

RESSALVA

**Atendendo solicitação do(a)
autor(a), o texto completo deste
documento será
disponibilizado somente a
partir de 01/08/2027.**

Álvaro Guimarães Braz

**DESENVOLVIMENTO DE REVESTIMENTOS HÍBRIDOS MULTIFUNCIONAIS
SUSTENTÁVEIS GPU-SIO₂/TIO₂/ZRO₂ PARA PROTEÇÃO DA CORROSÃO DE
ESTRUTURAS METÁLICAS**

Relatório de Pós-doutorado realizado na
Universidade Estadual Paulista “Júlio de
Mesquita Filho” (UNESP), Instituto de
Química, Araraquara.

Supervisor: Prof. Dr.
Celso Valentim Santilli

FAPESP – 2023/09958-4

Araraquara

2025

RESUMO PROJETO

Devido à facilidade de modificação da estrutura química dos poliuretanos (PU) e, consequentemente de suas propriedades, essa família de polímeros é aplicada em diversos materiais que vão desde espumas até revestimentos. Na aplicação de PU como revestimento de superfícies metálicas, a adesão é muito importante e pode ser promovida por meio da hibridização com fases cerâmicas formadas por $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$. Este projeto de pesquisa propõe explorar a metodologia sol-gel no desenvolvimento de novos materiais híbridos orgânico-inorgânicos (HOI) GPU- $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$, baseados em polióis que podem ser obtidos de fontes renováveis. Os polióis devem promover a formação de cadeias reticuladas e conferir maior massa molar ao GPU, afetando a resistência à abrasão, flexibilidade e estabilidade térmica. A rota sol-gel será utilizada na conjugação das cadeias de GPU com a parte inorgânica de $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$. A formação do híbrido de classe II será feita com o auxílio do (3-aminopropil) trietoxissilano (APTES), um organo-silano com terminação amina, que reage com as terminações isocianato do GPU, formando grupos ureia. Um dos desafios deste projeto é determinar a melhor formulação para aplicação destes novos HOI em revestimentos que sejam finos, com boa estabilidade térmica e química, resistência à abrasão, adesão, hidrofobicidade, bom desempenho como barreira de proteção contra a corrosão de estruturas metálicas e não apresentem defeitos, como rachaduras, fissuras e/ou micro trincas. Nesse sentido, a escolha de polióis renováveis (lignina, óleo de rícino, sorbitol...) e $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ como a parte inorgânica, tem o intuito de inserir o grupo de pesquisa, GFQM (Grupo de Físico-Química dos Materiais do IQ-UNESP/Araraquara), na vanguarda da produção de materiais HOI multifuncionais utilizando recursos renováveis, agregando valor tanto ao próprio material final quanto às suas matérias-primas. Ao final deste projeto, espera-se obter revestimentos GPU- $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ de fontes renováveis que apresentem multifuncionalidade, além de capacidade protetora contra a corrosão de estruturas metálicas, estabilidade térmica e resistência abrasiva comparável aos melhores revestimentos, a base de derivados de petróleo, encontrados na literatura.

Palavras chaves: Materiais híbridos, processo sol-gel, recursos renováveis, poliuretano sustentável, revestimentos multifuncionais.

RESUMO RELATÓRIO

Este relatório abrange o período de 01/08/2023 a 31/07/2025 e apresenta os principais resultados obtidos do projeto FAPESP (processo 2023/01616-7), bem como as atividades científicas desenvolvidas pelo bolsista de pós-doutorado ao longo do período. Foram sintetizados diversos conjuntos de revestimentos híbridos poliuretano-sílica (PU-Si), com o uso de polióis provenientes de fontes renováveis. Entre os sistemas estudados, os revestimentos à base de óleo de rícino apresentaram menor resistência à corrosão ($30 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}^2$ a $10 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$) e dificuldades de reprodutibilidade. Os revestimentos contendo sorbitol demonstraram aumento de até 20°C na resistência térmica em relação ao PU-Si padrão, com espessuras entre $1,5 \mu\text{m}$ e $2,5 \mu\text{m}$. Embora tenham mostrado melhor desempenho anticorrosivo (impedâncias de $1 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}^2$ a $100 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}^2$), a adição de sorbitol resultou em materiais com dureza reduzida. Já os revestimentos incorporando lignina apresentaram excelente desempenho, com impedância superior a $10 \text{ G}\Omega\cdot\text{cm}^2$, vida útil superior a 100 dias em imersão em solução 3,5% NaCl, resistência ao desgaste mecânico e propriedades bactericidas, representando um avanço tecnológico alinhado aos princípios da química verde. Na segunda etapa, foram sintetizados materiais híbridos PU-Si modificados com óxidos metálicos (TiO_2 e ZrO_2), os quais foram aplicados como revestimentos em aço carbono. Esses sistemas apresentaram impedâncias entre $1 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}^2$ e $10 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}^2$. Análises por RMN de ^{13}C indicaram hidrólise incompleta da rede inorgânica nas formulações com menor concentração de Ti e Zr. Dados de SAXS revelaram a formação de nanoagregados ($R_g < 1 \text{ nm}$) até estruturas com geometria fractal de maior escala. As análises de FTIR e RMN mostraram grande similaridade na fase polimérica entre as amostras, com variações nas interações intermoleculares (região de Amida I). A RMN de ^{29}Si indicou que a presença de zircônio, em maiores concentrações, não comprometeu a condensação da rede de sílica. A rugosidade dos revestimentos aumentou significativamente com a adição de Zr, variando de $\sim 3 \text{ nm}$ até $\sim 40 \text{ nm}$. Durante o período da bolsa, o bolsista publicou dois artigos científicos em periódicos indexados, incluindo um intitulado *"Exploring lignin potential on polyurethane-silica hybrid coatings tribological, anticorrosive and bactericidal properties"*, publicado no *Progress in Organic Coatings* (IF: 7.3), e tem um terceiro manuscrito em preparação. Os resultados do projeto foram apresentados em diversos congressos nacionais e internacionais. O bolsista também atuou na coorientação de três estudantes de iniciação científica (dois com bolsas FAPESP: #2023/05029-9 e #2024/15192-7), todos com apresentações em eventos científicos, e colaborou na elaboração de dois projetos PIBIC-IC para o biênio 2025-2026.

Palavras chaves: Materiais híbridos, processo sol-gel, recursos renováveis, poliuretano sustentável, revestimentos multifuncionais.

1. INTRODUÇÃO

O uso de recursos fósseis para a produção de materiais e energia possibilitou um extraordinário desenvolvimento tecnológico da civilização humana.¹ Contudo o aumento desenfreado da população contribuiu para a crescente escassez desses recursos, além de causar grandes impactos ambientais relacionados tanto a sua extração, quanto ao seu uso.^{1,2} Nos dias de hoje é almejada a substituição desses recursos naturais fósseis por outros provenientes de fontes renováveis, com o intuito de diminuir o impacto ambiental e minimizar a dependência socioeconômica causada pelas distribuições geológicas localizadas dessas matérias-primas finitas.³⁻⁵ Exemplo clássico é a obtenção de energia elétrica pela transformação da energia eólica e solar que é muito mais “limpa” em comparação à conversão por termoeletricas.^{6,7}

Sendo assim a produção de materiais, em geral, deve também buscar alternativas renováveis para a substituição de suas matérias-primas, muitas vezes provenientes de fontes não-renováveis. Dentre os materiais mais utilizados como revestimentos protetores, epóxi, PMMA (polimetilmetacrilato) e PU (poliuretano) têm suas matérias-primas provenientes de derivados do petróleo. Dentre esses exemplos, o PU possui maior flexibilidade para ser produzido a partir matérias-primas derivadas de fontes renováveis, tornando-os ótimos candidatos para fabricação de híbridos orgânicos-inorgânicos (HOI), aplicados como revestimentos anticorrosivos, auto-limpantes e antibacteriano.

1.1. Poliuretano

Os PU são basicamente compostos por dois componentes distintos, um diisocianato e um polioli, **Figura 1**. Esses polímeros foram inicialmente desenvolvidos como tentativa de produzir substitutos à borracha de látex natural, utilizada para pneus de carros e caminhões.⁸

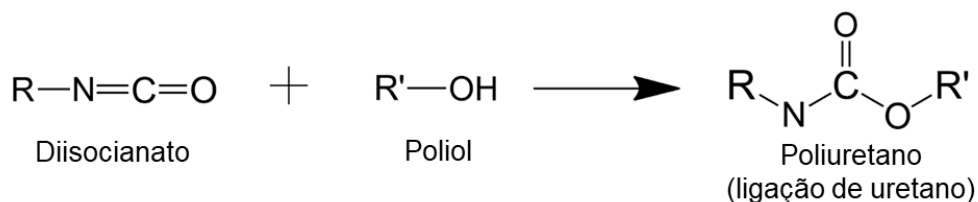


Figura 1. Esquema da reação entre diisocianato e polioli para a formação do PU.
Fonte: Autor.

Atualmente os PU são usados principalmente na produção de espumas, que vão daquelas empregadas como esponjas de limpeza até as espumas rígidas de isolamento

térmico encontradas nas paredes de freezers e refrigeradores.⁹ Uma das maiores qualidades dos PU é associada ao fato de que com mínimas mudanças em sua composição, é possível controlar a estrutura e as propriedades de maneira consistente. Além das citadas, outras utilizações dos poliuretanos são: produção de vernizes, colas, pneus e membranas para preservativos.¹⁰

A combinação de diferentes monômeros produz diferentes estruturas e, com isso, propriedades como dureza e densidade podem ser alteradas, permitindo usar os poliuretanos na extensa gama de aplicações ilustrada na **Figura 2**. Uma das possibilidades para modificar de maneira controlada as propriedades físicas dos PU é a variação na natureza do segmento flexível, que pode se formado por diferentes polióis.¹¹

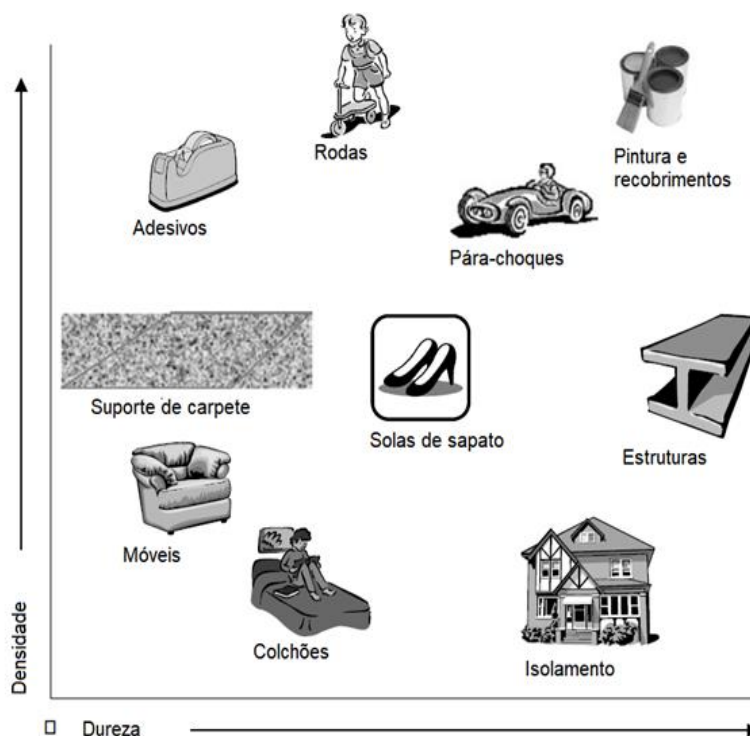


Figura 2. Aplicações dos poliuretanos em função da densidade e dureza.
Fonte: THOMSON¹⁰ adaptado.

1.1.1. Poliuretano sustentável (GPU)

Alguns estudos recentes demonstraram a possibilidade de utilização de polióis provenientes de fontes renováveis na síntese de GPU empregados na produção de elastômeros, espumas, adesivos e revestimentos.¹²⁻¹⁴ Óleos vegetais como óleo de rícino, soja, canola, palma, entre outros, foram empregados na formulação de GPU

com propriedades superiores às dos PU formados a partir de polióis derivados do petróleo.^{12,14}

O óleo de rícino, **Figura 3**, por apresentar OH disponível em sua estrutura é de extremo valor para a formulação de GPU. O seu uso na produção de revestimento transparente para automóveis mostrou-se viável por apresentar resistência térmica, mecânica e química adequadas para a aplicação em questão.¹⁵ Alguns dos benefícios da utilização do óleo de rícino se devem a sua cadeia de ácido graxo, atribuindo flexibilidade, hidrofobicidade e estabilidade térmica ao GPU.^{12,14}

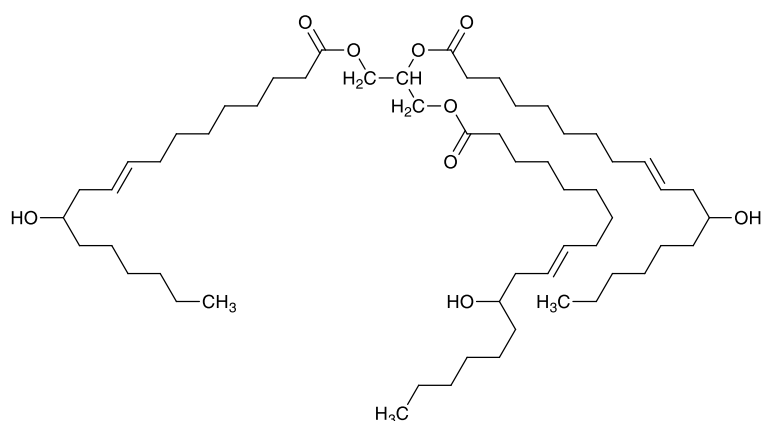


Figura 3. Esquema da estrutura molecular do óleo de rícino.
Fonte: Autor.

Além dos óleos vegetais, celulose e lignina foram utilizadas como *cargas* para melhorar as propriedades de espumas rígidas ou flexíveis e de revestimentos de GPU.^{12,14} A lignina, apesar da sua estrutura complexa, baixa reatividade e alta hidrofiliabilidade,^{12,16} pode trazer benefícios ao GPU, aumentando sua temperatura de transição vítrea, rigidez, resistência à tração e resistência térmica.¹² A modificação da lignina por meio de reações de oxipropilação e tiol-eno é uma prática comumente usada para facilitar a sua aplicação como carga,¹⁶ permitindo obter revestimentos de GPU/lignina com hidrofobicidade muito superior à dos revestimentos com lignina não modificada.¹⁷

Outras fontes de polióis renováveis que também estão sendo exploradas para a produção de GPU são carboidratos, devido à grande quantidade de OH presente em sua estrutura, serem de fácil obtenção e estarem presentes na forma de monossacarídeos (glicose, frutose, galactose) e polissacarídeos (amido, quitina). Outro poliol interessante é o sorbitol, **Figura 4**, encontrado naturalmente em frutas como maçã, ameixas e que também pode ser obtido pela hidrogenação da glicose,¹⁸ devido

revestimentos apresentaram valores inferiores (74° , 77° e 75°). O aumento ou diminuição do ângulo de contato observado para os conjuntos estudados, também foi reportado na literatura,⁶⁰ e é consistente com a dependência da composição global das amostras.

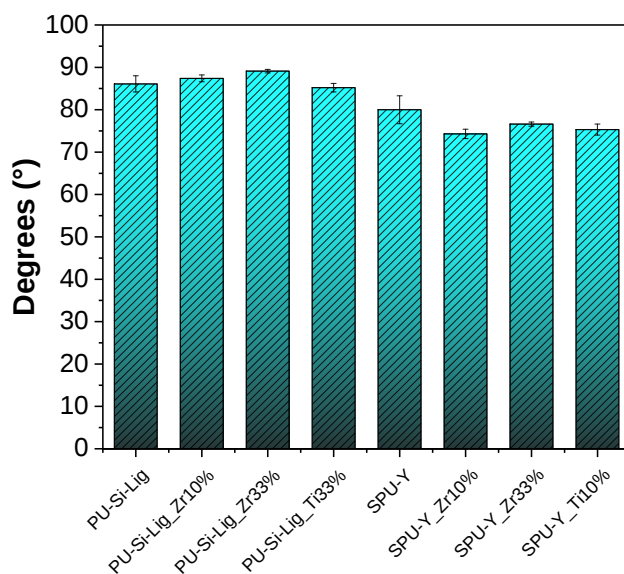


Figura 24. Ângulo de contato entre os revestimentos híbridos e a água.

6. CONCLUSÕES

Durante o período de bolsa de pós-doutorado, foi possível desenvolver de forma eficiente cinco conjuntos inéditos de revestimentos híbridos de poliuretano-sílica (PU-Si), incorporando óleo de rícino, sorbitol, lignina, e diferentes concentrações de óxidos metálicos de titânio e zircônio. Os sistemas baseados em sorbitol e lignina apresentaram resultados promissores, destacando-se especialmente os revestimentos com lignina, que demonstraram excelente desempenho anticorrosivo e bactericida, sugerindo seu potencial para aplicações em ligas de titânio utilizadas em implantes médicos.

O uso de sorbitol não funcionalizado em formulações de PU é inédito na literatura, representando uma contribuição original e relevante à área de materiais híbridos sustentáveis. Já os revestimentos contendo TiO_2 e ZrO_2 forneceram informações importantes sobre a formação estrutural da rede híbrida e suas propriedades físico-químicas, estando os dados em fase final de análise para futura publicação científica.

Ao longo do período, o bolsista publicou um artigo intitulado “Exploring Lignin Potential on Polyurethane-Silica Hybrid Coatings Tribological, Anticorrosive and Bactericidal Properties”, submeteu outro manuscrito e atualmente prepara um terceiro. Os resultados obtidos foram divulgados em eventos científicos nacionais e internacionais, contribuindo para a visibilidade do projeto.

Os avanços alcançados reforçam a relevância científica e tecnológica do projeto, alinhando-se aos princípios da química verde e ao desenvolvimento de materiais funcionais de base renovável com aplicações anticorrosivas e antimicrobianas.

7. REFERÊNCIAS

- (1) Hall, C.; Tharakan, P.; Hallock, J.; Cleveland, C.; Jefferson, M. Hydrocarbons and the Evolution of Human Culture. *Nature* **2003**, 426 (6964), 318–322. <https://doi.org/10.1038/nature02130>.
- (2) Smith, C. J.; Forster, P. M.; Allen, M.; Fuglestad, J.; Millar, R. J.; Rogelj, J.; Zickfeld, K. Current Fossil Fuel Infrastructure Does Not yet Commit Us to 1.5 °C Warming. *Nat Commun* **2019**, 10 (1), 101. <https://doi.org/10.1038/s41467-018-07999-w>.
- (3) Mohanty, A. K.; Wu, F.; Mincheva, R.; Hakkarainen, M.; Raquez, J.-M.; Mielewski, D. F.; Narayan, R.; Netravali, A. N.; Misra, M. Sustainable Polymers. *Nature Reviews Methods Primers* **2022**, 2 (1), 46. <https://doi.org/10.1038/s43586-022-00124-8>.
- (4) Ramirez Camargo, L.; Castro, G.; Gruber, K.; Jewell, J.; Klingler, M.; Turkovska, O.; Wetterlund, E.; Schmidt, J. Pathway to a Land-Neutral Expansion of Brazilian Renewable Fuel Production. *Nat Commun* **2022**, 13 (1), 3157. <https://doi.org/10.1038/s41467-022-30850-2>.
- (5) 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* **2013**, 21, 411–420. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2012.12.058>.
- (6) Dalvi, V. H.; Panse, S. v; Joshi, J. B. Solar Thermal Technologies as a Bridge from Fossil Fuels to Renewables. *Nat Clim Chang* **2015**, 5 (11), 1007–1013. <https://doi.org/10.1038/nclimate2717>.
- (7) Cherp, A.; Vinichenko, V.; Tosun, J.; Gordon, J. A.; Jewell, J. National Growth Dynamics of Wind and Solar Power Compared to the Growth Required for Global Climate Targets. *Nat Energy* **2021**, 6 (7), 742–754. <https://doi.org/10.1038/s41560-021-00863-0>.
- (8) Szycher, M. *Szycher's Handbook of Polyurethanes, Second Edition*; Taylor & Francis, 2012.
- (9) Fink, J. K. Chapter 2 - Poly(Urethane)s. In *Reactive Polymers Fundamentals and Applications (Second Edition)*; William Andrew Publishing: Oxford, 2013; pp 49–93. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/B978-1-4557-3149-7.00002-4>.
- (10) Thomson, T. *Polyurethanes as Specialty Chemicals: Principles and Applications*. (CRC Press, 2004).

- (11) Sonnenschein, M. F. *Polyurethanes: Science, Technology, Markets, and Trends*. (Wiley, 2014).
- (12) Phung Hai, T. A.; Tessman, M.; Neelakantan, N.; Samoylov, A. A.; Ito, Y.; Rajput, B. S.; Pourahmady, N.; Burkart, M. D. Renewable Polyurethanes from Sustainable Biological Precursors. *Biomacromolecules* **2021**, 22 (5), 1770–1794. <https://doi.org/10.1021/acs.biomac.0c01610>.
- (13) Murmu, S. B. Alternatives Derived from Renewable Natural Fibre to Replace Conventional Polyurethane Rigid Foam Insulation. *Clean Eng Technol* **2022**, 8, 100513. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.clet.2022.100513>.
- (14) Ma, Y.; Xiao, Y.; Zhao, Y.; Bei, Y.; Hu, L.; Zhou, Y.; Jia, P. Biomass Based Polyols and Biomass Based Polyurethane Materials as a Route towards Sustainability. *React Funct Polym* **2022**, 175, 105285. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2022.105285>.
- (15) Mohanty, D.; Kanny, M. K.; Mohanty, S. Highly Transparent Castor Oil-Derived Polyurethane/Silica Nanocomposite Coating Synthesized by in Situ Polymerization. *Polym Adv Technol* **2022**, n/a (n/a). <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/pat.5814>.
- (16) Gellerstedt, G.; Henriksson, G. Chapter 9 - Lignins: Major Sources, Structure and Properties. In *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources*; Belgacem, M. N., Gandini, A., Eds.; Elsevier: Amsterdam, 2008; pp 201–224. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-08-045316-3.00009-0>.
- (17) Cao, Y.; Liu, Z.; Zheng, B.; Ou, R.; Fan, Q.; Li, L.; Guo, C.; Liu, T.; Wang, Q. Synthesis of Lignin-Based Polyols via Thiol-Ene Chemistry for High-Performance Polyurethane Anticorrosive Coating. *Compos B Eng* **2020**, 200, 108295. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2020.108295>.
- (18) Xiang, J.; Yang, S.; Zhang, J.; Wu, J.; Shao, Y.; Wang, Z.; Yang, M. The Preparation of Sorbitol and Its Application in Polyurethane: A Review. *Polymer Bulletin* **2022**, 79 (4), 2667–2684. <https://doi.org/10.1007/s00289-021-03639-4>.
- (19) Furtwengler, P.; Perrin, R.; Redl, A.; Avérous, L. Synthesis and Characterization of Polyurethane Foams Derived of Fully Renewable Polyester Polyols from Sorbitol. *Eur Polym J* **2017**, 97, 319–327. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2017.10.020>.
- (20) Shen, G. X.; Chen, Y. C.; Lin, C. J. Corrosion Protection of 316 L Stainless Steel by a TiO₂ Nanoparticle Coating Prepared by Sol–Gel Method. *Thin Solid Films* **2005**, 489 (1), 130–136. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.tsf.2005.05.016>.
- (21) Quinson, J. F.; Chino, C.; de Becdelievre, A. M.; Guizard, C.; Brunel, M. Deformation Capability and Protective Role of Zirconia Coatings on Stainless

- Steel. *J Mater Sci* **1996**, 31 (19), 5179–5184.
<https://doi.org/10.1007/BF00355922>.
- (22) Wang, D.; Bierwagen, Gordon. P. Sol–Gel Coatings on Metals for Corrosion Protection. *Prog Org Coat* **2009**, 64 (4), 327–338.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2008.08.010>.
 - (23) Mohammadnezhad, G.; Amini, M. M. A Simple Hydrothermal Route for the Low-Temperature Processing of Nanocrystalline TiO₂. *J Solgel Sci Technol* **2016**, 77 (2), 378–385. <https://doi.org/10.1007/s10971-015-3864-4>.
 - (24) Behzadnasab, M.; Mirabedini, S. M.; Kabiri, K.; Jamali, S. Corrosion Performance of Epoxy Coatings Containing Silane Treated ZrO₂ Nanoparticles on Mild Steel in 3.5% NaCl Solution. *Corros Sci* **2011**, 53 (1), 89–98.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.corsci.2010.09.026>.
 - (25) Verma, J.; Gupta, A.; Kumar, D. Steel Protection by SiO₂/TiO₂ Core-Shell Based Hybrid Nanocoating. *Prog Org Coat* **2022**, 163, 106661.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2021.106661>.
 - (26) 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. *Mater Lett* **2012**, 89, 81–85.
<https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2012.08.083>.
 - (27) Maya-Visuet, E.; Gao, T.; Soucek, M.; Castaneda, H. The Effect of TiO₂ as a Pigment in a Polyurethane/Polysiloxane Hybrid Coating/Aluminum Interface Based on Damage Evolution. *Prog Org Coat* **2015**, 83, 36–46.
<https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.porgcoat.2015.02.001>.
 - (28) del Ángel-López, D.; Torres-Huerta, A. M.; Domínguez-Crespo, M. A.; Onofre-Bustamante, E. Effect of ZrO₂:SiO₂ Dispersion on the Thermal Stability, Mechanical Properties and Corrosion Behavior of Hybrid Coatings Deposited on Carbon Steel. *J Alloys Compd* **2014**, 615, S423–S432.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.01.118>.
 - (29) Palácio, G.; Pulcinelli, S. H.; Santilli, C. V. Fingerprint of Semi-Crystalline Structure Memory in the Thermal and Ionic Conduction Properties of Amorphous Ureasil–Polyether Hybrid Solid Electrolytes. *RSC Adv* **2022**, 12 (9), 5225–5235. <https://doi.org/10.1039/D1RA09138G>.
 - (30) dos Santos, F. C.; Pulcinelli, S. H.; Santilli, C. V.; Hammer, P. Protective PMMA–Silica Coatings for Aluminum Alloys: Nanostructural Control of Elevated Thermal Stability and Anticorrosive Performance. *Prog Org Coat* **2021**, 152, 106129. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2020.106129>.
 - (31) Carvalho, H. W. P.; Suzana, A. F.; Santilli, C. V.; Pulcinelli, S. H. Structure and Thermal Behavior of PMMA–Polysilsesquioxane Organic–Inorganic Hybrids. *Polym Degrad Stab* **2014**, 104, 112–119.
<https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2014.03.031>.

- (32) 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* **2009**, *21* (3), 463–467. <https://doi.org/10.1021/cm801899u>.
- (33) 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 Ureasil–Polyether Hybrid Materials. *ACS Appl Mater Interfaces* **2018**, *10* (43), 37364–37373. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b11149>.
- (34) Braz, Á. G.; Pulcinelli, S. H.; Santilli, C. V. Glycerol-Based Polyurethane-Silica Organic-Inorganic Hybrid as an Anticorrosive Coating. *Prog Org Coat* **2022**, *169*, 106939. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2022.106939>.
- (35) Criado, M.; Sobrados, I.; Sanz, J.; Bastidas, J. M. Steel Protection Using Sol-Gel Coatings in Simulated Concrete Pore Solution Contaminated with Chloride. *Surf Coat Technol* **2014**, *258*, 485–494. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.08.051>.
- (36) Figueira, R. B.; Silva, C. J. R.; Pereira, E. v. Hot-Dip Galvanized Steel Dip-Coated with Ureasilicate Hybrid in Simulated Concrete Pore Solution: Assessment of Coating Morphology and Corrosion Protection Efficiency. *Prog Org Coat* **2015**, *88*, 245–255. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2015.07.008>.
- (37) Figueira, R. B.; Silva, C. J. R.; Pereira, E. v. Hot-Dip Galvanized Steel Dip-Coated with Ureasilicate Hybrid in Simulated Concrete Pore Solution: Assessment of Coating Morphology and Corrosion Protection Efficiency. *Prog Org Coat* **2015**, *88*, 245–255. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2015.07.008>.
- (38) Figueira, R. B.; Silva, C. J. R.; Pereira, E. v.; Manuela Salta, M. Ureasilicate Hybrid Coatings for Corrosion Protection of Galvanized Steel in Cementitious Media. *J Electrochem Soc* **2013**, *160* (10), C467–C479. <https://doi.org/10.1149/2.033310jes>.
- (39) Chattopadhyay, D. K.; Webster, D. C. Thermal Stability and Flame Retardancy of Polyurethanes. *Prog Polym Sci* **2009**, *34* (10), 1068–1133. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2009.06.002>.
- (40) Gaikwad, M. S.; Gite, V. v; Mahulikar, P. P.; Hundiwale, D. G.; Yemul, O. S. Eco-Friendly Polyurethane Coatings from Cottonseed and Karanja Oil. *Prog Org Coat* **2015**, *86*, 164–172. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.porgcoat.2015.05.014>.
- (41) Panda, S. S.; Panda, B. P.; Nayak, S. K.; Mohanty, S. A Review on Waterborne Thermosetting Polyurethane Coatings Based on Castor Oil: Synthesis, Characterization, and Application. *Polym Plast Technol Eng* **2018**, *57* (6), 500–522. <https://doi.org/10.1080/03602559.2016.1275681>.

- (42) Fu, C.; Yang, Z.; Zheng, Z.; Shen, L. Properties of Alkoxysilane Castor Oil Synthesized via Thiol-Ene and Its Polyurethane/Siloxane Hybrid Coating Films. *Prog Org Coat* **2014**, *77* (8), 1241–1248.
<https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.porgcoat.2014.03.020>.
- (43) Braz, Á. G.; Pochapski, D. J.; Pulcinelli, S. H.; Santilli, C. V. Effects of Curing Temperature and Silica Content on the Structure and Properties of a Sol–Gel PU-Silica Hybrid Coating for Corrosion Protection. *ACS Applied Engineering Materials* **2023**, *1* (7), 1739–1751.
<https://doi.org/10.1021/acsaenm.3c00148>.
- (44) Seeni Meera, K. M.; Murali Sankar, R.; Jaisankar, S. N.; Mandal, A. B. Physicochemical Studies on Polyurethane/Siloxane Cross-Linked Films for Hydrophobic Surfaces by the Sol–Gel Process. *J Phys Chem B* **2013**, *117* (9), 2682–2694. <https://doi.org/10.1021/jp3097346>.
- (45) Braz, Á. G.; Pinto, J. V.; Pulcinelli, S. H.; Santilli, C. V. The Role of PEG/Glycerol Ratio on the Structure and Corrosion Protection Properties of PU-Silica Coating. *Surf Coat Technol* **2024**, *485*, 130884.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2024.130884>.
- (46) Landau, L.; Levich, B. Dragging of a Liquid by a Moving Plate. In *Dynamics of Curved Fronts*; Pelcé, P., Ed.; Academic Press: San Diego, 1988; pp 141–153.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-08-092523-3.50016-2>.
- (47) Brinker, C. J.; Hurd, A. J.; Schunk, P. R.; Frye, G. C.; Ashley, C. S. Review of Sol-Gel Thin Film Formation. *J Non Cryst Solids* **1992**, *147–148*, 424–436.
[https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(05\)80653-2](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0022-3093(05)80653-2).
- (48) Brinker, C. J.; Frye, G. C.; Hurd, A. J.; Ashley, C. S. Fundamentals of Sol-Gel Dip Coating. *Thin Solid Films* **1991**, *201* (1), 97–108.
[https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0040-6090\(91\)90158-T](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0040-6090(91)90158-T).
- (49) Materials, A. S. for T. and. ASTM D3363-20: Standard Test Method for Film Hardness by Pencil Test; ASTM West Conshohocken, 2020.
- (50) Harb, S. V.; Cerrutti, B. M.; Pulcinelli, S. H.; Santilli, C. V.; Hammer, P. Siloxane–PMMA Hybrid Anti-Corrosion Coatings Reinforced by Lignin. *Surf Coat Technol* **2015**, *275*, 9–16.
<https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.05.002>.
- (51) Tsai, P.-Y.; Chen, T.-E.; Lee, Y.-L. Development and Characterization of Anticorrosion and Antifriction Properties for High Performance Polyurethane/Graphene Composite Coatings. *Coatings* **2018**, *8* (7).
<https://doi.org/10.3390/coatings8070250>.
- (52) Afewerki, S.; Bassous, N.; Harb, S.; Palo-Nieto, C.; Ruiz-Esparza, G. U.; Marciano, F. R.; Webster, T.; Lobo, A. O. Advances in Antimicrobial and Osteoinductive Biomaterials. In *Racing for the Surface: Antimicrobial and Interface Tissue Engineering*; Li, B., Moriarty, T. F., Webster, T., Xing, M., Eds.;

- Springer International Publishing: Cham, 2020; pp 3–34.
https://doi.org/10.1007/978-3-030-34471-9_1.
- (53) Braz, Á. G.; Harb, S. V; Trentin, A.; Kolanthai, E.; Nurmela, A.; Pulcinelli, S. H.; Pakarinen, J.; Seal, S.; Santilli, C. V. Exploring Lignin Potential on Polyurethane-Silica Hybrid Coatings Tribological, Anticorrosive and Bactericidal Properties. *Prog Org Coat* **2025**, *198*, 108882.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2024.108882>.
 - (54) 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* **2007**, *40* (5), 1546–1554.
<https://doi.org/10.1021/ma0626362>.
 - (55) Musyarofah; Soontaranon, S.; Limphirat, W.; Triwikantoro; Pratapa, S. XRD, WAXS, FTIR, and XANES Studies of Silica-Zirconia Systems. *Ceram Int* **2019**, *45* (12), 15660–15670.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.05.078>.
 - (56) Seco, A. M.; Gonçalves, M. C.; Almeida, R. M. Densification of Hybrid Silica–Titania Sol–Gel Films Studied by Ellipsometry and FTIR. *Materials Science and Engineering: B* **2000**, *76* (3), 193–199.
[https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0921-5107\(00\)00442-6](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0921-5107(00)00442-6).
 - (57) Beaucage, G. Approximations Leading to a Unified Exponential/Power-Law Approach to Small-Angle Scattering. *J Appl Crystallogr* **1995**, *28* (6), 717–728.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1107/S0021889895005292>.
 - (58) Beaucage, G.; Schaefer, D. W. Structural Studies of Complex Systems Using Small-Angle Scattering: A Unified Guinier/Power-Law Approach. *J Non Cryst Solids* **1994**, *172–174*, 797–805.
[https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0022-3093\(94\)90581-9](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0022-3093(94)90581-9).
 - (59) GUINIER, A.; FOURNET, J. Small-angle scattering of X-rays. New York: Wiley, 1955. 268 p.
 - (60) Harb, S. V; Bassous, N. J.; de Souza, T. A. C.; Trentin, A.; Pulcinelli, S. H.; Santilli, C. V; Webster, T. J.; Lobo, A. O.; Hammer, P. Hydroxyapatite and β -TCP Modified PMMA-TiO₂ and PMMA-ZrO₂ Coatings for Bioactive Corrosion Protection of Ti6Al4V Implants. *Materials Science and Engineering: C* **2020**, *116*, 111149. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.msec.2020.111149>.

8. ORIENTAÇÕES

Além das atividades experimentais e de publicação, o bolsista atuou como coorientador de dois estudantes de iniciação científica com bolsa FAPESP (#2023/05029-9 e #2024/15192-7), colaborou na elaboração de dois projetos PIBIC para o ciclo 2025-2026.

9. DISCIPLINAS MINISTRADA COM A RESPECTVA CARGA HORÁRIA

- Termodinâmica Química / C.H.: 90 / FQ31249T1

10.COMENTÁRIOS DO SUPERVISOR

O relatório apresentou um sumário dos principais resultados obtidos com o desenvolvimento de três famílias de poliuretanos (PU), sintetizadas a partir de polióis de fontes naturais renováveis — lignina, óleo de rícino e sorbitol — e aplicadas na formulação de materiais híbridos PU-sílica, testados como revestimentos para proteção contra a corrosão de ligas metálicas. O bolsista obteve êxito no controle das propriedades estruturais, térmicas, mecânicas e de barreira desses materiais híbridos, por meio da variação das formulações.

Adicionalmente, foram estudadas modificações na parte inorgânica dos híbridos, com a introdução de elementos como titânio e zircônio, utilizando a metodologia sol-gel. O bolsista obteve sucesso na preparação das redes inorgânicas modificadas, avaliando o efeito da concentração e da identidade desses elementos (Ti e Zr) sobre propriedades estruturais e funcionais dos materiais obtidos.

Durante o período abrangido pelo relatório, o bolsista de pós-doutorado publicou dois artigos em periódicos indexados e está elaborando outros dois manuscritos — um como autor principal e outro como coautor. Também apresentou seus resultados em cinco congressos nacionais e dois internacionais, além de ter trabalhos de sua autoria divulgados em dois eventos nacionais e um internacional. No âmbito da formação de recursos humanos, coorientou dois alunos de iniciação científica (bolsistas FAPESP), cujos trabalhos foram apresentados em congressos nacionais, estaduais e feiras científicas.