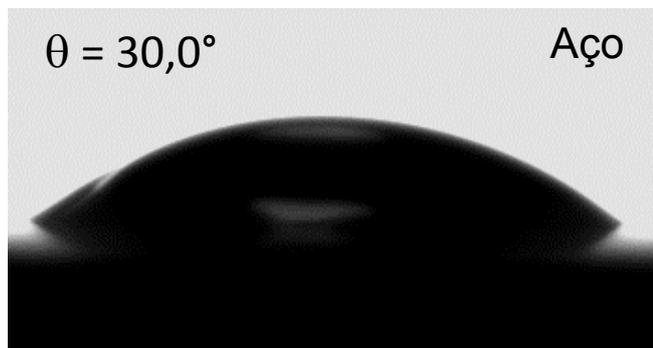


Figura 52. Revestimento SPU-Y (a) imagens 3D AFM para $100\mu\text{m}^2$ e $1\mu\text{m}^2$ e (b) imagens do perfil do contato da gota d'água com o substrato de aço sem e com o revestimento SPU-Y.

4.1.4. Desempenho na proteção da corrosão do revestimento SPU-Y

Partindo para a análise do revestimento como barreira protetora, são mostrados na **Figura 53** os espectros de impedância da amostra de aço com o revestimento SPU-Y. Observam-se, durante o período de 28 dias de análise, valores para o IZI acima $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}^2$. Os valores iniciais estão muito próximos de $10^{11} \Omega \cdot \text{cm}^2$ e ocorre uma pequena variação a partir do dia 7. No diagrama de Bode fase, **Figura 53c**, são observadas duas constante de tempo, a primeira em altas frequências, com ângulo tangenciando os -90° , e a segunda constante, em baixa frequência, variando de -85 a -60° para os Dias 0 e 1, e de -80 a -40° a partir do Dia 7. Em comparação ao EIS para o aço nu, o revestimento apresentou excelente propriedade anticorrosiva durante todo o período analisado, tendo comportamento similar aos revestimentos SPU2T55_C e SPU2T70_A.

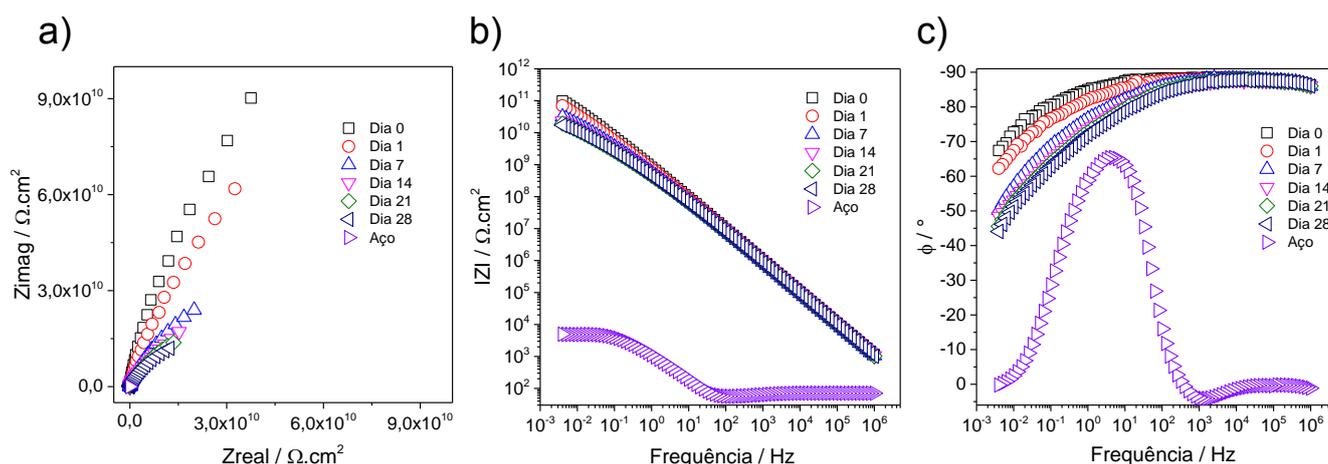


Figura 53. Espectros de EIS (a) Nyquist (b) magnitude e (c) fase para o revestimento SPU-Y.

O ajuste do EIS para esse revestimento, representado na **Figura 54**, foi possível utilizando um CEq com duas componentes RQ, em que CPE1 é referente ao revestimento, e R1 é a resistência produzida pelos poros e imperfeições da superfície. CPE2 corresponde ao carregamento e R2 à transferência de carga da dupla camada. Desconsiderando o ajuste para dia 0, todos os demais ajustes apresentaram erros menores de 10%. No gráfico dos valores de R1 e R2 em função do tempo, **Figura 55a**, é observada a estabilização dos valores de R a partir da medida de Dia 7. Observa-se uma estabilização de R1 e R2 ao longo dos 28 dias, demonstrando a estabilidade do revestimento dentro do período analisado,

sugerindo que o revestimento SPU-Y apresenta potencial para manter elevada impedância acima dos 28 dias.

Segundo a literatura⁹⁰ a capacitância inicial de um revestimento com elevada propriedade de barreira é em torno de $1 \text{ nF} \cdot \text{cm}^{-2}$. Como para a obtenção do ajuste para o revestimento foi utilizado elemento CPE, pode-se utilizar a **eq. 7**⁹⁰ para a obtenção dos valores de capacitância para o revestimento SPU-Y, porém as capacitâncias obtidas foram analisadas somente com caráter qualitativo, pois o modelo CEq considerado para o SPU-Y é mais complexo do que o modelo considerado pela **eq. 7**.

Com os valores de C_1 e C_2 presentes na **Figura 55b**, C_1 é constante durante os 28 dias de análise com valor $\sim 0,2 \text{ nF} \cdot \text{cm}^{-2}$. C_2 apresenta uma pequena variação, mas nada que possa indicar o início de um processo de corrosão no substrato protegido por esse revestimento.⁷⁷

$$C = Q^{1/n} \cdot R^{(1-n)/n} \quad (\text{eq. 7})$$

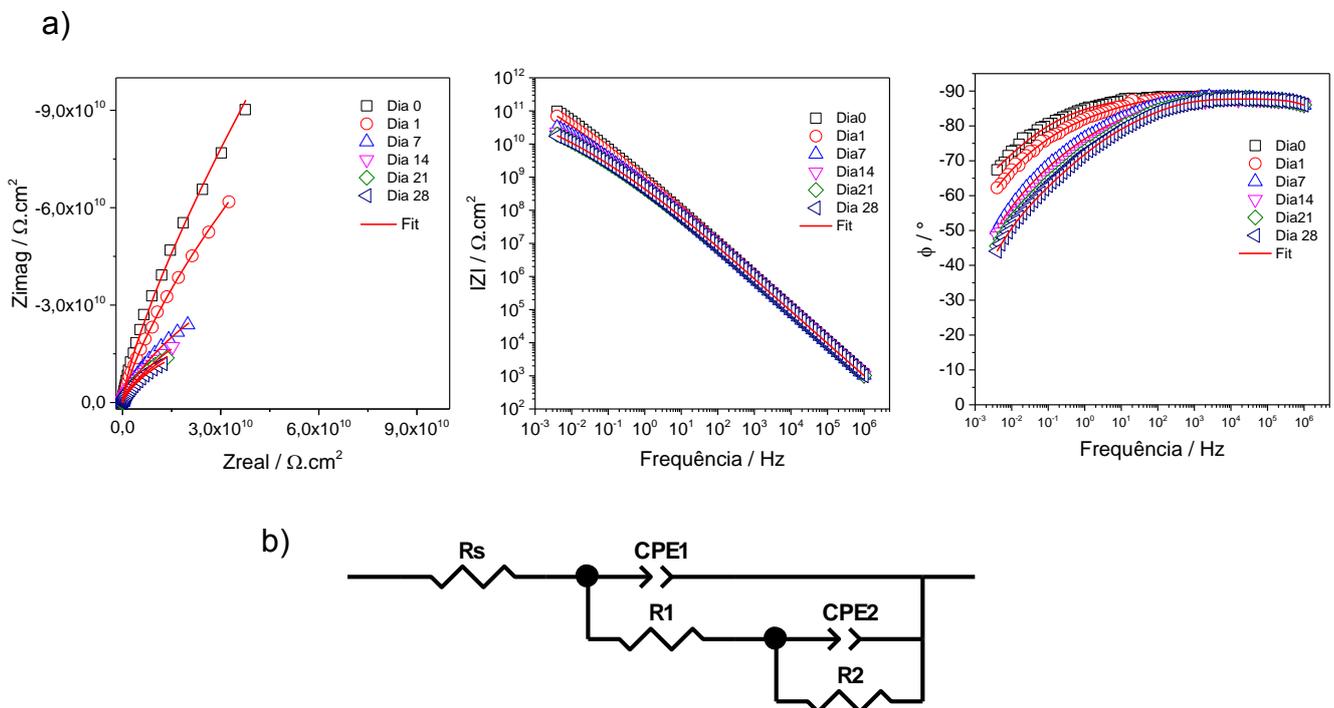


Figura 54. (a) Curvas ajustadas de EIS e (b) modelo do circuito equivalente considerado para o revestimento SPU-Y.

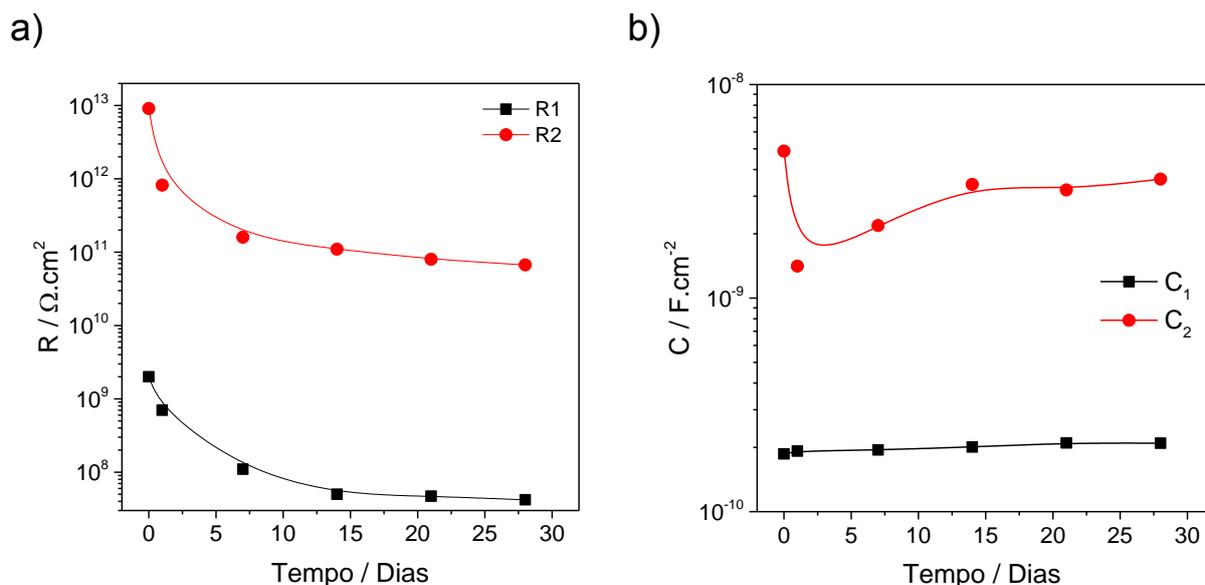


Figura 55. (a) Resistividade (b) capacitância do revestimento SPU-Y ao longo do tempo de monitoramento.

Para atribuir a eficiência do revestimento híbrido SPU-Y não somente ao aumento da quantidade da fase inorgânica no material híbrido, mas também aos parâmetros de processo analisados no capítulo anterior, foi produzido o revestimento SPU-Y70 usando a mesma temperatura de cura (166 °C), mesma velocidade de emersão (21cm/min) e diferente temperatura de síntese (70 °C). A **Figura 56a** contém os espectros de EIS para o revestimento SPU-Y70 que, comparado com o SPU-Y, apresenta alta impedância nas regiões de baixa frequência do gráfico de Bode fase, e a constante de tempo tem comportamento distinto. Para os primeiros 14 dias de análise foi possível ajustar os dados utilizando o CEq presente na **Figura 56b**, mesmo já sendo possível notar para a análise do Dia 14 o início de um processo difusional no diagrama de Nyquist. A partir da medida de Dia 21 foi necessário modificar o CEq para incluir o processo difusional ao sistema, **Figura 56c**. Apesar do revestimento SPU-Y70 também apresentar elevado IZI no ponto de menor frequência, dentro do período analisado ocorreu a difusão das espécies eletroquímicas em um intervalo de menor tempo, quando comparado ao revestimento SPU-Y. Portanto o aumento da quantidade de sílica influencia na propriedade de barreira anticorrosiva do HOI, e a utilização dos parâmetros aprimorados de processo, definidos no capítulo anterior, produzem revestimentos eficientes para proteção contra a corrosão.

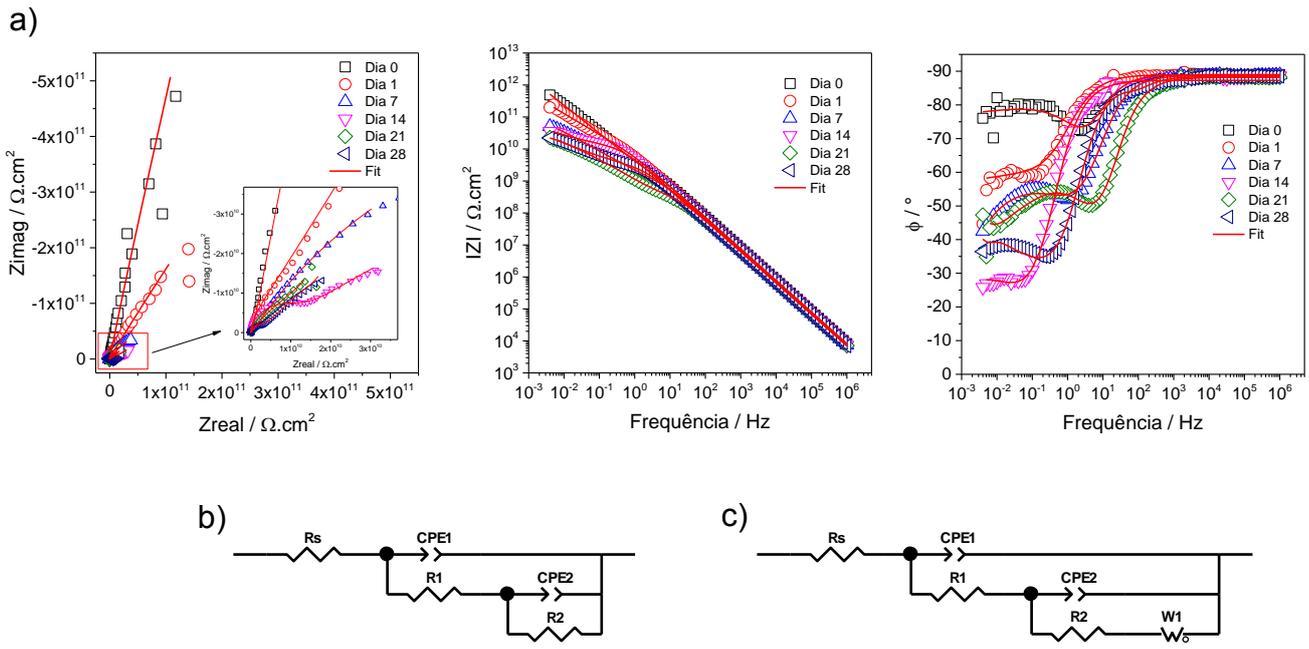


Figura 56. (a) Curvas ajustadas de EIS do revestimento SPU-Y70, (b) circuito equivalente considerado para Dia 0 a 14 e (c) circuito equivalente considerado para Dia 21 e 28.

Para ambos os revestimentos SPU-Y e SPU-Y70 foram realizadas medidas em duplicata, os espectros para ambas se encontram no **Anexo A4**. Para as duplicatas, o revestimento SPU-Y apresentou elevada impedância e ângulo de fase próximo de -90° durante toda frequência analisada, enquanto o SPU-Y70 apresentou elevada impedância para os dois primeiros dias de medida, e posteriormente teve $|Z|$ entre 10^5 e $10^6 \Omega.cm^2$.

O aumento da quantidade de silício provindo do TEOS teve impacto direto na estrutura da parte inorgânica do HOI, causando um aumento da quantidade de núcleos do tipo Q^3 que influenciaram na compactação dos agregados fractais, melhorando o desempenho do revestimento como barreira protetora contra a corrosão.

4.2. HOI NF

A ideia inicial para essa etapa da tese era manter a composição da parte orgânica + acoplador e continuar aumentando a quantidade de sílica, como também realizar a adição do 4-Aminofenil dissulfeto para a obtenção de um revestimento com propriedade de autocicatrização (self-healing). Contudo, observou-se a gelatização do sol ao adicionar TEOS em quantidades superiores que a razão molar de $TEOS/APTES = 1,0$. Além disso, a adição do agente self-healing na cadeia polimérica também causou a gelatização da solução quando adicionado o TEOS (mesmo na razão molar de 1,0). Com isso, foi realizada a alteração da composição da fase orgânica de modo que fosse possível adequar maiores razões TEOS/APTES e também a incorporação do agente autocicatrizante. A composição do revestimento produzido nessa etapa se encontra na **Tabela 1**.

Para a preparação dos HOI de nova formulação foi utilizada a razão molar NCO/OH de 1,32, produzindo PU com terminação NCO. De acordo com a literatura,²⁶ quando utilizadas razões molares NCO/OH maiores que 1 existe a possibilidade da cadeia de PU possuir ramificações de alofanato e biureto (**Figura 6**), porém o uso do catalisador DBTDL inibe formação dessas ramificações.

Com a razão fixa NCO/OH em 1,32 foram calculados quantos grupos isocianatos ficariam disponíveis (considerando 100% de interação entre NCO e OH nos sistemas) para reagirem com o APTES e o 4-Aminofenil Dissulfeto (agente self-healing). Para os híbridos sem a presença do agente self-healing (ASH) a razão APTES/MDI foi de 0,48 e a razão TEOS/APTES foi de 1,00, 1,50 e 1,75. Para os híbridos contendo o ASH foi necessário dividir a quantidade de NCO livres entre ele e o APTES, dessa forma, para o híbrido com 5% m/m do ASH, a razão molar APTES/MDI foi de 0,38, para 10% ASH $APTES/MDI = 0,28$ e para 20% ASH $APTES/MDI = 0,08$.

A nomenclatura de cada amostra foi definida como “NF#” e “NF#_#%ASH” em que “NF” representa a nova formulação de PU utilizado, “#” representa a razão molar TEOS/APTES e “#%ASH” é para designar a quantidade utilizada do ASH para preparação do híbrido em questão. A metodologia de síntese para esses híbridos é a mesma descrita no **Capítulo 2** e esquematizada na **Figura 13**, com a adição do ASH na primeira etapa. As razões molares TEOS/água e água/etanol não foram

modificadas e as temperaturas de síntese, cura e velocidade de deposição foram de 55 °C, 166 °C e 21 cm/min, respectivamente.

4.2.1. Características estruturais dos HOI NF

Assim como os demais híbridos, foram obtidos os espectros de FTIR para os HOI NF, **Figura 57**. A região de número de onda de 3600 a 2700 cm^{-1} apresenta os sinais referentes à deformação axial assimétrica e simétrica do CH_2 (2923 cm^{-1}), deformação axial C–H do anel aromático (3031 cm^{-1}),⁶⁶ e a região de deformação axial N–H de amidas secundárias (3500 – 3200 cm^{-1}), na qual é possível notar que a presença de diferentes componentes contribuiu para a somatória desse sinal. Tanto o aumento da razão TEOS/APTES quanto a adição do ASH causaram pequenas alterações na forma da banda N–H, mas nada que represente uma mudança significativa na estrutura do material. Dessa forma, é possível identificar as contribuições em 3312 cm^{-1} referentes à N–H ureia com ligação de hidrogênio “ordenada”, 3370 cm^{-1} N–H uretano com ligações de hidrogênio, 3420 cm^{-1} N–H uretano livre e 3475 N–H ureia livre.^{67; 70; 71; 91}

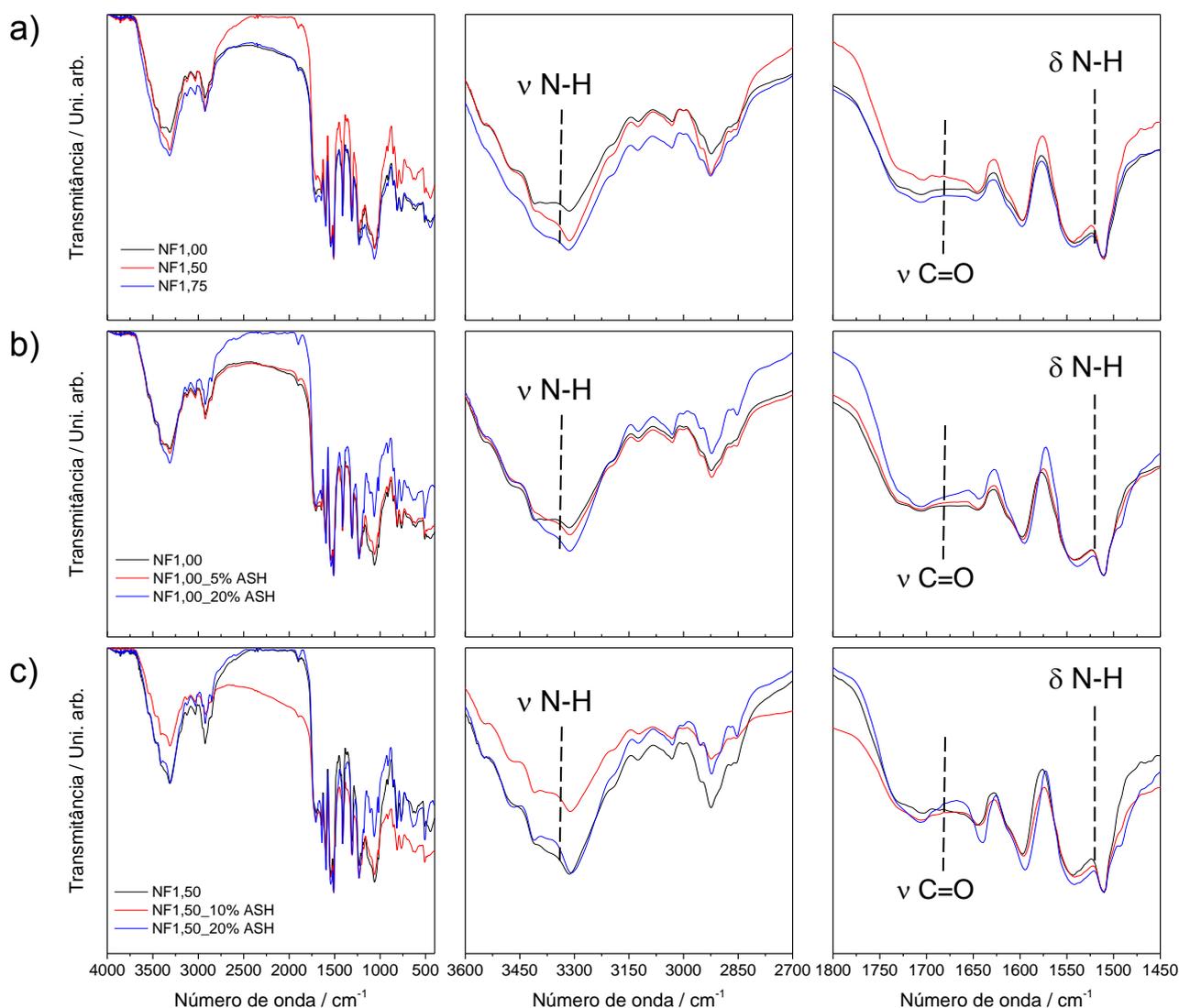


Figura 57. Espectros de FTIR (a) NF1,00, NF1,50, NF1,75 e (b) NF1,00 sem e com ASH (c) NF1,50 sem e com ASH.

Na região de 1800 a 1610 cm^{-1} se tem a presença das bandas de Amida I, Amida II e deformação axial C=C do anel aromático (1595 cm^{-1}).⁹² A banda de Amida II se manteve praticamente inalterada em cada espectro, porém a banda de Amida I sofreu pequenas, mas perceptíveis, alterações, sendo mais notável para os híbridos NF1,50 e suas variações com ASH. Neste híbrido a deconvolução para essa banda foi realizada e os dados e sinais obtidos com a deconvolução estão presentes na **Tabela 10** e **Figura 58**.

A deconvolução demonstrou que a banda de Amida I é composta de 4 componentes: os sinais de 1738 a 1737 cm^{-1} , os quais são referentes à carbonila livre do uretano; de 1706 a 1702 cm^{-1} , os quais estão entre as contribuições de carbonila do uretano com ligação de hidrogênio “ordenada” (1711 cm^{-1}) e carbonila livre de ureia (1690 cm^{-1}); de 1669 a 1664 cm^{-1} , carbonila com ligação de hidrogênio “desordenada” da ureia e de 1644 a 1642 cm^{-1} , carbonila com ligação de hidrogênio “ordenada” da ureia.^{67; 70; 71; 91} Com a incorporação do agente self-healing ao híbrido observa-se uma diminuição na quantidade de carbonila uretânica livre no sistema e o aumento de carbonilas (provenientes da ureia formada entre o NCO e 4-aminofenil dissulfeto) com ligação de hidrogênio “ordenada” e “desordenada”. Comparado ao que se foi observado para os híbridos SPU, a formulação NF tem a presença do sinal em torno de 1640 cm^{-1} , que diz respeito à vibração para as carbonilas de ureia, indicando que a conformação das cadeias poliméricas de PU para a essa nova formulação são diferentes da antiga, a diferença no formato da banda N–H corrobora com essa observação. O espectro de FTIR e a banda de Amida I para o NFPU estão disponíveis no **Anexo A5**.

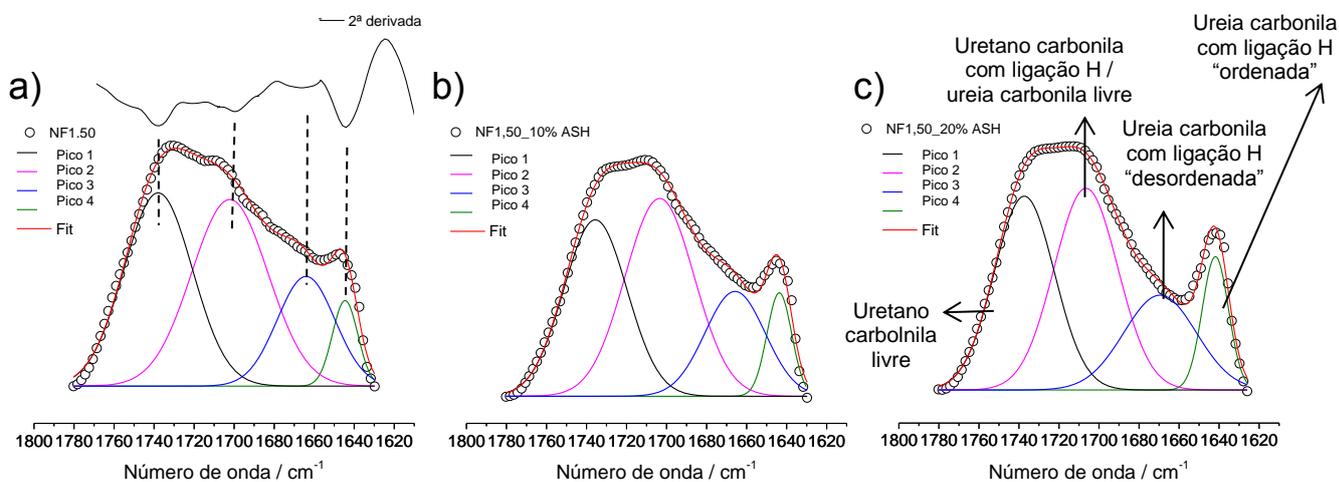


Figura 58. Deconvolução da banda de Amida I para os híbridos (a) NF1,50 (b) NF1,50_10%ASH e (c) NF1,50_20%ASH.

Tabela 10. Posição e área das componentes da deconvolução da banda Amida I para os HOI NF.

Híbridos	Pico 1		Pico 2		Pico 3		Pico 4	
	Número de onda (cm ⁻¹)	Área (%)	Número de onda (cm ⁻¹)	Área (%)	Número de onda (cm ⁻¹)	Área (%)	Número de onda (cm ⁻¹)	Área (%)
NF1,50	1738	37	1702	40	1664	18	1644	5
NF1,50_10%ASH	1736	33	1703	41	1666	19	1644	7
NF1,50_20%ASH	1737	33	1706	37	1669	20	1642	10

A **Figura 59** contém os espectros de RMN ¹³C para três híbridos NF com os picos numerados de 1 a 13 para fácil associação do sinal com o carbono na estrutura. Os resultados obtidos para os HOI NF apresentam sinais semelhantes aos resultados obtidos para os SPU, como carbonos em 64 e 72 ppm (#7 e #8), os quais são provenientes do glicerol, 41 ppm (#5) CH₂ do MDI, 10, 24 e 30 ppm provenientes do APTES.^{73; 74} Porém, são observadas as ressonâncias em 14 e 61 ppm (#2 e #6), que são referentes aos carbonos do grupo etóxi, pertencentes ao APTES e possivelmente ao TEOS. Isto indica que o resultado obtido com temperaturas de cura acima de 150 °C, as quais davam continuidade à hidrólise dos núcleos de silício, não foi obtido para essa nova formulação de híbridos submetidos à temperatura de cura de 166 °C.

As ressonâncias #9, #11, #12 e #13 (119, 130, 136 e 155 ppm) são referentes aos carbonos do anel aromático, tanto o MDI quanto do 4-Aminofenil dissulfeto, e da carbonila do uretano/ureia. Diferente dos HOI SPU, o NF não apresentou pico em 145 ppm, o que indicaria a conversão dos uretanos em aminas, porém os espectros para os híbridos de nova formulação apresentaram o pico em 124 ppm (#10). Com base na literatura^{73; 74} esse sinal é referente ao carbono do anel aromático, mas levando em consideração que esse sinal não estava presente para os HOI SPU, a estrutura orgânica do material deve ser diferente. Utilizando os recursos do software MestreNova, o pico em 124 ppm é possível no caso dos carbonos #10 do anel do MDI estarem conjugados a um grupo NCO e não uretano. Contudo, não foi detectado nenhum grupo NCO para os híbridos NF com a técnica de FTIR, e o carbono do NCO tem seu deslocamento químico na mesma posição que o carbono do uretano e da ureia, impossibilitando a sua identificação pela RMN. Outra possibilidade é o carbono #10 ser referente aos carbonos do anel do agente

self-healing quando os mesmos não estão conjugados à ureia, e sim ao NH₂. Nenhuma dessas hipóteses são plausíveis, pois no primeiro caso não há sinais grupos NCO presentes no material, e para o segundo só se aplicaria para os híbridos com o ASH, sem a possibilidade de contemplar os demais. Para os efeitos dessa tese o carbono #10 ficou sem uma atribuição definitiva.

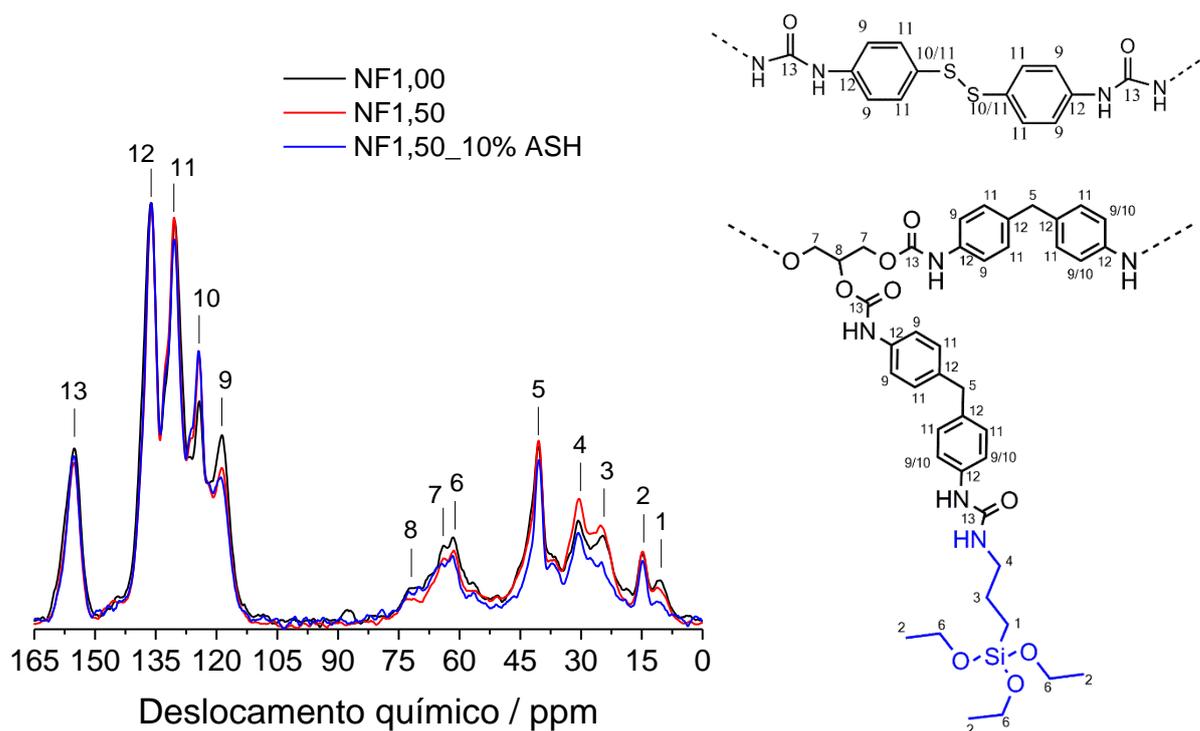


Figura 59. Espectro de RMN ¹³C para os híbridos NF.

Assim como os HOI SPU, os NF também são compostos por um diisocianato aromático e poliálcool alifático, e assim a estabilidade térmica do PU é em torno dos 200 °C^{2; 75} e o PU utilizado para os híbridos SPU tem sua estabilidade térmica em 208 °C,⁹² diferente do NFPU, o qual tem o início da degradação térmica em 244 °C (Curvas de TG NFPU estão disponíveis no **Anexo A6**). Esse aumento na estabilidade térmica da parte orgânica é refletido nos híbridos, conforme mostram as curvas de TG, DTG e DTA presentes na **Figura 60** e as informações extraídas das curvas que estão apresentadas na **Tabela 11**.

Analisando primeiramente os híbridos sem ASH, observa-se que a temperatura de degradação térmica foi de 270 °C para a maioria das amostras, representando um aumento de 15 e 23 °C quando comparadas com o SPU-Y e SPU2T55, respectivamente. Assim como os demais híbridos, a degradação ocorreu em duas grandes etapas de perda de massa, nas quais $T_{1_{max}}$ foi em torno de 300 °C e $T_{2_{max}}$ 530 °C, sendo a temperatura de máximo para a segunda etapa semelhante aos demais híbridos. Considerando somente SiO_2 como resíduo, como foi considerado para os híbridos SPU, os valores obtidos experimentalmente não estão de acordo com os valores calculados de 7,5, 9,1 e 9,8% para NF1,00, NF1,50 e NF1,75, respectivamente. Essa discrepância nos valores demonstra que o resíduo final desses híbridos não é somente SiO_2 . Sem a análise química dos resíduos não é possível concluir ainda a real composição do resíduo desses HOI.

A incorporação do 4-Aminofenil dissulfeto no híbrido promoveu o enfraquecimento da propriedade térmica dos HOI NF, diminuindo de 25 a 30 °C a temperatura inicial de degradação térmica, e a duas etapas de degradação térmica, $T_{1_{max}}$ e $T_{2_{max}}$, conseqüentemente, sofreram diminuição de suas temperaturas. Aqui também a porcentagem de resíduo não está de acordo com os valores calculados.

A modificação da parte orgânica nos HOI NF apresentou mais interações intermoleculares, observadas pelo FTIR, o que causou a melhora da propriedade térmica dos híbridos, porém com a adição do ASH causou a diminuição da energia térmica necessária para a decomposição do HOI.

Tabela 11. Temperaturas de início da degradação térmica, de máximos da DTG e valores de resíduo dos HOI NF.

Híbridos	T. degradação (°C)	T1 max (°C)	T2 max (°C)	Resíduo (%)
NF1,00	268	300	532	15,4
NF1,50	270	295	525	15,8
NF1,75	270	301	532	21,2
NF1,00_5%ASH	245	288	520	8,8
NF1,00_20%ASH	240	274	507	5,0
NF1,50_10%ASH	240	285	519	10,0
NF1,50_20%ASH	241	274	526	4,3

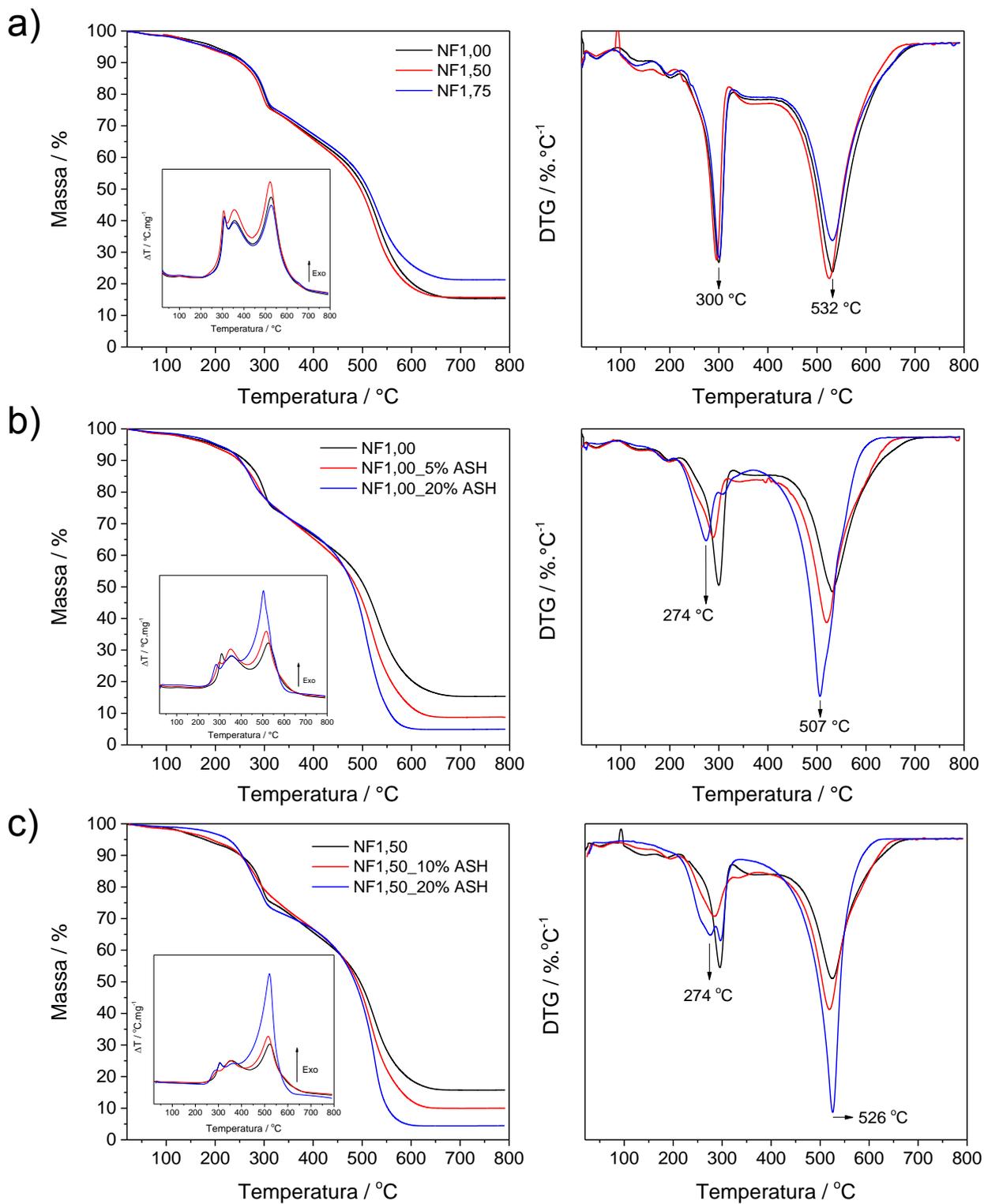


Figura 60. Curvas TG, DTG e DTA para os híbridos (a) NF1,00 à NF1,75 (b) NF1,00 0% à 20% ASH e (c) NF1,50 0% à 20% ASH.

Os espectros de RMN MAS ^{29}Si foram obtidos para os híbridos NF1,00 e NF1,50, **Figura 61**. A deconvolução do espectro do NF1,00 apresentou os mesmos núcleos de silício presentes para os híbridos SPU, e com mesmo grau de policondessação obtido para o SPU-Y (o qual possui a mesma razão molar TEOS/APTES), assim como valores muito próximos para as proporções relativas dos tipos de núcleos de silício (**Tabela 12**).

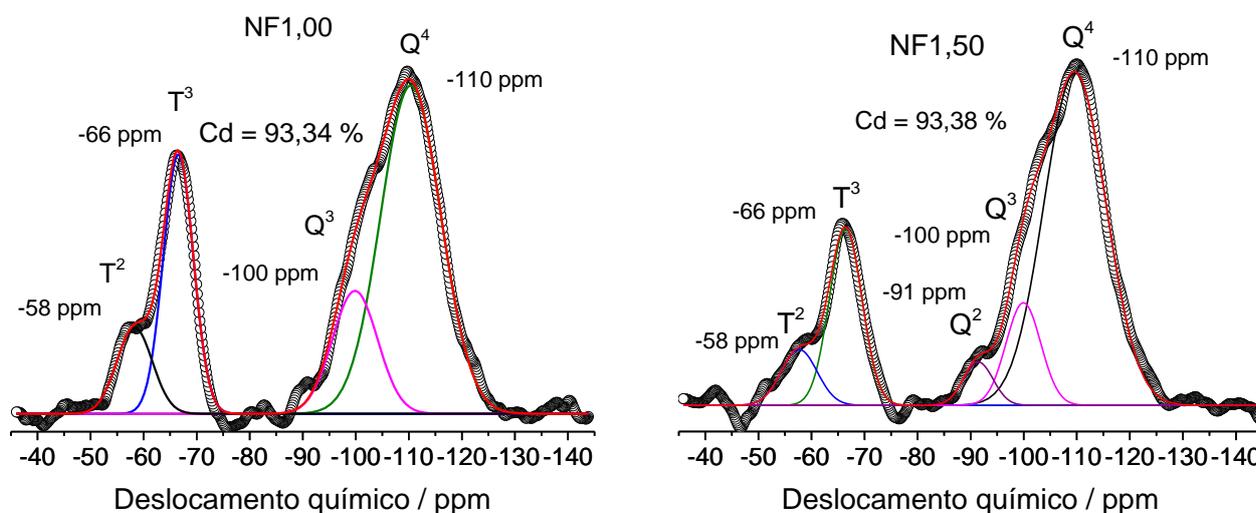


Figura 61. Espectros RMN MAS ^{29}Si para os híbridos NF1,00 e NF1,50.

Tabela 12. Valores das proporções dos núcleos T^i e Q^j para HOI NF1,00 e NF1,50.

Híbrido	Proporção ^a (%)					Proporção relativa ^b (%)		Proporção relativa ^c (%)			Cd (%)
	T^2	T^3	Q^2	Q^3	Q^4	T^2	T^3	Q^2	Q^3	Q^4	
NF1,00	8,5	21,6	-	15,3	54,6	28,2	71,8	-	21,9	78,1	93,3
NF1,50	6,0	17,3	3,9	10,7	62,1	25,8	74,2	5,0	14,0	81,0	93,4

a – Proporção obtida com a deconvolução dos espectros ^{29}Si .

b – Proporção relativa considerando somente os núcleos T^i

c – Proporção relativa considerando somente os núcleos Q^j

O espectro do NF1,50 apresentou resultado diferente de todos os híbridos analisados pela técnica de RMN MAS ^{29}Si , destacando-se a presença do núcleo Q^2 em -91 ppm.⁸⁰ O surgimento de Q^2 está atrelado à utilização da razão molar 1,50 entre TEOS e APTES, fato que não era possível com os híbridos SPU, dessa forma, os resultados levam a entender que, devido à presença de Q^2 , há mais silanóis

presentes na estrutura do material, (sugerindo que os sinais etóxi observados no ^{13}C RMN, em sua maioria, são pertencentes ao APTES). Isto pode levar a uma melhor interação entre HOI e substrato metálico,^{88; 89} melhorando a propriedade do revestimento como barreira protetora contra a corrosão (discussão detalhada do EIS encontra-se mais à frente). Mais adiante também será discutido o efeito causado pelo surgimento do núcleo Q^2 na nanoestrutura do material.

4.2.2. Características nano estruturais dos híbridos NF

As informações da nanoestrutura do PU e PU+APTES de nova formulação obtidas por SAXS estão disponíveis na **Figura 62**. As curvas de SAXS do NFPU antes e após a cura apresentaram um único regime de decaimento em lei de potência, com inclinação muito próxima ao previsto por Porod (-4). Isso indica a ausência de heterogeneidade nano estrutural na escala de tamanho analisada pelas medidas de SAXS. A ausência do máximo para o NFPU está relacionada a sua formulação que possui menor quantidade de seguimentos rígidos (SR), tendo assim uma distribuição mais homogênea do SR.

A funcionalização do NFPU com o APTES resultou em perfil de espalhamento composto por dois seguimentos lineares e um pequeno máximo na região de altos valores de q . Esse se aproxima ao determinado para o PU+APTES da primeira formulação. A distância de correlação “ d ” (determinada com o auxílio da **eq. 5** com $q^* = 3,27 \text{ nm}^{-1}$) entre heterogeneidades provenientes da funcionalização com APTES é de 1,9 nm, um valor igual ao determinado para o PU+APTES (1,9 nm).

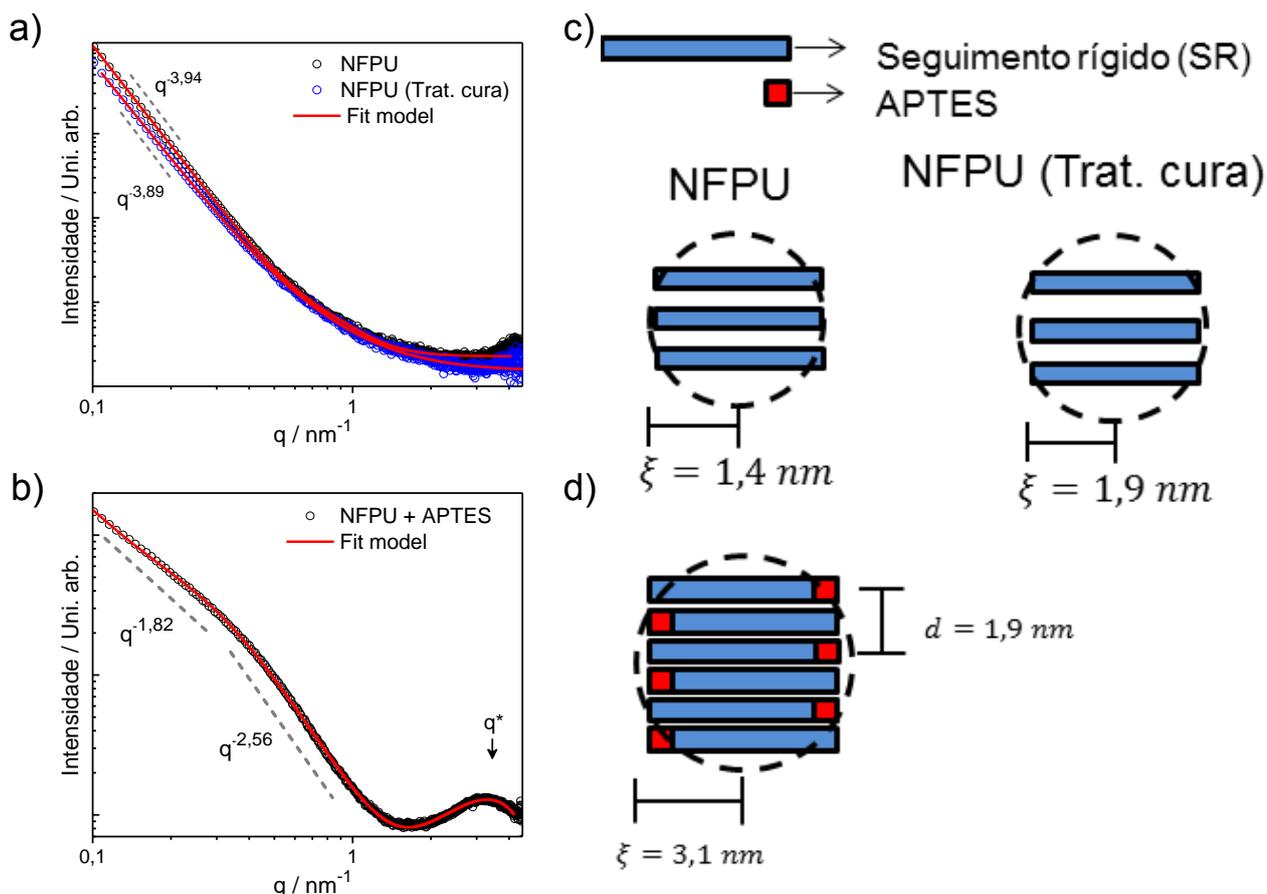


Figura 62. Gráficos log-log de SAXS para (a) NFPU (b) NFPU+APTES e ilustração representativa das cadeias poliméricas (c) NFPU (d) NFPU+APTES.

Os resultados de SAXS foram obtidos para o HOI NF sem a adição do ASH, as curvas em gráficos log-log estão disponíveis na **Figura 63**. Com o tratamento e ajuste dos resultados de SAXS foi observado que a nano estrutura dos híbridos NF1,50 e NF1,75 pode ser descrita pela presença de fractais de massa formados pela agregação das nano partículas inorgânicas.⁸⁶ a **Figura 63c** representa, de forma ilustrativa, a formação dessa estrutura hierárquica que se assemelha ao esquema proposto no capítulo anterior.

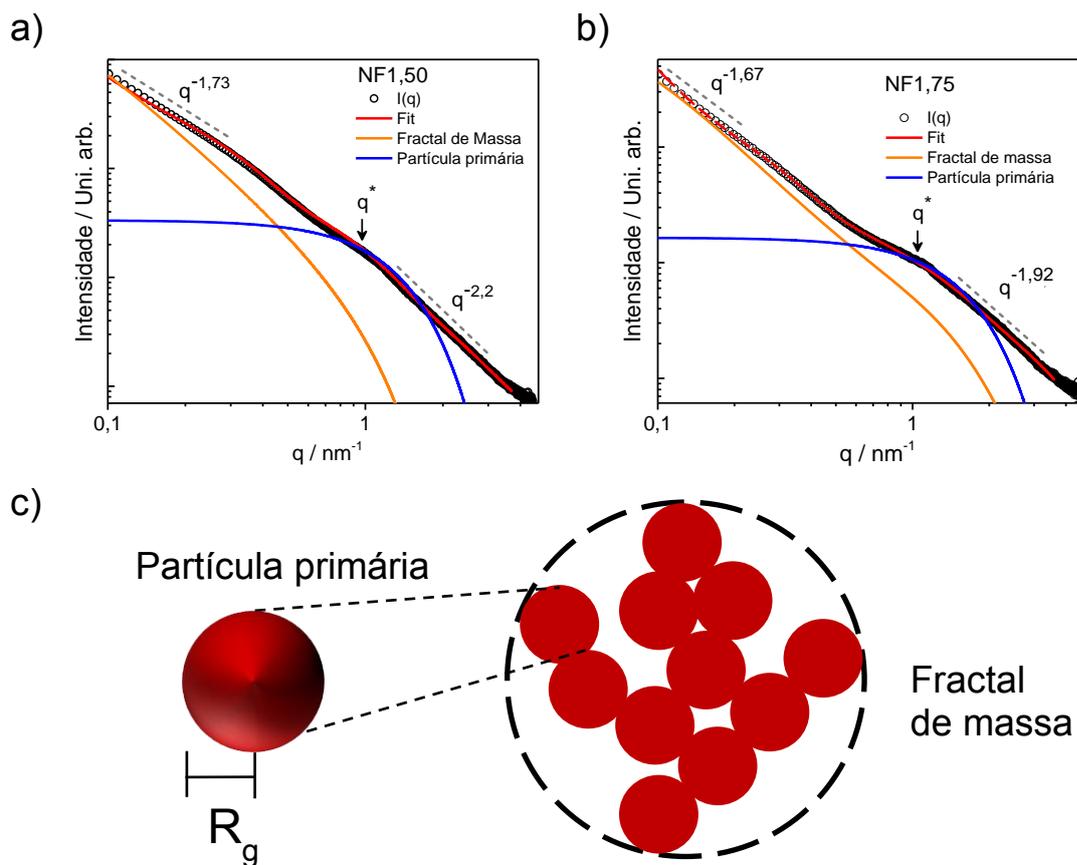


Figura 63. Gráficos log-log de SAXS para (a) NF1,50 (b) NF1,75 e (c) ilustração representativa das etapas de formação do fractal de massa.

Os valores obtidos para R_g , α e D estão disponíveis na **Tabela 13**. Com essas informações foi observado que o R_g (tamanho das nano partículas) para o NF1,50 é menor que o NF1,75, enquanto, α é maior para o primeiro. A dimensionalidade D dos fractais presentes nos materiais são próximas, porém, o aumento de silício causa a diminuição de D .

Tabela 13. Valores raio de giro (R_g), expoente de Porod (α) e dimensão fractal (D) para os HOI NF.

Amostras	R_g (nm)	α	D
NF1,50	0,54	2,20	1,73
NF1,75	0,55	1,92	1,67

4.2.3. Características dos revestimentos NF

A caracterização da superfície desses revestimentos foi realizada através das análises de molhabilidade (medida de ângulo de contato), espessura do filme, rugosidade e topografia da superfície. As informações obtidas dessas análises estão disponíveis na **Tabela 14**.

Tabela 14. Valores do ângulo de contato, espessura e rugosidade dos revestimentos NF.

Amostra	Ângulo de contato (°)	Espessura (μm)	Rugosidade (nm)
NF1,00	$81,0 \pm 0,4$	$4,5 \pm 1,0$	$6,2 \pm 0,3$
NF1,50	$86,6 \pm 0,8$	$1,5 \pm 0,1$	$10,3 \pm 0,7$
NF1,75	$85,1 \pm 1,1$	$1,6 \pm 0,1$	$25,0 \pm 0,4$
NF1,00_5%ASH	$79,3 \pm 0,4$	$4,3 \pm 0,2$	$15,3 \pm 1,1$
NF1,00_20%ASH	$92,9 \pm 1,9$	$2,2 \pm 0,3$	$30,7 \pm 3,7$
NF1,50_10%ASH	$88,3 \pm 1,1$	$1,6 \pm 0,1$	$23,3 \pm 5,6$
NF1,50_20%ASH	$94,6 \pm 0,8$	$2,9 \pm 0,1$	$25,6 \pm 1,2$

Investigando primeiramente os revestimentos sem o agente self-healing e com o auxílio da **Figura 64a**, é observado o aumento do ângulo de contato com o aumento da razão molar TEOS/APTES. A proximidade dos valores dos ângulos de contato entre NF1,50 e NF1,75 demonstra uma mesma energia de superfícies, e como a parte orgânica dos híbridos sem o agente self-healing é a mesma, a diferença entre a estrutura NF1,00 e as outras duas deve estar nas mudanças da parte inorgânica que já foram indicadas pelos resultados de ^{29}Si RMN e SAXS.

O comportamento testemunhado para o ângulo de contato também é observado para as espessuras dos revestimentos, que mostraram uma diminuição com o aumento da quantidade de alcóxido silício. Essa diminuição está associada ao aumento da quantidade de silanóis, proporcionando uma maior interação entre revestimento e substrato.

A rugosidade_(RMS) determinada pela análise de AFM, para áreas de $100 \mu\text{m}^2$, teve aumento com o aumento da razão molar TEOS/APTES, mas sem ocorrer a estabilização da rugosidade a partir da razão 1,50. Esse aumento da rugosidade pode ser associado à maior quantidade de núcleos de silício.

As superfícies dos revestimentos contendo 4-Aminofenil Dissulfeto apresentaram, tanto para o ângulo de contanto quanto para a rugosidade, um

aumento concomitante com o aumento da concentração do agente self-healing no revestimento, **Figura 64b**. É importante ressaltar que, no caso do ângulo de contato, o aumento do ASH em 5% causou a diminuição do ângulo de contato do revestimento NF1,00 e a concentração de 10% para o NF1,50 aumentou o valor do ângulo, porém o desvio também foi elevado. Somente os revestimentos com 20% de ASH apresentaram um aumento relevante, tendo seu ângulo de contato acima dos 90°. Por outro lado, a rugosidade aumentou continuamente com a concentração de ASH. Com o auxílio da **Figura 65** é possível observar que a incorporação do ASH (para os revestimentos com 20%) causa a formação de estruturas que se assemelham a crateras, isso causa maior separação de fase (elevada separação entre vales e topos e maior distância entre partes claras e escuras) no revestimento, causando o aumento da rugosidade.³

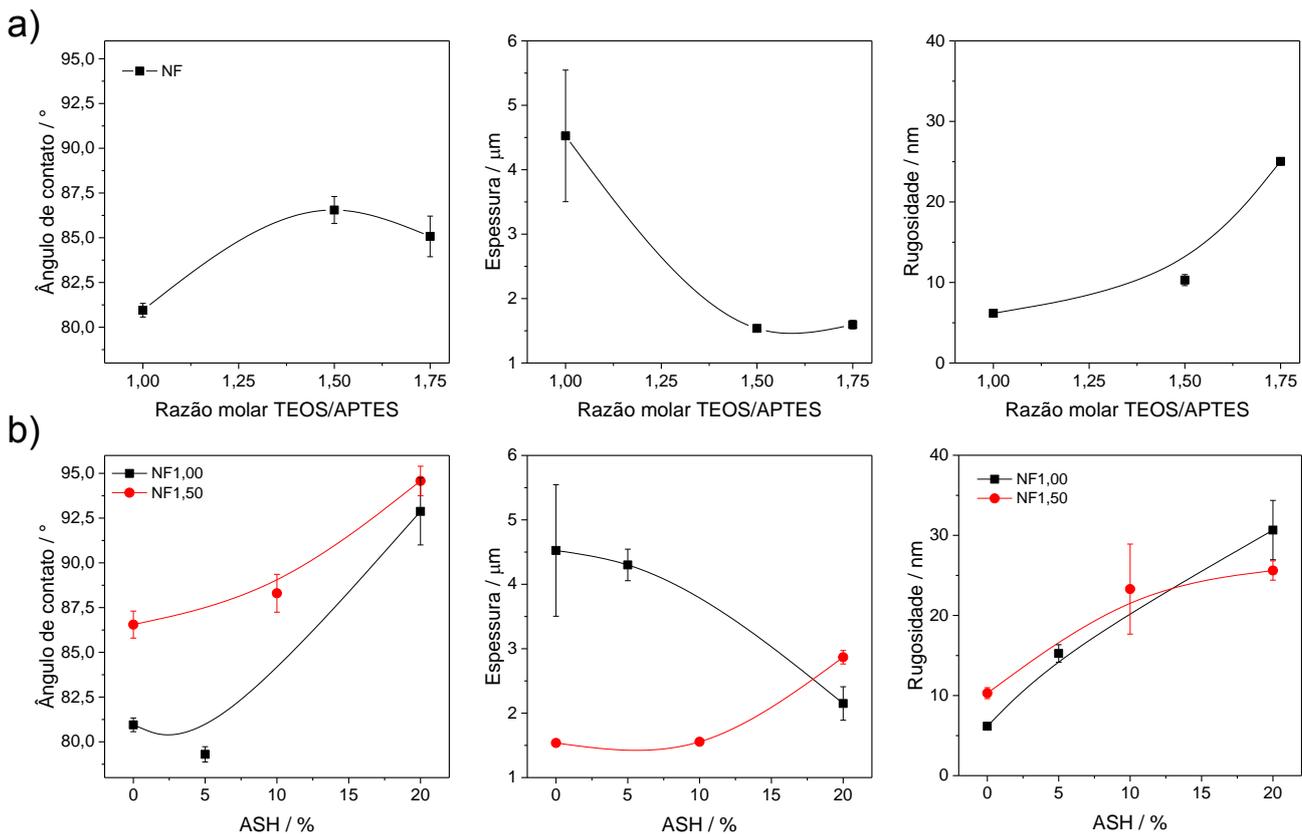


Figura 64. Propriedades de superfície e espessura em função da (a) razão molar TEOS/APTES e (b) quantidade de ASH.

Os resultados obtidos para a espessura sugerem uma convergência da espessura para em torno de 2,5 μm com o aumento de ASH para 20%. Considerando que a velocidade de emersão U e temperatura de síntese foram

mantidas constantes, para ambos os tipos de revestimento, esse comportamento pode resultar de mudanças da viscosidade da solução e/ou energia de superfície líquido-vapor.

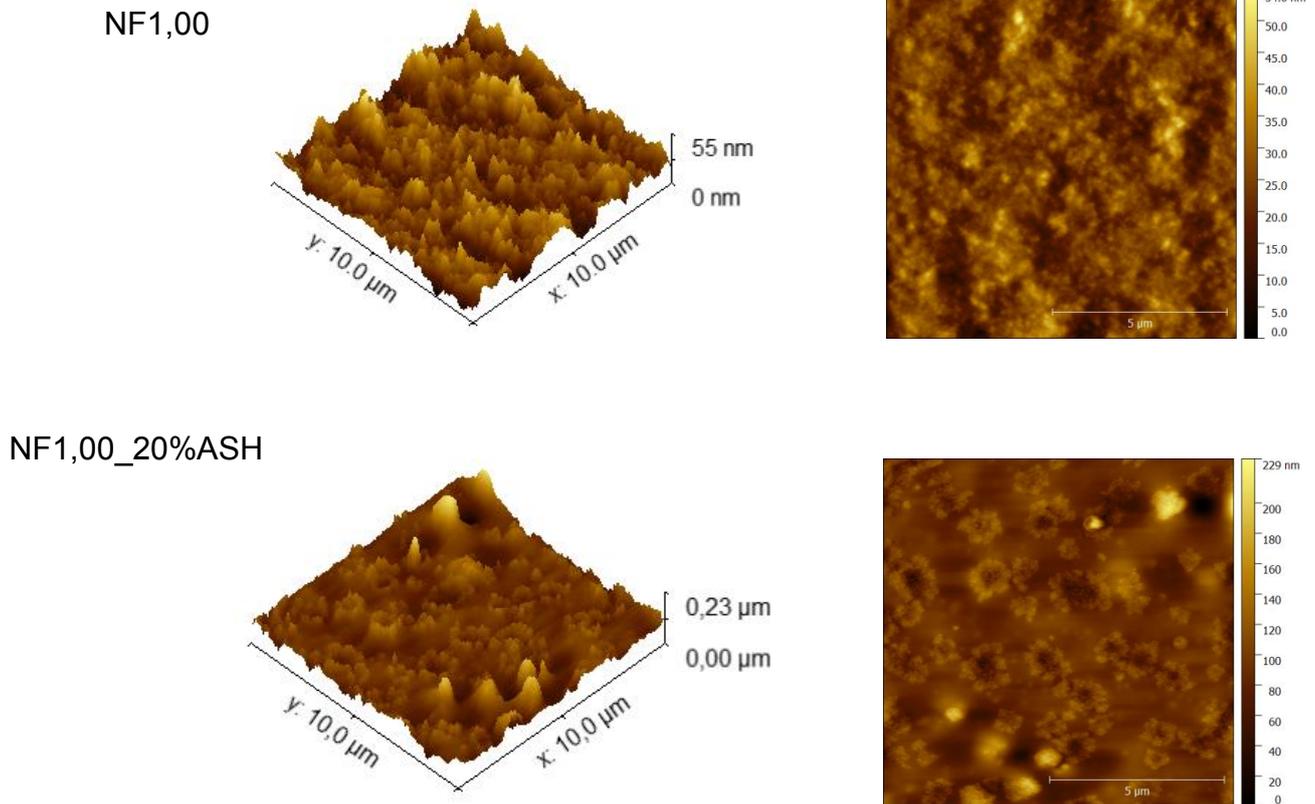


Figura 65. Imagens de AFM para os revestimentos NF1,00 e NF1,00_20ASH.

Para tentar avaliar de maneira qualitativa o efeito self-healing dos híbridos foram realizados dois riscos no padrão de cruz na superfície dos revestimentos NF1,00 sem e com ASH e também no revestimento NF1,50_10%ASH. As imagens para o primeiro e décimo dia após a riscadura dos revestimentos, obtidas com o uso do microscópio ótico mecanográfico, estão presentes na **Figura 66**. De acordo com as informações presentes na literatura^{56; 57; 60}, para o mecanismo self-healing não há a necessidade da aplicação de estímulo externo para a cicatrização do material.

Após 10 dias do dano causado na superfície do material, o qual foi mantido em ambiente seco à temperatura ambiente, somente o revestimento NF1,00_20%ASH apresentou alguma diferença no local do risco. Esse resultado

sugere que o material possui a capacidade de autocicatrização, porém não foi realizada nenhuma análise para determinar a natureza dos objetos observados na **Figura 66d(2)**, impossibilitando afirmar com segurança a atuação do processo self-healing. Considerando que seja a regeneração do material observada para o revestimento com 20%ASH, isso leva a entender que as demais não têm concentração suficiente de 4-Aminofenil dissulfeto para observação visual da autorregeneração do revestimento.

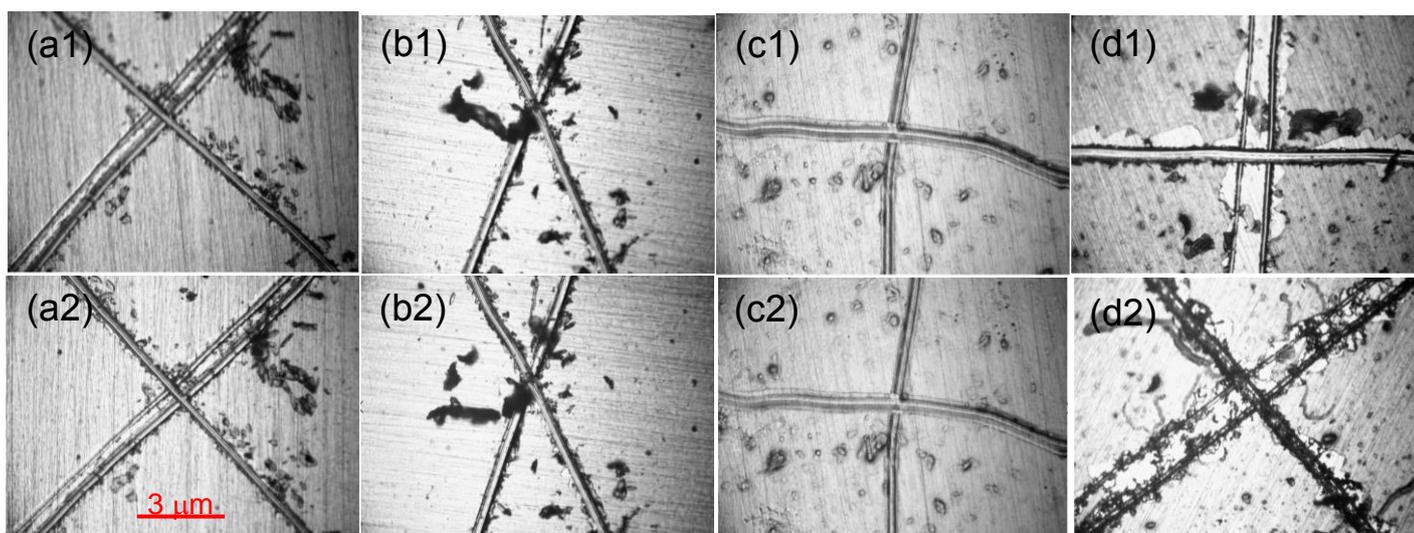


Figura 66. Fotografias dos revestimentos (a) NF1,00 (b) NF1,00_5%ASH (c) NF1,50_10%ASH (d) NF1,00_20%ASH com risco (1) 1° dia (2) 10° dia.

4.2.4. Desempenho na proteção contra a corrosão dos revestimentos NF

Os dados de EIS obtidos para 7° e 28° dia de imersão em solução 3,5% NaCl para os revestimentos NF estão presentes na **Figura 67**. Os valores da magnitude da impedância na menor frequência foram de pelo menos duas décadas acima dos valores do aço sem proteção para quatro dos sete revestimentos no 7° dia de análise (**Figura 67a**), com destaque para os revestimentos NF1,50 e NF1,50_10%ASH, o quais, nesse período de tempo, apresentaram valores para o IZI de $3,0 \times 10^8$ e $7,3 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}^2$, respectivamente.

Com o avanço da análise para o 28° dia observa-se uma queda do IZI para todos os revestimentos, com exceção do NF1,50_10%ASH e NF1,50_20%ASH, os quais não apresentaram diminuição na magnitude do IZI. De forma distinta, o NF1,50 apresentou uma queda notável, apresentando IZI de $5,5 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$, valor

esse 1000 vezes maior que o aço sem proteção. Os demais revestimentos também apresentaram queda nos valores de impedância com o revestimento NF1,00_20%ASH, apresentando praticamente o mesmo valor de IZI que o aço desprotegido para o ponto de menor frequência. Todos os espectros de EIS para todos os revestimentos analisados nessa seção são encontrados no **Anexo A7** da tese.

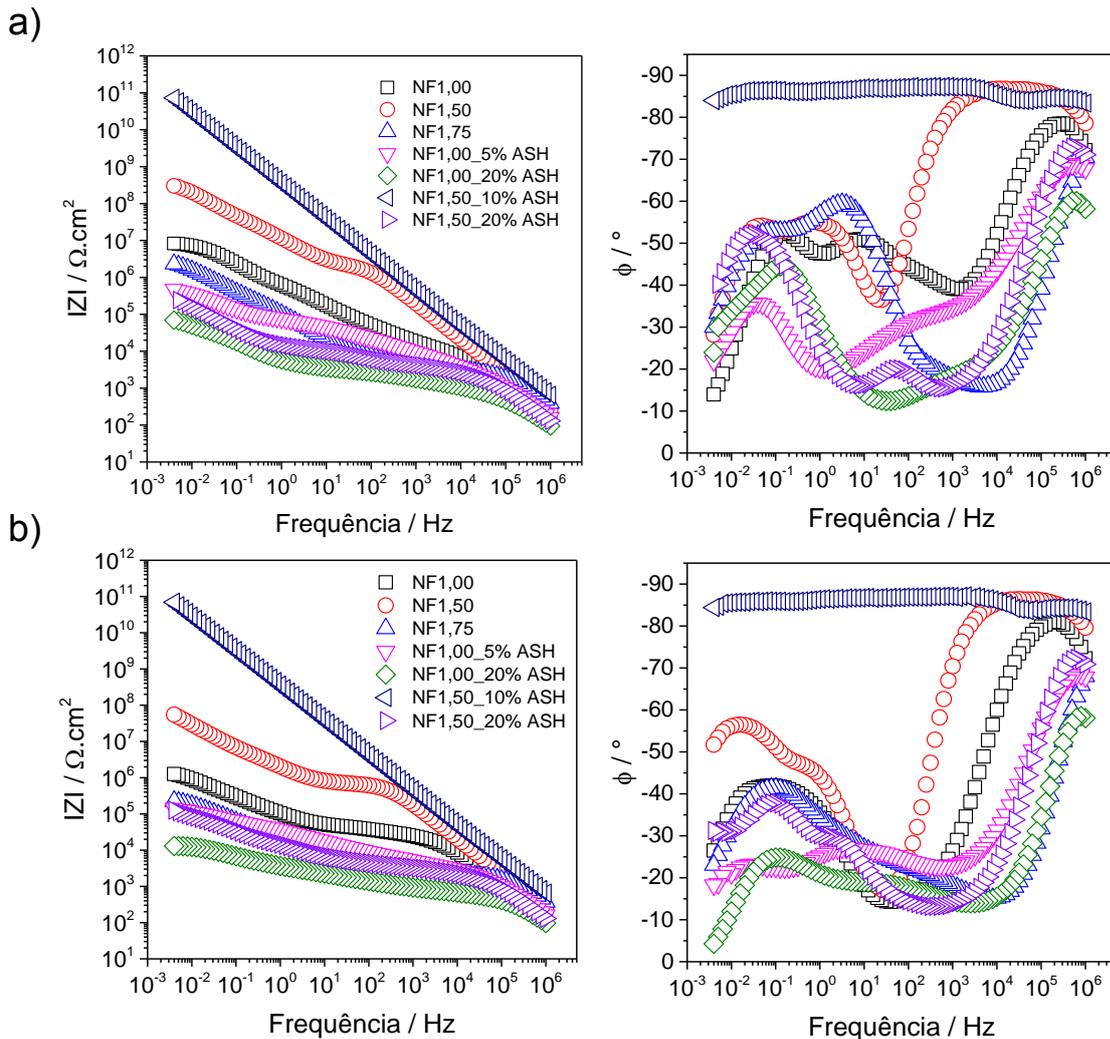


Figura 67. Espectros de EIS módulo de impedância e fase em (a) 7 dias (b) 28 dias de imersão em solução salina.

Devido ao desempenho dos revestimentos NF1,50 e NF1,50_10%ASH, os espectros de EIS foram ajustados usando os CEq (circuito equivalente) como base para a modelagem dos dados. Os espectros ajustados para o revestimento NF1,50 estão disponíveis na **Figura 68**, juntamente com os modelos de CEq considerados.

Para descrever a evolução do EIS nos sete primeiros dias de análises foi utilizado um dos três modelos apresentados **Figura 68b**: dia 0 o modelo com apenas uma componente RQ, dia 1 modelo com duas componentes e dia 7 o modelo com três. Com exceção do dia 14, que o ajuste foi possível somente com o modelo de duas componentes RQ, os dias 21 e 28 foram ajustados com o modelo com o maior número de componentes. A curva para o dia 0, tanto no diagrama de bode magnitude quanto no de fase, tem comportamento coerente com o circuito de uma única componente RQ, portanto pode-se atribuir R1 à resistência do revestimento (defeitos e poros), assim como CPE1 é atribuída ao comportamento muito próximo de um capacitor real exercido pelo revestimento.^{93; 94} Para o Dia 1 não são observados processos difusionais pelo Nyquist, portanto o R2 representa resistência de transferência de carga, e CPE2 o carregamento da dupla camada. A terceira componente RQ para o modelo considerado para o Dia 7, apesar de não apresentar sinais de difusão pelo Nysquist, foi associada ao processo difusional do sistema, e a partir do Dia 14, apesar do ajuste somente ter sido possível com o modelo com duas componentes RQ, são observados indícios de um processo difusional.

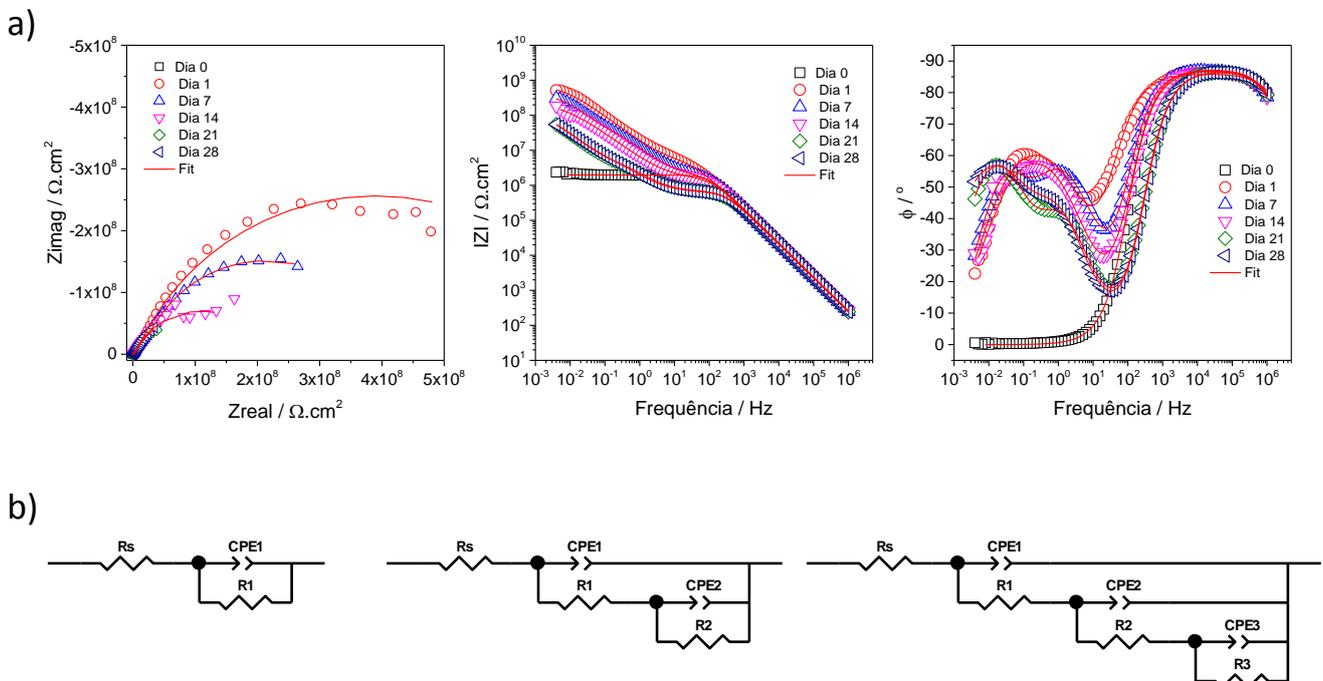


Figura 68. Espectros de EIS (a) nyquist, magnitude, fase ajustados e os (b) modelos de circuito equivalentes considerados para o revestimento NF1,50.

A **Figura 69** contém a evolução da resistência e capacitância (calculada com a **eq. 7**) do revestimento NF1,50 em função do tempo. Nota-se a diminuição de R1 e R2, indicando o enfraquecimento do revestimento ao longo do tempo. Esse comportamento é diferente do observado para o revestimento SPU-Y, no qual os valores de R1 e R2 se mantiveram constantes a partir do dia 7. Além disso, o C1 para o NF1,50 apresentou valores abaixo de $1\text{ nF}\cdot\text{cm}^{-2}$, em torno de 0,7 e 0,9 $\text{nF}\cdot\text{cm}^{-2}$ dentro dos 28 dias de análise, caracterizando-o como um revestimento de elevada propriedade de barreira.⁹⁰ O alto desempenho da amostra NF1,50 pode estar associado à presença de núcleos de silício Q² e Q³ com terminações OH, que influencia no tamanho dos fractais de massa e no aumento das interações Me-O-Si.^{88; 89} A duplicata da análise de EIS para o NF1,50 apresentou bom desempenho na proteção contra a corrosão, garantindo a confiabilidade desta formulação para revestimentos sílica-PU. Os espectros de EIS da duplicata estão disponíveis no **Anexo A7**.

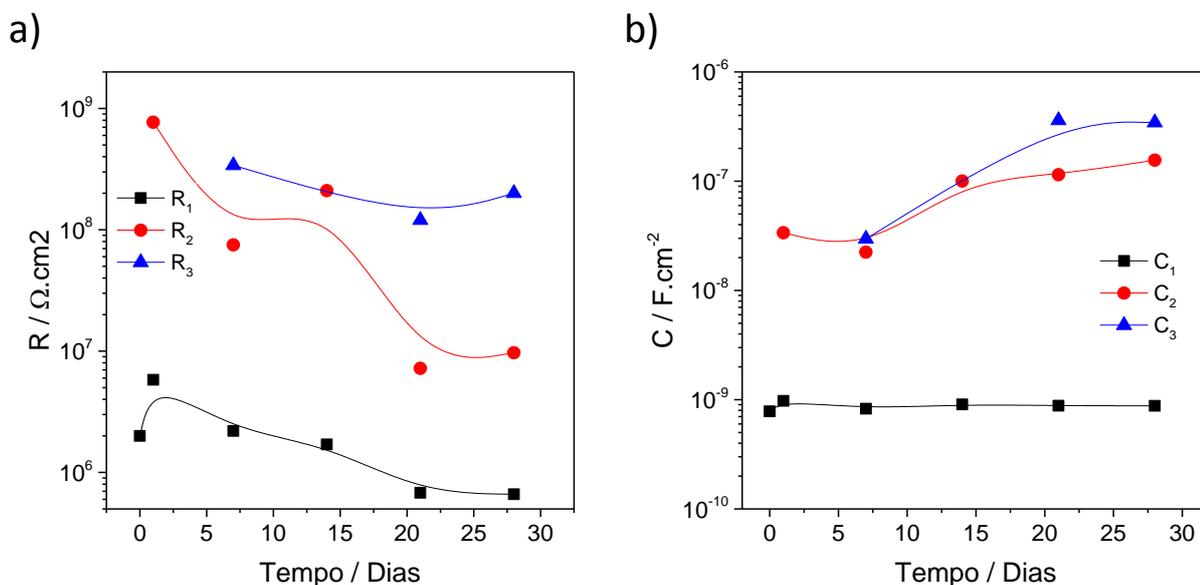


Figura 69. (a) Resistividade (b) capacitância do revestimento NF1,50 ao longo do tempo de monitoramento.

A amostra contendo 10% (NF1,50_10%ASH) do agente self-healing apresentou o maior IZI dentre os revestimentos analisados nessa parte da tese, a amostra NF1,50 sem o ASH apresentou o segundo melhor desempenho de barreira anticorrosiva. Não somente o revestimento NF1,50_10%ASH apresentou alta

impedância, como também se manteve praticamente inalterado durante os 28 dias de ensaio de corrosão, sem apresentar quedas nos valores do módulo de impedância, e nem variação do ângulo de fase de posição da constante de tempo, indicando que não houve uma degradação dessa amostra ao longo do tempo monitorado. Na literatura, o efeito autocicatrizante de um revestimento é confirmado pelo aumento do IZI ao longo do tempo em uma área do material que foi submetida a um dano físico.^{90; 95} O híbrido NF1,50_10%ASH não sofreu nenhum dano intencional na superfície antes das medidas de EIS, mas é possível supor que o não decaimento do IZI observado para os seus resultados é uma contribuição da autocicatrização, proveniente da regeneração das ligações de dissulfeto do ASH, o que impediu a degradação do revestimento.

Os dados EIS, **Figura 70a**, para o revestimento NF1,50_10%ASH tiveram IZI no ponto de menor frequência, próximo dos $1 \times 10^{11} \Omega \cdot cm^2$ e ângulo de fase em toda amplitude de frequência próximo de -90° . O ajuste dos EIS foi possível utilizando o modelo destacado na **Figura 70b**, em que a primeira componente RQ é referente ao revestimento (capacitância do revestimento e resistência de poros e defeitos), a segunda é referente à dupla camada e resistência de transferência de carga e a terceira a um processo difusional.^{93; 94}

Foi realizada também a duplicada para esse revestimento. Os valores de impedância obtidos estão de acordo com os previamente apresentados, os espectros de EIS para a duplicada do revestimento NF1,50_10%ASH estão no **Anexo A7**.

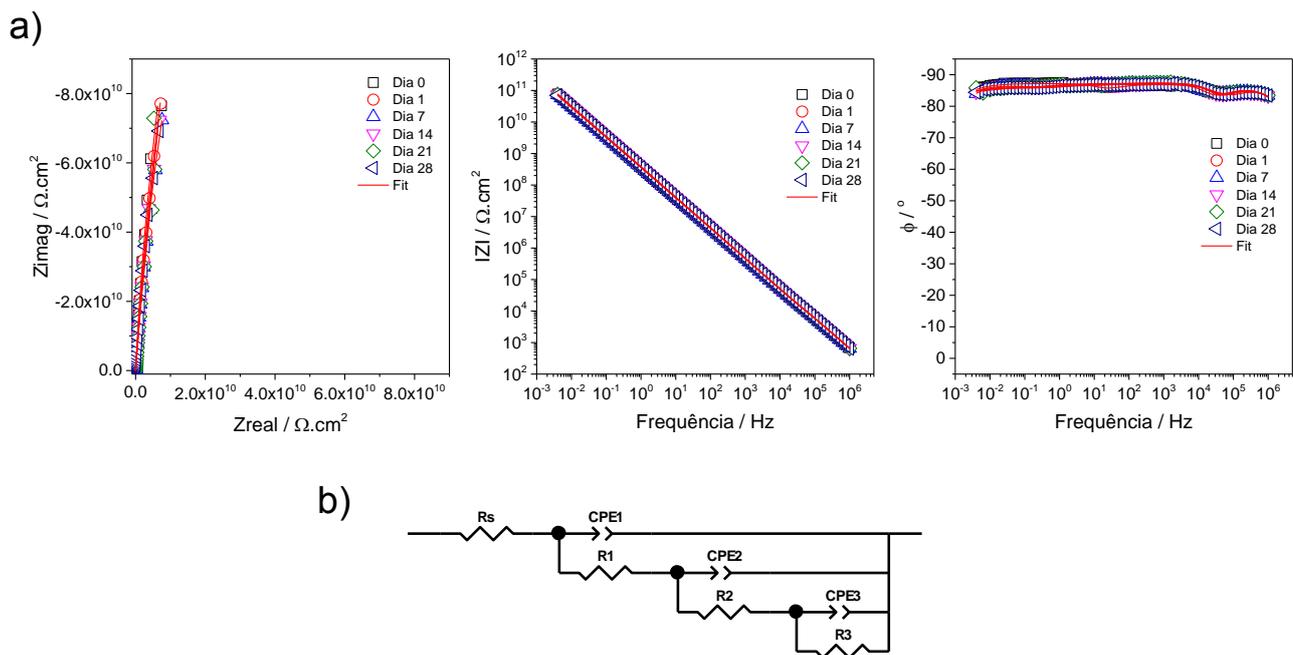


Figura 70. Espectros de EIS (a) nyquist, magnitude, fase ajustados e o (b) modelo de circuito equivalente considerado para o revestimento NF1,50_10%ASH.

Assim como o revestimento NF1,50, foram plotados os valores de R e C (calculados com a **eq. 7**) em função do tempo para o revestimento NF1,50_10%ASH, **Figura 71**. Apesar dos valores extraídos para R_2 , R_3 , Q_2 e Q_3 terem, em sua maioria, erros acima dos 10%, R_1 e Q_1 apresentaram valores com erros abaixo de 10%, concedendo maior confiabilidade para os dados referentes ao comportamento do revestimento modelado com o CEq considerado. Assim como discutido anteriormente, C_1 apresentou valores menores que $1\text{nF}\cdot\text{cm}^{-2}$, conferindo ao revestimento uma boa propriedade como barreira protetora contra corrosão.⁹⁰

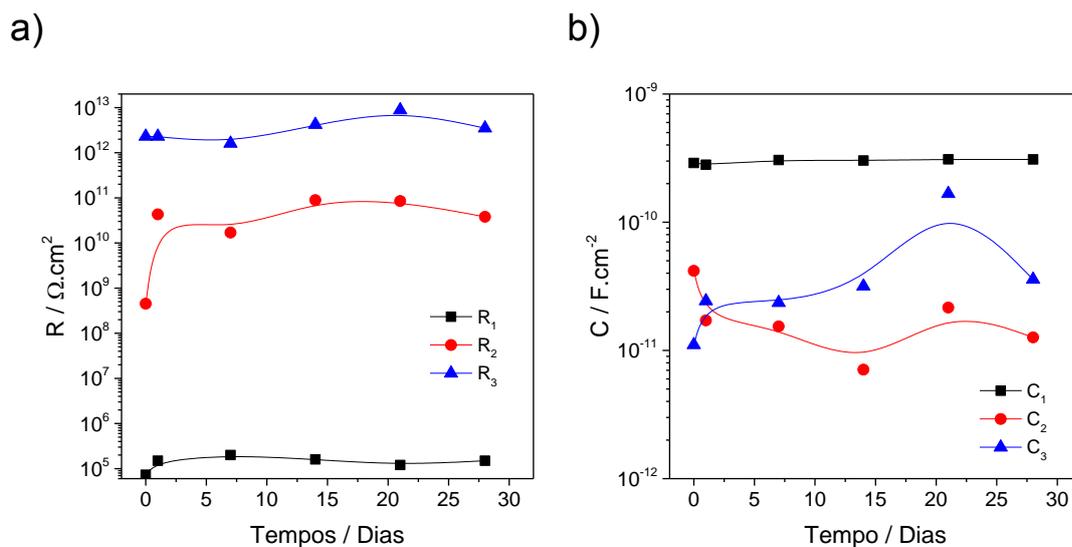


Figura 71. (a) Resistividade (b) capacitância do revestimento NF1,50_10%ASH ao longo do tempo de monitoramento.

Os resultados de EIS obtidos para esses revestimentos sugerem que a nova formulação, e conseqüentemente menor quantidade de silício no material, fragilizou os revestimentos quando utilizada a mesma razão TEOS/APTES (1,00) do SPU-Y, porém o aumento da quantidade de silício até a razão 1,50 promoveu a melhora da propriedade de barreira do material. A incorporação do ASH nos revestimentos não foi promissora para os revestimentos de razão 1,00, porém, para os com razão 1,50, o revestimento com 10% de ASH apresentou excelentes resultados de impedância e, apesar do material com 20% ter apresentado baixo IZI, nota-se que a impedância se manteve estável durante os 28 dias de análise, assim como o revestimento com metade da concentração de ASH. Esse comportamento pode ser indicativo da propriedade de autocicatrização, promovida pelo 4-Aminofenil dissulfeto presente nesses revestimentos híbridos.

4.3. CONCLUSÃO PARCIAL

O aumento da quantidade de silício nos revestimentos proporcionou excelentes resultados de impedância, devido ao maior número de interações Me-O-Si causado pelo aumento de grupos SiOH. O aumento de sílica afetou a estrutura química do material e por consequência a nanoestrutura do híbrido formado.

Tanto para a formulação dos híbridos SPU quanto para a NF foi possível produzir revestimentos finos (espessuras menores que 10 μm), de baixa rugosidade, hidrofóbicos e com boa estabilidade térmica, principalmente para os HOI NF.

A incorporação de diversas proporções do agente self-healing, 4-Aminofenil disulfeto, foi alcançada com sucesso, resultando em revestimentos com um bom desempenho na proteção contra a corrosão.

Alguns indícios na atividade autocicatrizante foram observados nos revestimentos HOI através de fotos obtidas com um microscópio ótico e, principalmente, pela extraordinária estabilidade dos resultados de impedância observada ao longo dos 28 dias de ensaio em solução salina.

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 ¹³C 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.

5.2. PERSPECTIVAS FUTURAS

Variação da temperatura de cura para eliminação dos grupos etóxi dos silicatos e melhorar o desempenho dos revestimentos como barreiras protetoras.

Determinar, de forma efetiva, a propriedade autocicatrizante nos revestimentos híbridos sílica-PU contendo o 4-Aminofenil dissulfeto.

Avaliar a eficiência de utilização de inibidores de corrosão em conjunto com o agente self-healing.

Os resultados dessa tese abrem novas perspectivas para desenvolver revestimento de alto desempenho contra a corrosão e controlar a dureza/resistência à abrasão.

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 SONNENSCHNEIN, 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 Ce³⁺. **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 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.
- 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=eyJrljoiOTlkODYyODctMGJjNS00MGlyLWJmMWItNGJINDg0ZTg5NjBlliwidCI6IjQ0OTlmNGZmLTI0YTtytNGI0Mi1iN2VmLTYyNGFmY2FkYzkxMyJ9&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.; ODRIOZOLA, 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.

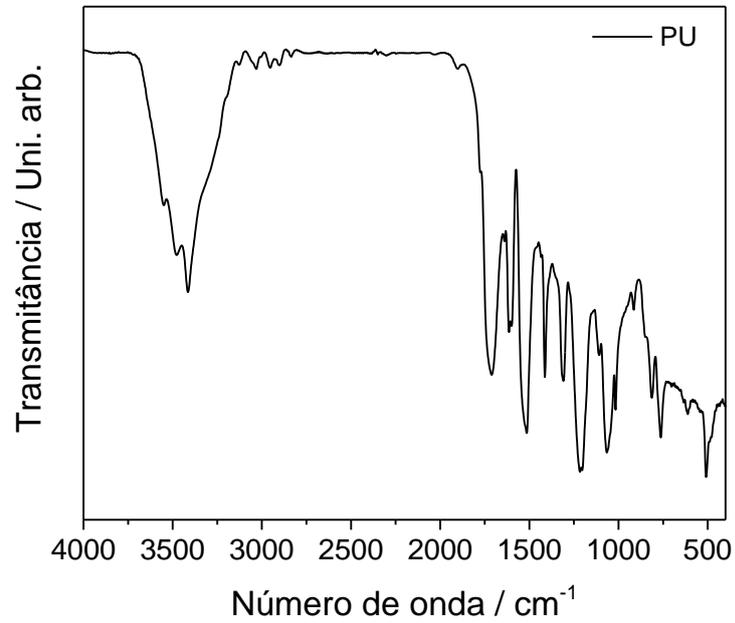
- 78 CHUANG, F.-S.; TSI, H.-Y.; CHOW, J.-D.; TSEN, W.-C.; SHU, Y.-C.; JANG, S.-C. Thermal degradation of poly(siloxane-urethane) copolymers. **Polymer Degradation and Stability**, v. 93, n. 10, p. 1753-1761, 2008.
- 79 SASSI, Z.; BUREAU, J. C.; BAKKALI, A., Spectroscopic study of TMOS–TMSM–MMA gels: 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.; TERRYN, 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.

ANEXOS

A1. FTIR PU (SPU)

a)



b)

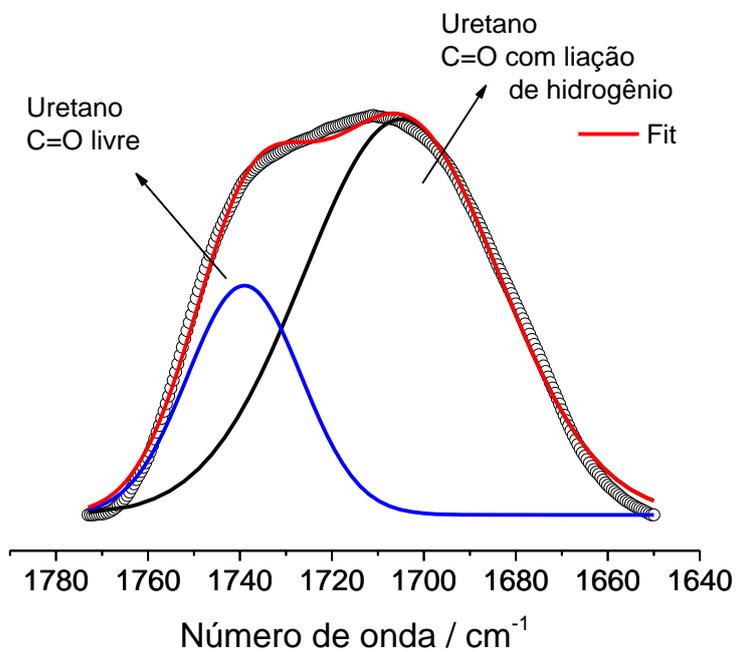
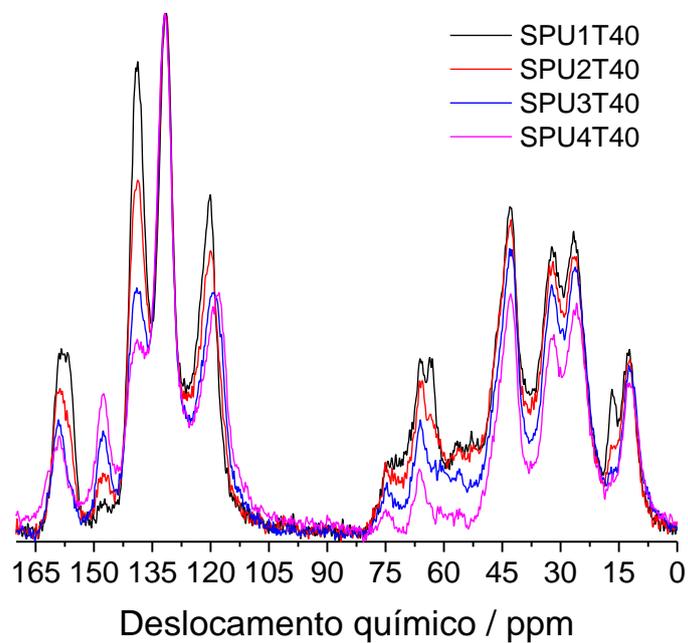


Figura Anexo 1. (a) Espectro de FTIR do PU 1:1 (b) Deconvolução da banda de amida I do PU.

A2. RMN ^{13}C SPUT40 e SPUT70

a)



b)

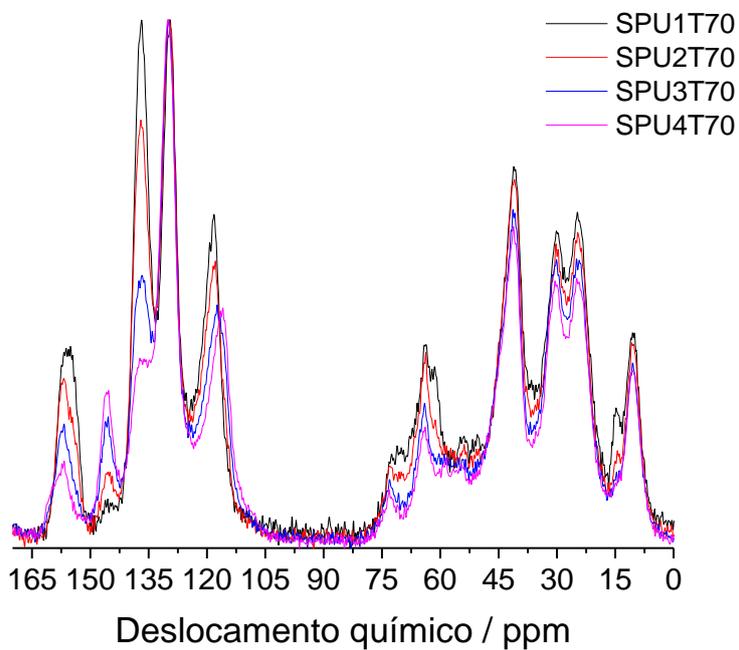


Figura Anexo 2. Espectros de RMN ^{13}C (a) SPU1T40 à SPU4T40 (b) SPU1T70 à SPU4T70.

A3. EIS revestimentos SPU1T40 – SPU4T70

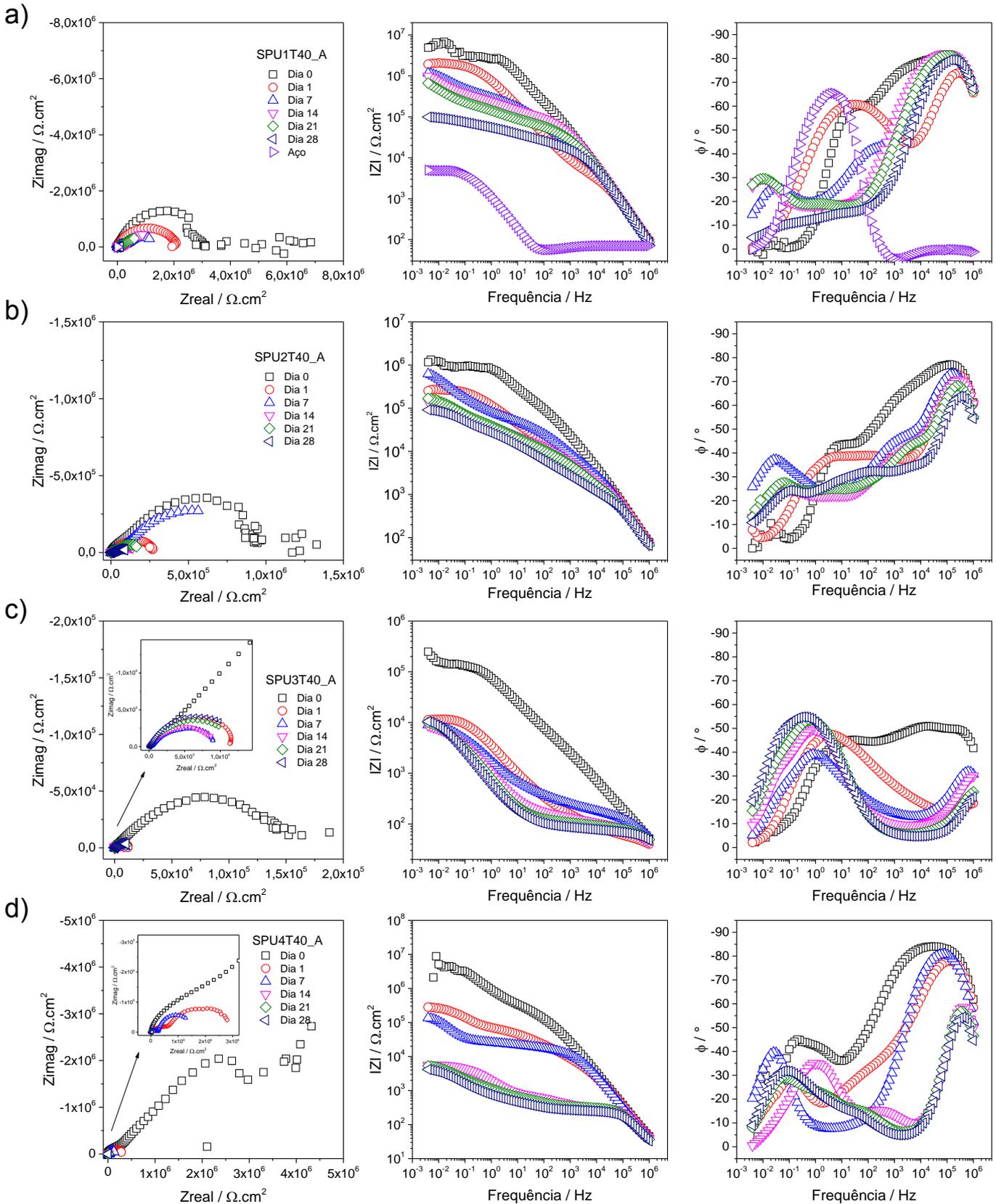


Figura Anexo 3. Espectro de impedância eletroquímica para revestimento (a) SPU1T40_A (b) SPU2T40_A (c) SPU3T40_A (d) SPU4T40_A.

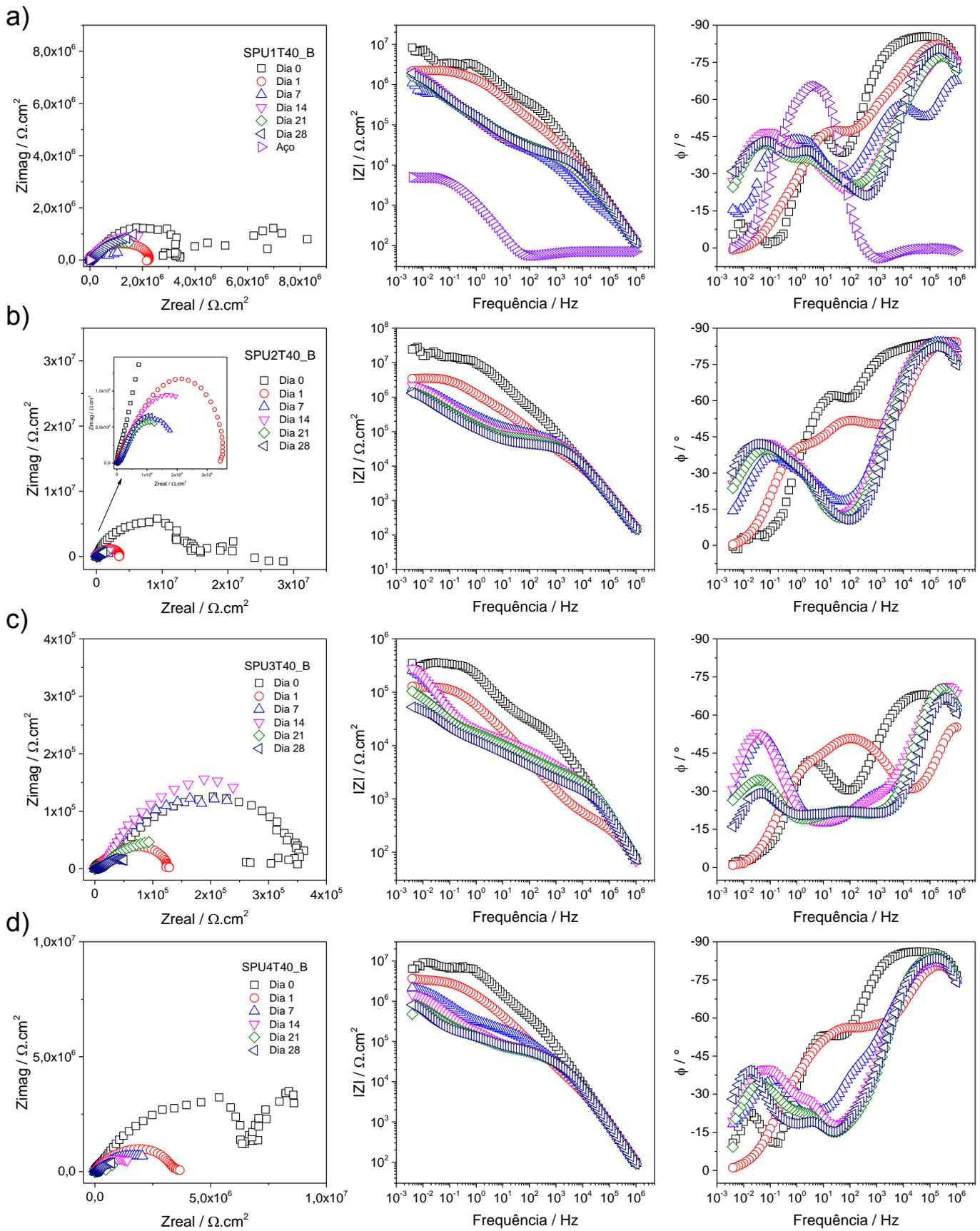


Figura Anexo 4. Espectro de impedância eletroquímica para revestimento (a) SPU1T40_B (b) SPU2T40_B (c) SPU3T40_B (d) SPU4T40_B.

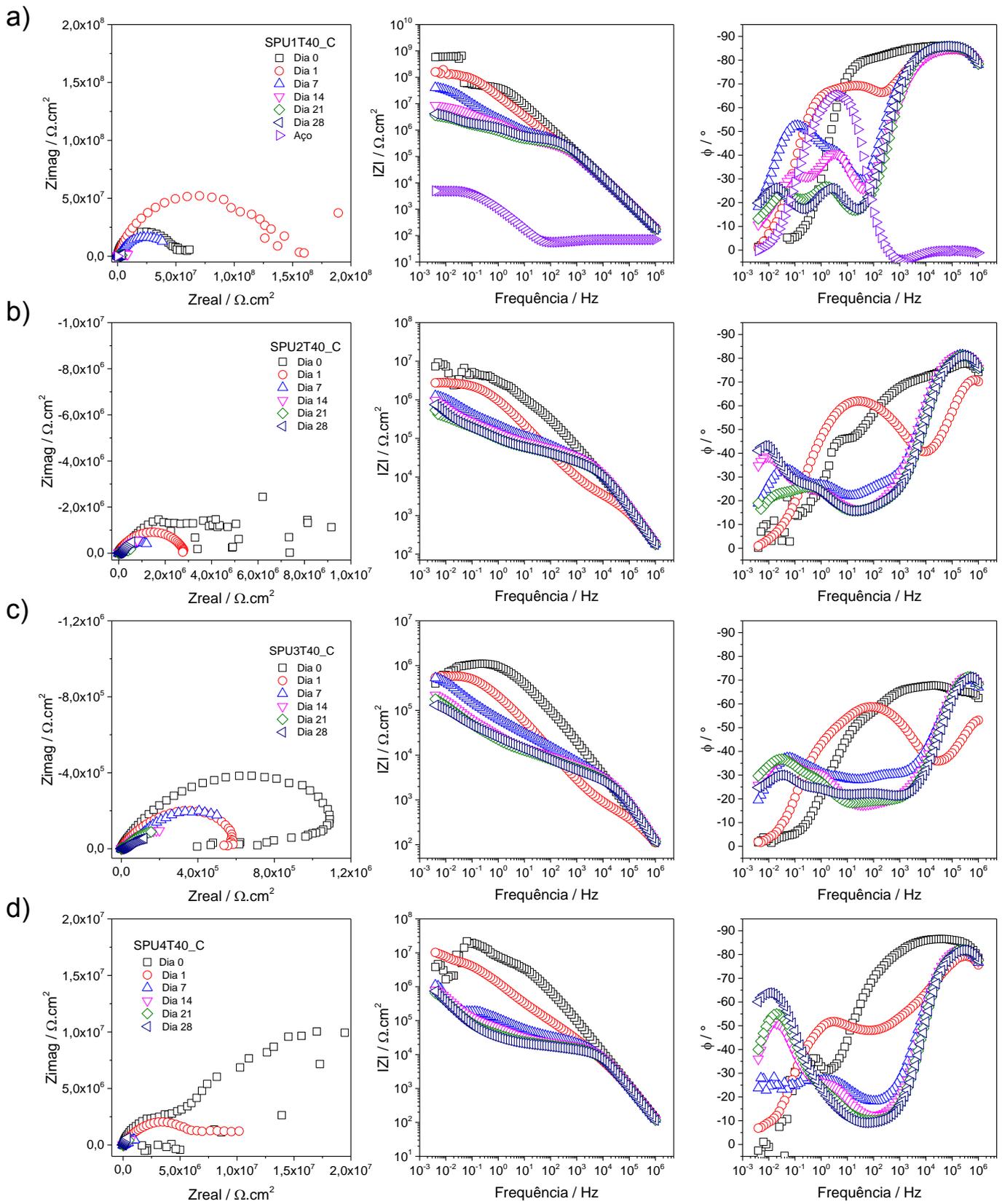


Figura Anexo 5. Espectro de impedância eletroquímica para revestimento (a) SPU1T40_C (b) SPU2T40_C (c) SPU3T40_C (d) SPU4T40_C.

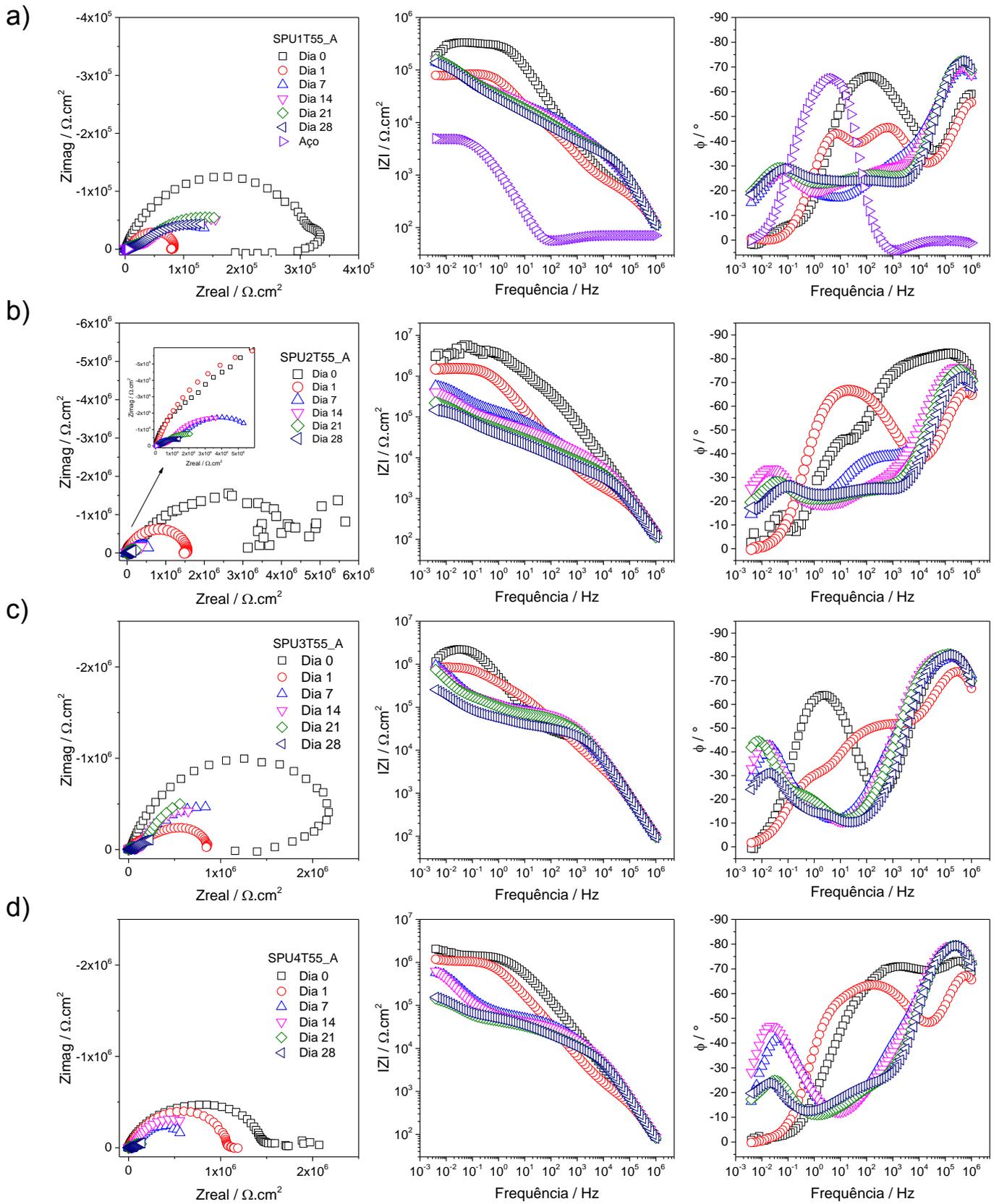


Figura Anexo 6. Espectro de impedância eletroquímica para revestimento (a) SPU1T55_A (b) SPU2T55_A (c) SPU3T55_A (d) SPU4T55_A.

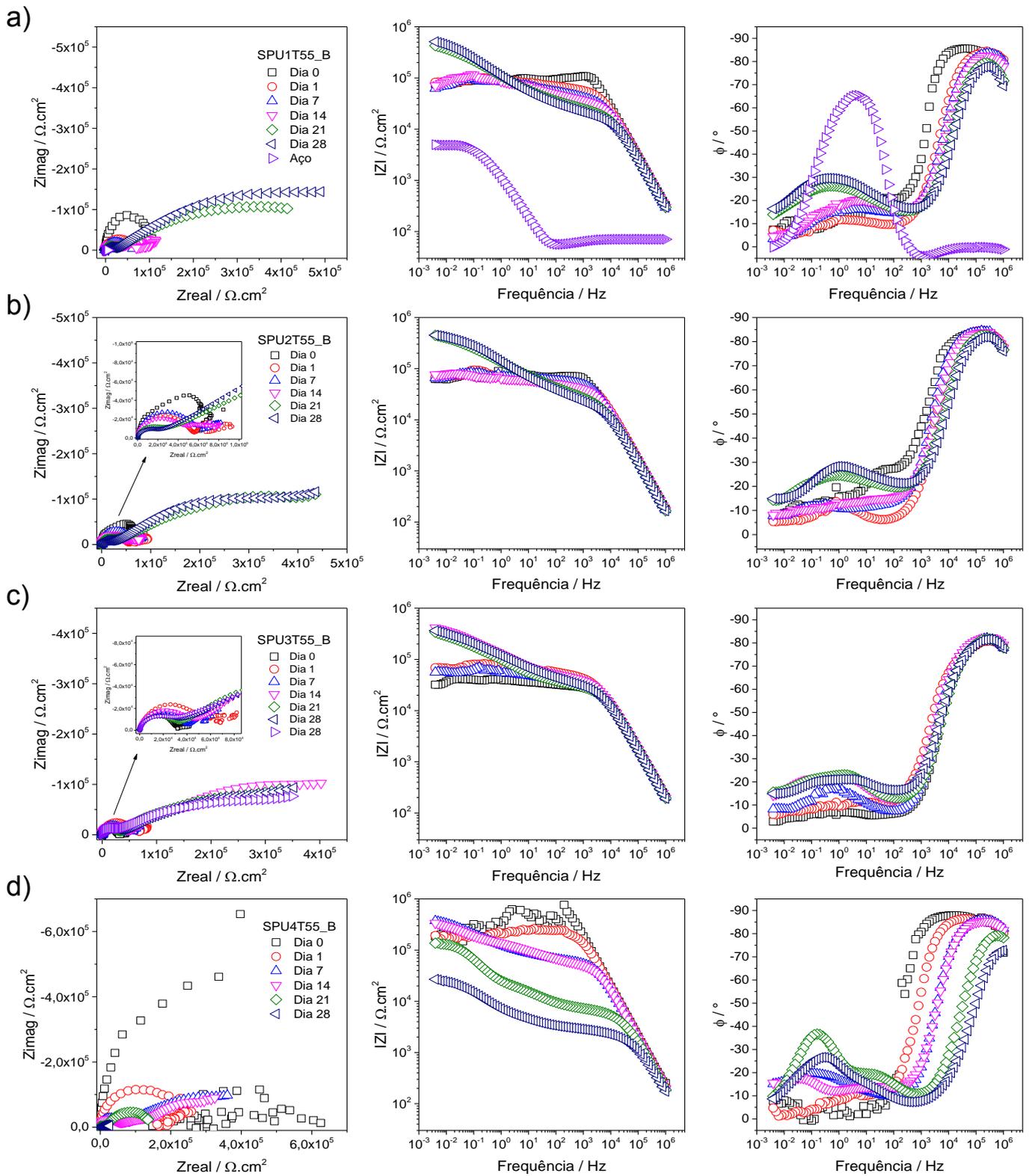


Figura Anexo 7. Espectro de impedância eletroquímica para revestimento (a) SPU1T55_B (b) SPU2T55_B (c) SPU3T55_B (d) SPU4T55_B.

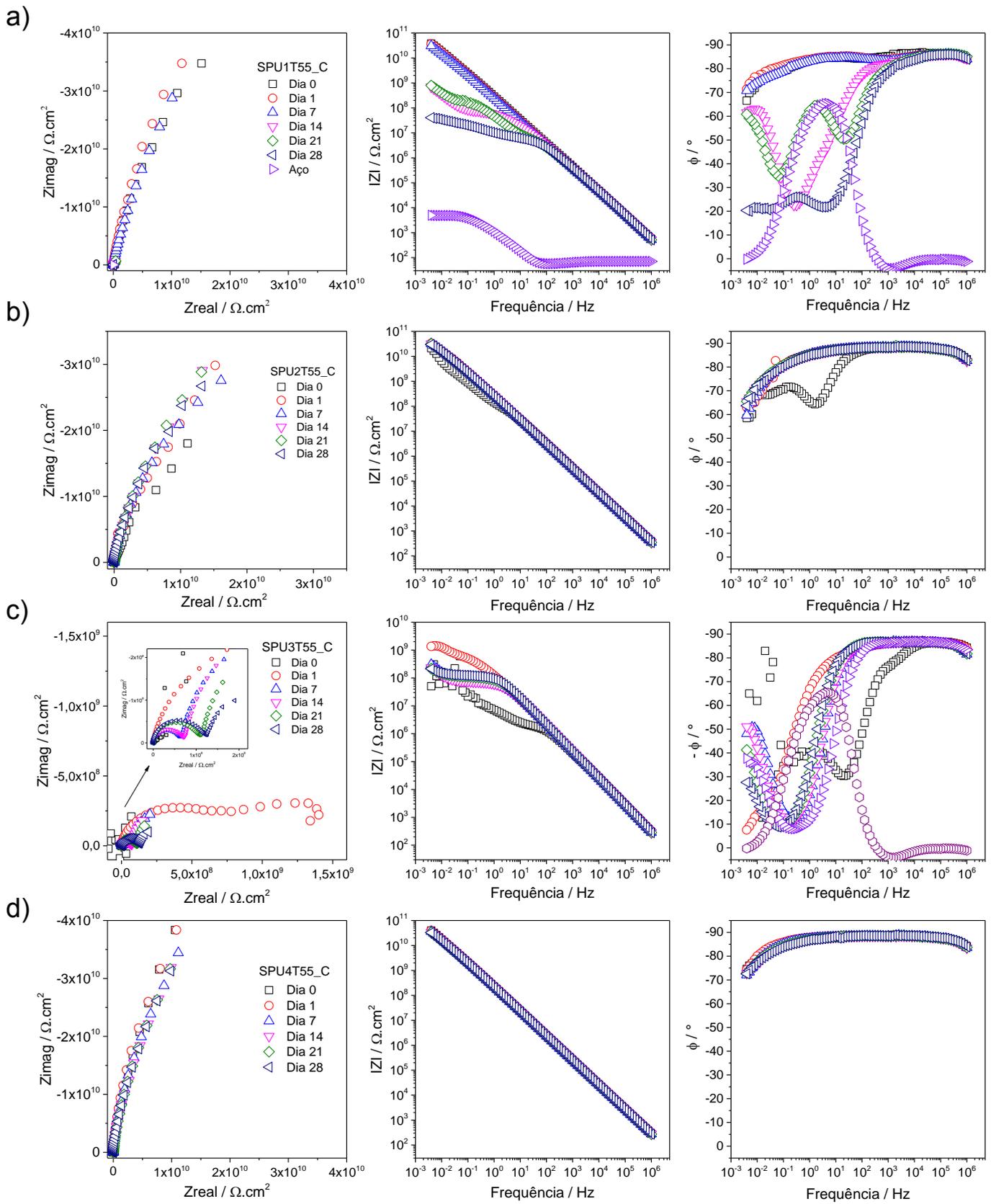


Figura Anexo 8. Espectro de impedância eletroquímica para revestimento (a) SPU1T55_C (b) SPU2T55_C (c) SPU3T55_C (d) SPU4T55_C.

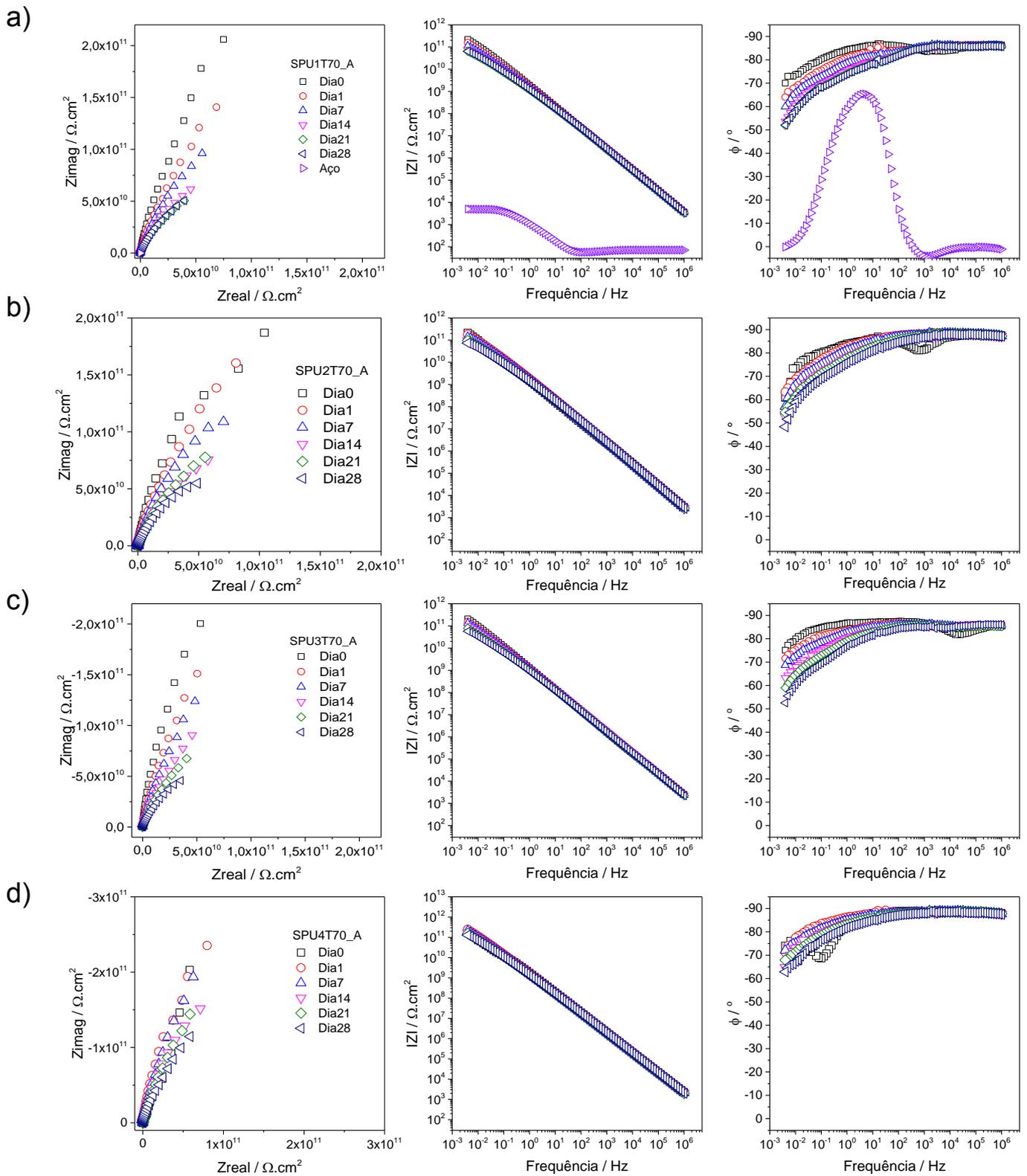


Figura Anexo 9. Espectro de impedância eletroquímica para revestimento (a) SPU1T70_A (b) SPU2T70_A (c) SPU3T70_A (d) SPU4T70_A.

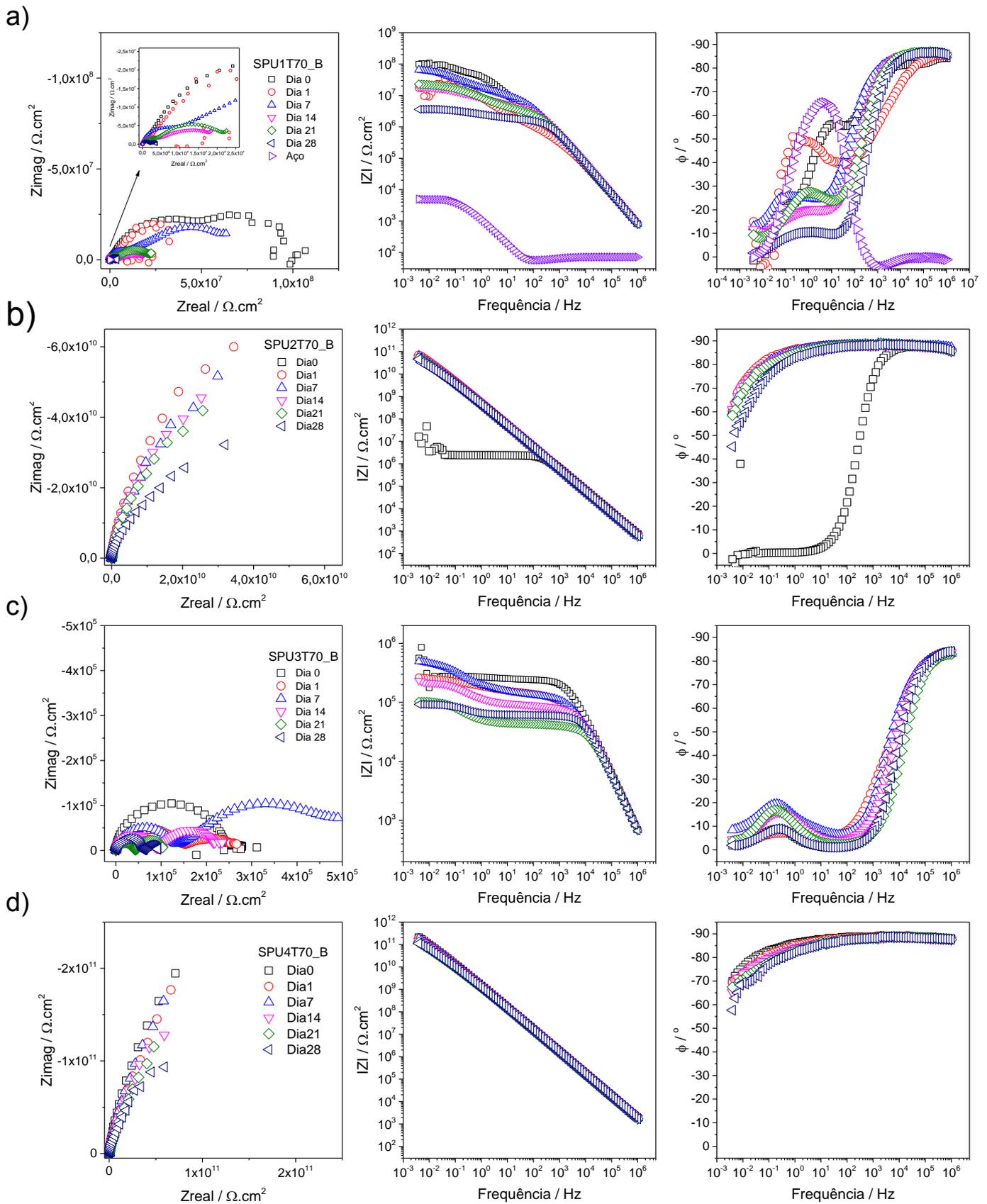


Figura Anexo 10. Espectro de impedância eletroquímica para revestimento (a) SPU1T70_B (b) SPU2T70_B (c) SPU3T70_B (d) SPU4T70_B.

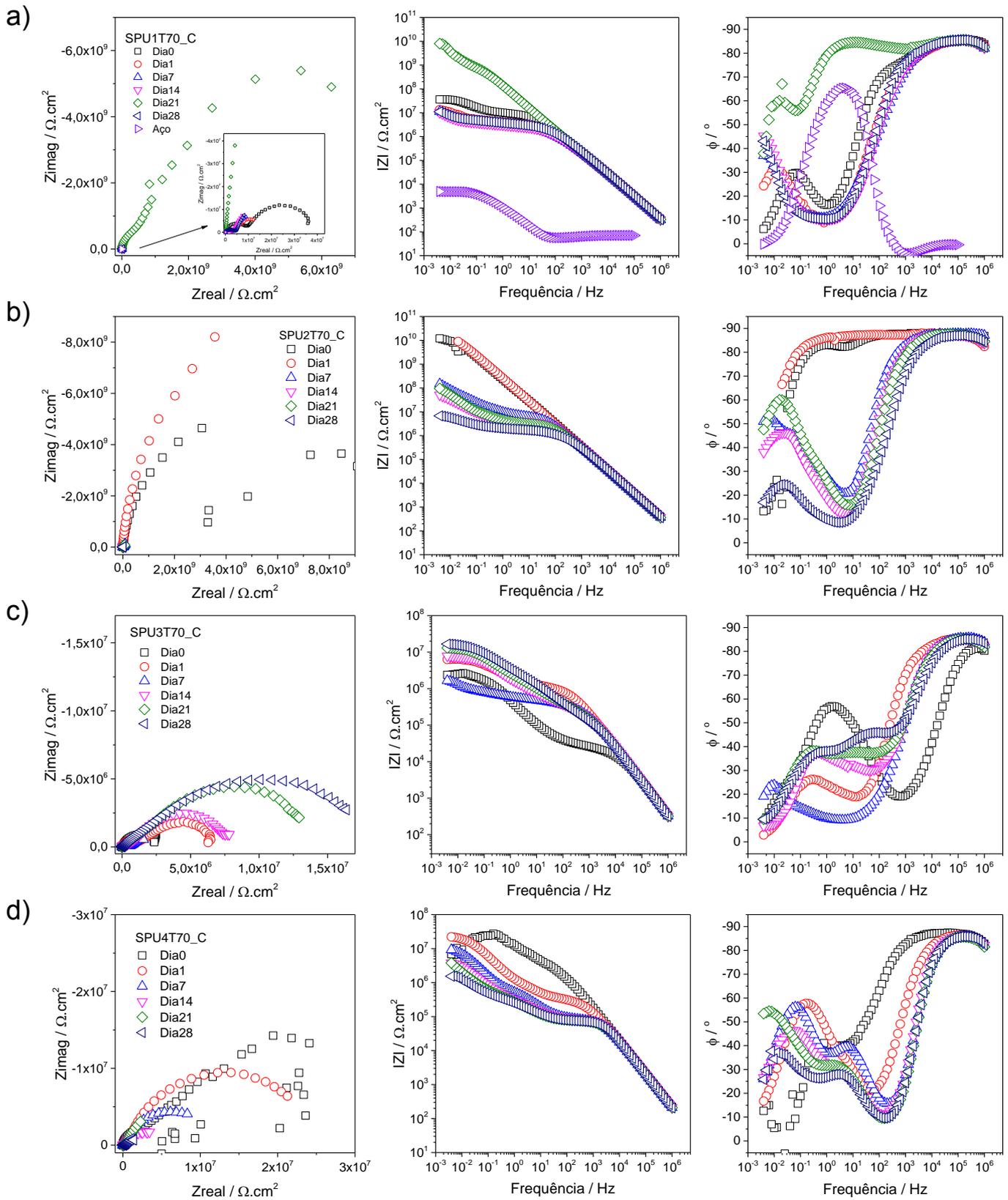


Figura Anexo 11. Espectro de impedância eletroquímica para revestimento (a) SPU1T70_C (b) SPU2T70_C (c) SPU3T70_C (d) SPU4T70_C.

A4. EIS revestimentos HOI SPU-Y

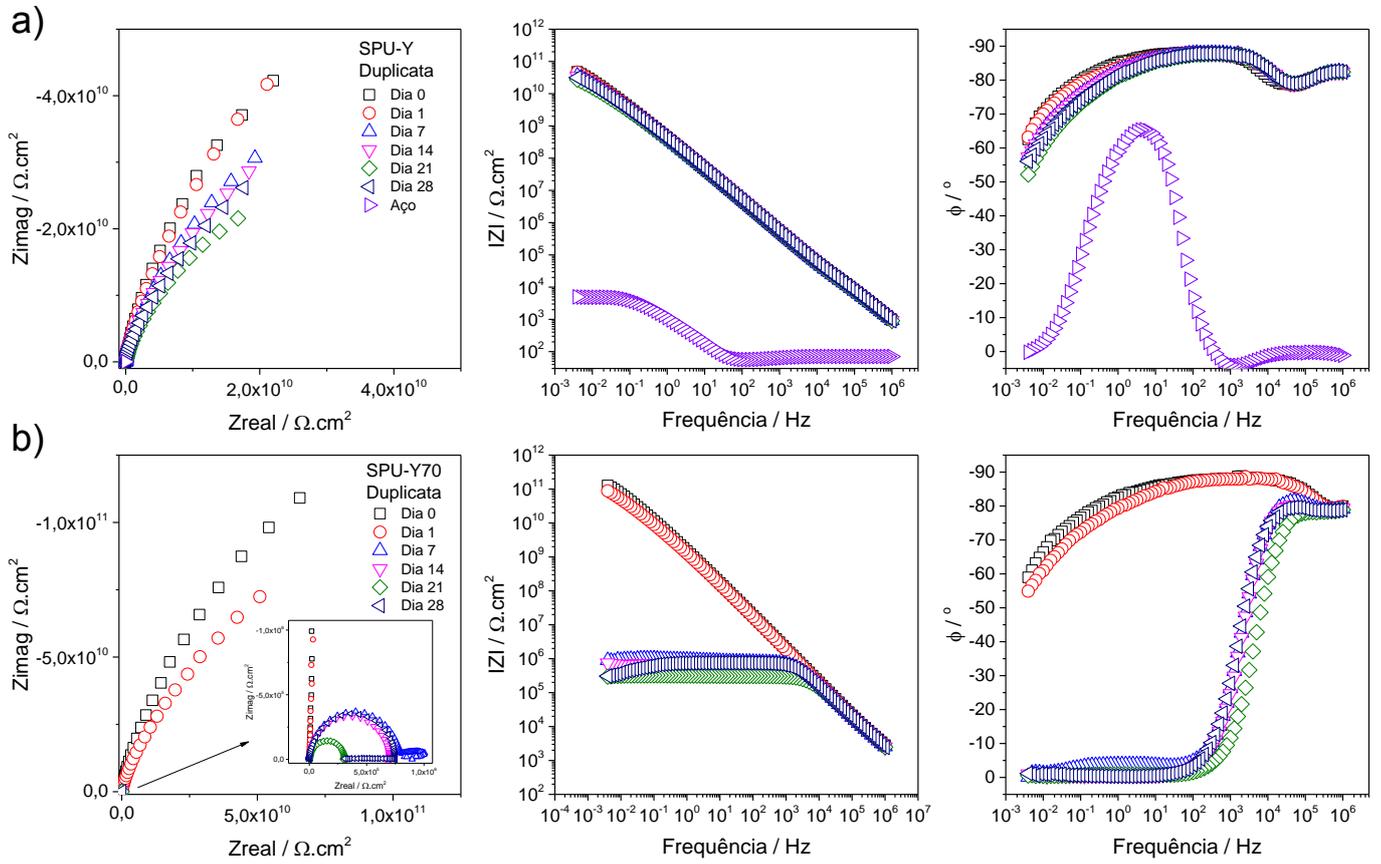
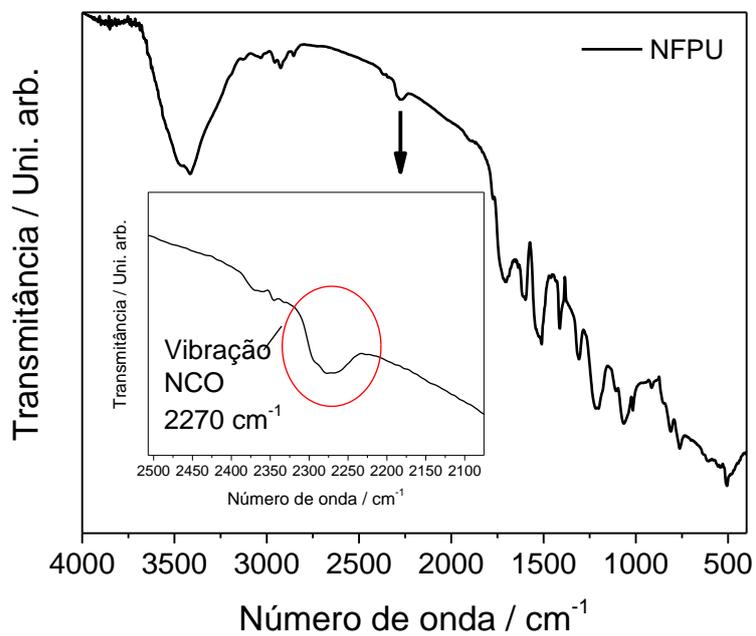


Figura Anexo 12. Duplicata dos espectros de impedância eletroquímica para os revestimentos (a) SPU-Y (b) SPU-Y70.

A5. FTIR NFPU

a)



b)

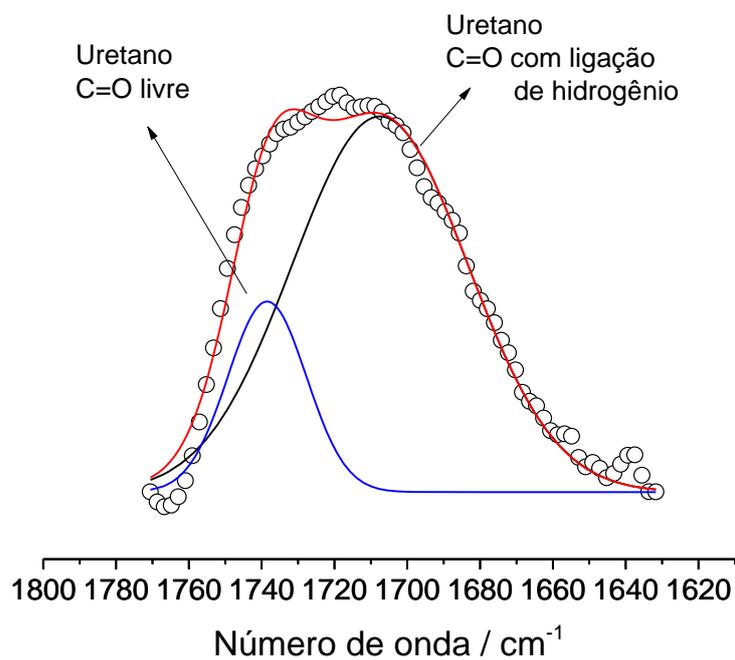
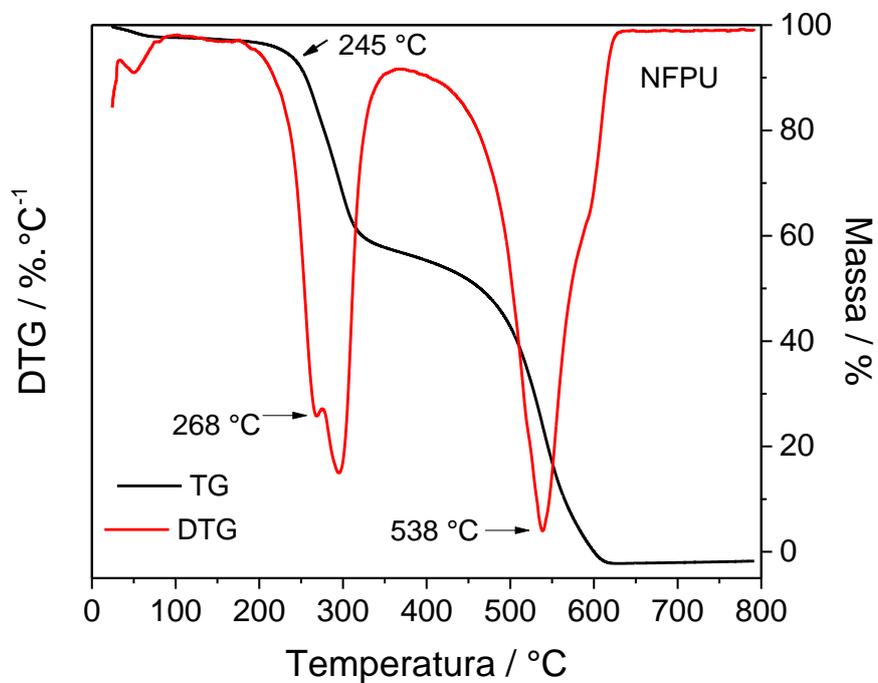


Figura Anexo 13. (a) Espectro de FTIR do NFPU 1,32:1 (b) deconvolução da banda de amida I.

A6. TG/DTG/DTA NFPU

a)



b)

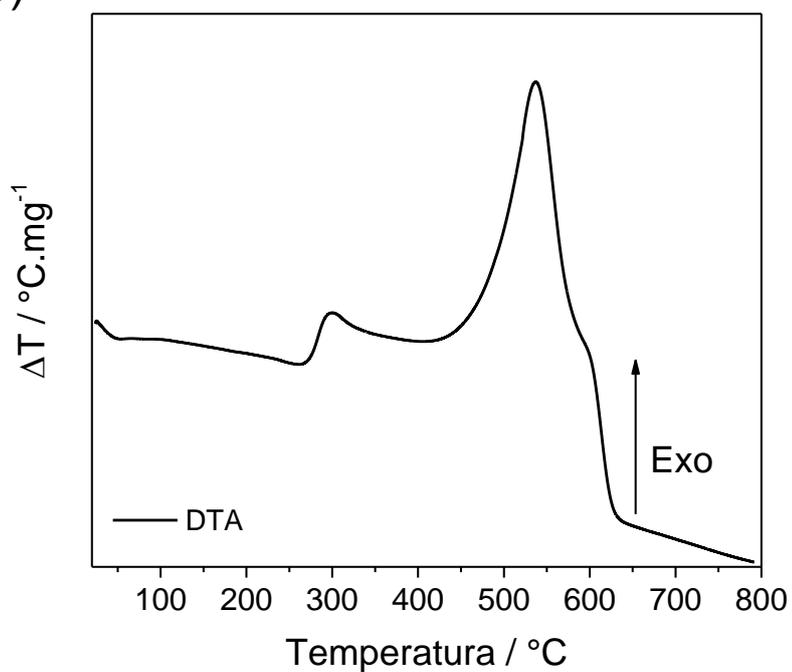


Figura Anexo 14. Curvas NFPU (a) TG/DTG e (b) DTA.

A7. EIS revestimentos HOI NF

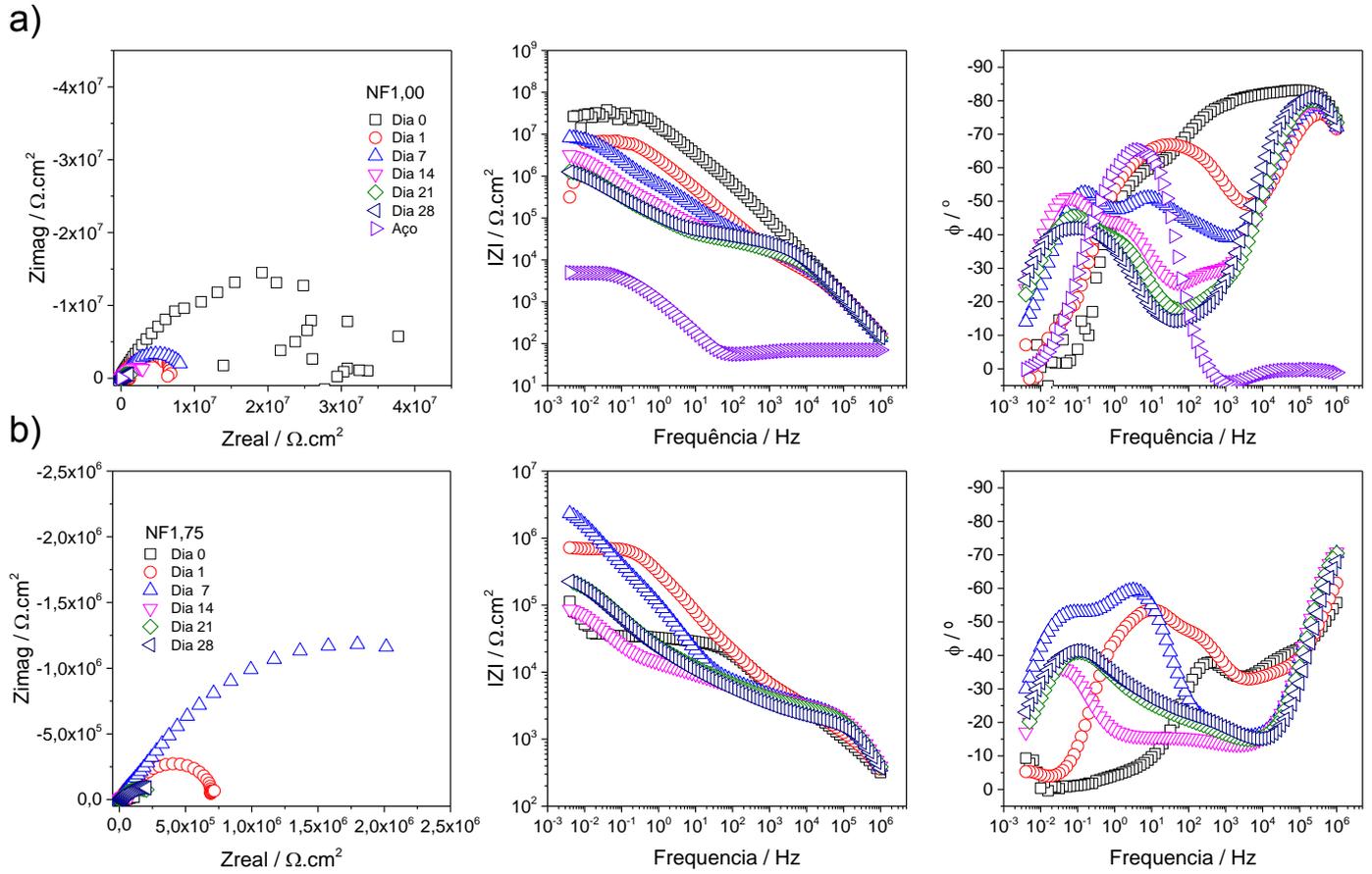


Figura Anexo 15. Espectro de impedância eletroquímica para revestimento (a) NF1,00 (b) NF1,75.

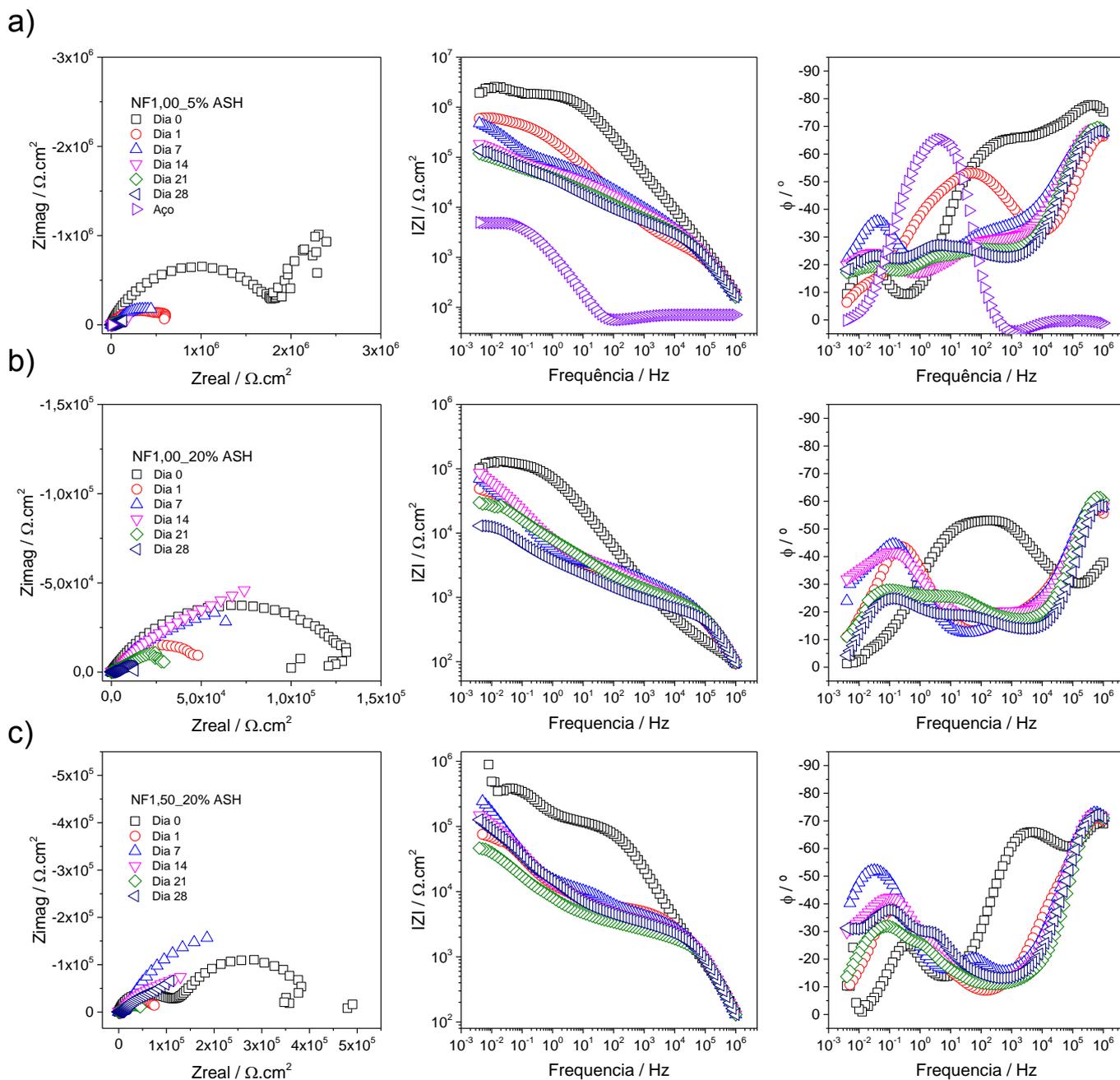


Figura Anexo 16. Espectro de impedância eletroquímica para revestimento (a) NF1,00_5%ASH (b) NF1,00_20%ASH (c) NF1,50_20%ASH.

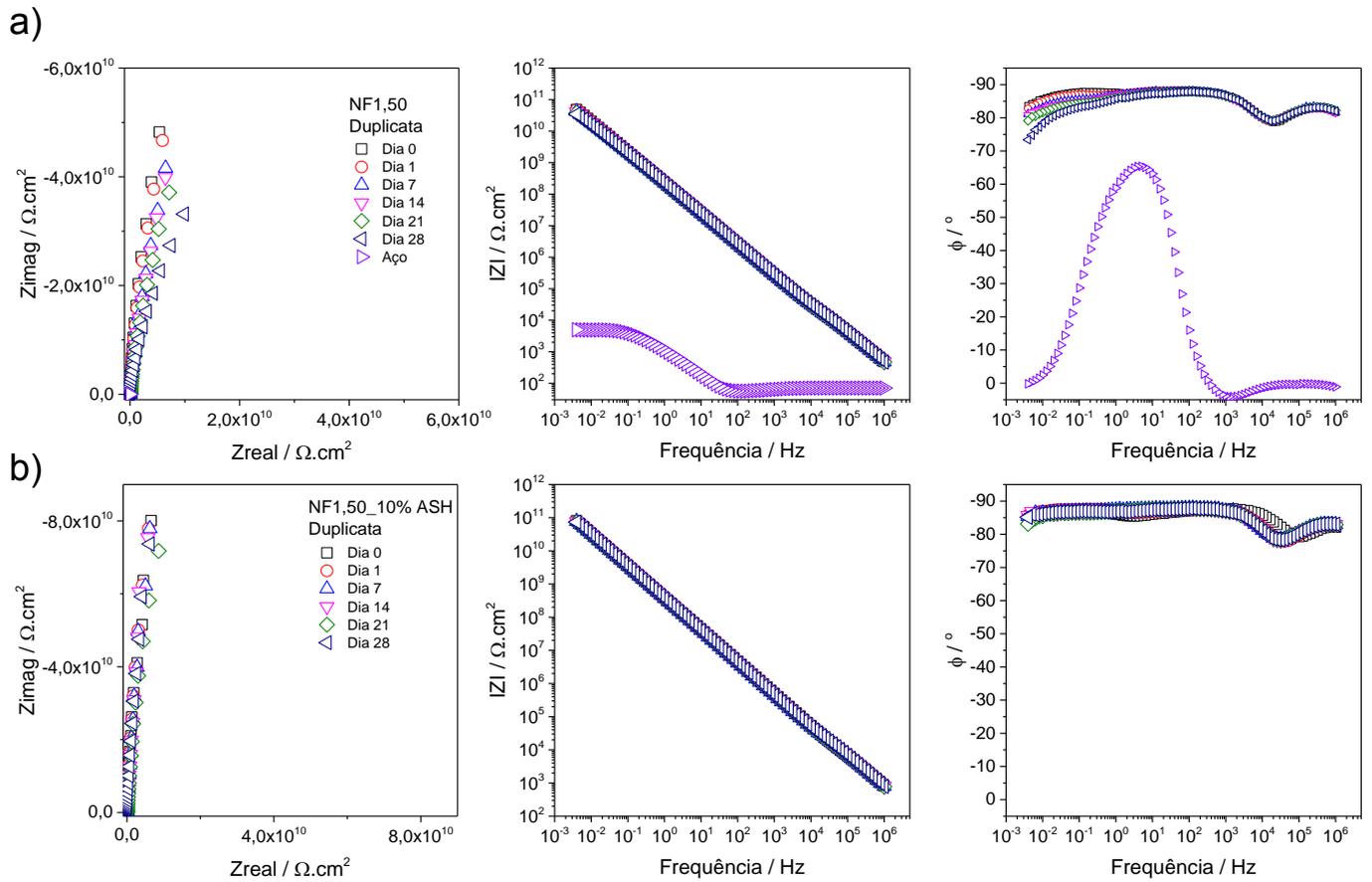


Figura Anexo 17. Espectro de impedância eletroquímica para revestimento (a) NF1,50 duplicata (b) NF1,50_10%ASH duplicata.