

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL – UFRGS
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÂNICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**FILMES HÍBRIDOS ORGÂNICO-INORGÂNICOS BASEADOS EM ÓLEO DE
MAMONA FUNCIONALIZADO**

DENIZE MARIA BECHI (PG)

ORIENTADORA: MÁRCIA MARTINELLI
CO-ORIENTADORA: MARIA AUGUSTA DE LUCA

PORTO ALEGRE, MARÇO DE 2009.

AGRADECIMENTOS

À Professora Márcia Martinelli, por ter me dado a oportunidade de fazer parte de seu grupo de pesquisa, pela confiança, apoio e pela orientação.

À Professora Maria Augusta de Luca, pela paciência, apoio, confiança e orientação.

Aos bolsistas de iniciação científica Nelson Beuter Jr., Claudia Caroline Teixeira Barbieri e Laíse Costa Borba, agradeço toda atenção e auxílio no trabalho experimental realizado.

Aos colegas de laboratório, pelo apoio e amizade nas horas difíceis, pelas sugestões e discussões que contribuíram para os resultados adquiridos.

À empresa BioPlus Desenvolvimento Biotecnológico Ltda e ao CNPq, pela bolsa-auxílio e pelo fomento desta pesquisa.

Ao LACOR, Laboratório de corrosão, proteção e reciclagem de materiais, à Prof^a. Dra. Jane Zoppas Ferreira e a técnica Elis Regina Beltrame, pelos ensaios de proteção a corrosão em câmara salina.

Agradeço principalmente ao meu marido Paulo e aos meus filhos Jhonatan e Diego pela compreensão, paciência e apoio durante este tempo de pesquisa.

Enfim, a todos que de uma forma ou de outra colaboraram para a realização deste projeto de vida.

Trabalhos Gerados a partir dos resultados descritos na dissertação

RESUMOS:

1. Bechi, D.M.; Martinelli, M.; Luca, M. A. de; Beuter, N. Jr.; Síntese de Filmes Híbridos Baseados em Óleo de Mamona Hidroxilado e TIP. XV Encontro de Química da região Sul (SBQ-Sul)- Ponta Grossa- Pr- nov- 2007.
2. Bechi, D.M.; Martinelli, M.; Luca, M. A. de; Barbieri, C.C.T.; Novos Materiais para Recobrimento: Híbridos Orgânicos- inorgânicos Baseados em óleo de Mamona Epoxidado. XIX Salão de Iniciação Científica, II Salão UFRGS Jovem, Porto Alegre, RS- nov-2007.
3. Bechi, D.M.; Martinelli, M.; Luca, M. A. de; Beuter, N. Jr.; Filmes Híbridos Baseados em Óleo de Mamona Hidroxilado e TIP. XIX Salão de Iniciação Científica, II Salão UFRGS Jovem, Porto Alegre, RS- nov-2007.
4. Bechi, D.M.; Martinelli, M.; Luca, M. A. de; Barbieri, C.C.T. Beuter, N. Jr.; Borba, L.C.; Síntese de filmes híbridos baseados em óleo de mamona epoxidado/APTES/TIP. Congresso Latino-Americano de polimeros (SLAP)- Lima- Peru- jul- 2008

TRABALHOS COMPLETOS:

1. Bechi, D.M.; Martinelli, M.; Luca, M. A. de; Barbieri, C.C.T.; Recobrimento Híbridos Óleo de Mamona Epoxidada/GPTMS/TEOS: Efeito do precursor inorgânico. XII Congresso Latino-Americano de Óleos e Gorduras (SBOG)-Florianópolis,SC-2007.
2. Bechi, D.M.; Martinelli, M.; Luca, M. A. de; Nörr, D.C.; Barbieri, C.C.T.; Filmes Híbridos Baseados em Óleo de Mamona Hidroxilado e TIP. XII Congresso Latino-Americano de Óleos e Gorduras (SBOG)-Florianópolis, SC- nov- 2007.

Artigo Submetido: Ao Journal Sol-gel Technology : Márcia Martinelli, Maria A. de Luca, Denize M. Bechi, Sydnei Mitidieri; Hybrid Films Based on Hidroxilated Castor OIL/TIP, Jan 2009.

SUMÁRIO

EVENTOS CIENTÍFICOS.....	III
LISTA DE TABELAS.....	VI
LISTA DE ANEXOS.....	VII
LISTA DE FIGURAS.....	VIII
LISTA DE ABREVIATURAS.....	XII
RESUMO.....	XIII
ABSTRACT.....	XIV
1.INTRODUÇÃO.....	1
2.REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	2
2.1. MATERIAIS HÍBRIDOS ORGÂNICO-INORGÂNICOS.....	2
2.2. PROCESSO SOL-GEL.....	4
2.3. PRECURSORES INORGÂNICOS.....	8
2.4. PRECURSORES ORGÂNICOS.....	12
2.4.1.ÓLEOS VEGETAIS.....	16
2.4.2. ÓLEO DE MAMONA.....	21
2.4.3. EPOXIDAÇÃO.....	22
2.5. APLICAÇÕES DE MATERIAIS HÍBRIDOS.....	23
2.5.1. REVESTIMENTOS CONTRA A CORROSÃO.....	23
3. PARTE EXPERIMENTAL.....	28
3.1 REAGENTES UTILIZADOS.....	28
3.2. METODOLOGIA.....	29
3.2.1. OBTENÇÃO DOS ÓLEOS FUNCIONALIZADOS.....	29
3.2.1.1 SÍNTESE DO ÓLEO DE MAMONA HIDROXILADO (OMH)....	29
3.2.1.2 SÍNTESE DO ÓLEO DE MAMONA EPOXIDADO (OE).....	30
3.2.1.3 CARACTERIZAÇÃO DOS ÓLEOS FUNCIONALIZADOS.....	31
3.2.2 SÍNTESE DOS FILMES HÍBRIDOS.....	31

3.2.2.1 SÍNTESE DOS FILMES CONTENDO ÓLEO DE MAMONA HIDROXILADO E ISOPROPÓXIDO DE TITÂNIO (OMH/TIP).....	32
3.2.2.2 SÍNTESE DOS FILMES CONTENDO ÓLEO DE MAMONA EPOXIDADO E 3-AMINOPROPILTRIEOXISSILANO (OE/APTES).....	32
3.2.2.3 SÍNTESE DOS FILMES CONTENDO ÓLEO DE MAMONA EPOXIDADO, 3-AMINOPROPILTRIEOXISSILANO E ISOPROPÓXIDO DE TITÂNIO (OE/APTES/TIP).....	33
3.2.2.4 SÍNTESE DOS FILMES CONTENDO ÓLEO DE MAMONA EPOXIDADO, 3-AMINOPROPILTRIEOXISSILANO E TETRAETOXISSILANO (OE/APTES/TEOS).....	34
3.2.2.5 SÍNTESE DOS FILMES CONTENDO OE/TIP/TEOS.....	35
3.2.2.6 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES HÍBRIDOS.....	36
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	40
4.1 CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO DE MAMONA (OM) E DOS ÓLEOS DE MAMONA FUNCIONALIZADO ATRAVÉS DE RMN DE ¹ H.....	40
4.2. FILMES HÍBRIDOS DA SÉRIE OMH/TIP.....	44
4.3. FILMES HÍBRIDOS DA SÉRIE OE/APTES.....	57
4.4. FILMES HÍBRIDOS DA SÉRIE OE/APTES/TIP.....	69
4.5. FILMES HÍBRIDOS DA SÉRIE OE/APTES/TEOS.....	81
4.6. FILMES HÍBRIDOS DA SÉRIE OE/TIP/TEOS.....	93
5. CONCLUSÕES.....	104
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	105
7. SUGESTÕES PARA CONTINUIDADE DO TRABALHO.....	111

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Percentual médio de ácidos graxos presentes nos óleos vegetais.....	17
Tabela 2: Relação dos reagentes utilizados.....	28
Tabela 3: Classificação da adesão em função da percentagem da área removida....	38
Tabela 4: Resultados obtidos através dos espectros de RMN ¹ H.....	43
Tabela 5: Atribuições das bandas do espectro de IV do filme de OMH e do filme híbrido OMH90/TIP10.....	51
Tabela 6: Resíduos de TGA e valores de Tg dos filmes da série OMH/TIP e TiO ₂	54
Tabela 7: Resultados dos ensaios de adesão e dureza dos filmes da série OMH/TIP.....	56
Tabela 8: Resíduos de TGA e valores de Tg dos filmes da série OE/APTES.....	65
Tabela 9: Resultados dos ensaios de inchamento dos filmes da série OE/APTES...	65
Tabela 10: Resultados dos ensaios de adesão e dureza para os filmes da série OE/APTES.....	68
Tabela 11: Resíduos de TGA e valores de Tg para os filmes híbridos da série OE/APTES/TIP.....	78
Tabela 12: Resultados dos ensaios de inchamento dos filmes da série OE/APTES/TIP.....	78
Tabela 13. Resultados dos ensaios de adesão e dureza dos filmes da série OE/APTES/TIP.....	80
Tabela 14: Resíduos de TGA e valores Tg para os filmes da série OE/APTES/TEOS.....	88
Tabela 15: Resultados dos ensaios de inchamento para os filmes da série	

OE/APTES/TEOS.....	89
Tabela 16: Resultados dos ensaios de adesão e dureza para os filmes da série OE/APTES/TEOS.....	91
Tabela 17: Resíduos de TGA e valores da Tg para os filmes híbridos da série OE/TIP/TEOS.....	100
Tabela 18. Resultados dos ensaios de inchamento para os filmes híbridos da série OE/TIP/TEOS.....	100
Tabela 19: Resultados dos ensaios de adesão e dureza para os filmes da série OE/TIP/TEOS.....	103

LISTA DE ANEXOS

ANEXO 1: CÁLCULOS RELATIVOS AO ÓLEO DE MAMONA.....	112
ANEXO II: RESULTADOS DOS FILMES DAS SÉRIES CONTENDO OE.....	113

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Híbridos da classe I e da classe II	3
Figura 2: Esquema de uma rede de polisesquioxano.....	4
Figura 3: Reações de hidrólise e condensação.....	5
Figura 4: (a) Mecanismo de catálise ácida e, (b) Mecanismo de catálise básica.....	6
Figura 5: Reação de hidrólise de um alcóxido.....	8
Figura 6: Estruturas dos silanos TEOS e TMOS.....	9
Figura 7: Algumas estruturas de silanos modificados.....	9
Figura 8: Ordem de reatividades dos alcóxidos.....	10
Figura 9: Reação de abertura do anel epóxido.....	11
Figura 10: Estrutura de um híbrido mostrando o titânio ligado ao polímero.....	13
Figura 11: Polissiloxanos funcionalizados.....	15
Figura 12: Representação esquemática dos óleos vegetais.....	17
Figura 13: Reação de oxopolimerização.....	18
Figura 14: Diagrama esquemático de um material híbrido.....	20
Figura 15: Representação esquemática do óleo de mamona.....	21
Figura 16: Reação de epoxidação através do ácido peracético e abertura do anel oxirânico.....	22
Figura 17: Espectro de RMN ¹ H do óleo de mamona.....	41
Figura 18: Reação de epoxidação parcial do óleo de mamona e abertura dos anéis.....	41
Figura 19: Espectro de RMN ¹ H do óleo de mamona parcialmente epoxidado.....	42
Figura 20: Espectro de RMN ¹ H do óleo de mamona hidroxilado.....	43
Figura 21. Monitoramento da reação OMH/TIP através espectros de RMN de ¹ H.....	45
Figura 22: Espectros de RMN de ¹ H do isopropanol (a) e do TIP (b).....	45
Figura 23: Reação de hidrólise e condensação do TIP.....	46
Figura 24: Reação entre o precursor orgânico e o inorgânico.....	46
Figura 25: Filmes (a) OMH, (b)OMH95/TIP5, (c) OMH90/TIP10 e (d) OMH85/TIP15.....	47
Figura 26: Filme OMH95/TIP05.....	47
Figura 27: Imagem de MEV dos filmes: (a) OMH, (b)OMH95/TIP5, (c)	

OMH90/TIP10 e (d) OMH85/TIP15.....	48
Figura 28: Espectro de EDS correspondente às áreas selecionadas para (a) OMH e (b) OMH90/TIP10.....	49
Figura 29. Espectros de IV-ATR do filme de OMH e do filme híbrido OMH90/TIP10.....	50
Figura 30: Curvas de TGA para os filmes contendo OMH e TIP.....	53
Figura 31: Curvas de DSC para os filmes da série contendo OMH e TIP.....	54
Figura 32: Teste de tensão \times deformação para os filmes da série OMH/TIP.....	55
Figura 33: (a) deformação máxima \times proporção de precursor e (b) tensão máxima \times proporção de precursor.....	55
Figura 34. Materiais submetidos à câmara: (a) placa de alumínio não recoberta antes da exposição; (b) placa não recoberta após 192 h de exposição; (c) placas recobertas com filmes da série OMH/TIP antes da exposição; (d) após 312h de exposição; (e) placas com filmes riscados com lâmina; (f) observados após um total de 720.....	57
Figura 35: Monitoramento OE/APTES através Espectros de RMN de ^1H	58
Figura 36: Espectro de RMN de ^1H do APTES.....	59
Figura 37: Reação de abertura do anel epóxido pelo grupo NH_2	59
Figura 38: Imagem dos filmes da série OE/APTES.....	60
Figura 39: Imagens de MEV dos filmes OE/APTES.....	61
Figura 40. (a) Imagem de MEV do filme OE/APTES (50%), (b) quantificação dos pontos selecionados e (c) mapeamento do filme	62
Figura 41: Curva de TGA para os filmes da série OE/APTES.....	63
Figura 42: Curvas de DSC para os filmes da série OE/APTES.....	64
Figura 43: Grau de inchamento \times proporção de precursor inorgânico para os filmes da série OE/APTES.....	66
Figura 44: Curvas de tensão \times deformação para os filmes da série OE/APTES.....	67
Figura 45: Deformação máxima e tensão máxima em função da percentagem de precursor inorgânico para os filmes da série OE/APTES.....	67
Figura 46: Imagens dos filmes da série OE/APTES submetidos ao ensaio de câmara..	69
Figura 47: Monitoramento da reação OE/APTES/TIP através de RMN de ^1H	71

Figura 48: Proposta para a síntese OE/APTES/TIP.....	72
Figura 49: Fotos do filmes curados em placas de teflon e exemplificação da transparência.....	73
Figura 50: Imagens de MEV dos filmes da série OE/APTES/TIP.....	74
Figura 51: Espectro de EDS para áreas selecionadas e mapeamento para o filme OE80/APTES (20%)/TIP20.....	75
Figura 52: Curvas de TGA para os filmes da série OE/APTES/TIP.....	76
Figura 53: Curvas de DSC para os filmes híbridos da série OE/APTES/TIP.....	77
Figura 54: Grau de inchamento x proporção de precursor inorgânico para a série OE/APTES;/TIP.....	79
Figura 55: Tensão x deformação para os filmes da série OE/APTES/TIP.....	79
Figura 56: Gráfico de deformação máxima e o de tensão máxima relativamente à proporção de precursor TIP.....	80
Figura 57: Imagem dos filmes após 740 h de exposição em câmara salina.....	81
Figura 58: Monitoramento da reação OE/APTES/TEOS através do RMN de ^1H	82
Figura 59: Espectro de RMN de ^1H do TEOS.....	83
Figura 60: Proposta de reação OE/APTES/TEOS.....	83
Figura 61: Filmes da série OE/APTES/TEOS, e exemplificação da transparência.....	84
Figura 62: Imagens de MEV dos filmes da série OE/APTES/TEOS.....	85
Figura 63: Espectro de EDS para áreas selecionadas (a) e mapeamento do filme híbrido OE95/APTES (50%)/TEOS05 (b).....	86
Figura 64: Curvas de TGA para os filmes da série OE/APTES (50%)/TEOS.....	87
Figura 65: Curvas de DSC para a série OE/APTES/TEOS.....	88
Figura 66: Grau de inchamento x proporção de precursor inorgânico para os filmes da série OE/APTES/TEOS.....	90
Figura 67: Tensão x deformação para os filmes da série OE/APTES/TEOS.....	91
Figura 68: Tensão máxima e deformação máxima com relação à proporção do precursor TEOS.....	91
Figura 69: Imagens dos filmes OE/APTES/TEOS expostos à câmara salina	93
Figura 70: Monitoramento de reação OE/TIP/TEOS através do espectro de RMN de	

¹ H.....	94
Figura 71: Proposta para reação entre OE+TIP (a) e OE+TIP+TEOS (b).....	95
Figura 72: Imagem dos filmes da série OE/TIP/TEOS.....	95
Figura 73: Imagens de MEV dos filmes da série OE/TIP/TEOS.....	96
Figura 74: Espectro de EDS para áreas selecionadas (a) e mapeamento do filme OE70/TIP10/TEOS20 (b).....	97
Figura 75. Curvas de TGA para os filmes da série OE/TIP/TEOS.....	98
Figura 76: Curvas de DSC para os filmes híbridos da série OE/TIP/TEOS.....	99
Figura 77: Grau de inchamento α proporção de precursor inorgânico para os filmes da série OE/TIP/TEOS.....	101
Figura 78: Tensão versus deformação para os filmes da série OE/TIP/TEOS.....	102
Figura 79: Tensão/deformação versus proporção de precursor para os filmes da série OE/TIP/TEOS.....	102
Figura 80: Imagens dos filmes da série OE/TIP/TEOS expostos à câmara salina.....	103

LISTA DE ABREVIATURAS

ASTM - American Society of Test Materials

CERAMERS- Cerâmica organicamente modificada

DSC - Differential Scanning Calorimetric

GPTMS- 3-Glicidoxipropiltrimetoxissilano

IV-IR Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier,

ATR- Acessório de refletância total atenuada

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

MTMS - Metiltrimetoxissilano

OMH - Óleo de Mamona Hidroxilado

PAMS- Fenilaminometil trietoxissilano

RMN de ^1H - Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio

ORMOCERS- Cerâmica organicamente modificada

ORMOSILS- Sílica organicamente modificada

PAMS - fenilaminometiltriethoxissilano

Tg - Temperatura de Transição Vítrea

TGA - Análise termogravimétrica

TIP - Tetraisopropóxido de Titânio

TEOS- Tetraetoxissilano

TIA- Di-isopropóxido-bis-acetonato de titânio

TMS – Tetrametilsilano

TMOS- Tetrametoxissilano

VMS- 3-(metacriloxi)propiltrimetoxissilano

ZRP- Isopropóxido de zircônio

RESUMO:

O desenvolvimento de novos materiais para recobrimento de metais ambientalmente favoráveis, é um tema de pesquisa que tem apresentado grandes avanços.

Materiais híbridos orgânico-inorgânicos, preparados através do processo sol-gel, possuem propriedades intermediárias aos materiais orgânicos e inorgânicos por isso têm sido bastante estudados nos últimos anos. Nos trabalhos baseados em óleos vegetais como precursores orgânicos, a adição de compostos inorgânicos aumenta a dureza do material oferecendo boa resistência ao risco.

Objetivo deste trabalho foi obter filmes híbridos orgânico-inorgânicos baseados em óleo de mamona funcionalizado, para aplicação em revestimentos de proteção à corrosão, em substituição aqueles aos tradicionais, como por exemplo aqueles a base de cromo. Os precursores orgânicos utilizados foram o óleo de mamona hidroxilado (OMH) e epoxidado (OE). Esses precursores orgânicos foram combinados com isopropóxido de titânio (TIP), tetraetoxissilano (TEOS) e 3-aminopropiltrietoxissilano (APTES) e com as misturas APTES/TIP, (APTES)/TEOS e TIP/TEOS por hidrólise *in situ* do precursor inorgânico.

Neste trabalho aperfeiçoaram-se as condições reacionais para a obtenção dos filmes híbridos. Os filmes macroscopicamente homogêneos foram caracterizados por análises térmicas (DSC e TGA), ensaios de tensão-deformação, espectroscopia de infravermelho utilizando reflexão total atenuada (ATR-FTIR), termogravimetria (TGA), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia por dispersão de energia (EDS), inchamento em tolueno, adesão, dureza e teste de resistência à corrosão em câmara salina.

Os filmes híbridos apresentaram excelente adesão à superfície metálica e proteção contra a corrosão, além de melhorias nas propriedades mecânicas e dureza, sendo que todas as séries apresentaram ótimos resultados. Observou-se também o limite de incorporação de precursor inorgânico que varia de acordo com a combinação.

ABSTRACT:

The development of new materials for ambiently favorable metal covering is a research subject that has presented great advances.

Hybrid materials inorganic-organic, chemical preparations through the process sol-gel, possess intermediate properties to the organic materials and inorganics therefore they have been sufficiently studied in recent years. In the works based on organic vegetal oils as precursory, the inorganics composite addition increases the hardness of the material offering good resistance to the risk.

The objective of this work was to get established hybrid films inorganic-organic in castor oil funcionalized, for application in coverings of protection to the corrosion, in substitution those to the chromium base. The used organic precursors had been the castor oil hidroxilated (OMH) and epoxided (OE). These organic precursors had been combined with isopropóxido of titanium (TIP), tetraetoxissilano (TEOS) and 3-aminopropiltriethoxissilano (APTES) and with the mixtures APTES/TIP, (APTES) /TEOS and TIP/TEOS for hydrolysis in situ of the inorgânico precursor.

In this work the reacionais conditions for the attainment of the hybrid films had been optimized. The macroscopically homogeneous films had been characterized by thermal analyses (DSC and TGA), assays of tension-deformation, infra-red ray spectroscopy using attenuated total reflection (ATR-FTIR), thermogravimetric analysis (TGA), electronic microscopy of sweepings (MEV), spectroscopy for energy dispersion (EDS), swell in tolueno, adhesion, hardness and test of resistance to the corrosion in saline chamber.

The hybrid films had presented excellent adhesion to the metallic surface and protection against the corrosion, beyond improvements in the mechanical properties and hardness, having been that all the series had presented excellent results. The limit of incorporation of inorgânico precursor is also observed that varies the combination in accordance with.

1.INTRODUÇÃO:

A busca de novos materiais faz parte do progresso tecnológico, uma vez que poucos materiais apresentam todas as propriedades desejadas para determinada aplicação. A possibilidade de combinar as propriedades de compostos orgânicos e inorgânicos em um único material é um velho desafio que teve início com o começo da era industrial.

Muitas tentativas têm sido feitas para desenvolver materiais híbridos orgânico-inorgânicos. Estes materiais são constituídos pela combinação dos componentes orgânicos e inorgânicos, onde pelo menos uma das fases possui dimensão em escala nanométrica, dando origem a materiais com propriedades únicas dependentes do sinergismo entre os componentes.

O processo sol-gel inicialmente voltado aos produtos inorgânicos vem sendo empregado na síntese dos híbridos orgânico-inorgânicos, pois contrastando com os métodos clássicos produz materiais homogêneos, de alta pureza, em condições brandas de reação,^(1,2) sendo adequado para a introdução de componentes orgânicos em matrizes inorgânicas. Outra vantagem do processo sol-gel inclui a possibilidade do controle estrutural do material em nível nanométrico com a produção desses em diversas formas físicas como matrizes porosas, fibras, filmes e monólitos.⁽³⁾

Essa versatilidade proporciona ampla potencialidade para diferentes aplicações, dentre elas destacamos o processo de preparação de materiais para revestimento contra a corrosão, em substituição ao método tradicional que utiliza o Cr(IV), sabidamente nocivo ao meio ambiente e ao homem.

A utilização de filmes híbridos orgânico-inorgânicos à base de óleos vegetais, sobre superfícies metálicas, proporciona uma barreira entre o substrato e o ambiente corrosivo e contribui para minimizar os efeitos nocivos da geração do íon cromato no processo de cromatização.

Os óleos vegetais, por serem recursos naturais e renováveis, se mostram uma alternativa interessante como base orgânica para a formulação de materiais híbridos, como é possível observar pela quantidade de trabalhos envolvendo esse precursor orgânico. Neste trabalho enfoca-se o uso do óleo de mamona, devido ao fato de ser um óleo pouco estudado

tendo apenas estudos por este mesmo grupo de pesquisa. O interesse neste óleo se deve ao fato dele conter 90% de ácido graxo ricinoleico, o qual confere ao óleo reatividade singular na síntese de filmes híbridos orgânico-inorgânicos para a proteção de superfícies metálicas.

O objetivo deste trabalho foi preparar filmes híbridos orgânico-inorgânicos baseados no óleo de mamona e derivados como precursor orgânico e de precursores inorgânicos como o isopropóxido de titânio (TIP), o tetraetoxissilano (TEOS) e o aminopropiltrimetoxissilano (APTES).

Usar o processo sol-gel como metodologia de preparação dos filmes híbridos e investigar diferentes composições dos filmes através da variação das concentrações dos precursores orgânicos e inorgânicos.

Caracterizar os filmes através dos testes de dureza, adesão ao alumínio, inchamento, análises térmicas (TGA e DSC), microscopia eletrônica de varredura (MEV), microanálise por dispersão de energia (EDS), ensaios mecânicos, espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (IV), com a utilização do acessório de reflectância total atenuada (ATR).

Aplicar os filmes em placas de alumínio e investigar seu potencial como revestimento de proteção contra a corrosão através de ensaios em câmara salina.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA:

2.1. MATERIAIS HÍBRIDOS ORGÂNICO-INORGÂNICOS:

Materiais híbridos são preparados pela combinação de precursores orgânicos e inorgânicos dando origem a materiais com propriedades diferenciadas daqueles que os deram origem e que possuem larga faixa de aplicação.

Nanocompósitos constituem uma área nova e única na ciência dos materiais. Os termos “*ormocers*”, “*ormosils*” e “*ceramers*” são muitas vezes utilizados para descrever essa classe de materiais, e significam cerâmica organicamente modificada ou sílica organicamente modificada.^(4,5) Os compósitos e híbridos diferem entre si nas dimensões e dispersão de seus componentes. Os materiais híbridos contêm mais de uma fase sólida em que a fase dispersa apresenta, pelo menos, uma das dimensões em escala nanométrica.

Além disso, um compósito não é necessariamente constituído de componentes orgânicos e inorgânicos.⁽⁶⁾

As propriedades de um material híbrido são únicas, não sendo apenas a soma das contribuições individuais dos componentes. Isto ocorre porque existe um sinergismo que depende da natureza química dos componentes orgânico e inorgânico, do tamanho e morfologia de seus domínios.⁽⁷⁾

A natureza da interface entre os componentes é de fundamental importância nas propriedades do material híbrido, podendo ser classificado em duas classes distintas, a classe I e a classe II.

A classe I corresponde aos sistemas onde os compostos estão unidos apenas fisicamente, apresentando interações fracas entre os componentes. Nos híbridos da classe II os componentes estão unidos por ligações fortes como iônicas ou covalentes. Na Figura 1 estão representadas ambas as classes.^(7,8)

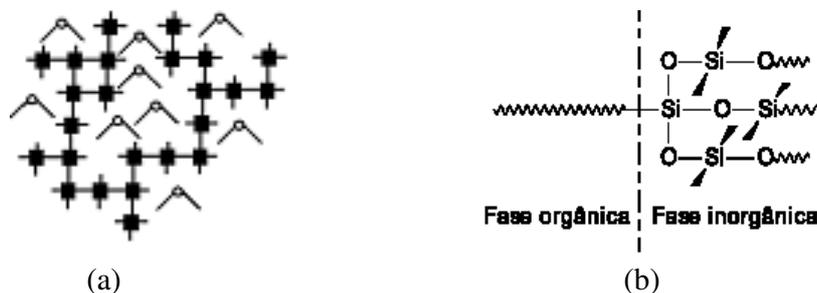


Figura 1: Híbridos da classe I (a) e da classe II (b).

Híbridos orgânico-inorgânicos podem ser obtidos diretamente a partir de trialcoxissilanos organicamente modificados. Estas moléculas geram uma rede de silsesquioxanos a partir da hidrólise e condensação dos grupos alcóxidos, ao mesmo tempo em que as funções orgânicas podem reagir entre si, conforme representado na Figura 2.⁽⁹⁾

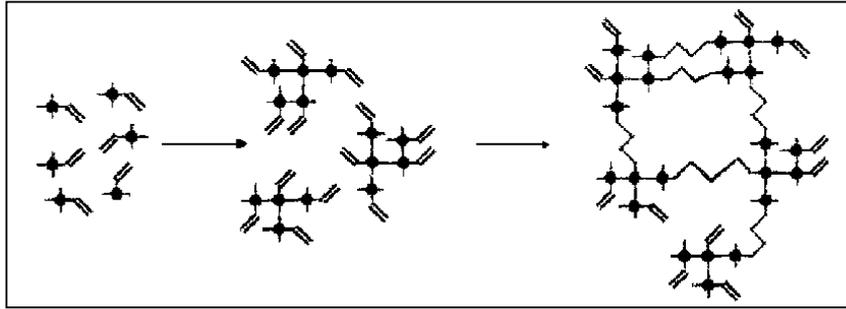


Figura 2: Esquema de uma rede de silsesquioxano.

Uma das principais rotas de obtenção dos materiais híbridos é o processo sol-gel devido às características deste processo que produz materiais homogêneos em condições brandas de reação.^(1, 2) Outras vantagens do processo sol-gel incluem a possibilidade de controle da estrutura do material em nível nanométrico e a produção desses em diversas formas físicas como matrizes porosas, fibras, filmes e monólitos.⁽³⁾

Vários estudos sobre filmes já foram realizados utilizando diferentes tipos e proporções de precursores tanto inorgânicos como orgânicos. Nesses estudos foram verificados os efeitos benéficos do sinergismo entre os componentes, observados através das melhorias nas propriedades mecânicas dos filmes.^(1, 10, 11) Estes filmes apresentaram-se homogêneos, transparentes, flexíveis,^(5, 12, 13, 14) com excelente adesão ao substrato metálico⁽¹⁵⁾ além de apresentarem maior temperatura de transição vítrea (Tg).^(16, 17)

2.2. PROCESSO SOL-GEL:

Independentemente da estratégia utilizada na preparação de um material híbrido, o processo sol-gel é, indiscutivelmente, o mais empregado. Este processo envolve a síntese de uma rede polimérica através de reações químicas em solução, tendo como resultado a transição de um líquido no estado sol para o estado gel.

Ao contrário dos métodos sintéticos clássicos, o processo sol-gel destaca-se pela síntese de materiais à temperatura ambiente e se popularizou através da expressão francesa "*Chimie Douce*".⁽²⁾

Um sol é uma suspensão coloidal de partículas sólidas em um líquido, em que a fase dispersa é pequena (~1-1000 nm) e um gel é formado pela estrutura rígida de partículas

coloidais (gel coloidal) ou por cadeias poliméricas (gel polimérico) que imobilizam a fase líquida nos seus interstícios.⁽¹⁸⁾

A química do processo sol-gel, baseada em reações de hidrólise de um alcóxido, com posterior condensação das espécies hidrolisadas, leva à formação da estrutura coloidal ou de cadeias poliméricas. As reações são representadas no esquema apresentado na figura 3.

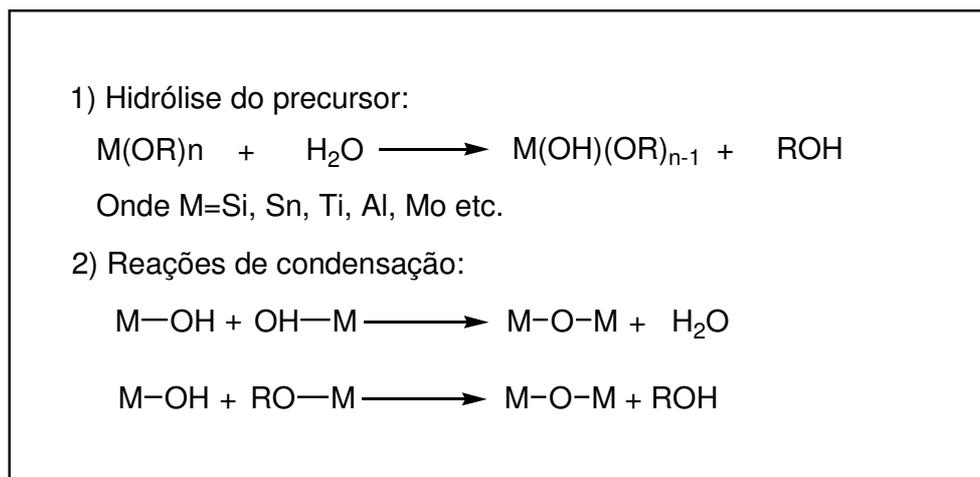


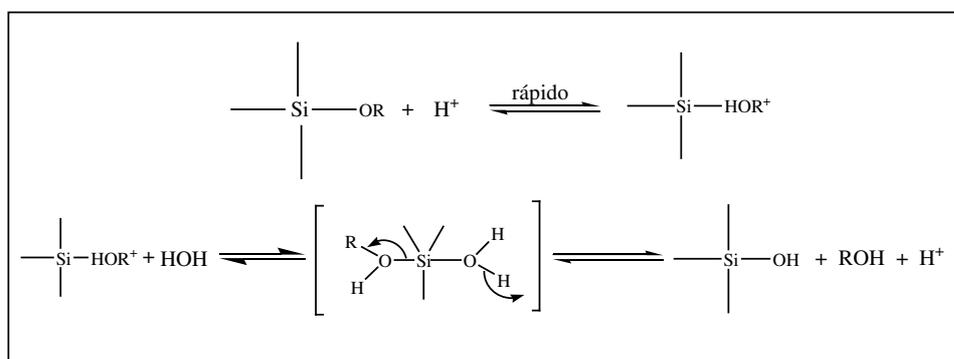
Figura 3: Reações de hidrólise e condensação.

A etapa de hidrólise de um alcóxido de metal ou silício ocorre pela reação deste com água, gerando um grupo hidroxila ligado ao metal, M-OH. Esta reação pode ser descrita com um mecanismo de substituição nucleofílica bimolecular (SN₂), onde o primeiro passo é a adição nucleofílica da molécula de água ao átomo do metal, levando inicialmente ao aumento do número de coordenação do átomo de metal no estado de transição, com posterior saída do grupo alcóxido protonado, ROH.⁽¹⁹⁾ A segunda etapa do processo sol-gel consiste na condensação das espécies M-OH, levando à formação de ligações -M-O-M-, que irá resultar, após várias etapas de condensação, basicamente em uma rede (MO)_n.

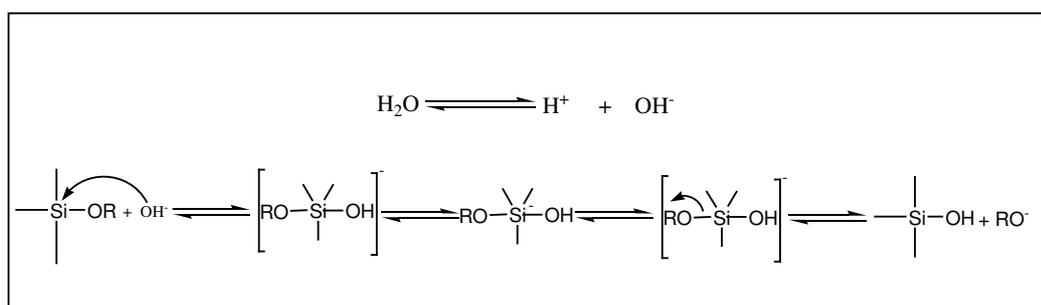
Diferentes precursores podem ser utilizados, por exemplo, estudos da hidrólise e condensação realizados com diferentes razões molares dos precursores PAMS (fenilaminometiltrietoxissilano) e TEOS (tetraetoxissilano) mostram que o aumento na concentração do PAMS pode induzir a reação de policondensação. Como consequência, o

tempo de geleificação aumenta levemente e ocorre um precipitado heterogêneo. Por outro lado, a hidrólise é mais lenta se comparada aos sistemas sintetizados apenas com TEOS.⁽²⁰⁾

A razão entre a hidrólise e a condensação pode ser modificada através de catálise ácida ou básica, sendo que cada uma influencia a reação de maneira diferente. A catálise ácida tende a aumentar a taxa da etapa da hidrólise, promovendo a protonação do grupo do alcóxido (-OR), mas tem pouco efeito na etapa de policondensação. Por outro lado, a catálise básica aumenta as taxas de hidrólise e policondensação. Isto ocorre devido à presença de espécies OH^- e Si-O^- , que são melhores nucleófilos que a água e o silanol e promovem o ataque rápido do silício. Sob tais circunstâncias, a hidrólise e a condensação ocorrem simultaneamente, conforme apresentado no esquema da Figura 4.⁽²¹⁾



(a)



(b)

Figura 4: (a) Mecanismo de catálise ácida e, (b) Mecanismo de catálise básica.

Em função disso, obtêm-se diferentes propriedades no nanocompósito gerado. Com o uso de catalisador ácido formam-se estruturas filamentosas, pouco elásticas e suscetíveis a danos em contato com líquidos. Com o uso de catalisador básico os nanocompósitos são

mais elásticos e possuem maior grau de inchamento. Ao empregar sais como catalisadores, os nanocompósitos gerados exibem características intermediárias às citadas anteriormente.^(22, 23)

Observa-se que em condições ácidas obtêm-se preferencialmente géis poliméricos, enquanto em condições alcalinas é possível preparar géis particulados (coloidais),⁽²⁴⁾ pois o catalisador também influencia o grau de condensação. Este fato permite controlar a cinética da reação sol-gel e a estrutura das espécies condensadas, proporcionando uma variedade muito grande de propriedades e abrangendo um campo vasto de aplicações.⁽²⁵⁾

Na síntese de ceramers catalisadores ácidos são usados para acelerar o processo de cura, pois a razão ácido/alcóxido modifica não somente a taxa de hidrólise como também a estrutura do híbrido. A presença do catalisador ácido também realça as propriedades adesivas ao substrato metálico, além do aumento na densidade de inter cruzamento das redes e da redução da cristalinidade da fase orgânica.⁽²⁶⁾ O uso de catalisador ácido também promove o aumento da estabilidade térmica⁽²⁷⁾ além da abertura do anel epóxi do 3-glicidoxipropiltrimetoxissilano (GPTMS), em temperatura ambiente, ao passo que sem o catalisador era requerida uma elevada temperatura.⁽²⁸⁾

O tempo de transformação dos sóis em géis em presença de aditivos orgânicos contendo grupos OH ou sais metálicos depende não somente da composição mas também do número de hidroxilas e da concentração de algum aditivo. A investigação das propriedades dos géis baseados em TEOS modificado por sais metálicos e compostos orgânicos hidroxilados (glicerol e polietileno glicol) mostrou que com a presença de dopantes é possível controlar as propriedades dos géis formados.⁽²⁹⁾

A geleificação de soluções, contendo misturas de tetrametoxissilano (TMOS) ou tetraetoxissilano (TEOS) com EtOH, H₂O e HCl ou HF como catalisadores foi estudada, variando-se as temperaturas de reação e a proporção de água, mostrando a dependência da reação sol-gel com a temperatura e proporção de água. Como é difícil separar completamente a reação de hidrólise da reação de condensação e como durante este processo acontece a geleificação, assume-se que a hidrólise já tenha terminado quando ocorre a condensação e que esta se dá com o aumento da viscosidade em função do tempo, assim é possível fazer o estudo do tempo de geleificação. Foram observadas diferenças no tempo de geleificação para todas as temperaturas com a mudança de catalisador. A

densidade e a porosidade também são afetadas pela temperatura de geleificação e pelo tipo de catalisador usado. Com o catalisador HCl observou-se porosidade menor para todas as temperaturas.⁽³⁰⁾

2.3. PRECURSORES INORGÂNICOS:

O processo sol-gel pode ser dividido em rotas, dependendo da natureza do precursor inorgânico utilizado: a dos sais (cloretos, nitratos, sulfetos, etc.) e a dos alcóxidos. A rota que envolve o uso dos alcóxidos aparece como a mais adequada neste processo, por possuírem maior solubilidade em solventes orgânicos, maior facilidade para a formação de espécies heterometálicas e maior suscetibilidade à hidrólise.^(31, 32)

Os precursores alcóxidos consistem de espécies contendo um elemento metálico ligados a vários ligantes alcóxidos. São muito reativos e reagem rapidamente com a água. Para sua síntese são empregados álcoois, que pela remoção do próton, formam o grupamento alcóxi.

Dependendo do ligante, vários compostos podem ser formados, porém a reação mais importante é a hidrólise do alcóxido, pois conduz diretamente a formação do óxido de metal e, dependendo da quantidade de água, a hidrólise pode ser completa. Espécies ácidas são capazes de reagir com alcóxidos metálicos, aumentando a razão da hidrólise e facilitando a formação do óxido de metal e liberando um álcool,⁽³³⁾ conforme mostrado na figura 5.

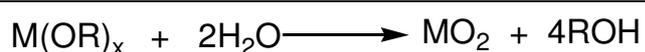


Figura 5: Reação de hidrólise de um alcóxido

Os alcóxidos mais estudados são os de silício, pois devido a menor reatividade do silício possuem uma cinética mais controlada. No entanto, a policondensação hidrolítica leva a uma série de reações simultâneas, cujos mecanismos são pouco esclarecidos.⁽³⁴⁾

Os alcóxidos de silício são representados pela fórmula geral $Si(OR)_4$, sendo mais comuns os compostos TMOS, formado a partir do metanol e o TEOS, obtido através do etanol, cujas estruturas são mostradas na Figura 6. Estes silanos, quando usados em processos sol-gel, podem originar novos materiais devido as possibilidade de formação de redes tridimensionais e de incorporação de outros compostos. Os alcóxidos podem conter

diferentes funções químicas, como por exemplo, $(\text{H}_5\text{C}_2\text{O})_3\text{Si-X}$, para $\text{X} = \text{Cl}, \text{NH}_2, \text{SH}, \text{Ph}$ etc, usados com a finalidade de produzir superfícies modificadas, figura 7.

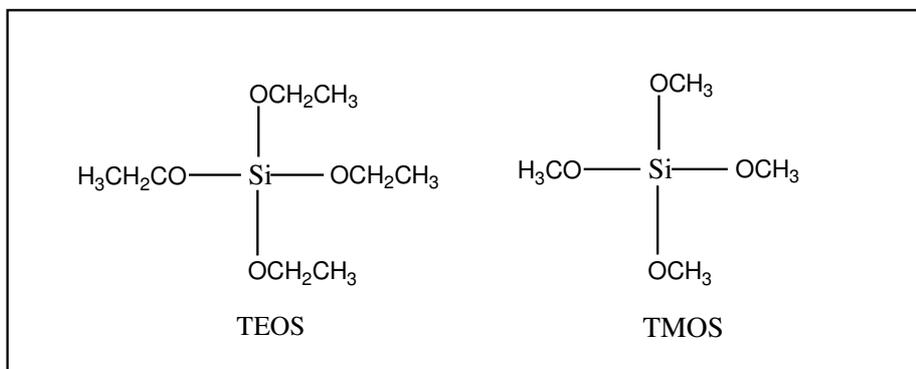
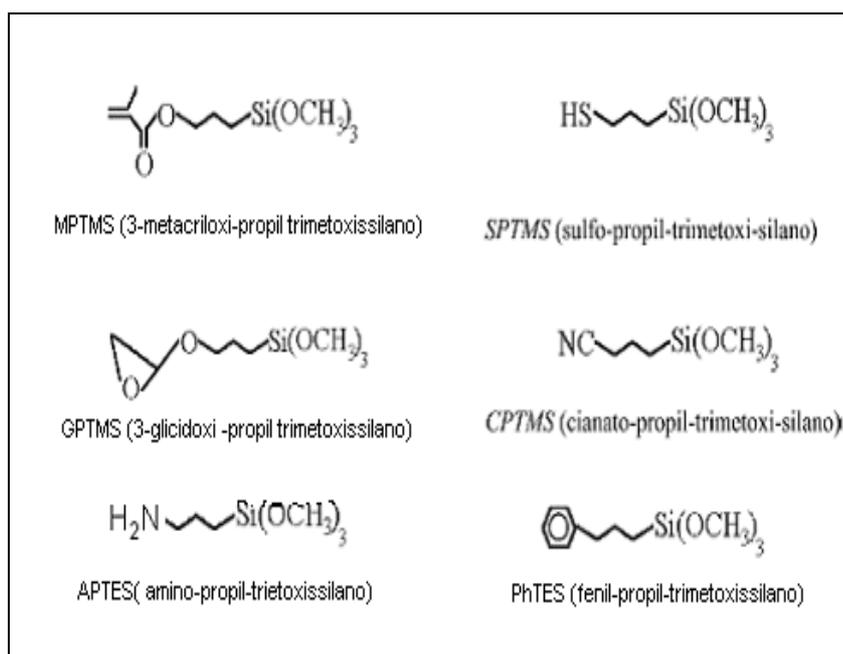


Figura 6: Estruturas dos silanos TEOS e TMOS.



A Figura 7: Algumas estruturas de silanos modificados.⁽³⁾

Os compostos gerados a partir da reação de hidrólise e condensação dos grupos alcóxidos, ao mesmo tempo em que as funções orgânicas podem reagir entre si, tendo com base os trialcoxissilanos modificados formam a rede denominada de polisesquioxanos. Esses compostos estão sendo estudados em função de suas excelentes propriedades térmicas, químicas, eletrônicas e mecânicas. Polisesquioxanos preparados com

metiltrietoxissilano (MTES), GPTMS e TEOS utilizando ácido fítico, como catalisador foram preparados para investigar a microestrutura e propriedades de revestimentos. Foi observado que o ácido fítico é mais eficiente como catalisador uma vez que forma mais estruturas do tipo T^3 que o ácido clorídrico, usado tradicionalmente. Estas estruturas são do tipo $T^n = \text{RSi}(\text{OSi})_n\text{X}_{3-n}$ [$n=1(T^1)$, 2 (T^2) e 3 (T^3)] formadas quando a hidrólise é mais completa.⁽³⁵⁾

Outros alcóxidos usados na obtenção de novos materiais são os de alumínio, zircônio ou titânio. Alguns fatores distinguem os metais alcóxidos do grupo IV dos alcóxidos de silício, como a baixa eletronegatividade dos metais de transição que os torna mais eletrofílicos e, portanto, menos estáveis para a hidrólise, condensação e outras reações nucleofílicas. Para preparar um gel homogêneo, sem que precipite, a alta reatividade do metal de transição alcóxido requer um maior controle da mistura e melhores condições para a hidrólise.⁽¹⁸⁾

Como o mecanismo de reação do alcóxido durante o processo sol-gel envolve uma estrutura penta-coordenada, a reatividade pode ser influenciada pela habilidade do metal usado em aumentar seu número da coordenação.

Em geral a eletronegatividade diminui, o tamanho aumenta e a reatividade química do metal alcóxido aumenta ao descer no período da tabela periódica. Os elementos cério e flúor são incluídos como uma referência, já que apresentam eletronegatividade mais baixa e mais elevada de todos os elementos, respectivamente. Para o mesmo grupo orgânico R, as reatividades de alcóxidos de metal seguem a seguinte ordem, indicada na Figura 8:



Figura 8: Ordem das reatividades dos alcóxidos

Como silício têm elevada eletronegatividade e baixo grau de insaturação, relativamente aos metais, as reações dos alcóxidos de silício são mais lentas e mais dependentes de catalisadores.⁽²¹⁾

A comparação da influência do titânio, zircônio e silício nas propriedades de silicatos organicamente modificados via sol-gel contendo grupos epóxido mostra que o titânio e zircônio atuam como catalisadores para a abertura do anel epóxido, com posterior polimerização. Um exemplo para esta reação é mostrado na Figura 9.

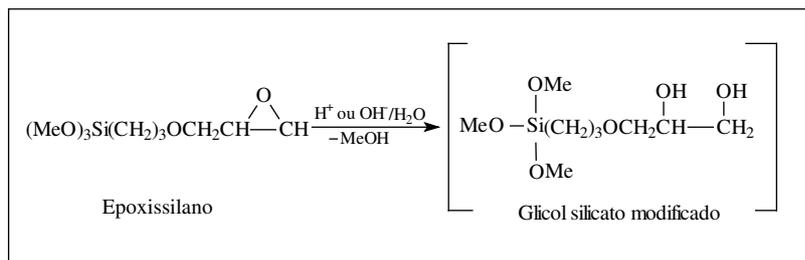


Figura 9: Reação de abertura do anel epóxido.

Observou-se que o titânio é o mais adequado para promover a condensação inorgânica, e inclusive promovendo a polimerização fotoquimicamente, enquanto que o zircônio promove a polimerização do epóxido termicamente. Também foi observada a menor atividade do silício, pois seu processo de cura foi se realizou de forma mais lenta necessitando de temperaturas mais elevadas.⁽³⁶⁾

Filmes de titânio têm sido estudados principalmente devido às suas propriedades anti-reflexiva e elevado índice de refração.⁽³⁷⁾

Devido à alta eletropositividade do titânio, o precursor alcóxido sofre hidrólise em contato com a umidade do ar, o que dificulta a obtenção de filmes transparentes. Materiais preparados a partir de alcóxidos de titânio na presença de acetilacetona, permitem controlar a velocidade da hidrólise e obter filmes transparentes com aplicações ópticas.⁽³⁸⁾

Óxidos mistos têm atraído considerável atenção devido às suas aplicações como vidros com baixo coeficiente térmico, catalisadores heterogêneos e suportes de catalisadores.^(39, 40)

O processo sol-gel mostrou-se apropriado para unir dois tipos de óxidos, com características diferentes, tais como estrutura, reatividade, etc, obtendo-se assim materiais com novas propriedades. Este processo é conhecido como heterocondensação.^(39, 40) As propriedades físico-químicas de óxidos mistos, como o Zr-O-Si, por exemplo, tem despertado interesse pelo fato de que a nova composição apresenta elevada estabilidade térmica e química, além de a superfície dispor de grupos OH, responsáveis pela elevada acidez. Do ponto de vista experimental, a rota preparativa consiste na hidrólise conjunta da mistura dos alcóxidos, partindo-se do tetra-*n*-propóxido de zircônio (ZRP) e TEOS como precursores, num típico processo sol-gel, para obter este importante material.⁽³⁾

A hidrólise e condensação de organossilanos e tetraisopropóxido de titânio (TIP) em diferentes proporções, geraram polititanossilano, observou-se a necessidade de variar a concentração do catalisador ácido para tornar a solução clara, bem como a densificação moderada das ligações Ti-O-Si para produzir bons filmes.⁽⁴¹⁾

Materiais híbridos preparados a partir de TEOS, GPTMS, MTMS (metiltrimetoxissilano) e TIP mostraram que a inclusão de TIP acelera o processo de geleificação, formando estruturas mais compactas quando comparadas às sem titânio. A alta reatividade do titânio resulta em camadas com alta aderência ao substrato metálico, no entanto concentrações elevadas de TIP acarretam filmes heterogêneos.⁽⁴²⁾

A estrutura dos óxidos mistos pode ser controlada pelo método de impregnação do precursor em polímeros. Foram estudadas duas rotas de impregnação, uma simultânea, e outra seqüencial para a reação entre os precursores TIP e TEOS. Na simultânea, foram adicionados ao mesmo tempo os precursores TEOS e TIP na matriz polimérica de polipropileno e durante a hidrólise e a condensação os dois precursores reagem para formar ligações Ti-O-Si. Mesmo com separação de fase inicial a estrutura final foi homogênea

Na rota seqüencial, o TEOS é inicialmente impregnado ao polímero e hidrolisado. A seguir, o TIP sofre o mesmo processo, conseqüentemente as fases SiO₂ e TiO₂ são formadas separadamente mas existe na interface a ligação Ti-O-Si. O decréscimo na homogeneidade é associado à quantia relativa de ligações Ti-O-Si no sistema e à diferença de reatividade já que os alcóxidos de titânio hidrolisam mais rapidamente que os alcóxidos de silício.⁽⁴³⁾

2.4. PRECURSORES ORGÂNICOS.

Vários tipos de precursores orgânicos vêm sendo utilizados para sintetizar híbridos orgânico-inorgânicos, como por exemplo, polímeros e óleos vegetais.

Redes de materiais híbridos orgânico-inorgânicos foram preparadas a partir da combinação do TIP e do monômero benzoxazina, onde através do processo sol-gel foi possível sintetizar materiais transparentes de coloração marrom escura, obtidos após cura térmica. Observou-se neste caso que a temperatura de cura decresce com a inclusão do titânio, fato este atribuído a acidez residual do grupo Ti-OH.⁽¹²⁾

Revestimentos cerâmicos organicamente modificados baseados em titânio e poli(tetraetilenoglicol malonato) (PTEGM) também têm sido preparados pelo método sol-gel, com resultados que indicam que unidades de malonato (TEGM) no PTEGM formam uma ligação de coordenação com o titânio possibilitando que o titânio fique distribuído homogeneamente na matriz (Figura 10).⁽¹³⁾

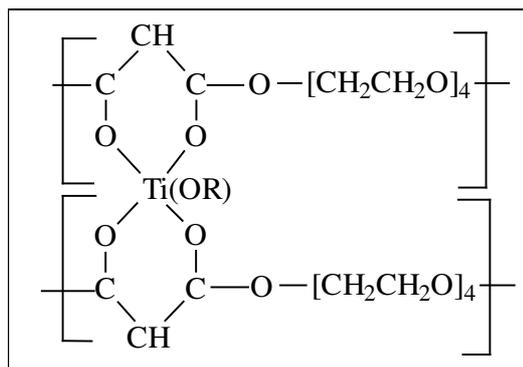


Figura 10: Estrutura de um híbrido mostrando o titânio ligado ao polímero.

Este efeito quelato, também ocorre em materiais híbridos poli (ácido acrílico)-titânio, nos quais a inclusão do titânio melhora as propriedades térmicas e a presença da água diminui a agregação e crescimento do óxido de titânio.⁽⁴⁴⁾

A incompatibilidade entre os componentes inorgânico e orgânico aparece na síntese de materiais híbridos baseados em poliuretana e polidimetilsiloxano. Esta incompatibilidade é visível pela separação de fases em qualquer proporção utilizada, mas mesmo assim estes materiais possuem propriedades interessantes e diferentes de cada fase separada, como por exemplo uma maior estabilidade térmica.⁽⁴⁵⁾

A afinidade química reduzida entre os componentes inorgânicos (natureza hidrofílica) e o polímero (naturalmente hidrofóbico) são aspectos importantes a considerar na preparação de nanocompósitos. A compatibilidade pode ser melhorada através da modificação química superficial dos componentes. Para isso, pode-se usar um agente de derivatização (ou agente de acoplamento), que promove a compatibilização dos componentes por ligações de hidrogênio, interações eletrostáticas ou ligações covalentes na interface orgânica/inorgânica.⁽⁶⁾

Filmes híbridos preparados a partir de organoalcoxissilanos possuem a habilidade de criar uma rede inorgânica combinada com a rede polimérica via polimerização radicalar dos grupos orgânicos. Partindo de misturas de diferentes trialcoxissilanos (RTES) onde os grupos R podem ser substituídos por metil (MeTES), fenil (PTES), octil (OTES), ou vinil (VTES), além de formulações enriquecidas com TIP, foram obtidos líquidos homogêneos com características de microemulsões, que geraram, filmes transparentes e homogêneos. A adição de TIP aumentou a polaridade do filme híbrido, e nos dos compósitos aumentou o tamanho dos grânulos para valores maiores que os materiais baseados em sílica pura.⁽⁴⁶⁾

O uso de organoalcoxissilanos funcionalizados reduz a fragilidade dos filmes, pois favorecem intercruzamento antes, durante ou depois da formação da rede de sílica pela polimerização fotoquímica ou termicamente induzida. Isto resulta em materiais com elevada densidade e melhores propriedades mecânicas em comparação aos materiais baseados em alcoxissilanos.⁽⁴⁷⁾

Materiais híbridos orgânico-inorgânicos preparados a partir de um componente orgânico com alcoxissilanos funcionalizados pelo processo sol-gel foram também obtidos através da mistura da resina epóxi poli (bisfenol-A-co-epicloridrina) com 3-aminopropiltrieoxissilano (APTES) ou aminoetilaminopropiltrimetoxissilano, e a amina aromática 4,4'-diaminodietoxissilano com glicidoxipropiltrimetoxissilano (GPTMS), ambas com catalisador dibutillaurato de estanho. Foram observados boa estabilidade térmica, um grande número de relaxações em filmes microscopicamente homogêneos e uma boa adesão, justificando seu uso em recobrimento de superfície metálica.⁽⁹⁾

Polióis foram reagidos com TEOS ou com 3-isocianopropiltrióxissilano (IPTES) para formar polissiloxanos funcionalizados, como mostrado na Figura 11. Observou-se que grupos alcoxissilanos hidrolisam rapidamente sob radiação ultravioleta (UV). A ação da radiação UV no siloxano é afetada pela presença das ligações uretanas, água ou grupos hidroxila. A adição de IPTES nos polióis reduz a velocidade de cura, sendo esta atribuída a basicidade do nitrogênio nas ligações uretanas.⁽⁴⁸⁾

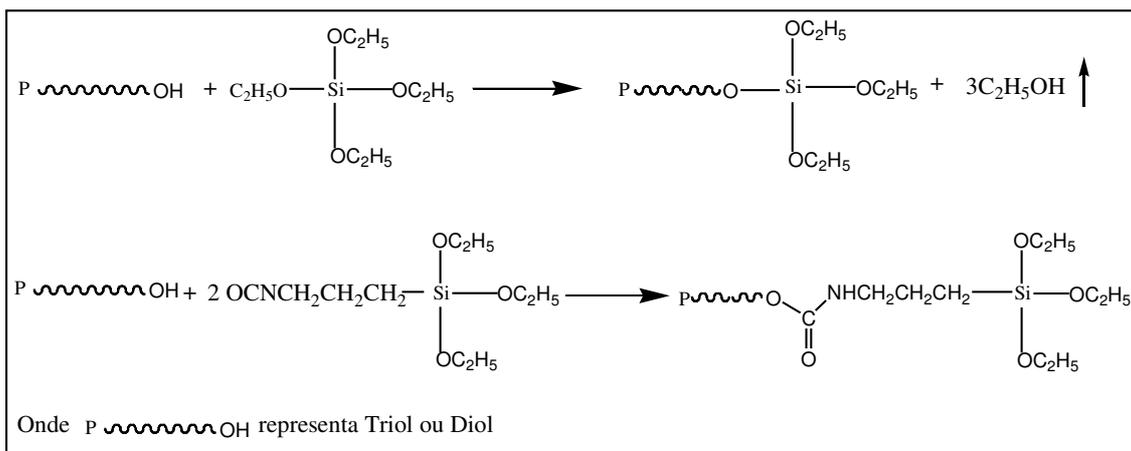


Figura 11: Polissiloxanos funcionalizados.

Filmes híbridos orgânico-inorgânicos preparados com óxido de polipropileno e TMOS foram estudados, evidenciando a influência da proporção de água e do ácido. O material apresentou maiores temperaturas de transição vítrea devido ao acréscimo relativo na quantidade de silicato no material, provocando um reforço benéfico nas propriedades finais do filme evidenciado pela boa resistência à abrasão.⁽²¹⁾

A evolução estrutural e propriedades óticas de filmes híbridos sílica poli(óxido de etileno) que foram preparados a partir do GPTMS e 1-metilimidazol foram estudadas. A polimerização do grupo epóxi é realizada usando o metilimidazol como agente de cura térmica. O material é densificado devido à polimerização do epóxi bem como à condensação da sílica.⁽⁴⁹⁾ Em materiais híbridos obtidos pela cohidrólise do GPTMS e do TEOS em condições ácidas o catalisador ácido abre o anel epóxido acelerando a reação. Tais híbridos possuem importantes aplicações como revestimentos multifuncionais.⁽²⁸⁾

O processo sol-gel tem sido usado igualmente com sucesso para produzir materiais híbridos incorporando polímeros como o polidimetil siloxano (PDMS) ao TEOS, dando origem a amostras transparentes e flexíveis. Estudos dinâmico-mecânicos indicam que as fases estão bem dispersas.⁽⁵⁰⁾

Silanos organofuncionalizados e TEOS são usados também na preparação de filmes híbridos para promover a adesão a revestimentos. O alcoxisilano condensa com o precursor sol-gel enquanto que o grupo funcional atua como um agente de acoplamento entre o polímero e a fase inorgânica. *Ceramers* formulados com isocianureto e TEOS, usando APTES como agente de acoplamento, mostram as propriedades modificadas com a

adição do precursor inorgânico. Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e a microanálise por dispersão de energia (EDS) confirmam separação de fases, mostrando regiões de agregados com concentração maior de sílica.⁽⁵¹⁾

Materiais preparados a partir de poliestireno (PS), anidrido maleico (copolímero) e TEOS em presença de APTES como agente de acoplamento mostram que a ligação covalente entre os componentes orgânico e inorgânico é realçada devido ao grupo amino do agente de acoplamento, que acelera a quebra do anidrido maleico do copolímero para formar ácido carboxílico e amida. Estes materiais apresentaram boa resistência térmica.⁽⁵²⁾

Polivinilacetato foi incorporado a sílica-gel utilizando dois processos de adição dos componentes, com conseqüentes modificações estruturais e nas propriedades dos filmes produzidos de acordo com o método de síntese.⁽⁵³⁾

Poliésteres baseados em ácidos dibásicos, polióis e ácidos graxos monofuncionais e os precursores inorgânicos TIP, bis (2-4, pentanodionato) (TIA) e tetra-n-propóxido de zircônio (ZRP), mostram a dependência das propriedades com o tipo e proporção de precursor inorgânico. Concluiu-se que o precursor atua como catalisador acelerando o processo de cura auto-oxidativa. O TIP e o ZRP funcionam como secantes, mas o TIA parece retardar o processo de secagem.⁽⁵⁴⁾

Como precursores orgânicos de materiais híbridos, a matriz orgânica de óleos vegetais é extremamente atraente, pois é oriunda de fontes renováveis. A maior parte da produção mundial destes óleos é proveniente de plantas tais como, soja, arroz, mamona, palma, colza e girassol.

2.4.1. ÓLEOS VEGETAIS

O desenvolvimento de novos materiais a partir de fontes renováveis vem se tornando muito importante, não apenas em relação a questões ambientais, mas também por apresentarem propriedades peculiares, diferentes daqueles de origem petroquímica.⁽²⁸⁾

Os óleos vegetais são formados por triglicerídeos, seus ácidos graxos podem conter de 8 a 24 átomos de carbono e diferentes graus de insaturação. Dependendo da espécie oleaginosa, a composição dos ácidos graxos torna-se variada, como exemplificado na Tabela 1. Além disso, os óleos vegetais possuem baixa toxicidade, baixos custo de produção e

processamento e são, geralmente, biodegradáveis. A representação genérica da estrutura de um óleo vegetal é apresentada na Figura 12.⁽⁵⁵⁾

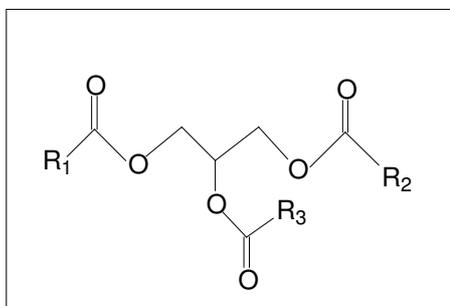


Figura 12: Representação esquemática dos óleos vegetais.

Os grupos R apresentados podem ser iguais ou não. Na Tabela 1 é apresentada a constituição em percentual de alguns ácidos graxos presentes em diferentes óleos vegetais.

Tabela 1: Percentual médio de ácidos graxos presentes nos óleos vegetais:

Oleaginosa Ácido graxo/	→ ↓	Girassol	Soja	Linhaça	Mamona
saturado		11,6	15,2	9,5	3
Oléico		23,1	24,8	19,9	3
Linoléico		65,1	52,4	15,9	4,2
Linolênico		0,2	7,7	52,7	0,3
Ricínoléico		-	-	-	89

As propriedades químicas e físicas dos óleos vegetais dependem da natureza e da distribuição dos ácidos graxos presentes nos triglicerídeos. Apesar de existirem muitos ésteres de ácidos graxos presentes nos óleos vegetais, os dois mais importantes são os ácidos linoleico e linolênico, pois devido ao número de ligações duplas, 2 e 3 ligações respectivamente, tem-se a classificação dos óleos como mono ou poliinsaturados. O número de insaturações determina a facilidade do óleo em formar filmes quando exposto ao ar, sendo chamados de óleos secativos, semi-secativos ou não secativos e pode ser calculado pela fórmula:

$$DI = (\% \text{ácido linoleico}) + 2(\% \text{ácido linolênico})$$

São considerados secativos os óleos com índice secativo maior que 70, semi-secativos os de índice entre 65-70 e não secativos os óleos com índice inferior a 65.⁽⁵⁶⁾

A reatividade destes óleos com o oxigênio é resultado da presença dos ácidos graxos insaturados, os quais constituem sítios ativos para reação de oxidação. Durante a secagem os grupos funcionais apresentam ligações intramolecular e intermolecular.⁽⁵⁷⁾ Através da oxopolimerização, ou cura auto-oxidativa, as ligações duplas são consumidas. O processo de cura é esquematizado na Figura 13.⁽⁵⁸⁾

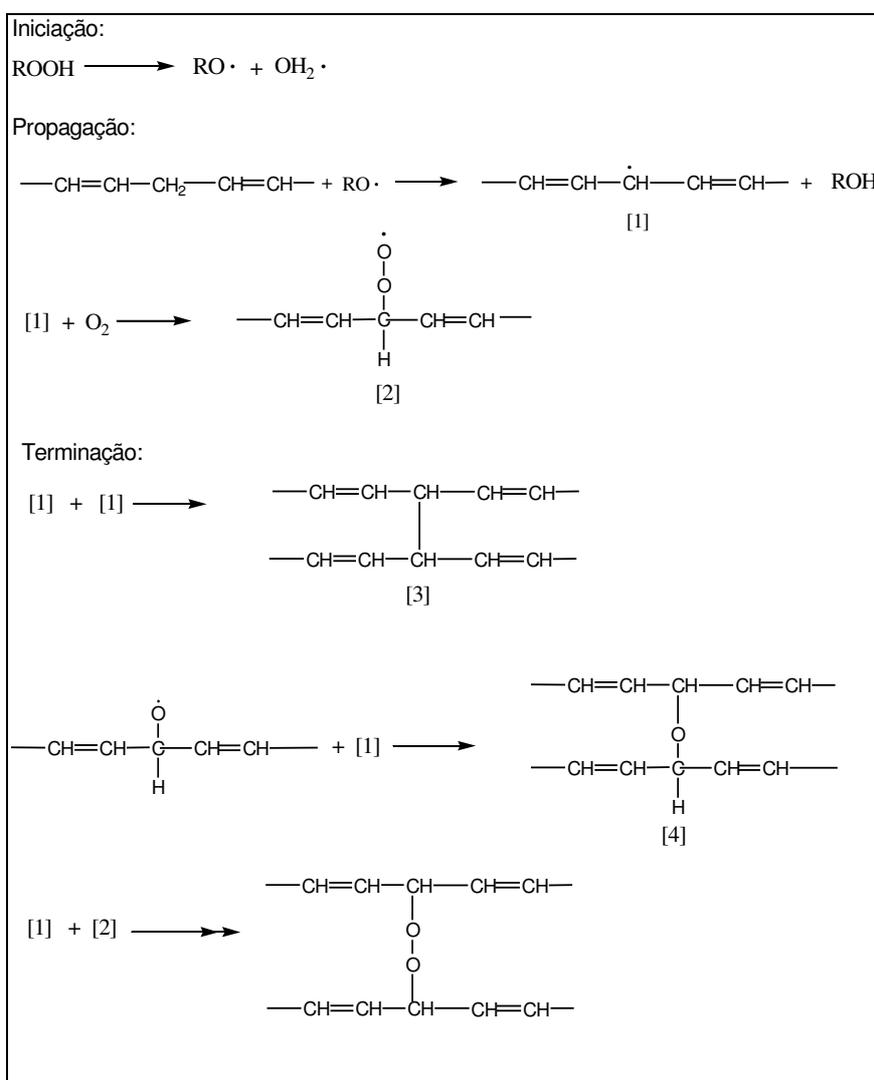


Figura 13: Reação de oxopolimerização

O processo de cura envolve iniciação, propagação e terminação. O processo de iniciação ocorre naturalmente em hidroperóxidos, que se decompõem para formar radicais. A propagação procede pela abstração de átomos de hidrogênio nos grupos metilenos entre duplas ligações, resultando em radicais livres que podem reagir com oxigênio para formar radicais peróxidos. O entrelaçamento ocorre pela reação de terminação radical-radical.

O processo de cura auto-oxidativa do óleo de linhaça utilizando o zircônio metálico como catalisador e dois precursores sol-gel, o TIP e o TIA, foi estudado por calorimetria exploratória diferencial (DSC). Foi verificado que a temperatura de cura do óleo decresce com a adição de Zr bem como com a proporção de TIP e TIA, comprovando seu efeito como catalisador.⁽¹⁷⁾

A utilização dos óleos vegetais como matéria-prima na obtenção de materiais híbridos, através do processo sol-gel, vem sendo pesquisada pelo grande potencial na produção de revestimentos para metais, de adesivos e de tintas. Esses materiais podem ser preparados através da combinação de precursores inorgânicos e óleos vegetais.

O óleo de linhaça possui alto índice de iodo, o que o torna um dos melhores óleos secativos, apresentando rápido processo de polimerização.⁽⁵⁹⁾ Este óleo foi estudado para investigar o processo de cura, bem como as modificações nas propriedades físicas dos filmes produzidos, os quais mostraram um aumento na temperatura de transição vítrea.^(16, 17)

Metal-oxo carboxilato contendo ácidos graxos foi usado para um modelo de interação entre o óleo e o precursor sol-gel nos revestimentos orgânico-inorgânicos. O metal-oxo carboxilato foi preparado pela reação do TIP com ácido oleico e linolenico.

A incorporação do metal carboxilato no revestimento de óleo de linhaça aumenta a densidade de intercrossamento, a dureza e no módulo elástico tornando o filme mais rígido, com isso conclui-se que o metal e o ácido graxo insaturado ligam-se covalentemente via mecanismo de intercrossamento auto-oxidativo, resultando no aumento das propriedades físicas e químicas, formando domínios de cada fase, como mostrado na Figura 14.⁽⁶⁰⁾

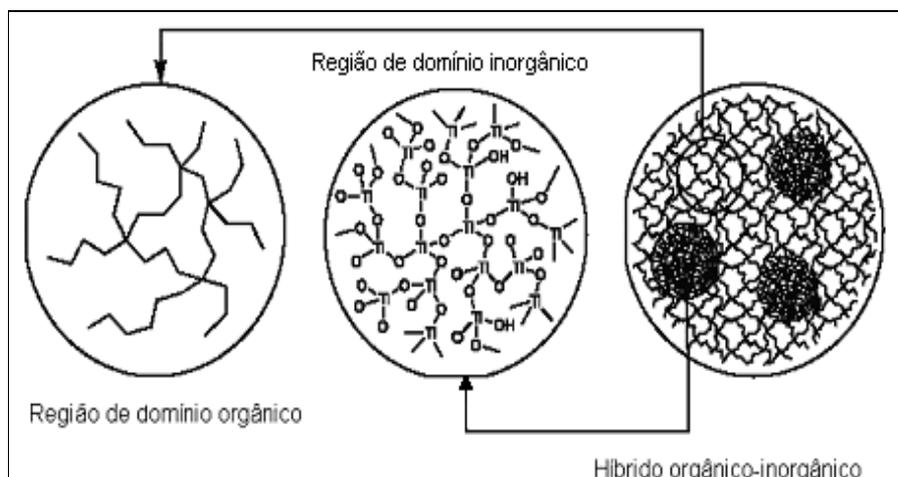


Figura 14: Diagrama esquemático de um material híbrido.

Foram preparados filmes a partir de óleo de linhaça e girassol e precursores inorgânicos (TIP/ TIA ou ZRP), e foi observado que a inclusão dos precursores inorgânicos promove melhorias nas propriedades mecânicas e o aumento na dureza. Porém, ocorre um decréscimo na flexibilidade e resistência ao impacto, promovendo também o decréscimo na estabilidade termo-oxidativa com o aumento da concentração de precursor sol-gel.^(11, 61, 62)

Filmes híbridos obtidos a partir do óleo de soja modificado e TEOS são homogêneos, com boa adesão e dureza e baixo coeficiente de inchamento, sendo estas características atribuídas a efetiva incorporação do silício.⁽¹⁴⁾

Utilizando os precursores TIP, TIA e ZRP e o óleo de soja, foram obtidos excelentes resultados de flexibilidade e adesão.^(10, 15) Além destes precursores, foi empregado o zinco como agente anticorrosivo na forma de acetato de zinco e fosfato de zinco. Foram observadas diferenças na reatividade entre os precursores sol-gel, além do efeito sinérgico benéfico nas modificações das propriedades físicas e também o limite de acréscimo de precursor.⁽¹⁾

Óleos diferenciados também foram estudados na síntese de revestimentos, como o óleo de lesquerella, o qual possui ácido lesquerálico, um homólogo do ácido ricinoléico. Foram observados o aumento na flexibilidade dos filmes e boa adesão ao substrato metálico.⁽⁶³⁾

2.4.2. ÓLEO DE MAMONA

O óleo de mamona é um óleo vegetal, conhecido como óleo de rícino e, internacionalmente, como *castor oil*; diferencia-se dos demais óleos vegetais por conter em média 90% de ácido graxo ricinoleico, o qual confere ao óleo suas características singulares, possibilitando ampla gama de utilização industrial e tornando a cultura da mamoneira importante potencial econômico e estratégico ao país.⁽⁶⁴⁾

Por possuir apenas uma ligação dupla é classificado como um óleo semi-secativo.⁽⁶⁵⁾ A cadeia carbônica do ácido graxo ricinoleico proporciona três sítios em que podem ser realizadas reações químicas, com obtenção de variada gama de derivados.⁽⁶⁶⁾ Os grupos funcionais reativos são: os grupos carboxila, que provêm do grupo éster do óleo; uma insaturação que pode ser alterada por hidrogenação, epoxidação, ou vulcanização; um grupo hidroxila, que pode ser acetilado,⁽⁶⁵⁾ alcoxilado ou removido por desidratação para aumentar o grau de insaturação. A estrutura esquemática do óleo de mamona é mostrada na Figura 15.

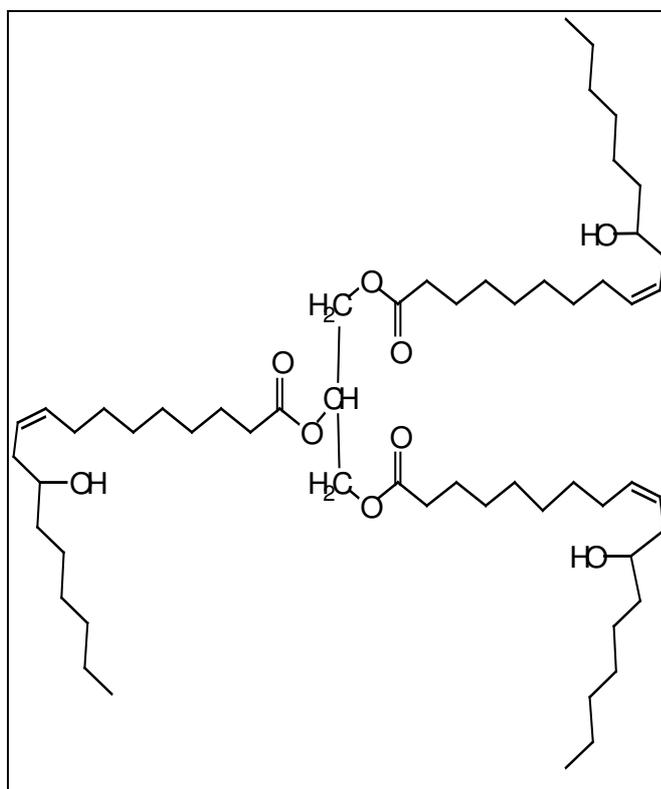


Figura 15: Representação esquemática do óleo de mamona.

A presença do grupo hidroxila adiciona estabilidade extra ao óleo e seus derivados prevenindo a formação de hidroperóxidos. Este grupo também é responsável pelas características deste óleo, como a elevada viscosidade devido as ligações de pontes de hidrogênio dos grupos hidroxila e a solubilidade em álcool em qualquer proporção.⁽⁶⁷⁾

Devido a essas características o óleo de mamona vem despertando interesse na síntese de filmes híbridos. Filmes híbridos foram sintetizados a partir do óleo de mamona epoxidada e TEOS, os filmes apresentaram-se homogêneos, transparentes, com boa adesão e dureza.⁽⁶⁸⁾

2.4.3. EPOXIDAÇÃO

Independente do óleo usado, a introdução de outras funcionalidades é importante para intensificar a reatividade das cadeias de ácidos graxos. Entre as reações usadas para este fim destacamos a epoxidação, cujo preparo requer o uso de agentes oxidantes como, por exemplo, perácidos,^(69, 70) sendo os ácidos peracético e perfórmico os mais utilizados pela sua disponibilidade, baixo custo e razoável estabilidade à temperatura ambiente. Um exemplo esquemático desta reação é apresentado na Figura 16.

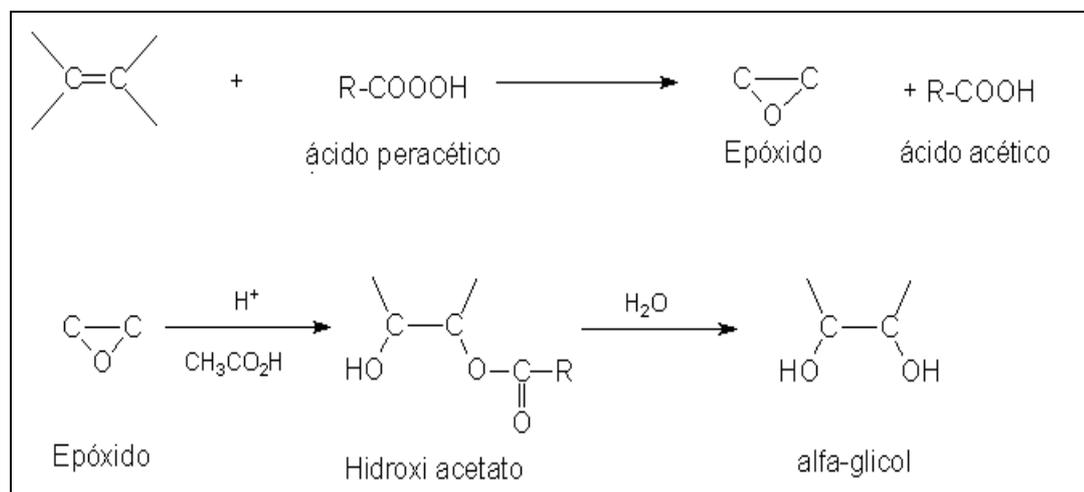


Figura 16: Reação de epoxidação através do ácido peracético e abertura do anel oxirânico.

Este processo é demorado, apresenta baixa seletividade, tem riscos associados ao seu manuseio em escala industrial e problemas ambientais de efluentes.^(56, 71)

Os grupos epóxidos podem reagir com uma variedade de compostos e quando os anéis são abertos melhoram o processo de secagem ou aceleram a cura dos filmes preparados a partir destes. Os epóxidos reagem facilmente com ácidos e bases provocando a abertura do anel, a qual é facilitada em virtude de sua tensão. Esta reação de ruptura dos anéis oxirânicos por H⁺ na presença de água é designada hidroxilação.

2.5. APLICAÇÕES DE MATERIAIS HÍBRIDOS

Materiais híbridos orgânico-inorgânicos podem ser facilmente preparados e modificados com grande variedade de combinações dos componentes disponíveis, possibilitando modificações na suas propriedades. Essa versatilidade associada às suas propriedades ópticas, estabilidade química e termo-mecânica proporciona a esses materiais ampla potencialidade para diferentes aplicações, como na preparação de lentes de contato,⁽⁴⁾ extração de cátions metálicos,⁽⁷²⁾ construção de biossensores,⁽³¹⁾ em materiais coloridos, como vidro dopado com pequenas partículas metálicas,⁽⁷³⁾ para processos de adsorção,⁽⁷⁴⁾ síntese de polímeros interpenetrantes para poliuretanas,⁽⁷⁵⁾ para imobilização enzimática⁽⁹¹⁻⁹⁹⁾ e proteção contra a corrosão.⁽⁷⁹⁻⁹⁰⁾ Em seguida será comentado sobre revestimentos de proteção contra a corrosão devido a sua importância neste trabalho.

2.5.1. REVESTIMENTOS DE PROTEÇÃO CONTRA A CORROSÃO

Os problemas da corrosão em metais são freqüentes e atingem os mais variados ramos de atividade industrial. Logo podemos considerar que a corrosão implica na perda de divisas, sem mencionar os graves problemas que podem vir a causar ao meio ambiente.

O fenômeno da corrosão pode ser entendido como a destruição do metal em virtude de reações químicas ou eletroquímicas, interações com o meio a que esteja exposto e por processos não mecânicos, desgaste etc. Este processo, uma vez iniciado, tende a continuar com intensidade progressiva, levando a rápida deterioração do metal. A corrosão é um

processo químico de transferência de elétrons, onde o metal atua como redutor, cedendo elétrons que são recebidos por uma substância, o oxidante, que existe no meio corrosivo.

Entre os meios corrosivos estão a atmosfera, o solo, água do mar, sais fundidos, microorganismos. A corrosão pode se processar de maneira uniforme, localizada, fissurante ou por pites (onde a corrosão se dá em pontos ou pequenas áreas localizadas na superfície).

A corrosão traz muitas conseqüências, como a substituição do equipamento ou a paralisação por falhas, a contaminação ou perda de produtos, a diminuição das reservas naturais, paradas não programadas e acidentes (segurança pessoal e patrimonial).

Para diminuir os prejuízos causados pela corrosão de materiais utilizam-se inibidores de corrosão, ou revestimentos, nos quais o princípio básico da proteção é impedir o contato do meio corrosivo com o material que se deseja proteger. Os mecanismos de proteção que os revestimentos conferem ao sistema podem ser resumidos em proteção catódica, anódica ou por barreira.⁽⁷⁶⁾

Os requisitos necessários para utilização de um material como revestimento incluem uma efetiva proteção contra corrosão, abrasão e que exiba boa adesão entre o revestimento e a superfície e, no caso de superfícies porosas, uma boa penetração nos poros do material.

O alumínio, por exemplo, apresenta grande resistência à corrosão atmosférica devido à camada de óxido que recobre o metal e se forma tão logo o metal seja exposto ao ar. Para proteção mais duradoura usa-se a oxidação por métodos químicos ou eletroquímicos.

A oxidação eletrolítica do metal em solução adequada recebe o nome de anodização, que é um método bastante aceito e bem definido para produzir uma película decorativa e protetora de alta qualidade para o alumínio.

O processo de anodização resulta em uma fonte poluidora de íons contaminantes em grandes volumes que dificultam o seu tratamento e geram grandes quantidades de resíduos a serem dispostos em aterros sanitários.⁽⁷⁷⁾

Alguns revestimentos protetores utilizam o Cr(IV) como constituinte principal nos seus processos. A cromatização consiste na reação da superfície metálica com soluções ligeiramente ácidas contendo cromatos. A camada de cromatos passivante aumenta a resistência à corrosão da superfície metálica que se quer proteger. O cromato também pode

servir como um agente para reparar discontinuidades presentes durante o primeiro estágio de formação do óxido na anodização.

O óxido de cromo apresenta uma grande resistência à corrosão, e esta qualidade permite que ele forme uma camada de proteção largamente usado em processos de eletrodeposição sobre ferro ou outros metais. Existem dois tipos de processo de eletrodeposição de óxido de cromo, que são chamados de cromo decorativo e de cromo duro e em ambos são utilizado o trióxido de cromo (Cr(VI)).⁽⁷⁸⁾ As soluções de enxágüe devem ser tratadas.

A cromatização, por sua vez, gera água residual contendo cromatos, que são muito tóxicos e prejudiciais ao meio ambiente. Além disso, a camada de conversão obtida é um gel contendo (Cr(IV)), o que pode ser retirado no manuseio. O cromo (VI) é tóxico principalmente devido ao seu comportamento oxidante, sendo que, estes penetram através das membranas biológicas causando danos à estrutura celular.⁽⁷⁸⁾

A indústria aeroespacial necessita de alta demanda de revestimentos anticorrosivos e muitos métodos são estudados para encontrar substitutos para aqueles contendo (CrVI).⁽⁷⁹⁾

Revestimentos híbridos orgânico-inorgânicos baseados no processo sol-gel representam alternativas como revestimentos viáveis ao tratamento de superfícies em relação à tradicional cromatização, produzindo revestimentos de elevada dureza, resistência a ataques químicos⁽⁸⁰⁾ e eficientes para a proteção à corrosão.^(80, 81)

O processo MSNAP (Self-Assembled Nanophase Particle) é um novo método que forma nanopartículas de sílica funcionalizada pela hidrólise do TMOS e GPTMS pelo processo sol-gel promovendo excelente barreira à corrosão.⁽⁸²⁾

Os híbridos orgânico-inorgânicos preparados pela modificação do TEOS usando o viniltrimetoxissilano (VMS), 3-(metacriloxi)propiltrimetoxissilano (MPMS) e 3-glicidoxipropiltrimetoxissilano (GPTMS) mostraram efetiva proteção contra a corrosão, sendo que o VMS mostrou maior habilidade anticorrosiva. A seqüência de proteção resultante foi VMS>MPMS>GPTMS.⁽⁸³⁾

Para melhorar a adesão dos filmes na superfície é necessário o uso de pré-tratamentos, como resultado forma-se uma ligação entre o substrato e o revestimento. Como consequência de uma boa adesão, a proteção contra a corrosão é mais eficiente, revelando a dependência entre o tratamento e a adesividade. Revestimentos de SiO₂

depositados em alumínio melhoram a resistência à corrosão, sendo que o pré-tratamento que produziu melhores resultados foi a anodização.⁽⁸⁴⁾

Híbridos preparados pela hidrólise do GPTMS e alcóxidos de Ti(IV) e Zr(IV) misturados com agentes complexantes para o controle da hidrólise, como acetilacetona e acetilacetato foram desenvolvidos. Estes materiais foram uma alternativa para o pré-tratamento de superfícies de alumínio, formando híbridos estáveis, densos, uniformes e livres de rachaduras. Isto mostra que a natureza do óxido metálico e do agente complexante influencia no desempenho anticorrosivo do revestimento e que o agente complexante diminui a reatividade do alcóxido metálico.⁽⁸⁵⁾

Através da técnica de espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (IV), com a utilização do acessório de reflectância total atenuada (ATR) e de MEV é possível observar a formação de redes entre a camada de óxido no substrato de alumínio e silicato, que formam barreiras impenetráveis a água e agentes corrosivos.⁽⁸⁶⁾

Juntamente com o alumínio, outros substratos metálicos foram estudados, mostrando a vantagem do método sol-gel para produzir revestimentos com boa aderência, estabilidades térmica, química e mecânica, além de resistentes à corrosão.⁽⁸⁷⁾

Revestimentos anticorrosivos podem ser sintetizados a partir de várias combinações de precursores. O recobrimento de superfícies metálicas com filmes híbridos a base de óleos vegetais tem sido objeto de estudo visando à obtenção materiais ambientalmente favoráveis para proteção à corrosão.

Nos trabalhos envolvendo óleos vegetais como precursores orgânicos, a adição de compostos inorgânicos aumentou a dureza do material, uma vez que os filmes obtidos apenas com óleos curados são moles, oferecendo pouca resistência ao risco.⁽¹⁵⁾

Ceramers para proteção à corrosão foram sintetizados usando óleo de soja modificado e três precursores inorgânicos diferentes, mostrando boa proteção à corrosão apesar de a adesão ao substrato diminuir.⁽¹⁵⁾ Também foi utilizado o óleo de linhaça e óleo de linhaça modificado, os filmes apresentaram boas propriedades físico-mecânicas, alta resistência química,⁽⁸⁸⁾ bem como boa atividade antibacteriana.⁽⁸⁹⁾

Grande resistência à corrosão também é obtida com revestimentos polianilina-TiO₂ recobrindo aço em comparação aqueles contendo apenas TiO₂, devido à habilidade de passivação da polianilina.⁽⁹⁰⁾

Polisesquioxanos com fórmula ($\text{RSiO}_{3/2}$) foram estudados em razão de suas excelentes propriedades térmicas, químicas, mecânicas e eletrônicas. Foram sintetizados polisesquioxanos a partir do metiltrietoxissilano (MTES), GPTMS e TEOS, mostrando que quantidades elevadas de precursores inorgânicos provocam decréscimo da compactação ou formação de lacunas. Também se observou que o catalisador ácido fítico é mais eficiente que os catalisadores tradicionais para revestimentos anticorrosivos, pois forma mais estruturas do tipo T^3 , que é conseguida com a reação completa de condensação.⁽³⁵⁾

A desvantagem dos híbridos para a proteção contra a corrosão é a alta porosidade, mas a introdução de alcóxidos de titânio leva a estruturas mais compactas devido à maior reatividade destes, no entanto quantidades elevadas do alcóxido resultam em heterogeneidades dos géis e formação de fase cristalina.⁽⁴²⁾

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1 REAGENTES UTILIZADOS

Os reagentes utilizados neste trabalho estão listados na Tabela 2. Os reagentes foram usados conforme recebidos, sem purificação, com exceção do isopropanol que foi previamente seco com hidreto de cálcio sob refluxo. Todos os produtos utilizados eram P.A.

Tabela 2: Relação dos reagentes utilizados.

Reagentes	Origem
Acetato de sódio trihidratado	Synth (Diadema, São Paulo, Brazil)
Acetato de etila	Synth (Diadema, São Paulo, Brazil)
Ácido acético glacial	Nuclear (Diadema, São Paulo, Brasil)
Ácido Sulfúrico	VETEC (Duque de Caxias, Rio de Janeiro, Brazil)
Ácido fórmico	VETEC (Duque de Caxias, Rio de Janeiro, Brazil)
Aminopropiltrióxissilano (APTES)	Sigma-Aldrich (Milwaukee, WI, USA)
Bicarbonato de sódio	Synth (Diadema, São Paulo, Brazil)
Bissulfito de sódio	VETEC (Duque de Caxias, Rio de Janeiro, Brazil)
Cloreto de sódio	Synth (Diadema, São Paulo, Brazil)
Clorofórmio deuterado	Across (New Jersey, USA)
Dibutildilaurato de estanho	Sigma-Aldrich (Milwaukee, WI, USA)
Etanol	Nuclear (Diadema, São Paulo, Brasil)
Isopropóxido de titânio (TIP)	Across (New Jersey, USA)
Isopropanol	Quimex
Óleo de mamona, grau medicinal	Importadora Química Delaware Ltda (Porto Alegre, Rio Grande do Sul, Brazil).
Peróxido de hidrogênio	Synth (Diadema, São Paulo, Brazil)
Sulfato de sódio anidro	F. Maia, Indústria e Comércio Ltda.
Tetraetoxissilano (TEOS)	Sigma-Aldrich (Milwaukee, WI, USA)

3.2. METODOLOGIA

Neste capítulo será comentado como foram realizadas as modificações dos óleos de mamona, a síntese cada série de filmes híbridos, além de todas as caracterizações realizadas tanto nos óleos modificados como nos filmes híbridos sintetizados.

3.2.1. OBTENÇÃO DOS ÓLEOS FUNCIONALIZADOS

O óleo de mamona ou de rícino contém 90% de ácido graxo ricinoléico, o qual confere ao óleo suas características singulares. O óleo de mamona foi funcionalizado para intensificar a sua interação com os precursores inorgânicos.

Uma das metodologias utilizadas foi a epoxidação, a qual produz grupos epóxidos que reagem facilmente com ácidos e bases provocando a abertura do anel, que é facilitada devido a sua tensão, podendo formar diferentes produtos dependendo do nucleófilo usado.

O método para a hidroxilação do óleo de mamona epoxidado permite aumentar o número de hidroxilas naturalmente existentes no mesmo. De modo semelhante ao que acontece ao óleo na sua forma epoxidada, o hidroxilado aumenta a reatividade deste precursor orgânico na presença de compostos inorgânicos como o TIP, TEOS, APTES, entre outros.

As reações entre os precursores orgânico e inorgânico geram uma ligação química muito forte. Os compostos inorgânicos ligados à estrutura orgânica podem gerar um número maior de sítios ativos para reagir com outros grupamentos dos precursores. A partir destas reações, os filmes híbridos serão formados de maneira mais ou menos homogênea, os quais apresentarão uma série de características novas, próprias das interações que ocorreram. Todas certamente influenciadas pelo tipo de precursor orgânico e inorgânico inicialmente utilizado.

3.2.1.1 SÍNTESE DO ÓLEO DE MAMONA HIDROXILADO (OMH)

A hidroxilação do óleo foi realizada pelo método do ácido peracético.⁽¹⁰⁰⁾ Inicialmente foi preparado o ácido peracético. Para isso foram misturadas quantidades apropriadas de ácido sulfúrico concentrado (1,7mL) e ácido acético glacial (290mL) sob agitação. Em seguida peróxido de hidrogênio 30% (45mL) foi adicionado por 30 minutos.

Esta mistura foi mantida sob proteção da luz por 20 horas, com temperatura inferior a 25°C. Transcorrido este tempo foi adicionado acetato de sódio trihidratado para neutralizar a acidez excessiva, após a solução foi filtrada para separação do sal formado.

Em um balão de reação contendo o óleo de rícino (200g), adicionou-se a solução preparada anteriormente, por um período de 2 horas, a temperatura inferior a 25°C e sob agitação mecânica. Terminada a adição, o sistema foi aquecido até 50°C, sob agitação, por 4 horas. Após a solução atingir uma temperatura inferior a 35°C, foi adicionada água deionizada e o sistema foi agitado por mais 5 minutos. A fase aquosa foi removida após a separação das fases por decantação e este processo de lavagem foi repetido por duas vezes.

Bicarbonato de sódio (solução a 10%) foi adicionado para neutralização do sistema. Uma vez neutralizado a fase aquosa foi removida. O produto foi lavado novamente com água deionizada e retirou-se a fase aquosa. O excesso de oxidante foi removido pela adição de bissulfito de sódio (solução a 30%). A fase aquosa foi removida, a fase orgânica foi seca em sulfato de sódio anidro, sendo este separado por filtração.

3.2.1.2 SÍNTESE DO ÓLEO DE MAMONA EPOXIDADO (OE)

A epoxidação do óleo foi também realizada com ácido peracético.⁽¹⁰⁰⁾ A preparação do ácido foi realizada como descrita no item 4.2.1 e algumas modificações foram realizadas nas condições de adição do ácido ao óleo, se comparadas às descritas anteriormente, para controlar a reação e evitar a abertura dos anéis epóxidos formados.

Basicamente as modificações incluíram a aplicação de temperaturas mais baixas (20°C) desde a adição do ácido peracético até o final da reação. Após esta reação foram adicionadas água deionizada e 50mL de NaCl 10%, mantendo o sistema sob agitação. A solução foi filtrada e foi adicionado acetato de etila durante a filtração para diminuir a viscosidade da solução. Posteriormente o solvente foi removido com o auxílio de um rotavapor, sob vácuo e temperatura inferior a 40°C.

3.2.1.3 CARACTERIZAÇÃO DOS ÓLEOS FUNCIONALIZADOS.

Os óleos funcionalizados obtidos foram caracterizados por RMN de hidrogênio, através do qual foram determinados os graus de conversão das ligações duplas em outras funcionalidades.⁽¹⁰¹⁾

As análises dos óleos foram realizadas em aparelho Varian VXR-200 de 200MHz, preparadas em CDCl_3 , utilizando tetrametilsilano (TMS) como referência.

3.2.2 SÍNTESE DOS FILMES HÍBRIDOS

Foi realizado um conjunto de experimentos iniciais para determinar as melhores condições reacionais para cada série de filmes sintetizados, avaliando o tempo e a temperatura de reação, o tempo de pré-cura, a necessidade de atmosfera controlada, o tempo e a temperatura de cura.

Todos os filmes foram preparados através do método sol-gel, sob atmosfera inerte, adicionando-se as quantidades apropriadas dos precursores orgânico e inorgânico para a composição desejada, sendo mantidos sob agitação por um período pré-determinado para cada série. Os filmes sintetizados nesta dissertação apresentaram os seguintes componentes:

Óleo de mamona hidroxilado (OMH) e isopropóxido de titânio (TIP);

Óleo de mamona epoxidado (OE) e aminopropiltriétoxissilano (APTES);

OE, APTES e tetraetoxissilano (TEOS);

OE, APTES e TIP;

OE, TEOS e TIP.

As misturas reacionais foram aplicadas em dois tipos de suportes: em placa de alumínio (com composição: 99%Al, 0,20%Cu, 0,10% Zn, 0,05% Mn, 0,05%Ti e 0,05% de outros metais), onde a mistura foi aplicada em toda sua extensão (10 cm X 10 cm) com auxílio de um espaçador com espessura definida de 76,9 μm de filme úmido, para preparar amostras para realizar ensaios de adesão, dureza e corrosão. E em placa de Teflon[®], onde as soluções foram vertidas, a fim de obter-se filmes mais espessos, permitindo assim sua

posterior remoção, para realização de análises de ensaios mecânicos, inchamento, MEV, EDS, DSC, TGA e IR-ATR.

3.2.2.1 SÍNTESE DOS FILMES CONTENDO ÓLEO DE MAMONA HIDROXILADO E ISOPROPÓXIDO DE TITÂNIO (OMH/TIP)

Os filmes foram preparados pela adição de ácido fórmico ao óleo hidroxilado sob atmosfera inerte, seguida da adição de TIP. A reação foi mantida sob forte agitação durante 3 horas. Os filmes contendo diferentes proporções de precursor inorgânico (em massa) foram assim denominados: OMH95/TIP5 (95% de óleo de mamona hidroxilado e 5% de TIP), OMH90/TIP10 (10% de TIP) e OMH85/TIP15 (15% de TIP).

As soluções obtidas foram vertidas sobre placas de Teflon® e espalhadas nas placas de alumínio com auxílio de espaçador. Após 48 h de pré-cura em dessecador, as placas foram curadas sob aquecimento em estufa. Os filmes sobre Teflon® foram curados a 120°C por 48 h. Os filmes sobre alumínio foram curados através de aquecimento na seguinte ordem: 1 h a 60 °C, 1 h a 130 °C, 1 h a 180 °C e 1 h a 210 °C. Este aquecimento foi diferenciado em função do comportamento dos filmes em Teflon® e em alumínio.

Durante a reação de síntese do filme híbrido OMH90/TIP10, foi realizado o monitoramento da reação por RMN ¹H. Para isso, alíquotas da mistura reacional foram removidas do meio reacional e a análise realizada imediatamente.

3.2.2.2 SÍNTESE DOS FILMES CONTENDO ÓLEO DE MAMONA EPOXIDADO E 3-AMINOPROPILTRIETOXISSILANO (OE/APTES)

Os filmes foram preparados pela adição do APTES ao óleo epoxidado (apresentando 40% de conversão das ligas duplas em grupos epóxido) em atmosfera inerte. O sistema foi aquecido à temperatura de 80°C e submetido a agitação vigorosa por 3h. Após este período foi adicionado o catalisador dibutildilaurato de estanho e 1gota de água e mantido por mais 1h sob agitação.

A série dos filmes foi sintetizada contendo quantidades de precursor inorgânico APTES calculadas para comprometer 10, 20, 50, 70 e 100% das posições epóxi do

precursor orgânico e foram denominados: OE, OE/APTES(10%), OE/APTES(20%), OE/APTES(50%), OE/APTES(70%) e OE/APTES(100%).

As soluções obtidas foram vertidas sobre placas de Teflon® e espalhadas sobre placas de alumínio, como descrito anteriormente. Após 72h de pré-cura, as placas foram colocadas em estufa. Para a cura dos filmes sobre Teflon® foram necessários dois procedimentos: aqueles contendo menores proporções do precursor inorgânico necessitaram 48 h de aquecimento para a cura, enquanto que para aqueles filmes com maiores proporções de APTES apenas 24 h. A temperatura usada foi de 175°C. Os filmes sobre alumínio foram submetidos a aquecimento com rampa temperatura de 60 °C/1 h , 130 °C/1 h, 180 °C/1 h e 210 °C/1 h.

A preparação do filme híbrido OE/APTES (50%) foi selecionada para a realização do monitoramento da reação por RMN de ¹H. Este procedimento utilizou quatro alíquotas retiradas do meio reacional no início da reação e após 3 h de reação, além do OE. A análise foi realizada imediatamente após a remoção das alíquotas.

3.2.2.3 SÍNTESE DOS FILMES CONTENDO ÓLEO DE MAMONA EPOXIDADO, 3-AMINOPROPILTRIETOXISSILANO E ISOPROPÓXIDO DE TITÂNIO (OE/APTES/TIP)

Os filmes foram preparados pela adição do APTES ao óleo de mamona epoxidado (apresentando 40% de conversão das ligas duplas em grupos epóxido) em atmosfera inerte, e agitação vigorosa por 3h. Após este período foi adicionado isopropanol na proporção molar 4:1 (isopropanol:TIP). Em seguida, foram adicionados o TIP (em diferentes proporções em massa) e o catalisador dibutildilaruato de estanho sendo mantida a reação por mais 1 hora. A quantidade de APTES foi escolhida para comprometer 20% das posições epóxi, com a finalidade de deixar os outros grupos epóxi para possibilitar a reação direta entre esses grupos e o TIP. Os filmes foram denominados de acordo com as diferentes proporções do precursor inorgânico TIP (em massa):

OE95/APTES (20%)/TIP5, indicando 95% de óleo de mamona epoxidado e 5% de TIP,

OE90/APTES (20%)/TIP10;

OE85/APTES (20%)/TIP15;
OE80/APTES (20%)/TIP20;
OE75/APTES (20%)/TIP25;
OE70/APTES (20%)/TIP30.

As soluções obtidas foram vertidas sobre placas de teflon e espalhadas nas placas de alumínio. Após 48 h de pré-cura em dessecador, as placas foram curadas sob aquecimento em estufa: os filmes sobre Teflon® sob aquecimento, sendo que até a proporção de 15% de TIP foram necessárias 48 h em temperatura de 150 °C e para as proporções maiores com 40 h à 150°C os filmes já estavam curados. Os filmes sobre alumínio foram submetidos a aquecimento com rampa temperatura de 60 °C/1 h , 130 °C/1 h, 180 °C/1 h e 210 °C/1 h.

Quatro alíquotas da mistura reacional OE90/APTES (20%)/TIP10 foram extraídas durante a reação de síntese, para o monitoramento da reação por RMN de ¹H, sendo a análise realizada imediatamente após a coleta.

3.2.2.4 SÍNTESE DOS FILMES CONTENDO ÓLEO DE MAMONA EPOXIDADO, 3-AMINOPROPILTRIETOXISSILANO E TETRAETOXISSILANO (OE/APTES/TEOS)

Os filmes foram preparados pela adição do APTES ao óleo de mamona epoxidado (40%) em atmosfera inerte. O sistema foi aquecido à temperatura de 80°C sob agitação vigorosa por 3h. Após este período foi desligado o aquecimento, adicionado lentamente o TEOS, e na seqüência o catalisador dibutildilaruato de estanho, sendo mantido por 1 h.

A quantidade de APTES foi escolhida para comprometer 50% das posições epóxi. Este valor selecionado foi de 12% em massa, de tal forma que fosse um valor intermediário, não ficando com valores de componente inorgânico maiores que 50% relativamente ao óleo. Os filmes desta série foram denominados:

OE95/APTES(50%)/TEOS5, indicando 95% de óleo epoxidado 5% de TEOS;
OE90/APTES(50%)/TEOS10;
OE85/APTES(50%)/TEOS15;
OE80/APTES(50%)/TEOS20;

OE75/APTES(50%)/TEOS25;

OE70/APTES(50%)/TEOS30;

As soluções obtidas foram vertidas sobre placas de Teflon® e espalhadas nas placas de alumínio. Após 72h de pré-cura ao ar, as placas foram curadas sob aquecimento em estufa. Para os filmes sobre Teflon® foram necessários dois métodos de cura devido ao comportamento diferenciado resultante da proporção do precursor inorgânico TEOS: aqueles com menores proporções do TEOS necessitaram de 48 h de aquecimento para a cura enquanto que aqueles com maiores proporções apenas 24 h, ambos em temperatura de 175°C. Os filmes sobre alumínio foram submetidos a aquecimento com rampa de 60 °C/1 h, 130 °C/1 h, 180 °C/1 h e 210 °C/1 h.

Durante a reação de síntese do filme híbrido OE90/APTES (50%)TEOS20, foi realizado o monitoramento da reação por RMN ¹H. Para isso, alíquotas da mistura reacional foram retiradas do meio reacional e a análise realizada imediatamente após a coleta.

3.2.2.5 SÍNTESE DOS FILMES CONTENDO OE/TIP/TEOS

Para a síntese dos filmes contendo TIP e TEOS foram testadas duas rotas de acordo com a bibliografia.⁽⁴³⁾ A rota sintética descrita abaixo foi a selecionada uma vez que se mostrou a mais adequada para os precursores usados.

Ao óleo de mamona epoxidado (44%), sob atmosfera inerte, foi adicionado o isopropanol previamente seco para diminuir a viscosidade, colocou-se sob agitação até que esta se tornou vigorosa, em seguida foram adicionados simultaneamente os dois precursores e a reação foi mantida sob agitação por 3 h. Foi fixada a proporção de TIP em 10% em massa com relação ao óleo de mamona epoxidado e variada a proporção de TEOS. Os filmes obtidos foram denominados:

OE80/TIP10/TEOS10, indicando 80% de óleo epoxidado, 10% de TEOS e 10% de TIP, em massa;

OE7/TIP10/TEOS15;

OE70/TIP10/TEOS20;

OE65/TIP10/TEOS25 e

OE60/TIP10/TEOS30.

As soluções obtidas foram vertidas sobre placas de Teflon® e espalhadas nas placas de alumínio. Após 48 h de pré-cura, as placas foram colocadas sob aquecimento em estufa. Os filmes depositados sobre Teflon® apresentaram comportamentos diferenciados de acordo com a proporção de precursor adicionado: os filmes com proporções menores que 20% de TEOS necessitaram de 5h de aquecimento em temperatura de 60°C, enquanto que aqueles com proporções maiores que esta não houve necessidade de aquecimento. Os filmes sobre alumínio foram submetidos a aquecimento com rampa de 60°C/1 h, 130°C/1 h e 180°C/1 h.

Durante a reação de síntese do filme híbrido OE70/TIP10/TEOS20, foi realizado o monitoramento da reação por RMN ¹H. Para isso, alíquotas da mistura reacional foram removidas após a adição dos precursores, e após o período de 3h de reação, além do OE, sendo a análise realizada imediatamente após a coleta.

3.2.2.6 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES HÍBRIDOS

Os filmes depositados em placa de Teflon® foram removidos com auxílio de lâmina cortante e caracterizados conforme descrito abaixo:

Análises térmicas (DSC e TGA): As análises de TGA foram realizadas em um equipamento TA Instruments 2950 Thermogravimetric Analyzer- Mod 2050, utilizando-se uma taxa de aquecimento de 20 °C/min, até 600 °C sob atmosfera de nitrogênio, na qual foi realizada a troca do nitrogênio para ar e o aquecimento prosseguiu até 1000 °C. Através da análise termogravimétrica (TGA) foram determinados o percentual de precursor inorgânico incorporado no material híbrido e as eventuais mudanças na estabilidade térmica destes materiais.

As análises de DSC foram realizadas em equipamento DSC 2910-Du Pont Instruments, utilizando-se uma taxa de aquecimento de 20 °C/min, em atmosfera de nitrogênio, na faixa de temperatura de -150 °C a 250 °C. A amostra com cerca de 10mg foi cortada, com a finalidade de permitir que a análise fosse reprodutível, foi colocada em cadinho de alumínio e após vedado a fim de não ocorrer vazamentos durante a análise. Foram medidas as temperaturas de transição vítrea (T_g) dos filmes sintetizados.⁽¹⁰²⁾

Microscopia eletrônica de varredura (MEV): As análises de MEV foram realizadas em um equipamento JEOL modelo JSM-6060. As amostras foram fraturadas sob nitrogênio líquido, fixadas em suportes com fita condutora, metalizadas com ouro e observadas perpendicularmente à fratura. Com esta análise observamos as características morfológicas dos filmes híbridos.

Espectroscopia por dispersão de energia (EDS): As análises de EDS foram realizadas em um equipamento JEOL modelo JSM-5800. Foram utilizadas as mesmas amostras usadas nas análises de MEV. Essa análise foi realizada para verificar a incorporação efetiva do precursor inorgânico nos filmes.

Espectroscopia na região do infravermelho (IV) , com acessório de reflectância total atenuada (ATR): Os espectros dos filmes curados foram obtidos em equipamento infravermelho por transformada de fourier Shimadzu FT-IR 8300 HATR (Horizontal Attenuation Total Reflection), usando cristal de ZnSe. Os espectros foram obtidos na faixa de 4000-650 cm^{-1} , com 32 scans e resolução de 4 cm^{-1} .

Teste de inchamento em tolueno: Foram recortados 3 corpos de prova de aproximadamente 1 cm^2 de cada filme. As amostras foram pesadas e colocadas em frascos âmbar contendo uma quantidade de tolueno suficiente para manter o filme totalmente imerso no solvente. Os frascos foram colocados em um banho de água à temperatura constante de 30 °C. Após 2 h, os filmes foram pesados. As massas inicial (m_i) e final (m) foram utilizadas no cálculo do grau de inchamento (Q) como mostra a equação abaixo.⁽⁵⁶⁾

$$Q = \frac{m - m_i}{m_i}$$

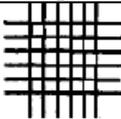
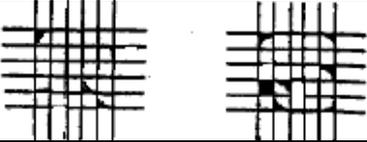
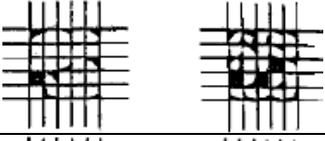
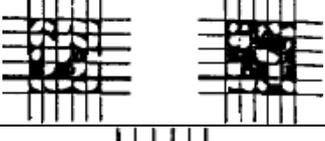
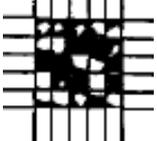
Ensaio de Tensão-deformação: Os ensaios foram realizados em aparelho EMIC DL 10000, em quatro corpos de prova de cada filme, com dimensões de aproximadamente 30mm x 8mm x 0,5mm, com razão de estiramento de 2mm/min e célula de carga de 20N.

Este ensaio foi realizado para verificar o comportamento mecânico dos filmes, onde é medida a tensão suportada pelo material e a deformação que ele sofre.

Os filmes produzidos em placa de alumínio foram submetidos aos testes descritos a seguir:

Adesão do filme pelo teste da fita: Foi utilizado o método padrão ASTM D 3359-95a⁽¹⁰³⁾, para avaliar as características de adesão do filme que reveste a superfície metálica. O método consiste em fazer cortes cruzados equidistantes com um sistema de lâminas paralelas e aplicar uma fita adesiva padrão, que após compressão, é retirada observando-se a região com o auxílio de uma lâmpada e uma lupa. A adesão do filme é classificada conforme a percentagem de área do filme removida, conforme tabela 3.

Tabela 3: Classificação da adesão em função da percentagem da área removida.

Classificação	Percentagem da área removida	Aparência da superfície metálica
5B	0%	
4B	< 5%	
3B	5-15%	
2B	15-35%	
1B	35-65%	
0B	>65%	

Dureza do filme pelo teste de dureza ao lápis: Utilizou-se o método padrão ASTM D 3363-92a⁽¹⁰⁴⁾. Este teste avalia a dureza do filme que reveste a superfície metálica através da observação do risco ao lápis feito na superfície do filme, em um ângulo de 45°. O teste consiste em fazer riscos na superfície do filme com uma seqüência de lápis até obter um risco com a marca da grafite no filme. Inicia-se o risco com o lápis mais duro (5H), seguindo a escala onde se obtém a marca da grafite do lápis no filme. O teste deve ser realizado por pelo menos duas pessoas. A dureza do filme corresponde à designação do último lápis que o riscar. Seguindo a seqüência abaixo.

6B – 5B – 4B – 3B - 2B - B - HB - F - H - 2H - 3H - 4H - 5H - 6H

mole

duro

Teste de resistência à corrosão em câmara salina: Os ensaios foram realizados em câmara de névoa salina BASS Ltda, modelo USC, utilizando a norma padrão ASTM B 117⁽¹⁰⁵⁾, para avaliar a resistência do filme produzido contra as influências externas. O método consiste em colocar o substrato metálico revestido com o filme em uma câmara onde é pulverizada uma névoa salina contendo solução de cloreto de sódio 50 g/L.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos para as séries de filmes híbridos sintetizados, sendo que inicialmente serão discutidas as reações de epoxidação e hidroxilação, primordiais neste trabalho.

Os resultados serão apresentados separadamente para cada série de filmes obtidos, na forma de tabelas e gráficos.

4.1 CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO DE MAMONA (OM) E DOS ÓLEOS DE MAMONA FUNCIONALIZADA ATRAVÉS DE RMN DE ^1H .

A seguir apresentaremos os resultados da caracterização do óleo de mamona de partida bem como a quantidade das funcionalizações inferidas a ele através de reações de epoxidação e hidroxilação.

No espectro de RMN de ^1H do óleo de mamona, Figura 17, observa-se um multiplete em aproximadamente 5,2-5,6 ppm correspondente aos hidrogênios metilênicos e ao hidrogênio do CH (A) do glicerol; o multiplete em 4,0-4,3 ppm é atribuído às ressonâncias $-\text{CH}_2$ (B) igualmente relativas ao glicerol. Em 3,6 ppm, o multiplete do $-\text{CH}$ no (F) que contém o grupo hidroxila. As demais ressonâncias são relativas aos hidrogênios ligados aos carbonos dos ácidos graxos nos quais se encontram os grupos metilênicos de $-\text{CH}_2-$ e $-\text{CH}_3$ terminal. Todos os picos encontram-se marcados na fórmula química esquematizada na Figura 19 e no espectro de RMN de ^1H . As ressonâncias A e B serão utilizadas para o cálculo do número de ligações duplas do óleo inicial e fator de normalização (anexo 1).

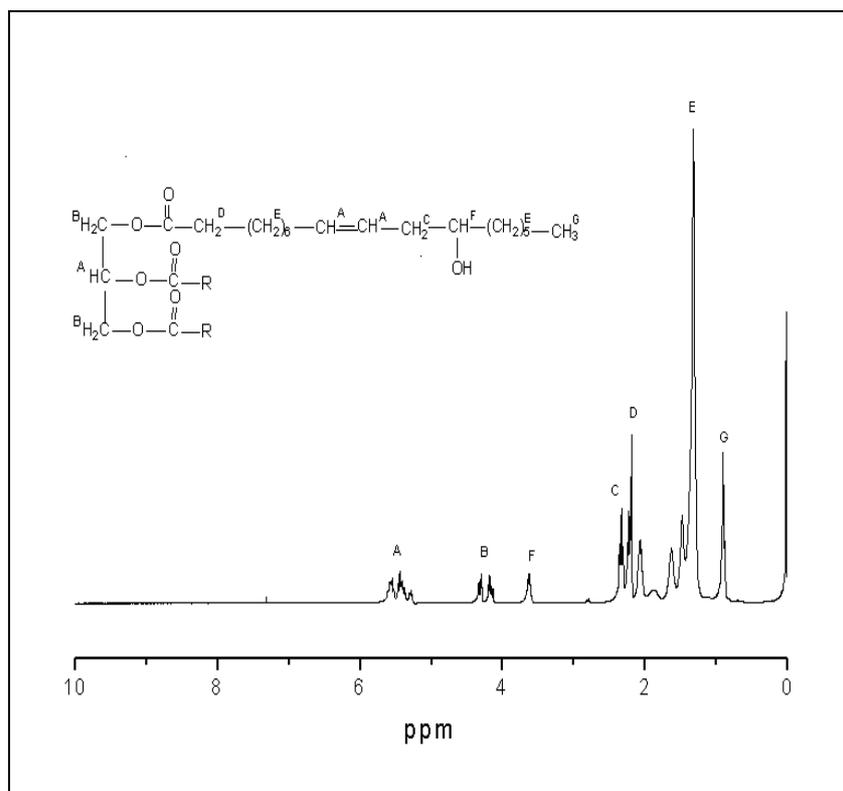


Figura 17: Espectro de RMN ¹H do óleo de mamona.

Através da reação de epoxidação, o óleo reage com o ácido peracético gerando o óleo epoxidado, o qual pode sofrer abertura do anel epóxido por estar em meio ácido, formando o polioliol. A seqüência destas reações encontra-se representadas na Figura 18.

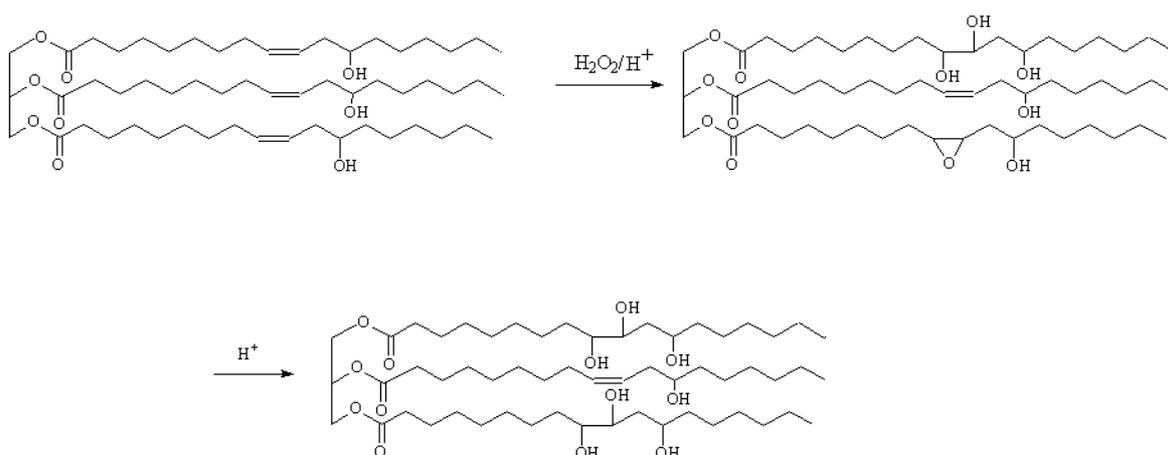


Figura 18: Reação de epoxidação parcial do óleo de mamona e abertura dos anéis.

No espectro de RMN de ^1H do óleo de mamona epoxidado, Figura 19, observa-se os picos relativos aos hidrogênios ligados aos carbonos contendo o grupo epóxido entre 2,8 e 3,2 ppm. Observa-se também em 3,8 ppm o pico relativo CH ligado ao OH formados a partir da abertura do anel epóxido. A formação dos grupos hidroxilados, ocorre devido a acidez do meio reacional ou quando temperatura empregada é elevada. Neste experimento, realizado a temperatura de 25 °C, observou-se abertura do anel epóxido.^(A79)

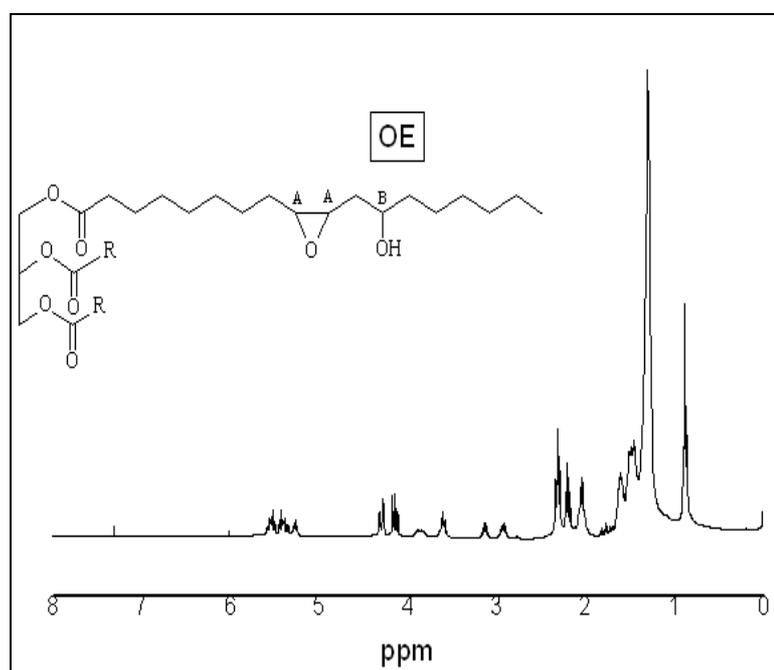


Figura 19: Espectro de RMN ^1H do óleo de mamona epoxidado.

No espectro de RMN de ^1H do óleo de mamona parcialmente hidroxilado, na Figura 20, observa-se a formação de grupos hidroxila em δ 3.8 ppm.

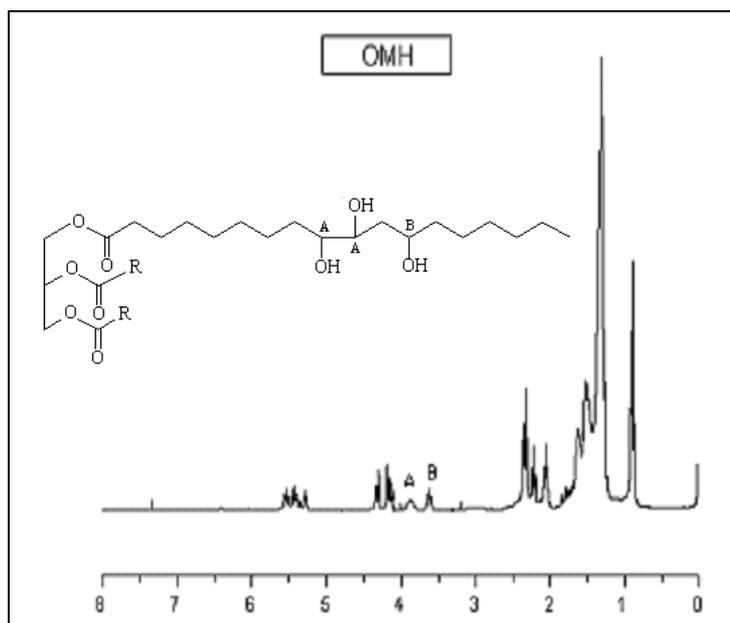


Figura 20: Espectro de RMN¹H do óleo de mamona hidroxilado.

Através da área dos espectros de RMN de ¹H, pode-se calcular os valores de conversão, percentagens de epóxido formado e seletividade da reação (anexo 1). Os dados estão apresentados na tabela 4.⁽¹⁰¹⁾

Tabela 4: Resultados obtidos através dos espectros de RMN ¹H.

Amostra	% Conversão	% de epóxidos	% de hidroxilas
Óleo inicial	–	–	100
OMH	53	–	135
OE1	70	28	137
OE2	48	40	109
OE3	59	44	114

O OMH apresentou 35% de hidroxilas remanescentes apesar de ter 53% de conversão das ligações duplas, significando que ocorreram outras reações paralelas, como por exemplo com o ácido contido no meio reacional. Nas reações onde formou anel

epóxido observou-se que apesar dos cuidados reacionais tomados ocorreu abertura do anel, mostrando a dificuldade de controle desta reação devido a alta reatividade do anel epóxido.

4.2. FILMES HÍBRIDOS DA SÉRIE OMH/TIP

Os filmes híbridos da série OMH/TIP foram sintetizados utilizando o óleo de mamona hidroxilado (35% de hidroxilas adicionais com relação ao óleo de mamona inicial) e TIP (5, 10 e 15% em massa do precursor). A quantidade de precursor inorgânico ficou limitada a 15% de TIP devido a observação de separação de fases ainda no início da reação. Esta separação de fase parece ser um problema comum na obtenção de híbridos com precursores sol-gel.^(10, 35)

O monitoramento da reação foi realizado através do espectro de RMN ^1H , para o filme contendo 10% de TIP e encontra-se registrado na figura 21. Para comparação estão apresentados também os espectros de ressonância de ^1H do TIP e do isopropanol, figura 22. Observa-se que quando TIP é adicionado na reação surgem novas ressonâncias (A, B e C) no espectro da mistura reacional devido a formação de isopropanol durante o curso reacional. Observa-se também que o sinal referente a hidroxila do isopropanol (C) desloca-se para 3,2 ppm, e 2,8 ppm em consequência de seu desligamento do TIP e posterior evaporação.

Quantitativamente é possível caracterizar o número de hidroxilas remanescentes na mistura, através da intensidade dos picos. Pela análise das integrais observou-se uma diminuição das áreas dos picos relacionados a este grupo, que inicialmente era de 135% em relação à percentagem inicial para 98%, indicando que houve reação entre este grupo e o TIP durante o período reacional. Após o período de pré-cura este pico diminui para 58% mostrando que a reação com o precursor inorgânico permanece acontecendo, ou ocorre reação de desidratação, aumentando assim o número de duplas favorecendo portanto a cura auto-oxidativa.

Através destas indicações sugere-se que a reação de hidrólise é a primeira etapa para a reação do precursor inorgânico seguida da condensação entre a molécula do óleo e o precursor inorgânico, como esperado para este tipo de reação.

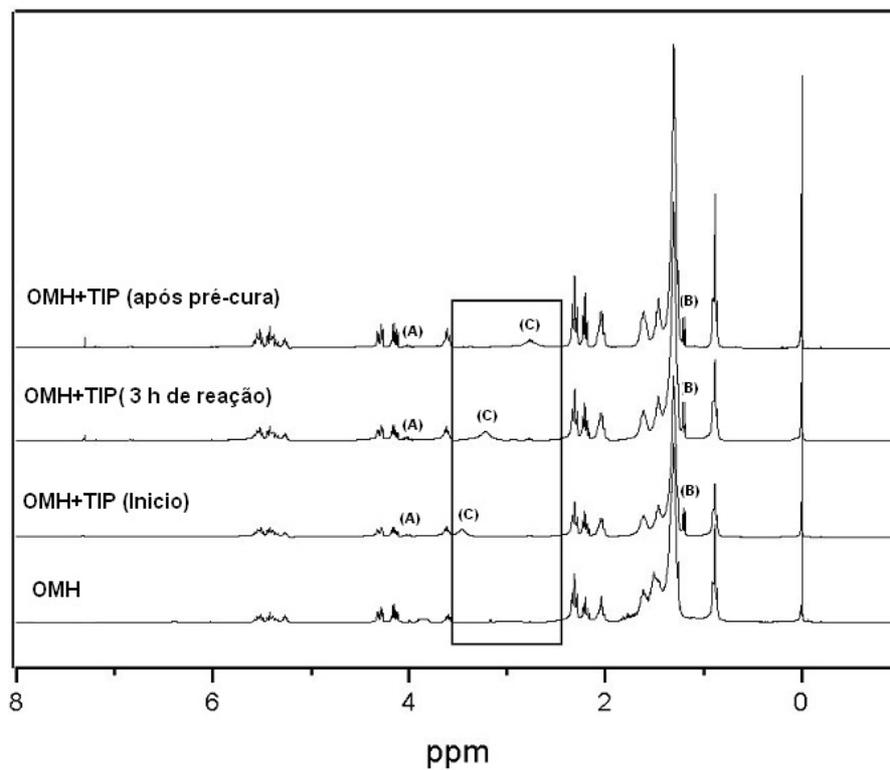


Figura 21. Monitoramento da reação OMH/TIP através Espectros de RMN de ^1H .

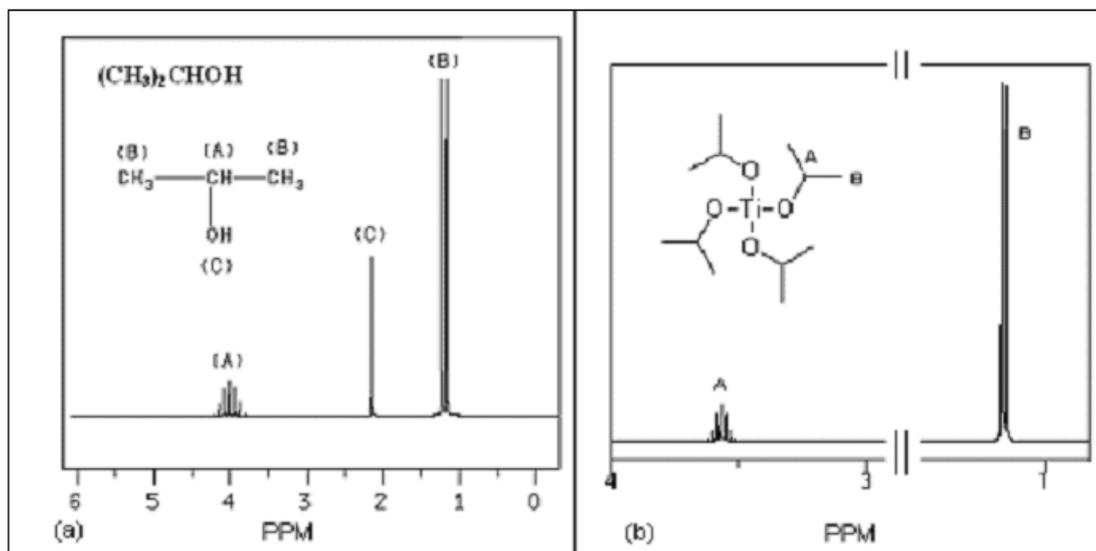


Figura 22: Espectros de RMN de ^1H do Isopropanol (a) e do TIP (b).

Normalmente a reação de hidrólise e condensação do TIP, ocorre rapidamente devido a grande reatividade do mesmo. Essas reações são ilustradas na Figura 23.

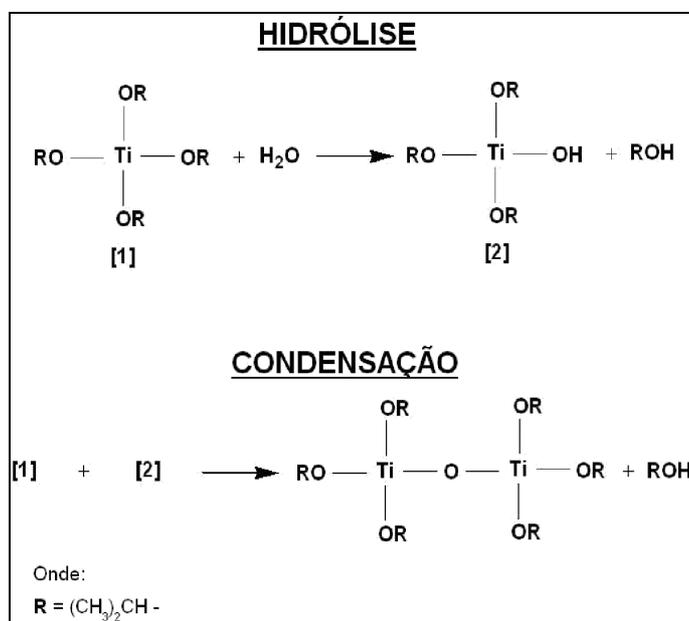


Figura 23: Reação de hidrólise e condensação do TIP.

No entanto, de acordo com o espectro de RMN de ^1H referente ao monitoramento da reação, sugerimos o mecanismo de reação, apresentado no esquema da figura 24, o qual adquire importância, já que neste monitoramento observou-se o desaparecimento dos hidrogênios ligados ao $-\text{C}(\text{OH})-$ do óleo, mostrando claramente a reação entre os grupos hidroxila com o TIP, formando isopropanol.

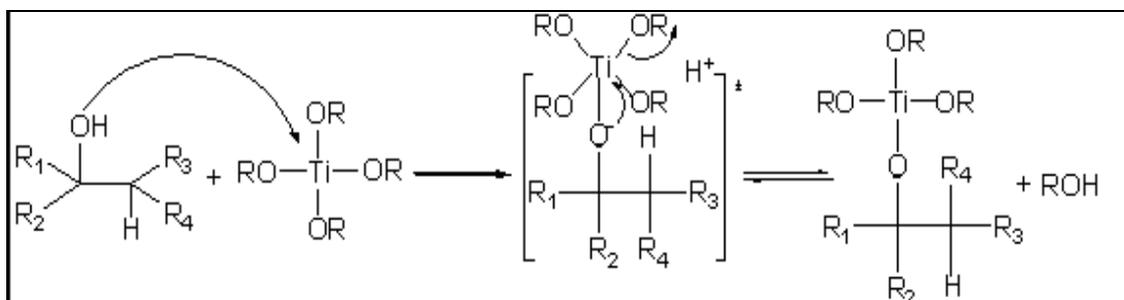


Figura 24: Reação entre o precursor orgânico e o inorgânico.

Os filmes desta série obtidos em placa de Teflon[®] apresentaram-se macroscopicamente homogêneos, brilhantes, e transparentes. A coloração se tornou mais escura com o aumento da proporção de precursor inorgânico, embora para o filme com 15% de TIP a aparência ficou semelhante ao óleo puro, conforme apresentado na figura 25.

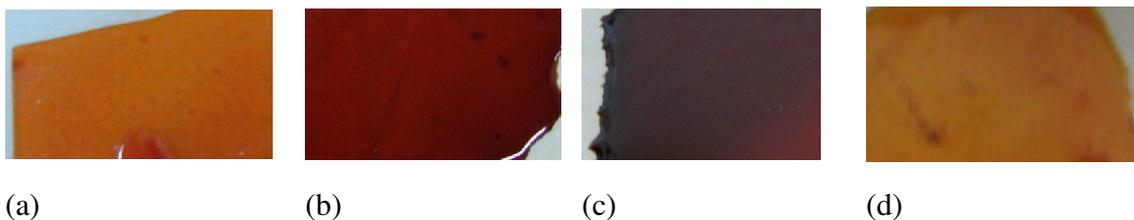


Figura 25: Filmes (a) OMH, (b)OMH95/TIP5,(c)OMH90/TIP10 e (d)OMH85/TIP15.

A transparência dos filmes pode ser observada na Figura 26, onde o filme OMH95/TIP05 foi sobreposto a uma etiqueta branca contendo a inscrição OHTip em preto.



Figura 26: Filme OMH95/TIP05

A avaliação morfológica dos filmes realizada através de imagens de MEV, Figura 27, mostra que os filmes são homogêneos, nos aumentos observados.

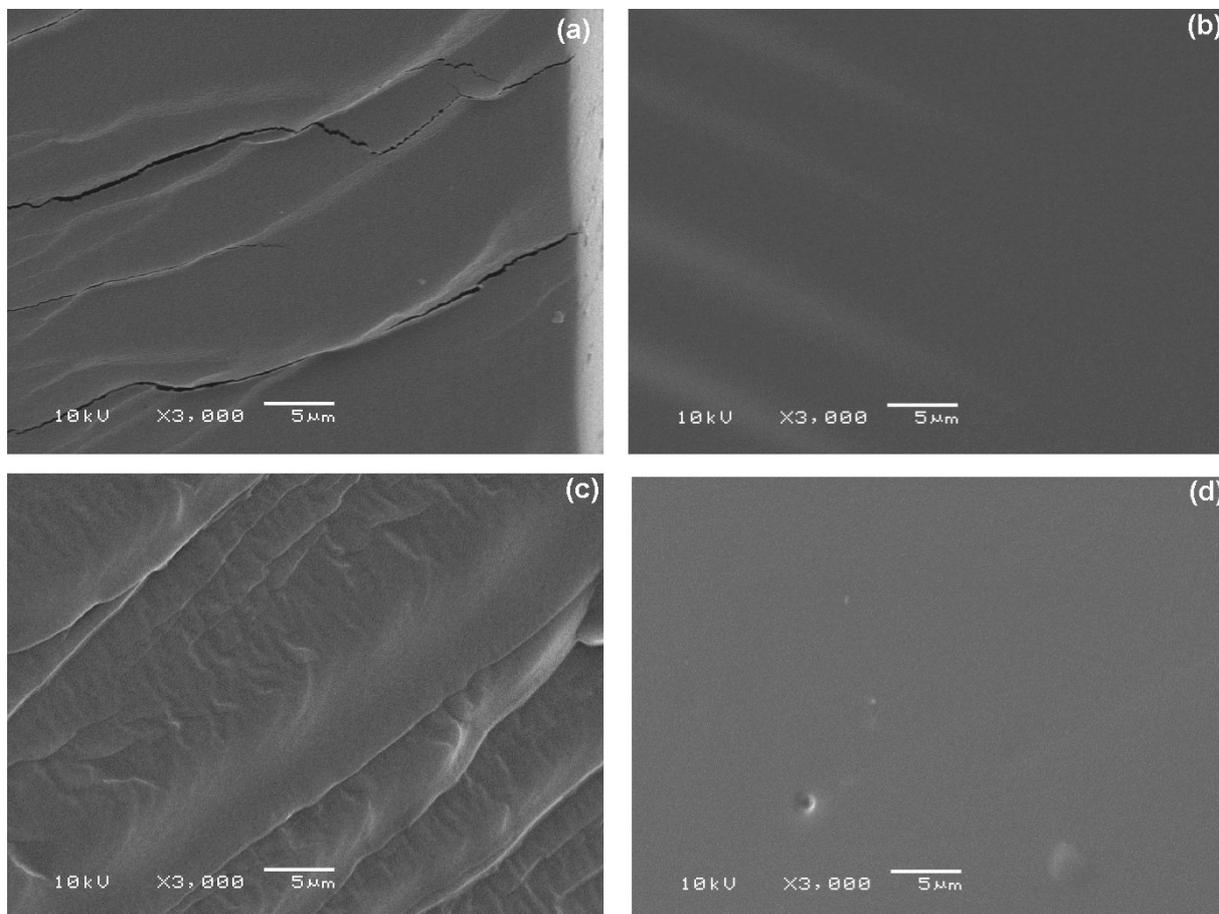


Figura 27: Imagem de MEV dos filmes: (a) OMH, (b)OMH95/TIP5, (c) OMH90/TIP10 e (d) OMH85/TIP15.

O espectro de EDS obtido para o filme OMH (a) e OMH90/TIP10 (b), Figura 28, mostra a presença do titânio no filme híbrido, confirmando a incorporação deste precursor de forma homogênea no filme vista através do mapeamento.

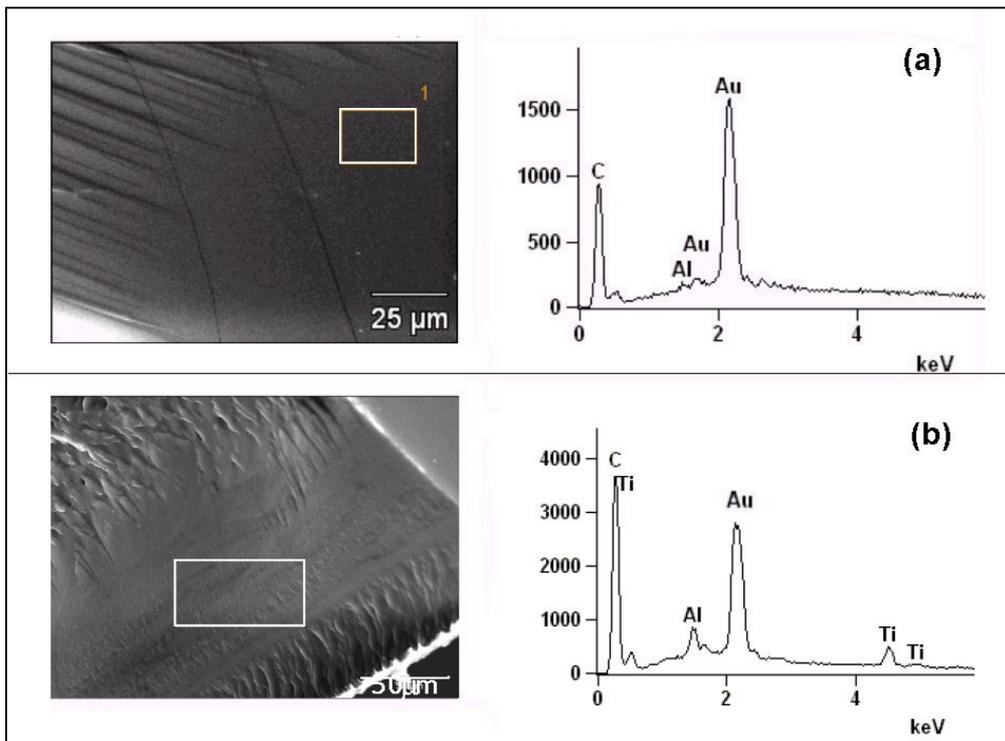


Figura 28: Espectro de EDS correspondente às áreas selecionadas para (a) OMH e (b) OMH90/TIP10.

Os espectros de IV-ATR do filme de OMH e do filme híbrido OMH90/TIP10 são mostrados na figura 29. Todas as bandas de absorção no espectro de OMH são características para filmes derivados de óleo.

As frequências de estiramento do filme de OMH, do OMH90/TIP10, e TiO_2 são listados na tabela 5. É importante observar que a sobreposição de bandas faz com que não seja tão simples a caracterização das ligações entre os diferentes precursores através do espectro de IV.

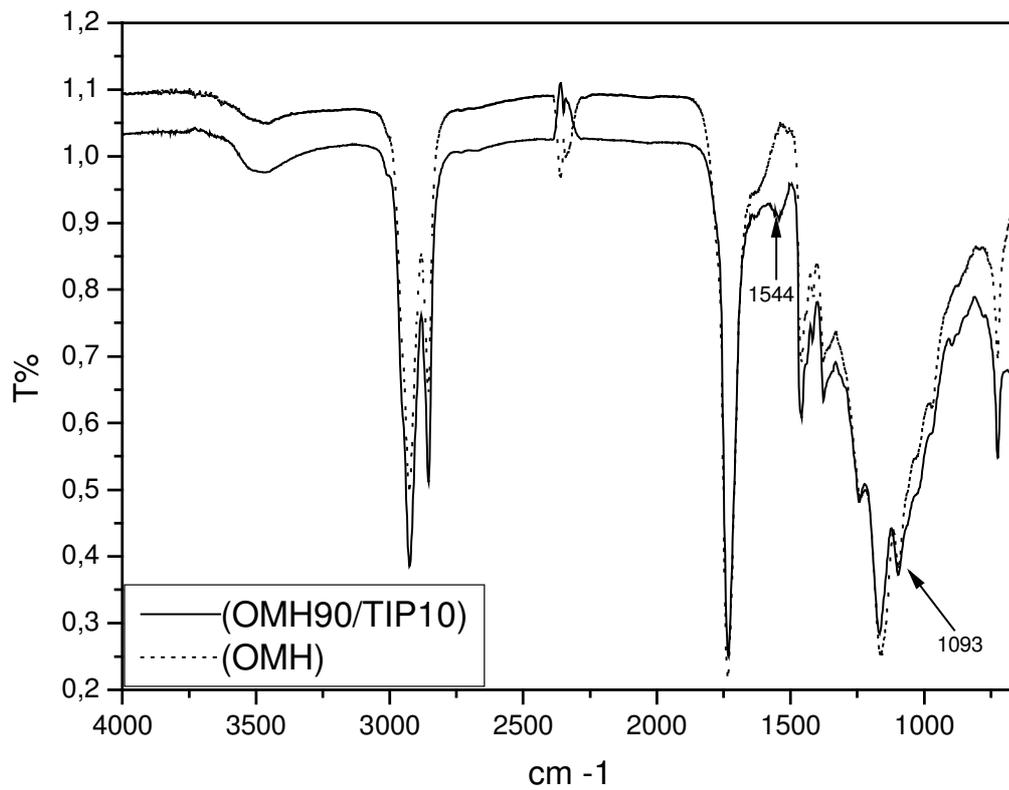


Figura 29. Espectros de IV-ATR do filme de OMH e do filme híbrido OMH90/TIP10.

Tabela 5: Atribuições do espectro de IV do filme de OMH, do filme híbrido OMH90/TIP10 e do TiO₂.

	OMH	OMH90/TIP10	TiO ₂ ^(23,41,106)
OH	~3480 L	~3480 L	
$\tilde{\nu}$ CH ₂ alifático	~2900 F	~2900 F	
$\tilde{\nu}$ CH ₂ alifático	~2850 F	~2850 F	
ν C=O éster	~1735 F	~1735 F	
Ti-O-C		~1544 f	
ν C-OO metileno	~1460 M	~1458 F	
ν C-H metil	~1370 f	~1370 M	
C-O éster	~1210 o	~1244 M	
C-O éster/ Ti-O	~1190 F	~1187 F	
Ti-O/ Ti-OH /Ti-O-Ti	~1105 o	~1093 M	
	~995 o	~990	
	~870 f		
Ti-O-C/ Vibração CH ₂	~722 f	~724 M	
Ti-O-Ti	entre 800-400cm ⁻¹		
TiO ₂			640-610
			515-446
			393

No espectro de IV, em números de onda mais elevados (3480 cm⁻¹) aparece uma banda larga resultante do estiramento OH do Ti-OH e/ou da hidroxila do óleo de mamona, Algumas bandas se sobrepõem devido as características alifáticas similares dos filmes. A banda fraca do estiramento vibracional da ligação Ti-O-C em 1544 cm⁻¹, a banda forte em 1187 cm⁻¹ e as bandas de absorção em 1093 cm⁻¹ e em 990 cm⁻¹, são atribuídos ao estiramento Ti-O, Ti-OH ou ao Ti-O-Ti do sistema híbrido. As bandas são fracas no espectro já que a quantidade de TIP está em baixa proporção. A banda característica do

estiramento vibracional Ti-O-Ti, entre 400-800 cm^{-1} , não é observada uma vez que a técnica de IV-ATR é restrita devido à interferência do cristal de SeZn.^(12, 13, 23, 39, 44, 106)

A estabilidade térmica do híbrido foi avaliada através da termogravimetria (TGA). A Figura 30 mostra as curvas termogravimétricas para a série de híbridos, bem como para o filme de OMH, onde se observa apenas uma perda de massa tanto para o filme de OMH como para os filmes híbridos. Inicialmente observa-se que o filme de óleo inicia a se decompor a temperatura de 293 °C enquanto que, os filme híbridos iniciam a decomposição com temperatura de 283°C, mostrando a diminuição inicial da estabilidade térmica para os filmes híbridos.

No entanto, com aproximadamente 40% desta perda ocorre o cruzamento das temperaturas e os filmes híbridos terminam o processo de decomposição a uma temperatura de 12 °C maior que o OMH. Esse comportamento pode ser atribuído a inclusão do composto inorgânico e a formação de sítios mais ricos em composto orgânico e inorgânico, sendo que inicialmente ocorre a degradação do sítio mais rico em composto orgânico restando o sítio inorgânico que devido a esse composto é mais estável.

Observa-se ainda um aumento no resíduo com o acréscimo de TIP, considerando a combustão completa do óleo e a conversão do TIP em óxido de titânio. Um pequeno resíduo presente no final da calcinação no filme de óleo puro e proporcionalmente na série de filmes híbridos é provavelmente devido a impurezas do processo. As quantias de resíduo (%) esperado para a conversão total e o resíduo encontrado encontram-se na tabela 6, mostrando coerência entre os resíduos calculados e encontrados para cada filme.

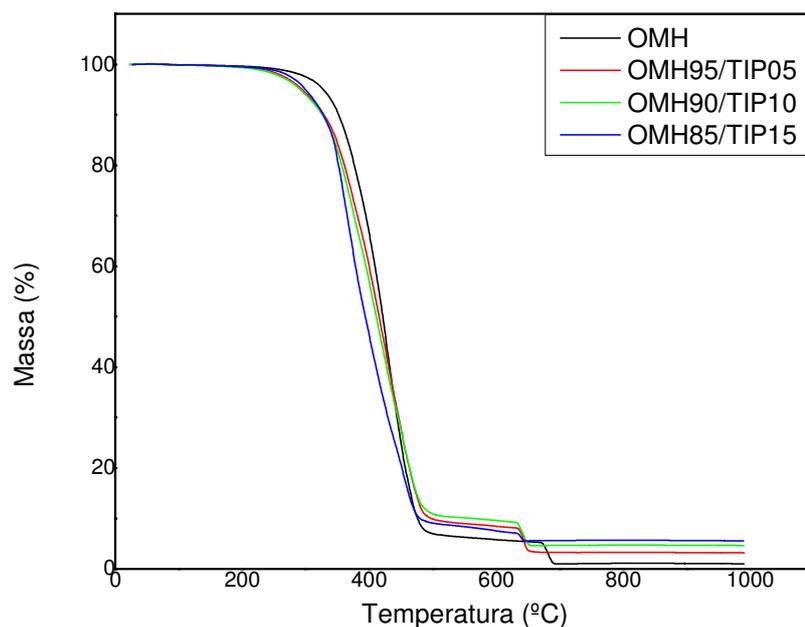


Figura 30: Curvas de TGA para os filmes contendo OMH e TIP.

As curvas de DCS foram empregadas para análise das possíveis relaxações térmicas dos materiais. Observa-se para todos os filmes da série apenas uma relaxação correspondente a transição vítrea dos filmes, figura 31, confirmando a homogeneidade dos filmes. Os valores do Tg são apresentados na tabela 6 e pode-se observar que a Tg aumenta gradualmente com o acréscimo de TIP, indicando um aumento no grau de reticulação, que reduz a mobilidade de segmentos da cadeia, ou a existência de grupos polares, que tendem a aproximar mais fortemente as cadeias entre si, aumentando as forças de interação.⁽¹⁰²⁾

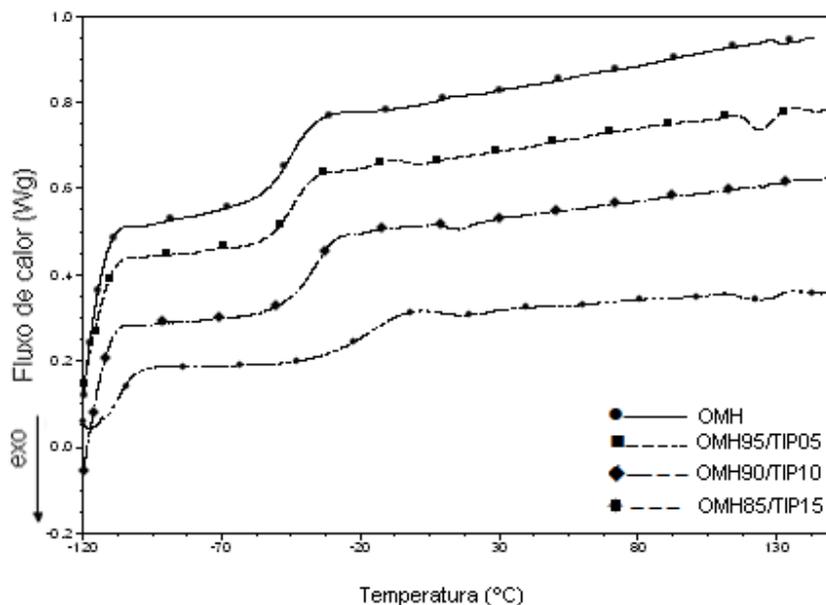


Figura 31: Curvas de DSC para os filmes da série contendo OMH e TIP.

Tabela 6: Resíduos de TGA e valores de Tg dos filmes da série OMH/TIP.

Filmes	Resíduo TGA (%)		Tg (°C)
	Esperado	Encontrado	
OMH	0	1.22	-43.73
OMH95/TIP05	1.40	2.13	-41.86
OMH90/TIP10	2.80	2.79	-37.17
OMH85/TIP15	4.20	5.00	-18.56

Nos dados dos ensaios mecânicos realizados nos filmes híbridos da série OMH/TIP observou-se que os filmes são muito frágeis e resistem somente a pequenas deformações, apresentando alguns problemas na fixação da amostra no equipamento para este tipo de análise. A figura 32 mostra as curvas de tensão-deformação obtidas para os filmes, onde pode-se observar apenas deformação elástica. Qualitativamente há um aumento na tensão e uma diminuição na deformação de todos os híbridos comparados com os filmes de óleo de mamona hidroxilado, no entanto mostra uma discrepância na tensão para o filme 95/05 onde a tensão diminui levemente.⁽¹⁾ Para uma melhor visualização destes dados foram

traçados os gráficos de deformação máxima \times proporção de precursor (a) bem como de tensão máxima \times proporção de precursor (b), figura 33.

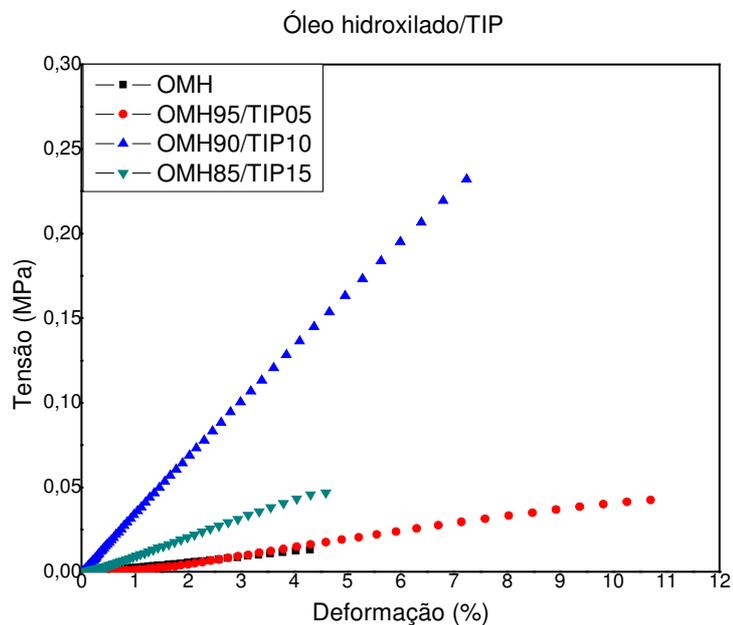


Figura 32: Teste de tensão versus deformação para os filmes da série OMH/TIP.

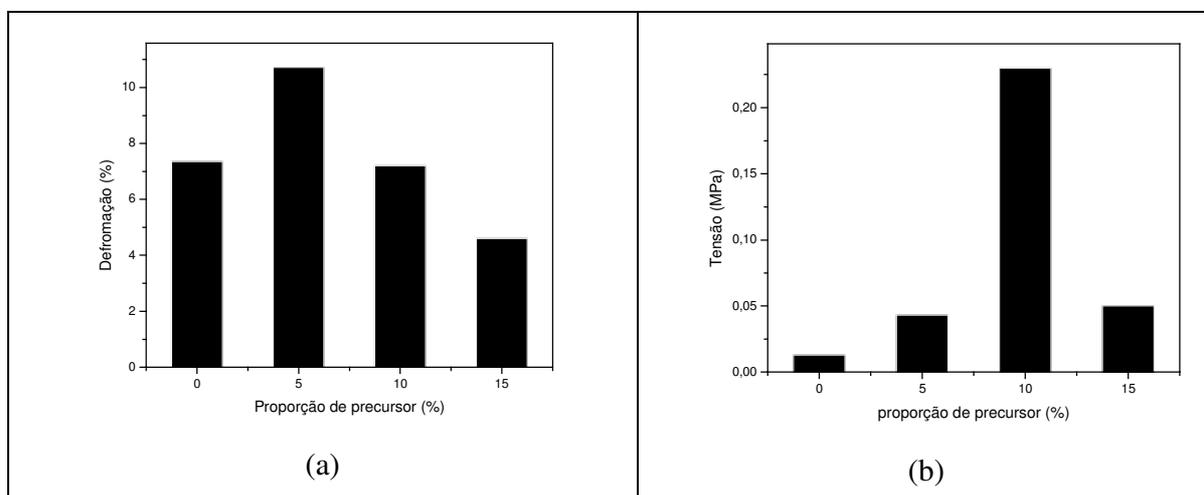


Figura 33: (a) Deformação máxima \times proporção de precursor e (b) tensão máxima \times proporção de precursor inorgânico.

Os filmes depositados em alumínio com espaçador de 76,9 μm apresentaram após a cura uma espessura média de 15 μm com desvio padrão de 4,7, o qual pode ser atribuído às reações de condensação e evaporação do solvente. As variações das medidas dos filmes formadas ocorrem devido a desigualdade com que estes processos acontecem, promovendo a retração do filme no alumínio. O óleo hidroxilado depositado em alumínio apresentou espessura de 12 μm com desvio 2,3 mostrando que os mesmos processos ocorrem durante o processo de cura.

Os resultados dos testes de adesão e dureza dos filmes curados sobre placa de alumínio encontram-se na Tabela 7. Observa-se que a adesão é máxima independente da composição do filme, enquanto a dureza aumenta até a composição 90/10.^(54,62) Em todos os filmes OMH85/TIP15, observou-se este no resultado da dureza fora da tendência daqueles obtidos para os demais filmes da série, sugerindo que apesar do filme ser homogêneo em nível microscópico, este pode ser o limite de incorporação.

Tabela 7. Resultados dos ensaios de adesão e dureza dos filmes da série de filmes OMH/TIP.

Teste/Composição	OMH	OMH95/TIP05	OMH90/TIP10	OMH85/TIP15
Adesão em Al	5B	5B	5B	5B
Dureza	2B	HB	H	2B

Os filmes preparados em placa de alumínio foram submetidos a teste em câmara de névoa salina. Na figura 36 encontram-se as fotos das placas de alumínio sem revestimento antes (a) e após 192 h de exposição à câmara salina (b). Observa-se na placa sem revestimento, 36 (b), sinais severos de corrosão branca, sendo que o processo corrosivo iniciou-se já nas primeiras 24 h de exposição.

Na figura 34 (c) são apresentadas as placas de Alumínio contendo os filmes da série OMH/TIP antes da exposição, e em 34 (d), os mesmos filmes, após 312 h em câmara salina. Os filmes mostrados em 34 (d) mantiveram-se sem qualquer sinal de corrosão, apesar da severidade do teste e do tempo de permanência naquela atmosfera.

Para avaliar se ocorre migração subcutânea nos filmes a partir da superfície riscada os filmes apresentados na figura 34 (d) foram riscados com lâmina cortante, após o período

de 312 h de exposição. Em 34 (e) são mostrados os mesmos filmes já riscados, que serão expostos novamente à câmara salina e, em 34 (f), estes mesmos filmes após o total de 720 h de exposição na câmara salina. Os filmes se mantiveram intactos, sem sinais de migração subcutânea da corrosão, comprovando a elevada adesão mostrada na Tabela 7, e mostrando o excelente desempenho como protetor de metais à corrosão.

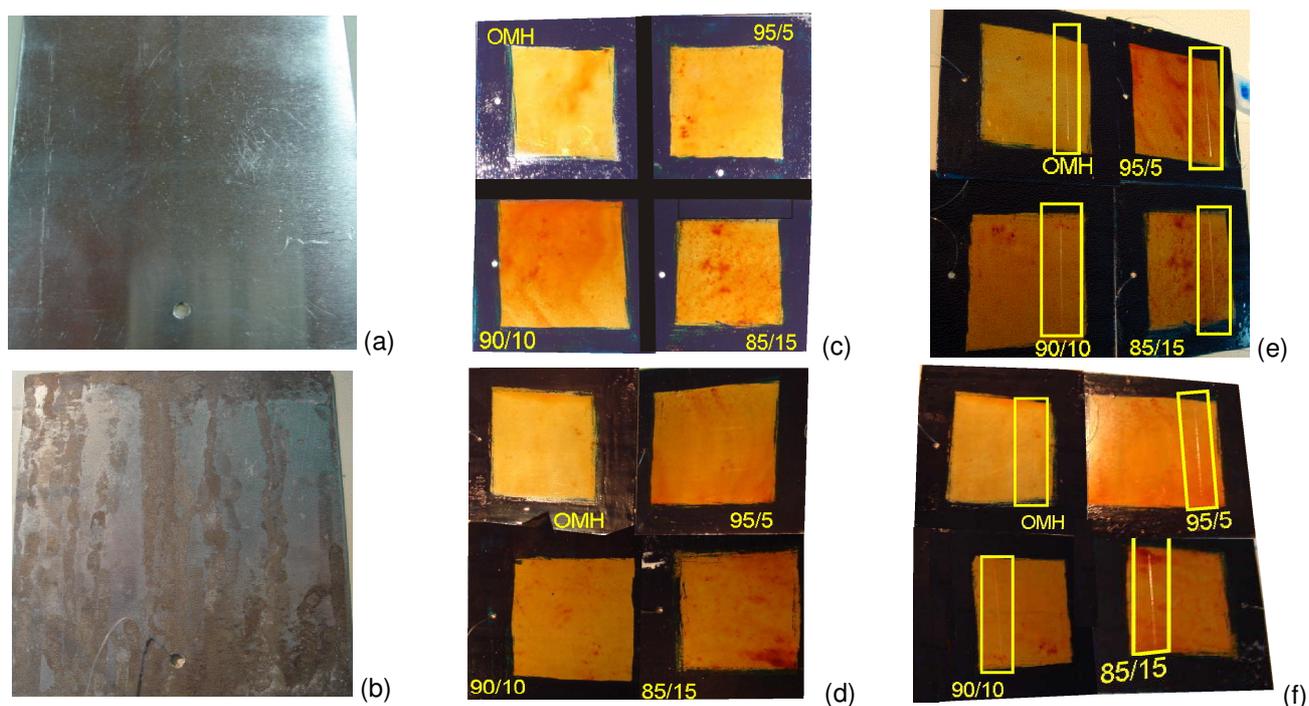


Figura 34. Materiais submetidos à câmara salina: (a) placa de alumínio não recoberta antes da exposição; (b) placa não recoberta após 192 h de exposição; (c) placas recobertas com filmes da série OMH/TIP antes da exposição; (d) idem após 312h de exposição; (e) placas com filmes riscados com lâmina; (f) idem observadas após um total de 720.

4.3. FILMES HÍBRIDOS DA SÉRIE OE/APTES

A presença de grupos epóxidos nos óleos é de grande importância nesta série, pela possibilidade de reação com compostos como o APTES. Aminas primárias ou secundárias reagem facilmente com anéis epóxi provocando a abertura dos mesmos. Nesta reação ocorre a adição dos grupos $-NH_2$ com a função epóxi, onde o grupo amino será adicionado a estrutura do óleo com a formação de um grupo OH.⁽⁹⁾

Após a reação do óleo epoxidado com o APTES, o produto formado disponibiliza os três sítios da terminação $-\text{Si}(\text{OEt})_3$ do APTES para reações de hidrólise, facilitando a reação com os demais alcóxidos dos precursores inorgânicos formando híbridos da classe II.

Nos filmes da série OE/APTES, foram calculadas quantidades de modo que o APTES adicionado comprometesse 10, 20, 50, 70 e 100% das posições epóxi do OE.

Ao monitorar a reação de síntese por espectroscopia de RMN de ^1H , figura 35, observaram-se as ressonâncias características do óleo de mamona epoxidado (OE), com as ressonâncias relativas ao anel epóxido em 2,8 e 3,2 ppm. Com a adição do APTES novas ressonâncias são observadas, em 0,6 ppm (A), 2,7 ppm (E) e 3,9 ppm (F) ppm, relativas ao grupamento aminopropil e etóxido deste precursor. Estes picos apresentam uma diminuição de intensidade após 3 h de reação comprovando que houve reação entre o OE e o APTES. Os picos relativos aos hidrogênios marcados como A, B e D na estrutura do APTES ficam encobertos devido aos hidrogênios do óleo, que aparecem na mesma região entre 1,0 e 2,0 ppm, conforme pode-se verificar pela através do espectro de RMN de ^1H do APTES na figura 36.

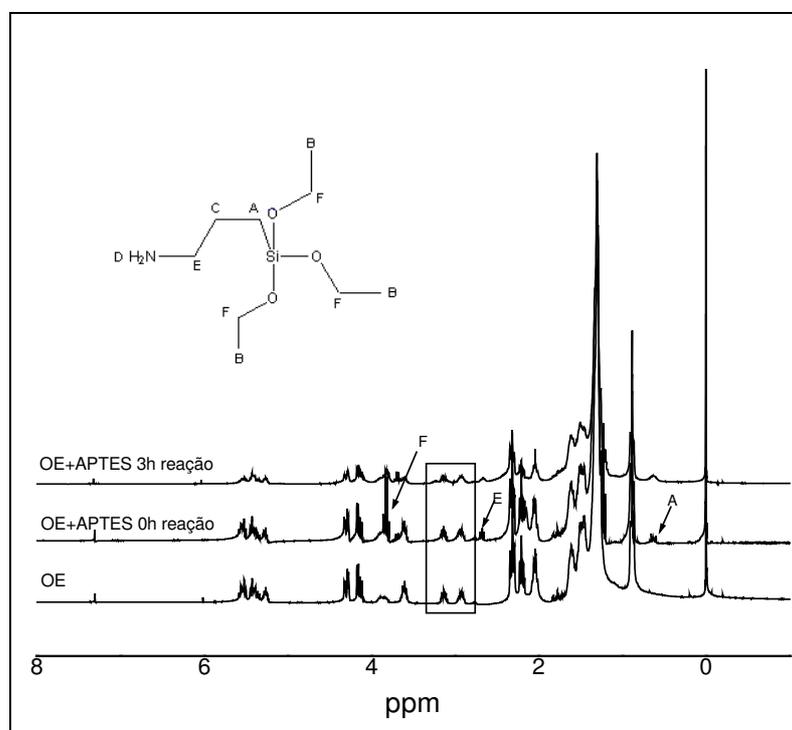


Figura 35: Monitoramento da reação OE/APTES através Espectros de RMN de ^1H .

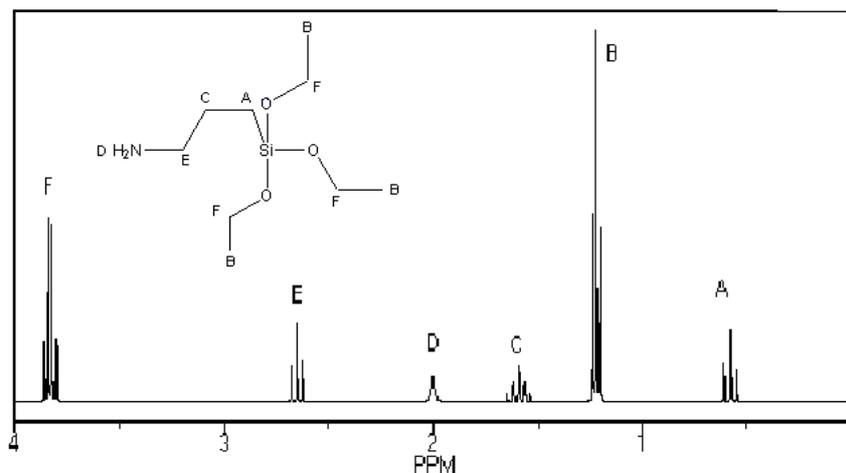


Figura 36: Espectro de RMN de ^1H do APTES.

Após 3 h de reação observou-se a diminuição dos picos relativos aos grupos epóxido dos 40% para 18%, bem como dos picos relativos aos grupos Et (O) devido a formação de etanol durante a reação de hidrólise. Sugere-se que a reação entre o APTES e o anel epóxido ocorra da maneira demonstrada na figura 37, onde ocorre o ataque do grupamento amino ao anel epóxido provocando sua abertura, promovendo assim uma melhor interação entre os dois precursores.

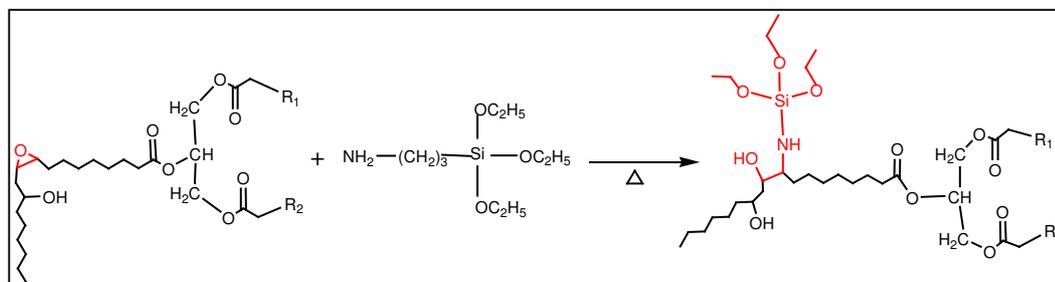


Figura 37: Reação de abertura do anel epóxido pelo grupo RNH_2 .

Todos os filmes da série OE/APTES se mostraram macroscopicamente homogêneos, brilhantes e transparentes, porém com coloração mais escura, figura 38. A cura dos filmes em placa de Teflon[®] se processou em 24 h com temperatura de 175 °C. Os filmes com proporção de APTES acima de 50%, ficaram mais secos ao toque e menos elásticos do que aqueles com proporção inferior de APTES.

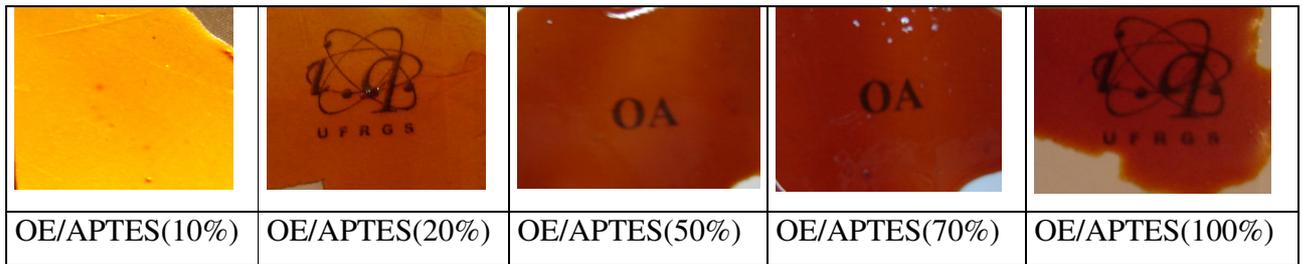
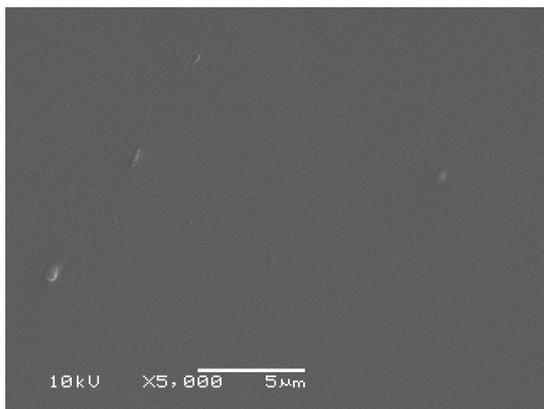
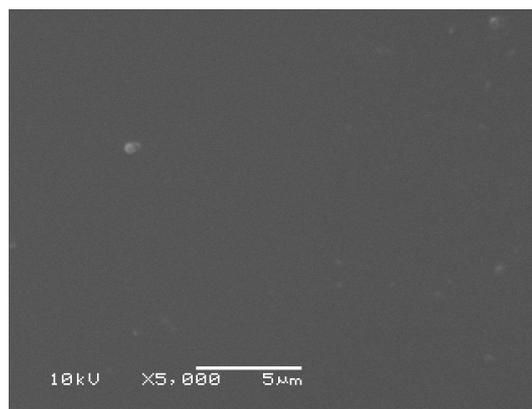


Figura 38: Imagem dos filmes da série OE/APTES.

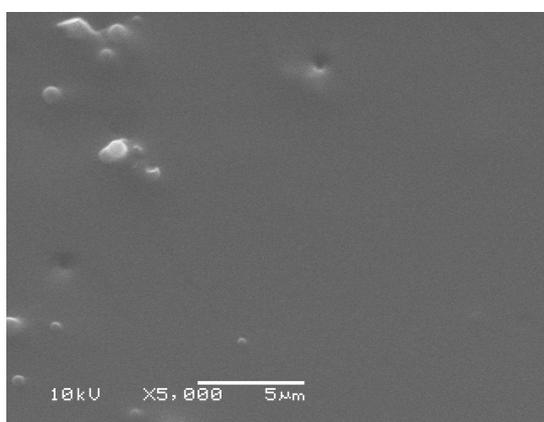
As imagens de MEV dos filmes desta série, Figura 39, em aumentos de 5000 vezes, mostram o aparecimento de separação de fases, ⁽¹⁶⁾ mesmo para a menor quantidade de precursor inorgânico, sendo que esta separação aumenta com o aumento na proporção do precursor inorgânico. Observa-se também a fragilidade maior do filme com APTES para comprometer 100% das posições epoxi, através das rachaduras na imagem do filme.



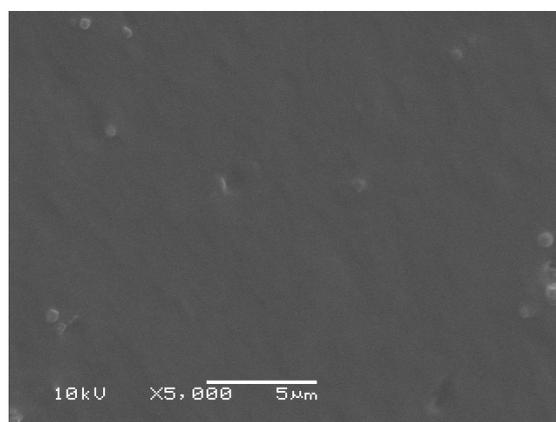
OE/APTES(10%)



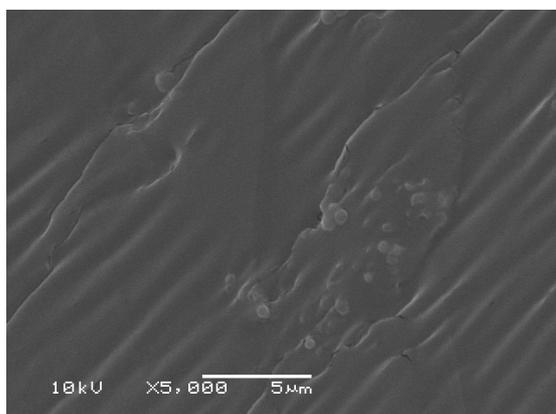
OE/APTES(20%)



OE/APTES(50%)



OE/APTES(70%)



OE/APTES(100%)

Figura 39: Imagens de MEV dos filmes OE/APTES.

O espectro de EDS obtido para o filme OE/APTES (50%), Figura 40, confirma a separação de fases, mostrando pontos distribuídos na superfície do filme (a). Observa-se

que, no ponto 1 contém maior proporção de componente orgânico e no ponto 2 contém maior proporção de precursor inorgânico, já o ponto 3 foi quantificado e caracterizado como ponto de impureza devido a sua composição comum à poeira, como pode-se ver através da tabela (b). Observa-se através do mapeamento das imagens que estas ilhas de silício estão distribuídas de forma homogênea em toda a superfície do filme, (c).

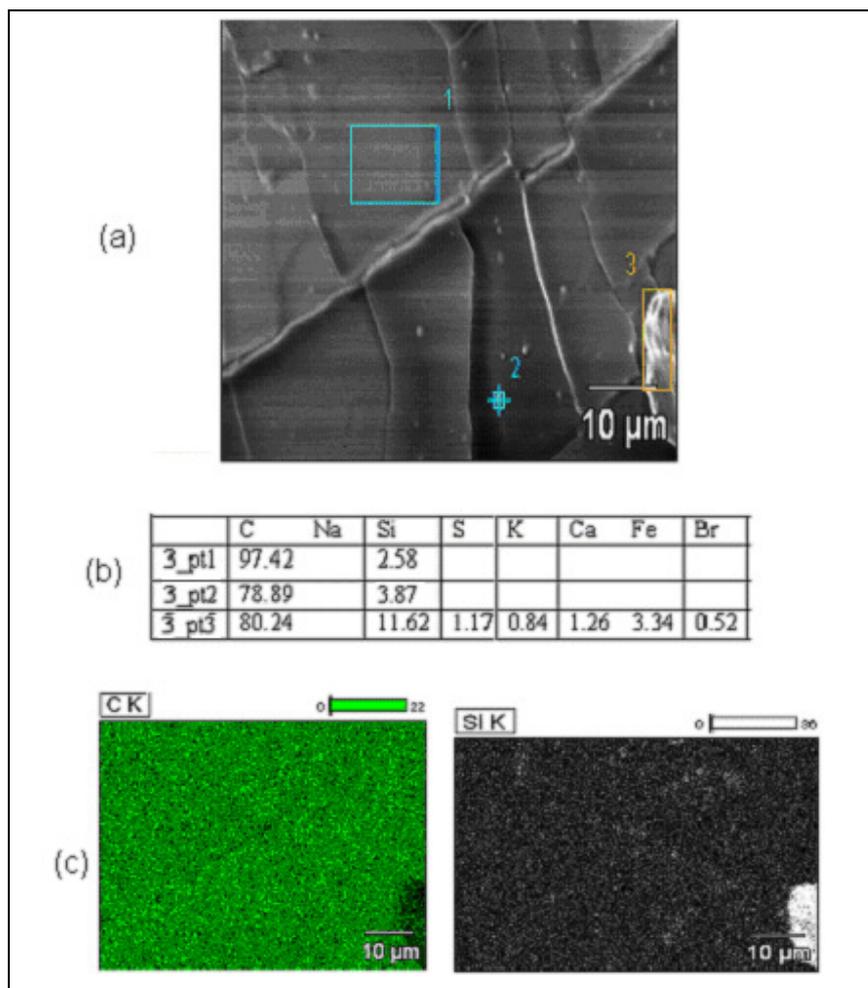


Figura 40. (a) Imagem de MEV do filme OE/APTES (50%), (b) quantificação dos pontos selecionados e (c) mapeamento do filme .

As curvas de TGA para a série de filmes híbridos OE/APTES, figura 41, mostram que todos os filmes iniciam a perda de massa na mesma temperatura, no entanto ocorre o aumento na temperatura final de decomposição dos filmes híbridos. Este aumento no tempo de decomposição térmica pode ser atribuído a inclusão do precursor inorgânico e a

formação de interação mais forte e uniforme entre os componentes. Comparando-se o comportamento diferenciado entre os filmes da série OE/APTES com a série OMH/TIP sugere-se que esta diferença se deve a uma melhor interação química entre os componentes orgânico e inorgânico.

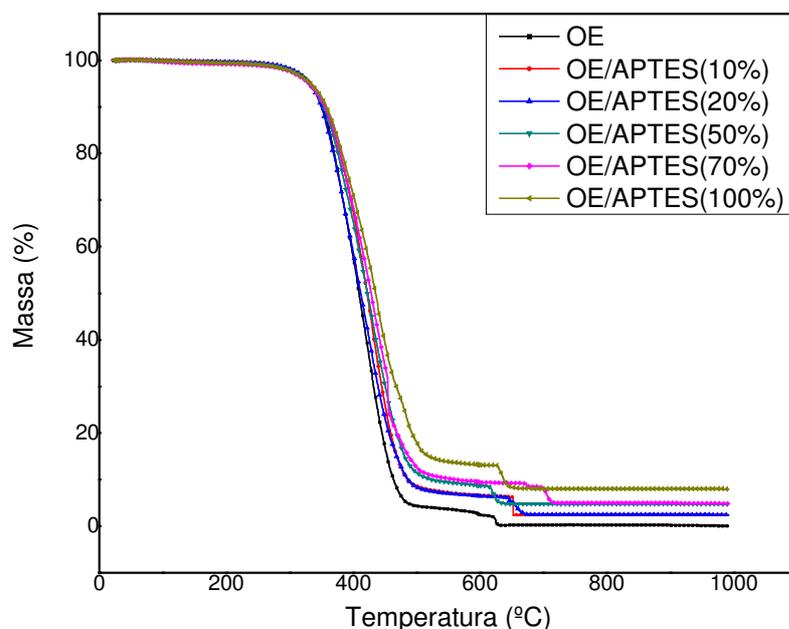


Figura 41: Curva de TGA para os filmes da série OE/APTES.

Os resíduos obtidos da análise de TGA dos filmes apresentam um acréscimo na sua massa devido a presença crescente de APTES. Considerando que ocorre a combustão completa do óleo e a conversão APTES em óxido de silício, observa-se que os resíduos dos filmes contendo 20% e 70% em APTES apresentaram semelhança com filmes contendo 10% e 50% de APTES respectivamente, provavelmente devido à pouca variabilidade das duas proporções comparativamente em massa. Os valores dos percentuais de resíduo (%) esperado para a decomposição total dos filmes e o resíduo de SiO_2 encontrado encontram-se na tabela 8 e são coerentes com os valores calculados.

A temperatura de transição vítrea dos filmes híbridos e do OE foi medida entre -120°C e 150°C todos os filmes apresentaram apenas uma transição, conforme pode ser observado na figura 42. Os valores da T_g encontram-se na tabela 8. Pode-se observar que a T_g diminuiu quando o APTES foi adicionado nas proporções 10% e 20%, mantendo-se praticamente constante para de 50% e 70%. No entanto, com proporção de 100% de

APTES o valor de transição vítrea aumenta significando que pode estar ocorrendo um limite para a incorporação do precursor inorgânico. Isso faria com que houvesse separação de fase significativa, proporcionando a obtenção de resultado mais próximo aos obtidos para os filmes de OE ou dos filmes contendo pouca concentração de APTES. A diminuição da Tg atribuída à presença de ramificações implica em um aumento de pontas de cadeia gerando um aumento do volume livre, facilitando a movimentação das cadeias, reduzindo o nível energético para se atingir a mobilidade das mesmas, portanto diminuindo o valor da Tg.

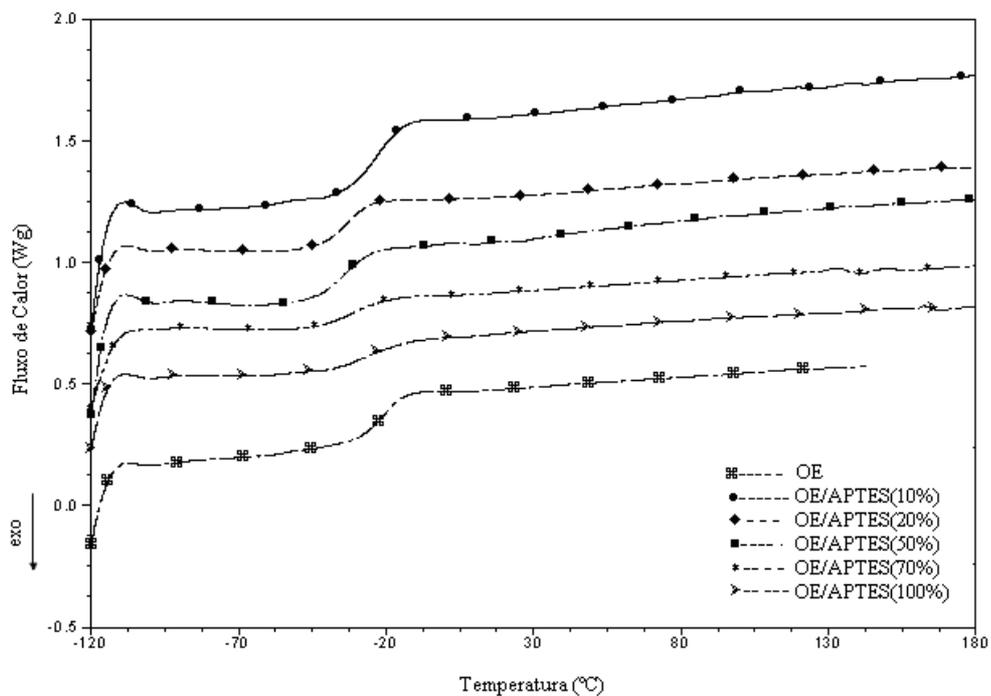


Figura 42: Curvas de DSC para os filmes da série OE/APTES.

Tabela 8: Resíduos de TGA e valores de Tg dos filmes da série OE/APTES.

Filmes	Resíduo TGA (%)		Tg (°C)
	Esperado	Encontrado	
OE	0	0,0699	-20,22
OE/APTES(10%)	1,30	2,409	-23,04
OE/APTES(20%)	2,60	2,416	-33,36
OE/APTES(50%)	3,81	4,745	-34,01
OE/APTES(70%)	4,85	4,972	-32,27
OE/APTES(100%)	5,75	7,990	-26,85

Os resultados dos testes de inchamento, adesão e dureza estão apresentados na Tabela 9. Para esta série o grau de inchamento pode ser calculado (Equação 1, pg 40), pois os filmes se mantiveram inteiros. Durante o experimento observou-se a diminuição no grau de inchamento com o aumento da proporção de APTES, mostrando as características de maior entrelaçamento dos componentes, produzindo uma estrutura mais fechada. A tendência dos valores de inchamento é mostrada na figura 43. Observou-se que o filme contendo 10% de APTES teve seu valor afastado da linha de tendência. Talvez com quantidades baixas de precursor inorgânico ocorra inicialmente uma abertura nas cadeias permitindo assim maior absorção de solvente.

Tabela 9: Resultados dos ensaios de inchamento dos filmes da série OE/APTES.

Filmes	OE	OE/APTES (10%)	OE/APTES (20%)	OE/APTES (50%)	OE/APTES (70%)	OE/APTES (100%)
Inchamento	1,72	1,01	1,42	0,86	0,48	0,49

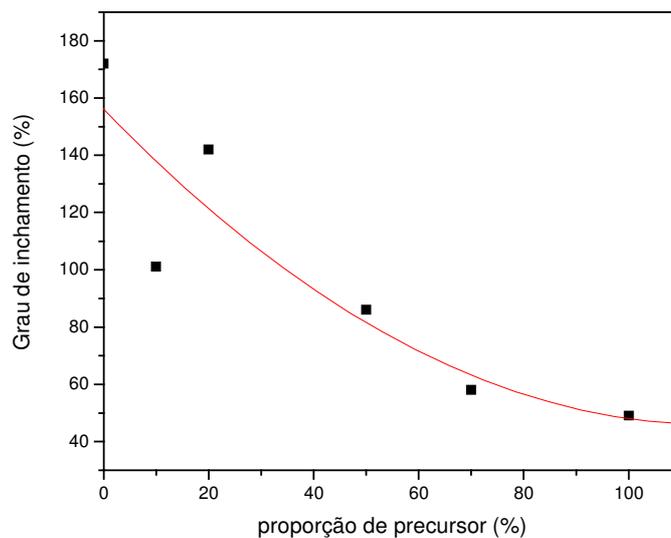


Figura 43: Grau de inchamento \times proporção de precursor inorgânico para os filmes da série OE/APTES.

A figura 44 mostra as curvas de tensão-deformação para os filmes OE/APTES. Qualitativamente há um aumento na tensão e uma diminuição na deformação elástica em todos os híbridos se comparados com os filmes de OE. Devido a combinação das características dos componentes, que são diferentes das fases isoladas, apresentando maior resistência a ruptura, com elasticidade intermediária, pode-se inferir que ocorre interação forte entre os componentes.

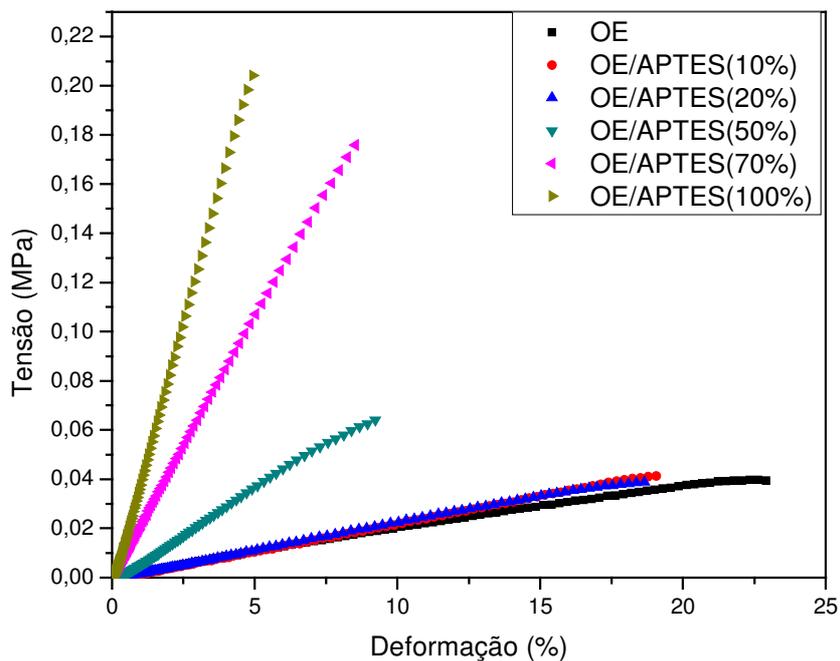


Figura 44: Curvas de tensão x deformação para os filmes da série OE/APTES.

Para uma melhor visualização da tensão e deformação máxima dos filmes, o gráfico de tensão-deformação foi convertido nos gráficos de tensão máxima x proporção de precursor e deformação máxima x proporção de precursor, (figura 45), onde se pode observar de forma mais clara a diminuição da deformação com conseqüente aumento na tensão máxima dos filmes.

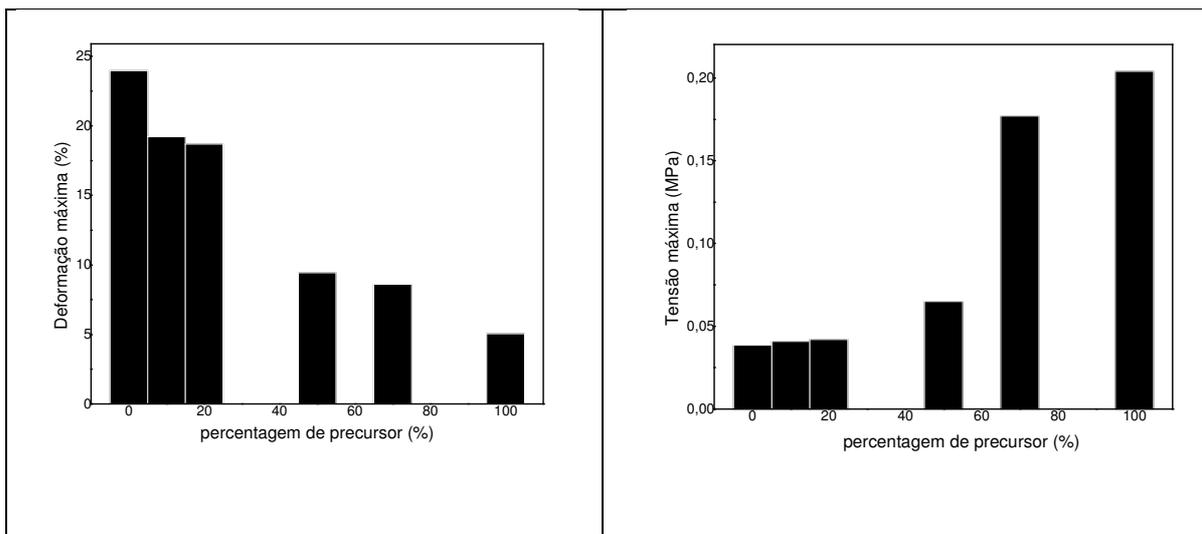


Figura 45: Deformação máxima e tensão máxima em função da porcentagem de precursor inorgânico para os filmes da série OE/APTES.

Os filmes depositados em alumínio após o período de cura tiveram espessura média de 3,4 μm , com desvio padrão 1. Nos filmes desta série, ao contrário dos filmes das demais séries houve maior retração durante o processo de cura e a evaporação se efetuou aparentemente de forma mais homogênea. Nestes filmes também foram realizadas análises de adesão e dureza, além de ensaios em câmara salina.

A adesão dos filmes em placas de alumínio é máxima independente da composição, enquanto que a propriedade de dureza dos filmes aumenta com a adição de até 20% de APTES, conforme mostrado na tabela 10.

Os valores para a dureza dos filmes contendo acima de 20% indicam que possivelmente o precursor está envolvido na rede de ligações (menor grau de inchamento) e menos disponível para ligações Si-O-Si o que conferiria maior dureza ao filme, ou devido ao limite de incorporação do precursor, quando depositado em alumínio, já que neste caso também deve ocorrer a interação com o substrato metálico e com isso diminuindo a interação com o OE.

Tabela 10: Resultados dos ensaios de adesão e dureza para os filmes da série OE/APTES.

Filmes	Adesão	dureza
OE	5B	2B
OE/APTES (10%)	5B	3H
OE/APTES(20%)	5B	5H
OE/APTES (50%)	5B	HB
OE/APTES(70%)	5B	HB
OE/APTES(100%)	5B	HB

Os filmes da série OE/APTES, depositados em placa de alumínio foram submetidos ao teste de corrosão em câmara salina. A figura 46 mostra os filmes após 744 h em câmara salina. Estes filmes mostraram poucos pontos de corrosão após 504 h de exposição em câmara salina, permanecendo sem grandes alterações até sua retirada da câmara, mostrando, portanto uma boa proteção em câmara salina, além de manter sua adesão ao substrato não apresentando migração subcutânea. Apesar deste filme apresentar uma espessura mais baixa, a resistência à corrosão também se mostrou muito boa.

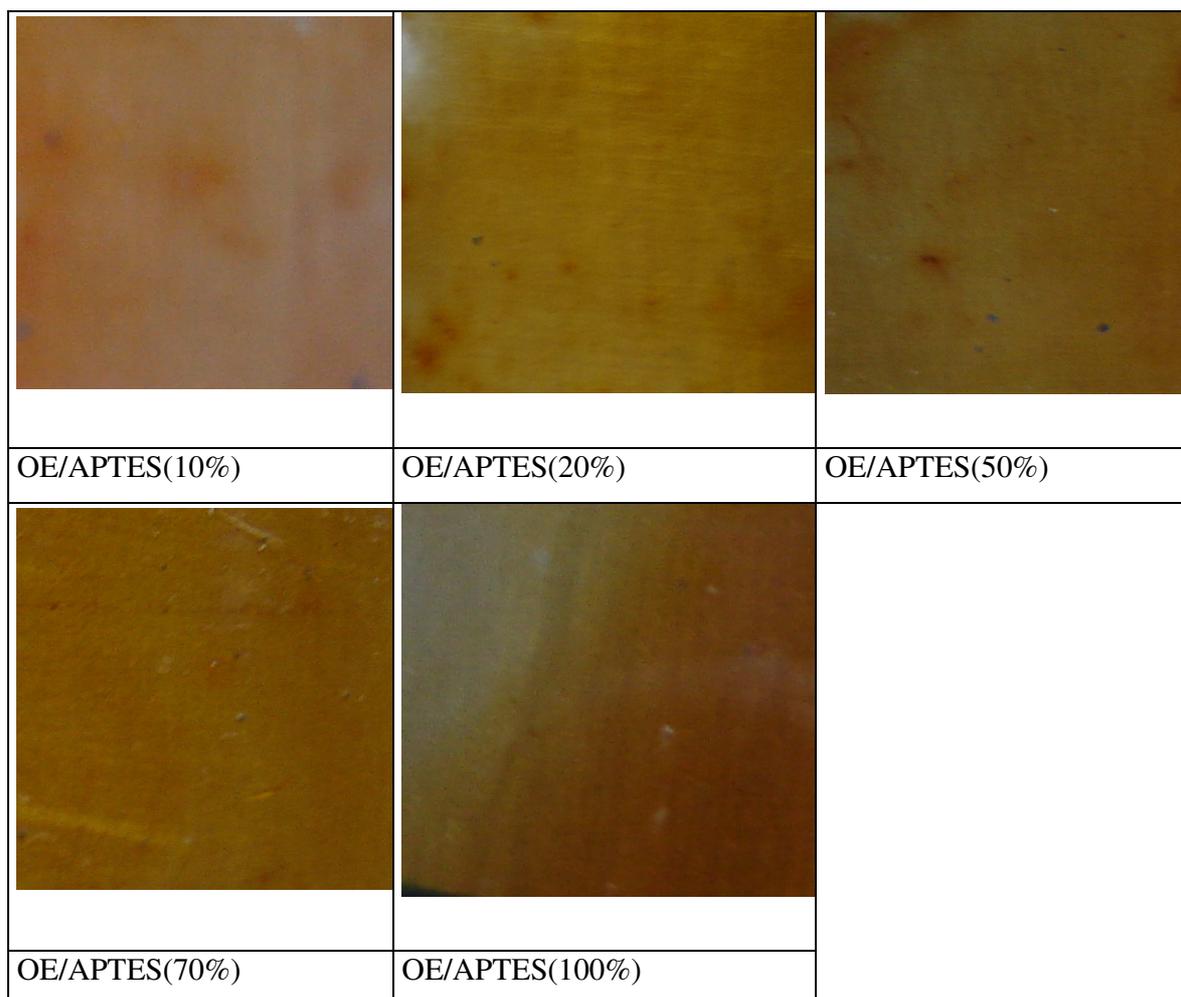


Figura 46: Imagens dos filmes da série OE/APTES submetidos ao ensaio de câmara salina.

4.4. Filmes híbridos da série OE/APTES/TIP

Foram sintetizados filmes híbridos com OE, APTES e TIP. Para tal foi utilizado OE com 44% de conversão de ligas duplas em grupamentos epóxico, APTES de modo estequiométrico a fim de comprometer 20% dos grupos epóxi.

Foi adicionado também TIP de modo que os filmes contiveram 5, 10, 15, 20, 25 e 30% em massa com relação ao OE, pois filmes com proporções menores não apresentaram variação nas características e com proporções maiores de 30% apresentaram dificuldades de incorporação.

O APTES foi adicionado ao OE e deixado sob agitação por 3 h, para promover a reação entre eles. Somente após este período foi adicionado o TIP, já que ele é muito reativo e pode provocar sua reação com o APTES antes desse reagir com o OE, o que causaria imediata separação de fase entre os precursores orgânico e inorgânico.

Essa interação inicial com o APTES proporcionou a obtenção de filmes com maior quantidade de TIP comparados à série OMH/TIP. Além de ser observado que a adição de TIP na reação como o APTES tornou o processo de cura mais rápido. A velocidade de cura foi proporcional a quantidade de TIP adicionada. Por exemplo, enquanto que os filmes sintetizados com 30% de TIP tiveram seu tempo de cura reduzido à 18 h, os com 10% de TIP curaram em 24 h.

Ao analisar o resultado do monitoramento da reação de síntese por espectroscopia de RMN de ^1H , figura 47, observa-se o surgimento das ressonâncias relativas à presença do grupamento aminopropil e etóxido, em 0,6, 2,7 e 3,9 ppm marcados como A, E e F. Após a adição do APTES, de maneira similar à série OE/APTES descrita anteriormente, estes picos apresentam uma diminuição após 3 h de reação comprovando a reação entre a OE e o APTES .

Quando o TIP é adicionado ao sistema observa-se o surgimento de um novo sinal marcado como H. Os outros hidrogênios marcados estão encobertos pelos picos do óleo que aparecem na mesma região. Observou-se também a diminuição dos picos relativos ao epóxido de 44% para 16%, confirmando a reação entre os precursores.

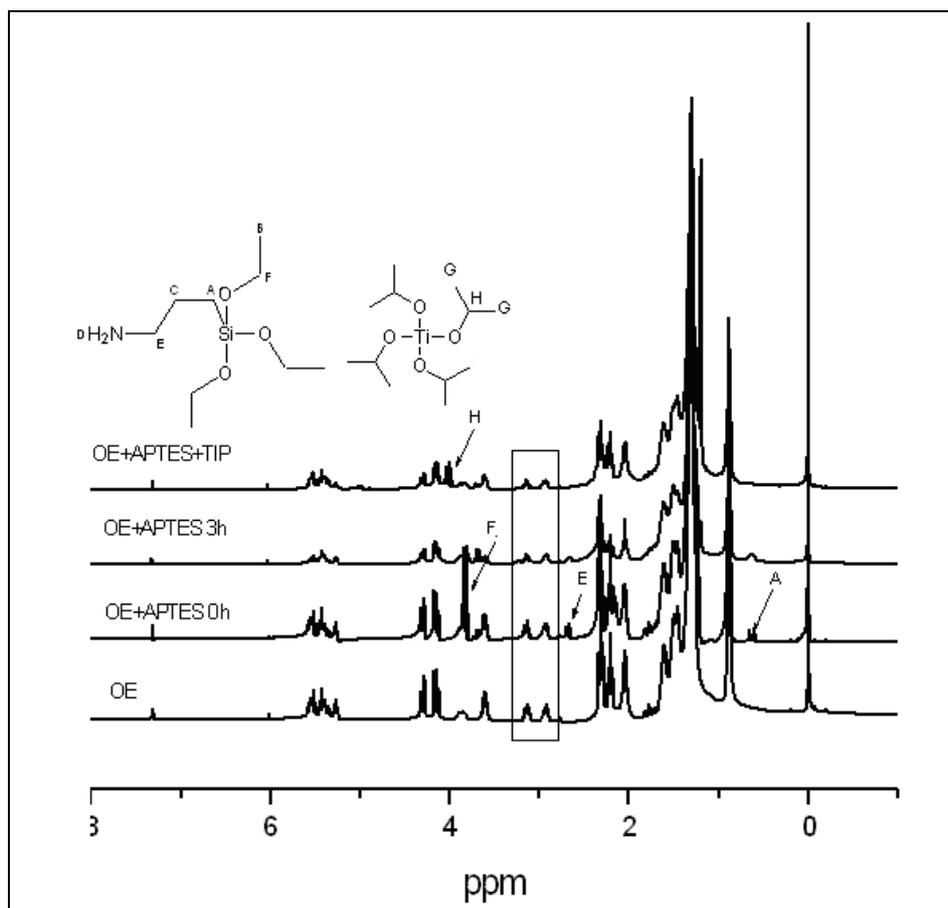


Figura 47: Monitoramento da reação OE/APTES/TIP através de RMN de ^1H .

O espectro de RMN de ^1H obtido em cada etapa da reação sugere que a reação de abertura do anel epóxido ocorre através da reação entre o grupo epoxi do OE e o grupo amino do APTES, através de uma reação de adição nucleofílica.

Quando o TIP é adicionado ocorre a reação de hidrólise e condensação dos grupos etóxi da molécula do alcóxissilano com o TIP, figura 48. Outras reações paralelas a reação do TIP com o grupo hidroxila do OE, bem como com o grupo $-\text{NH}$ livre também podem estar ocorrendo.

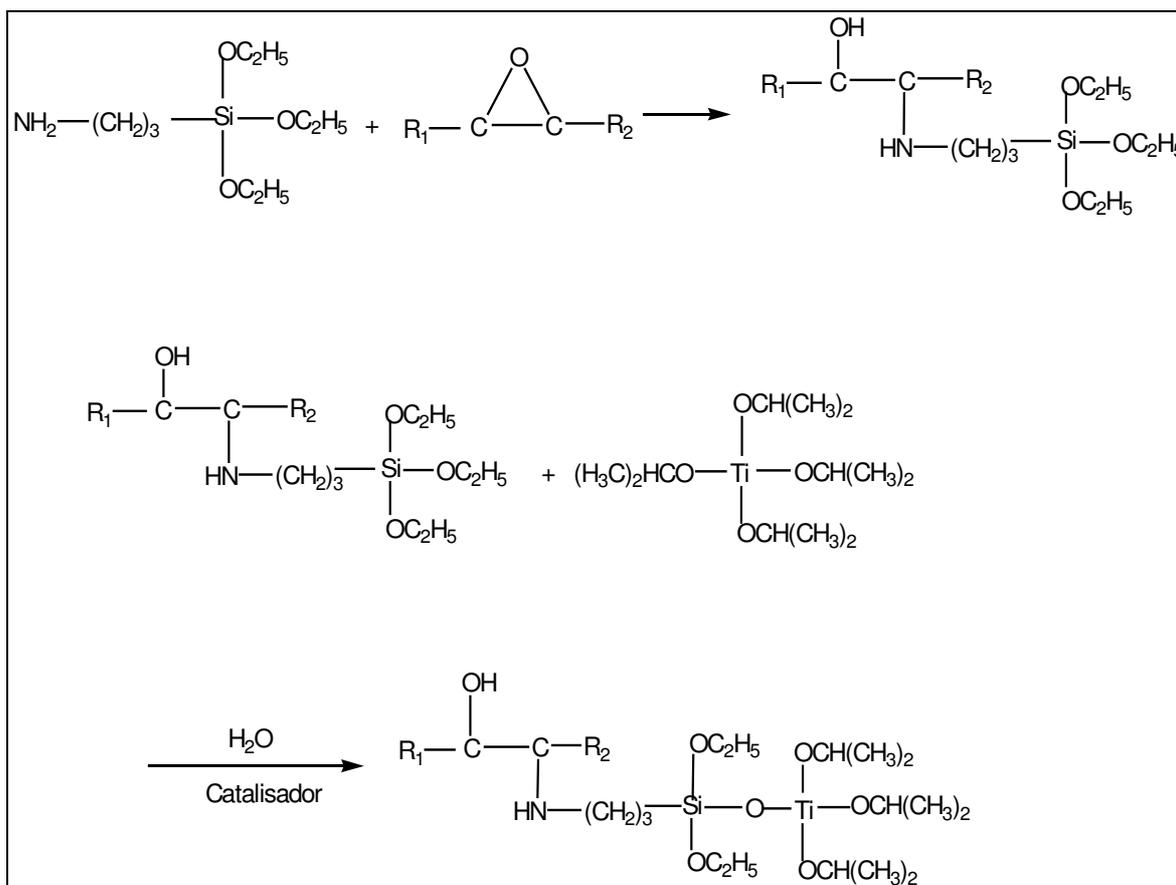


Figura 48: Proposta para a síntese OE/ APTES/TIP.

Os filmes com óleo epoxidado/APTES/TIP são macroscopicamente homogêneos, transparentes e com coloração amarelo claro, figura 49. As fotos mostradas são de filmes com de proporções intermediarias de TIP, já que todos os filmes da série se mostraram muito parecidos. Com o acréscimo de qualquer quantidade de TIP a reação entre o OE e o APTES os filmes tornaram-se mais quebradiços. Um exemplo da transparência dos filmes é mostrado na figura 51 através do filme OE90/APTES (20%)/TIP20.

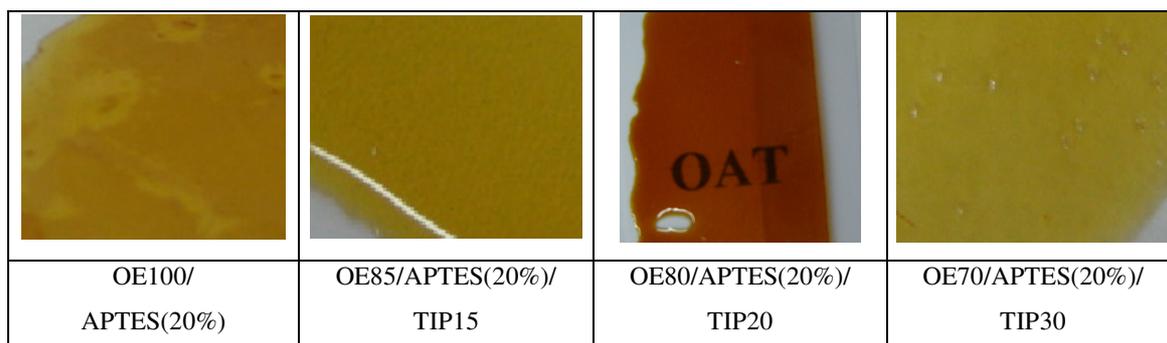


Figura 49 Fotos do filmes curados em placas de Teflon® e exemplificação da transparência.

Nas imagens obtidas por MEV, figura 50, observou-se que os filmes são microscopicamente homogêneos mostrando que a adição de TIP permitiu a melhor distribuição dos precursores, pois comparando com a série onde contém apenas o APTES e o OE que apresentou separação de fases mesmo para proporções menores deste, os filmes com adição de TIP se mostraram homogêneos, independente da proporção deste precursor. Confirmando uma melhor interação entre os precursores devido a maior reatividade do TIP proporcionando mais sítios ativos para poder reagir com o OE.

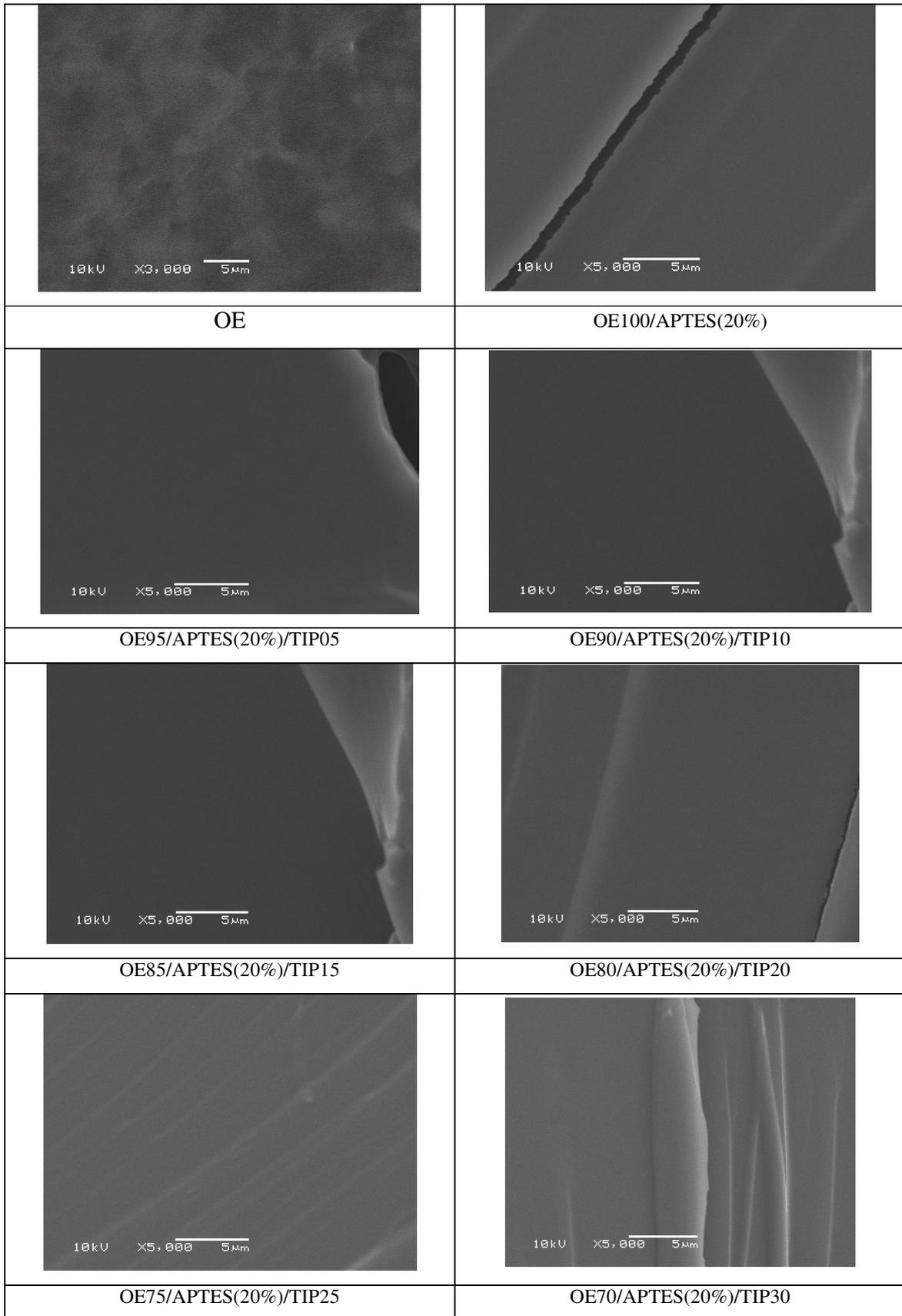


Figura 50: Imagens de MEV dos filmes da série OE/APTES/TIP.

O espectro de EDS apresentado para o filme OE80/APTES (20%)/TIP20, figura 51, mostra a presença do elemento titânio, confirmando a incorporação deste precursor de forma homogênea no filme em duas áreas diferentes embora apresentamos apenas o resultado da área 1. O mapeamento do filme mostra que os elementos C, Si e Ti estão distribuídos homogeneamente.

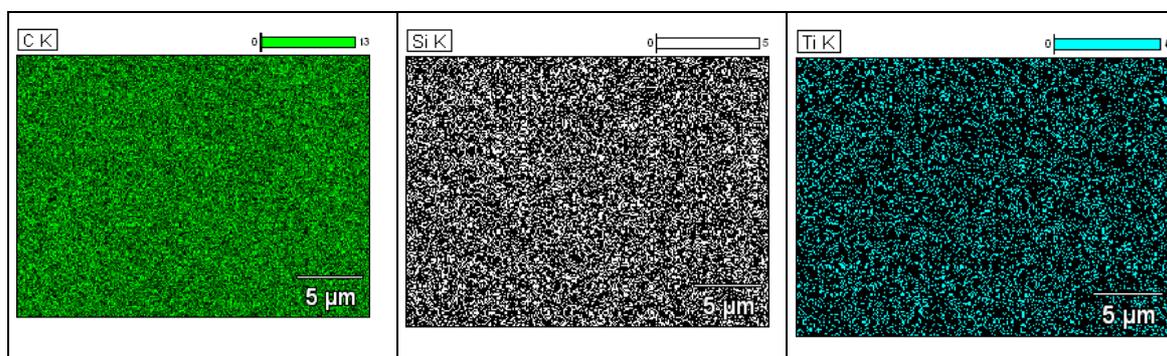
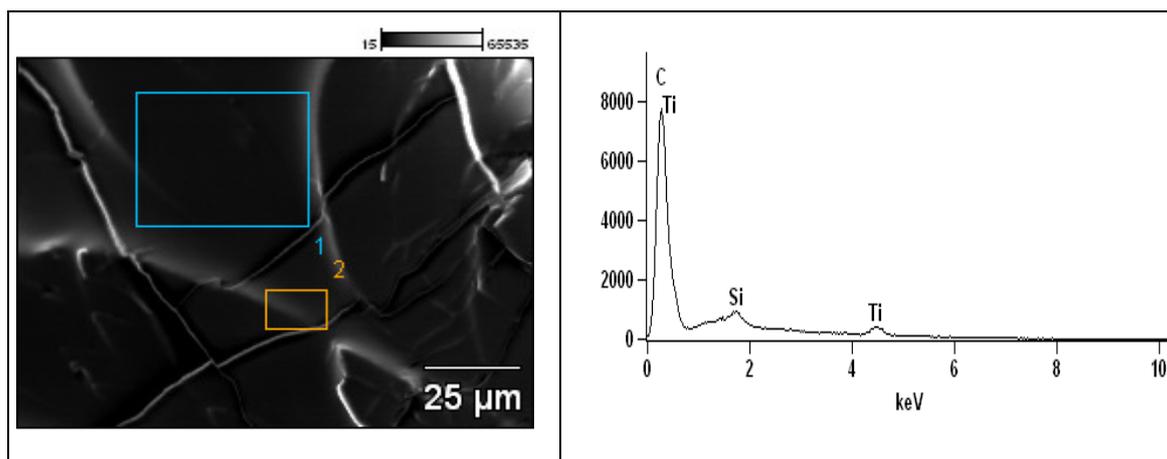


Figura 51: Espectro de EDS para áreas selecionadas e o mapeamento para o filme OE80/APTES (20%)/TIP20.

A Figura 52 mostra as curvas termogravimétricas para a série de filmes híbridos da série OE/APTES/TIP, bem como para o filme OE. Observa-se uma única perda de massa para os filmes contendo em sua composição até 20% de TIP.

Para os filmes contendo composições acima de 20% de TIP observa-se duas perdas de massa, a primeira atribuída aos sítios mais ricos em composto orgânico e a segunda aos sítios mais ricos em composto inorgânico. A estabilidade térmica para os filmes híbridos

diminui, fato observado através da comparação entre a temperatura de decomposição do filme de OE, que ocorre em 320 ° enquanto que os filme híbridos iniciam sua decomposição na temperatura de 254 °C.

Analisando os termogramas, observa-se que com aproximadamente 50% de degradação ocorre um cruzamento entre as curvas, ocorrendo um aumento no tempo de decomposição térmica dos filmes híbridos, já que a temperatura de decomposição dos filmes híbridos se torna 74°C mais elevada com relação ao OE. O resultado desta série foi intermediário às séries comentadas anteriormente, pois inicialmente as fases estão homogeneamente distribuídas devido a interação com o APTES, e após 25% de TIP ocorre a formação mais clara dos sítios, e a degradação do sitio orgânico ocorre antes do inorgânico mostrando o aumento na estabilidade térmica do sítio mais rico em componente inorgânico.

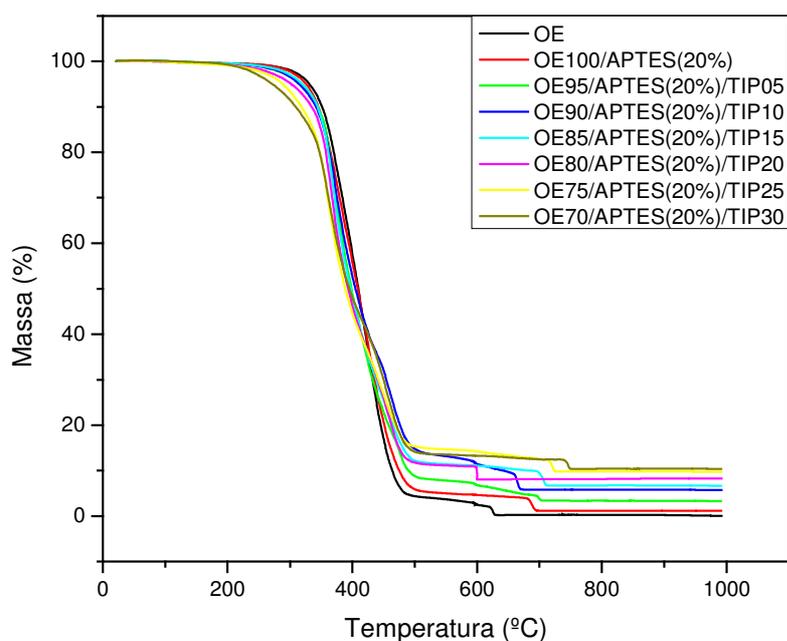


Figura 52: Curvas de TGA para os filmes da série OE/APTES/TIP.

Os resíduos da análise de TGA dos filmes da série OE/APTES/TIP aumentaram com a inclusão de APTES e com o acréscimo de TIP, considerando que a combustão do óleo é completa e ocorre a conversão do TIP em óxido de titânio (TiO_2) e de APTES em óxido de silício (SiO_2). Os valores encontrados para os resíduos (%) e os valores esperados para a decomposição total estão listados na tabela 11, e foram coerentes com o calculado.

A transição vítrea dos filmes híbridos desta série, como para o filme de OE foi medida através de análise de DSC, figura 53. Na região entre $-120\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $150\text{ }^{\circ}\text{C}$, os filmes apresentaram apenas uma transição, atribuída a T_g dos novos materiais, os quais são apresentados na tabela 11. Comparando o filme de OE com OE/APTES/TIP pode-se observar que a T_g diminui consideravelmente com a adição de APTES e para o filme OE95/APTES (20%)/TIP05. No entanto, quando a porcentagem de TIP aumenta, ocorre o fenômeno de estabilização das temperaturas de T_g , indicando que os valores da T_g não são proporcionais ao aumento da concentração de TIP. As pequenas modificações observadas podem talvez indicar um limite na incorporação dos precursores.

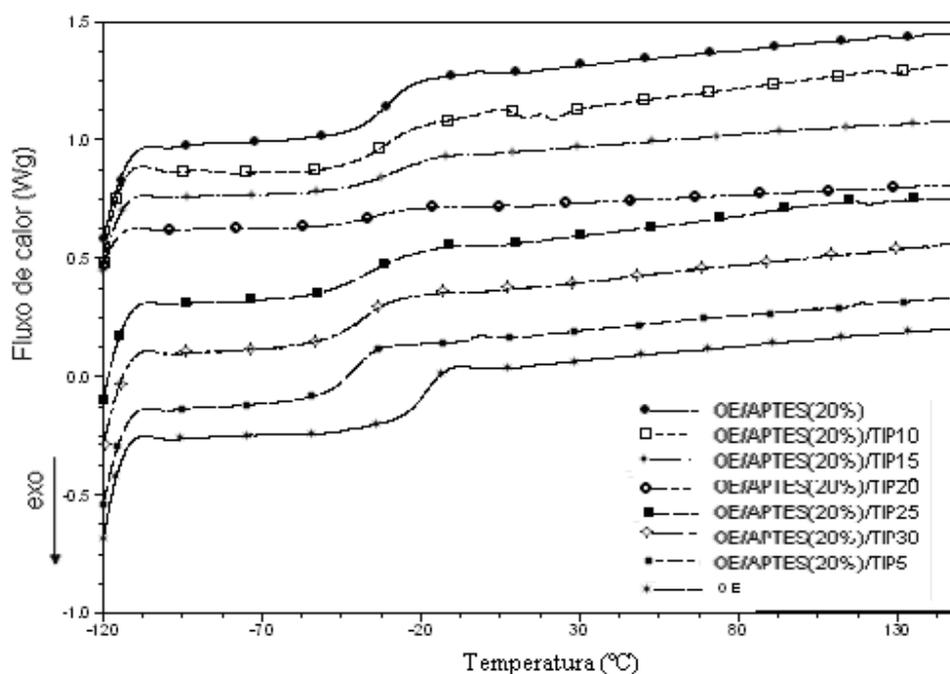


Figura 53: Curvas de DSC para os filmes híbridos da série OE/APTES/TIP.

Comparando este resultado com os obtidos na série OMH/TIP, pode-se observar que a adição de APTES provoca uma diminuição na T_g dos filmes, mostrando a influência deste precursor quando adicionado e o aumento de reticulação entre seus componentes. Igualmente a série com APTES, pode ocorrer a presença de ramificações que tendem a aumentar com a adição de TIP, assim diminuindo a T_g .

Tabela 11: Resíduos de TGA e valores de Tg para os filmes híbridos da série OE/APTES/TIP.

Filmes	Resíduo de TGA (%) Esperado	Resíduo TGA (%) Encontrado	Tg (°C)
OE	0	0,0667	-19,37
OE100/APTES(20%)	1,30	1,112	-30,59
OE95/APTES(20%)/TIP05	2,60	3,326	-41,98
OE90/APTES(20%)/TIP10	3,81	5,729	-30,73
OE85/APTES(20%)/TIP15	4,85	6,706	-27,53
OE80/APTES(20%)/TIP20	5,75	7,689	-35,12
OE75/APTES(20%)/TIP25	6,56	9,710	-37,56
OE70/APTES(20%)/TIP30	7,16	10,410	-38,77

Os testes de inchamento dos filmes da série OE/APTES/TIP obtidos em placas de Teflon[®] (Tabela 12) permitiu o cálculo do grau de inchamento uma vez que os filmes se mantiveram íntegros durante a realização dos testes. Observa-se que o grau de inchamento diminui com a adição de APTES e com o aumento de TIP. A tendência do inchamento é semelhante àquela com APTES, conforme gráfico apresentado na figura 54, no qual o APTES insere nos filmes as propriedades de resistência e formação de uma malha mais inter cruzada e fechada.

Tabela 12: Resultados dos ensaios de inchamento dos filmes da série OE/APTES/TIP.

Filmes	Inchamento
OE	1,60
OE100/APTES(20%)	1,50
OE95/APTES(20%)/TIP05	1,25
OE90/APTES(20%)/TIP10	0,84
OE85/APTES(20%)/TIP15	0,88
OE80/APTES(20%)/TIP20	0,77
OE75/APTES(20%)/TIP25	0,63
OE70/APTES(20%)/TIP30	0,43

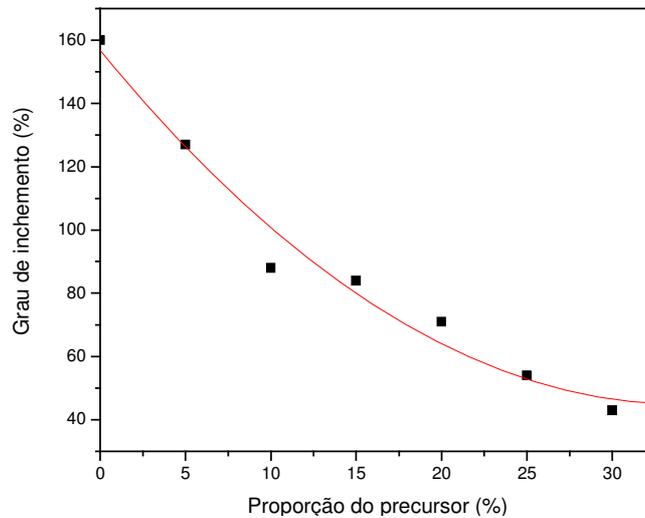


Figura 54: Grau de inchamento x proporção de precursor para a série OE/APTES;/TIP.

A figura 55 mostra as curvas de tensão-deformação para os filmes da série OE/APTES/TIP. Qualitativamente há uma diminuição na deformação, de característica elástica, dos filmes independente da proporção de precursor inorgânico adicionada. A resistência a tensão dos filmes aumenta até a proporção de 15% de TIP e diminui para proporções acima de 20% de TIP. Mesmo com esta diminuição, a resistência a tensão ainda é superior aos valores obtidos para os filmes de OE.

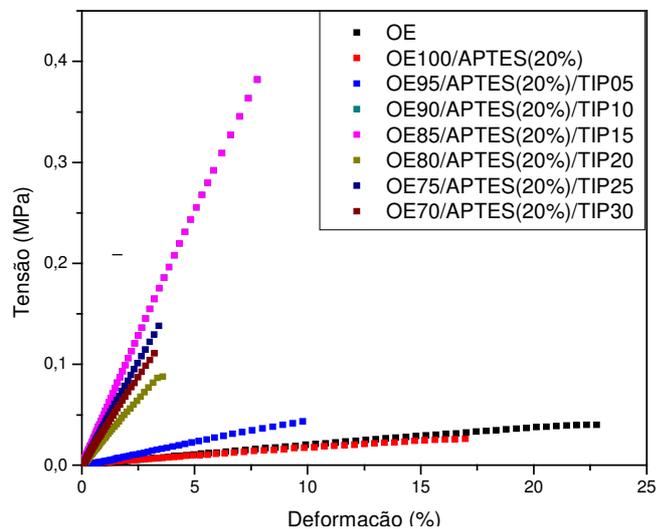


Figura 55: Tensão x deformação para os filmes da série OE/APTES/TIP.

Os gráficos de deformação máxima e o de tensão máxima relativamente a proporção de precursor inorgânico TIP apresentam uma melhor visualização deste comportamento,

figura 56. Assim pode-se verificar a diminuição da deformação máxima, até a proporção de 20% de TIP mantendo-se sem grande variação, bem como o aumento inicial da tensão máxima para as proporções 10 e 15% de TIP. Este comportamento diferenciado os filmes também é observado com relação ao aumento na Tg e diminuição na dureza.

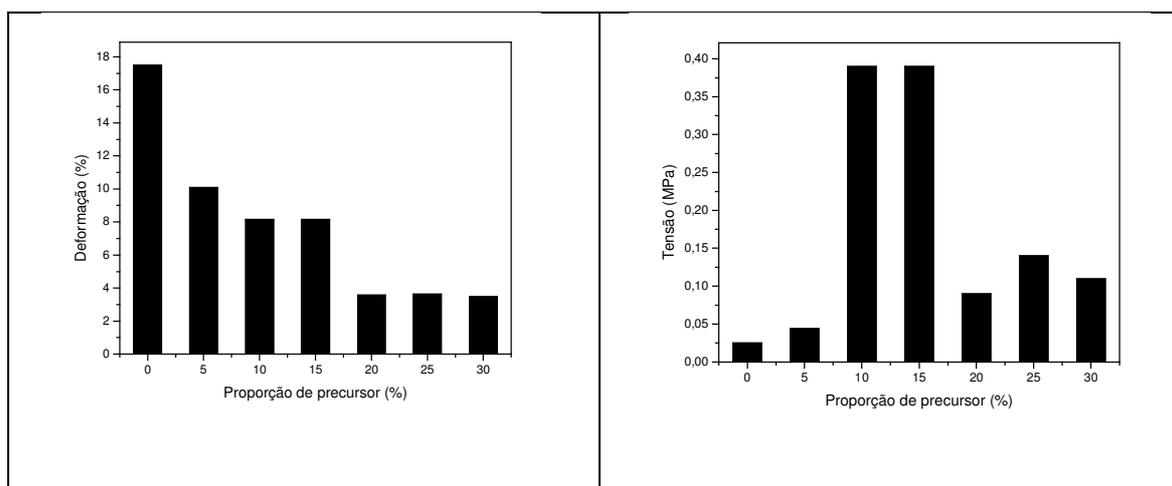


Figura 56: Gráfico de gráficos de deformação máxima e o de tensão máxima relativamente à proporção de precursor TIP.

Os filmes híbridos depositados no substrato metálico apresentaram espessura média de 26 μm com desvio padrão igual a 13, apresentando o maior desvio padrão encontrado de todas as séries, mostrando que a retração para esta série é diferenciado e apesar disso não ocorre espaço na superfície do metal sem recobrimento de filme híbrido.

Os resultados do ensaio de adesão e dureza, realizadas nos filmes sobre Al, estão apresentados na Tabela 13. A adesão para esta série de filmes foi máxima independente da sua composição, enquanto a dureza aumenta com a adição de APTES. Ocorre uma pequena variação da dureza do filme com a adição de TIP, voltando a aumentar sistematicamente a partir da adição de 10% de TIP. Foi observado anteriormente que a adição de APTES produz filmes mais duros, como na série OE/APTES (Tabela 9, pg 69), e que o acréscimo de TIP nos filmes aumenta ainda mais sua dureza.

Tabela 13. Resultados dos ensaios de adesão e dureza dos filmes da série OE/APTES/TIP.

Filmes	Adesão	dureza
OE	5B	HB
OE100/APTES (20%)	5B	3H
OE95/APTES(20%)/TIP05	5B	HB
OE90/APTES (20%)/TIP10	5B	H
OE85/APTES(20%)/TIP15	5B	2H
OE80/APTES (20%)/TIP20	5B	2H
OE75/APTES (20%)/TIP25	5B	4H
OE70/APTES (20%)/TIP30	5B	5H

A Figura 57 apresenta imagens de algumas das placas da série OE/APTES/TIP após 780 h de exposição em câmara salina. Os filmes recobertos com o OE e OE95/APTES (20%)/TIP05, apresentaram após 740 h em câmara salina alguns pontos de corrosão, enquanto os filmes com maiores proporções de TIP não apresentaram nenhum sinal de corrosão neste período. Este é um resultado positivo indicando que as propriedades de recobrimento destes filmes são excelentes, além de manter sua adesão ao substrato não apresentando migração de corrosão subcutânea.

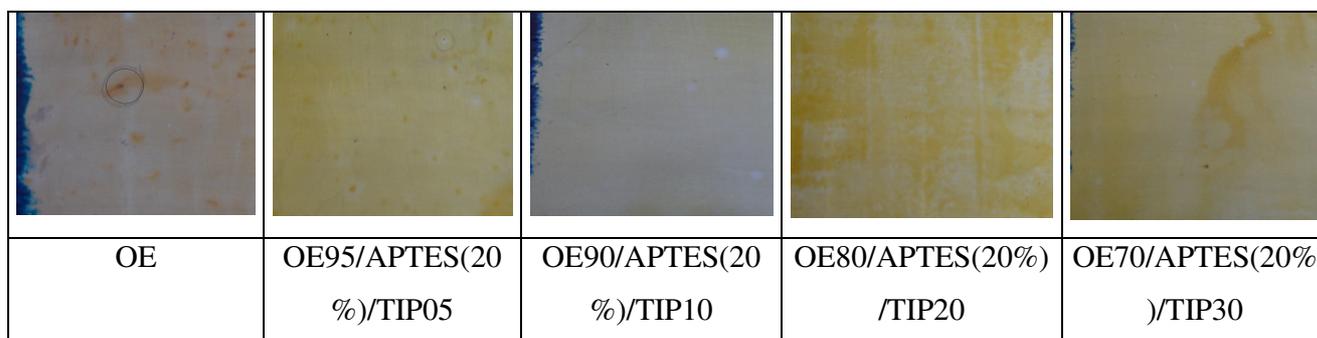


Figura 57: Imagem dos filmes após 740 h de exposição em câmara salina.

4.5. FILMES HÍBRIDOS DA SÉRIE OE/APTES/TEOS

Para esta série de filmes foi utilizado o OE com 44% de epoxidação e APTES em valor calculado e mantido constante para comprometer 50% das posições epóxi. Estes parâmetros foram escolhidos, pois estes filmes apresentaram os melhores resultados. A

estes filmes foi adicionado TEOS para as proporções 5, 10, 15, 20, 25 e 30% em massa do óleo epoxidado.

Através do monitoramento das reações por espectroscopia de RMN de ^1H , figura 58, observou-se com a adição do APTES o aparecimento das ressonâncias relativas ao grupo etóxi (F) e do aminopropil (A, E), da mesma forma como ocorreu nas duas séries anteriores onde o APTES é usado, conforme o padrão já mostrado na figura 36 pg 59. Após a adição de TEOS, a área dos picos de etóxido (F) aumentam de intensidade já que a proporção deste grupo sofre um acréscimo. Os sinais do grupo etóxido aparecem na mesma região em ambos os espectros conforme padrão de TEOS da figura 59. Os picos B, C e D não estão marcados no espectro pois ficam encobertos pelos sinais relativos ao OE que aparecem na mesma região, assim como o pico do hidrogênio relativo ao hidrogênio do C12 do óleo, que fica encoberto pelo sinal marcado como F de maior intensidade, dificultando a avaliação da reação deste com os precursores inorgânicos. Observa-se também a diminuição dos picos relativos ao anel epóxido (G) de 44% para 22% devido a reação de abertura deste.

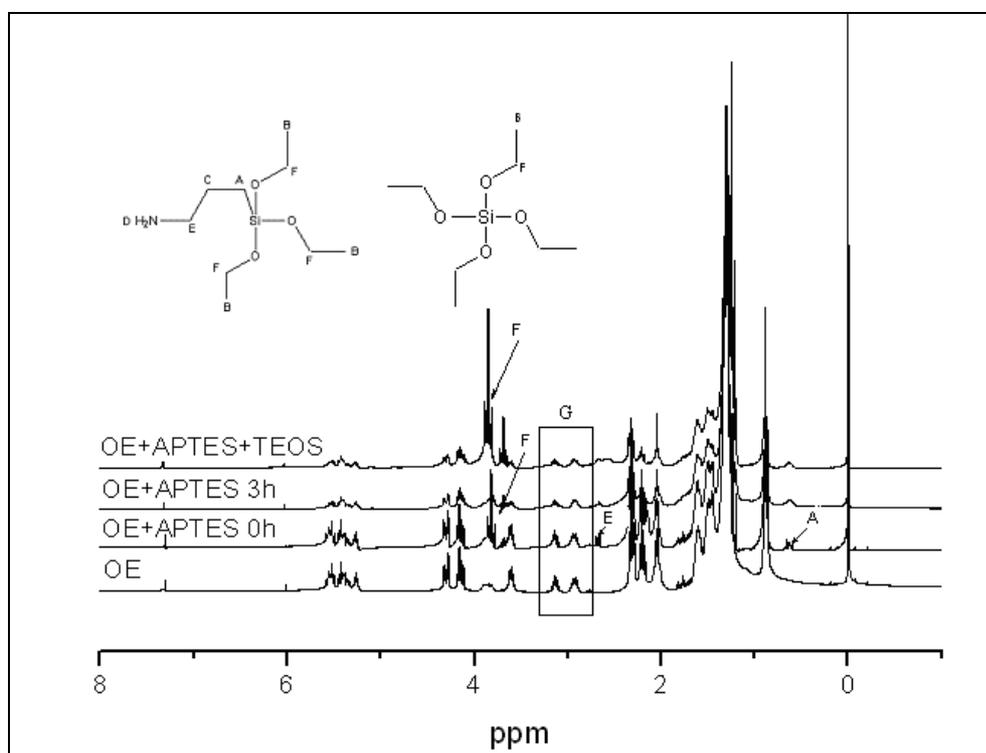


Figura 58: Monitoramento da reação OE/APTES/TEOS através do RMN de ^1H .

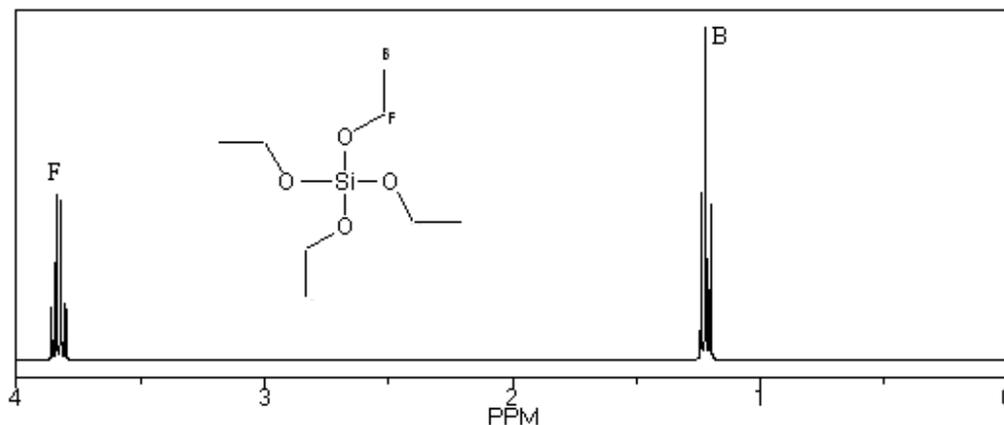


Figura 59: Espectro de RMN de ^1H do TEOS.

Através da interpretação do espectro RMN de ^1H da reação monitorada sugeriu-se um caminho para esta reação, onde inicialmente ocorre a reação de abertura do anel epóxido pela reação deste com o grupamento amino do APTES, em uma reação de adição nucleofílica. Após ocorre a reação de hidrólise e condensação dos grupos Si-O do APTES e TEOS. Esta proposta é mostrada na figura 60.

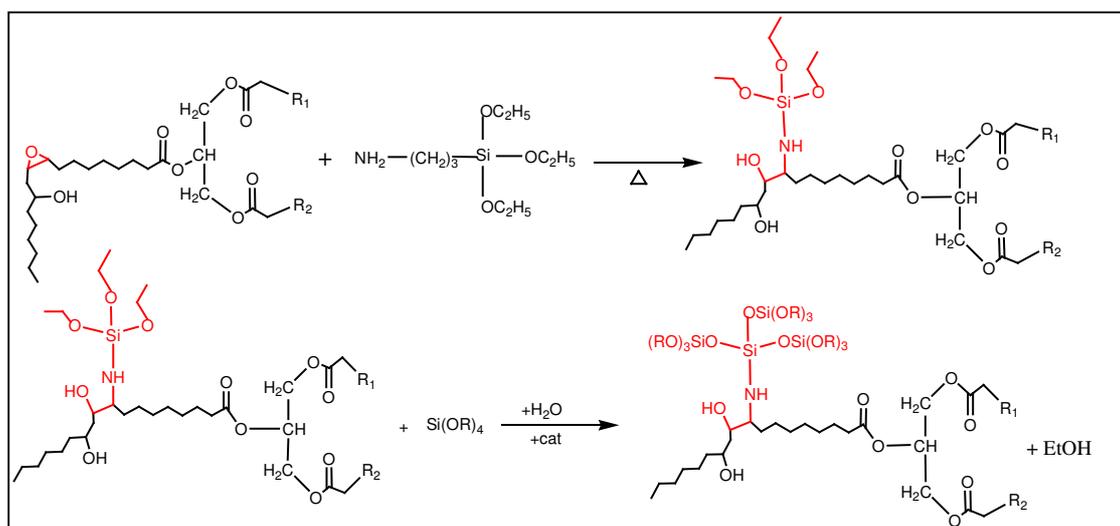


Figura 60: Proposta de reação OE/APTES/TEOS.

Os filmes com OE/APTES/TEOS se mostraram macroscopicamente homogêneos, transparentes e com coloração amarelo claro, figura 61. Com o acréscimo da proporção do TEOS estes filmes ficaram mais quebradiços, igualmente a série OE/APTES/TIP.

O aumento na proporção de TEOS melhorou o processo de cura uma vez que esta ocorreu em períodos mais curtos. Assim, os filmes com quantidades maiores que 30% de TEOS curaram em 24 h enquanto os filmes com 5% de TEOS curaram com 48 h.

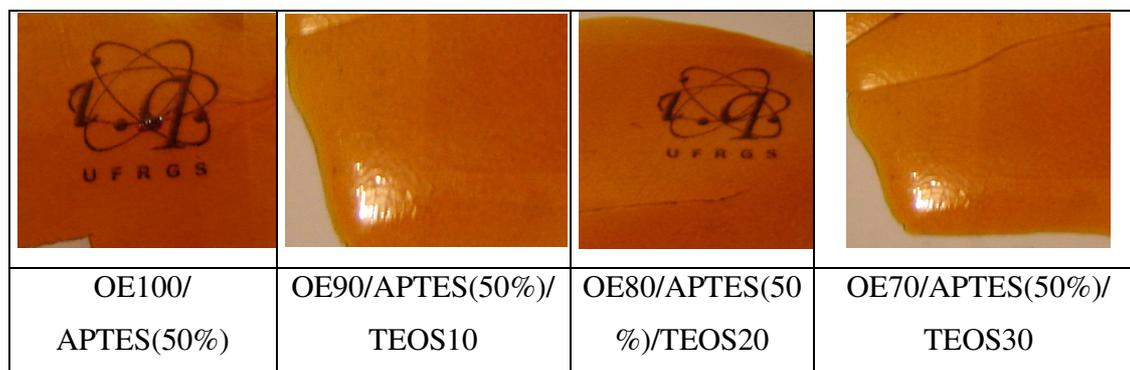


Figura 61: Filmes da série OE/APTES/TEOS.

As imagens de MEV mostradas na Figura 62 mostram que ocorre separação de fases com a adição de APTES, ao acrescentar TEOS em até 20% os filmes se tornam mais homogêneos, maiores teores de TEOS promovem a heterogeneidade uniforme por toda a extensão do filme.

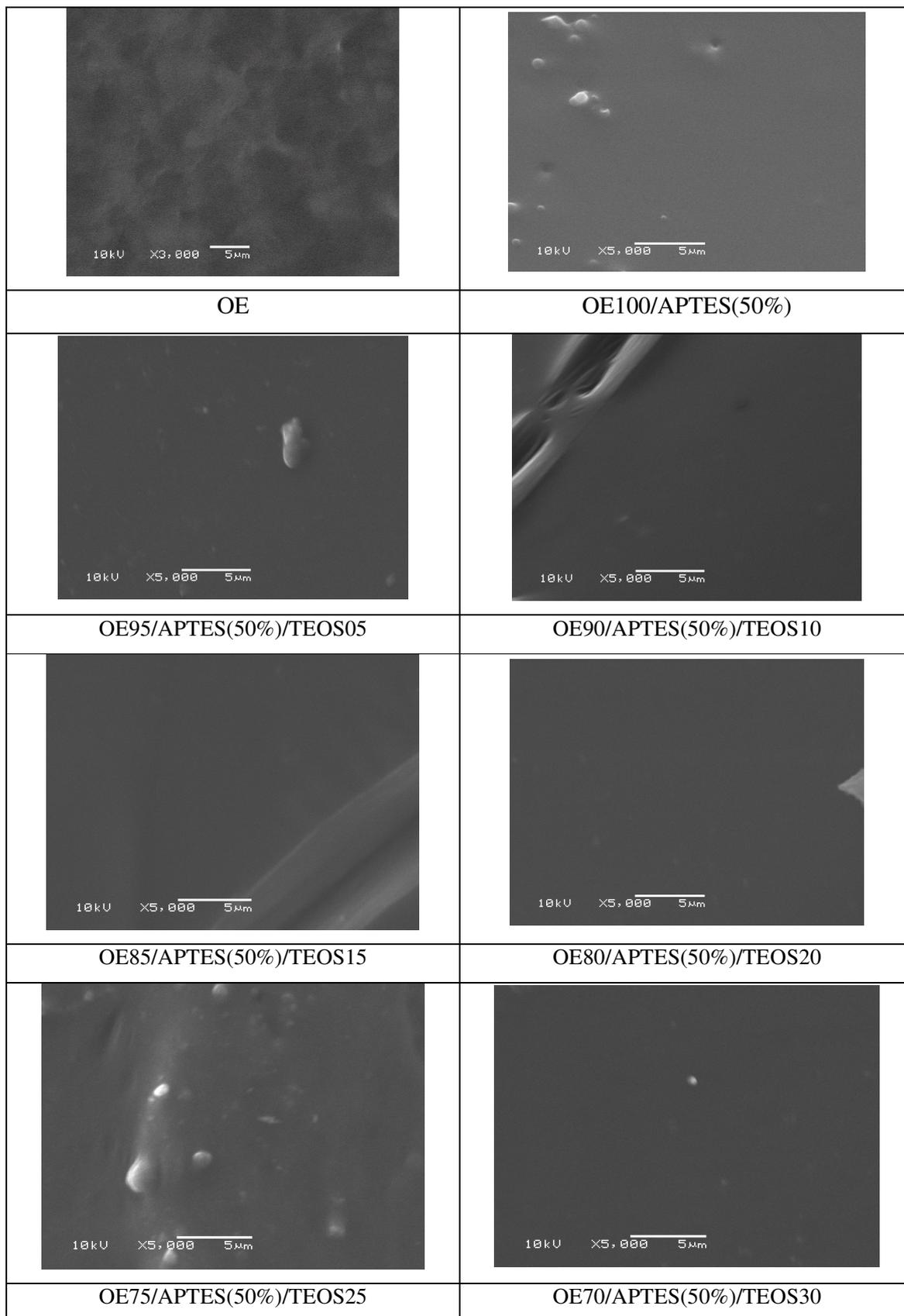
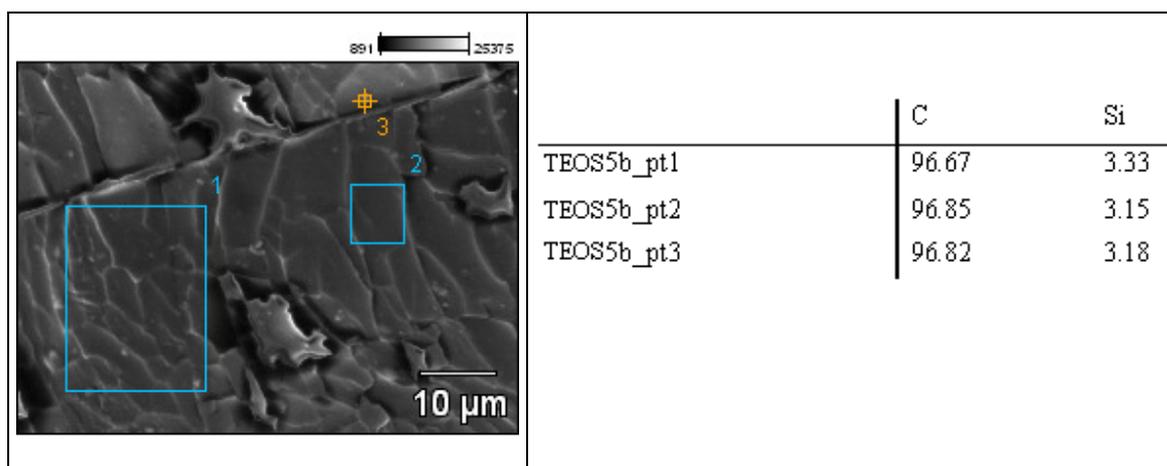
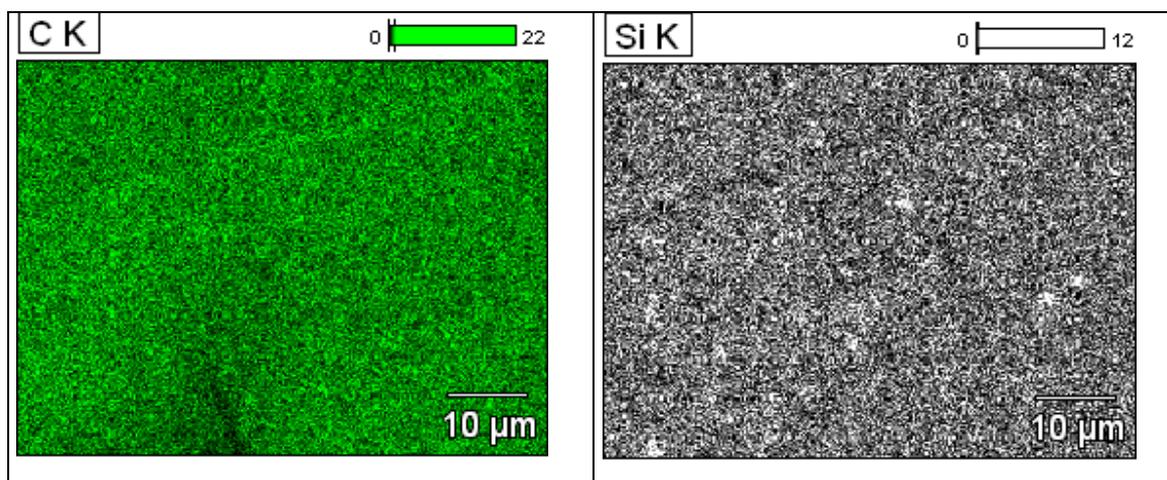


Figura 62: Imagens de MEV dos filmes da série OE/APTES/TEOS.

No espectro de EDS do filme OE95/APTES (50%)/TEOS05, na figura 63 (a), observa-se a inclusão do Si de forma homogênea nos três pontos indicados. Quando o mapeamento é realizado na mesma amostra, figura 65 (b), verifica-se que existem regiões mais ricas no precursor inorgânico uma vez que os pontos ficam mais intensos, evidenciando uma certa heterogeneidade do filme com relação ao elemento Si.



(a)



(b)

Figura 63: Espectro de EDS para as áreas selecionadas (a) e mapeamento do filme híbrido OE95/APTES (50%)/TEOS05 (b).

A figura 64 mostra as curvas termogravimétricas para a série de filmes híbridos OE/APTES (50%)/TEOS, bem como para o filme de OE. Observa-se uma única perda de massa, e todos os filmes iniciam sua degradação na mesma temperatura, no entanto ocorre o aumento de 34°C na temperatura de degradação para o filme com 30% de TEOS com

relação ao OE. Este aumento pode ser atribuído a formação de interações mais fortes e uniformes entre os componentes. Este resultado é semelhante ao dos filmes híbridos contendo apenas APTES, mostrando que a distribuição entre as fases é homogênea.

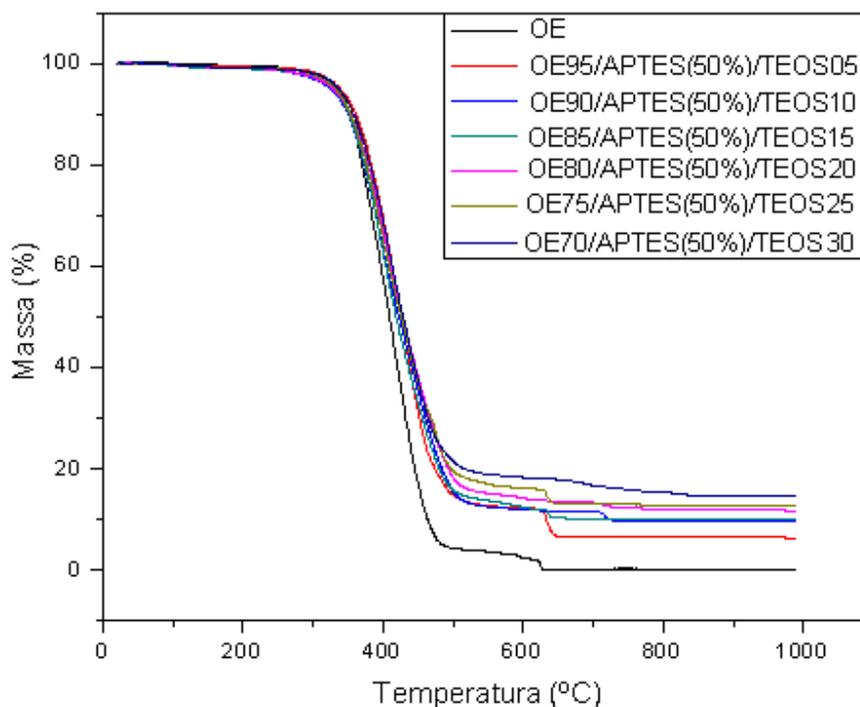


Figura 64: Curvas de TGA para os filmes da série OE/APTES (50%)/TEOS.

Observa-se um aumento significativo no resíduo com a adição de APTES e com o acréscimo de TEOS considerando que ocorre a conversão dos dois precursores inorgânicos em SiO_2 , e a combustão completa do OE. As quantidades de resíduo (%) esperado com o cálculo da conversão total e o resíduo obtido podem ser encontradas na tabela 14. A massa do resíduo cresce a medida que a proporção de TEOS aumenta.

Através da análise de DSC, figura 65, observa-se apenas uma transição, atribuída a Tg dos filmes. Os valores da Tg para todos os filmes da série estão apresentados na tabela 14. O valor da Tg do filme contendo APTES sofre uma diminuição. Quando o TEOS é adicionado a Tg tem um aumento significativo na temperatura enquanto para proporções de TEOS maiores que 10% o valor da Tg volta a diminuir, permanecendo sem grandes variações na temperatura. Comparando-se os valores de Tg dos filmes desta série com os

filmes da série OE/APTES/TIP, observou-se uma variação nos valores de Tg até um valor constante, que no caso foi em torno de $-48\text{ }^{\circ}\text{C}$. Este fato pode ser atribuído a ocorrência de formação de grupamentos ramificados que diminuem a Tg para apenas APTES ou proporções maiores de TEOS, e com proporções menores ocorre a formação de cadeias mais rígidas, que provoca o aumento da Tg.

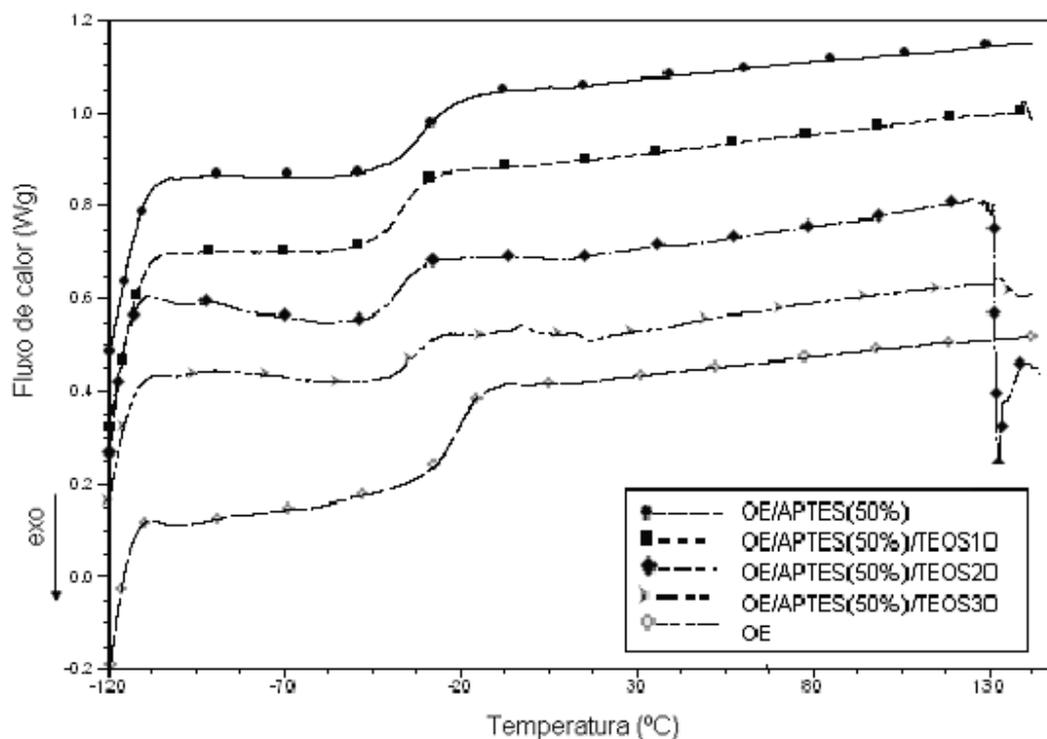


Figura 65: Curvas de DSC para a série OE/APTES/TEOS.

Tabela 14: Resíduos de TGA e valores Tg para os filmes da série OE/APTES/TEOS.

Filmes	Resíduo TGA (%)		Tg (°C)
	Esperado	Encontrado	
OE	0	0,0699	-28,39
OE100/APTES(50%)	3,81	4,475	-34,01
OE95/APTES (50%)/TEOS5	4,497	6,419	-28,20
OE90/APTES(50%)/TEOS10	5,643	9,704	-48,20
OE85/APTES(50%)/TEOS15	6,789	10,11	-47,54
OE80/APTES(50%)/TEOS20	7,937	11,82	-50,26
OE75/APTES(50%)/TEOS25	9,109	12,84	-49,83
OE70/APTES(50%)/TEOS30	10,301	14,57	-47,61

Os resultados dos testes de inchamento estão apresentados na Tabela 15. Observa-se que o inchamento diminui para os filmes até 10% de TEOS, permanecendo em um valor de 0,25 quase sem variações para os filmes acima desta proporção. Estes resultados parecem indicar que as cadeias tornaram-se fechadas já com pequena quantidade de TEOS e mantém-se inalterada a partir do limite de incorporação. A tendência do inchamento é mostrada no gráfico apresentado na figura 66.

Tabela 15: Resultados dos ensaios de inchamento para os filmes da série OE/APTES/TEOS.

Filmes	Inchamento
OE	1,72
OE100/APTES(50%)	0,86
OE95/APTES(50%)/TEOS5	0,58
OE90/APTES(50%)/TEOS10	0,23
OE85/APTES(50%)/TEOS15	0,25
OE80/APTES(50%)/TEOS20	0,33
OE75/APTES(50%)/TEOS25	0,23
OE70/APTES(50%)/TEOS30	0,22

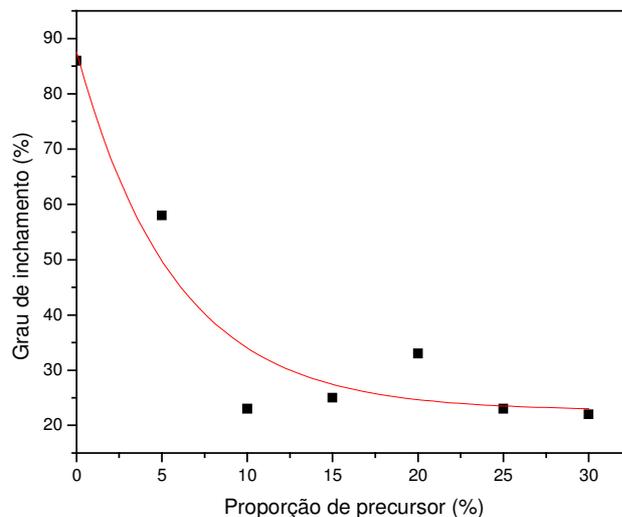


Figura 66: Grau de inchamento \times proporção de precursor inorgânico para os filmes da série OE/APTES/TEOS.

Ao realizar as análises tensão-deformação nos filmes híbridos observou-se que os filmes da série, quebravam-se facilmente. A figura 67 mostra as curvas de tensão-deformação, observa-se a diminuição na deformação dos filmes desta série comparativamente ao filme de OE e de OE/APTES, confirmando a fragilidade destes filmes híbridos, sendo que também só ocorre deformação elástica. Os valores de resistência a tensão ficaram menores nos filmes com apenas APTES quando comparados ao filme de OE. Apenas o filme com 5% de TEOS apresentou valor menor que o filme de OE.

Para melhor visualizar o efeito causado pela adição do precursor inorgânico TEOS nas propriedades de tensão \times deformação foram construídos os gráficos relacionando a tensão máxima e deformação máxima dos filmes contendo TEOS com o filme OE. Nestes gráficos não encontra-se o filme de OE/APTES para não interferir com a comparação com o OE, figura 68.

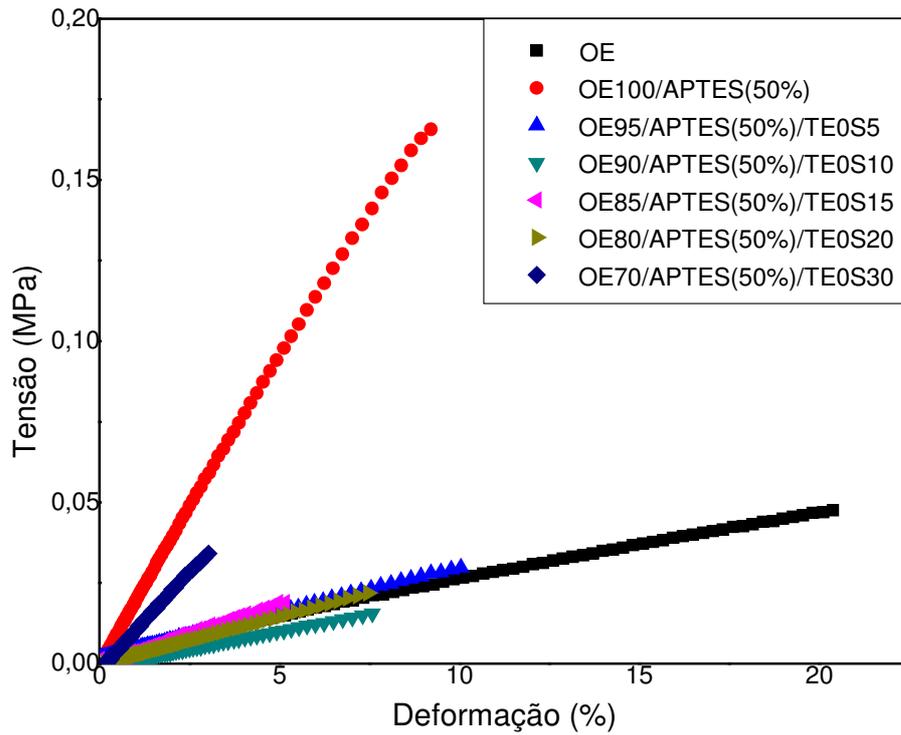


Figura 67: Tensão versus deformação para os filmes da série OE/APTES/TEOS.

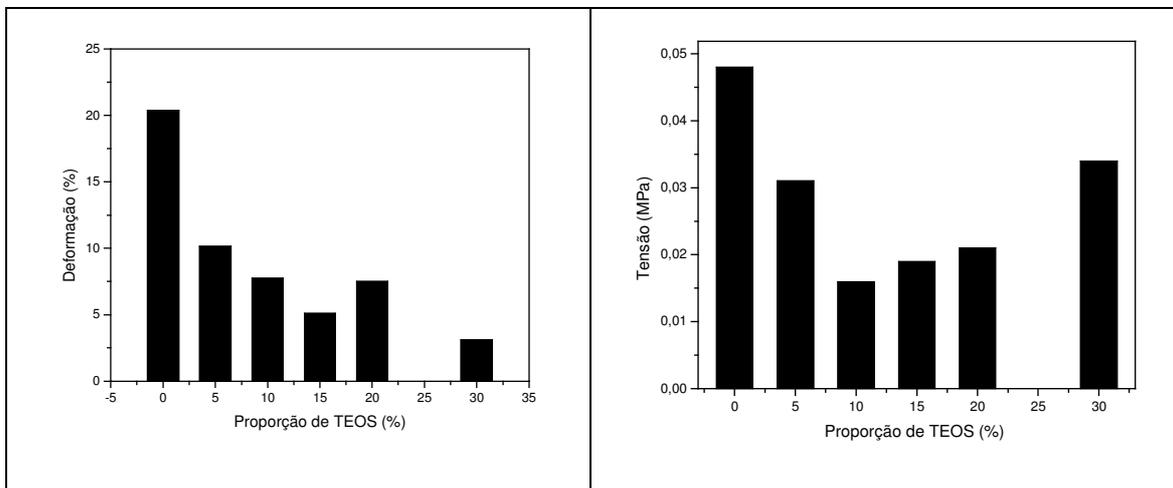


Figura 68: Tensão máxima e deformação máxima com relação à proporção do precursor TEOS.

Os filmes híbridos depositados em alumínio apresentaram espessura média de 30 μm com desvio 4,2, apresentando a maior espessura encontrada para todas as séries,

mostrando que a retração ocorrida é desigual e com isso aparentemente ficam espaços onde não há revestimento de filme prejudicando as análises de adesão e dureza.

Os resultados de adesão e dureza dos filmes depositados em alumínio encontram-se na tabela 16. A adesão dos filmes depositados em alumínio foi máxima independente da proporção de precursor inorgânico TEOS, enquanto a dureza aumenta com o acréscimo do precursor inorgânico. Acima de 20% de TEOS os valores de dureza se mantêm constantes, o que coincide com os dados encontrados para os valores de Tg e inchamento.

Tabela 16: Resultados dos ensaios de adesão e dureza para os filmes da série OE/APTES/TEOS.

Filmes	Adesão	dureza
OE	5B	2B
OE100/APTES(50%)	5B	HB
OE95/APTES (50%)/TEOS5	5B	H
OE90/APTES(50%)/TEOS10	5B	H
OE85/APTES (50%)/TEOS15	5B	2H
OE80/APTES (50%)/TEOS20	5B	3H
OE75/APTES (50%)/TEOS25	5B	3H
OE70/APTES (50%)/TEOS30	5B	3H

Com relação aos testes em câmara salina, os filmes ficaram expostos durante 744 h em atmosfera salina, figura 69. Pode-se observar que, apesar dos aparentes defeitos encontrados durante a cura, a quantidade de filme que permaneceu depositado foi suficiente para proteger o filme da a corrosão. Durante este período a adesão do filme à superfície de alumínio se manteve constante.

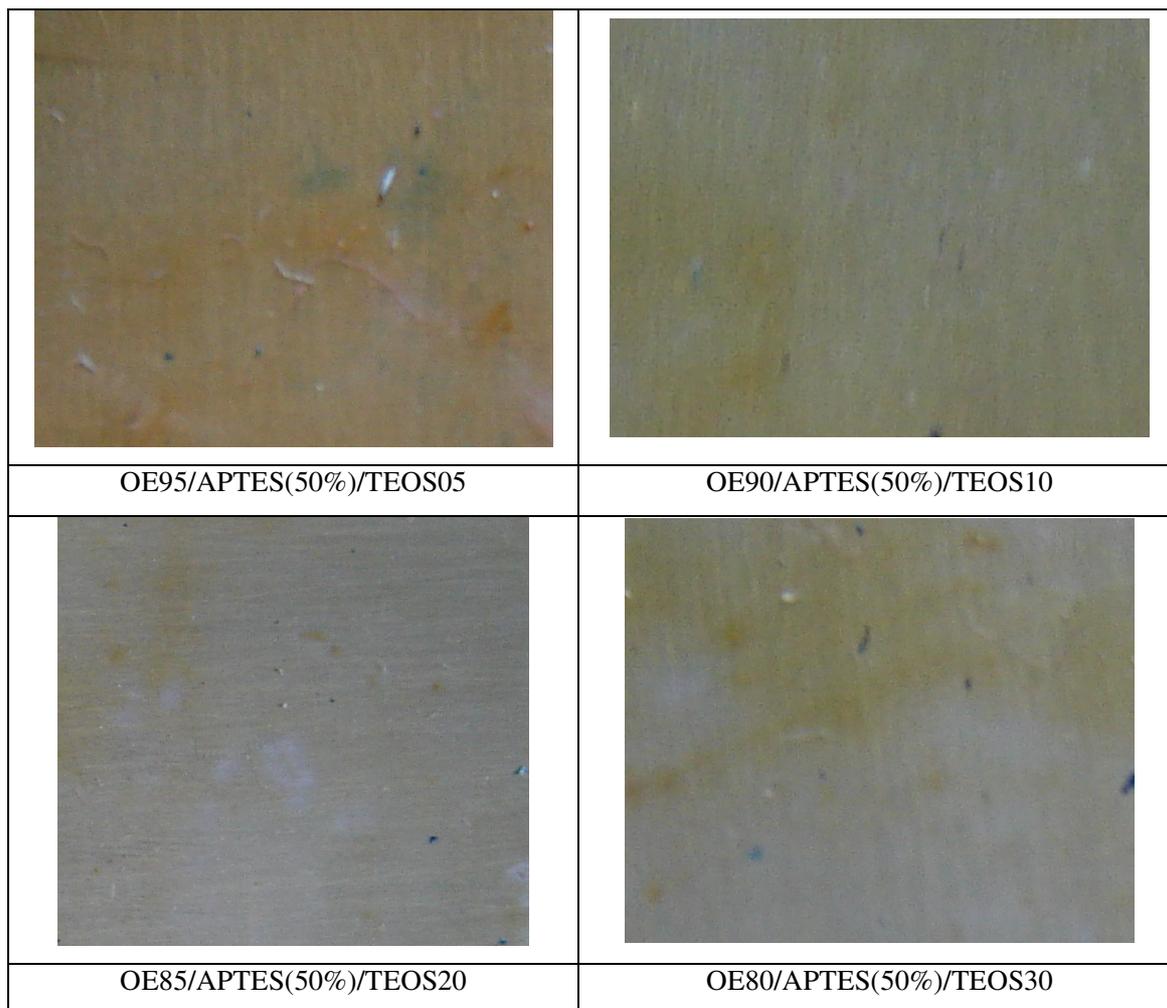


Figura 69: Imagens dos filmes da série OE/APTES/TEOS expostos à câmara salina.

4.6. FILMES HÍBRIDOS DA SÉRIE OE/TIP/TEOS

Foram sintetizados filmes híbridos com OE com conteúdo a valor constante de 10% de TIP relativos a massa de OE. A escolha desta proporção baseou-se nos estudos realizados com o OMH, o qual apresentou melhor resultado. A esta mistura reacional foi adicionado o precursor inorgânico TEOS nas proporções 10, 15, 20, 25 e 30 % em massa também com relação ao OE.

Ao monitorar a reação de síntese por espectroscopia de RMN de ^1H , figura 70, observou-se o aparecimento de picos relativos ao grupamento etóxido (A,C) e isopropóxi (A, B) após a adição dos precursores TEOS e TIP respectivamente. O sinal (A) está sobreposto aos picos do óleo. Observa-se também a diminuição dos picos relativos ao anel epóxido de 28 % para 7 % (e) nas 3 horas de reação.

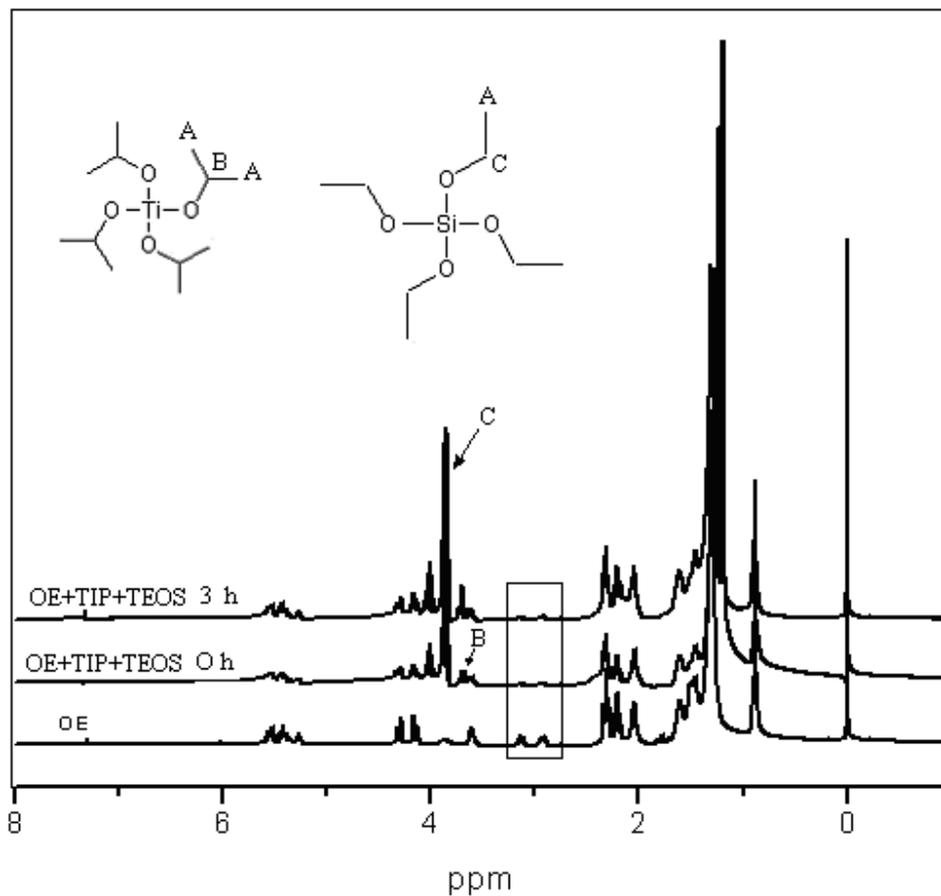


Figura 70: Monitoramento de reação OE/TIP/TEOS através do espectro de RMN de ^1H .

Através da interpretação do espectro de RMN de ^1H foi proposto um caminho para a reação de abertura do anel epóxido, pela reação deste com o TIP e posterior reação de hidrólise e condensação dos dois precursores inorgânicos TIP e TEOS, figura 71.

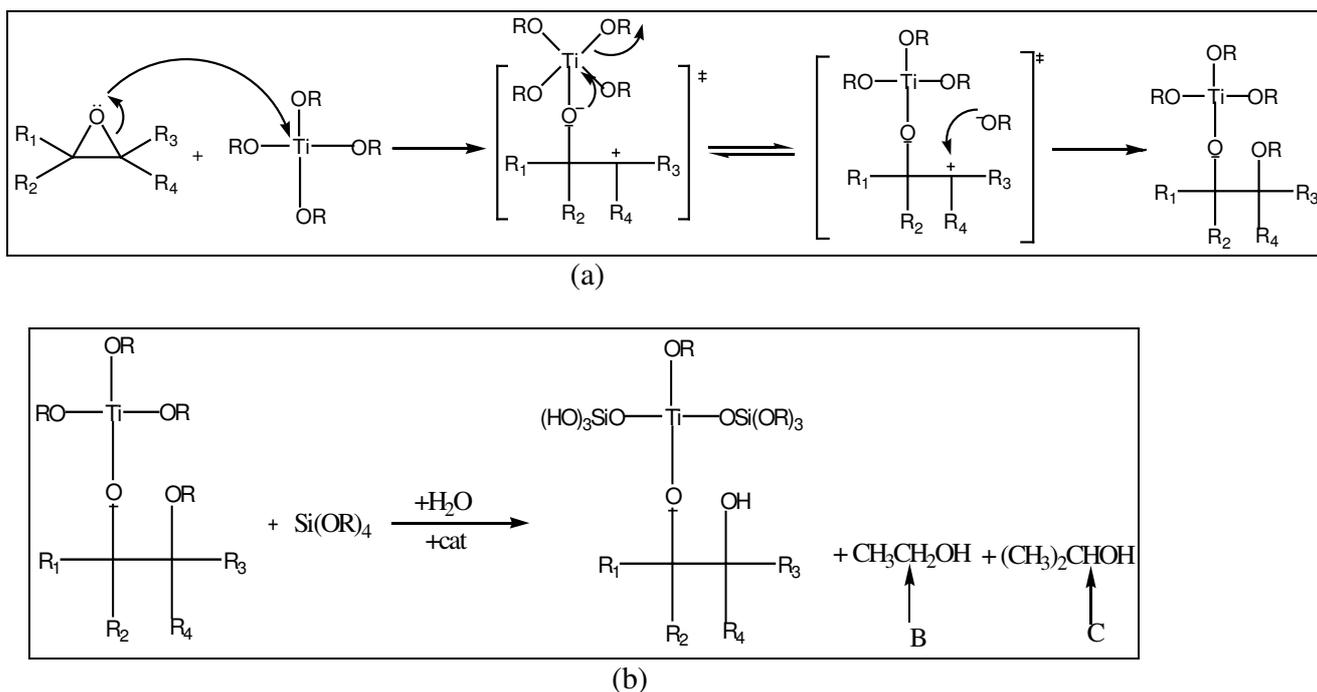


Figura 71: Proposta para reação entre OE+TIP (a) e OE+TIP+TEOS (b).

Todos os filmes são macroscopicamente homogêneos, brilhantes e transparentes, figura 72. Para esta série de filmes a cura ocorreu de maneira distinta, quando a proporção de TEOS foi acima de 15% a cura ocorreu em 24 h a temperatura ambiente. Aqueles abaixo desta proporção foram necessários cerca de 5 h de cura em temperatura de 60°C, para que ficassem bem secos. Isso evidencia a eficiência do TIP como catalisador no processo de abertura do anel epóxido bem como no processo de cura auto-oxidativa do óleo.

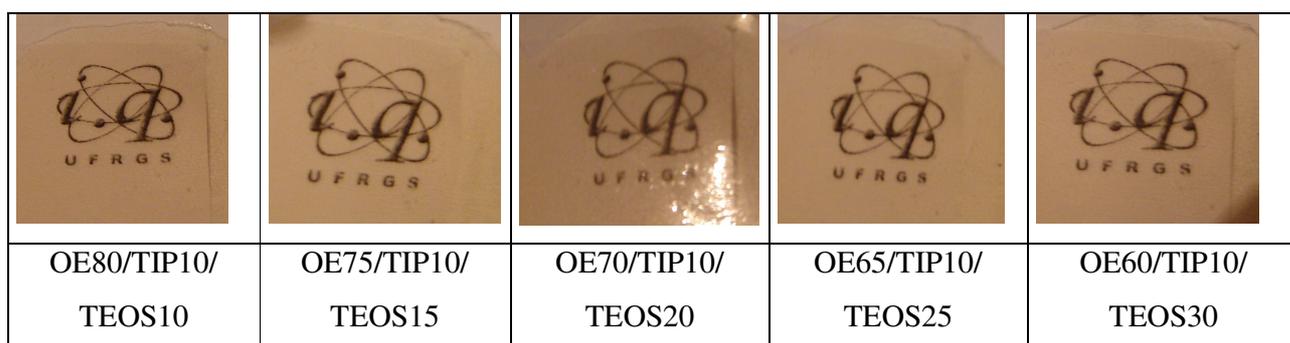
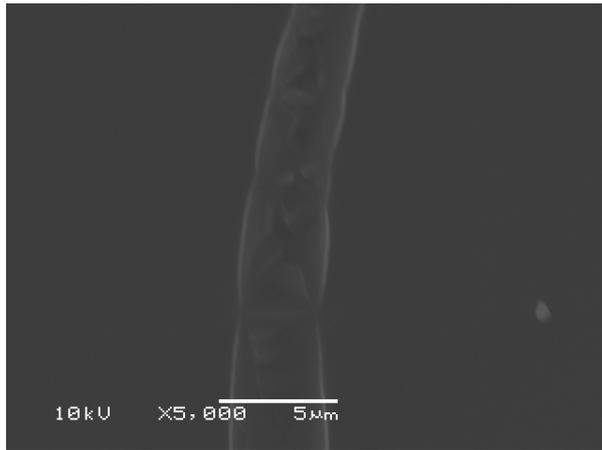
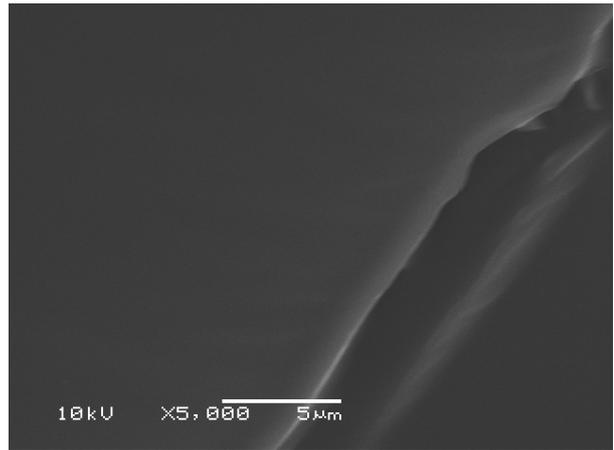


Figura 72: Imagem dos filmes da série OE/TIP/TEOS.

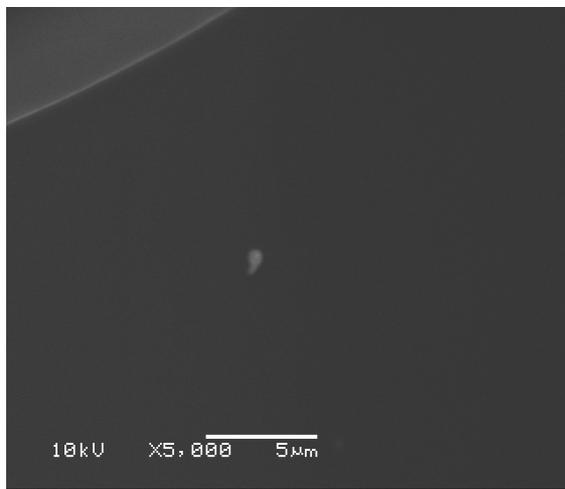
As imagens de MEV dos filmes desta série, figura 73, mostram que os filmes são microscopicamente homogêneos, independente de sua composição.



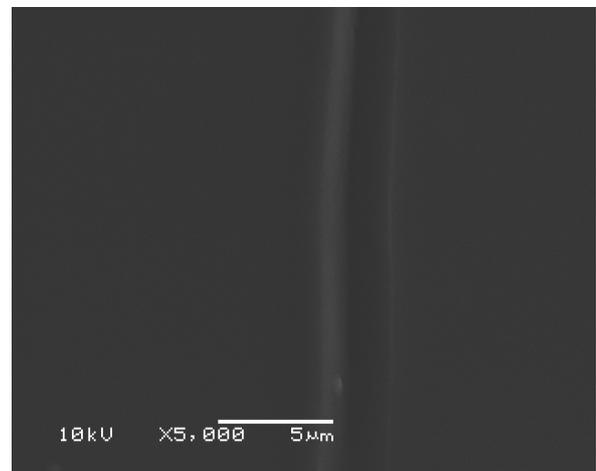
OE80/TIP10/TEOS10



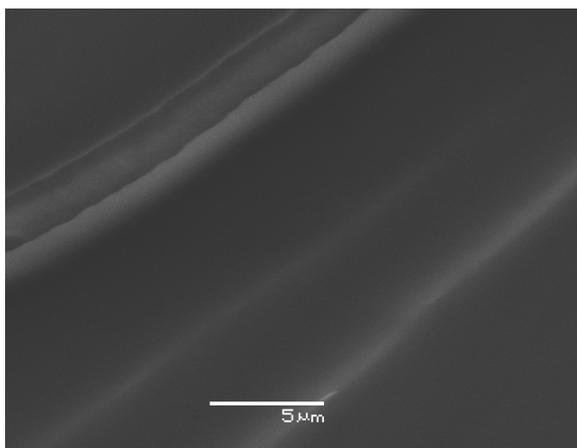
OE75/TIP10/TEOS15



OE70/TIP10/TEOS20



OE65/TIP10/TEOS25



OE60/TIP10/TEOS30

Figura 73: Imagens de MEV dos filmes da série OE/TIP/TEOS.

O espectro de EDS realizado para o filme OE70/TIP10/TEOS20, figura 74 mostra a presença do titânio e do silício em diferentes pontos do filme bem como em todo o filme, e o mapeamento realizado confirma que os componentes estão homogeneamente distribuídos no filme.

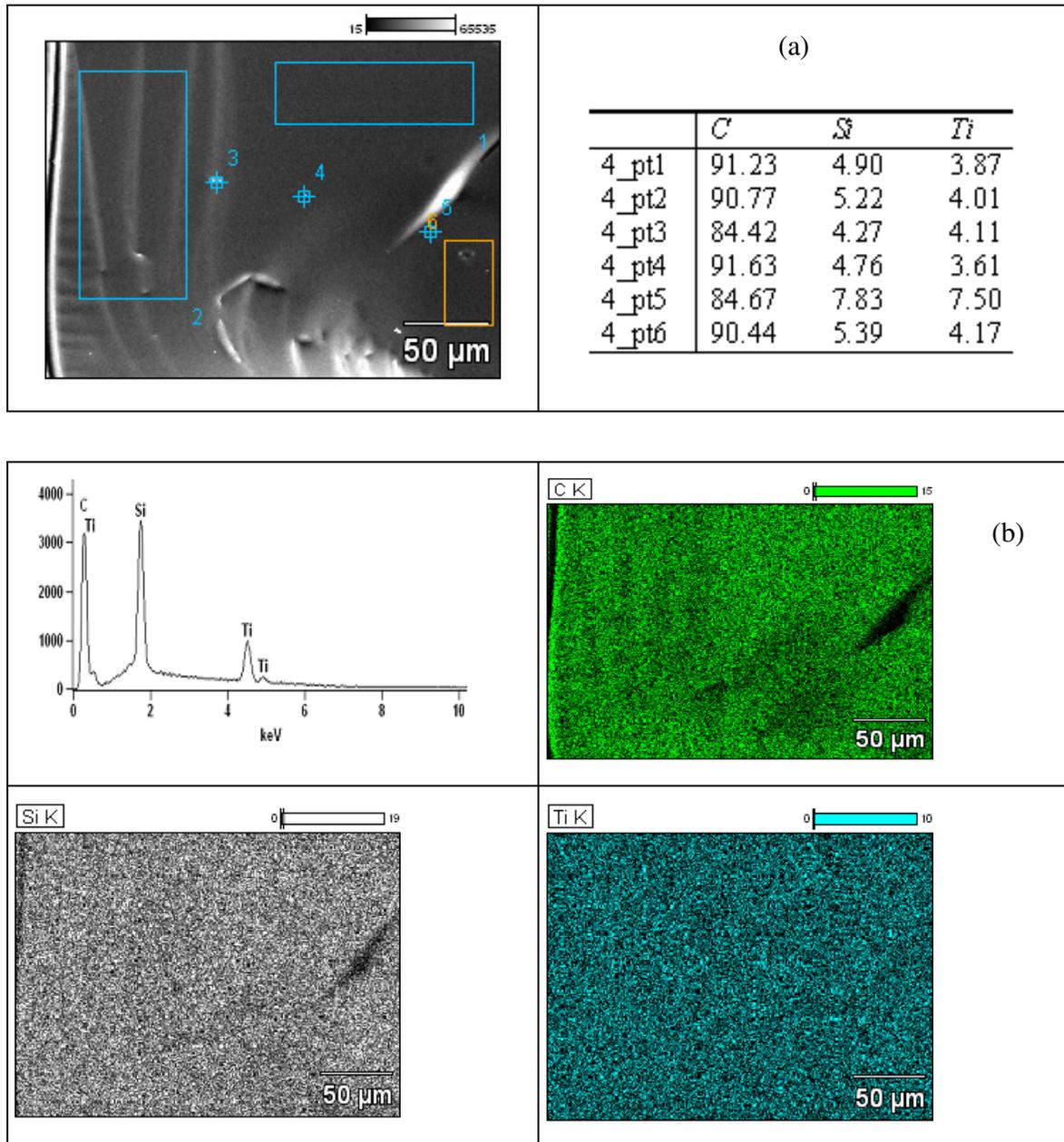


Figura 74: Imagem de MEV, EDS para áreas selecionadas (a) e mapeamento (b) do filme OE70/TIP10/TEOS20.

A estabilidade térmica da série de híbridos avaliada através de análise de TGA, é mostrada através das curvas termogravimétricas da figura 75. Observa-se inicialmente a diminuição da estabilidade térmica dos filmes híbridos comparados ao OE que inicia a decomposição em 300°C, enquanto o híbrido com maior proporção de precursor inorgânico inicia em 279°C.

Observa-se também para esta série duas perdas de massa assim como para as séries que conte TIP em sua composição, sendo que com aproximadamente 45% de degradação ocorre a segunda perda de massa com o cruzamento das temperaturas, mostrando um aumento de 31°C para o filme híbrido. As diferenças nas temperaturas de decomposição podem indicar a formação dos sítios heterogêneos orgânico-inorgânico onde a degradação do sítio orgânico ocorre antes do inorgânico mostrando o aumento na estabilidade para o sítio inorgânico filme com o acréscimo de precursor. Os efeitos da diminuição inicial da estabilidade e do cruzamento das temperaturas são observados em menor intensidade para todas as séries que contém o TIP.

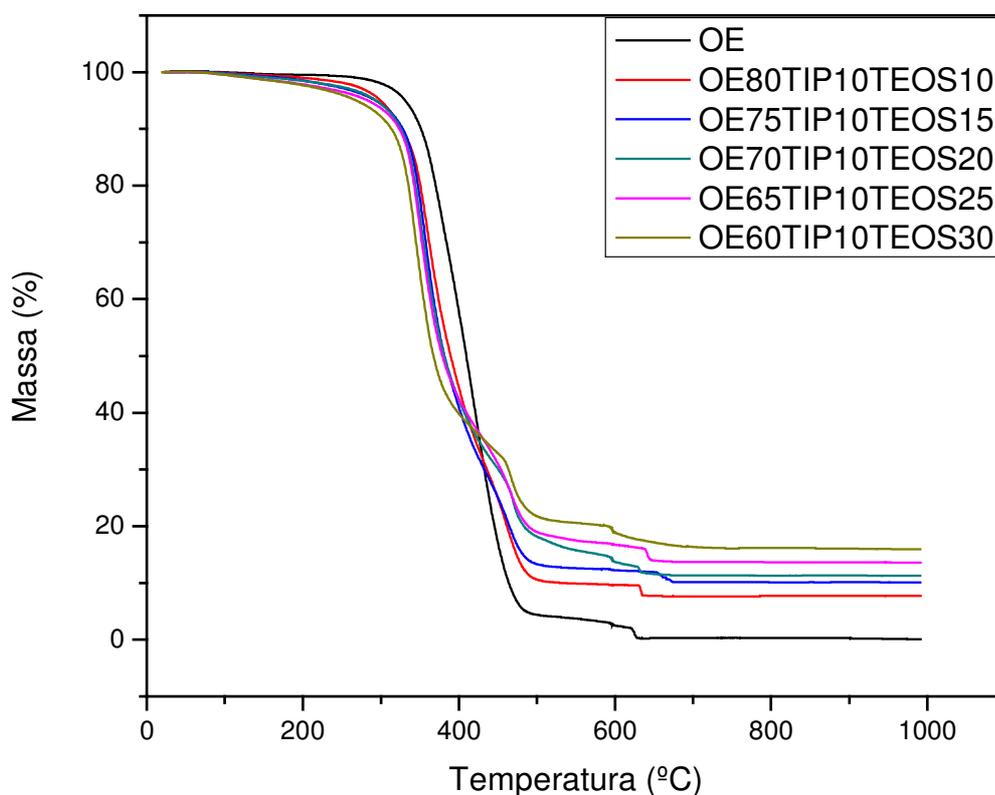


Figura 75. Curvas de TGA para os filmes da série OE/TIP/TEOS.

Pode-se observar também o aumento no resíduo com a adição de TIP e o acréscimo de TEOS. Conforme esperado, as quantias de resíduo (%) calculadas para a conversão total e o resíduo obtido encontram-se na tabela 17.

As curvas de DSC dos filmes mostram apenas uma relaxação, atribuída a Tg dos materiais, figura 76 e os seus valores são apresentados na tabela 17. Pode-se observar que os valores da Tg diminuem com a adição dos precursores inorgânicos. Estes valores tornam-se praticamente constante independente do aumento da concentração de TEOS. Este comportamento sugere a formação de redes semelhante às séries anteriores.

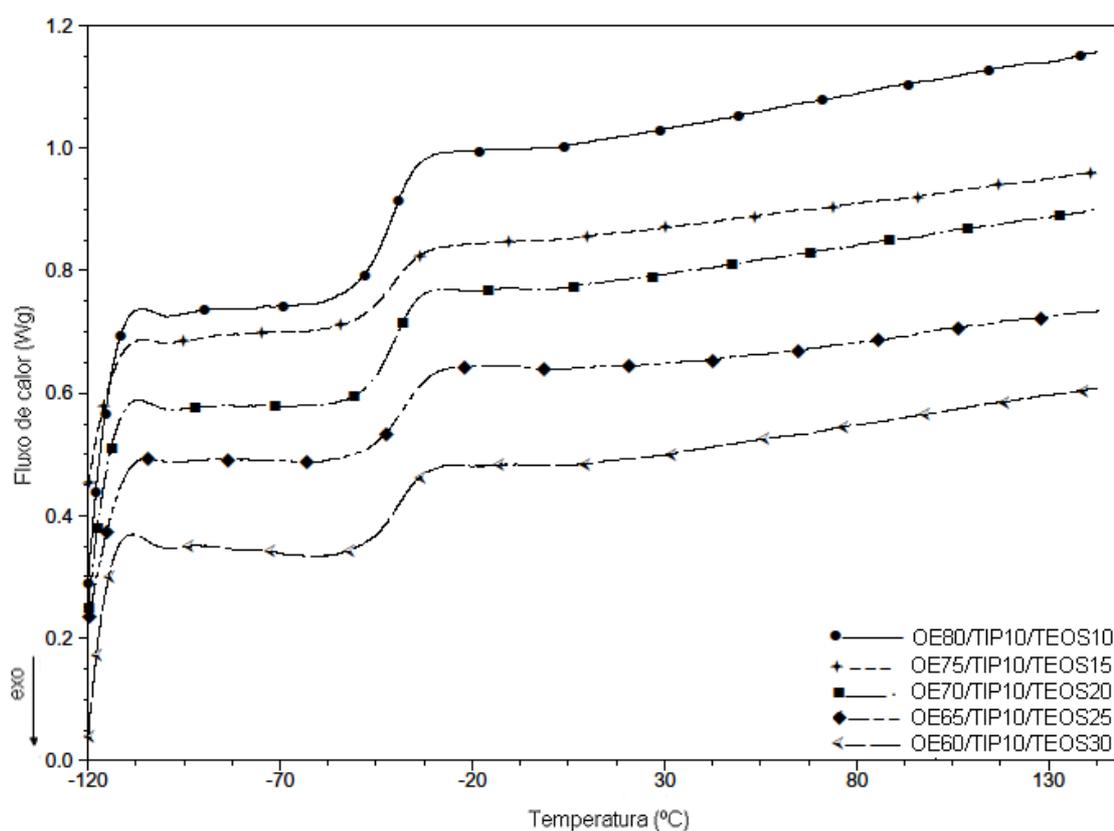


Figura 76: Curvas de DSC para os filmes híbridos da série OE/TIP/TEOS

Tabela 17: Resíduos de TGA e valores da Tg para os filmes híbridos da série OE/TIP/TEOS.

Filmes	Resíduo TGA (%) Esperado	Resíduo TGA (%) Encontrado	Tg (°C)
OE	0	0,0669	-20,22
OE80/TIP10/TEOS10	5,60	7,660	-40,30
OE75/TIP10/TEOS15	7,29	10,03	-39,44
OE70/TIP10/TEOS20	8,52	11,26	-40,11
OE65/TIP10/TEOS25	9,98	13,55	-38,54
OE60/TIP10/TEOS30	11,43	15,91	-38,88

Os resultados dos testes de inchamento, tabela 18, mostram que, o inchamento diminui com o aumento de TEOS mostrando que as cadeias tornaram-se mais fechadas. Esta tendência é mostrada no gráfico 77, observou-se uma leve discrepância para o filme com 25% de TEOS no qual o valor apresentou-se acima do esperado para a série.

Tabela 18. Resultados dos ensaios de inchamento para os filmes híbridos da série OE/TIP/TEOS.

Tabela 18: Resultados dos ensaios de inchamento para os filmes da série OE/TIP/TEOS.

Filmes	Inchamento
OE	172
OE80/TIP10/TEOS10	88
OE75/TIP10/TEOS15	63
OE70/TIP10/TEOS20	33
OE65/TIP10/TEOS25	39
OE60/TIP10/TEOS30	24

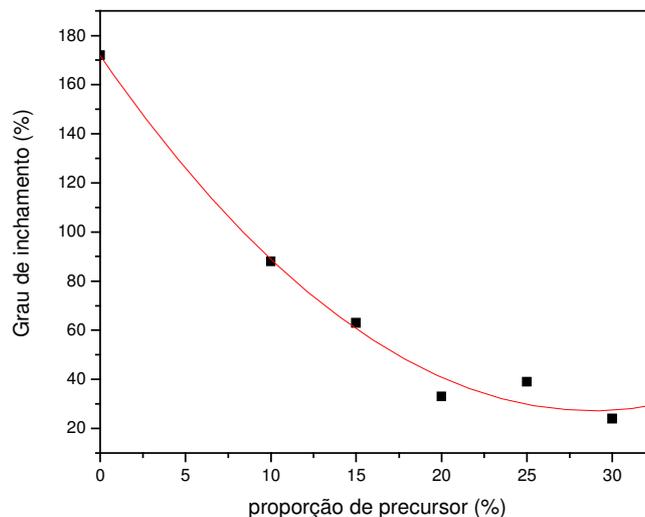


Figura 77: Grau de inchamento x proporção de precursor inorgânico para os filmes da série OE/TIP/TEOS.

Através das análises de tensão-deformação realizadas nos filmes híbridos obtivemos as curvas apresentadas na figura 78, observou-se que a deformação diminui com o aumento de precursor inorgânico e um comportamento anômalo para o filme com 25%. Enquanto a tensão sofre uma diminuição para o filme contendo 10% de TEOS, o aumento de precursor inorgânico provoca um aumento na tensão até atingir seu valor máximo com a proporção de 25%,

Para melhor visualizar o efeito causado pela adição do precursor inorgânico TEOS nas propriedades de tensão-deformação foram traçados os gráficos relacionando a tensão máxima e deformação máxima dos filmes, figura 79.

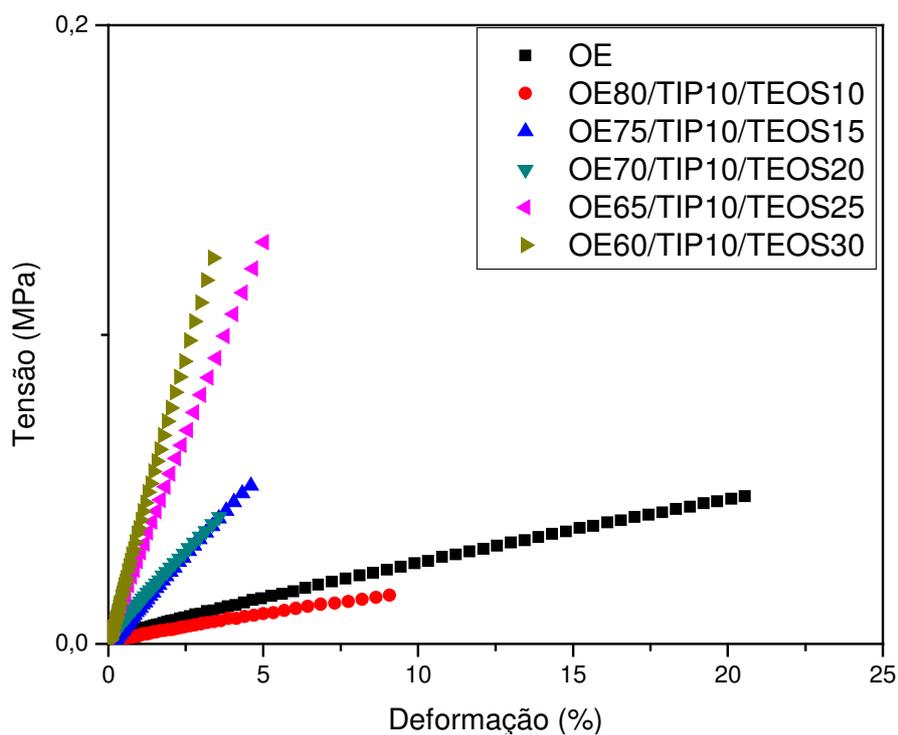


Figura 78: Curvas de tensão x deformação para os filmes da série OE/TIP/TEOS

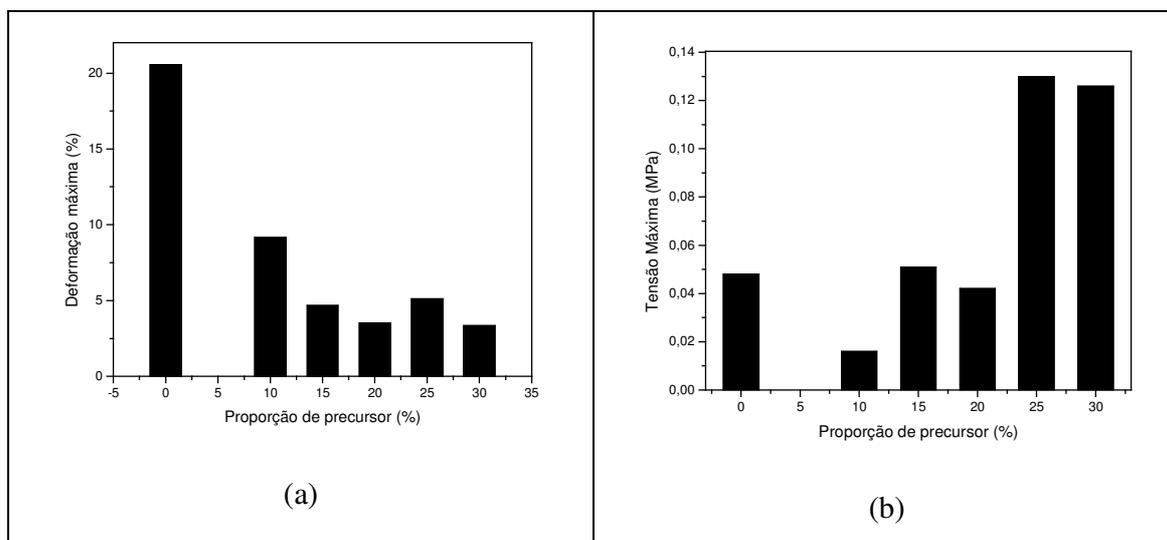


Figura 79: gráficos de tensão/deformação x proporção de precursor para os filmes da série OE/TIP/TEOS

Os filmes híbridos depositados em alumínio, apresentaram espessura média de 13 μm com desvio padrão 5,9, mostrando que a retração ocorre de forma desigual, que pode ser atribuído a desigualdade com as reações de condensação e evaporação do solvente

acontecem. A diferença grande entre as espessuras dos filmes pode ser atribuída à viscosidade diferenciada no momento da aplicação da mistura no substrato metálico.

O comportamento destes filmes se assemelha aos resultados anteriores pois a adesão dos filmes depositados foi máxima independente da proporção do precursor inorgânico, a dureza aumenta com a adição dos dois precursores, ficando sem grandes variações. Os valores de adesão indicam uma excelente interação entre o filme e o substrato metálico. Os resultados de adesão e dureza dos filmes depositados em Al mostrados na tabela 19.

Tabela 19: Resultados dos ensaios de adesão e dureza para os filmes da série OE/TIP/TEOS.

Filmes	Inchamento	Adesão	dureza
OE	172	5B	H
OE80/TIP10/TEOS10	88	5B	5H
OE75/TIP10/TEOS15	63	5B	5H
OE70/TIP10/TEOS20	33	5B	5H
OE65/TIP10/TEOS25	39	5B	6H
OE60/TIP10/TEOS30	24	5B	5H

Os filmes foram expostos durante o período de 744h à atmosfera da câmara salina, suas imagens encontram-se na figura 80. Neste período não houve a formação de pontos de corrosão, nem migração subcutânea, mostrando-se excelente revestimento no alumínio contra a corrosão.

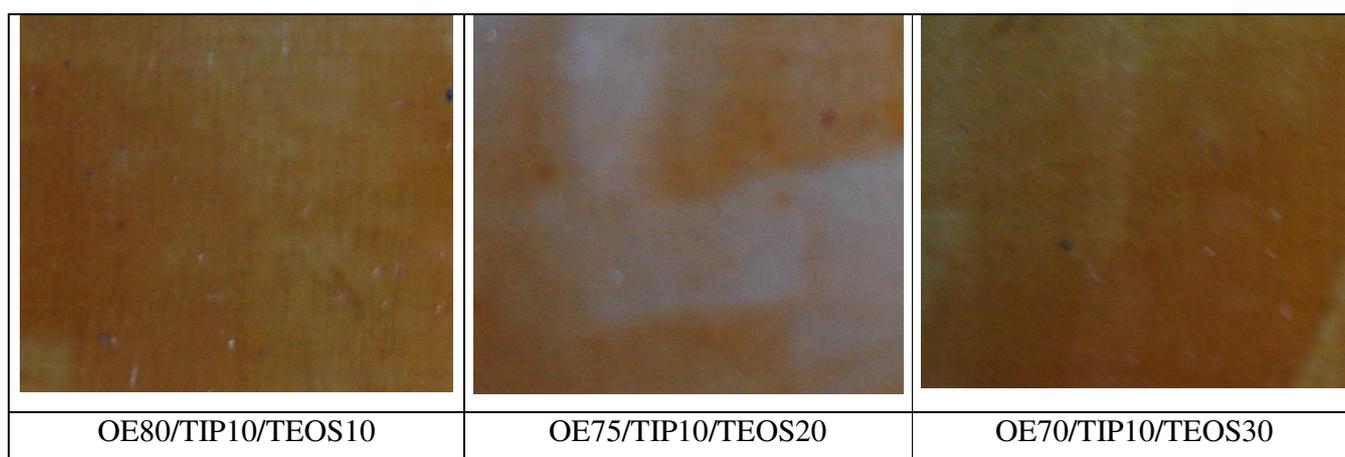


Figura 80: Imagens dos filmes da série OE/TIP/TEOS expostos à câmara salina.

5. CONCLUSÃO

Foi possível sintetizar filmes híbridos das séries OMH/TIP, OE/APTES, OE/APTES/TIP, OE/APTES/TEOS e OE/TIP/TEOS.

Independente dos precursores orgânico e inorgânico os filmes se mostraram macroscopicamente homogêneos, transparentes e brilhantes. A principal diferença na aparência deles foi a coloração que variou de tonalidades marrom escuras para os filmes OMH/TIP, para tonalidades amarelo claro na série OE/TIP/TEOS, passando por coloração amarelo das outras séries.

Todos os filmes apresentaram excelentes propriedades anticorrosivas quando submetidos a câmara salina, com características excelentes de adesão a qual impede a migração da corrosão subcutânea no filme quando este é danificado.

De modo geral todos os filmes apresentaram ótimas propriedades para o recobrimento de alumínio, onde a alta adesão e dureza foram relevantes para seu uso como revestimento de proteção contra a corrosão.

O MEV, EDS, DSC e TGA foram técnicas essenciais para a caracterização morfológica e comprovação da homogeneidade dos filmes.

Algumas características apresentaram tendência semelhante para todas as séries, como adesão máxima ao substrato metálico, o grau de inchamento em tolueno decrescente com o aumento da proporção de precursor inorgânico, a Tg no geral diminui com o acréscimo de precursor excetuando para os filmes da série OMH/TIP, a tensão máxima sofre um aumento enquanto a deformação máxima diminui e o resíduo crescente esperado após decomposição visto pelo TGA.

A caracterização por espectroscopia de RMN de ^1H , foi particularmente útil para sugerir a ocorrência de reações entre os precursores orgânicos (OMH e OE) e os precursores inorgânicos (TIP, APTES, TEOS). Acreditamos que esta seja a razão das boas propriedades obtidas para os filmes.

6. REFÊRENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1) Ballard, R.L.; Williams, J.P.; Njus, J.M.; Kiland, B.R.; Soucek, M.D.; *European Polymer Journal*, **2001**, 37, 381.
- 2) Schnitzler, D. C. *Síntese, caracterização e propriedades de híbridos orgânico/inorgânicos formados entre a polianilina e nanopartículas de diferentes óxidos de titânio obtidos pelo método sol-gel*. Tese de mestrado Universidade federal do Parana, **2003**.
- 3) Airoidi, C.; Farias, R.F. de; *Química Nova*, **2004**, 27, 84.
- 4) Philipp, G.; Schimidt, H.; *Journal of Non-Crystalline Solids*, **1984**, 63, 283.
- 5) Huang, H.; Orlor, B.; Wilkes, G.L.; *Polymer Bulletin*, **1985**, 14, 557.
- 6) Esteves, A. C. C.; Barros-Tommons, A.; Trindade, T., *Química Nova*, **2004**, 27, 789.
- 7) José, N.M.; Pinto, L.A.S.A; *Química Nova*, **2005**, 28, 281.
- 8) Judeinstein, P.; Sanchez, C.; *Journal of Materials Chemistry*, **1996**, 6, 511.
- 9) Canto, C.F., *Obtenção e Caracterização de materiais híbridos organo-inorgânicos à base de silsesquioxanos em ponte*, Dissertação de mestrado, UNICAMP, **2001**.
- 10) Teng, G.; Soucek, M.D.; *Journal of the American Oil Chemists' Society*, **2000**, 77, 381.
- 11) Tuman, S. J; Soucek, M.D.; *Polymer*, **1995**, 36, 336.
- 12) Agag, T.; Hajime, T.; Tsutamu, T.; *Polymer*, **2004**, 45, 7903.
- 13) Deng, C.S.; Wright, P.V.; James, P.F.; *Journal Sol-Gel Science and Technology*, **1998**, 13, 489.
- 14) Brasil, M. C.; Gerbase, A.E.; de Luca, M. A.; Gregório, J. R.; *Journal of the American Oil Chemists' Society*, **2007**, 84, 3.
- 15) Teng, G.; Li, J.; He, L.; Soucek, M.D.; *Polymer*, **2001**, 42, 2.
- 16) Lligadas, G.; Ronda, J.C.; Galiá, M.; Cádiz, V.; *Biomacromolecules*, **2006**, 7, 3521.
- 17) Tuman, S.J.; Chamberlain, D.; Scholsky, K.M.; Soucek, M.D.; *Progress in Organic Coatings*, **1996**, 28, 251.
- 18) Brinker, C. J., Scherer, G. W.. *Sol-Gel Science, The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. Academic Press, San Diego, copyright, **1990**, 2-43.
- 19) Livage, J.; Sanchez, C.; *Journal of Non-Crystalline Solids*, **1992**, 145, 11.

- 20) Wu, C.; Wu, Y.; Xu, T.; Yang, W.; *Journal of Non-Crystalline Solids*, **2006**, 352, 5642.
- 21) Jordens K. *Híbrido Inorgânico-Organic Materials: Novel Poly(Propylene oxide) Based Ceramers, Abrasion Resistant Sol-Gel Coatings for Metals, and Epoxy-Clay Nanocomposites*, Tese de doutorado, **1999**, Virginia EUA.
- 22) Harrup, M.; Wertsching, A.; Jones, M.; *Journal American Chemical Society*, **2001**, 221, 504.
- 23) Sui, R.; Rizkolla, A.S.; Charpentier, P.A.; *Journal of Physical Chemistry B*, **2006**, 110, 1612.
- 24) Miratsuka, R.S.; Santilli, C.; Pucinelli, S.H.; *Química Nova* **1985**, 18, 171.
- 25) Nassar, E. J.; Messaddeq, Y.; Ribeiro, S. J. L.; *Química Nova*, **2002**, 25, 27.
- 26) Ni, H.; Skaja, A.D.; Soucek, M.D.; *Progress in Organic Coatings* **2000**, 40, 175.
- 27) Ballard, R. L.; Tuman, S. J.; Fouquette, D.J.; Stegmiller, W.; Soucek, M. D.; *Chemistry of Materials*, **1999**, 11, 726.
- 28) Innocenzi, P.; Brusatin, G.; Guglielmi, M.; Bertani, R.; *Chemistry of Materials*, **1999**, 11, 1672.
- 29) Mavchan, T.G.; Khamova, T.V.; Shilava, O.A.; Tarasyuk, E.V.; Potapov, A.N.; Ur'eu, N.B.; Kimenko, N.S.; Shevchenko, V.V.; *Glass Physics and Chemistry*, **2006**, 32, 666.
- 30) Colby, M.W.; Osaka, A.; Maquenzie; *Journal of Non-Crystalline Solids*, **1986**, 82, 37.
- 31) Alfaya, A. A. S.; Kubota, L.T.; *Química Nova*, **2002**, 25, 835.
- 32) Veight, M., *Journal of the Chemistry Society; Dalton Transactions*, **2002**, 2405-2412.
- 33) Bradley, D.C., *Chemistry and reactions of Metal Alcóxides*, Editado por Donald R. Ulmann e Donald R. Ulric, Jhon Wiley e Sons Inc, New York, **1992**, 5-6.
- 34) Henry, M., Jolivet, J.P., Livage, J., *Role of Complexation en the Sol-Gel Chemistry of Metal-Oxides*, Editado por Donald R. Ulmann e Donald R. Ulric, Jhon Wiley e Sons Inc, New York, **1992**, 26-28.
- 35) Xing, W.; You, B.; Wu, L.; *Journal Sol-Gel Science and Technology*. **2007**, 42, 187.

- 36) Philipp, G.; Schimidt, H.; *Journal of Non-Crystalline Solids* , **1986**, 82, 31.
- 37) Jacinto. M. J.; *Síntese e estudo catalítico dos óxidos TiO₂, CuO/TiO₂, Cu/TiO₂ obtidos pelo processo Sol-Gel envolvendo hidrólise Homogênea*, Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, **2004**.
- 38) Nassar, E.J., Ciuffi, K.J., Gonçalves, R.R., Messaddeq, Y., Ribeiro, S.J.L., *Química Nova*, **2003**, 26, 674.
- 39) Machado, L.C.; Marigaki, M.D.; Marins, A.A.L.; Muri, E.J.B.; *Química Nova*, **2002**, 25, 897.
- 40) Leroux, F.; Dewar, P.J.; Intissar, M.; Ouvrard, G.; Nazar, L.F.; *Journal of Materials Chemistry*, **2002**, 12, 3245.
- 41) Sugama, T.; Kukacka, L.E.; Carciello, N.; *Progress in Organic Coatings*, **1990**, 18, 173.
- 42) Nacún, M.; Siwuski, S.; Leja, E.; Jedlinski, J.; *Optical Materials* **2005**, 27, 1523.
- 43) Sun, D.; Huang, Y.; Han, B.; Yang, G.; *Langmuir*, **2006**, 22, 4793.
- 44) Chen, H.; Jian, P.C.; Chen, J.; Wang, L.; Chiu, W.; *Ceramics International* **2007**, 33, 643.
- 45) Vlad, S.; Vlad, A.; Oprea, S.; *European Polymer Journal* **2002**, 38, 829.
- 46) Uricanu, V.; Doescu, D.; Banu, A.G.; Serban, S.; Olteanu, M.; Dudau, M.; *Materials Chemistry and Physics*, **2004**, 85, 120.
- 47) Hofacker, S.; Mechtel, M.; Mager, M.; Kraus, H.; *Progress in Organic Coatings*, **2002**, 45, 159.
- 48) Chen, J.; Soucek, M.D.; *European Polymer Journal*, **2003**, 39, 505.
- 49) Park, O., Eo, Y.; Choi, Y.; Bae, B.; *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **1999**, 16, 235.
- 50) Huang, H.; Orler, B.; Wilkes, G.L.; *Polymer Bulletin*, **1985**, 14, 557.
- 51) Ni, H.; Simonsck jr., W.J.; Skaja, A.d.; Williams, J.P.; Soucek, M.D.; *Progress in Organic Coatings*, **2000**, 38, 97.
- 52) Da, L.Z.; Zhang, Q.Q.; Wu, D.M.; Yang, D.Y.; Qiu, F.X.; *Express Polymer Letters*, **2007**, 1, 698.
- 53) Yano, S.; Nakamura, K.; Kodomari, M.; Yahaguchi, N.; *Journal of Applied Polymer Science*, **1994**, 54, 163.

- 54) Sailer, R.A.; Soucek, M.D.; *Progress in Organic Coatings*, **1998**, 33, 36.
- 55) Derksen, J.T.P.; Cuperus, F.P.; Kolster, P.; *Progress in Organic Coatings*, **1996**, 27, 45.
- 56) Brasil, M.; *Filmes híbridos orgânico-inorgânicos a partir do óleo de soja funcionalizado*, Tese de doutorado, Universidade federal do Rio Grande do Sul, **2006**.
- 57) Wang, C.; Erhan, S.; *Journal of the American Oil Chemists' Society*, **1999**, 26, 1211.
- 58) Güner, F.S.; Yusuf, Y.; Erciyes, A.T.; *Progress in Polymer Science*, **2006**, 31, 633.
- 59) <http://www.aboissa.com.br/mamona/index.htm>, visitado em janeiro de **2007**.
- 60) Wald, C.R.; Ni, H.; Soucek, M.D.; *Chemistry of Materials*, **2001**, 13, 3032.
- 61) Sailer, R.A.; Wegner, J.R.; Hutt, G.J.; Soucek, M.D.; *Progress in Organic Coatings*, **1998**, 33, 117.
- 62) Tuman, S.J.; Soucek, M.D.; *The Journal of Coatings*, **1996**, 26, 73.
- 63) Thames, S.F.; Yu, H.; Schuman, T. P.; Wang, M.D.; *Progress in Organic Coatings*, **1996**, 28, 299.
- 64) Costa, T. L.; *Características Físicas e Fisiológicas do Óleo de duas Cultivares de Mamona*; Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Campina Grande, **2006**.
- 65) Trevino, A.S.; Trumbo, D.L.; *Progress in Organic Coatings* **2002**, 44,49.
- 66) Óleo de Mamona; www.iac.sp.gov.br/Tecnologias/Mamona/Mamona.htm, visitado em janeiro de **2007**.
- 67) Ogunniyi, D.S., *Biresource Technology*, **2006**, 97, 1086.
- 68) Luca, M.A.; Martinelli, M.; Jacobi, M.M.; Becker, P.L.; Ferrão, M.F.; *Journal of the American Oil Chemists' Society*, **2006**, 83, 147.
- 69) Schmitz, W.R.; Wallace, J.G.; *Journal of the American Oil Chemists' Society*, **1954**, 31, 363.
- 70) Rittner H, *Tecnologia das Matérias Graxas*, São Paulo: Triângulo, **2001**, 3, 876-909.
- 71) Ambros von Holleben, M.L., Schuch, C.M.; *Química Nova*, **1997**, 20, 51.

- 72) Pavan, F. A.; Costa, T.M.H.; Benvenuti, E. V.; Jacques, R. A.; Córdova, M. C.; *Química Nova*, **2004**, 27, 730.
- 73) Wajtach, K.; Lazka, M.; CholWea-Kowalska, K.; Olejniczak, Z.; Sokolowska, J.; *Journal of Non-Crystalline Solids*, **2007**, 353, 2099.
- 74) Wilhelm, M.; Saltman, C.; Koch, D.; Grathwohl, G.; *Journal of the European Ceramic Society*, **2005**, 25, 271.
- 75) Sharmin, E.; Ashaf, S.M.; Ahmad, S.; *International Journal of Biological Macromolecules*, **2007**, 40, 407.
- 76) Vicente Gentil, Corrosão 3º edição, LTC livros técnicos e científicos editora S.A. Rio de Janeiro, **1996**, 39-241.
- 77) Guia técnico do alumínio vol.3 Tratamento de superfície. Associação brasileira do Alumínio- 1º edição, São Paulo, editora pela Associação Brasileira do Alumínio(ABAL), **1996**, 9-143.
- 78) Silva, J.A., *Estudo da Relação entre as Concentrações Ambientais das Névoas de Ácido Crômico em Processo de Eletrodeposição de Cromo Duro e a Eficácia de Três Diferentes Sistemas de Proteção Coletiva*, Tese de mestrado, Faculdade de Saúde Pública da Universidade de São Paulo, **2003**.
- 79) Twite, R.L.; Bierwagem; *Progress in Organic Coatings*, **1998**, 33, 91.
- 80) Szalkowska, E.; Gluszek,.; Masalski, J.; Tylus, W.; *Journal of Materials Science Letters*, **2001**, 20, 495.
- 81) Lamarka, S.V.; Zheludkevich, M.L.; Yasakau, K.A.; Serra, R.; Poznyak, S.K.; Ferreira, M.G.S.; *Progress in Organic Coating*, **2007**, 58, 127.
- 82) Voevadin, N.N.; Kurdziel, J.W.; Mantz, R.; *Surface Coatings Technology*, **2006**, 201, 1080.
- 83) Liu, Y.; Sun, D.; You, H.; Chung, J.S.; *Applied Surface Science*, **2005**, 246, 82.
- 84) Thim, G.P.; Oliveira, M.A.S.; Oliveira, E.D.A.; Melo, F.C.L.; *Journal of Non-Crystalline Solids*, **2000**, 273, 124.
- 85) Poznyak, S. K.; Zheludkevich, M. L.; Raps, D.; Gammel, F.; Yasokau, K. A.; Ferreira, M. G. S.; *Progress in Organic Coatings*, **2008**, 62, 226.
- 86) Zandi-Zand, R.; Ershand-Langroud, A.; Rahimi, A.; *Journal of Non-Crystalline Solids*, **2005**, 351, 1307.

- 87) Saylkan, H.; Sener, S.; Sülü, M.; *Materials Science*, **2003**, 39, 733.
- 88) Ahmad, S.; Ashraf, S.M.; Kumar, G.S.; Hasnat, A.; Sharmin, E.; *Progress Organic Coatings*, **2006**, 56, 207.
- 89) Sharmin, E.; Ashaf, S.M.; Ahmad, S.; *International Journal of Biological Macromolecules*, **2007**, 40, 407.
- 90) Sathianarayanan, S.; Azim, S.S.; Venkatachari, G.; *Eletrochimica Acta*, **2007**, 52, 2068.
- 91) Sanjay, G.; Sugunam, S.; *Applied Clay Science*, **2005**, 6, 81
- 92) L., A.W. O.; Angnes, L.; *Química Nova*, **1999**, 22, 2.
- 93) Santos, R. dos; *Imobilização de lipases em Gel de Pectina*; dissertação de mestrado, UFSC, Florianópolis, **2003**.
- 94) Graça, M. N.; Soldi V.; *Química Nova*, **2004**, 27,623.
- 95) Souza, C.de M. F., Santana, M. H. A.; *Química Nova*, **2003**, 26, 832.
- 96) Sanjay, G.; Sugunan, S.; *Applied Clay Science*, **2007**, 35, 67.
- 97) Minovska, V.; Winkelhauseb, E.; Kuzmanova, S.; *Journal of the Serbian Chemical Society*; **2005**, 70, 609.
- 98) Bai, Y.; Li, Y.; Yang, Y.; Yi, L.; *Journal of Biothecnology*, **2005**, 125, 574.
- 99) Santos, J. C.; Mijone, P. D.; Nunes, G. F. M.; Perez, V. H.; Castro, H. F. De; *Colloids and Surfaces B: Biointfaces*, **2008**, 61, 229.
- 100) Schmitz, W.; Wallace, J.G.; *Journal of the American Oil Chemists' Society*, **1954**, 31, 363.
- 101) Schneider, R.C.de S.; *Extração, Caracterização e Transformação do Óleo de Rícino*, UFRG, Porto Alegre, **2003**.
- 102) Canevarolo Junior, S. V. , *Técnica de caracterização de polímeros*, Artliber, **2003**.
- 103) ASTM; *American Society for Testing and Materials*, Standard Test Method for Measuring Adhesion by Tape Test, D3359-95a, Philadelphia, **1995**, 356.
- 104) ASTM; *American Society for Testing and Materials*, Standard Test Method for Film Hardness by Pencil Test, D 3363-92a, Philadelphia, **1992**, 366.
- 105) ASTM; *American Society for Testing and Materials*, Standard Practice for Modified Salt Spray (Fog) Testing, Philadelphia, **1994**.
- 106) Burgos, M.; Langlet, M.; *Thin Solid Films*, **1999**, 349, 19.

7. SUGESTÕES PARA CONTINUIDADE DO TRABALHO:

Devido aos resultados encontrados, pode-se realizar testes eletroquímicos que permite prever as condições de corrosão e avaliar o potencial anticorrosivo. Realização de testes em substratos metálicos diferentes, como cobre, magnésio, ferro e aço.

Também devido a versatilidade do método, é possível testar estes filmes como recobrimento de reatores e como suporte para imobilização de enzimas, aproveitando os sítios das extremidades para fixarem as enzimas, enquanto protege o reator contra a corrosão.

Realizar experimentos com óleo de mamona ou outros óleos com diferentes funcionalizações, bem como o teste com outros precursores inorgânicos.

ANEXO 1: CÁLCULOS RELATIVOS AO ÓLEO DE MAMONA:

$$\text{Fator de duplas iniciais (NDi)} = \frac{(A-FN)/2}{FN}$$

$$\text{Fator de Normalização (FN)} = \frac{B}{4}$$

$$\text{Conversão} = \frac{NDi - NDF}{NDi}$$

$$\text{Grau de epóxido (\%)} = \frac{(\text{área dos picos de epóxido}/2)}{FN*NDi} * 100$$

$$\text{Nº OH/mol} = \frac{C12 \text{ (carbono hidroxila)}}{FN}$$

$$\text{Hidroxilas remanescentes (\%)} = \frac{OH_{inicial}}{OH_{final}} * 100$$

ANEXO II: RESULTADOS DOS FILMES DAS SÉRIES CONTENDO OE.

RESUMO DOS RESULTADOS DOS FILMES HÍBRIDOS OE/APTES

	OE	OE/APTES (10%)	OE/APTES (20%)	OE/APTES (50%)	OE/APTES (70%)	OE/APTES (100%)
% APTES	0	10	20	50	70	100
Inchamento	172	101	142	86	58	49
Adesão	5B	5B	5B	5B	5B	5B
Dureza	2B	3H	5H (3H)	HB	HB	HB
MEV	hom	hom	heter	heter	heter	heter
Tg (DSC)	-20,55	-23,04	-33,36	-34,01	-32,27	-26,85
Resíduo (TGA)	0,00667	2,409	2,416	4,745	4,872	7,990
Def. máxima	22,97	19,13	19,67	9,29	8,60	4,99
Tensão máxima	0,041	0,042	0,04	0,065	0,175	0,206
Corrosão (700h)	Sem sinais	Sem sinais	Sem sinais	Sem sinais	Sem sinais	Sem sinais

RESUMO DOS RESULTADOS DOS FILMES HÍBRIDOS OE /APTES(20%)/TIP

OE:TIP	OE	100:0	95:05	90:10	85:15	80:20	75:25	70:30
%APTES	20	20	20	20	20	20	20	20
Inchamento	1,6	1,5	1,27	0,88	1,04	0,71	0,54	0,43
Adesão	5B	5B	5B	5B	5B	5B	5B	5B
Dureza	H		2H	F	5H	2B	F	F
MEV	Hom.	Hom.	Hom.	Hom.	Hom.	Hom.	Hom.	Hom.
EDS								
Tg (DSC)	- 19,37-	-30,59	-41,98	-30,73	-27,53	-35,12	-37,56	-38,77
Resíduo (TGA)	0,0667	1,112	3,326	5,729	6,706	7,689	9,710	10,410
Def. máxima	22,80	17,02	9,80	7,80	7,74	3,58	3,42	3,29
Tensão máxima	0,040	0,025	0,042	0,38	0,088	0,134	0,110	
Corrosão (700h)	pts	Sem sinal						

RESUMO DOS RESULTADOS DOS FILMES HÍBRIDOS OE /APTES/TEOS

	OE	APTES -50%	95:05	90:10	95:15	80:20	75:25	70:30
% APTES	0	50%	50	50	50	50	50	50
% TEOS	0	0	5	10	15	20	25	30
Inchamento	1,72	0,86	0,58	0,23	0,25	0,33	0,23	0,22
Adesão	5B	5B	5B	5B	5B	5B	5B	5B
Dureza	2B	HB	H	H	2H	3H	3H	3H
MEV	hom	heter	heter	heter	heter	heter	heter	heter
EDS			96%C 3,28%Si					
Tg (DSC)	-28,39	-34,01	-28,2	-48,2	-47,54	-50,26	-49,83	-47,61
Resíduo (TGA)	0,0699	4,475	6,419	9,704	10,11	11,82	12,84	14,57
Def máxima	20,4	9,29	10,08	7,64	5,24	7,44		3,17
Tensão máxima	0,045	0,065	0,03	0,016	0,019	0,022		0,035
Corrosão (700h)	sem sinais	sem sinais	sem sinais	sem sinais	sem sinais	sem sinais	sem sinais	sem sinais

RESUMO DOS RESULTADOS DOS FILMES HÍBRIDOS OE/TIP/TEOS)

	OE	Mix10	Mix15	Mix20	Mix25	Mix30
% TIP	0	10	10	10	10	10
% TEOS	0	10	15	20	25	30
Inchamento (%)	172	88	63	33	39	24
Adesão	5B	5B	5B	5B	5B	5B
Dureza	H	5H	5H	5H	6H	5H
MEV	Homogêneo	Homogêneo	Homogêneo	Homogêneo	Homogêneo	Homogêneo
EDS						
Tg (DSC)	-20,55	-40,3	-39,44	-40,11	-38,54	-38,88
Resíduo (TGA)						
Def máxima	20,64	9,14	4,67	3,67	5,05	3,4
Tensão máxima	0,047	0,016	0,051	0,042	0,13	0,125
Corrosão (700h)	sem sinais					