

Thais Coan

**DESENVOLVIMENTO DE POLÍMEROS HÍBRIDOS
ORGÂNICO-INORGÂNICOS PARA APLICAÇÃO COMO
REVESTIMENTOS PROTETORES**

Tese submetida ao Programa de Pós-
graduação em Engenharia Química da
Universidade Federal de Santa
Catarina para a obtenção do Grau de
Doutor em Engenharia Química

Orientador: Prof. Dr. Ricardo Antonio
Francisco Machado
Coorientador: Prof. Dr. Dachamir
Hotza

Florianópolis
2014

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Coan, Thais

Desenvolvimento de polímeros híbridos orgânico-inorgânicos para aplicação como revestimentos protetores / Thais Coan ; orientador, Ricardo Antonio Francisco Machado ; coorientador, Dachamir Hotza. - Florianópolis, SC, 2014. 143 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

Inclui referências

1. Engenharia Química. 2. polímero híbrido orgânico-inorgânico. 3. poli(metacrilato de metila). 4. polissilazano. 5. revestimentos protetores. I. Machado, Ricardo Antonio Francisco. II. Hotza, Dachamir. III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. IV. Título.

Esta tese é dedicada a minha mãe,
minhas irmãs e meu marido.

AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC) e *Universität Bayreuth* (Alemanha).

Aos Departamentos de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da UFSC, Departamento de Química da UFSC e *Institut für Materialforschung* (IMA) da Uni-Bayreuth.

Ao Laboratório de Controle de Processos (LCP), Grupo de Estudos de Processos Eletroquímicos e Eletroanalíticos (GEPEEA) e *Lehrstuhl Keramische Werkstoffe* pela infraestrutura disponibilizada para o desenvolvimento deste trabalho.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES).

Ao professor Ricardo A. F. Machado pela orientação.

Ao professor Almir Spinelli e o doutorando Fernando Souza pelo suporte e orientação durante os ensaios de corrosão.

Ao Gilvan pelas dicas, discussões, sugestões e paciência durante esses anos de doutorado.

À minha mãe, Catarina, e minhas irmãs, Vanessa e Samanta, pelo apoio.

Às pessoas que de alguma forma contribuíram para a conclusão deste trabalho.

RESUMO

O PMMA é um polímero orgânico muito utilizado na formulação de revestimentos e adesivos devido à boa adesão em diversos substratos e à facilidade em produzir recobrimentos poliméricos. Por outro lado, o PMMA é hidrofílico, possui baixa resistência térmica e baixa resistência aos fenômenos de corrosão. Uma forma adequada de melhorar as propriedades desse material é através da combinação com compostos inorgânicos, formando polímeros híbridos orgânico-inorgânicos. Neste contexto, foram desenvolvidos polímeros híbridos de PMMA/polissilazano com o objetivo de melhorar as propriedades do componente orgânico visando aplicação como revestimento protetor. Todavia, o oligossilazano selecionado neste trabalho, HTT1800, quando em contato com a umidade e oxigênio, forma reticulações que produzem um polímero termofixo e insolúvel, impossibilitando a aplicação como revestimento. Sendo assim, a polimerização em solução com atmosfera de argônio foi a técnica selecionada para a síntese dos materiais híbridos, pois impede o contato dos componentes de partida com ar e umidade. Os polímeros e os revestimentos híbridos desenvolvidos foram caracterizados para avaliar a influência do HTT1800 nas propriedades finais desses materiais em relação ao PMMA puro. A partir dos resultados da extração soxhlet, observou-se que os polímeros híbridos sintetizados com até 25% em massa de HTT1800 apresentaram baixo grau de reticulação e, por isso, deram origem a soluções poliméricas adequadas para deposição nos substratos metálicos. Adicionalmente, as curvas de TGA e DTA evidenciaram que a inclusão do HTT1800 aumentou a estabilidade térmica do PMMA e, a partir dos resultados de GPC, observou-se a diminuição das massas molares dos materiais híbridos em relação ao PMMA puro. Além disso, o oligossilazano melhorou a adesão dos revestimentos no substrato metálico e conferiu hidrofobicidade aos revestimentos produzidos. Os testes de corrosão comprovaram a eficiência de proteção dos revestimentos híbridos em comparação com o substrato sem revestimento e com o PMMA puro. Desta forma, o desenvolvimento dos polímeros híbridos orgânico-inorgânicos de PMMA/HTT1800 permitiu a obtenção de revestimentos protetores com propriedades superiores às observadas em revestimentos de PMMA puro.

Palavras-chave: polímero híbrido orgânico-inorgânico, poli(metacrilato de metila), polissilazano, revestimentos protetores.

ABSTRACT

PMMA is an organic polymer that has increasingly been used as coatings and adhesives due to its good adhesion in different types of substrates and excellent film-forming performance. However, PMMA is hydrophilic and shows low thermal and corrosion resistance. A suitable way to enhance the properties of this material is the combination with inorganic compounds to form organic-inorganic hybrid polymers. In this work, hybrid polymers of PMMA/polysilazane were synthesized aiming the improvement of the organic component properties for application as protective coatings. However, the selected oligosilazane, HTT1800, is a very reactive compound, which undergoes cross-linking if in contact with water and/or oxygen. The cross-linking leads to a thermoset and insoluble polymer and hinders the application as coating. Therefore, the solution polymerization in argon atmosphere was the chosen technique for the synthesis, preventing the contact with air and humidity. Different characterizations were carried out to evaluate the influence of the HTT1800 in the final properties of the developed hybrid polymers and of the coatings in comparison to the pure PMMA. Soxhlet extraction results showed that a low cross-linking degree is obtained when HTT1800 content in the initial mixture do not exceed 25 wt%, producing polymeric solutions with adequate characteristics for the formation of hybrid films on the metal substrate. Additionally, TG and DTA analyses indicated that the addition of HTT1800 increased the thermal stability of the PMMA and the GPC analysis results showed a decrease of the hybrid polymer's molecular weight in comparison to the pure PMMA. Furthermore, the oligosilazane improved the adhesion of the coatings on the metal substrate and the hydrophobicity of the developed films. The corrosion tests showed that the hybrid coatings had better anticorrosive performance in comparison to the uncoated substrate and to the pure PMMA. Thus, the development of organic-inorganic hybrid polymers of PMMA/HTT1800 enabled the production of protective coatings with enhanced properties if compared to pure PMMA.

Keywords: organic-inorganic hybrid polymers, poly(methyl thacrylate), polysilazane, protective coatings.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Reação de polimerização do MMA.....	33
Figura 2 - Fórmula estrutural dos precursores poliméricos.....	37
Figura 3 - Síntese de polissilazanos a partir de um clorossilano com amônia. ..	39
Figura 4 - Estrutura básica do oligossilazano HTT1800.....	46
Figura 5 - Fluxograma da metodologia experimental	61
Figura 6 – Reator de alumínio utilizado nas polimerizações em solução.	64
Figura 7 – Equipamento para extração soxhlet.....	66
Figura 8 – Método <i>dip-coating</i>	72
Figura 9 – (a) ferramenta do kit de adesão e (b) quadrados formados após passagem da ferramenta, segundo a norma ASTM D 3359.....	74
Figura 10 – Ângulo de contato.	77
Figura 11 – Ensaio de corrosão realizados no potenciostato conectado à célula eletroquímica e ao microcomputador.....	78
Figura 12 – Representação da célula eletroquímica.....	79
Figura 13 – Diagrama de impedância de Nyquist para um sistema eletroquímico.....	80
Figura 14 – Espectros no infravermelho dos polímeros: (a) PMMA, (b) HTT1800, (c) 25/75 PMMA/HTT1800, (d) 40/60 PMMA/HTT1800, (e) 60/40 PMMA/HTT1800, (f) 75/25 PMMA/HTT1800 e (g) 90/10 PMMA/HTT1800.	85
Figura 15 – Sobreposição dos espectros do HTT1800 puro e dos polímeros híbridos no número de ondas entre 1580 e 1600 cm ⁻¹	86
Figura 16 – Espectros no infravermelho dos polímeros híbridos reticulados (a) 25/75 PMMA/HTT1800 e (b) 40/60 PMMA/HTT1800.....	88
Figura 17 – Reações de hidrólise e policondensação do oligossilazano HTT1800.....	89
Figura 18 – Curvas de TGA dos polímeros: (a) PMMA, (b) 90/10 PMMA/HTT1800, (c) 75/25 PMMA/HTT1800, (d) 60/40 PMMA/HTT1800, (e) 40/60 PMMA/HTT1800, (f) 25/75 PMMA/HTT1800 e (g) HTT1800.....	90
Figura 19 – Curvas de DTA dos polímeros: (a) PMMA, (b) 90/10 PMMA/HTT1800, (c) 75/25 PMMA/HHTT180, (d) 60/40 PMMA/HTT1800, (e) 40/60 PMMA/HTT1800, (f) 25/75 PMMA/HTT1800 e (g) HTT1800.....	92
Figura 20 - Massas molares média ponderal (\bar{M}_w) e média numérica (\bar{M}_n) dos polímeros sintetizados.	95
Figura 21 – Densidade óptica das soluções PMMA, HTT1800 e 90/10 PMMA/HTT1800 no comprimento de onda 295 nm.....	97
Figura 22 – Densidade óptica das soluções 75/25 PMMA/HTT1800, 60/40 PMMA/HTT1800, 40/60 PMMA/HTT1800, 25/75 PMMA/HTT1800 no comprimento de onda 410 nm.	98
Figura 23 – Espessura dos revestimentos de PMMA e HTT1800 em função da velocidade de subida.....	100
Figura 24 – Regiões formadas durante a retirada do substrato metálico da solução polimérica.....	101

Figura 25 – Espessura dos revestimentos híbridos PMMA/HTT1800 em função da velocidade de subida.	102
Figura 26 – Micrografias da seção transversal dos revestimentos (a) HTT1800, (b) PMMA e (c) 90/10 PMMA/HTT1800 com aumento de 2000x e (d) 75/25 PMMA/HTT1800 com 3500x de aumento.	104
Figura 27 – Micrografias dos revestimentos após teste de adesão com aumento de 30x: (a) PMMA puro; (b) HTT1800; (c) 90/10 PMMA/HTT1800; (d) 75/25 PMMA/HTT1800; (e) 60/40 PMMA/HTT1800; (f) 40/60 PMMA/HTT1800 e (g) 25/75 PMMA/HTT1800.	105
Figura 28 – Micrografias dos revestimentos após teste de adesão com aumento de 50x: (a) PMMA puro; (b) 90/10 PMMA/HTT1800 e (c) 25/75 PMMA/HTT1800.	106
Figura 29 – Mecanismo de adesão entre o polissilazano e o substrato metálico.	108
Figura 30 – Medidas de ângulos de contato com água do substrato metálico sem revestimento e revestido com: PMMA, HTT1800 e polímeros híbridos (90/10 PMMA/HTT1800, 75/25 PMMA/HTT1800, 60/40 PMMA/HTT1800; 40/60 PMMA/HTT1800 e 25/75 PMMA/HTT1800).	109
Figura 31 – Diagramas de Nyquist dos substratos revestidos com PMMA puro, HTT1800 puro, 90/10 PMMA/HTT1800, 75/25 PMMA/HTT1800 e do substrato sem revestimento.	112
Figura 32 – Curvas de polarização potenciodinâmica dos substratos revestimentos com PMMA puro, HTT1800 puro, s polímeros híbridos 90/10 PMMA/HTT1800, 75/25 PMMA/HTT1800 e do substrato sem revestimento.	116
Figura 33 – Imagens obtidas via microscopia óptica antes e após os ensaios de corrosão com aumento de 16x.	119

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Reações que geram reticulação dos oligossilazanos.	40
Tabela 2 - Reagentes utilizados na tese.	62
Tabela 3 – Composição química do substrato metálico.	63
Tabela 4 – Condições experimentais utilizadas nas polimerizações em solução.	65
Tabela 5 – Composições de MMA e HTT1800 utilizadas na síntese.	65
Tabela 6 – Percentuais dos polímeros utilizados em relação ao solvente THF. .	70
Tabela 7 – Classificação do teste de adesão segundo a norma ASTM D 3359. .	75
Tabela 8 – Grau de reticulação dos polímeros.	84
Tabela 9 – Perdas de massa das amostras na temperatura de 300 °C.....	94
Tabela 10 – Espessura dos revestimentos híbridos em função da velocidade de subida.....	103
Tabela 11 – Parâmetros eletroquímicos obtidos a partir do diagrama de Nyquist e eficiência de proteção.....	114

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABSE	<i>Polycarbosilazane</i> (policarbossilazano)
AIBN	<i>2,2-azobisisobutyronitrile</i> (2,2-azobisobutironitrila)
AISI 316L	<i>American Iron and Steel Institute stainless steel 316L</i> (aço inoxidável 316L)
ATR	<i>Attenuated total reflectance</i> (reflectância total atenuada)
BN	<i>Boron nitride</i> (nitreto de boro)
BPO	<i>Benzoyl peroxide</i> (peróxido de benzoíla)
cBN	<i>Cubic boron nitride</i> (nitreto cúbico de boro)
DCP	<i>Dicumyl peroxide</i> (peróxido de dicumila)
DMF	<i>Dimethylformamide</i> (dimetilformamida)
DSC	<i>Differential scanning calorimetry</i> (calorimetria diferencial de varredura)
DTA	<i>Differential thermal analysis</i> (termogravimetria derivada)
ECS	Eletrodo de calomelano saturado
EIE	Espectroscopia de impedância eletroquímica
FTIR	<i>Fourier transform infrared spectroscopy</i> (espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier)
GDOES	<i>Discharge optical emission spectroscopy</i> (espectroscopia de emissão óptica por descarga luminescente)
GPC	<i>Gel permeation chromatography</i> (cromatografia de permeação em gel)
HPLC	<i>High-performance liquid chromatography</i> (cromatografia líquida de alto desempenho)
IPNs	<i>Interpenetrating polymer networks</i> (rede polimérica interpenetrante)
LPO	<i>Lauryl peroxide</i> (peróxido de lauroíla)
MEV	Microscópio eletrônico de varredura
MEV/EDS	Microscópio eletrônico de varredura/espectroscopia de energia dispersiva de raios-x)
MMA	<i>Methyl methacrylate</i> (metacrilato de metila)
MPTS	<i>3-methacryloxypropyltrimethoxysilane</i> (3-metacriloxipropiltrimetoxissilano)
PHPS	<i>Perhydropolysilazane</i> (perhidropolissilazano)
PMMA	<i>Poly(methyl methacrylate)</i> (poli(metacrilato de metila))
POSS	<i>Polyhedral oligomeric silsesquioxane</i> (poliédrico de silsesquioxano)
PVB	<i>Poly(vinyl butiral)</i> (poli(vinil butiral))
Semi-IPNs	<i>Semi-interpenetrating polymer networks</i> (rede polimérica semi-interpenetrante)

TEOS	<i>Tetraethoxysilane</i> (tetraetoxisilano)
TGA	<i>Thermogravimetric analysis</i> (análise termogravimétrica)
THF	<i>Tetrahydrofuran</i> (tetrahidrofurano)
TMSPM	<i>3(trimethoxysilyl)propyl methacrylate</i> 3(trimetoxisilil)propil metacrilato

LISTA DE SÍMBOLOS

C_{dl}	Capacitância
D_m	Cadeias poliméricas desativadas de tamanho m
D_{m+n}	Cadeias poliméricas desativadas de tamanho $m+n$
D_n	Cadeias poliméricas desativadas de tamanho n
$E(\%)$	Eficiência de proteção
E_{corr}	Potencial de corrosão
I	Molécula do iniciador
i_{corr}	Corrente de corrosão
j_{corr}	Densidade de corrente de corrosão
k_d	Constante cinética de decomposição do iniciador
k_{iq}	Constante cinética de iniciação química
k_p	Constante cinética de propagação
k_{tc}	Constante cinética de terminação por combinação
k_{td}	Constante cinética de terminação por desproporcionamento
k_{tr}	Constante cinética de terminação por transferência de cadeia
k_a	Constante cinética de terminação por transferência de cadeia
M	Molécula do monômero
$P_1 \cdot$	Cadeias poliméricas ativas primárias
$P_m \cdot$	Cadeias poliméricas ativas de tamanho m
$P_n \cdot$	Cadeias poliméricas ativas de tamanho n
$P_{n+1} \cdot$	Cadeias poliméricas ativas de tamanho $n+1$
$R \cdot$	Radical livre
R_{corr}	Taxa de corrosão
R_p	Resistência à polarização
R_s	Resistência ôhmica da solução
T_g	Temperatura de transição vítrea
X	Molécula de monômero, iniciador, solvente ou polímero
$-Z_i$	Componente imaginário
Z_r	Componente real

Letras gregas

θ	Relação entre as capacitâncias
θ_{AC}	Ângulo de contato

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	25
1.1 OBJETIVOS	27
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	29
2.1 MATERIAIS HÍBRIDOS ORGÂNICO-INORGÂNICOS.....	29
2.2 POLI(METACRILATO DE METILA)	31
2.2.1 Polimerização em solução do metacrilato de metila.....	32
2.2.2 Alternativas para melhorar as propriedades do PMMA.....	35
2.3 POLÍMEROS INORGÂNICOS COM SILÍCIO NA CADEIA PRINCIPAL	36
2.3.1 Polissilazanos.....	38
2.4 CORROSÃO	48
2.4.1 Materiais híbridos com propriedades anticorrosivas.....	50
3 MATERIAIS E MÉTODOS	61
3.1 REAGENTES E SUBSTRATO METÁLICO	61
3.2 UNIDADE E PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL DA POLIMERIZAÇÃO EM SOLUÇÃO	63
3.2.1 Polimerização em solução.....	63
3.3 CARACTERIZAÇÕES DOS POLÍMEROS SINTETIZADOS .	65
3.3.1 Extração Soxhlet com THF.....	66
3.3.2 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....	67
3.3.3 Análise Termogravimétrica (TGA).....	68
3.3.4 Cromatografia de Permeação em Gel.....	68
3.4 PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS SOLUÇÕES DE PMMA E PMMA/HTT1800	69
3.4.1 Preparação das soluções.....	69
3.4.2 Espectroscopia na Região do Ultravioleta e Visível (UV-Vis).....	70
3.5 LIMPEZA DO SUBSTRATO METÁLICO E DEPOSIÇÃO DOS REVESTIMENTOS POLIMÉRICOS	71
3.5.1 Limpeza do substrato metálico.....	71
3.5.2 Deposição dos revestimentos poliméricos nos substratos metálicos.	72
3.6 CARACTERIZAÇÕES DOS REVESTIMENTOS	73
3.6.1 Espessura.....	73
3.6.2 Teste de Adesão.....	73
3.6.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	76
3.6.4 Goniômetro – Ângulo de Contato.....	76
3.6.5 Ensaios de Corrosão.....	77
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	83
4.1 CARACTERIZAÇÕES DOS POLÍMEROS SINTETIZADOS .	83
4.1.1 Extração Soxhlet com THF.....	83

4.1.2 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....	84
4.1.3 Análise Termogravimétrica (TGA).....	90
4.1.4 Cromatografia de permeação em gel (GPC).....	95
4.2 CARACTERIZAÇÕES DAS SOLUÇÕES POLIMÉRICAS EM THF.....	96
4.2.1 Espectroscopia de UV-Vis.....	96
4.3 CARACTERIZAÇÕES DOS REVESTIMENTOS.....	99
4.3.1 Espessura dos revestimentos.....	99
4.3.2 Teste de Adesão.....	104
4.3.3 Goniômetro – Ângulo de Contato.....	108
4.3.4 Ensaios de Corrosão.....	111
5 CONCLUSÃO.....	121
5.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	124
REFERÊNCIAS.....	125

1 INTRODUÇÃO

Individualmente, um número muito reduzido de materiais puros engloba todas as propriedades químicas, físicas e mecânicas necessárias para uma determinada aplicação (ZOPPI; NUNES, 1997). O poli(metacrilato de metila) (PMMA), por exemplo, é um polímero orgânico muito utilizado na formulação de revestimentos e adesivos devido à boa adesão em diversos substratos, elevada transparência e facilidade em produzir recobrimentos poliméricos. Por outro lado, o PMMA é hidrofílico, possui baixa resistência térmica, baixa resistência a ataque ácido e baixa resistência aos fenômenos de corrosão (ZOU et al., 2007; LI et al., 2009). Assim, uma forma adequada de melhorar as propriedades desse material orgânico é através da combinação com compostos inorgânicos para formar polímeros híbridos orgânico-inorgânicos.

Os polímeros híbridos orgânico-inorgânicos permitem formar produtos com propriedades complementares que não são encontradas em materiais convencionais (RUBIO et al., 2005; LEE et al., 2013) e por isso, são considerados uma alternativa para diversas aplicações (JOSÉ; PRADO, 2005; CARBAJAL-DE LA TORRE et al., 2009).

Neste contexto, os materiais inorgânicos que possuem silício na cadeia principal são bastante promissores, pois possuem estabilidade térmica, estabilidades às intempéries, hidrofobicidade, resistência à oxidação, resistência à corrosão e excelente adesão em substratos metálicos (KAN et al., 1996; ZOU et al., 2005(a); LIN et al., 2005; LI et al., 2009; GARDELLE et al., 2011). Esses polímeros inorgânicos são classificados de acordo com o componente existente na cadeia principal (COLOMBO et al., 2010). Entre eles, os oligossilazanos, com Si-N na cadeia principal, possuem características apropriadas para o desenvolvimento de revestimentos em substratos metálicos, seja na forma polimérica ou cerâmica. Os revestimentos desenvolvidos com esses materiais são utilizados em aplicações específicas e que necessitam de elevada resistência térmica, resistência química e/ou resistência à corrosão. Assim, utilizar apenas o oligossilazano em condições de trabalho mais amenas torna a aplicação inviável devido ao elevado custo do produto. Entretanto, a inclusão desse componente inorgânico na síntese do PMMA é uma alternativa promissora, pois permite melhorar as propriedades do polímero orgânico. Todavia, uma particularidade dos oligossilazanos é que, em contato com umidade e oxigênio, formam polímeros termofixos e insolúveis devido à

formação de reticulações (TOREKI et al., 1990; CHAVEZ et al., 2010), que pode prejudicar a aplicação do produto sintetizado.

Dessa forma, a polimerização em solução com atmosfera de argônio foi a técnica selecionada neste trabalho para sintetizar os polímeros orgânico-inorgânicos PMMA/polissilazano HTT1800, pois é a mais adequada para produzir materiais híbridos com baixo grau de reticulação. Este sistema, além de utilizar monômero e iniciador, emprega um solvente orgânico no meio reacional ao invés de água, que evita, nesse caso, a obtenção de compostos insolúveis. Além disso, utilizou-se atmosfera de argônio, pois além de manter o meio reacional inerte, isto é, livre de oxigênio, possui densidade superior ao nitrogênio que permite manter o sistema inerte por mais tempo.

Na literatura há estudos que descrevem, por exemplo, a incorporação de nanopartículas na matriz do PMMA e formação de polímeros híbridos PMMA/polissiloxano (material inorgânico que possui Si-O na cadeia principal) como revestimentos protetores de substratos metálicos. Entretanto, o desenvolvimento de polímeros híbridos PMMA/polissilazano com o objetivo de formar revestimentos protetores ainda não foi descrito na literatura. Cabe ressaltar que uma série de trabalhos está sendo desenvolvida no Laboratório de Controle de Processos (LCP) do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos (EQA) da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), utilizando a técnica de polimerização em solução com oligossilazano com o objetivo de conferir propriedades diferenciadas ao material final. Abarca et al. (2013) sintetizaram polímeros híbridos poliestireno/polissilazano com o objetivo de melhorar a estabilidade térmica e as propriedades antichamas do composto orgânico poliestireno. Ribeiro (2013) realizou a síntese de acrilonitrila com oligossilazano com o objetivo de melhorar as propriedades de processabilidade do composto inorgânico para fabricação de fibras. Além disso, Furtat, Uliana e Machado (2013) incorporaram, pelo processo de extrusão, oligossilazanos na matriz de poliestireno cristal para avaliar as propriedades antichamas do produto final. Os resultados obtidos até o momento pelo grupo de pesquisa se mostram promissores para diversas aplicações visto que os polímeros desenvolvidos apresentaram, entre outras características, maior estabilidade térmica e boas propriedades antichama. Todavia, também refletem as dificuldades encontradas ao explicar os resultados obtidos devido às interações complexas entre os materiais e a falta de literatura especializada.

Portanto, a utilização de oligossilazanos como componente inorgânico na síntese de polímeros híbridos é inovadora, porém complexa, uma vez que as reticulações formadas pelos oligossilazanos possuem mecanismos difíceis de controlar, pois dependem tanto da temperatura e do iniciador utilizado como também do oxigênio e da umidade ambiente (CHAVEZ et al., 2010).

1.1 OBJETIVOS

Este trabalho visou sintetizar polímeros híbridos de PMMA/polissilazano HTT1800 com baixo grau de reticulação com o objetivo de melhorar as propriedades do polímero orgânico para possibilitar aplicação como revestimento protetor. Na primeira etapa, os polímeros foram sintetizados e caracterizados, e na segunda, buscou-se desenvolver revestimentos poliméricos em substratos metálicos para avaliar suas características protetoras.

Para tanto, os objetivos específicos do estudo compreenderam:

1. Sintetizar os polímeros híbridos orgânico-inorgânicos via polimerização em solução com atmosfera de argônio;
2. Avaliar a influência do HTT1800 no grau de reticulação, na interação com o PMMA, na estabilidade térmica e na massa molar dos polímeros sintetizados;
3. Desenvolver soluções poliméricas, a partir dos materiais desenvolvidos, para possibilitar a deposição dos revestimentos em substratos metálicos via processo *dip-coating*;
4. Avaliar a influência do HTT1800 nas propriedades finais dos revestimentos poliméricos protetores.

Este documento foi dividido em quatro partes para facilitar a apresentação. O Capítulo 2 traz a fundamentação teórica necessária ao desenvolvimento deste trabalho, abordando as definições e classificações de materiais híbridos e uma revisão bibliográfica sobre os componentes orgânico (PMMA) e inorgânico (polissilazano HTT1800). Além disso, esse capítulo aborda a corrosão de metais que engloba as características importantes como adesão e ângulo de contato dos revestimentos protetores. No Capítulo 3 são descritos as metodologias adotadas, os procedimentos experimentais bem como as caracterizações realizadas ao longo do trabalho. Os resultados e as discussões estão apresentados no Capítulo 4 e por fim, as conclusões e sugestões para trabalhos futuros constam no Capítulo 5.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo estão abordados aspectos considerados relevantes ao contexto do presente trabalho e que se encontram disponíveis na literatura. Na primeira parte, o capítulo apresenta uma revisão sobre as definições e classificações dos materiais híbridos orgânico-inorgânicos. Em seguida, aborda os componentes que serão utilizados na síntese do polímero híbrido obtido a partir de poli(metacrilato de metila) e oligossilazano HTT1800, bem como as aplicações e mecanismos de reação desses materiais. Por fim, a corrosão de metais, os métodos de prevenção e a utilização de materiais híbridos com propriedades anticorrosivas são apresentados.

2.1 MATERIAIS HÍBRIDOS ORGÂNICO-INORGÂNICOS

Individualmente, um número muito reduzido de materiais puros engloba todas as propriedades químicas, físicas e mecânicas necessárias para uma determinada aplicação (ZOPPI; NUNES, 1997). Dessa forma, a síntese de materiais híbridos tem sido amplamente estudada, pois permite formar produtos com diferentes propriedades, resultantes da combinação de compostos distintos. A definição mais aceita de materiais híbridos afirma que estes são formados a partir de combinações entre diferentes materiais em nível molecular (JOSÉ; PRADO, 2005; KICKELBICK, 2007). Esses materiais têm sido utilizados em diversas aplicações – biomédica, membranas, microcomponentes, ópticas, catálise, sensores e revestimentos de substratos metálicos – devido às propriedades físico-químicas e facilidade na síntese (MAMMERI et al., 2005; COLOMBO et al., 2010).

Dentre os materiais híbridos, os compostos formados a partir da combinação de materiais orgânico e inorgânico tem sido motivo de diversas pesquisas. O interesse se deve à formação de produtos com propriedades complementares que não são encontradas em materiais convencionais (RUBIO et al., 2005, LEE et al., 2013) e por isso, são considerados uma alternativa para diversas aplicações (JOSÉ; PRADO, 2005; CARBAJAL-DE LA TORRE et al., 2009).

Os materiais híbridos orgânico-inorgânicos apresentam excelentes propriedades mecânicas, ópticas e térmicas, pois combinam, por exemplo, a estabilidade dos materiais inorgânicos com a versatilidade de materiais poliméricos (GRAZIOLA et al., 2012). Dessa

forma, uma nova área na ciência dos materiais começou a ser explorada (MAMMERI et al., 2005).

Os materiais híbridos orgânico-inorgânicos são classificados em função da interação entre as fases orgânica e inorgânica. A classificação mais aceita divide esses materiais em duas classes (SANCHEZ; RIBOT, 1994; BESHAR; MACKENZIE, 1998; LEBEAU; SANCHEZ, 1999; MAMMERI et al., 2005; GUO; YAN, 2010; FREITAS, 2011; CATAURO et al. 2013). Na classe I as interações químicas entre os componentes orgânico e inorgânico são fracas e ocorrem, predominantemente, via ligações de Van der Waals e ligações de hidrogênio. Os materiais da Classe I podem ser obtidos por diferentes rotas: a) componentes orgânicos podem ser imobilizados numa rede inorgânica, basicamente pela mistura homogênea destas moléculas em solvente comum; b) via polimerização, no qual o polímero obtido fica entrelaçado à rede inorgânica proveniente da reticulação formada pelo componente inorgânico, o que gera uma rede polimérica semi-interpenetrante (*semi-interpenetrating polymer networks*: semi-IPNs); c) formação simultânea de redes independentes, onde os componentes reticulam e geram uma rede polimérica interpenetrante (*interpenetrating polymer networks*: IPNs); na classe II os componentes orgânico e inorgânico possuem ligações covalentes ou iônico-covalentes entre si. Em alguns casos podem existir ligações laterais fracas ao longo da cadeia principal. Adicionalmente, os autores José e Prado (2005) e Sakai et al. (2012) classificam como classe III os híbridos orgânico-inorgânicos que possuem a combinação dos dois tipos de interações descritos nas classes I e II.

Assim, pode-se afirmar que as propriedades dos materiais híbridos orgânico-inorgânicos dependem tanto dos componentes utilizados quanto da interação entre eles (LEBEAU; SANCHEZ, 1999; GRAZIOLA et al., 2012). O tipo de interação entre as fases orgânica e inorgânica é definido pela aplicação final; interações mais fracas são utilizadas quando a mobilidade de um componente no outro é necessária, por exemplo, para polímeros condutores onde o íon inorgânico precisa migrar na matriz polimérica (KICKELBICK, 2007) ou quando esses materiais devem ser solúveis em determinado solvente para posterior aplicação como revestimento.

O processo mais utilizado para sintetizar materiais híbridos orgânico-inorgânicos é o sol-gel. Este método permite incorporar polímeros orgânicos na rede inorgânica a partir de precursores em meio líquido (YAMADA; YOSHINAGA; KATAYAMA, 1997; JOSÉ; PRADO, 2005; WANG; BIERWAGEN, 2009; KAJIHARA, 2013).

Geralmente, a formação do sol-gel ocorre em quatro etapas: a) hidrólise; b) condensação e polimerização do monômero, permitindo formar as cadeias e partículas; c) crescimento das partículas; d) aglomeração das estruturas poliméricas e formação de reticulações que formam o gel (WANG; BIERWAGEN, 2009). No processo sol-gel é possível se obter produtos com elevada pureza, homogeneidade e pode ser realizado a baixas temperaturas (NOVAK, 1993; CHATTERJEE; NASKAR, 2006; TOHIDIFAR et al., 2012; CATAURO et al., 2013). Diversos trabalhos abordam esse método para obtenção de materiais híbridos com propriedades anticorrosivas (MESSADDEQ et al., 1999; CHOU et al., 2001; ONO; TSUGE; NISHI, 2004; LIU et al., 2005; YEH et al., 2006; POZNYAK et al., 2008; ROSERO-NAVARRO et al., 2009; ROMANO et al., 2011; SAKAI et al., 2012; RAHIMI; MOZAFFARINIA; NAJAFABADI, 2013).

Entretanto, o sol-gel não é adequado para o estudo apresentado nesta tese, pois o material inorgânico selecionado, oligossilazano HTT1800, forma uma rede com elevado grau de reticulação quando em contato com umidade e oxigênio. Essa rede dá origem a um polímero termofixo e insolúvel que impossibilita posterior aplicação nas superfícies metálicas. Sendo assim, a polimerização em solução com atmosfera de argônio foi o método selecionado para obtenção dos polímeros híbridos orgânico-inorgânicos de PMMA/HTT1800. O objetivo é obter um produto com características superiores ao PMMA puro e que possa ser utilizado como revestimento protetor de substratos metálicos.

2.2 POLI(METACRILATO DE METILA)

O poli(metacrilato de metila) (PMMA) é muito utilizado na formulação de revestimentos e adesivos devido à facilidade em produzir um recobrimento polimérico e à boa adesão em diversos substratos. Por outro lado, o PMMA possui baixa resistência térmica e baixa resistência aos fenômenos de corrosão (ZOU et al., 2007; LI et al., 2009).

O PMMA pode ser sintetizado por diferentes técnicas: polimerização em suspensão, polimerização em emulsão, polimerização em massa e polimerização em solução. O tipo de polimerização utilizado depende principalmente da aplicação do produto final.

Neste trabalho, a polimerização em solução foi a técnica selecionada para sintetizar os materiais híbridos orgânico-inorgânicos PMMA/HTT1800, pois como não utiliza água no sistema reacional, permite produzir materiais com baixo grau de reticulação.

2.2.1 Polimerização em solução do metacrilato de metila

A polimerização em solução é um sistema que, além de utilizar monômero e iniciador, emprega um solvente no meio reacional. Na polimerização do metacrilato de metila (MMA), os solventes mais utilizados são benzeno e tolueno, e como iniciadores os mais comuns são peróxido de benzoíla (BPO), 2,2-azobisisobutironitrila (AIBN) e peróxido de dicumila (DCP). As principais vantagens desse método são: fácil controle da temperatura do meio reacional e possibilidade de realizar reações com reagentes que possuam sensibilidade à umidade, uma vez que utiliza solvente como meio contínuo. Por outro lado, apresenta como desvantagens: custo, toxicidade e dificuldade de remoção do solvente.

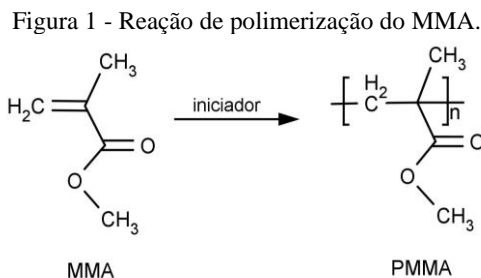
A fração volumétrica do solvente, a temperatura e a concentração de iniciador são fatores que influenciam na polimerização em solução, pois afetam a conversão e a massa molar do polímero final. Ao utilizar uma elevada temperatura reacional ou concentração de iniciador é possível obter altas conversões em menor tempo e obter polímeros com menor massa molar (GHOSH; GUPTA; SARAF, 1998). Todavia, o solvente pode atuar como agente de transferência de cadeia, promovendo a formação de um polímero de baixa massa molar (CECCI, 2013).

Ponnuwamy, Penlidis e Kiparissides (1998) realizaram reações de polimerização em solução do metacrilato de metila (MMA) em batelada para validar com o modelo matemático proposto pelos próprios autores. Foram avaliadas diferentes concentrações do iniciador BPO ($0,05 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,1 \text{ mol L}^{-1}$) e temperaturas reacionais ($65 \text{ }^\circ\text{C}$, $70 \text{ }^\circ\text{C}$ e $75 \text{ }^\circ\text{C}$) para verificar a influência na conversão e massa molar do polímero obtido. Os autores observaram que o aumento na temperatura reacional, mantendo os demais parâmetros constantes, ocasiona um aumento na conversão enquanto a massa molar diminui. Esse comportamento foi atribuído à autoaceleração da reação que decompõe rapidamente os radicais do iniciador. O mesmo resultado foi obtido por Ghosh et al. (1998) ao sintetizar PMMA via polimerização em massa e solução nas temperaturas de $50 \text{ }^\circ\text{C}$ e $70 \text{ }^\circ\text{C}$ utilizando BPO como iniciador e benzeno como solvente.

O mecanismo cinético da polimerização em solução do MMA será abordado a seguir.

2.2.1.1 Mecanismo cinético da polimerização em solução do MMA

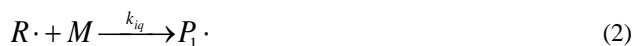
O poli(metacrilato de metila) é obtido a partir da polimerização por crescimento de cadeia (poliadição) via radicais livres. Este mecanismo é ativado por um iniciador, que rompe a ligação do grupo vinílico e promove a reação de polimerização, segundo o esquema da Figura 1.



Fonte: do autor.

A cinética de polimerização vinílica via radicais livres foi descrita por Billmeyer (1971), Rodriguez (1982) e Odian (1991). O mecanismo de reação é composto de três etapas fundamentais: iniciação, propagação e terminação. Importante ressaltar que podem ocorrer ainda outras reações, chamadas de reações de transferência de cadeia, em que ocorre a desativação de uma cadeia polimérica em crescimento, deslocando o radical para outra espécie presente no meio (LOUIE; CARRATT; SOONG, 1985; RAFIZADEH, 2001; BRESOLIN, 2013). Essa reação pode gerar o crescimento de uma nova cadeia ou, quando ocorre com outra molécula de polímero, pode gerar ramificações (JÚNIOR; 2012).

A iniciação é composta por duas etapas. Na primeira etapa, o iniciador (I) é decomposto, formando um par de radicais livres ($R\cdot$). Esses radicais reagem com as moléculas de monômero (M) formando a cadeia polimérica primária ($P_1\cdot$). As reações de decomposição do iniciador e a formação da cadeia polimérica primária estão representadas, respectivamente, nas equações (1) e (2):



Onde:

k_d : constante cinética da reação de decomposição do iniciador;

k_{iq} : constante cinética da reação de iniciação química.

A etapa de propagação consiste na formação de uma nova cadeia polimérica ativa e é a fase onde acontece o crescimento do polímero. A reação ocorre entre a cadeia polimérica primária ativa ($P_n \cdot$), obtida na iniciação, e o monômero (M) para formar uma nova cadeia intermediária ativa ($P_{n+1} \cdot$), conforme Equação (3):



Onde:

k_p : constante cinética da reação de propagação.

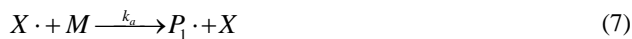
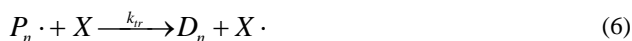
Dessa forma, a cada nova etapa de reação, uma nova molécula de monômero é adicionada ao radical formado na etapa anterior. É importante ressaltar que as macromoléculas formadas possuem taxas de reações diferentes devido às diferenças no comprimento de cadeias. Entretanto, todas as taxas convergem para valores semelhantes. Essa hipótese é conhecida como Hipótese de Cadeia Longa e admite que todas as cadeias apresentem a mesma reatividade, independente do número de unidades monoméricas (ODIAN, 1991; MACHADO, 2000).

A terminação é a etapa final de crescimento de uma cadeia polimérica numa reação de poliadição via radicais livres. Esse estágio é responsável pela desativação de uma molécula em crescimento para a formação de um produto estável. As reações de terminação podem ocorrer por combinação e/ou desproporcionamento. Quando a interrupção é causada pela reação de dois radicais livres formando uma única molécula de polímero, o processo é chamado de combinação. Quando é causada pela transferência de um átomo de hidrogênio de uma cadeia em crescimento para outra o processo é denominado de desproporcionamento. Neste caso, ocorre a saturação da extremidade de uma cadeia e a formação de uma insaturação na outra, gerando duas moléculas diferentes de polímero (JÚNIOR, 2012).

Na polimerização via radicais livres do MMA, o tipo de terminação predominante é determinado pela temperatura, pois à medida que a mesma aumenta, a contribuição da terminação por desproporcionamento também aumenta (JONES et al., 1986; ODIAN,

1991). Segundo Rafizadeh (2001) em temperaturas reacionais abaixo de 40 °C, a terminação por combinação é predominante. Por outro lado, a 60 °C a terminação por combinação corresponde a 40% enquanto desproporcionamento corresponde a 60%. Assim, considera-se que, em condições usuais, a terminação por desproporcionamento é predominante para a polimerização do metacrilato de metila (PONNUSWAMY; PENLIDIS; KIPARISSIDES, 1998; CHIU; CARRAT; SOONG, 1983; SANGWAI et al., 2005).

As Equações (4) e (5) representam, respectivamente, as terminações por desproporcionamento e combinação enquanto as Equações (6) e (7) representam as reações de transferência de cadeia.



Onde:

$P_n \cdot$, $P_m \cdot$, $P_1 \cdot$: representam a cadeia polimérica ativa de tamanho n, m e 1;

D_m , D_n ; D_{m+n} : representam as cadeias poliméricas desativadas de tamanho n, m e n+m;

k_{tc} : constante cinética da terminação por combinação;

k_{td} : constante cinética da terminação por desproporcionamento;

k_{tr} , k_a : constantes cinéticas das reações de transferência de cadeia;

X : molécula de monômero, iniciador, solvente ou polímero;

M : molécula de monômero.

2.2.2 Alternativas para melhorar as propriedades do PMMA

Na literatura há estudos que descrevem a incorporação de nanopartículas (sílica, diferentes tipos de argila, dióxido de titânio, dióxido de zircônia) em matriz polimérica de PMMA para melhorar as

propriedades térmicas e mecânicas além da resistência à corrosão (MESSADDEQ et al., 1999; WANG et al., 2005; YEH et al., 2006; SONG et al., 2008; SILVA; DAHMOUCHE; SOARES, 2010; HU et al., 2011; SALADINO et al., 2012).

Trabalhos mais recentes abordam a combinação do PMMA com polímeros inorgânicos que possuem silício na cadeia principal. Esses materiais possuem estabilidade térmica, estabilidade às intempéries, hidrofobicidade, resistência à oxidação, resistência à corrosão, e boa adesão em substratos metálicos (KAN et al. 1996; ZOU et al., 2007; LIN et al., 2005; LI et al., 2009; GARDELLE et al., 2011). Considerando que o objetivo do trabalho é o desenvolvimento de polímeros híbridos de PMMA com polímeros inorgânicos com silício na cadeia principal, o próximo tópico aborda as diferentes classes desses materiais com ênfase no oligossilazano por ser o reagente utilizado na tese.

2.3 POLÍMEROS INORGÂNICOS COM SILÍCIO NA CADEIA PRINCIPAL

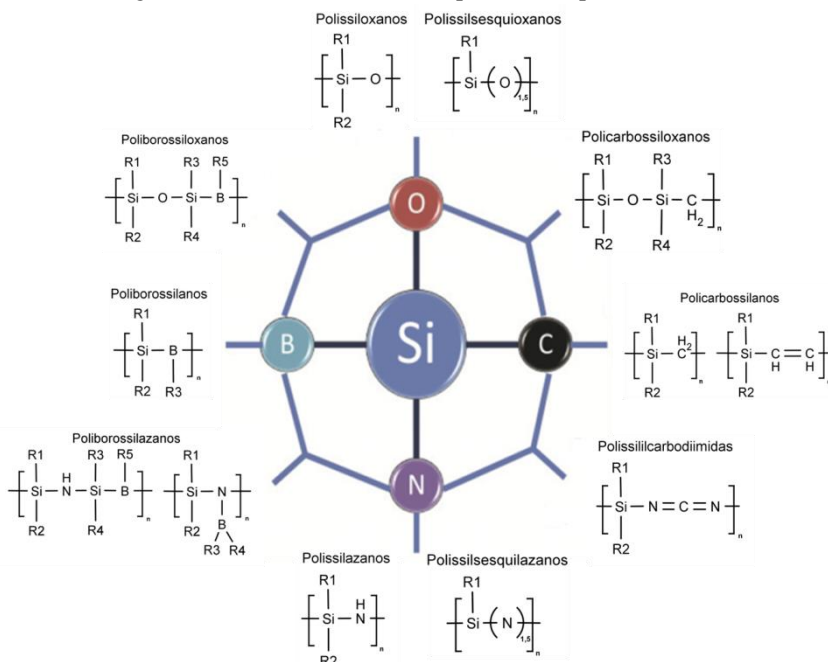
Os polímeros inorgânicos com silício na cadeia principal são conhecidos na área de cerâmica como precursores poliméricos ou polímeros pré-cerâmicos, pois a partir de sua pirólise é possível obter um material cerâmico. A pirólise é um tratamento térmico durante o qual, com o aumento da temperatura, ocorre um aumento do grau de reticulação. Entre 400 °C e 800 °C ocorre a transição orgânica/inorgânica que dá origem às cerâmicas. A pirólise de precursores poliméricos teve início na década de 60, com os trabalhos de Aigner e Herbert (1960) e Chantrell e Popper (1965). Verbeek e Winter (1974) apresentaram pela primeira vez a transformação de polissilazanos, polissiloxanos e policarbossilanos em materiais cerâmicos para aplicação em elevadas temperaturas. Yajima, Hayashi e Imori (1975) converteram termicamente precursores em carbetos de silício (SiC). Desde então, uma grande variedade de polímeros precursores foi desenvolvida para ser utilizada na produção de materiais cerâmicos binários, ternários e até quaternários contendo Si em combinação com C, N, O, B (SCHIAVON, 2002; COLOMBO et al., 2010).

Cabe ressaltar que alguns precursores ditos poliméricos são na realidade oligômeros, pois possuem baixa massa molar. O precursor polimérico selecionado para este trabalho (polissilazano HTT1800), por

exemplo, é um oligômero e por isso, será tratado ao longo desta tese como oligossilazano.

Os precursores poliméricos são divididos em classes de acordo com os componentes existentes na cadeia principal, sendo os mais utilizados: polissilanos, policarbossilanos, polissililcarbodiimidas, polissiloxanos e polissilazanos. Na Figura 2 é possível visualizar a forma estrutural básica desses e dos demais materiais inorgânicos.

Figura 2 - Fórmula estrutural dos precursores poliméricos.



Fonte: adaptado de Colombo et al. (2010).

Cabe ressaltar que quando algum dos radicais R indicados nas fórmulas estruturais da Figura 2 possuir carbono, os precursores poliméricos podem ser classificados como: (a) poliorganossilano; (b) poliorganocarbossilano; (c) poliorganossililcarbodiimida; (d) poliorganossiloxano; (e) poliorganossilazano (COLOMBO et al., 2010).

Os polissilanos tem sua cadeia principal formada por ligações Si-Si. Esses precursores são amplamente utilizados em aplicações de fotocondutividade, luminescência e para aplicações que necessitam

resistência térmica (MILLER; MICHL, 1989; WEST, 1989; KREMPENER, 2012).

Os policarbossilanos possuem ligações Si-C na cadeia principal, podendo apresentar diversas formas estruturais, conforme demonstrado na Figura 2. Dependendo da estrutura da cadeia, diferentes propriedades podem ser obtidas. A linha de pesquisa mais estudada concentra-se na área das fibras de SiC (COLOMBO et al., 2010). Essas fibras são utilizadas em compósitos de matriz metálica, cerâmica e polimérica, sendo bastante resistentes em altas temperaturas.

As polissililcarbodiimidas apresentam na cadeia principal as ligações Si-N=C=N e são utilizadas principalmente para fabricação de membranas. Völger et al. (2006) utilizaram poliorganossililcarbodiimida para fabricação de membranas de SiCN termicamente e quimicamente estáveis.

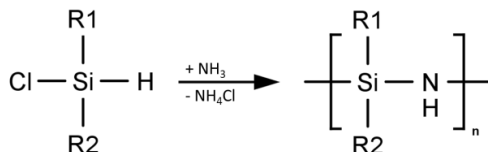
Os precursores poliméricos conhecidos como polissiloxanos têm o esqueleto de suas cadeias formado por ligações alternadas de átomos de silício e oxigênio (Figura 2). Esses precursores apresentam baixa tensão superficial, hidrofobicidade, baixa temperatura de transição vítrea, resistência às intempéries, resistência química e térmica (KAN et al., 1996; LEE; AKIBA; AKIYAMA, 2002; LIN et al., 2005; ZOU et al., 2007; BAI et al., 2012). Estes materiais apresentam muitas aplicações em estado polimérico além de serem precursores cerâmicos. Algumas aplicações comerciais destes compostos são: espumas adesivas, lentes de contato com alta permeabilidade ao oxigênio e membranas a prova d'água (RIEDEL et al., 2006). Na literatura existem trabalhos utilizando o processo sol-gel para realizar a síntese de polissiloxano com posterior aplicação como revestimento para proteção contra a corrosão de metais (SARMENTO et al., 2010; HAMMER et al., 2013).

O polissilazano, por se tratar do material utilizado neste estudo, será descrito em maiores detalhes no próximo item.

2.3.1 Polissilazanos

Os polissilazanos são muito utilizados para obter cerâmicas do sistema SiCN (KROKE et al., 2000; GARDELLE et al., 2011). Esses precursores possuem ligações Si-N ao longo de sua cadeia principal e são obtidos principalmente a partir da reação de clrossilano com amônia (TOREKI et al., 1990; YIVE et al., 1992; SCHIAVON, 2002; COLOMBO et al., 2010), conforme Figura 3.

Figura 3 - Síntese de polissilazanos a partir de um clorossilano com amônia.



Fonte: do autor.

A reação apresentada na Figura 3 forma oligômeros, geralmente cíclicos, de baixa massa molar. Esses oligômeros, por possuírem baixa massa molar, são muito voláteis e, durante o tratamento térmico, podem evaporar ocasionando a redução no rendimento cerâmico (LAVEDRINE et al., 1991; YIVE et al., 1992; KROKE et al., 2000; COLOMBO et al., 2010). As reticulações dos oligossilazanos podem ser formadas termicamente ou quimicamente a partir de peróxidos ou catalisadores (KROKE et al., 2000; SHIAVON, 2002; CHAVEZ et al., 2010). A presença dos grupos funcionais Si-H, N-H e vinílico é essencial para obter um grau de reticulação adequado (LAVEDRINE et al., 1991; BAHLOUL; PEREIRA; GOURSAT, 1993; CHAVEZ et al., 2010). Assim, quanto maior a disponibilidade desses grupos reativos na molécula, maior o grau de reticulação (YIVE et al., 1992). As quatro reações que geram a reticulação dos oligossilazanos estão apresentadas na Tabela 1 (YIVE et al., 1992; KROKE et al., 2000; CHAVEZ et al., 2010):

Tabela 1 - Reações que geram reticulação dos oligossilazanos.

Nome da Reação	Mecanismo de Reação
Hidrossililação	$ \begin{array}{l} \text{---Si---H} + \text{---Si---CH=CH}_2 \xrightarrow{\alpha\text{-addition}} \text{---Si---CH(CH}_3\text{)---Si---} \\ \xrightarrow{\beta\text{-addition}} \text{---Si---CH}_2\text{---CH}_2\text{---Si---} \end{array} $
Polimerização dos grupos vinílicos	$ n \text{ ---Si---CH=CH}_2 \longrightarrow \left[\begin{array}{c} \text{---CH---CH}_2 \\ \qquad \qquad \\ \text{---Si---} \qquad \text{---Si---} \end{array} \right]_{n-1} $
Reações de transaminação	$ 3 \text{ ---Si---NH---Si---} \longrightarrow 2 \text{ ---Si---N---Si---} + \text{NH}_3 $
Reações de acoplamento por desidrogenação	$ \begin{array}{l} \text{---Si---H} + \text{---Si---NH---Si---} \longrightarrow \text{---Si---N---Si---} + \text{H}_2 \\ 2 \text{ ---Si---H} \longrightarrow \text{---Si---Si---} + \text{H}_2 \end{array} $

Quando a reticulação é formada apenas termicamente, as reações ocorrem na seguinte sequência: 1) reação de hidrossililação (temperatura: entre 100 °C e 120 °C), 2) Reações de acoplamento por desidrogenação (nas temperaturas entre 300 °C e 400 °C) e reações de transaminação (250 °C a 500 °C) e 3) polimerização dos grupos vinílicos (300 °C a 400 °C). As taxas das reações de hidrossililação e polimerização dos grupos vinílicos podem ser aceleradas, respectivamente, na presença de catalisador e iniciador do tipo peróxido (LAVEDRINE et al., 1991; YIVE et al., 1992; CHAVEZ et al., 2010). Cabe ressaltar que um elevado grau de reticulação forma polímeros termofixos e insolúveis (LAVEDRINE et al., 1991; KROKE et al., 2000). Assim, para a aplicação proposta, é fundamental obter um produto com baixo grau de reticulação antes da aplicação como revestimento nos substratos metálicos. Um dos métodos utilizados para determinar o grau de reticulação é a extração soxhlet (MERA et al., 1999; ZOU et al., 2005(a); WANG et al., 2005; ZOU et al., 2007; THOMAS; GILBERT; HOANG, 2006; IVANKOVIC et al., 2009; ZHANG et al., 2013; WU et al., 2013).

Uma particularidade dos oligossilazanos é que esses materiais quando em contato com umidade e oxigênio passam por reações de hidrólise e policondensação. A água reage com a ligação Si-N para produzir grupos silanóis que condensam e formam unidades de siloxano e, conseqüentemente, aumentam o grau de reticulação (TOREKI et al., 1990; CHAVEZ et al., 2010). Dessa forma, para obter um produto com baixo grau de reticulação é necessário manter o meio reacional livre de umidade e oxigênio. Sendo assim, conforme descrito anteriormente, todas as reações serão realizadas via polimerização em solução com atmosfera de argônio.

A principal aplicação dos oligossilazanos está no desenvolvimento de revestimentos para substratos metálicos, seja na forma polimérica ou cerâmica. A seguir, serão descritos alguns trabalhos existentes na literatura que abordam o assunto.

Günthner et al. (2009a) estudaram o comportamento de diferentes precursores (ABSE (polycarbossilazano) e PHPS (polissilazano)) e a influência dos parâmetros de ceramização na formação, adesão e composição dos revestimentos. A partir da análise termogravimétrica (TGA) em nitrogênio, os autores observaram três etapas de decomposição: na primeira etapa, em torno de 200 °C para o PHPS e 300 °C para o ABSE, não houve perda de massa; na segunda etapa, em temperaturas entre 200 °C e 700 °C para o PHPS e 300 °C e 800 °C para o ABSE houve perda de massa devido à transição de polímero em cerâmica. No caso do PHPS houve liberação de Si-H e hidrogênio enquanto que o ABSE liberou amônia e metano; por fim, na terceira etapa, acima de 700 °C para o PHPS e 800 °C para o ABSE, não houve perda de massa significativa. A 1000 °C o rendimento cerâmico para o ABSE é de 77% em massa e para o PHPS é 85% em massa. Em ar, o resultado de TGA do precursor ABSE mostrou um comportamento semelhante e a principal perda de massa ocorreu entre 400 °C e 600 °C, causada pela separação de amônia, metano e hidrogênio. O rendimento cerâmico do ABSE após a pirólise a 1000 °C em ar foi de 84% em massa. Para o PHPS houve um ganho de massa devido à oxidação do silício livre e à gradativa substituição do nitrogênio por oxigênio, ocasionando um rendimento cerâmico de 118% em massa na temperatura de 1000 °C. A composição química dos revestimentos foi avaliada pela técnica GDOES (*glow discharge optical emission spectroscopy*) em ar e nitrogênio. Os autores detectaram oxigênio na superfície do revestimento mesmo quando a pirólise foi realizada em nitrogênio. Este comportamento foi atribuído ao manuseio e processamento dos revestimentos que, mesmo breves, expõe os

materiais à umidade e oxigênio. Os autores observaram que a espessura dos revestimentos é proporcional à concentração do precursor na solução e à velocidade com que a amostra é erguida no processamento por *dip-coating*. A excelente adesão entre o revestimento e o substrato foi atribuída à reatividade dos polissilazanos com grupos hidroxilas presentes na superfície do metal. O PHPS apresentou melhor proteção contra oxidação devido ao seu maior rendimento cerâmico, atuando como uma barreira física.

Kraus et al. (2009) desenvolveram revestimentos de precursor polimérico ABSE (policarbossilazano) e carga passiva de nitreto de boro cúbico (cBN) para aplicação em substrato metálico. O procedimento experimental, para obtenção das soluções, consistiu em dissolver o ABSE e suspender o cBN (com auxílio de agente dispersante) em di-n-butil-éter. Após completa homogeneização das misturas, estas foram combinadas em um mesmo frasco e mantidas sob agitação mecânica. Os substratos metálicos passaram por processo de limpeza com acetona e isopropanol em banho de ultrassom. Os revestimentos foram aplicados via *dip-coating* com diferentes velocidades de subida: 0,1, 0,3 e 0,5 m min⁻¹. Os substratos recobertos com a mistura precursor/cBN passaram por tratamento térmico (pirólise) a temperaturas entre 200 °C e 800 °C. As análises de TGA das amostras de cBN puro, ABSE puro e da mistura ABSE/cBN/dispersante foram realizadas até 1000 °C. O cBN puro não apresentou perda de massa ao longo da análise. A perda de massa do ABSE ocorreu em duas etapas principais: na primeira etapa, entre 300 °C e 500 °C, a perda de massa foi atribuída à liberação de amônia e na segunda etapa, entre 500 °C e 650 °C, ocorreu predominantemente a liberação de metano e hidrogênio. A amostra de ABSE/cBN/dispersante apresentou uma perda de massa de 4% a 300 °C devido à remoção do dispersante. A perda de massa adicional de 8% acima de 300 °C foi atribuída aos gases liberados durante a reticulação e formação do produto cerâmico do ABSE. Os autores observaram que a partir de 600 °C o ABSE puro apresentou uma perda de massa de 15% enquanto a amostra ABSE/cBN/dispersante perdeu 12%. A perda de massa menor da amostra ABSE/cBN/dispersante foi consequência da carga passiva de cBN. Outro benefício da incorporação do cBN foi a diminuição da contração do revestimento após a pirólise. Com isso, os autores conseguiram obter espessuras maiores em comparação ao ABSE puro, mantendo os demais parâmetros constantes. A partir das micrografias das seções transversais dos revestimentos em diferentes temperaturas de pirólise (200 °C, 400 °C, 600 °C e 800 °C), observou-se uma redução na porosidade dos revestimentos com o aumento da temperatura devido à

maior contração e, conseqüentemente, maior densidade do revestimento. As micrografias das amostras pirolisadas a 200 °C e 800 °C evidenciaram a presença de poros nos revestimentos, sendo estes menores nas amostras pirolisadas a 800 °C devido à densificação durante a pirólise. A boa adesão do revestimento com o substrato foi atribuída à formação de ligações químicas metal-O-Si. Para avaliar a oxidação, os substratos, revestido e não revestido, foram submetidos a diferentes temperaturas (500 °C, 600 °C e 700 °C) e mantidos por 10 horas. O substrato revestido não apresentou mudança significativa, mesmo na temperatura de 700 °C. Em contrapartida, o substrato não revestido teve aumento de massa, principalmente na temperatura de 700 °C, atribuído à oxidação do substrato. Os autores concluíram que esse tipo de revestimento pode ser utilizado para melhorar a resistência térmica do substrato metálico atuando também como barreira contra oxidação.

Günthner et al. (2009b), desenvolveram revestimentos com o precursor polissilazano PHPS e diferentes tipos de cargas passivas (BN, Si₃N₄, SiC, ZrO₂). Dentre os materiais testados, apenas os resultados com nitreto de boro (BN) foram satisfatórios. A metodologia empregada consistiu em adicionar uma suspensão de BN a uma solução de PHPS e, após a estabilização da mistura, substratos metálicos (previamente limpos) foram revestidos pelo processo *dip-coating*. Após secagem em estufa, os substratos revestidos passaram pelo processo de pirólise em ar em temperaturas entre 500 °C e 800 °C. As espessuras dos revestimentos foram ajustadas entre 5 µm e 20 µm. Os revestimentos com dióxido de zircônio (ZrO₂) apresentaram problemas de homogeneidade, pois as partículas da carga sedimentaram rapidamente na solução, levando a formação de um revestimento muito fino. Os revestimentos com carbeto de silício (SiC) e nitreto de silício (Si₃N₄) apresentaram bons resultados na inspeção visual, porém foi possível observar rachaduras nas micrografias das superfícies, obtidas por MEV. Os revestimentos contendo BN mostraram boa homogeneidade e uma superfície livre de rachaduras. As análises termogravimétricas das amostras do PHPS puro, BN puro e PHPS/BN foram realizadas em ar com o objetivo de avaliar o comportamento desses materiais durante a pirólise. A análise do PHPS mostrou um aumento de massa devido à oxidação do silício livre e substituição do nitrogênio por oxigênio. Ganho de massa significativo ocorreu entre 150 °C e 500 °C. O rendimento cerâmico após a pirólise em 1000 °C foi de 111%. Conforme esperado, BN puro não apresentou alteração de massa até 900 °C, porém acima dessa temperatura houve um aumento de massa devido

à formação de óxido de boro. A perda de massa da amostra PHPS/BN apresentou um perfil intermediário àqueles do PHPS e BN puros. Além disso, nas temperaturas acima de 500 °C não foi observado nenhuma mudança; o rendimento em cerâmica na temperatura 1000 °C foi de 107%. Os autores verificaram que a espessura crítica, acima do qual os revestimentos sofreram rachaduras, foi de 12 µm. Com a adição da carga passiva, a contração dos revestimentos durante a pirólise foi menor, o que possibilitou obter uma espessura maior. A partir das micrografias da superfície dos revestimentos obtidas por MEV, os pesquisadores observaram a homogeneidade na distribuição do BN na matriz SiNO. A boa adesão do revestimento com o substrato foi atribuído à formação de ligações químicas metal-O-Si. A composição química dos revestimentos foi avaliada pela técnica GDOES (*discharge optical emission spectroscopy*). Os resultados evidenciaram a existência de B, N, Si e oxigênio. A incorporação de oxigênio foi atribuída à preparação da mistura precursor/carga passiva bem como da pirólise do revestimento em ar. A análise da proteção contra oxidação foi realizada nos substratos metálicos, com e sem revestimento, na temperatura de 500 °C por 100 horas. O metal sem revestimento apresentou uma camada de óxido de 20 µm, escura e porosa. Os substratos com revestimento de PHPS/BN, com espessuras de até 12 µm, permaneceram homogêneos e livres de rachaduras.

Günthner et al. (2011), desenvolveram revestimentos espessos a partir de polissilazanos. Além de utilizar PHPS e HTT1800, foram selecionadas cargas cerâmicas (BN, Si₃N₄, ZrO₂) e aditivos vítreos (8472, G018-198, 8470 e G018-311) para o desenvolvimento dos revestimentos. Os testes preliminares mostraram que os revestimentos formados com BN ou Si₃N₄ e os diferentes pós de vidro não forneceram homogeneidade suficiente para realizar os testes posteriores. Em relação aos pós de vidro, dois deles (8472 e G018-198) sedimentaram rapidamente na solução devido à maior densidade e tamanho de partícula. Como resultado, os revestimentos contendo estes vidros não apresentaram homogeneidade. O melhor revestimento foi obtido com a seguinte composição: HTT1800 como precursor, ZrO₂ como carga passiva, pó de vidro 8470 (vidro de borosilicato) e pó de vidro G018-311. Dessa forma, os autores desenvolveram composições de HTT1800 contendo 30% a 80% em volume de carga e pó de vidro (zircônia + vidro). Pelos resultados obtidos por TGA, a conversão do HTT1800 puro em cerâmica ocorreu em três etapas. A primeira etapa ocorreu em torno de 130 °C sendo associada à evaporação de oligômeros contidos no precursor. Na segunda etapa, ocorreu a reticulação do precursor. Por

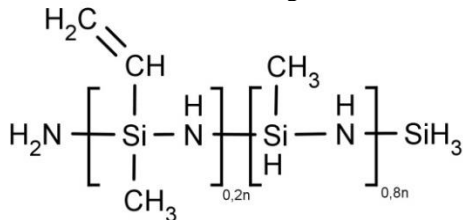
fim, na terceira etapa, entre 300 °C e 700 °C, houve liberação de NH₃, CH₄ e CO₂. O rendimento cerâmico na temperatura de 1000 °C em ar foi de 82%. Na amostra zircônia/pó de vidro, não ocorreu perda de massa significativa até 1000 °C. O comportamento da amostra HTT1800/ZrO₂/vidro mostrou um perfil intermediário àqueles do HTT1800 puro e ZrO₂/vidro. Além disso, quanto maior o percentual de ZrO₂ e pó de vidro utilizado, maior o rendimento cerâmico encontrado pelos pesquisadores. Os autores também testaram dois tipos de jateamento para remover os contaminantes e camada de óxidos que poderiam existir na superfície do substrato metálico. No primeiro teste, foi realizado o jateamento dos substratos com óxido de alumínio (Al₂O₃), conhecido como corundum, e no segundo, com partículas de vidro. Analisando-se as micrografias obtidas no MEV, os autores identificaram que o substrato com superfície mais uniforme foi jateado com vidro. Como os revestimentos formados por pó de vidro/cerâmica se tornaram porosos quando submetidos à pirólise, os autores aplicaram uma primeira camada de PHPS com espessura de 1 µm após a pirólise para evitar a oxidação do substrato e problemas de adesão. Diferentes composições de HTT1800/ZrO₂/8470/G018-311 foram aplicadas nos substratos com PHPS e submetidos à temperatura de 700 °C em ar. As micrografias obtidas permitiram visualizar revestimentos uniformes, densos e sem rachaduras. A espessura crítica encontrada pelos autores foi de 100 µm. Além disso, os testes de oxidação demonstraram que os revestimentos resistem à oxidação até 700 °C.

Gardelle et al. (2011) avaliaram a degradação térmica e as propriedades antichama dos revestimentos de HTT1800 aplicados em substrato metálico. Na formulação, além do HTT1800, os pesquisadores incluíram 50% em massa do retardante de chama tri-hidróxido de alumínio. Os revestimentos foram depositados em substratos metálicos que já possuíam uma camada de resina epóxi. Para efeito comparativo, além dos substratos não revestidos, os autores utilizaram como referência um substrato metálico recoberto com material intumescente (conhecidos por possuir excelente propriedade antichama). A partir do *Torch Test* observaram que as temperaturas encontradas no estado estacionário para os metais sem revestimento, HTT1800 puro e HTT1800/tri-hidróxido de alumínio foram, respectivamente, 380 °C, 350 °C e 325 °C. O HTT1800 mesmo sem o retardante à chama (tri-hidróxido de alumínio) formou uma barreira, pois conseguiu diminuir a temperatura do estado estacionário em 30 °C em relação ao substrato sem revestimento. O substrato com material intumescente apresentou uma temperatura de 200 °C (diferença de 180 °C em relação ao

substrato sem revestimento). A degradação térmica do HTT1800, obtida por TGA em nitrogênio, apresentou três etapas. A primeira etapa de degradação, entre 70 °C e 250 °C, corresponde à liberação de amônia e oligômeros, sendo a perda de massa total de 3,5%. Na segunda etapa, entre 250 °C e 500 °C, o gás liberado é composto predominantemente de amônia e corresponde a uma perda de massa de 6,9%. A maior perda de massa (12%) ocorre em temperaturas superiores a 500 °C devido à liberação de metano. Os autores simularam o comportamento antichama do HTT1800 e observaram que a degradação ocorreu principalmente durante os 12 primeiros minutos e após 1 hora de exposição ao fogo, ainda foi possível obter uma massa residual do material de 74%.

De acordo com os trabalhos descritos, os polissilazanos são bastante aplicados como revestimentos em substratos metálicos, pois possuem excelente adesão, boa estabilidade térmica e excelente resistência à corrosão. Dentre os oligossilazanos, o HTT1800, além de possuir essas características importantes que poderão contribuir para melhorar as propriedades do PMMA, possui hidrocarbonetos em sua estrutura (Figura 4) que conferem maior hidrofobicidade e flexibilidade ao produto final (AZ, 2013). Hidrocarbonetos são considerados hidrofóbicos, pois a diferença de eletronegatividade entre os átomos de carbono e hidrogênio é considerada baixa.

Figura 4 - Estrutura básica do oligossilazano HTT1800.



Fonte: do autor.

Os subíndices 0,2n e 0,8n da Figura 4 indicam as frações molares obtidas a partir da reação de co-amonólise do diclorometilvinilsilano ($\text{H}_2\text{C}=\text{CHSi}(\text{CH}_3)\text{Cl}_2$) com diclorometilsilano ($\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$) (FLORES et al., 2013).

Apenas dois trabalhos que abordam a polimerização de oligossilazano foram encontrados na literatura.

No primeiro trabalho, Toreki et al. (1990) estudaram uma rota alternativa para obter um polissilazano, com maior grau de reticulação e, conseqüentemente, maior rendimento cerâmico. Na reação clássica para

síntese desse precursor (clorosilano com amônia) são gerados subprodutos indesejados – os quais precisam ser removidos – e oligômeros de baixa massa molar que reduzem o rendimento cerâmico. Assim, os autores realizaram reações de polimerização via radicais livres em massa e em solução do oligossilazano 1,3,5-trimetil-1,3,5-trivilciclotrissilazano com diversos iniciadores: peróxido de benzoíla (BPO), peróxido de lauroíla (LPO), azobis(isobutironitrila) (AIBN) e peróxido de dicumila (DCP). Na primeira parte, as reações foram realizadas em massa com atmosfera de nitrogênio para evitar reações de hidrólise e condensação que ocorrem na presença de ar e umidade na atmosfera. Estas reações levam à indesejável incorporação de oxigênio tanto nos precursores quanto na cerâmica obtida após a pirólise. Os iniciadores BPO e o LPO, mesmo nas temperaturas típicas de polimerização e com o período de 18 horas, não promoveram a polimerização. O AIBN também foi ineficiente, porém os autores observaram polimerização parcial após 48 horas em 135 °C. O iniciador DCP foi efetivo na polimerização do 1,3,5-trimetil-1,3,5-trivilciclotrissilazano, quando utilizado nas concentrações entre 0,1% e 1,0% em massa e temperatura reacional entre 120 °C e 150 °C. A reação de polimerização em massa na temperatura de 135 °C com 0,5% em massa de DCP durante 12 horas produziu um polímero insolúvel e transparente com rendimento de 100%. Segundo os pesquisadores, a eficiência do DCP pode ser explicada pela formação de radicais metilas que são mais reativos com os grupos vinílicos dos oligossilazanos. Com o iniciador definido nessa primeira etapa, os autores realizaram reações de polimerização em solução utilizando tolueno como solvente. Diferentes proporções de oligossilazano e tolueno na temperatura de 135 °C por 18 horas foram avaliados. Os pesquisadores perceberam que quanto maior a quantidade de 1,3,5-trimetil-1,3,5-trivilciclotrissilazano utilizado em relação ao tolueno, maior a massa molar do polímero. Os polímeros sintetizados nessa etapa eram solúveis. Os polímeros obtidos apresentaram rendimentos cerâmicos de até 80% em ar, comprovando potencial para diversas aplicações como fibras e revestimentos.

O segundo trabalho encontrado, desenvolvido por Schiavon, Sararu e Yoshida (2002), reproduziram a síntese de Toreki et al. (1990) e investigaram com maior profundidade as propriedades do produto obtido, porém com ênfase na aplicação como precursor cerâmico.

Cabe ressaltar que a polimerização em solução vem sendo empregada recentemente para polimerizar monômeros orgânicos na presença de oligômeros inorgânicos. O objetivo desses estudos é

conferir propriedades diferenciadas ao material final através da combinação de propriedades entre os materiais orgânicos e inorgânicos.

A polimerização em massa e em solução de estireno com HTT1800 utilizando DCP como iniciador foi investigada por Abarca et al. (2013). Os autores observaram, a partir dos resultados de TGA, uma redução na perda de massa do poliestireno. A calorimetria diferencial de varredura (DSC) mostrou uma diferença de 10 °C entre as T_g para os dois sistemas. O maior valor de T_g foi obtido para a síntese realizada em massa e os pesquisadores atribuíram esse resultado à maior quantidade de ligações cruzadas.

Ribeiro (2013) realizou a síntese de polissilazanos com acrilonitrila com o objetivo de melhorar as propriedades de processabilidade do precursor para fabricação de fibras. A polimerização em solução foi o método selecionado pelo autor. Como solvente foi empregado a dimetilformamida (DMF) e 2,2-azobisisobutironitrila (AIBN) como iniciador. O monômero 1,1,3,3-tetrametil-1,3-divinildissilazano e o oligossilazano comercial HTT1800 foram utilizados como precursores inorgânicos. Os resultados de cromatografia gasosa indicaram uma baixa eficiência do AIBN em polimerizar os compostos silazanos puros, no entanto a polimerização na presença de acrilonitrila aumentou consideravelmente sua conversão. A presença da acrilonitrila e dos compostos silazanos no produto final foi comprovada pela espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). Análises de TGA mostraram que até 1000 °C nenhum dos materiais teve perda total de massa. O pesquisador atribuiu esse comportamento à formação de reticulação que forma ligações cruzadas entre as cadeias poliméricas aumentando a energia necessária para quebrá-las o que impediu a degradação total do material sintetizado.

De acordo com os artigos apresentados na revisão bibliográfica dos polissilazanos, percebe-se que não há estudos relacionados com a polimerização em solução entre o oligossilazano HTT1800 e MMA para aplicação como revestimento protetor, comprovando o caráter pioneiro deste estudo.

2.4 CORROSÃO

Um dos principais problemas industriais é a degradação de metais causada pela corrosão. Esse fenômeno não pode ser completamente evitado, mas pode ser postergado (HAMMER et al., 2013). O fator econômico é a principal motivação para as pesquisas nesta área (REVIE; UHLIG, 2008), pois a corrosão é responsável por grande parte dos

custos de manutenção (WANG; BIEWARGEN, 2009; GÜNTNER et al., 2009a; SCHÜTZ et al., 2012).

Na literatura, variadas definições de corrosão são apresentadas e por isso, é comum a ocorrência de divergências. Entretanto, existe um consenso geral (SOUZA, 2011), sendo possível afirmar que a corrosão é a deterioração dos materiais pela reação química ou eletroquímica com o meio (CHOU et al., 2001; SARMENTO et al., 2010; SAKAI et al., 2012; HAMMER et al., 2013), podendo estar ou não associada a esforços mecânicos (GENTIL, 2003).

A corrosão em meio aquoso é a mais comum, sendo caracterizada por processos essencialmente eletroquímicos (WOLYNEC, 1998; CAPIOTTO, 2006; MESSANO, 2007; SCHWEITZER, 2010). Esses processos envolvem a transferência de carga, caracterizando-se por serem ataques graduais e contínuos (CHOU et al., 2001; YEH et al., 2006; SARMENTO et al., 2010; SOUZA, 2011). Dessa forma, o substrato metálico, ao sofrer corrosão, perde elétrons e passa a atuar como um ânodo. Esses elétrons gerados são transferidos para outro substrato metálico presente no mesmo sistema ou para o próprio metal (MESSANO, 2007; SOUZA, 2011). Portanto, a corrosão consiste de uma reação anódica, que gera elétrons, e uma catódica, receptora desses elétrons. Todos os elétrons são gerados e consumidos na presença de um eletrólito (WOLYNEC, 1998).

Diversas técnicas foram desenvolvidas para melhorar a resistência à corrosão de metais (SHEN et al., 2005). Geralmente, as tecnologias mais empregadas na prevenção desse fenômeno são: (a) adição de inibidores na fase aquosa, os quais são adsorvidos pela superfície do substrato metálico para prevenir as reações corrosivas e (b) deposição de revestimentos protetores (GENTIL, 2003; SARMENTO et al., 2010).

Os inibidores mais utilizados e eficientes são compostos que contém cromo na formulação. Esses inibidores possuem excelentes propriedades anticorrosivas que garantem a durabilidade do substrato metálico (SHREIR; JARMAN; BURSTEIN, 1994; BUCHHEIT, 1995; CHOU et al., 2001; LIU et al., 2005; ROSERO-NAVARRO et al., 2009; ZANDI-ZAND et al., 2011; SAKAI et al., 2012; RAHIMI; MOZAFFARINIA; NAJAFABADI, 2013). Entretanto, são tóxicos ao meio-ambiente e prejudiciais à saúde humana por serem considerados cancerígenos (DEYÁ et al., 2002; ONO; TSUGE; NISHI, 2004; LIU et al., 2005; ZANDI-ZAND; ERSHAD-LANGROUDI; RAHIMI, 2005; ROSERO-NAVARRO et al., 2009; ZANDI-ZAND et al., 2011; SAKAI et al., 2012; RAHIMI; MOZAFFARINIA; NAJAFABADI, 2013;

HAMMER et al.; 2013). Por essa razão, a pesquisa por materiais alternativos tem levado ao desenvolvimento de diferentes revestimentos (ZANDI-ZAND; ERSHAD-LANGROUDI; RAHIMI, 2005; ZANDI-ZAND et al., 2011; SAKAI et al., 2012; HAMMER et al., 2013).

Entre as alternativas propostas estão os revestimentos orgânicos, inorgânicos e os híbridos orgânico-inorgânicos. Os filmes poliméricos orgânicos possuem baixa resistência térmica, enquanto que os revestimentos inorgânicos podem apresentar microrrachaduras e porosidade que prejudicam a proteção do substrato metálico (ZHELUDKEVICH; SAKCADI; FERREIRA, 2005; SARMENTO et al., 2010; HAMMER et al., 2013). Essas limitações podem ser evitadas a partir do desenvolvimento de revestimentos híbridos orgânico-inorgânicos que formam materiais com propriedades complementares que não são possíveis obter apenas com os componentes individuais ou possuem custo muito elevado.

Neste contexto, os materiais híbridos têm sido motivo de vários estudos, pois são alternativas não tóxicas, ambientalmente corretas e capazes de fornecer proteção ao substrato metálico contra a corrosão.

Na literatura não há estudos sobre as propriedades anticorrosivas de materiais híbridos PMMA/HTT1800. Dessa forma, serão descritos a seguir os trabalhos relevantes que sintetizam materiais híbridos, utilizando PMMA como componente orgânico, para proteção contra corrosão de metais.

2.4.1 Materiais híbridos com propriedades anticorrosivas

A potencial aplicação dos revestimentos híbridos com propriedades anticorrosivas obtidos via sol-gel foi destacada no trabalho de Guglielmi (1997). Desde então, diversos estudos foram realizados com o objetivo de sintetizar materiais híbridos orgânico-inorgânicos para formação de revestimentos protetores (MESSADDEQ et al., 1999; WANG; BIERWAGEN, 2009; SARMENTO et al., 2010).

Atik et al. (1997) desenvolveram revestimentos híbridos de PMMA e zircônia (ZrO_2) a partir da técnica de sol-gel para avaliar as propriedades anticorrosivas através do ensaio de polarização potenciodinâmica em meio ácido (0,5 M H_2SO_4). O procedimento experimental consistiu em diluir o n-propóxido de zircônio ($Zr(OC_3H_7)_4$) em isopropanol e ácido acético seguido de homogeneização em banho de ultrassom. Para completar a hidrólise, PMMA e água foram adicionados ao sistema. Diferentes percentuais de PMMA (em volume) foram avaliados: 11%, 16%, 26%, 51%, 63%,

71%, 76%, 83%, 96% e 100%. Antes de aplicar o revestimento via *dip-coating*, as placas de aço inoxidável (AISI 316L) passaram por uma limpeza com água destilada e acetona. A secagem dos revestimentos aplicados no substrato metálico foi realizada, primeiramente, em temperatura ambiente durante 15 minutos. Decorrido esse tempo, diferentes temperaturas e tempos de secagem, entre 100 °C e 300 °C e 1 h e 20 h, foram avaliados. A partir dos resultados de polarização potenciodinâmica dos substratos não revestido e revestido com as diferentes composições, os autores concluíram que os filmes híbridos formam uma barreira protetora que evita a penetração do meio corrosivo. A taxa de corrosão dos materiais híbridos com tratamento térmico a 200 °C por 10 h em ar foi investigado em função da composição PMMA/ZrO₂. Os polímeros híbridos com composição em volume de PMMA entre 20% e 70% apresentaram baixa taxa de corrosão com valores praticamente constantes e, em comparação ao substrato metálico sem revestimento, aumentaram a resistência à corrosão em um fator de 30. Os revestimentos que possuíam mais de 80% em volume de PMMA apresentaram maior taxa de corrosão. O revestimento com 100% PMMA se mostrou completamente ineficiente e não protegeu o substrato metálico. Para avaliar as diferentes temperaturas e tempos de secagem, as taxas de corrosão foram obtidas a partir do revestimento com 63% em volume de PMMA. As menores taxas de corrosão foram obtidas nas amostras secas entre 200 °C e 230 °C por, respectivamente, 20 h e 1 h. Os pesquisadores acreditam que abaixo de 200 °C o revestimento não fica denso o suficiente para resistir à corrosão. Em temperaturas superiores a 250 °C, não há uma boa resistência à corrosão devido à deterioração do revestimento, principalmente, por períodos longos de tempo. A resistência do substrato revestido com híbrido (63% em volume de PMMA) e seco a 230 °C durante 1 hora diminuiu a taxa de corrosão em um fator de 30 em relação ao substrato sem revestimento. Além disso, foi observado que os revestimentos com os materiais híbridos apresentaram melhores propriedades anticorrosivas em relação ao ZrO₂ puro. Nesse caso, os autores observaram que houve menor quantidade de poros no revestimento. A partir das micrografias obtidas por MEV-EDX (*energy dispersive x-ray detector*), observou-se que o revestimento de 63% em volume contém partículas poliméricas na ordem de micrômetros embebidas em uma estrutura amorfa. Os pesquisadores concluíram que o aglomerado polimérico forma pontos fracos ao longo do revestimento uma vez que o PMMA puro não possui propriedades anticorrosivas. Dessa forma, se os aglomerados fossem reduzidos, a taxa de corrosão

seria ainda menor. Os revestimentos híbridos PMMA/ZrO₂ obtidos pelos autores melhoraram as propriedades anticorrosivas em relação ao PMMA puro e até mesmo ao ZrO₂. Entretanto, a presença do polímero orgânico limita o uso desses materiais em temperatura acima de 250 °C.

Messaddeq et al. (1999) também prepararam materiais híbridos de PMMA e zircônia (ZrO₂) pelo processo sol-gel para avaliar a resistência à corrosão do revestimento desenvolvido no substrato metálico. Os autores avaliaram a influência da concentração do PMMA na formulação e a influência do número de camadas do revestimento no aço inoxidável (AISI 316L). O procedimento experimental consistiu em diluir o n-propóxido de zircônio (Zr(OC₃H₇)₄) em isopropanol e ácido acético com homogeneização em banho de ultrassom. Em seguida, água foi adicionada para completar a hidrólise. O PMMA, previamente dissolvido em acetona, foi introduzido no meio reacional e a solução resultante foi submetida à agitação em banho de ultrassom para manter a homogeneidade. Antes de aplicar o revestimento via *dip-coating*, as placas de aço passaram por uma limpeza com detergente neutro, seguido de água destilada e acetona. As placas revestidas foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV). A partir das imagens obtidas foi possível observar domínios de zircônia envoltos por domínios secundários de PMMA. A partir dos gráficos de polarização potenciodinâmica, os autores concluíram que os revestimentos com incorporação de PMMA na zircônia aumentaram a resistência do aço à corrosão em relação ao óxido puro. O menor índice de corrosão foi obtido com o material híbrido que continha 17% em volume de PMMA; concentrações menores que 17% resultaram em revestimentos não contínuos gerando domínios com zircônia e conseqüentemente formação de rachaduras nesses pontos. Em relação aos números de camadas, mesmo com o material híbrido que apresentou melhor resistência à corrosão (formulação com 17% em volume de PMMA) não houve diferença significativa ao utilizar mais de uma camada de revestimento. Os pesquisadores observaram que em concentrações menores de PMMA, não há homogeneidade nos revestimentos e em concentrações superiores, devido à maior espessura, a aderência não foi adequada, pois durante os experimentos de corrosão os revestimentos racharam e deslocaram.

Ono, Tsuge e Nishi (2004) avaliaram a resistência à corrosão de metais revestidos com filmes poliméricos híbridos de SiO₂/PMMA e SiO₂/poli(vinil butiral) (PVB). O procedimento experimental ocorreu em três etapas: (1) dissolução de tetraetoxisilano (TEOS) em ácido acético e água; (2) adição de etanol a temperatura ambiente seguido de

aquecimento do meio reacional até 60 °C e (3) adição dos polímeros orgânicos PMMA e PVB separadamente nas soluções de TEOS previamente preparadas. Foram avaliadas duas concentrações de PVB (0,5% e 1,0% em massa) enquanto para o PMMA foi avaliada apenas a concentração de 0,5% em massa devido à sua baixa solubilidade em etanol. Os revestimentos foram aplicados via *dip-coating* em dois diferentes substratos metálicos: aço inoxidável e aço zincado. Após aplicação dos revestimentos, os substratos passaram por secagem em estufa entre 200 °C e 800 °C. A taxa de corrosão do aço inoxidável revestido com sílica e com os materiais híbridos foi avaliada pela norma Japonesa JIS G 0578. Seguindo a norma, os substratos foram imersos em solução 6% de cloreto férrico e a taxa de corrosão foi obtida pela perda de massa por unidade de área e tempo após 17 h a 50 °C. Os resultados evidenciaram que os substratos revestidos apenas com sílica (sintetizada via sol-gel com TEOS) e secos nas temperaturas entre 25°C e 200 °C apresentaram maior taxa de corrosão. Esse efeito foi atribuído aos grupos hidroxilas que não condensaram o suficiente para garantir uma barreira contra corrosão. Os polímeros híbridos nessa mesma faixa de temperatura apresentaram taxas de corrosão menores, porém acima de 350 °C a taxa de corrosão aumentou. Os autores atribuíram esse comportamento ao componente orgânico que, ao degradar em elevadas temperaturas, forma poros que reduzem o efeito de barreira contra a corrosão. Ao comparar os substratos revestidos com materiais híbridos SiO₂/1,0% PVB e SiO₂/0,5% PMMA, após tratamento térmico na temperatura de 500 °C, os pesquisadores observaram que o híbrido com PVB apresentou melhor propriedade anticorrosiva. Entretanto, ao comparar os substratos revestidos com SiO₂/0,5% PVB e SiO₂/0,5% PMMA, o híbrido com PMMA apresentou menor taxa de corrosão. Os autores atribuíram esse comportamento à menor quantidade de poros. Dessa forma, as melhores propriedades anticorrosivas encontradas foram aquelas dos revestimentos híbridos tratados termicamente entre 25 °C e 200 °C e com os revestimentos apenas de sílica tratados entre 350 °C e 500 °C. O teste de névoa salina foi realizado nos substratos de aço zincado não revestido e revestido com SiO₂/1,0% PVB, SiO₂/0,5% PVB e SiO₂/0,5% PMMA. Todas as amostras foram tratadas a 200 °C. Os resultados obtidos evidenciaram que o material híbrido formado por SiO₂/1,0% PVB com espessura de 0,45 μm apresentou melhor propriedade anticorrosiva no ensaio de névoa salina. Os autores concluíram que a resistência à corrosão foi obtida com os revestimentos que possuíam menor quantidade de poros, devido à formação de uma barreira física mais eficiente.

Yeh et al. (2006) também desenvolveram revestimentos a partir de materiais híbridos orgânico-inorgânicos formados por PMMA/SiO₂ para avaliar as propriedades anticorrosivas. A síntese dos materiais ocorreu em duas etapas: (1) polimerização em solução entre o agente acoplante 3-(trimetoxisilil) propil metacrilato (TMSPM) e o monômero MMA, realizada em meio reacional de tolueno com BPO como iniciador. A temperatura reacional e duração da polimerização foram, respectivamente, 75 °C e 3 h; (2) o material sintetizado na primeira etapa foi hidrolisado e condensado em ácido clorídrico por 30 minutos em temperatura ambiente para formar SiO₂. Diferentes quantidades de tetraetoxisilano (TEOS) foram utilizadas na formulação dos híbridos: 5%, 10%, 15% e 25% em massa. Os revestimentos foram aplicados em substratos metálicos para avaliar a adesão e as propriedades anticorrosivas dos polímeros híbridos sintetizados. Os pesquisadores observaram que o aumento da concentração de TEOS na formulação leva ao aumento na temperatura de degradação dos polímeros híbridos devido à maior quantidade de SiO₂ existente no material. Nas análises de DSC, obteve-se a T_g do PMMA em 105 °C e se evidenciou a ausência de T_g nos híbridos. Os autores atribuíram esse comportamento às partículas de sílica incorporadas na matriz polimérica que inibe a movimentação das cadeias. A adesão dos revestimentos foi avaliada por *Scotch test*. Os resultados mostraram que quanto maior a concentração de TEOS na formulação, melhor a adesão do revestimento. Esse fato foi explicado pela formação de ligações metal-O-Si na interface dos revestimentos com o substrato. A resistência à corrosão foi avaliada em uma solução aquosa com 5% em massa de NaCl a partir dos parâmetros de potencial de corrosão (E_{corr}), resistência de polarização (R_p), corrente de corrosão (i_{corr}) e taxa de corrosão (R_{corr}). Os autores observaram que o efeito corrosivo diminui quando o percentual de TEOS aumenta. Os pesquisadores atribuíram esse comportamento à melhor adesão com o aço e maior hidrofobicidade (maior ângulo de contato com a água) do revestimento híbrido em comparação ao PMMA puro.

Carbajal-de la Torre et al. (2009) aplicaram revestimentos cerâmico com óxido de alumínio (SiO₂/Al₂O₃) e híbridos (PMMA/SiO₂/Al₂O₃) no aço inoxidável 316 com o objetivo de analisar as propriedades anticorrosivas desses materiais. Os polímeros híbridos foram sintetizados em três etapas. Na primeira etapa, MMA e 3-(trimetoxisilil) propil metacrilato (TMSPM) foram polimerizados com o iniciador AIBN na temperatura de 70 °C durante 60 minutos. O líquido obtido nessa etapa foi dissolvido em metanol e, em seguida, TEOS foi adicionado cuidadosamente. A segunda etapa consistiu em adicionar

água e HCl, em temperatura ambiente, na solução preparada na primeira parte para possibilitar a reação de hidrólise. Na terceira etapa, foi adicionado isopropóxido de alumínio, previamente dissolvido em etanol, e mantida agitação por 3 h. O resultado final foi uma mistura de PMMA/SiO₂/Al₂O₃. Para efeito comparativo foi realizada a reação de hidrólise do TEOS em etanol e na presença de HCl por 3 horas. Em seguida, o isopropóxido de alumínio, previamente dissolvido em etanol, foi adicionado. A mistura obtida foi aquecida na temperatura de 76 °C por 3 h resultando no material SiO₂/Al₂O₃. Os substratos metálicos, antes da aplicação dos revestimentos via *dip-coating*, foram polidos e limpos com álcool isopropílico. O resultado da polarização potenciodinâmica realizada em solução 0,1 M e 1,0 M de H₂SO₄ evidenciou que o revestimento SiO₂/Al₂O₃ apresentou menor densidade de corrente (j_{corr}) e valor de potencial corrosivo (E_{corr}) mais positivo em relação ao substrato não revestido e revestido com híbrido derivado de PMMA/SiO₂/Al₂O₃. As melhores propriedades anticorrosivas do revestimento SiO₂/Al₂O₃ foram atribuídas à barreira mais eficiente formada por esse revestimento. Os resultados de polarização potenciodinâmica realizada em 0,1 M e 1,0 M de HCl evidenciaram que ambos os revestimentos apresentaram melhor proteção contra corrosão em relação ao substrato metálico. Entretanto, o revestimento SiO₂/Al₂O₃ apresentou menor i_{corr} e valor mais positivo de E_{corr} , sendo mais efetivo na proteção contra corrosão. As melhores propriedades anticorrosivas foram obtidas em solução de H₂SO₄, pois óxido de cromo III (Cr₂O₃) cresce na interface do metal-revestimento, que por sua vez, geram melhores características passivas. Na solução aquosa de HCl, o íon cloro gerado formou modificações e fragmentação dos revestimentos que apresentam comportamentos próximos ao metal não revestido.

Kunst (2011) avaliou o comportamento eletroquímico do aço galvanizado revestido com materiais híbridos obtidos a partir do método sol-gel e constituído pelos precursores alcoóxidos 3-(trimetoxisilil)propil metacrilato (TMSPM), tetraetoxisilano (TEOS) com adição de nitrato de cério. Como somente filmes quebradiços foram obtidos, foi realizado um estudo do comportamento de filmes híbridos constituídos por TEOS e TMSPM com adição de MMA com o objetivo de melhorar a homogeneidade do filme. Para tanto, foram avaliadas cinco diferentes concentrações de TEOS/TMSPM com uma razão fixa de MMA/TMSPM. Os híbridos TEOS/TMSPM/PMMA foram sintetizados em duas etapas. A primeira etapa consistiu em misturar TEOS e TMSPM em etanol na temperatura de 60 °C por 1 h utilizando HCl como catalisador. Nessa etapa, ocorreram as reações de hidrólise e

policondensação que formaram as ligações siloxanos. Na segunda etapa, foi realizada a homogeneização do MMA com o iniciador BPO à temperatura ambiente. Em seguida, as duas soluções foram misturadas até completa homogeneização. As soluções preparadas foram aplicadas sobre os substratos, previamente limpos com etanol e detergente neutro, via *dip-coating*. Os resultados mostraram que alguns filmes híbridos siloxano/PMMA apresentaram uma cobertura regular sobre o substrato metálico, porém ocorreu a formação de poros e fissuras que comprometeram o mecanismo de proteção por barreira física desse filme. Ainda assim, foi possível observar o deslocamento dos potenciais de circuito aberto no sentido de potenciais mais positivos após a aplicação dos revestimentos. Os resultados de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) em solução 0,05% em massa de NaCl em diferentes tempos de imersão (1 h, 24 h e 72 h) mostraram que o revestimento com composição de 4:1 de TEOS/TMSPM foi o que apresentou o melhor desempenho devido à formação de um filme sem fissuras e descontinuidades que gerou uma melhor barreira entre o substrato metálico e o meio corrosivo.

Caselis, Rosas e Meneses (2012) sintetizaram materiais híbridos PMMA/SiO₂ a partir da técnica de sol-gel para avaliar as propriedades anticorrosivas do revestimento no aço inoxidável 316L. O procedimento experimental consistiu em pré-hidrolisar o precursor tetraetoxisilano (TEOS) com ácido clorídrico em uma solução contendo agente acoplante 3-metacriloxipropiltrimetoxisilano (MPTS), MMA, água e etanol em temperatura ambiente por 24 horas. Após esse período, o iniciador peróxido de benzoíla foi adicionado e pré-polimerizado por 30 minutos na temperatura de 70 °C. As composições finais em mol% de PMMA/TEOS foram: 100/0, 90/10, 75/25, 50/50, 25/75, 10/90. Antes de aplicar o revestimento, via *dip-coating*, as placas de aço inoxidável (AISI 316L) passaram por uma limpeza com ácido nítrico e água destilada. As micrografias das superfícies dos revestimentos obtidas por MEV revelaram que os revestimentos com as formulações 100/0, 90/10, 75/25 e 50/50 apresentaram uniformidade e ausência de rachaduras. Entretanto, as micrografias dos revestimentos 25/75 e 10/90 apresentaram defeitos e rachaduras na superfície. As espessuras dos revestimentos variaram de 0,3 µm até 10 µm. A adesão dos revestimentos foi avaliada pela norma *pull-off tape adhesion test* (ASTM 3359-02). Os resultados evidenciaram que o aumento na concentração do TEOS melhorou a adesão do revestimento no substrato metálico. As áreas removidas para os revestimentos com formulação de 100/0 e 90/10 foram, respectivamente, 5% e 3%. Os revestimentos

restantes não apresentaram área removida. Os resultados de resistência à corrosão foram obtidos a partir da técnica de ruído eletroquímico em solução aquosa com 5% em massa de NaCl. O melhor resultado foi obtido com o híbrido 75/25. Os autores atribuíram esse comportamento às reações de hidrólise e condensação que aumentaram o grau de reticulação dos revestimentos híbridos. Em contrapartida, o revestimento 90/10, por ter uma pior adesão ao substrato metálico, mostrou uma resistência à corrosão menor. Além disso, os revestimentos híbridos restantes 50/50, 25/75 e 10/90 mostraram baixas resistências devido à menor espessura desses revestimentos em relação aos demais. Os autores justificaram que a espessura do híbrido com maior percentual de componente inorgânico deve ser pequena o suficiente para evitar a formação de rachaduras durante o processo de secagem, o que reduz a eficiência da proteção contra a corrosão.

Hammer et al. (2013) desenvolveram materiais híbridos siloxano/PMMA reforçados com nanotubos de carbono para avaliar a eficiência dos revestimentos contra a corrosão. Os híbridos foram sintetizados via sol-gel em quatro etapas: (1) o MMA e 3-metacriloxipropiltrimetoxisilano (MPTS) foram polimerizados em THF na presença do iniciador BPO durante 2 horas na temperatura de 70 °C; (2) o componente inorgânico TEOS foi hidrolisado e condensado. A hidrólise foi realizada em etanol com adição de água e HCl; (3) os nanotubos de carbono previamente funcionalizados com grupos carboxilas foram dispersos na solução de etanol contendo 5% de Nafion[®] (resina perfluorada derivada de ácido sulfônico). Foram preparadas três soluções diferentes variando o percentual de nanotubos de carbono: 0,1%, 1,0% e 5,0%. Essas soluções foram adicionadas separadamente ao TEOS hidrolisado e permaneceram em agitação por 1 h em 25 °C; (4) a suspensão formada na terceira etapa foi misturada à solução polimérica preparada na primeira etapa. Os substratos metálicos, previamente polidos e limpos com álcool isopropílico, foram revestidos com filmes híbridos com e sem adição de nanotubo de carbono via *dip-coating*. Após deposição dos filmes, a secagem dos substratos foi realizada por 24 h a 60 °C. Os autores observaram que a espessura dos revestimentos aumentou de 1,5 µm para 2,0 µm com a adição do nanotubo de carbono. A adesão dos revestimentos foi avaliada utilizando o equipamento *PosiTest Pull-off Adhesion Tester*, que forneceu a tensão de delaminação dos revestimentos. O valor obtido pelo equipamento foi maior que 8 Mpa, o que comprovou a excelente adesão dos revestimentos ao substrato. Os resultados de TGA e DTG para a amostra composta por PMMA/TEOS apresentou três estágios de

degradação térmica: a) a 240 °C houve a quebra dos grupos vinílicos terminais do polímero orgânico; b) entre 370 °C e 390 °C ocorreu a quebra das cadeias principais do PMMA; c) a 450 °C houve a desidratação dos grupos silanóis do composto inorgânico. Para os polímeros híbridos com nanotubos de carbono, além das três etapas de degradação apresentadas, houve o aparecimento de dois picos adicionais em 280 °C e 410 °C. O pico em 280 °C foi atribuído à liberação parcial dos grupos funcionalizados (carboxilas) ligados às paredes dos nanotubos de carbono. Em 410 °C observou-se o limite da estabilidade térmica. Esses resultados evidenciaram que os híbridos com nanotubos de carbono mantiveram a estabilidade térmica. A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) foi realizada para avaliar a proteção contra a corrosão dos materiais híbridos com nanotubos de carbono. Os ensaios foram conduzidos durante 24 h em meio ácido e salino. Observou-se que as impedâncias dos substratos revestidos foram quatro ordens de grandeza maiores em relação ao substrato não revestido, com valores em torno de 10 MΩ em ambas as soluções avaliadas. Em solução salina, os filmes híbridos sem nanotubos de carbono, com 0,1% nanotubos e com 5% nanotubos apresentaram características semelhantes. O material híbrido sem nanotubos de carbono apresentou um leve aumento na resistência à corrosão em meio salino. Comportamento diferente foi observado nos substratos imersos em meio ácido, no qual a resistência à corrosão do revestimento híbrido sem nanotubos de carbono foi menor em relação aos híbridos com nanotubos de carbono. Os autores atribuíram a menor resistência à corrosão do revestimento híbrido sem nanotubos de carbono à ocorrência de corrosão pontual. O início da degradação foi relacionado ao menor grau de condensação da amostra, que ocasionou a redução da ramificação da cadeia. O revestimento que melhor protegeu o substrato em meio ácido foi o híbrido com 1,0% de nanotubos de carbono. Para avaliar melhor esse revestimento, os autores conduziram novos testes de EIE em soluções ácida e salina durante quatro semanas. Em solução salina, nenhuma alteração foi observada até os primeiros 21 dias de imersão, mas após 28 dias houve uma redução na proteção contra corrosão. Em solução ácida a redução da resistência à corrosão ocorreu em 15 dias. Os resultados obtidos pelos pesquisadores indicaram que a inclusão de nanotubos de carbono na estrutura de materiais híbridos orgânico-inorgânicos pode, além de reforçar a estrutura do revestimento, melhorar as propriedades anticorrosivas em meio ácido.

A partir dos trabalhos descritos na literatura, observa-se que as propriedades anticorrosivas dos revestimentos estão relacionadas com a

homogeneidade do filme depositado no metal (melhor barreira física), com a adesão entre o revestimento e o substrato metálico e à hidrofobicidade. A sinergia dessas características permite diminuir a difusão das espécies corrosivas no revestimento, restringindo o ataque ao metal e, conseqüentemente, retardando o processo corrosivo.

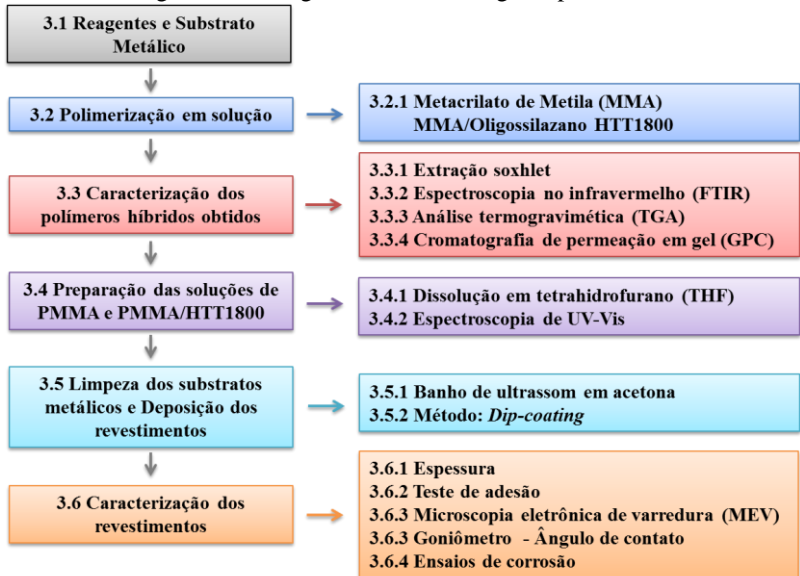
Além disso, percebe-se que, na maioria dos trabalhos, utiliza-se o método sol-gel para a síntese dos polímeros híbridos orgânico-inorgânicos. Conforme descrito anteriormente, esse processo não é adequado para o estudo, pois o oligossilazano HTT1800 forma reticulações quando em contato com a água do meio reacional, o que impossibilita posterior deposição nos substratos metálicos. Adicionalmente, é importante ressaltar que apesar das vantagens que o processo sol-gel apresenta (elevada pureza, homogeneidade e baixas temperaturas de síntese) existem algumas desvantagens que dificultam a aplicação industrial, destacam-se: (a) número limitado de precursores disponíveis comercialmente, (b) elevado custo desses materiais, (c) longos tempos de processamento e (d) reprodutibilidade nas propriedades finais dos materiais somente alcançadas com um controle minucioso das condições experimentais de síntese (COLLINSON, 1999; BENVENUTTI et al., 2009).

Assim, a proposta de sintetizar os polímeros híbridos orgânico-inorgânicos a partir da polimerização em solução do MMA e HTT1800 é inovadora e promissora. O HTT1800 é um produto comercial e, apesar do custo elevado, a adição de pequenas quantidades desse material na reação do MMA permitirá melhorar as propriedades do componente orgânico, ampliando a aplicação do mesmo, reduzindo os custos em comparação à utilização do HTT1800 puro. Cabe ressaltar que a maior desvantagem do sistema é o fato de que o oligossilazano é reativo à umidade e oxigênio. Dessa forma, a avaliação de diferentes concentrações de HTT1800 se faz necessária para entender o sistema e a influência no produto final. Diante do exposto, justifica-se o desenvolvimento de polímeros híbridos PMMA/HTT1800 via polimerização em solução para aplicação como revestimento protetor proposto na tese.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Para facilitar a compreensão, este capítulo está dividido em seis partes, as quais estão descritas no fluxograma da Figura 5.

Figura 5 - Fluxograma da metodologia experimental.



Fonte: do autor.

As unidades experimentais utilizadas neste trabalho estão alocadas em diferentes laboratórios de pesquisa devido ao caráter multidisciplinar do projeto. Todos os experimentos foram realizados em duplicata e como apresentaram boa reprodutibilidade não serão descritos todos os resultados.

3.1 REAGENTES E SUBSTRATO METÁLICO

Os reagentes empregados neste trabalho foram utilizados conforme recebidos e estão descritos na Tabela 2.

Tabela 2 - Reagentes utilizados na tese.

Reagente	Função	Pureza	Fornecedor
Metacrilato de Metila (MMA)	Monômero orgânico	99,5%	Vetec Química Fina Ltda.
HTT1800	Oligômero inorgânico	100%	Clariant Advanced Materials
Tolueno	Solvente de reação	99,8%	Dinâmica Química Contemporânea Ltda.
Peróxido de Dicumila (DCP)	Iniciador	75%	Akzo Nobel
Tetrahidrofurano (THF)	Solvente para preparação das soluções poliméricas	99,0%	Synth
Acetona	Solvente para limpeza do substrato metálico	99,5%	Vetec Química Fina Ltda.
H₂SO₄	Reagente para testes de corrosão	96,5%	Quimex S.A.

Os substratos metálicos de aço carbono foram selecionados para este trabalho e possuíam espessura nominal de 1,5 mm e tamanho padronizado de 30 x 60 mm. Os mesmos foram adquiridos na Metalporto Metalúrgica - marca Acelormittal S.A. A composição química está descrita na Tabela 3.

Tabela 3 – Composição química do substrato metálico.

Elemento	%
Mn	0,230
Al	0,032
C	0,0313
Cr	0,0150
P	0,012
Cu	0,010
S	0,009
Si	0,006
Ni	0,005
N	0,004
Mo	0,001
Nb	0,001
Ti	0,001
V	0,001
B	0,0003

Fonte: Arcellormittal Brasil S.A. (2013).

O aço carbono além de possuir baixo custo e ser utilizado em diversas aplicações, é um substrato metálico adequado para avaliar as propriedades protetoras de revestimentos, uma vez que possui baixa resistência às intempéries, à corrosão e à oxidação. Além disso, é importante ressaltar que o foco do trabalho é avaliar as propriedades protetoras dos revestimentos híbridos em relação ao PMMA puro, independentemente do substrato utilizado.

3.2 UNIDADE E PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL DA POLIMERIZAÇÃO EM SOLUÇÃO

Este item descreve a unidade e os procedimentos experimentais empregados na polimerização em solução do MMA e das diferentes composições de MMA/HTT1800.

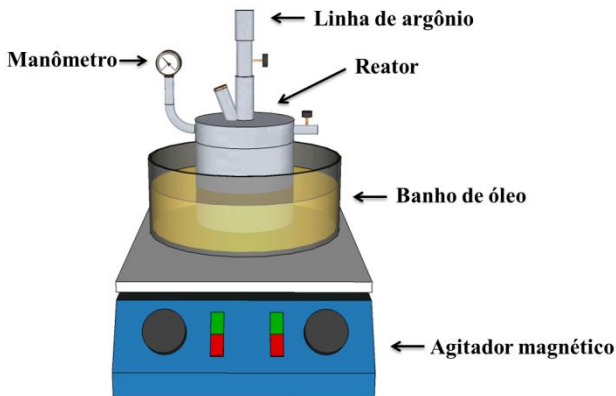
3.2.1 Polimerização em solução

A primeira etapa do trabalho consistiu em sintetizar o polímero orgânico poli(metacrilato de metila) (PMMA) para possibilitar a comparação com os polímeros híbridos. As reações foram conduzidas no Laboratório de Controle de Processo (LCP) do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos (EQA), na Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). As reações de

polimerização em solução do MMA/HTT1800 foram realizadas no Departamento de Engenharia de Materiais Cerâmicos (*Lehrstuhl Keramische Werkstoffe*) do Instituto de Pesquisa de Materiais (*Institut für Materialforschung*) localizado na Universidade de Bayreuth (Alemanha).

O reator utilizado em ambas as etapas é de alumínio - confeccionado pela Metalúrgica GR - do tipo batelada, com capacidade de 100 mL e equipado com manômetro, e linha de argônio. Todas as reações foram conduzidas sob pressão, pois a temperatura reacional (130 °C) utilizada na síntese dos polímeros possui valor superior ao ponto de ebulição do tolueno (110 °C) e do monômero MMA (101 °C). A temperatura reacional, o iniciador e sua concentração foram definidas de acordo com os trabalhos de Toreki et al. (1990) e Schiavon (2002). A temperatura reacional e a agitação mecânica foram controladas pelo agitador magnético da marca Ika, modelo Ikamag RET-GS. O reator utilizado nos experimentos está apresentado na Figura 6.

Figura 6 – Reator de alumínio utilizado nas polimerizações em solução.



Fonte: do autor.

O procedimento experimental para a polimerização em solução do MMA consistiu em inserir no reator, em temperatura ambiente e sob agitação mecânica constante, o solvente tolueno, o monômero MMA e o iniciador DCP. Para as reações de MMA com HTT1800 a adição do tolueno, HTT1800 e DCP no reator ocorreram em temperatura ambiente; em seguida, o reator foi pressurizado com argônio até 0,5 bar e a temperatura elevada para 130 °C. O MMA foi inserido no reator a partir de um compartimento pressurizado que possibilitou a adição desse

monômero somente quando a temperatura do meio reacional alcançou 130 °C. A pressão final, após a transferência do MMA, permaneceu em torno de 4,0 bar. As condições experimentais estão descritas na Tabela 4.

Tabela 4 – Condições experimentais utilizadas nas polimerizações em solução.

Parâmetros	Condições experimentais
Frequência de agitação (rpm)	400
Temperatura reacional (°C)	130
Tempo (minutos)	480

A concentração do DCP, 3% em mol em relação ao(s) monômero(s), foi mantida constante em todas as reações. Cabe ressaltar que todas as condições experimentais foram definidas em experimentos prévios e de acordo com os dados disponíveis na literatura.

Na Tabela 5 são apresentadas as composições de MMA e HTT1800 utilizadas na síntese dos polímeros.

Tabela 5 – Composições de MMA e HTT1800 utilizadas na síntese.

Código da amostra	Composição (% em massa)	
	MMA	HTT1800
PMMA	100	0
90/10 PMMA/HTT1800	90	10
75/25 PMMA/HTT1800	75	25
60/40 PMMA/HTT1800	60	40
40/60 PMMA/HTT1800	40	60
25/75 PMMA/HTT1800	25	75

O solvente tolueno, após o término da reação, foi removido do PMMA em estufa de circulação forçada da marca DeLeo Equipamentos (modelo A8 Digital) na temperatura de 60 °C durante 48 horas. Para os polímeros híbridos, o solvente tolueno foi removido por um sistema de vácuo na temperatura de 80 °C por 8 horas.

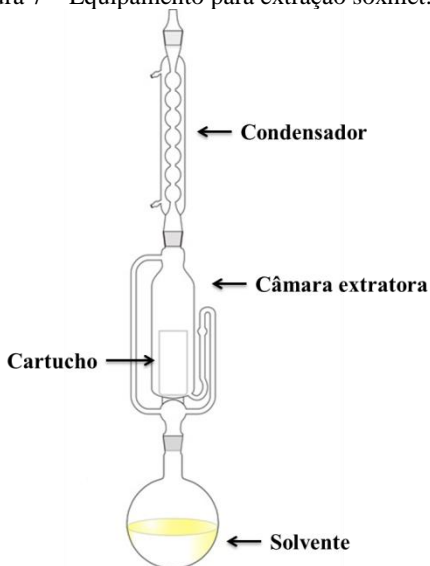
3.3 CARACTERIZAÇÕES DOS POLÍMEROS SINTETIZADOS

Neste item serão apresentadas as técnicas empregadas para a caracterização dos polímeros sintetizados, conforme reportado no tópico 3.2.

3.3.1 Extração soxhlet com THF

O grau de reticulação do PMMA e dos polímeros híbridos PMMA/HTT1800 foi determinado de acordo com a norma ASTM D2765, que utiliza a extração soxhlet como método de determinação. O objetivo do teste é determinar o percentual de material insolúvel. Estes experimentos foram realizados no Laboratório de Controle de Processos (LCP) do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos (EQA), na Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). O sistema completo pode ser visualizado na Figura 7.

Figura 7 – Equipamento para extração soxhlet.



Fonte: adaptado de *Chemistry Glossary* (2014).

Na primeira etapa, o cartucho de papel filtro com o polímero a ser analisado foi montado. A metodologia consistiu em pesar 5,0 gramas de polímero seco, inserir esse material no cartucho, vedá-lo e determinar a massa total. As pesagens foram realizadas em balança analítica com 220 g de capacidade (marca Marte - modelo AUY220). Na segunda etapa, o cartucho preparado foi inserido na câmara extratora e 350 mL de THF foram adicionados, volume suficiente para observar o retorno ao balão através do capilar. A câmara extratora e o balão com capacidade de 500

mL foram fornecidos pela empresa Dist Indústria Comércio e Serviços Ltda.

O aquecimento do solvente foi realizado utilizando-se uma manta de aquecimento - marca Warmnest. Para evitar perda de solvente, foi utilizado condensador da marca DiogoLab conectado ao banho termocriostático (Microquímica Equipamentos Ltda. – modelo: MQBTC) que mantinha a temperatura em 8 °C.

Após 72 horas de extração, o cartucho foi seco em estufa de circulação forçada (marca DeLeo Equipamentos para laboratório – modelo A8 Digital) na temperatura de 60 °C, até verificação do peso constante. O grau de reticulação foi determinado pela relação entre o peso final do polímero, retido no cartucho após secagem, e o peso inicial, antes da extração. Os grupos funcionais das amostras que permaneceram no cartucho (fração insolúvel) serão analisados via espectroscopia de infravermelho (FTIR).

3.3.2 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Na espectroscopia de infravermelho a radiação absorvida por uma molécula é convertida em energia de vibração molecular. Dessa forma, o espectro vibracional aparece como uma série de bandas devido às mudanças de níveis de energia rotacional dos grupos funcionais presentes na molécula. A frequência de vibração ou números de onda depende das massas relativas dos átomos, das constantes de força das ligações e da geometria dos átomos. Esta técnica pode ser usada para identificar um composto desconhecido ou investigar a composição de uma amostra (SANDLER et al., 1998).

Neste trabalho, a espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foi utilizada para identificar o tipo de interação entre os compostos orgânico (PMMA) e inorgânico (HTT1800) dos polímeros híbridos sintetizados. Além disso, a técnica foi empregada para identificar os grupos funcionais das amostras reticuladas (parte insolúvel retida no cartucho após a extração soxhlet) e assim, entender o que causou as reticulações.

As análises foram conduzidas no Instituto de Pesquisa de Materiais (*Institut für Materialforschung*) localizado na Universidade de Bayreuth (Alemanha). Utilizou-se o equipamento da marca Bruker, modelo Tensor 27, com módulo de reflectância total atenuada (ATR), na qual se empregou um cristal de diamante. Os espectros de infravermelho

foram coletados na temperatura de 26 °C, com média de 40 varreduras, e obtidos nos números de onda entre 400 cm⁻¹ e 4000 cm⁻¹.

3.3.3 Análise termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica é definida como um processo contínuo que envolve a medida da variação de massa de uma amostra em função da temperatura ou do tempo a uma temperatura constante. Sendo assim, é um sistema com vasto campo de aplicação na caracterização do comportamento térmico dos materiais. A amostra pode ser aquecida ou resfriada com velocidade controlada, ou pode ser mantida a uma temperatura fixa. O modo mais comum de operação na análise de sistemas poliméricos é o programa de aquecimento, com taxas de 5 a 10 °C min⁻¹.

O instrumento básico da termogravimetria consiste numa balança de precisão acoplada a um forno que permite programar o aumento da temperatura de forma linear com o tempo. A amostra é colocada em uma pequena plataforma acoplada à balança e os dados de massa gerados são captados pela saída serial do microcomputador. Os resultados são apresentados em curvas termogravimétricas, na qual a variação de massa é registrada em função da temperatura ou do tempo.

Neste trabalho, as análises de termogravimetria foram realizadas com o objetivo de avaliar a estabilidade térmica do PMMA puro, do oligossilazano HTT1800 com 3% de DCP e dos polímeros híbridos (PMMA/HTT1800). As análises termogravimétricas foram conduzidas no equipamento da marca Linseis International modelo L81 A1550 no Departamento de Engenharia de Materiais Cerâmicos (*Lehrstuhl Keramische Werkstoffe*) do Instituto de Pesquisa de Materiais (*Institut für Materialforschung*) localizado na Universidade de Bayreuth (Alemanha). Os polímeros foram caracterizados na faixa de temperatura de 30 °C a 1000 °C. A análise foi realizada com aproximadamente 15 mg de polímero seco, sob atmosfera de argônio com fluxo constante de 50 mL min⁻¹ e taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹.

3.3.4 Cromatografia de permeação em gel

A cromatografia de permeação em gel, também conhecida como cromatografia por exclusão de tamanho, permite determinar simultaneamente a distribuição da massa molar média ponderal (\bar{M}_w) e média numérica (\bar{M}_n).

Esta técnica consiste na separação dos compostos por tamanho de cadeia. Uma solução contendo moléculas de polímero é injetada na coluna do equipamento. As moléculas cujas dimensões são maiores do que as dos poros do recheio da coluna não conseguem penetrar ou se difundir nesses poros, sendo totalmente excluídas. Porém, as moléculas muito pequenas se difundem completamente nos poros do recheio enquanto que as moléculas de tamanho médio penetram em alguns poros. Assim, o equipamento fornece a distribuição média de massa molar, que depende das dimensões das moléculas de cada material.

As análises foram realizadas no Laboratório de Controle de Processos (LCP) do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos (EQA) da UFSC, no equipamento de cromatografia líquida de alto desempenho (HPLC, modelo LC-20A, Shimadzu). O HPLC está equipado com um detector RID-10A e injetor automático SIL-20A. Para realizar as análises, tetrahydrofurano, THF, foi utilizado como solvente e eluente. As três colunas utilizadas se encontram dispostas em série, sendo elas: GPC-801, a qual detecta polímero com massa molar até $1,5 \times 10^3 \text{ g mol}^{-1}$, GPC-804, $4 \times 10^5 \text{ g mol}^{-1}$ e GPC-807, $2 \times 10^8 \text{ g mol}^{-1}$. Cada coluna possui 30 cm de comprimento e 8 mm de diâmetro e são recheadas com um gel poroso esférico de copolímero estireno-divinilbenzeno, possibilitando a análise de cromatografia de permeação em gel (GPC). Para determinar a massa molar das amostras, padrões de poliestirenos foram utilizados com massas molares variando entre 580 g mol^{-1} a $3.800.000 \text{ g mol}^{-1}$.

O procedimento experimental consistiu em pesar 0,02 g de cada polímero, e solubilizá-los em 4 mL de tetrahydrofurano (THF). Após esta etapa, a solução foi filtrada em um filtro de Nylon com $0,45 \mu\text{m}$ de diâmetro do poro. A amostra filtrada foi injetada no equipamento em temperatura ambiente com volume igual a 20 μL e a análise foi realizada a uma temperatura igual a 35 °C.

3.4 PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS SOLUÇÕES DE PMMA E PMMA/HTT1800

Os procedimentos experimentais para obter e caracterizar as soluções serão descritos nos itens a seguir.

3.4.1 Preparação das soluções

O objetivo desta etapa foi dissolver os polímeros sintetizados em solvente para formar soluções poliméricas visando a avaliação da

transparência e posterior deposição dos revestimentos nos substratos metálicos. A preparação das soluções de PMMA e PMMA/HTT1800 foi realizada no LCP do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos (EQA) da UFSC.

O procedimento experimental consistiu em pesar o polímero e o solvente THF em frascos de 50 mL (marca Uniglas), seguido da injeção de argônio para minimizar contato com o oxigênio. Os recipientes com as soluções permaneceram sob agitação mecânica (marca Ika, modelo C-Mag HS7) com rotação de 300 rpm durante 24 horas em temperatura ambiente.

A concentração dos polímeros PMMA, HTT1800 e híbridos PMMA/HTT1800 em THF foi selecionada para produzir revestimentos com espessura em torno de 1,5 μm . Cabe ressaltar que foram realizados diversos experimentos para ajustar os percentuais em massa de cada material em relação ao THF de modo que revestimentos com a espessura desejada pudessem ser produzidos. Na Tabela 6 estão descritos os percentuais em massa utilizados (em relação ao solvente) de cada polímero para formar as soluções.

Tabela 6 – Percentuais dos polímeros utilizados em relação ao solvente THF.

Amostra	% em massa
100/0 PMMA/HTT1800	10,0
90/10 PMMA/HTT1800	10,0
75/25 PMMA/HTT1800	8,0
60/40 PMMA/HTT1800	6,0
40/60 PMMA/HTT1800	2,5
25/75 PMMA/HTT1800	1,0
0/100 PMMA/HTT1800	50,0*

* Adição de 3% em massa de DCP em relação ao HTT1800.

Após a homogeneização, fez-se uma nova pesagem para verificação das massas contidas nos frascos, pois a evaporação do solvente poderia ocasionar o aumento da concentração do polímero na solução.

3.4.2 Espectroscopia na região do ultravioleta e visível (UV-Vis)

As análises de espectroscopia na região do ultravioleta e visível foram realizadas com o objetivo de avaliar a transparência das soluções de polímeros híbridos PMMA/HTT1800 em relação à solução de

PMMA puro, servindo também como uma medida indireta do grau de reticulação. Para tanto, foi realizada uma varredura de comprimentos de onda visando obter as densidades ópticas das espécies químicas presentes nas soluções poliméricas de THF.

Os espectrofotômetros de UV-Vis medem a absorção de luz na região do visível e na região do ultravioleta. A região visível do espectro se encontra na faixa de comprimento de onda acima de 400 nm até 800 nm enquanto a região ultravioleta ocorre entre 200 nm e 400 nm. O funcionamento do equipamento consiste em incidir um feixe de luz com comprimento de onda conhecido na amostra contida na cubeta. Uma parte da energia é absorvida pela amostra e outra parte é transmitida. O detector capta a energia que é transmitida. Dessa forma, conhecendo a energia incidente e a transmitida, obtém-se assim a quantidade de energia que foi absorvida pela amostra.

Os espectros das soluções foram obtidos com o espectrofotômetro da marca Micronal (modelo AJX-1900) em modo de varredura de comprimentos de onda de 290 a 800 nm. As referências para as soluções de PMMA e dos polímeros híbridos PMMA/HTT1800 foram, respectivamente, THF e solução de PMMA. Todos os experimentos foram conduzidos no LCP do EQA da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).

3.5 LIMPEZA DO SUBSTRATO METÁLICO E DEPOSIÇÃO DOS REVESTIMENTOS POLIMÉRICOS

3.5.1 Limpeza do substrato metálico

A limpeza dos substratos metálicos ocorreu em banho ultrassônico de acetona (marca Unique, modelo USC 750) durante 15 minutos em temperatura ambiente. Este procedimento foi realizado no Laboratório de Controle de Processos (LCP) do EQA da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).

A limpeza do substrato metálico é uma etapa importante, pois, além de prevenir a formação de bolhas sob o revestimento causadas por impurezas, mantém a superfície do filme mais homogênea no substrato para propiciar uma adesão adequada do revestimento. Após este procedimento, os substratos metálicos foram secos com papel em temperatura ambiente.

Cabe ressaltar que os substratos utilizados nos testes de corrosão, que serão descritos no item 3.6.5, foram polidos antes do procedimento de limpeza. Todavia, foi conservada um pouco de rugosidade para

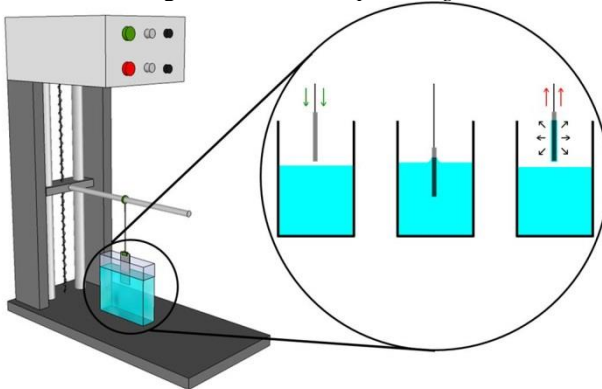
manter a adesão do revestimento com o substrato metálico e ficar mais próximo de aplicações cotidianas.

3.5.2 Deposição dos revestimentos poliméricos nos substratos metálicos

A deposição dos revestimentos poliméricos foi realizada no LCP do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos (EQA) da UFSC.

O método selecionado para aplicação dos revestimentos nos substratos metálicos foi o *dip-coating*. Neste processo, o substrato metálico é imerso por tempo determinado numa solução contendo o material a ser depositado. Após a imersão, o substrato é retirado da solução com velocidade constante e, à medida que ocorre a evaporação do solvente, o polímero fica depositado na superfície do metal, conforme Figura 8.

Figura 8 – Método *dip-coating*.



Fonte: Coan et al. (2013).

O *dip-coating* permite fazer a deposição dos revestimentos em superfícies de tamanhos variados podendo ser, por exemplo, planas ou cilíndricas. A espessura do filme depositado é proporcional à velocidade de subida do equipamento e à viscosidade da solução (LANDAU e LEVICH, 1942; GUGLIELMI et al., 1992; KRAUS et al., 2009; GÜNTNER et al., 2009). Assim, mantendo a viscosidade da solução constante, é possível obter filmes mais espessos com o aumento da velocidade de subida do equipamento.

O procedimento experimental consistiu em fixar no *dip-coater* os substratos metálicos previamente limpos e, em seguida, os parâmetros de operação (tempo de imersão e velocidade de subida) foram ajustados via software. O tempo de imersão na solução e a velocidade de subida foram de 10 segundos e $11,55 \text{ cm min}^{-1}$, respectivamente.

Após aplicação dos revestimentos, os substratos metálicos foram secos em estufa de circulação forçada (marca DeLeo Equipamentos para laboratório modelo A8 Digital) durante 24 horas à $60 \text{ }^\circ\text{C}$.

3.6 CARACTERIZAÇÕES DOS REVESTIMENTOS

Neste item serão apresentadas as técnicas empregadas para a caracterização dos revestimentos obtidos.

3.6.1 Espessura

As medidas de espessura dos revestimentos foram realizadas no Instituto de Pesquisa de Materiais (*Institut für Materialforschung*) localizado na Universidade de Bayreuth (Alemanha). O equipamento utilizado foi o Fischerscope® modelo Dualscope MMS da empresa Helmut Fischer.

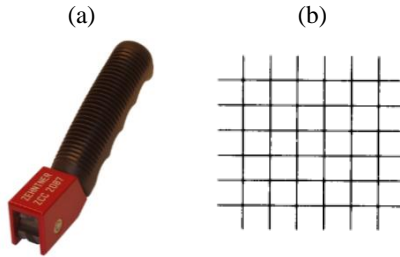
O Fischerscope® fornece a espessura do revestimento através do contato de uma sonda com o substrato metálico. Essa sonda ao ser posicionada perpendicularmente no metal gera um fluxo magnético que induz uma corrente. A magnitude dessa corrente depende da distância entre o revestimento e o substrato.

Dessa forma, o procedimento experimental consistiu em posicionar a sonda nas partes revestidas e não revestidas dos substratos e o equipamento forneceu os valores em μm a partir da diferença das medidas dessas áreas.

3.6.2 Teste de adesão

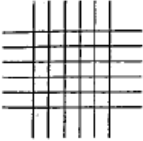
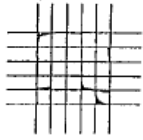
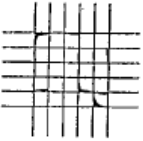

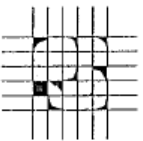
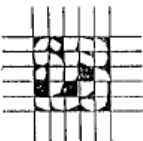
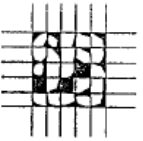
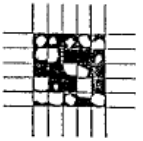
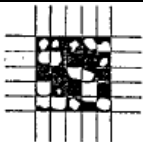
A adesão dos revestimentos de PMMA puro, HTT1800 puro e dos híbridos PMMA/HTT1800 foi investigada pela norma ASTM D 3359 (*Adhesion Test*), utilizando o kit da empresa MTV Messtechnik – modelo ZCC. Neste kit, estão contidas a ferramenta, apresentada na Figura 9 (a), e uma fita adesiva adequada à norma. Seguindo a norma, a superfície dos revestimentos foi danificada com a ferramenta em duas direções perpendiculares, formando quadrados de 1 mm, conforme Figura 9 (b).

Figura 9 – (a) ferramenta do kit de adesão e (b) quadrados formados após passagem da ferramenta, segundo a norma ASTM D 3359.



Em seguida, a fita adesiva foi aplicada e removida rapidamente após 90 segundos com ângulo de 180° . As amostras foram inspecionadas por MEV e classificadas de acordo com a norma ASTM D 3359, apresentada na Tabela 7.

Tabela 7 – Classificação do teste de adesão segundo a norma ASTM D 3359.

Classificação	Percentual de área removida	Aspecto da superfície após procedimento	
5B	0%		
4B	Menor que 5%		
3B	5%-15%		
2B	15%-35%		
1B	35%-65%		
0B	Maior que 65%		

3.6.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A espessura e a superfície dos revestimentos de PMMA, HTT1800 e polímeros híbridos PMMA/HTT1800 após o teste de adesão foram avaliadas através da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

O princípio da microscopia eletrônica de varredura (MEV) é baseado na emissão de elétrons que incidem na superfície da amostra e interagem com os átomos desta amostra. O feixe de elétrons perde energia no seu caminho através do material. Essa energia é então liberada da amostra de diferentes formas, dependendo do tipo de interação entre o elétron primário incidente e os átomos da amostra. Parte do feixe é refletida e coletada por um detector que converte este sinal em imagem de elétrons retroespalhados, possível, ainda, obter-se a imagem de elétrons secundários que são emitidos pela amostra devido à excitação causadas pelos elétrons primários.

As análises foram conduzidas no IMA da Universidade de Bayreuth. Para tanto, utilizou-se um microscópio eletrônico de varredura, marca Carl Zeiss modelo 1540 EsB Cross Beam. A seção transversal dos revestimentos para análise da espessura foi obtida a partir do corte do metal em uma guilhotina seguido de polimento em politriz com lixas de granulometria de 220 e 1000. Para a condução das análises, todas as amostras foram recobertas com uma camada de ouro devido à natureza não condutora dos polímeros em questão.

3.6.4 Goniômetro – Ângulo de contato

As medidas de ângulo de contato com a água dos revestimentos PMMA, HTT1800 e híbridos PMMA/HTT1800 foram conduzidas no LCP do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da UFSC, por um goniômetro da marca Ramé-Hart Instrument Co. - modelo Ramé-Hart 250 – utilizando o método da gota sésnil. Nesse método, uma gota do líquido é depositada por uma seringa, com o volume padronizado sobre a superfície exposta. O líquido se espalha sobre esta superfície até alcançar o equilíbrio passando a existir uma interface líquido/sólido. O ângulo da tangente entre o sólido e o líquido é conhecido como ângulo de contato (WU, 2010), conforme Figura 10.

Figura 10 – Ângulo de contato.



Fonte: do autor.

Superfícies que apresentam ângulo de contato com a água menor que 90° são consideradas hidrofílicas e as que possuem ângulo maior que 90° são consideradas hidrofóbicas (JUNG; BHUSHAN, 2006; RIOS et al., 2007).

Todas as medidas foram realizadas em duplicata, sendo que em cada amostra foram realizadas três medidas em diferentes pontos do revestimento. Os ensaios foram conduzidos na temperatura ambiente e com volume da gota de $10 \mu\text{L}$. O ângulo de contato com a água foi obtido por meio de uma câmera ligada ao software de análise de imagem do equipamento, o qual determina o valor do ângulo a partir do tratamento das imagens obtidas.

3.6.5 Ensaios de corrosão

Os ensaios de corrosão foram realizados em parceria com o Grupo de Estudos de Processos Eletroquímicos e Eletroanalíticos (GEPEEA) do Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). Para avaliar as propriedades anticorrosivas dos revestimentos, foram empregadas as técnicas de espectroscopia de impedância eletroquímica e polarização potenciodinâmica em solução de H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

Os substratos metálicos utilizados nestes testes foram cortados em tamanhos padronizados de $10,0 \times 10,0 \text{ mm}$ e polidos com lixas de granulometria 600 e 1200, porém uma rugosidade residual foi mantida para favorecer a adesão com o substrato e simular uma aplicação prática. A limpeza dos substratos sem revestimento foi realizada antes de cada ensaio de corrosão, conforme descrito no item 3.5.1. Nos substratos com revestimento polimérico, os procedimentos de polimento e limpeza ocorreram antes da deposição dos filmes (item 3.5.1).

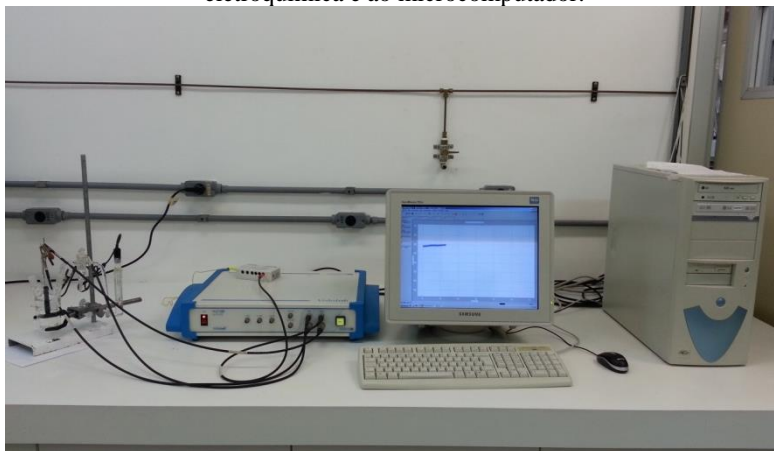
A solução de H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ foi preparada com água filtrada, destilada e deionizada. Todos os ensaios foram realizados com 80 mL

dessa solução, não desaezada, em temperatura ambiente e em uma célula para três eletrodos com parede dupla de vidro.

Os eletrodos de trabalho (aço carbono sem revestimento e com revestimentos poliméricos de PMMA puro, HTT1800 puro e híbridos PMMA/HTT1800) foram fixados e moldados em um tubo de vidro preso com resina epóxi Araldite®, sem tratamento térmico, com área média exposta de $0,60 \text{ cm}^2$.

Os experimentos eletroquímicos foram realizados em um potenciostato Voltalab 10 (modelo PGZ 100 da marca Radiometer Copenhagen) conectado à célula eletroquímica e ao microcomputador para aquisição e análise dos dados (Figura 11).

Figura 11 – Ensaio de corrosão realizado no potenciostato conectado à célula eletroquímica e ao microcomputador.



Fonte: do autor.

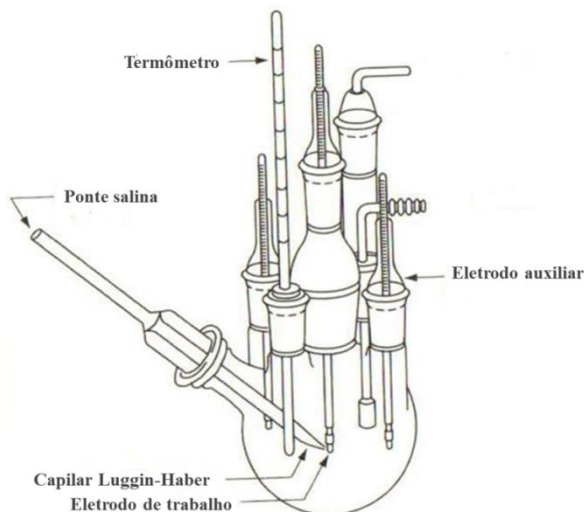
3.6.5.1 Procedimentos

Após a imersão do eletrodo de trabalho sem revestimento na célula eletroquímica, foi aplicado um potencial de -1200 mV (vs. E_{ref}) durante 3 minutos para limpar a superfície de qualquer impureza ou produto de corrosão que tenha se formado no curto período de tempo entre a limpeza do eletrodo e sua imersão na célula. Nos eletrodos com revestimento, esse procedimento não foi realizado para não danificar o filme polimérico antes das análises.

Os eletrodos auxiliar e de referência eram, respectivamente, um bastão de grafite e um eletrodo de calomelano saturado (ECS). O ECS

estava conectado à célula por uma ponte salina constituída de KCl saturado, com capilar de Luggin-Haber. Todos os potenciais associados aos ensaios de corrosão no texto foram medidos em relação ao potencial do ECS. A célula eletroquímica utilizada para os ensaios de corrosão está representada Figura 12.

Figura 12 – Representação da célula eletroquímica.

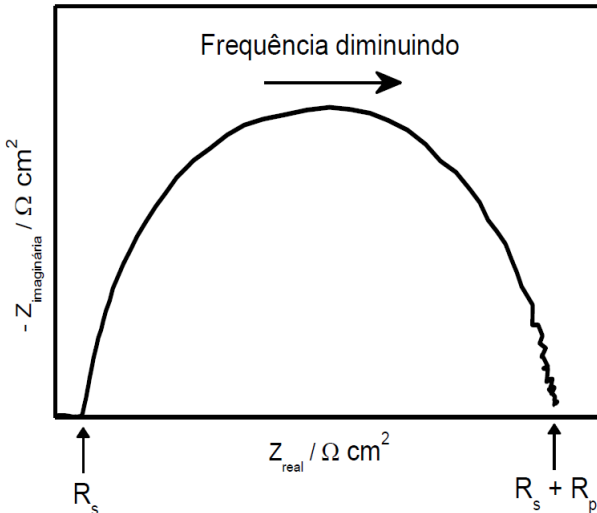


Fonte: adaptado de Jones (1996).

Inicialmente, o potencial de circuito aberto do eletrodo de trabalho foi medido por 60 minutos antes da realização dos experimentos de impedância eletroquímica e de polarização potenciodinâmica.

Na espectroscopia de impedância eletroquímica foi utilizada uma onda senoidal de 10 mV de amplitude, em frequências na faixa de 100 kHz a 10 mHz. Os resultados de impedância foram representados através de diagramas de Nyquist. A Figura 13 ilustra um diagrama de Nyquist típico para um processo de corrosão simples, onde o formato da curva em semicírculo fornece diretamente informações relevantes ao processo de corrosão.

Figura 13 – Diagrama de impedância de Nyquist para um sistema eletroquímico.



Fonte: Souza (2011).

A interseção da curva com o eixo horizontal (Z_{real}) em frequências maiores fornece a resistência ôhmica da solução (R_s), que é a resistência compreendida na distância entre a superfície do eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência. Quando a curva encontra novamente o eixo real nas frequências menores, o intercepto da curva com o eixo fornece a resistência ôhmica da solução (R_s) mais a resistência à transferência de carga na interface eletrodo|solução, conhecida como resistência à polarização (R_p). Dessa forma, quanto maior a abertura e altura do semicírculo, maior a resistência à polarização (corrosão), indicando um menor fluxo de elétrons através da interface filme|substrato (SOUZA, 2011). A partir do diagrama de Nyquist também são obtidos os parâmetros eletroquímicos de capacitância (C_{dl}) e θ (relação entre as capacitâncias dos substratos com e sem revestimento). A capacitância fornece a quantidade relativa de carga na interface eletrodo|solução, quanto menor o valor encontrado, menor penetração de espécies corrosivas no filme. O parâmetro θ representa o bloqueio de áreas disponíveis para as reações de corrosão. Isso indica que uma redução na C_{dl} se deve pela menor penetração de espécies corrosivas através do revestimento que consequentemente diminui a área

disponível para a reação na superfície do metal, evidenciado pelo aumento no valor do θ .

Pela técnica de polarização potenciodinâmica se obteve as curvas representadas pelo potencial (E) aplicado versus o logaritmo da densidade de corrente ($\log j$). Essa técnica permite entender o comportamento eletroquímico dos substratos metálicos revestidos e não revestidos, além de fornecer a densidade de corrente que representa a velocidade das reações de corrosão. Assim, quanto menor a densidade de corrente, menor a velocidade das reações de corrosão, indicando maior proteção contra corrosão. Neste trabalho, as curvas de polarização potenciodinâmica foram obtidas com velocidade de varredura de $0,5 \text{ mV s}^{-1}$.

As amostras antes e após os ensaios de corrosão foram analisadas no microscópio óptico da marca Metrimpex Hungary – modelo PZO Labimex – do Laboratório de Microscopia e Técnicas Histológicas localizado no Departamento de Microbiologia da UFSC. O objetivo dessa caracterização foi avaliar o aspecto visual dos revestimentos antes e após os testes de corrosão.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos no desenvolvimento do presente trabalho. Para melhor exposição e discussão dos resultados, o capítulo está dividido em três partes. A primeira parte se refere aos resultados obtidos com as caracterizações dos polímeros sintetizados PMMA, HTT1800 e híbridos PMMA/HTT1800: extração soxhlet, espectroscopia de infravermelho (FTIR), análise termogravimétrica (TGA) e cromatografia de permeação em gel (GPC). Na segunda parte, serão discutidos os resultados de densidade óptica das soluções poliméricas obtidos pela espectroscopia na região do ultravioleta e visível (UV-Vis). Por fim, na terceira parte serão apresentados os resultados referentes aos revestimentos protetores: espessura, teste de adesão, ângulo de contato com a água e os ensaios de corrosão.

4.1 CARACTERIZAÇÕES DOS POLÍMEROS SINTETIZADOS

4.1.1 Extração soxhlet com THF

O oligossilazano HTT1800, sob condições específicas, é suscetível a um elevado grau de reticulação que dá origem a um polímero termofixo e insolúvel (LAVEDRINE et al., 1991). Dessa forma, para possibilitar a solubilização em solvente e posterior deposição nos substratos metálicos, é importante que os polímeros híbridos PMMA/HTT1800 tenham um baixo grau de reticulação.

As extrações soxhlet foram realizadas com o objetivo de determinar o grau de reticulação do PMMA puro e dos polímeros híbridos. Esse método é bastante difundido na literatura (MERA et al., 1999; ZOU et al., 2005(a); WANG et al., 2005; ZOU et al., 2007; THOMAS; GILBERT; HOANG, 2006; IVANKOVIC et al., 2009; ZHANG et al., 2013; WU et al., 2013).

Na Tabela 8 estão os resultados obtidos após 72 horas de extração com THF.

Tabela 8 – Grau de reticulação dos polímeros.

Amostra	Grau de reticulação (%)
PMMA	0,0
90/10 PMMA/HTT1800	0,0
75/25 PMMA/HTT1800	0,1
60/40 PMMA/HTT1800	0,3
40/60 PMMA/HTT1800	5,5
25/75 PMMA/HTT1800	13,6

Conforme descrito na Tabela 8, observa-se que o grau de reticulação do PMMA puro corresponde a 0%. Esse resultado está de acordo com os trabalhos de Wang et al. (2005) e Ivankovic et al. (2009). Em relação aos polímeros híbridos PMMA/HTT1800, percebe-se que a adição do oligossilazano até 25% em massa não afetou o grau de reticulação. Entretanto, acima desse percentual, os polímeros sintetizados apresentaram um grau de reticulação considerado elevado para a aplicação proposta.

A reticulação pode ser formada a partir dos grupos reativos Si-H, N-H e $-\text{CH}=\text{CH}_2$ existentes no oligossilazano (LAVEDRINE et al., 1991; CHAVEZ et al., 2010), sendo formada termicamente e/ou na presença de peróxidos (YIVE et al., 1992). Além disso, a presença de umidade e oxigênio no ambiente são outros fatores causadores das reticulações. Chavez et al. (2010) observaram que o oxigênio afeta o grau de reticulação em temperaturas acima de 140 °C enquanto que a umidade tem efeito em temperaturas inferiores à 120 °C.

Quanto maior o percentual de HTT1800 adicionado, maior a disponibilidade dos grupos reativos para formarem as reticulações (YIVE et al., 1992). Os grupos funcionais das amostras que permaneceram no cartucho, que corresponde à parcela do material analisado que sofreu reticulação, serão identificados e descritos na espectroscopia de infravermelho, item 4.1.2.2, que permitirá entender a procedência das reticulações.

4.1.2 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

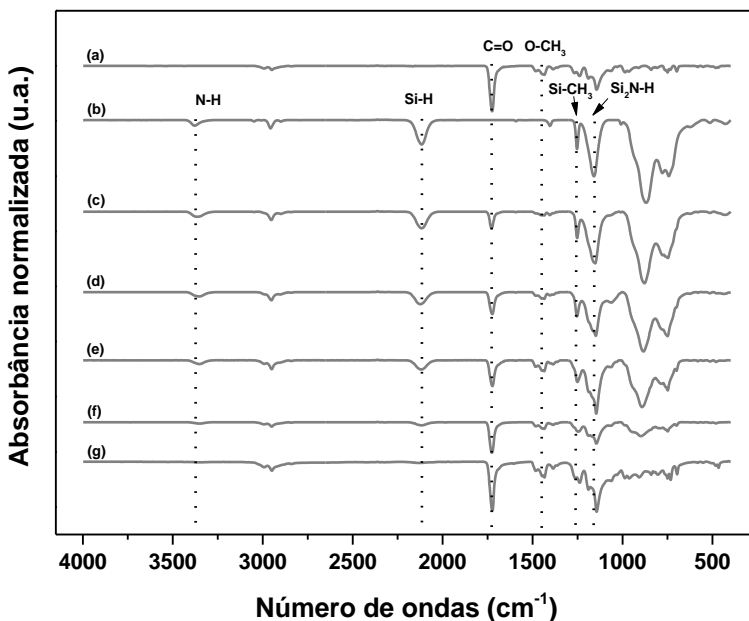
A espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foi utilizada para identificar os grupos funcionais presentes nos polímeros sintetizados e nas amostras poliméricas reticuladas separadas via extração soxhlet. Para facilitar o entendimento, os resultados foram divididos em dois itens, 4.1.2.1 e 4.1.2.2, referentes, respectivamente,

aos polímeros sintetizados e às amostras reticuladas que ficaram retidas no cartucho após a extração soxhlet.

4.1.2.1 Espectroscopia de infravermelho (FTIR) dos polímeros sintetizados

Na Figura 14 são apresentados os espectros na região do infravermelho do PMMA, HTT1800 e dos polímeros híbridos PMMA/HTT1800 sintetizados.

Figura 14 – Espectros no infravermelho dos polímeros: (a) PMMA, (b) HTT1800, (c) 25/75 PMMA/HTT1800, (d) 40/60 PMMA/HTT1800, (e) 60/40 PMMA/HTT1800, (f) 75/25 PMMA/HTT1800 e (g) 90/10 PMMA/HTT1800.



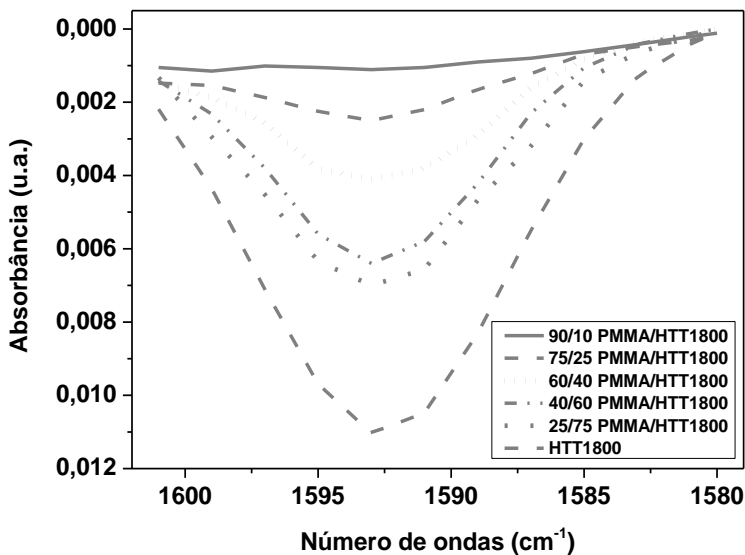
Fonte: do autor.

Os polímeros híbridos sintetizados, por terem uma estrutura complexa, apresentaram alguns picos sobrepostos e difíceis de analisar, porém as principais bandas do PMMA e HTT1800 foram identificadas e estão destacadas na Figura 14. É possível observar os dois picos do PMMA em 1721 cm⁻¹ e 1445 cm⁻¹ referentes, respectivamente, às

bandas de vibração axial de carbonila (C=O) e O-CH₃ (STUART, 2004; WANG et al., 2005; IVANKOVIC et al., 2009; HU et al., 2011). Cabe ressaltar que nos polímeros híbridos a banda 1721 cm⁻¹ (C=O) do PMMA foi deslocada para número de onda maior de, aproximadamente, 1730 cm⁻¹. Esse deslocamento do pico C=O é uma característica de interações intermoleculares entre os componentes (IVANKOVIC et al., 2009; HU et al., 2011). Os polímeros híbridos apresentam também as bandas de absorção características do HTT1800 em 3378 cm⁻¹, 2116 cm⁻¹, 1250 cm⁻¹ e 1153 cm⁻¹, referentes, respectivamente, aos grupos, N-H, Si-H, e Si-CH₃ e Si₂N-H (CHAVEZ et al., 2010; FLORES et al., 2013).

A polimerização do MMA foi evidenciada pelo desaparecimento do grupo vinílico em 1639 cm⁻¹. Em relação ao HTT1800, para analisar se houve o consumo dos grupos vinílicos desse composto, cujo pico está localizado em 1593 cm⁻¹, foi realizada a sobreposição das bandas de absorção dos polímeros entre 1600 cm⁻¹ e 1580 cm⁻¹ conforme Figura 15.

Figura 15 – Sobreposição dos espectros do HTT1800 puro e dos polímeros híbridos no número de ondas entre 1580 e 1600 cm⁻¹.



De acordo com a Figura 15, é possível observar que o grupo vinílico dos polímeros híbridos sintetizados não foi consumido e a intensidade de cada pico, nesse caso, está associada à diferença na concentração do HTT1800 utilizada. Cabe ressaltar que após a deposição dos materiais híbridos no substrato metálico, a reticulação é desejada para possibilitar a formação de um filme com uma barreira mais eficiente e, conseqüentemente, melhorar as características protetoras do revestimento de PMMA. De acordo com a extração soxhlet, observou-se que quanto maior o percentual de oligossilazano utilizado nas reações, maior o grau de reticulação dos polímeros híbridos, pois existe uma maior disponibilidade de grupos vinílicos que favorece a reticulação (LAVEDRINE et al., 1991; BAHLOUL; PEREIRA; GOURSAT, 1993; CHAVEZ et al., 2010) sendo acelerada pela presença do iniciador do tipo peróxido (LAVEDRINE et al., 1991; YIVE et al., 1992; CHAVEZ et al., 2010). Importante ressaltar que as reticulações formadas no oligossilazano são mecanismos difíceis de controlar, pois dependem tanto da temperatura e do iniciador utilizado como também da umidade e oxigênio do ambiente (CHAVEZ et al., 2010). Assim, para entender o que levou à formação da reticulação dos polímeros híbridos com maior percentual de HTT1800, 40/60 e 25/75 PMMA/HTT1800, os grupos funcionais dessas amostras reticuladas serão apresentados no próximo item.

Conforme descrito no capítulo 2 (revisão bibliográfica), os materiais híbridos orgânico-inorgânicos são classificados de acordo com a interação entre os componentes (SANCHEZ; RIBOT, 1994; BESHAR; MACKENZIE, 1998; LEBEAU; SANCHEZ, 1999; MAMMERI et al., 2005; GUO; YAN, 2010; FREITAS, 2011; CATAURO et al. 2013). Neste contexto, observa-se que os polímeros sintetizados neste trabalho podem ser classificados como híbridos orgânico-inorgânicos semi-interpenetrantes, onde o componente orgânico fica entrelaçado à rede proveniente da reticulação do componente inorgânico (SANCHEZ; RIBOT, 1994; BESHAR; MACKENZIE, 1998; LEBEAU; SANCHEZ, 1999; MAMMERI et al., 2005; GUO; YAN, 2010; FREITAS, 2011; CATAURO et al. 2013). Assim, acredita-se que as interações químicas entre os compostos obtidos pela polimerização em solução do MMA e do HTT1800 são fracas e ocorrem por interações intermoleculares. O tipo de interação entre as fases orgânica e inorgânica é definido pela aplicação final. Assim, como o propósito do trabalho é depositar esses polímeros em substratos metálicos, as interações fracas entre os componentes e o baixo grau de reticulação permitem obter um revestimento mais homogêneo. Todavia, conforme descrito

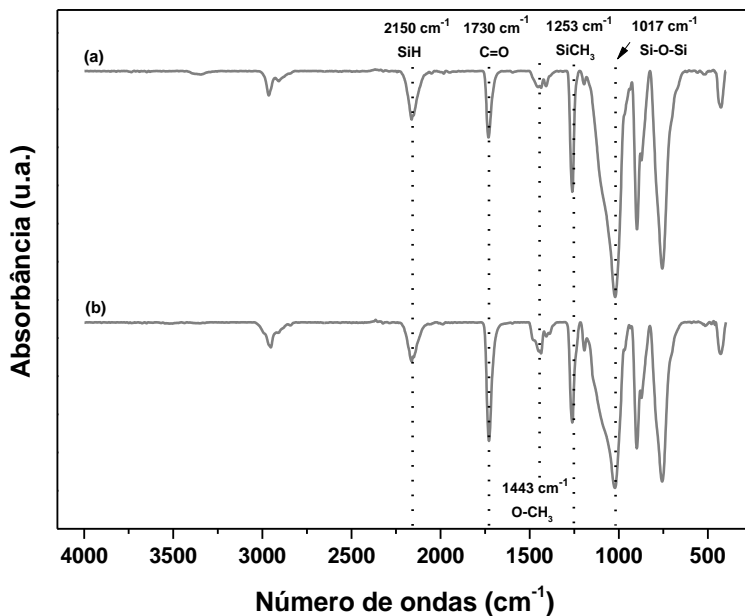
anteriormente, a reticulação é desejada após a formação do revestimento no metal, pois possibilita a formação de uma barreira física que protege o substrato.

A seguir, serão apresentados os espectros das amostras poliméricas reticuladas que ficaram retidas no cartucho após a extração soxhlet.

4.1.2.2 Espectroscopia de infravermelho (FTIR) das amostras poliméricas retidas na extração soxhlet

As amostras poliméricas 40/60 e 25/75 PMMA/HTT1800 apresentaram os maiores percentuais de reticulação, respectivamente, 5,5% e 13,6%, o que permitiu avaliar os grupos funcionais da parte reticulada. Na Figura 16 são apresentados os espectros na região do infravermelho dos polímeros híbridos reticulados 40/60 e 25/75 PMMA/HTT1800 (amostras retidas no cartucho).

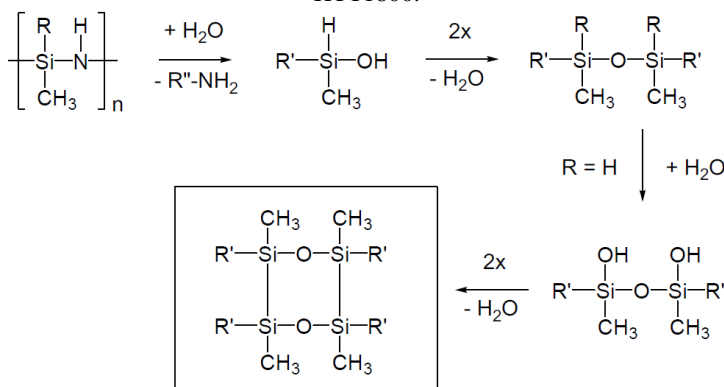
Figura 16 – Espectros no infravermelho dos polímeros híbridos reticulados (a) 25/75 PMMA/HTT1800 e (b) 40/60 PMMA/HTT1800.



Fonte: do autor.

Ao separar a parte reticulada, foi possível visualizar com mais facilidade alguns picos que estavam sobrepostos. A partir da Figura 16, observa-se que os espectros na região do infravermelho das amostras reticuladas apresentaram bandas características do PMMA (1730 cm^{-1} e 1443 cm^{-1} , referentes, respectivamente, aos grupos C=O e O-CH₃) e do HTT1800 (2150 cm^{-1} e 1253 cm^{-1} , associados, respectivamente, aos grupos Si-H e Si-CH₃). Além disso, um novo pico pode ser observado em 1017 cm^{-1} , associado ao grupo Si-O-Si. Conforme descrito no item 4.1 (extração soxhlet), uma das maneiras de ocorrer a reticulação é através da umidade e/ou oxigênio. Como a síntese foi conduzida em atmosfera de argônio, acredita-se que a umidade teve maior influência no aparecimento dessas bandas de absorção que afetaram, principalmente, os híbridos com maior percentual de HTT1800. É importante ressaltar que apesar do cuidado durante o manuseamento da amostra, é possível que essas reticulações também foram ocasionadas pelo oxigênio. Assim, a reticulação ocorre por reações de hidrólise e policondensação, onde as moléculas de água reagem com as ligações Si-N produzindo grupos silanóis que condensam, formam unidades de siloxanos e, conseqüentemente, aumentam o grau de reticulação (TOREKI et al., 1990; CHAVEZ et al., 2010). O contato da amostra com a umidade e/ou oxigênio provavelmente ocorreu durante a manipulação da amostra. Percebe-se na Figura 16 que os picos em 3378 cm^{-1} e 1153 cm^{-1} referentes ao N-H e Si₂NH diminuíram. Isto pode ser atribuído à reação de hidrólise que libera NH₂. O mecanismo do efeito da umidade sobre o HTT1800 pode ser visualizado na Figura 17.

Figura 17 – Reações de hidrólise e policondensação do oligossilazano HTT1800.



Fonte: Chavez et al. (2010).

Onde:

R: H, -CH=CH₂;

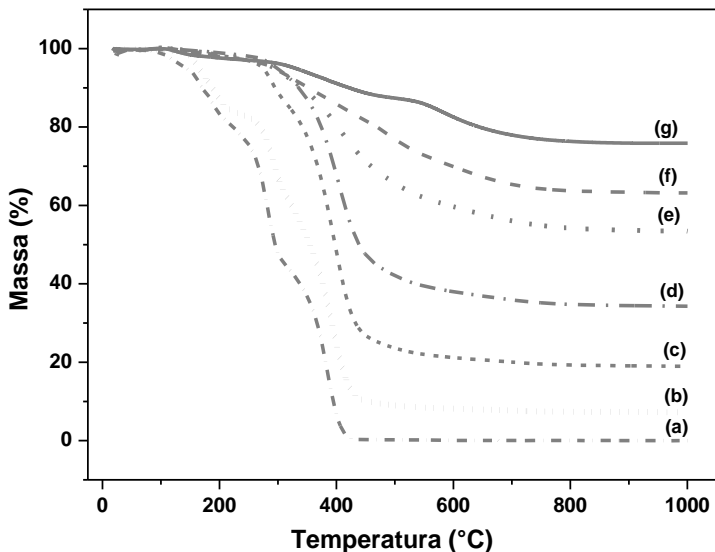
R', R' : fragmento do oligômero.

A presença de PMMA na amostra reticulada, insolúvel mesmo após 72 horas, pode ser explicada pelo aprisionamento desse polímero na rede inorgânica formada pela reticulação do HTT1800. Como descrito no item 4.1.2.1, os polímeros híbridos sintetizados possuem interações intermoleculares e, mesmo sendo consideradas ligações fracas, facilita o aprisionamento da cadeia do PMMA, formando um polímero híbrido semi-interpenetrante.

4.1.3 Análise termogravimétrica (TGA)

As análises termogravimétricas (TGA) foram realizadas para avaliar a estabilidade térmica dos polímeros sintetizados (PMMA, HTT1800 e dos híbridos PMMA/HTT1800). As curvas de degradação térmica foram realizadas em atmosfera de argônio e taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹, Figura 18.

Figura 18 – Curvas de TGA dos polímeros: (a) PMMA, (b) 90/10 PMMA/HTT1800, (c) 75/25 PMMA/HTT1800, (d) 60/40 PMMA/HTT1800, (e) 40/60 PMMA/HTT1800, (f) 25/75 PMMA/HTT1800 e (g) HTT1800.



Fonte: do autor.

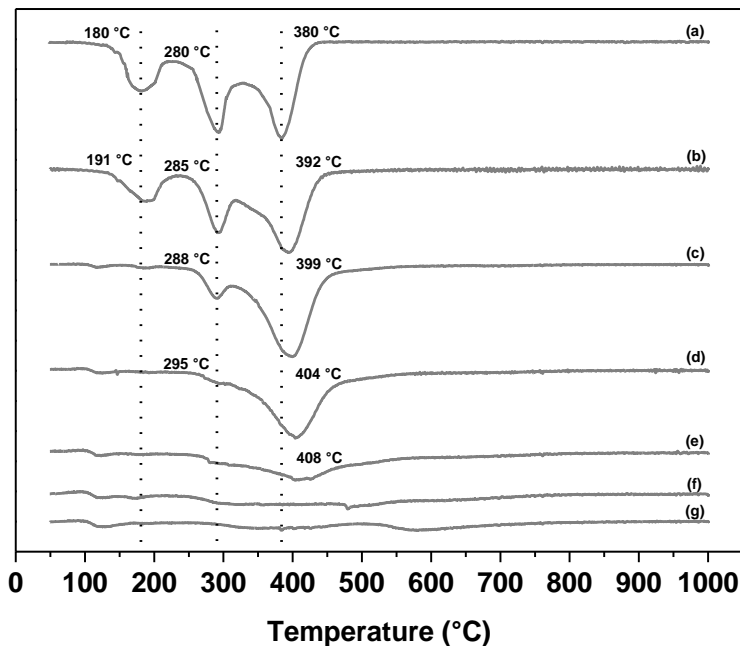
Conforme apresentado na Figura 18 (a), a decomposição do PMMA puro ocorre em três etapas distintas (KASHIWAGI et al., 1986; MANRING, 1989; KATSIKAS et al., 1997; WANG et al., 2005; DZUNUZOVIC; JERIC; NEDELJKOVIC, 2007; IVANKOVIC et al., 2009; HU et al., 2011; LI et al., 2013). A primeira etapa de degradação térmica, em torno de 180 °C, corresponde à quebra das ligações *head-to-head*, formadas através da terminação por combinação (MANRING, 1989; SILVA; DAHMOUCHE; SOARES, 2010), e representa uma perda de massa de 11%. Durante a segunda etapa, em aproximadamente 280 °C, ocorre a quebra das insaturações terminais, provenientes da terminação por desproporcionamento (HIRATA; KASHIWAGI; BROWN, 1985; MANRING, 1989; SILVA; DAHMOUCHE; SOARES, 2010), que totaliza uma perda de massa de 30%. A última etapa, em 380 °C, refere-se à quebra aleatória das cadeias principais do PMMA com perda de massa acumulada de 80%. A perda de massa total do PMMA ocorre em 420 °C. Importante ressaltar que o mecanismo de terminação predominante na polimerização via radicais livres do MMA, principalmente quando a reação ocorre em temperaturas superiores à 60 °C (CHIU; CARRAT; SOONG, 1983; PONNUSWANY; PENLIDIS; KIPARISSIDES, 1998; SANGWAI et al., 2005), é por desproporcionamento (JONES et al., 1986; ODIAN, 1991).

A degradação térmica do polissilazano HTT1800 também ocorre em três estágios distintos, conforme Figura 18 (g). O primeiro estágio de degradação, em 150 °C, é atribuído à evaporação dos oligômeros e a perda de massa total nesse período corresponde a 3,0%. Durante a segunda etapa, entre 250 °C e 500 °C, os gases NH₃ e CH₄ (com predomínio de NH₃) são liberados ocasionando uma perda de massa adicional de 9,0% (os dois estágios juntos totalizam uma perda de massa de 12%). O último estágio de degradação ocorre em temperatura superior à 500 °C e se atribui à liberação de CH₄ com perda de massa adicional de 12%. Na temperatura de 1000 °C a perda de massa total é de apenas 24%, o que demonstra a excelente estabilidade térmica do polissilazano. O percentual restante de 76% corresponde ao rendimento cerâmico do material. Esse resultado está de acordo com os trabalhos de Lavedrine et al. (1991), Bahloul, Pereira e Goursat (1993), Gardelle et al. (2011) e Günthner et al. (2011).

Em relação aos polímeros híbridos, observa-se que a temperatura de decomposição térmica aumentou com a adição do HTT1800 (Figura 18). O efeito do oligossilazano no processo de decomposição térmica do

PMMA pode ser melhor visualizado através das curvas de termogravimetria derivada (DTA) (Figura 19).

Figura 19 – Curvas de DTA dos polímeros: (a) PMMA, (b) 90/10 PMMA/HTT1800, (c) 75/25 PMMA/HHTT180, (d) 60/40 PMMA/HTT1800, (e) 40/60 PMMA/HTT1800, (f) 25/75 PMMA/HTT1800 e (g) HTT1800.



Fonte: do autor.

Conforme descrito anteriormente, o PMMA possui três estágios, sendo que o pico mais intenso do gráfico de DTA corresponde à quebra das cadeias principais do PMMA (terceiro estágio de degradação). Apenas o polímero híbrido 90/10 PMMA/HTT1800 possui essas três etapas bem definidas, conforme Figura 19 (b). No material 75/25 PMMA/HTT1800 (Figura 19 (c)), o segundo e terceiro estágios podem ser visualizados enquanto que nos polímeros 60/40 PMMA/HTT1800 e 40/60 PMMA/HTT1800 (Figura 19 (d) e Figura 19 (e)) apenas a terceira etapa é visualizada. No híbrido 25/75 PMMA/HTT1800, não é possível separar esses estágios, pois como possui maior concentração de oligossilazano, o perfil de degradação térmica é semelhante à esse composto.

As temperaturas de degradação térmica no primeiro estágio do PMMA (Figura 19 (a)) e 90/10 PMMA/HTT1800 (Figura 19 (b)) (quebra das ligações *head-to-head* formadas pela terminação por combinação) são, respectivamente, 180 °C e 191 °C. Nos demais híbridos, inclusive nas amostras 75/25 PMMA/HTT1800 (Figura 19 (c)) e 60/40 PMMA/HTT1800 (Figura 19 (d)) que possuem uma concentração maior de PMMA, não é possível visualizar essa etapa. Esse comportamento pode indicar que a terminação por combinação não foi favorecida durante a polimerização, formando poucas ligações *head-to-head*. Resultado semelhante foi obtido pelos autores Dzunuzovic, Jeremic e Nedeljkovic (2007) ao realizar as reações de polimerização via radicais livres em solução do MMA com diferentes concentrações de TiO₂ nanocompósito. Os pesquisadores observaram que o pico em 180 °C do PMMA desapareceu, evidenciando a falta de ligações *head-to-head* obtidas via terminação por combinação. Silva, Dahmouche e Soares (2010) também observaram esse comportamento ao realizar a polimerização em massa do MMA com argila organofílica Viscogel B8. O primeiro estágio de decomposição do PMMA desapareceu quando a concentração da argila utilizada foi acima de 10% em massa. Os autores concluíram que a terminação por combinação não foi favorecida.

Nos polímeros híbridos 90/10 PMMA/HTT1800 (Figura 19 (b)), 75/25 PMMA/HTT1800 (Figura 19 (c)) e 60/40 PMMA/HTT1800 (Figura 19 (d)), as temperaturas do segundo e terceiro estágios de degradação foram deslocadas para maiores valores em relação ao PMMA puro. Além disso, a perda de massa foi reduzida em ambas as etapas. No material 40/60 PMMA/HTT1800 (Figura 19 (e)) o mesmo efeito foi observado, porém apenas o terceiro estágio ocorreu.

Conforme evidenciado na Figura 19, o deslocamento para maiores temperaturas no segundo e terceiro estágios pode ser atribuído à rede formada pela parte inorgânica (reticulação) que aprisiona e, conseqüente, reduz os movimentos das cadeias do PMMA. Essa rede é obtida a partir dos grupos reativos contidos no oligossilazano HTT1800 que reticulam com o aumento da temperatura. Dessa forma, uma maior temperatura deve ser empregada para conseguir quebrar as cadeias do PMMA. Ivankovic et al. (2009) evidenciaram o mesmo efeito nos materiais híbridos orgânico-inorgânicos de PMMA/silsesquioxano obtidos via sol-gel. Wang et al. (2005) e Hu et al. (2011) sintetizaram, respectivamente, PMMA/SiO₂/ZrO₂ e PMMA/SiO₂ e também observaram que as temperaturas de degradação dos materiais foram deslocadas para maiores temperaturas devido à formação da rede inorgânica que protege o componente orgânico. Jiao et al. (2013)

intetizaram PMMA/SiO₂, tendo o tetraetoxisilano como precursor de sílica, e observaram o mesmo comportamento que os demais autores. Além disso, acredita-se que o silício contido no polímero age como uma barreira protetora contra a degradação térmica das espécies orgânicas (SONG et al., 2008).

O polissilazano HTT1800 possui uma excelente estabilidade térmica, principalmente, em temperaturas consideradas elevadas para polímeros orgânicos. Para efeito comparativo, na Tabela 9 são apresentadas as perdas de massa teórica e real, e a perda de massa real da fração de PMMA em cada polímero híbrido em 300 °C.

Tabela 9 – Perdas de massa das amostras na temperatura de 300 °C.

Amostra	Perda de massa real dos polímeros híbridos (%)	Perda de massa teórica dos polímeros híbridos (%)	Perda de massa real da fração de PMMA nos híbridos (%)
PMMA	53,0	-	53,0
90/10 PMMA/HTT1800	32,0	48,0	35,0
75/25 PMMA/HTT1800	12,0	41,0	15,0
60/40 PMMA/HTT1800	7,0	33,4	9,0
40/60 PMMA/HTT1800	6,0	24,0	9,0
25/75 PMMA/HTT1800	6,0	16,0	12,0
HTT1800	4,0	-	-

De acordo com a Tabela 9, observa-se que a perda de massa real dos polímeros híbridos PMMA/HTT1800 em 300 °C foi inferior aos valores teóricos calculados. O cálculo foi realizado a partir da perda de massa dos compostos puros e da fração de cada componente, PMMA e HTT1800, presente nos materiais híbridos. Assim, ao comparar os valores reais e teóricos da Tabela 9, percebe-se que com apenas 10% e 25% de HTT1800 na síntese é possível reduzir a perda de massa dos híbridos para valores, respectivamente, 40% e 77% menores em relação ao PMMA puro, comprovando a excelente estabilidade térmica dos produtos sintetizados.

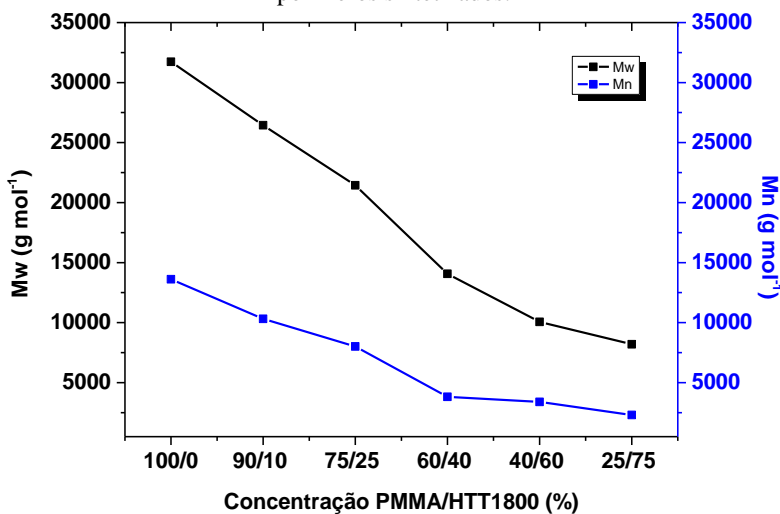
A perda de massa real da fração de PMMA nos polímeros híbridos em 300 °C foi calculada com base na perda de massa real do híbrido e na fração de cada um dos componentes. Para tanto, assumiu-se que a perda de massa do HTT1800 em todas as amostras é igual àquela obtida para o oligossilazano puro. Esse resultado comprova que, mesmo a adição de apenas 10% e 25% de HTT1800 na síntese, é possível

reduzir a perda de massa do PMMA para valores, respectivamente, 34% e 72% menores quando comparados ao PMMA puro.

4.1.4 Cromatografia de permeação em gel (GPC)

A cromatografia de permeação em gel foi realizada para obter a massa molar dos polímeros sintetizados. Importante enfatizar que as massas molares (média ponderal (\bar{M}_w) e média numérica (\bar{M}_n)) foram obtidas da parte solúvel dos híbridos obtidos e estão apresentados na Figura 20.

Figura 20 - Massas molares média ponderal (\bar{M}_w) e média numérica (\bar{M}_n) dos polímeros sintetizados.



Fonte: do autor.

Observa-se, a partir da Figura 20, que a massa molar diminui com o aumento no percentual de HTT1800. Acredita-se que a inclusão do oligossilazano favoreceu a transferência de cadeia com espécies presentes no meio reacional principalmente com o solvente, pois como o HTT1800 possui uma estrutura cíclica (LAVEDRINE et al., 1991; YIVE et al., 1992; KROKE et al., 2000; COLOMBO et al., 2010), a mobilidade das cadeias é reduzida devido ao efeito estérico, prejudicando a propagação da cadeia e consequentemente, reduzindo a massa molar. A transferência de cadeia ocasiona a terminação prematura, que reduz a massa molar.

Além disso, esse comportamento pode estar associado também ao efeito da redução da quantidade de MMA, que favoreceu uma cinética mais rápida. Isso é possível visto que a concentração de iniciador se manteve constante em todas as reações. Cabe ressaltar que as massas molares médias ponderal e numérica do oligossilazano HTT1800 encontradas foram de, respectivamente, 1700 g mol^{-1} e 976 g mol^{-1} .

Woo et al. (1995) realizaram a fotopolimerização em massa do MMA/fenilsilano com diferentes proporções em mol (10:1, 7:3, 5:5 e 3:7 MMA:silano). Os autores observaram que a massa molar diminuiu com o aumento na concentração do silano utilizado na síntese. Esse efeito foi atribuído aos efeitos estéricos gerados pelo componente inorgânico que favorece a transferência de cadeia ao invés da etapa de propagação.

Mera et al. (1999) evidenciaram o mesmo efeito ao sintetizar PMMA/poli(dimetilssiloxano) e PMMA/poli(trifluorpropilssiloxano) via polimerização em solução e concluíram que os siloxanos podem ter atuado como agentes de transferência de cadeia.

4.2 CARACTERIZAÇÕES DAS SOLUÇÕES POLIMÉRICAS EM THF

4.2.1 Espectroscopia de UV-Vis

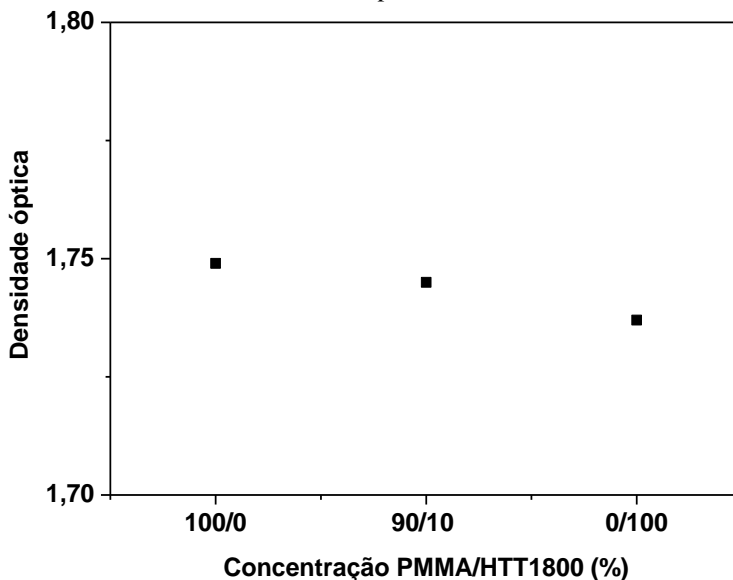
Sabe-se que uma das principais vantagens do poli(metacrilato de metila) é a transparência (YEH et al., 2004; ZOU et al., 2005b; ZOU et al., 2007; DORRANIAN; GOLIAN; HOJABRI, 2012). Dessa forma, ao incluir um novo componente na síntese desse polímero é importante analisar essa característica do material. Geralmente, a transparência das soluções é influenciada pelo domínio de uma das fases, afetado pela aglomeração de partículas, grau de reticulação e até mesmo o tamanho dos compostos contidos na solução (ZOU et al., 2005b).

Assim, as análises de espectroscopia na região do ultravioleta e visível foram realizadas com o objetivo de avaliar transparência das soluções de polímeros híbridos PMMA/HTT1800 em relação à solução de PMMA puro, evidenciando assim, indiretamente, o grau de reticulação.

As soluções poliméricas PMMA, HTT1800, 90/10 PMMA/HTT1800 e 75/25 PMMA/HTT1800 são transparentes ao olho nu. Entretanto, as amostras 60/40 PMMA/HTT1800, 40/60 PMMA/HTT1800 e 25/75 PMMA/HTT1800 apresentam aspecto opaco. Na Figura 21 é possível observar as densidades ópticas das soluções de

PMMA, HTT1800 e 90/10 PMMA/HTT1800 em comprimento de onda de 295 nm.

Figura 21 – Densidade óptica das soluções PMMA, HTT1800 e 90/10 PMMA/HTT1800 no comprimento de onda 295 nm.

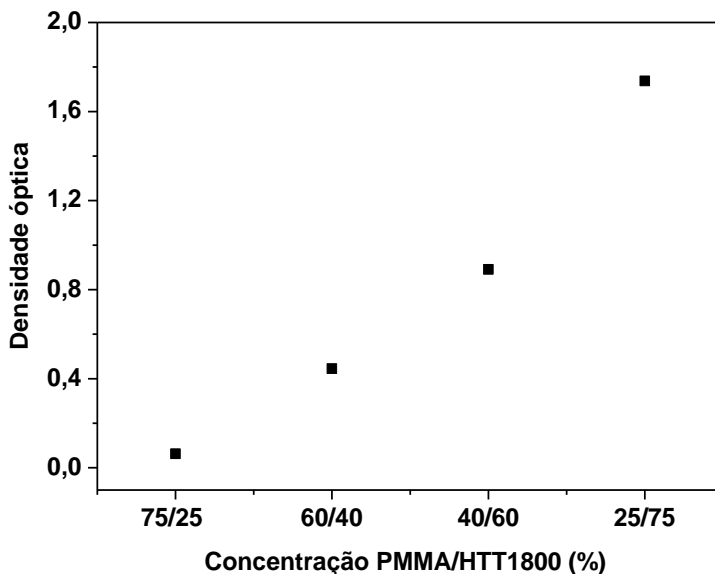


Fonte: do autor.

Observa-se que as soluções poliméricas de PMMA, HTT1800 e 90/10 PMMA/HTT1800 apresentam densidades ópticas de respectivamente, 1,749 u.a., 1,737 u.a. e 1,745 u.a. na região ultravioleta no comprimento de onda de 295 nm, comprovando a transparência das soluções poliméricas PMMA, 90/10 PMMA/HTT1800 e HTT1800.

Os polímeros híbridos 75/25 PMMA/HTT1800, 60/40 PMMA/HTT1800, 40/60 PMMA/HTT1800 e 25/75 PMMA/HTT1800 apresentaram as densidades ópticas na região visível no comprimento de onda de 410 nm, conforme pode ser visualizado na Figura 22.

Figura 22 – Densidade óptica das soluções 75/25 PMMA/HTT1800, 60/40 PMMA/HTT1800, 40/60 PMMA/HTT1800, 25/75 PMMA/HTT1800 no comprimento de onda 410 nm.



Fonte: do autor.

As densidades ópticas das soluções 75/25 PMMA/HTT1800, 60/40 PMMA/HTT1800, 40/60 PMMA/HTT1800 e 25/75 PMMA/HTT1800 foram, respectivamente, 0,063 u.a., 0,445 u.a., 0,891 u.a., 1,737 u.a. Observa-se que as densidades ópticas das soluções aumentaram com o aumento do percentual de oligossilazano HTT1800. Este comportamento é atribuído ao maior grau de reticulação desses materiais (conforme comprovado no item 4.1.1) que proporcionou o aumento no domínio de fase do componente inorgânico na solução. Nesse caso, a compatibilidade entre os componentes orgânico e inorgânico foi afetada o que ocasionou a separação de fases devido à fraca interação entre esses componentes (CELSO, 2003). Assim, as soluções com maior grau de reticulação apresentaram opacidade, ou seja, transparência reduzida. Cabe ressaltar que a solução 75/25 PMMA/HTT1800 apresentou uma densidade óptica de 0,063 devido ao baixo grau de reticulação de 0,1%. Portanto, conclui-se que com até 25% em massa de oligossilazano HTT1800 na reação de polimerização em solução do MMA é possível obter uma solução polimérica transparente, sem separação de fase.

Zou et al. (2005a) observaram que a transparência do látex do copolímero PMMA/poli(butil acrilato) diminuiu com o aumento da fração de polissiloxano adicionada. Os pesquisadores comprovaram que até 30% de polissiloxano na formulação do látex não mudou significativamente a transparência, sendo considerado o limite para uma transparência adequada. A redução da transparência foi associada ao maior domínio do polissiloxano contido na solução polimérica, gerando comprimentos de onda na região visível. Zou et al. (2005b) também evidenciaram o mesmo fenômeno ao adicionar polissiloxano ao látex do poli(acrilato de butila/estireno).

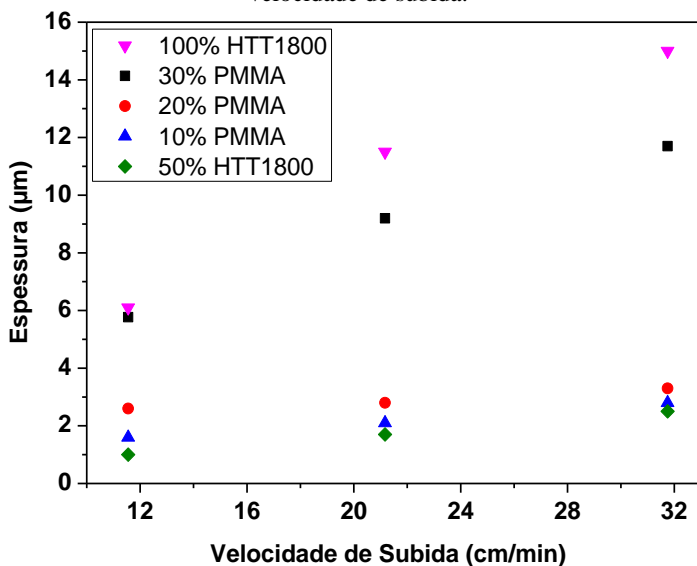
4.3 CARACTERIZAÇÕES DOS REVESTIMENTOS

4.3.1 Espessura dos revestimentos

A padronização das espessuras é fundamental para possibilitar a correta caracterização e comparação entre os filmes poliméricos. A espessura dos revestimentos depositados pelo método *dip-coating* depende principalmente da velocidade de subida do equipamento e viscosidade da solução. (LANDAU; LEVICH, 1942; GUGLIELMI et al., 1992; KRAUS et al., 2009; GÜNTNER et al., 2009b). Dessa forma, os parâmetros avaliados neste trabalho foram a concentração polimérica na solução em THF e a velocidade de subida do equipamento.

Inicialmente, foram estudadas diferentes soluções de PMMA e HTT1800 com o objetivo de adequar a espessura dos revestimentos. Na Figura 23 estão os resultados de espessura dos revestimentos obtidos com as diferentes soluções de PMMA e HTT1800 em função da velocidade de subida, medidos pelo equipamento Fischerscope®.

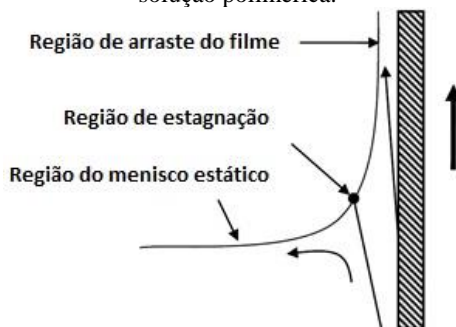
Figura 23 – Espessura dos revestimentos de PMMA e HTT1800 em função da velocidade de subida.



Fonte: do autor.

De acordo com a Figura 23, as espessuras dos revestimentos aumentam com a velocidade de subida e concentração do polímero contido na solução de THF. Esse comportamento está de acordo com os trabalhos de Landau e Lenvich (1942), Guglielmi et al. (1992), Kraus et al. (2009) e Günthner et al. (2009b). No processo *dip-coating*, como a emersão do substrato ocorre verticalmente, a solução é arrastada junto ao metal. Imediatamente, inicia-se a evaporação do solvente, que faz com que as etapas de emersão, deposição e evaporação ocorram simultaneamente (SANTOS, 2009). Devido ao movimento de emersão, o menisco na região da interface entre o filme seco e a superfície do líquido se torna maior do que o menisco estático. Devido à ação concorrente de forças nessa região ocorre a formação de linhas de correntes, dividindo as camadas que vão para cima e as que se movem para baixo que, por sua vez, determinam a espessura do filme (CARVALHO; VARELA, 1999), Figura 24.

Figura 24 – Regiões formadas durante a retirada do substrato metálico da solução polimérica.



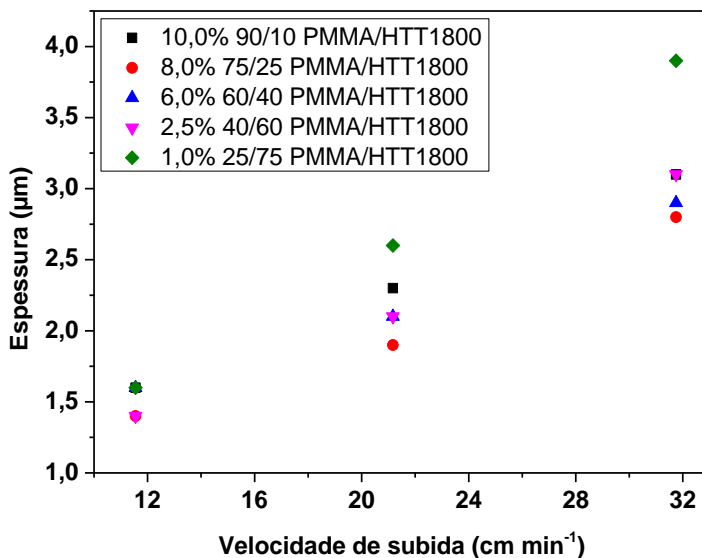
Fonte: adaptado de Kumar (2010).

Assim, quanto maior a velocidade de subida, maior será a influência da força de arrasto frente a da força da gravidade e, conseqüentemente, forma-se um revestimento com espessura superior. A linha de estagnação, identificada na Figura 24, está relacionada com a espessura do filme polimérico (KUMAR, 2010), de modo que ao deslocar a linha de estagnação para longe do substrato, obtém-se uma maior espessura. Cabe ressaltar que quando a velocidade de secagem da camada é menor que a velocidade de emersão, a deposição ocorre em regime estacionário e a espessura da camada depositada é determinada pela competição entre seis forças de origem distintas: força de atrito viscoso entre o líquido e o substrato em movimento, força gravitacional, força resultante da tensão superficial devido ao menisco côncavo, força de inércia das camadas de líquido na região do depósito, tensão interfacial e força de adesão (CARVALHO; VARELA, 1999; SANTOS, 2009; KUMAR, 2010).

Conforme descrito no item 3.4.1, as concentrações poliméricas das soluções em THF foram ajustadas para fornecer uma espessura em torno de 1,5 μm . Adicionalmente, foi necessário avaliar e padronizar as velocidades de subida do *dip-coater* para todas as soluções. De acordo com os resultados obtidos na Figura 23, as concentrações poliméricas e velocidades de subida do equipamento que forneceram espessuras próximas a 1,5 μm são: 10% em massa de PMMA em THF com velocidade de 11,55 cm min^{-1} , para o HTT1800 a concentração polimérica é 50% em massa e velocidade de 21,17 cm min^{-1} . As espessuras dos revestimentos, obtidas utilizando os parâmetros descritos, são, respectivamente, 1,6 μm e 1,7 μm .

Com os parâmetros dos polímeros PMMA e HTT1800 definidos, a próxima etapa consistiu em medir as espessuras para cada solução híbrida PMMA/HTT1800 ao variar a velocidade de subida do *dip-coater*, conforme pode ser visualizado na Figura 25.

Figura 25 – Espessura dos revestimentos híbridos PMMA/HTT1800 em função da velocidade de subida.



Fonte: do autor.

Para facilitar a compreensão dos dados apresentados na Figura 25, as respectivas concentrações e velocidades de subida do equipamento *dip-coater* que, por sua vez, possuem espessuras próximas aos revestimentos do PMMA e HTT1800, são descritos na Tabela 10.

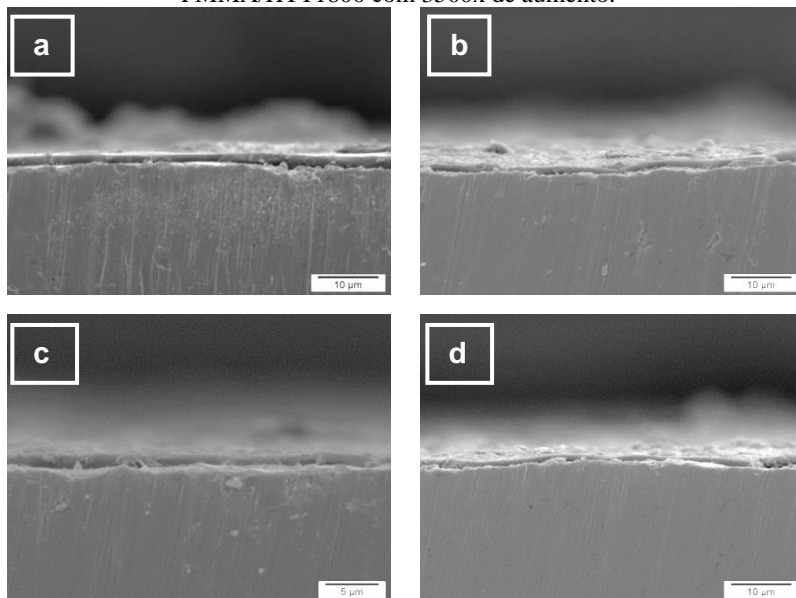
Tabela 10 – Espessura dos revestimentos híbridos em função da velocidade de subida.

Amostras	Velocidade de subida (cm/min)	Espessura (μm)
10% 90/10 PMMA/HTT1800	11,55	1,6
8,0% 75/25 PMMA/HTT1800	11,55	1,4
6,0% 60/40 PMMA/HTT1800	11,55	1,6
2,5% 40/60 PMMA/HTT1800	11,55	1,4
1,0% 25/75 PMMA/HTT1800	11,55	1,6

Observa-se que a concentração dos polímeros híbridos no solvente THF variou devido à diferença de viscosidade das soluções atribuída principalmente pela diferença do grau de reticulação e massa molar dos materiais. Conforme descrito anteriormente, as soluções 60/40 PMMA/HTT1800, 40/60 PMMA/HTT1800 e 25/75 PMMA/HTT1800 apresentaram problemas de homogeneidade devido ao maior grau de reticulação que ocasionou uma separação de fases.

Para comprovar os valores obtidos na Tabela 10, a seção transversal dos revestimentos PMMA, HTT1800, 90/10 PMMA/HTT1800 e 75/25 PMMA/HTT1800 foram caracterizadas por MEV, Figura 26.

Figura 26 – Micrografias da seção transversal dos revestimentos (a) HTT1800, (b) PMMA e (c) 90/10 PMMA/HTT1800 com aumento de 2000x e (d) 75/25 PMMA/HTT1800 com 3500x de aumento.



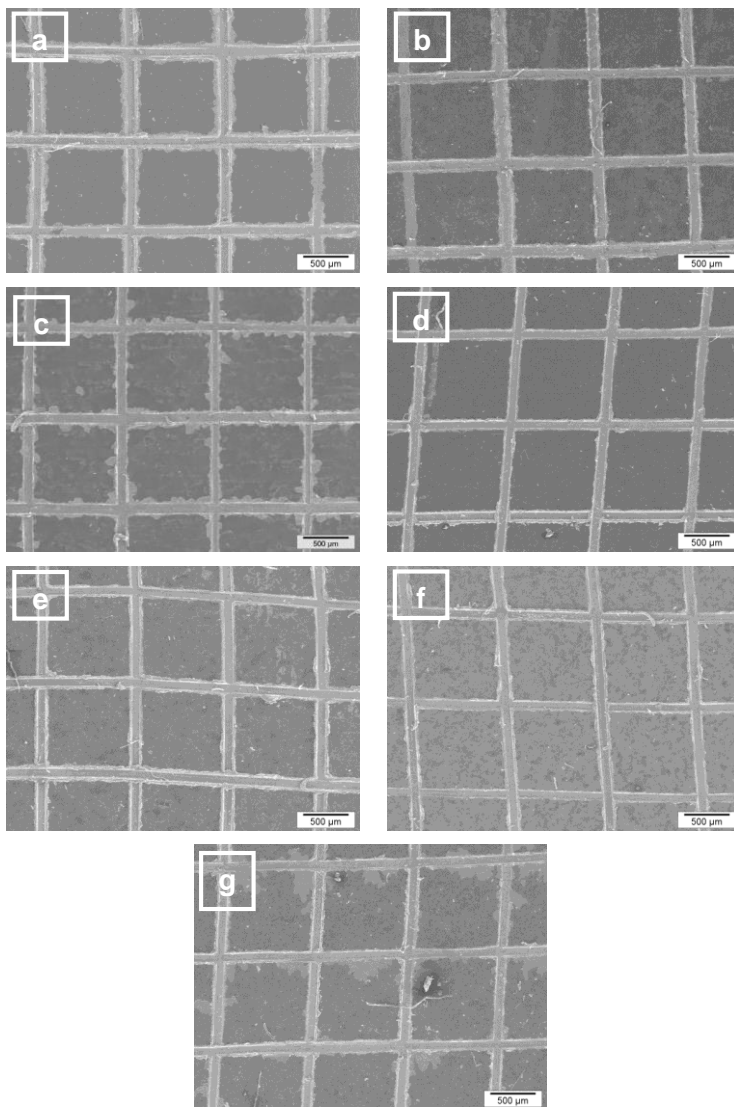
Fonte: do autor.

De acordo com as micrografias apresentadas na Figura 26, observa-se que os revestimentos HTT1800, PMMA, 90/10 e 75/25 PMMA/HTT1800 possuem espessuras de respectivamente, 1,4 μm , 1,5 μm , 1,4 μm e 1,3 μm . Esses valores estão bastante próximos aos medidos pelo equipamento Fischerscope[®].

4.3.2 Teste de adesão

A adesão dos revestimentos de PMMA puro, HTT1800 puro e dos híbridos PMMA/HTT1800 foi investigada pela norma ASTM D 3359 (*Tape Adhesion Test*). Na Figura 27 estão as micrografias com aumento de 30x dos revestimentos após o teste de adesão.

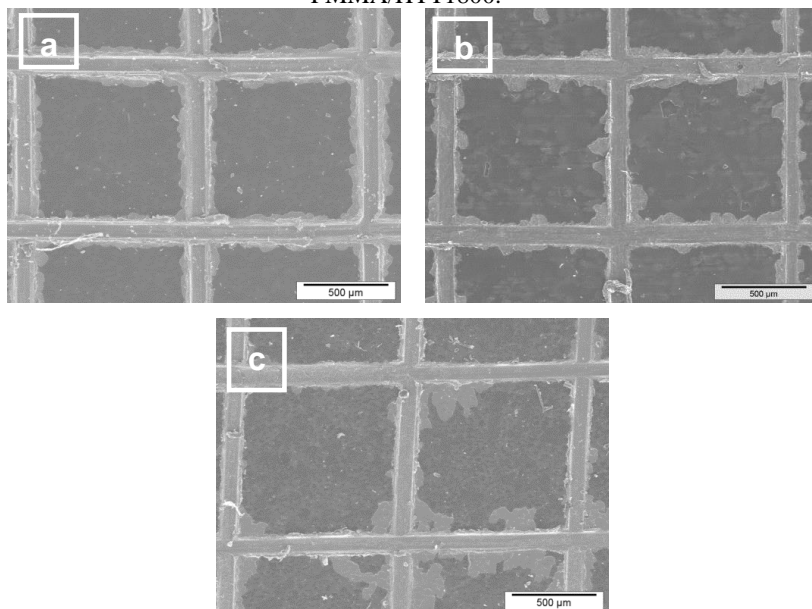
Figura 27 – Micrografias dos revestimentos após teste de adesão com aumento de 30x: (a) PMMA puro; (b) HTT1800; (c) 90/10 PMMA/HTT1800; (d) 75/25 PMMA/HTT1800; (e) 60/40 PMMA/HTT1800; (f) 40/60 PMMA/HTT1800 e (g) 25/75 PMMA/HTT1800.



Fonte: do autor.

A partir da Figura 27, observa-se que os revestimentos (b), (d), (e) e (f) permaneceram intactos após remoção da fita adesiva. Esses revestimentos foram classificados como 5B, que segundo a norma ASTM D 3359, indica que a área removida foi de 0%, sendo o melhor resultado possível. Entretanto, os revestimentos PMMA puro (Figura 27 (a)), 90/10 PMMA/HTT1800 (Figura 27 (c)) e 25/75 PMMA/HTT1800 (Figura 27 (f)) tiveram uma parte do revestimento removido. Para facilitar a visualização, a Figura 28 apresenta a micrografia obtida no MEV com aumento de 50x.

Figura 28 – Micrografias dos revestimentos após teste de adesão com aumento de 50x: (a) PMMA puro; (b) 90/10 PMMA/HTT1800 e (c) 25/75 PMMA/HTT1800.



Fonte: do autor.

De acordo com a norma ASTM D 3359 o revestimento de PMMA puro (Figura 28 (a)) e 90/10 PMMA/HTT1800 (Figura 28 (b)) apresentaram área removida em torno de 5% sendo classificados como 3B. Atribui-se a baixa adesão da amostra 90/10 PMMA/HTT1800 à predominância de PMMA na mistura. A baixa adesão do PMMA com o substrato metálico pode ser explicado pelo mecanismo de interações ácido-base através do qual a adesão ocorre. O PMMA, por possuir

átomos de oxigênio (que são eletronegativos) em sua estrutura, atua como uma base de Lewis, pois é doador de elétrons. Assim, o oxigênio do PMMA interage com o hidrogênio dos grupos hidroxilas (OH) presentes na superfície do metal, formando ligações fracas, e por isso, o revestimento adere fracamente no substrato (KINLOCH, 1994)

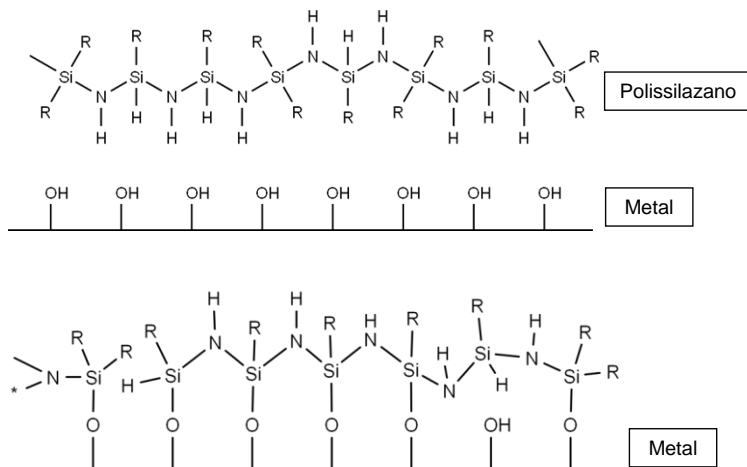
O revestimento 25/75 PMMA/HTT1800 (Figura 28(c)), mesmo com percentual elevado de oligossilazano, foi classificado como 3B, com área removida de aproximadamente 15%. Esse comportamento pode ser atribuído ao maior grau de reticulação que devido à separação de fases, evidenciada pela espectroscopia de UV-Vis, dá origem a domínios mais frágeis no revestimento. Entretanto, para os demais revestimentos híbridos (75/25 PMMA/HTT1800, 60/40 PMMA/HTT1800 e 40/60 PMMA/HTT1800), percebe-se que a adesão dos revestimentos melhorou com a adição do componente inorgânico HTT1800.

Caselis, Rosas e Meneses (2012) observaram comportamento semelhante ao sintetizarem materiais híbridos PMMA/polissiloxano a partir da técnica de sol-gel. O revestimento de PMMA puro e do híbrido 90/10 PMMA/polissiloxano tiveram partes do revestimento removidas, porém o aumento na concentração do componente inorgânico, silano TEOS, propiciou uma melhor adesão com o substrato metálico, sendo classificados como 5B. O mecanismo mais aceito de adesão dos silanos é dividido em três etapas: (a) formação grupos silanóis (Si-OH) a partir da hidrólise de silanos em solução aquosa; (b) quando o metal é imerso na solução há formação de ligações de hidrogênio entre os grupos Si-OH da solução com os grupos hidroxilas presentes no metal (Me-OH); (c) após a secagem (em temperatura ambiente ou estufa) ocorre a formação de ligações químicas na interface entre o metal-silano (Me-O-Si) e reações de condensação entre os próprios grupos Si-OH formando reticulações de siloxano (Si-O-Si) que libera água como subproduto. As ligações Me-O-Si são responsáveis pela excelente adesão dos silanos (PALANIVEL; ZHU; VAN OOIJ, 2003; OOIJ et al., 2005; AQUINO, 2006; OLIVEIRA, 2006; FEDEL, 2010; RAHIMI; MOZAFFARINIA; NAJAFABADI, 2013).

Em relação aos polissilazanos, a excelente adesão com o substrato metálico também ocorre pela formação da ligação metal-O-Si (GÜNTNER et al., 2009a; GÜNTNER et al., 2009b; KRAUS et al., 2009), porém o mecanismo é diferente do silano. No caso dos polissilazanos, as ligações metal-O-Si são formadas a partir de reações químicas dos grupos funcionais reativos Si-H e N-H com a superfície

metálica (OSTEROD; MAHN; BRAND, 2008), conforme Figura 29. O principal subproduto, nesse caso, é o NH_3 .

Figura 29 – Mecanismo de adesão entre o polissilazano e o substrato metálico.



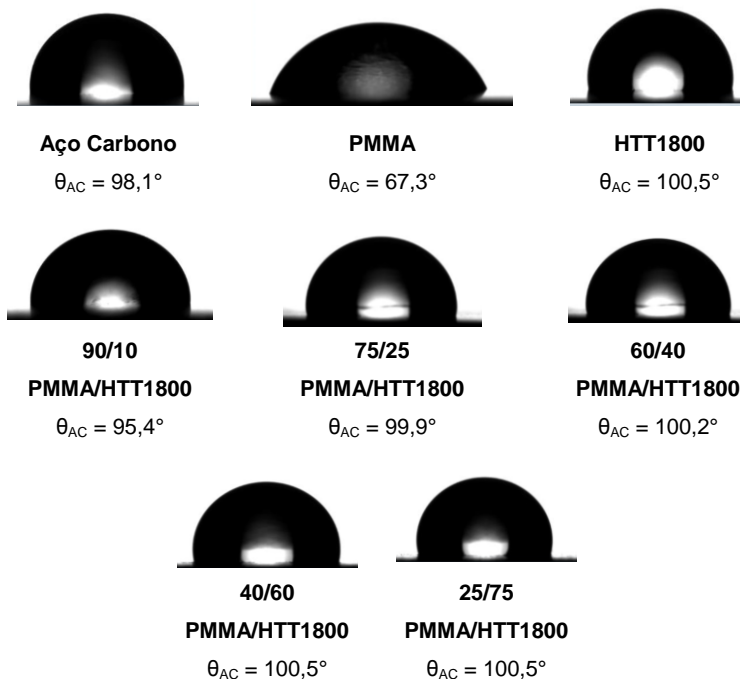
Fonte: do autor.

Como a secagem dos revestimentos na estufa ocorreu em contato com oxigênio e umidade, é possível que parte da reticulação do revestimento tenha sido proveniente das reações de hidrólise e policondensação, gerando grupos siloxano. Esse comportamento ocorre entre o próprio revestimento principalmente na camada mais externa do filme polimérico. Todavia, acredita-se que o mecanismo de adesão entre o revestimento e o substrato metálico segue o mecanismo descrito na Figura 29. No entanto, análises complementares de composição química devem ser realizadas para determinar a exata composição do revestimento desde a parte mais externa até a interna em contato com o metal.

4.3.3 Goniômetro – Ângulo de contato

Os ângulos de contato com a água dos revestimentos de PMMA, HTT1800 e polímeros híbridos PMMA/HTT1800 podem ser visualizados na Figura 30.

Figura 30 – Medidas de ângulos de contato com água do substrato metálico sem revestimento e revestido com: PMMA, HTT1800 e polímeros híbridos (90/10 PMMA/HTT1800, 75/25 PMMA/HTT1800, 60/40 PMMA/HTT1800; 40/60 PMMA/HTT1800 e 25/75 PMMA/HTT1800).



Fonte: do autor.

As superfícies que apresentam ângulo de contato com a água menor que 90° são consideradas hidrofílicas e maiores que 90° são consideradas hidrofóbicas (JUNG; BHUSHAN, 2006; RIOS et al., 2007).

De acordo com a Figura 30, observa-se que o aço carbono possui um ângulo de contato com a água de $98,1^\circ$, sendo considerada uma superfície hidrofóbica. O ângulo de contato dos substratos metálicos varia de acordo com a composição do metal. Souza, Gonçalves e Spinelli (2013) encontraram um valor semelhante (ângulo de contato de 105°) para esse tipo de metal.

O PMMA é hidrofílico com ângulo de contato com água de $67,3^\circ$, conforme evidenciado na Figura 30. Este resultado está de acordo com os trabalhos existentes na literatura que apresentam valores de ângulo de contato da água com o PMMA entre 65° e 80° (RIOS et al.,

2007; MA et al., 2007; TENNICO et al., 2010; BUENO; ACOSTA 2012, JEONG et al., 2013).

O ângulo de contato com a água do polímero inorgânico HTT1800 obtido foi de $100,5^\circ$, evidenciando a característica hidrofóbica desse material. Os autores Asthana et al. (2006) encontraram resultado semelhante de 101° . A hidrofobicidade dos silanos é proveniente das reticulações formadas durante o processo de secagem do revestimento que forma uma barreira que evita a penetração da água (HURST et al. 2012; KUNST et al. 2013).

Percebe-se que todos os revestimentos híbridos, independente da concentração de HTT1800 utilizada, aumentaram os valores de ângulo quando comparados ao PMMA e substrato metálico. Todos os resultados apresentados possuem valores acima de 90° , comprovando a característica hidrofóbica dos filmes híbridos. Na literatura, diversos trabalhos descrevem que o aumento na concentração de silanos em polímeros híbridos ocasiona o aumento na hidrofobicidade dos filmes poliméricos (MERA et al., 1999; YEH et al., 2006; ZOU et al., 2007; TUTEJA et al. (2007); KUNST et al., 2013), podendo ser associada à melhor barreira física obtida pela reticulação durante o processo de secagem.

Observa-se que o ângulo de contato do revestimento de PMMA aumentou abruptamente de $67,3^\circ$ para $95,4^\circ$ no revestimento com apenas 10% em massa de HTT1800 (revestimento 90/10 PMMA/HTT1800). O revestimento 75/25 PMMA/HTT180, com 25% em massa de HTT1800, apresentou um ângulo de contato de $99,9^\circ$. Cabe ressaltar que nos revestimentos com concentrações de HTT1800 superiores a 25%, os valores de θ_{ca} se mantiveram constantes, independente dos percentuais utilizados. Zou et al. (2007) evidenciaram o mesmo comportamento ao avaliar o ângulo de contato dos polímeros híbridos poli(metacrilato de metila)/poli(acrilato de butila)/poli(dimetilssiloxano). Os pesquisadores observaram que o ângulo de contato aumentou com a inclusão do polissiloxano. Todavia, independente da concentração utilizada, os valores se mantiveram praticamente constantes. Os autores atribuíram esse resultado à migração do polissiloxano para a superfície do revestimento devido à menor energia superficial mesmo após a interação com o componente orgânico. Dessa forma, acredita-se que ocorreu a migração de algumas moléculas de HTT1800 para a superfície do revestimento durante a evaporação do solvente na etapa de secagem, devido à baixa energia superficial desse material. Tuteja et al. (2007) observaram o mesmo comportamento ao estudar revestimento formado pelo oligômero

poliédrico de silsesquioxano (POSS) e PMMA. A partir de 10% de POSS na composição do polímero híbrido, os pesquisadores observaram que o ângulo de contato manteve-se praticamente constante e associaram esse efeito à baixa energia superficial que fez com que o POSS migrasse para a superfície do revestimento. Zou et al. (2005b) observaram que o ângulo de contato com a água do látex de poli(acrilato de butila)/poliestireno se manteve constante mesmo com apenas 5% em massa de polissiloxano e também atribuíram à baixa energia superficial do componente inorgânico.

Importante ressaltar que a baixa molhabilidade dos revestimentos híbridos, evidenciada pelos ângulos de contato acima de 90° , é uma das características desejadas para filmes protetores anticorrosivos (YEH et al., 2006; JOTHI; PALANIVELU, 2013).

4.3.4 Ensaios de corrosão

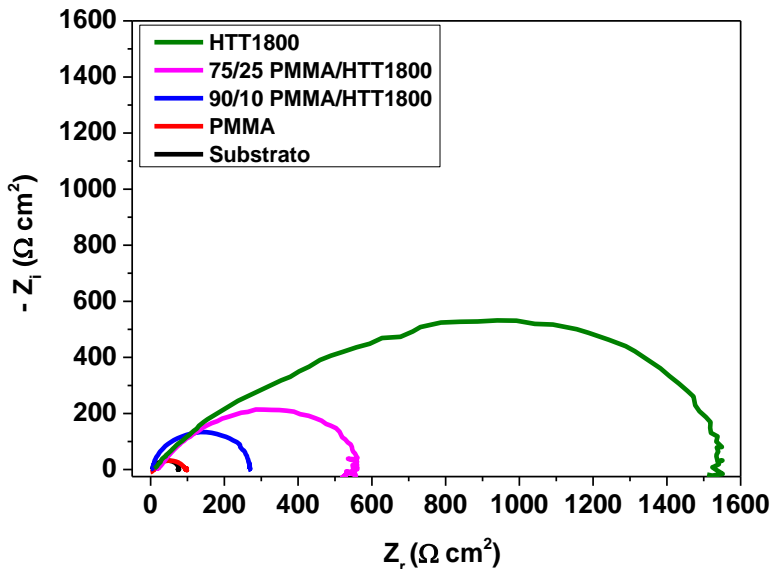
Os ensaios de corrosão foram realizados nos substratos metálicos revestidos com as amostras de PMMA puro, HTT1800 puro, 90/10 PMMA/HTT1800, 75/25 PMMA/HTT1800 e com o substrato sem revestimento. Cabe ressaltar que a avaliação foi realizada apenas nos dois revestimentos híbridos citados, pois foram os únicos que apresentaram baixo grau de reticulação após a síntese, o que permitiu obter soluções homogêneas e, conseqüentemente, revestimentos homogêneos. Os demais materiais (60/40 PMMA/HTT1800, 40/60 PMMA/HTT1800 e 25/75 PMMA/HTT1800) apresentaram maior grau de reticulação que gerou uma incompatibilidade de fases, evidenciada nos resultados de densidade óptica da solução polimérica obtida na espectroscopia de UV-Vis (item 4.2.1). Esse comportamento está de acordo com os trabalhos de Zandi-Zand, Ershad-Langroudi e Rahimi (2005) e Hammer et al. (2010) que observaram a existência de um limite na concentração de silanos a ser utilizada na síntese de polímeros híbridos, a partir do qual se obtém um grau de reticulação muito elevado, gerando defeitos no revestimento devido à incompatibilidade entre as fases orgânica e inorgânica, que, por sua vez, prejudica as propriedades anticorrosivas.

4.3.4.1 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

As medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) dos substratos metálicos sem e com revestimentos (PMMA, HTT1800, 90/10 PMMA/HTT1800 e 75/25 PMMA/HTT1800) foram realizadas

em meio ácido (H_2SO_4 0,1 mol L^{-1}). Os resultados foram apresentados através de diagramas de Nyquist que consistem na representação gráfica do componente imaginário ($-Z_i$) versus componente real (Z_r) da impedância, conforme Figura 31.

Figura 31 – Diagramas de Nyquist dos substratos revestidos com PMMA puro, HTT1800 puro, 90/10 PMMA/HTT1800, 75/25 PMMA/HTT1800 e do substrato sem revestimento.



Fonte: do autor.

Observa-se na Figura 31 que as impedâncias (abertura e altura do semicírculo) das amostras revestidas são maiores quando comparadas ao substrato metálico sem filme polimérico, evidenciando um aumento na resistência à corrosão. Esse aumento dos semicírculos indica um menor fluxo de elétrons através da interface filme|substrato (SOUZA, 2011) atribuído à barreira física criada pelos revestimentos. Filmes poliméricos são muito utilizados contra corrosão, pois criam uma barreira física contra as espécies agressivas do meio, como O_2 e H^+ , por exemplo. Todavia, nenhum revestimento é impenetrável, pois com o tempo a formação de defeitos formam caminhos preferenciais que permitem o ataque das espécies corrosivas do meio ao substrato metálico (YEH et al., 2002).

De acordo com a Figura 31, percebe-se que o PMMA confere uma proteção contra a corrosão inferior em relação aos demais revestimentos. Esse comportamento é atribuído à permeabilidade à água e oxigênio bem como à baixa resistência a ataques ácidos e à baixa adesão nos substratos metálicos (JONES, 1996; HAMMER et al., 2013). Conforme descrito no item 4.3.2, o revestimento de PMMA puro apresentou, no teste de adesão, uma área removida de 5%, resultado semelhante ao revestimento híbrido 90/10 PMMA/HTT1800 e inferior ao filme 75/25 PMMA/HTT1800. Todavia, conforme descrito no item 4.3.3, o revestimento de PMMA apresentou um ângulo de contato de $67,3^\circ$ sendo considerado um filme hidrofílico enquanto que os polímeros híbridos são hidrofóbicos. A hidrofobicidade dos revestimentos é uma das características que auxiliam na proteção contra a corrosão, pois limita o acesso da água e das espécies corrosivas, retardando o processo de dissolução anódica (SHEN et al., 2005).

Na literatura não há trabalhos que descrevem as propriedades anticorrosivas de materiais híbridos PMMA/polissilazano. Entretanto, os estudos que sintetizam polímeros orgânico-inorgânicos de PMMA/polissiloxano, via sol-gel, serviram como base para as discussões desse tópico. Por analogia a esses trabalhos, a melhor proteção contra a corrosão obtida com os polímeros PMMA/HTT1800, pode ser atribuída à melhor adesão dos revestimentos ao substrato metálico (com exceção ao híbrido 90/10 PMMA/HTT1800 que apresentou mesma adesão que o PMMA), ao maior ângulo de contato com a água (demonstrando caráter hidrofóbico) e à formação de uma barreira física mais eficiente gerada pela reticulação do HTT1800 durante a secagem em estufa. Yeh et al. (2006) obtiveram resultado semelhante ao sintetizar híbridos de PMMA/SiO₂ a partir da polimerização do MMA e 3-(trimetoxisilil) propil metacrilato, seguido da adição de tetraetoxisilano (TEOS) via sol-gel. Os autores observaram que as propriedades anticorrosivas do PMMA melhoraram com o aumento da concentração do silano TEOS. Esse resultado foi associado à melhor adesão ao metal e ao maior ângulo de contato obtido com os polímeros híbridos. De acordo com os pesquisadores Sarmiento et al. (2010), Caselis; Rosas e Meneses (2012) e Hammer et al. (2013), o componente inorgânico possui papel fundamental em promover a adesão entre o filme híbrido e o metal (ligação Metal-O-Si) e aumentar a hidrofobicidade, enquanto a parte orgânica contribui para formação de um revestimento hermeticamente selado. Além disso, a reticulação obtida com os silanos permite formar uma rede polimérica interconectada com o componente orgânico que diminui a difusão das

espécies corrosivas através do revestimento e, conseqüentemente, restringe o ataque ao substrato. Zandi-Zand, Verbekenb e Adriensa (2011) também evidenciaram que os polímeros híbridos bisfenol A/polissiloxano, sintetizados via sol-gel, formaram uma barreira física devido à reticulação formada durante a secagem em estufa.

Os parâmetros eletroquímicos dos diagramas de Nyquist da Figura 31, bem como os valores de eficiência de proteção, obtidos através da Equação 8 (SOUZA; GOLÇALVES; SPINELLI, 2013) estão descritos na Tabela 11.

$$E\% = \left| 1 - \frac{R_p^0}{R_p} \right| \times 100 \quad (8)$$

Onde:

R_p : Resistência à polarização do revestimento;

R_p^0 : Resistência à polarização do substrato sem revestimento.

Tabela 11 – Parâmetros eletroquímicos obtidos a partir do diagrama de Nyquist e eficiência de proteção.

Amostra	R_p (Ω cm^2)	C_{dl} (μF cm^{-2})	θ	E (%)
Substrato	71,92	78,8	-	-
PMMA	86,31	32,8	0,58	16,7
90/10 PMMA/HTT1800	266,41	18,9	0,76	73,0
75/25 PMMA/HTT1800	540,81	4,64	0,94	86,7
HTT1800	1446,83	1,73	0,98	95,0

A partir da Tabela 11, observa-se que os valores das resistências à polarização (R_p) dos polímeros PMMA, 90/10 PMMA/HTT1800, 75/25 PMMA/HTT1800 e HTT1800 são, respectivamente, 1, 4, 8 e 20 vezes maiores em relação ao substrato sem revestimento; em relação ao PMMA puro, os materiais 90/10 PMMA/HTT1800, 75/25 PMMA/HTT1800 e HTT1800 apresentaram valores de, aproximadamente, 3, 6 e 17 vezes maiores.

Com os resultados de capacitância (C_{dl}) é possível observar a quantidade relativa de carga na interface eletrodo|solução, que varia de acordo com a composição da dupla camada elétrica. Dessa forma, quanto menor o valor de C_{dl} , maior a resistência à corrosão, pois indica uma menor penetração de espécies corrosivas induzindo a uma menor condutividade (SARMENTO et al., 2010; PALRAJ et al., 2012). A partir dos valores apresentados na Tabela 11, observa-se que o HTT1800 permitiu reduzir os valores da capacitância nos polímeros

híbridos em relação ao substrato sem revestimento e com o PMMA puro, reduzindo a penetração de espécies corrosivas.

O bloqueio das áreas disponíveis para as reações de corrosão foi avaliado pelos valores de θ (Tabela 11) que por sua vez representam a relação entre as capacitâncias do substrato com e sem revestimento. Isso indica que a diminuição da C_{dl} se deve pela menor penetração de espécies corrosivas através do revestimento e pela diminuição da área disponível para reação na superfície do metal, sendo evidenciado pelo aumento no valor de θ . Observa-se que o θ do HTT1800 puro e dos materiais híbridos é maior em relação ao PMMA puro. O maior bloqueio de áreas disponíveis para a com a adição de HTT1800 pode ser atribuído à formação de um complexo na superfície do metal. Entretanto, é necessário avaliar os gráficos de polarização potenciodinâmica, que serão apresentados no próximo tópico, para entender melhor o processo corrosivo.

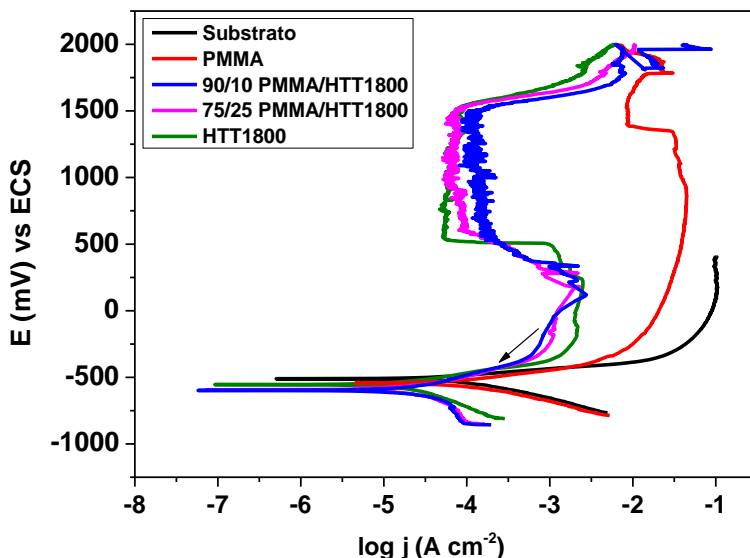
Além disso, as eficiências de proteção (E%), descritas na Tabela 11, calculadas pela Equação 8, permaneceram entre 73,0% e 86,7% com apenas, respectivamente, 10% e 25% de HTT1800 na síntese do híbrido PMMA/HTT1800.

Portanto, a maior resistência à corrosão dos revestimentos híbridos e do HTT1800 pode ser atribuída à rede polimérica formada com o componente orgânico que diminui a difusão das espécies corrosivas através do revestimento e, conseqüentemente, restringe o ataque ao substrato. Já a baixa resistência do PMMA é explicada pela baixa resistência a ataques ácidos, pela hidrofiliçidade e pela baixa adesão em comparação aos polímeros híbridos sintetizados, conforme descrito anteriormente.

4.3.4.2 Curvas de Polarização Potenciodinâmica

As curvas de polarização potenciodinâmica em meio ácido (H_2SO_4 0,1 mol L^{-1}) do substrato metálico sem e com revestimentos (PMMA, HTT1800, 90/10 PMMA/HTT1800 e 75/25 PMMA/HTT1800) estão representadas pelo potencial (E) versus logaritmo da densidade de corrente ($\log j$), conforme Figura 32.

Figura 32 – Curvas de polarização potenciodinâmica dos substratos revestimentos com PMMA puro, HTT1800 puro, s polímeros híbridos 90/10 PMMA/HTT1800, 75/25 PMMA/HTT1800 e do substrato sem revestimento.



Fonte: do autor.

A partir das curvas de polarização potenciodinâmica da Figura 32, observa-se que o substrato não apresenta região de passivação e a corrente anódica aumenta rapidamente na dissolução ativa, tornando-se aproximadamente constante na região de controle difusional. Este resultado está de acordo com o esperado para o comportamento eletroquímico do aço carbono em meio ácido. Entretanto, os substratos revestidos com os polímeros puros e híbridos, alteraram o comportamento eletroquímico do metal, o qual passou a apresentar um comportamento ativo-passivo.

O comportamento ativo-passivo, inicialmente apresenta uma região de corrosão ativa. Com a aplicação de potenciais cada vez mais positivos, a densidade de corrente aumenta e, em determinado ponto, diminui algumas ordens de grandeza, pois o material atingiu a passivação. Nessa etapa, ocorre uma melhor proteção contra a corrosão (POLAK, 2010), pois o filme formado na superfície metálica protege o metal. Para o metal revestido com PMMA, percebe-se que a passivação ocorre em potenciais muito elevados, em torno de +1375 mV, enquanto que quando revestido com HTT1800 e com polímeros híbridos a

passivação ocorre, respectivamente, em +600 mV e +500 mV (Figura 32), evidenciando uma melhor proteção contra corrosão dos revestimentos híbridos em relação ao PMMA puro.

A passivação dos polímeros híbridos está ligada ao ponto de intersecção formado pelas curvas dos materiais híbridos 90/10 e 75/25 PMMA/HTT1800 com a curva do HTT1800, indicado pela seta na Figura 32. Esse ponto é chamado de ponto isobéstico e representa a formação de um complexo. Acredita-se que o nitrogênio contido na molécula do HTT1800 forma, junto com o ferro oxidado, um complexo insolúvel que permanece na superfície e protege de forma mais eficiente o substrato metálico em relação ao PMMA puro. Cabe ressaltar que no teste de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), descrito no item 4.3.4.1, o bloqueio das espécies corrosivas foi mais efetivo nos substratos revestidos com o HTT1800 e com os polímeros híbridos devido aos maiores valores de θ (Tabela 11). Esse comportamento foi atribuído à formação de um complexo na superfície do metal, sendo comprovado pelo ponto isobéstico nas curvas de polarização potenciodinâmica, Figura 32. Souza et al. (2012) evidenciaram o mesmo comportamento ao avaliar a cafeína como inibidor de corrosão do cobre. O ponto isobéstico encontrado pelos pesquisadores foi atribuído à adsorção da cafeína na superfície do metal que ocasionou a formação de um complexo.

Observa-se na Figura 32 que após o fim da região de passivação, por volta de +1500 mV, o potencial elevado acarreta o rompimento do filme, o que permitiu o aumento acentuado da densidade de corrente. Nesse caso, o sistema passa para a região de transpassivação e a corrosão ocorre em um ou mais pontos específicos na superfície do material.

Na Tabela 12 estão os parâmetros eletroquímicos obtidos pelo método de extrapolação de Tafel das curvas de polarização linear em solução H_2SO_4 0,1 mol L^{-1} .

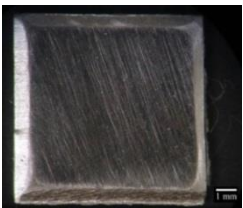

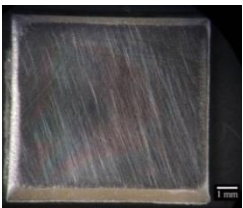

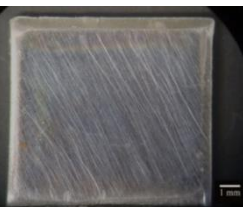
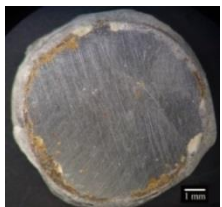
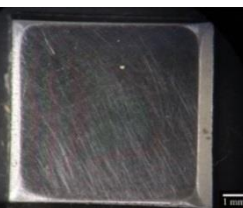
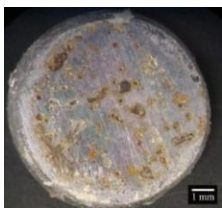
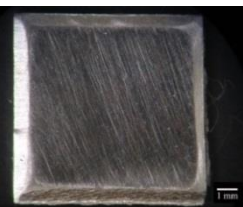
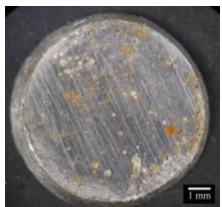
Tabela 12 – Parâmetros eletroquímicos do substrato e dos revestimentos de PMMA, 90/10 PMMA/HTT1800, 75/25 PMMA/HTT1800 e HTT1800.

Amostra	E_{corr} (mV)	j_{corr} (A cm^{-2}) $\times 10^{-4}$
Substrato	-494,0	1,93
PMMA	-547,4	1,28
90/10 PMMA/HTT180	-551,7	0,306
75/25 PMMA/HTT1800	-553,1	0,192
HTT1800	-556,9	0,102

A partir da Tabela 12, observa-se que a densidade de corrente de corrosão (j_{corr}) de todas as amostras revestidas diminui em relação ao substrato puro. Os revestimentos de PMMA, 90/10 PMMA/HTT1800, 75/25 PMMA/HTT1800 e HTT1800 apresentaram uma redução na densidade de corrente em relação ao substrato metálico sem revestimento de, respectivamente, 1,5, 5, 10 e 19 vezes menores. Em relação ao PMMA, os híbridos 90/10 PMMA/HTT1800, 75/25 PMMA/HTT1800 e HTT1800 apresentaram uma redução para valores, respectivamente, 4, 6 e 12 vezes menores. Esse comportamento pode ser atribuído à barreira física dos revestimentos que reduz a área ativa disponível e, conseqüentemente, bloqueia o processo de corrosão eletroquímica (LIU et al., 2005; ZANDI-ZAND; ERSHAD-LANGROUDI; RAHIMI, 2005; PALANIVEL; ZHU; VAN OOIJ, 2003 AQUINO, 2006). A redução da corrente e o aumento da resistência à polarização dos polímeros híbridos podem ser associados à reticulação formada pelo HTT1800 durante a secagem em estufa em atmosfera de oxigênio, que torna o filme mais denso e com melhores propriedades anticorrosivas. Além disso, conforme descrito anteriormente, os revestimentos híbridos são mais hidrofóbicos e possuem melhor adesão ao substrato em relação ao PMMA, o que contribui com a resistência à corrosão. Portanto, conclui-se que a baixa corrente de corrosão e longa etapa de passivação indicam que os filmes híbridos são uma barreira eficiente contra os agentes de corrosão (LIU et al., 2005; ZANDI-ZAND; ERSHAD-LANGROUDI; RAHIMI, 2005).

Na Figura 33 são exibidas as imagens das superfícies dos substratos metálicos antes e após os ensaios de corrosão, obtidas via microscopia óptica com aumento de 16x.

Figura 33 – Imagens obtidas via microscopia óptica antes e após os ensaios de corrosão com aumento de 16x.

Amostra	Antes	Depois
Substrato		
PMMA		
HTT1800		
90/10 PMMA/HTT1800		
75/25 PMMA/HTT1800		

Fonte: do autor.

Conforme descrito no item 3.5.1, os metais utilizados nos ensaios de corrosão foram polidos antes do procedimento de limpeza, porém um pouco de rugosidade foi conservada para manter a adesão do revestimento com o substrato metálico além de simular melhor uma aplicação prática. As rugosidades podem ser visualizadas na Figura 33.

Observa-se que o substrato metálico sem revestimento e o metal revestido com PMMA apresentaram fortes sinais de corrosão após os ensaios (Figura 33). Por outro lado, percebe-se que os revestimentos híbridos apresentam poucos sinais de corrosão quando comparados ao substrato e o PMMA.

Com base nos resultados, conclui-se que os polímeros híbridos diminuem o fluxo de elétrons através da interface filme|substrato em relação ao revestimento de PMMA puro. Esse efeito foi comprovado pelo aumento no semicírculo dos diagramas de Nyquist em comparação ao substrato e ao revestimento de PMMA da Figura 31. Além disso, a partir do cálculo da capacitância foi possível observar uma menor penetração de espécies corrosivas atribuída a uma menor condutividade. As eficiências de proteção obtidas entre 73,0% e 86,7% com, respectivamente, 90/10 e 75/25 PMMA/HTT1800, comprovaram a melhor proteção contra a corrosão desses filmes poliméricos. Por fim, a partir das curvas de polarização potenciodinâmica, observou-se que em relação ao PMMA, os híbridos 90/10 PMMA/HTT1800 e 75/25 PMMA/HTT1800 apresentaram uma redução na densidade de corrente para valores, respectivamente, 4 e 6 vezes menores.

Portanto, conclui-se que a melhor resistência à corrosão dos polímeros híbridos pode ser atribuída à rede polimérica formada pelo HTT1800 que protegeu o PMMA da difusão das espécies corrosivas e conseqüentemente, restringiu o ataque ao substrato.

5 CONCLUSÃO

Neste trabalho, foram desenvolvidos polímeros híbridos orgânico-inorgânicos de PMMA/polissilazano com o objetivo de melhorar as propriedades do componente orgânico. Para tanto, diversos percentuais de HTT1800 foram avaliados (10%, 25%, 40%, 60%, 75%) visando obter o produto híbrido ideal como revestimento polimérico para proteção de substratos metálicos.

Inicialmente, extrações soxhlet foram realizadas com o objetivo de determinar o grau de reticulação dos polímeros híbridos sintetizados (PMMA puro, 90/10 PMMA/HTT1800, 75/25 PMMA/HTT1800, 60/40 PMMA/HTT1800, 40/60 PMMA/HTT1800, 25/75 PMMA/HTT1800). Observou-se que os polímeros sintetizados com até 25% em massa de HTT1800 apresentaram um grau de reticulação baixo o suficiente para não prejudicar a posterior aplicação como revestimento. Em concentrações superiores, existe uma maior disponibilidade de grupos reativos no sistema que formam reticulações e são mais afetados por oxigênio e umidade.

A partir dos resultados de FTIR, foi possível observar os principais grupos funcionais do PMMA e HTT1800 nos polímeros híbridos PMMA/HTT1800. Além disso, observou-se que o pico C=O em todos os materiais híbridos, apresentaram um deslocamento para comprimento de onda superior quando comparado ao PMMA puro. Esse comportamento foi atribuído às interações intermoleculares entre os componentes orgânico e inorgânico. A polimerização do MMA nos híbridos foi comprovada pelo desaparecimento do pico do grupo vinílico em 1639 cm^{-1} , porém no caso do HTT1800 esse grupo, localizado em 1593 cm^{-1} não desapareceu, comprovando que parte da reticulação foi obtida por outro mecanismo. Para avaliar os mecanismos que causaram a reticulação dos polímeros híbridos 40/60 PMMA/HTT1800 e 25/75 PMMA/HTT1800, os polímeros reticulados contidos no cartucho da extração soxhlet, foram submetidos às análises de FTIR. A partir dos espectros, constatou-se que a reticulação foi formada por parte dos grupos vinílicos (desaparecimento do pico 1593 cm^{-1}) e pela umidade do ambiente que gerou reações de hidrólise e condensação, gerando reticulações siloxano, comprovado pelo pico 1017 cm^{-1} (Si-O-Si).

As análises termogravimétricas foram realizadas para avaliar a estabilidade térmica dos polímeros sintetizados (PMMA, HTT1800 e dos híbridos PMMA/HTT1800). Os resultados evidenciaram que, em relação ao PMMA puro, a adição do oligossilazano deslocou a temperatura de degradação térmica para maiores temperaturas. Esse

comportamento foi atribuído à rede formada (reticulação) do HTT1800 que aprisionou e, conseqüentemente, reduziu os movimentos das cadeias do PMMA. Assim, uma maior temperatura foi necessária para quebrar as cadeias do polímero orgânico.

Conforme As massas molares dos polímeros híbridos diminuíram com o aumento na concentração do HTT1800 utilizado na síntese. Esse comportamento foi atribuído ao favorecimento da transferência de cadeia com o solvente, pois como oligossilazano possui uma estrutura cíclica, a mobilidade das cadeias foi reduzida, prejudicando a propagação da cadeia e conseqüentemente, diminuindo a massa molar dos materiais híbridos orgânico-inorgânicos.

As transparências das soluções PMMA, HTT1800 e dos híbridos PMMA/HTT1800 em THF foram avaliadas via espectroscopia de UV-Vis. Os resultados obtidos demonstraram que com até 25% em massa de HTT1800 não houve mudança significativa na transparência. Conforme descrito anteriormente, o grau de reticulação obtido com percentual de HTT1800 em até 25% foi baixo e por isso, não houve separação de fases.

A padronização das espessuras dos revestimentos foi fundamental para possibilitar a correta caracterização e comparação entre os filmes poliméricos depositados no substrato metálico. Para tanto, foram avaliados dois parâmetros: concentração polimérica na solução em THF e a velocidade de subida do equipamento *dip-coater*. A espessura selecionada foi em torno de 1,5 μm .

A adesão dos revestimentos PMMA, HTT1800 e PMMA/HTT1800 foi investigada pela norma ASTM D 3359. Os filmes poliméricos 90/10 PMMA/HTT1800 e 25/75 PMMA/HTT1800 não permaneceram intactos após o teste. No revestimento 90/10 PMMA/HTT1800 a concentração de HTT1800 ainda é muito inferior à de PMMA o que não conferiu ao filme uma adesão adequada. Já em relação ao 25/75 PMMA/HTT1800, este comportamento foi atribuído à elevada reticulação que diminuiu a homogeneidade das superfícies. Entretanto, nos demais híbridos (75/25 PMMA/HTT1800, 60/40 PMMA/HTT1800 e 40/60 PMMA/HTT1800), observou-se que a adição do oligossilazano melhorou a adesão em relação ao PMMA puro. Esse efeito foi atribuído à formação da ligação metal-O-Si a partir de reações químicas (reticulação) dos grupos funcionais reativos Si-H e N-H.

Os ângulos de contato com a água de todos os materiais híbridos foram superiores ao PMMA puro e apresentaram valores maiores que 90°, sendo considerados hidrofóbicos. Esse comportamento foi associado às reticulações formadas durante o processo de secagem que

geraram uma barreira mais eficiente, evitando a penetração da água. Além disso, observou-se que independente da concentração de HTT1800 utilizada, os valores de ângulo de contato com a água permaneceram praticamente constantes. Esse comportamento foi atribuído à migração de parte das moléculas do HTT1800 devido à baixa energia superficial.

Os ensaios de corrosão evidenciaram que os híbridos 90/10 PMMA/HTT1800 e 75/25 PMMA/HTT1800 apresentaram melhores propriedades anticorrosivas em relação ao PMMA puro. A partir dos diagramas de Nyquist foi possível observar o aumento das impedâncias (abertura e altura do semicírculo) das amostras com HTT1800. O aumento no semicírculo indica um menor fluxo de elétrons através da interface filme|substrato. A maior resistência à polarização foi atribuída à melhor barreira física formada pela reticulação durante o processo de secagem. Além disso, a adesão e hidrofobicidade auxiliaram na melhoria das propriedades anticorrosivas dos materiais. Ademais, a capacitância dos revestimentos diminuiu com o aumento na concentração de HTT1800. Esse resultado indica que houve uma menor penetração de espécies corrosivas, induzindo a uma menor condutividade. As eficiências de proteção obtidas com os híbridos 90/10 PMMA/HTT1800 e 75/25 PMMA/HTT1800 foram de, respectivamente, 73,0% e 86,7%, comprovando a melhoria nas propriedades anticorrosivas.

Conclui-se que é possível obter polímeros híbridos orgânico-inorgânicos de PMMA/HTT1800 com propriedades satisfatórias quando se utiliza um percentual de até 25% em massa do componente inorgânico na síntese. A baixa reticulação foi fundamental para conseguir depositá-los como revestimentos em substratos metálicos. A adição do HTT1800 possibilitou aumentar a estabilidade térmica, a adesão com o substrato metálico, o ângulo de contato com a água e a resistência à corrosão ácida em relação ao PMMA puro.

Portanto, a proposta de sintetizar os polímeros híbridos orgânico-inorgânicos a partir da polimerização em solução do MMA e HTT1800 se mostrou promissora, pois além de HTT1800 ser um produto comercial, a adição desse material na reação do MMA permitiu melhorar as propriedades do componente orgânico, ampliando a aplicação do mesmo, sem a necessidade de utilizar o HTT1800 puro que, cujo custo elevado inviabiliza a utilização em condições de trabalho amenas. Adicionalmente, o tempo de processamento utilizado foi inferior quando comparado aos trabalhos que utilizam o processo sol-gel.

5.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como sugestões para trabalhos futuros sugere-se um estudo do mecanismo da polimerização em solução via radicais livres do MMA na presença do HTT1800 para compreender as reações de transferência de cadeia e viabilizar a síntese de polímeros híbridos com massas molares superiores. A partir desses materiais, obter revestimentos com espessuras superiores a 10 μm bem como caracterizar a composição química, dureza e resistência ao impacto dos revestimentos.

Adicionalmente, conduzir experimentos de corrosão complementares aos utilizados neste trabalho, como por exemplo, testes em exposição estática em diferentes condições ambientais.

Por fim, conduzir esse processo em escala maior e viabilizar a produção em escala industrial.

REFERÊNCIAS

ABARCA, S. A. C.; FLORES, O.; PRETTE, A. L. G.; BARROSO, G. S.; COAN, T.; MOTZ, G.; MACHADO, R. A. F. Synthesis and thermal characterization of silicon-based hybrid polymer. *Chemical Engineering Transactions*, v. 32, pp. 1621-1626, 2013.

AZ Electronic Materials. **Innovative polysilazane liquid coatings resins.** Disponível em: <<http://www.durazane.com/wp-content/uploads/2013/11/Durazane-Brochure-EN.pdf>>. Acesso em: 20 de novembro de 2013.

AIGNER, F. W.; HERBERT, J. M. **The preparation of phosphorous-nitrogen compounds as non-porous solids.** Academic Press, New York: Special Ceramics, 1960.

AQUINO, I. P. **Caracterização da superfície do aço-carbono ABNT 1008 revestida com organo-silanos por meio de técnicas eletroquímicas e físico-químicas.** Dissertação de Mestrado - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

ASTHANA, A.; ASTHANA, Y.; SUNG, I; KIM, D. Novel transparent poly(silazane) derived solvent-resistant, bio-compatible microchannels and substrates: application in microsystem technology. *Lab on a Chip*, v. 6, pp. 1200-1204, 2006.

ATIK, M.; LUNA, F. P.; MESSADDEQ, S. H.; AEGERTER, M. A. Ormocer (ZrO₂-PMMA) films for stainless steel corrosion protection. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, v. 8, pp. 517-522, 1997.

BAHLOUL, D.; PEREIRA, M.; GOURSAT, P. Preparation of silicon carbonitrides from organosilicon polymer: I. thermal decomposition of the cross-linked polysilazane. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 76, pp. 1156-1162, 1993.

BAI, R.; QIU, T.; HAN, F.; HE, L.; LI, X. Preparation and characterization of inorganic-organic trilayer core-shell polysilsesquioxane/polyacrylate/polydimethylsiloxane hybrid latex particles. *Applied Surface Science*, v. 259, pp. 7683-7688, 2012.

BESCHER, E.; MACKENZIE, J. D. Hybrid organic-inorganic sensors. *Materials Science & Engineering*, v. 6, pp. 145-154, 1998.

BENVENUTTI, E. V.; MORO, C. C.; COSTA, T. M. H.; GALLAS, M. R. Materiais híbridos à base de sílica obtidos pelo método sol-gel. *Química Nova*, v. 32, pp. 1926-1933, 2009.

BILLMEYER, F.W. **Textbook of Polymer Science**. 2nd edition. New York: John Wiley e Sons, 1971.

BRESOLIN, C. C. **Modelagem matemática e validação experimental de reações de polimerização em miniemulsão com iniciador organossolúvel**. Tese de Doutorado – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2013.

BUCHHEIT, R. A Compilation of Corrosion Potentials Reported for Intermetallic Phases in Aluminum Alloys – REVIEW. *Journal of the Electrochemical Society*, v.11, pp. 3994-3996, 1995

BUENO, J. J. P.; ACOSTA, D. M. Controlled formation of spheres by phase segregation in hybrid organic-inorganic PMMA-SiO₂ systems through the silane coupling agent GLYMOS. *Current Microscopy Contributions to Advances in Science and Technology* – Editora A. Méndez-Vilas, 2012.

CAPIOTTO, N. **Uso do silano BTSE como protetivo contra a corrosão de laminados de Aço Carbono**. Dissertação – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2006.

CARBAJAL-DE LA TORRE, G.; ESPINOSA-MEDINA, M. A.; MARTINEZ-VILLAFANE, A.; GONZALEZ-RODRIGUES, J. G.; CASTANO, V. M. Study of ceramic and hybrid coatings produced by the sol-gel method for corrosion protection. *The Open Corrosion Journal*, v. 2, pp. 197-203, 2009.

CARVALHO, C. L.; VARELA, J. A. Construção e caracterização de um equipamento para deposição de filmes pela técnica de *dip-coating*. *Revista de Física Aplicada e Instrumentação*, v. 14, n° 4, 2009.

CASELIS, J. L. V.; ROSAS, E. R.; MENESES, V. M. C. Hybrid PMMA-silica anticorrosive coatings for stainless steel 316L. *Corrosion Engineering, Science and Technology*, v. 47, pp. 131-137, 2012.

CATAURO, M.; BOLLINO, F.; MOZZATI, M. C.; FERRARA, C.; MUSTARELLI, P. Structure and magnetic properties of SiO₂/PCL novel sol-gel organic-inorganic hybrid materials. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 203, pp. 92-99, 2013.

CECCI, R. R. R. **Síntese e caracterização de nanocompósitos de PMMA/NTC para aplicações em células fotovoltaicas orgânicas.** Dissertação de Mestrado – Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 2013.

CELISO, F. Obtenção, **Funcionalização e caracterização de IPNS compostas de poliuretano e poliestireno.** Dissertação de Mestrado – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Rio Grande do Sul, 2003.

CHANTRELL, P. G.; POPPER, P. **Inorganic polymers and ceramics.** Academic Press, New York: Special Ceramics, 1965.

CHATTERJEE, M.; NASKAR, M. K. Sol-gel synthesis of lithium aluminum silicate powders: the effect of silica source. *Ceramics International*, v. 32, pp. 623-632, 2006.

CHAVEZ, R.; IONESCU, E.; BALAN, C.; FASEL, C.; RIEDEL, R. Effect of ambient atmosphere on crosslinking of polysilazane. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 119, pp. 794-802, 2010.

CHEMISTRY GLOSSARY. **Croatian-English Chemistry.** Disponível em: < <http://glossary.periodni.com/glossary.php?en=Soxhlet+extractor>>. Acesso em 13 de março de 2014.

CHIU, W. Y., CARRAT, G. M., SOONG, D. S. A computer model for the gel effect in free-radical polymerization. *Macromolecules*, v.16, pp. 348-357, 1983.

CHOU, T. P.; CHANDRASEKARAN, C.; LIMMER, S. J.; SERAJI, S.; WU, Y.; FORBESS, M. J.; NGUYEN, C.; CAO, G. Z. Organic-inorganic hybrid coatings for corrosion protection. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 290, pp. 153-162, 2001.

COAN, T.; BARROSO, G. S.; MOTZ, G.; BOLZÁN, A.; MACHADO, R. A. F. Preparation of PMMA/hBN composite coatings for metal surface protection. *Materials Research*, v.16, pp. 1366-1372, 2013.

COLLINSON, M. M. Sol-gel strategies for the preparation of selective materials for chemical analysis. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, v. 29, pp. 289-311, 1999.

COLOMBO, P.; MERA, G.; RIEDEL, R.; SARARÚ, G. D. Polymer-derived ceramics: 40 years of research and innovation in advanced ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 93, pp. 1805-1837, 2010.

DEYÁ, M. C.; BLUSTEIN, G.; ROMAGNOLI, R.; AMO, B. The influence of the anion type on the anticorrosive behaviour of inorganic phosphates. *Surface and Coatings Technology*, v. 150, pp. 133-142, 2002.

DORRANIAN, D.; GOLIAN, Y.; HOJABRI, A. Investigation of nitrogen plasma effect on the nonlinear optical properties of PMMA. *Journal of Theoretical and Applied Physics*, v. 6, pp. 1-8, 2012.

DZUNUZOVIC, E.; JEREMIC, K.; NEDELJKOVIC, J. M. In situ radical polymerization of methyl methacrylate in a solution modified TiO₂ and nanoparticles. *European Polymer Journal*, v. 43, pp. 3719 – 3726, 2007.

FEDEL, M. **Environmentally friendly hybrid coatings for corrosion protection: silane based pre-treatments and nanostructured waterborne coatings.** Tese de Doutorado – Universidade de Trento, Itália, 2010.

FLORES, O.; SCHMALZ, T.; KRENKEL, W.; HEYMANN, L.; MOTZ, G. Selective cross-linking of oligosilazanes to tailored melttable polysilazanes for the processing of ceramic SiCN fibres. *Journal of Materials Chemistry A*, v. 48, pp. 15406-15415, 2013.

FRAGA, L. A.; TAVARES, M. I. B.; COUTINHO, F. M. B.; COSTA, M. A. S.; MARIA, L. C. S. Estudo da polimerização de 1,3-butadieno com sistemas catalíticos à base de neodímio. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 13, pp. 229-234, 2003.

FREITAS, V. P. C. T. **Materiais híbridos orgânicos-inorgânicos nanoestruturados para aplicação fotônica**. Dissertação de Mestrado – Universidade do Minho, Braga, Portugal, 2011.

FURTAT, P.; ULIANA, N.; R.; MACHADO, R. A. F. Use of ceramic precursors as flame retardant additives by melt intercalation. Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais, XII SBPMat, Campos do Jordao, São Paulo, 2013.

GARDELLE, B.; DUQUESNE, S.; VU, C.; BOURBIGOT, S. Thermal degradation and fire performance of polysilazane-based coatings. *Thermochimica Acta*, v. 519, pp. 28-37, 2011.

GENTIL V. **Corrosão**. 2nd edition. Rio de Janeiro, 2003.

GHOSH, P.; GUPTA, S. K.; SARAF, D. N. An experimental study on bulk and solution polymerization of methyl methacrylate with responses to step changes in temperature. *Chemical Engineering Journal*, v.70, pp. 25-35, 1998.

GRAZIOLA, F.; GIRARDI, D.; MAGGIOR, R. D.; CALLONEB, E.; MIORINC, E.; NEGRID, M.; MULLER, K.; GROSSA, S. Three-components organic-inorganic hybrid materials as protective coatings for wood. *Progress in Organic Coatings*, v. 74, pp. 479-490, 2012.

GUGLIELMI, M.; COLOMBO, P.; PERON, F.; ESPOSTI, L. M. D. Dependence of thickness on the withdrawal speed for SiO₂ and TiO₂ coatings obtained by the dipping method. *Journal of Materials Science*, v. 27, pp. 5052-5056, 1992.

GUGLIELMI, M. Sol-gel coatings on metals. *Journal of Sol-gel Technology*, v. 8, pp. 443-449, 1997.

GÜNTNER, M.; KRAUS, T.; DIERDORF, A.; DECKER, D.; KRENKEL, W.; MOTZ, G. Advanced coatings on the basis of Si(C)N precursors for protection of steel against oxidation. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 29, pp. 2061-2068, 2009a.

GÜNTNER, M.; KRAUS, T.; D.; KRENKEL, W.; MOTZ, G.; DIERDORF, A.; DECKER, D. Particle-filled PHPS silazane-based coatings on steel. *International Journal Applied Ceramic Technology*, v. 6, pp. 373-380, 2009b.

GÜNTNER, M.; SCHÜTZ, A.; GLATZEL, U.; WANG, K.; BORDIA, R. K.; GREIBL, O.; KRENKEL, W.; MOTZ, G. High performance environmental barrier coatings, part I: passive filler loaded SiCN system for steel. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 31, p. 3003-3010, 2011.

GUO, L.; YAN, D. New luminescent lanthanide centered Si-O-Ti organic-inorganic hybrid material using sulfoxide linkage. *Inorganic Chemistry Communications*, v.13, pp. 358-360, 2010.

HAMMER, P.; SCHIAVETTO, M. G.; SANTOS, F. C.; BENEDETTI, A. V.; PULCINELLI, S. H.; SANTILLI, C. V. Improvement of the corrosion resistance of polysiloxane hybrid coatings by cerium doping. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 356, pp. 2606-2612, 2010.

HAMMER, P.; SANTOS, F. C.; CERRUTTI, B. M.; PULCINELLI, S. H.; SANTILLI, C. V. Carbon nanotube-reinforced siloxane-PMMA hybrid coatings with high corrosion resistance. *Progress in Organic Coatings*, v. 76, pp. 601-608, 2013.

HIRATA, T.; KASHIWAGI, T.; BROWN, J. E. Thermal and oxidative degradation of poly(methyl methacrylate): weight loss. *Macromolecules*, v. 18, pp. 1410-1418, 1985.

HU, Y.; GU, G.; ZHOU, S.; WU, L. Preparation and properties of transparent PMMA/ZrO₂ nanocomposites using 2-hydroxyethyl methacrylate as a coupling agent. *Polymer*, v. 52, pp. 122-129, 2011.

HURST, S. M.; FARSHCHIAN, B.; CHOI, J.; KIM, J.; PARK, S. A. Universally applicable method for fabricating superhydrophobic polymer surfaces. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 407, pp. 85-90, 2012.

IVANKOVIC, M.; BRNARDIC, I.; IVANKOVIC, H.; HUSKIC, M.; GAJOVIC, A. Preparation and properties of organic-inorganic hybrids based on poly(methyl methacrylate) and sol-gel polymerized 3-glycidyloxypropyltrimethoxysilane. *Polymer*, v. 50, pp. 2544-2550, 2009.

JEONG, H. M.; LEE, W. Y.; LEE, J. H.; YANG, D. C.; LIM, K. S. Super-hydrophobicity of PMMA and PDMS surfaces structured by femtosecond laser pulses. *Micromachining and Microfabrication Process Technology XVIII*, 2013.

JIAO, J.; WANG, L.; LV, P.; LIU, P.; CAI, Y. Low dielectric constant nanoporous silica/PMMA nanocomposites with improved thermal and mechanical properties. *Materials Letters*, v. 109, pp. 158-162, 2013.

JONES, D. A. **Principles and prevention of corrosion**. 2nd edition. Macmillan Publishing Company, New York, 1996.

JONES, K. M.; BHATTACHARYA, D.; BRASH, J. L.; HAMIELEC, A. E. An investigation of the kinetics of copolymerization of methyl methacrylate-p-methyl styrene to high conversion: Modelling diffusion controlled termination and propagation by free-volume theory. *Polymer*, v. 27, pp. 602-610, 1986.

JOSÉ, N. M., e PRADO, L. A. S. A. Materiais híbridos orgânico-inorgânicos: preparação e algumas aplicações. *Química Nova*, v. 28, n. 2, pp. 281-288, 2005.

JOTHI, K. J.; PALANIVELU, K. Synergistic effect of silane modified nanocomposites for active corrosion protection. *Ceramics International*, v. 39, pp. 7619-7625, 2013.

JUNG, Y. C.; BHUSHAN, B. Contact angle, adhesion and friction properties of micro- and nanopatterned polymers for superhydrophobicity. *Nanotechnology*, v. 17, pp. 4970-4980, 2006.

JÚNIOR, J. G. F. S. **Monitoramento e controle dos tamanhos de partículas em polimerizações em suspensão do MMA usando NIRS**. Tese de Doutorado – Universidade do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2012.

KAJIHARA, K. Recent advances in sol–gel synthesis of monolithic silica and silica-based glasses. *Journal of Asian Ceramic Societies*, v. 1, pp. 121–133., 2013.

KAN, C.; YUAN, Q.; WANG, M.; KONG, X. Synthesis of silicone-acrylate copolymer latexes and their film properties. *Polymers for Advanced Technologies*, v. 7, pp. 95-97, 1996.

KASHIWAGI, T.; INABA, A.; BROWN, J. E.; HATADA, K.; KITAYAMA, T.; MASUDA, E. Effects of weak linkages on the thermal and oxidative degradation of poly(methyl methacrylates). *American Chemical Society*, v. 19, pp. 2160, 1986.

KATSIKAS, L.; VELICKOVIĆ, J. S.; WELLER, H.; POPOVIC, I. G. Thermogravimetric characterization of poly(methyl methacrylate) photopolymerised by colloidal cadmium sulphide. *Journal of Thermal Analysis*, v. 49, pp. 317-323, 1997.

KICKELBICK, G. **Hybrid materials: synthesis, characterization, and applications**. 1st edition. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH, 2007.

KINLOCH, A. J. **Adhesion and adhesives: science and technology**. 1st edition. Chapman & Hall, Londres, 1994.

KRAUS, T.; GÜNTHERER, M.; KRENKEL, W.; MOTZ, G. CBN Particles filled SiCN precursor coatings. *Advances in Applied Ceramics*, v. 108, pp. 476-482, 2009.

KREMPNER, C. Polysilane dendrimers. *Polymers*, v. 4, pp. 408-447, 2012.

KROKE, E.; LI, Y. L.; KONETSCHNY, C.; LECOMTE, E.; FASEL, C.; RIEDEL, A. silazane derived ceramics and related materials. *Materials Research*, v. 26, pp. 97, 2000.

KUMAR, Y. **Dip coating and knife edge coating**. India - December, 2010. 32 slides. Disponível em: <<http://www.leb.eei.uni-erlangen.de/winterakademie/2010/report/content/course01/pdf/0105.pdf>>. Acesso em: 15 de dezembro de 2013.

KUNST, S. R. **Obtenção e caracterização de revestimentos híbridos à base de precursores alcoóxidos sobre o aço galvanizado.** Dissertação de Mestrado – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011.

KUNST, S. R.; CARDOSO, H. R. P.; OLIVEIRA, C. T.; FILHO, C. I. S.; SARMENTO, V. H. V.; MENEZES, T. L.; MÜLLER, I. L. Influence of tetraethoxysilane addition in siloxane-poly(methyl methacrylate) hybrid films applied on galvanized steel. *Journal of Electrochemical Science*, v. 8, pp. 11984-12004, 2013.

LANDAU, L.; LEVICH, B. Dragging of a liquid by a moving plate. *Acta Physicochimica*, v. 27, pp. 5052-5056, 1942.

LAVEDRINE, A.; BAHLOUL, D.; GOURSAT, P.; YIVE, N. C. K.; CORRIU, R.; LECLERQ, D.; MUTIN, H.; VIOUX, A. Pyrolysis of polysilazane precursors to silicon carbonitride. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 8, pp. 221-227, 1991.

LEBEAU, B.; SANCHEZ, C. Sol-gel derived hybrid inorganic-organic nanocomposites for optics. *Solid State & Materials Science*, v. 4, pp. 11-23, 1999.

LEE, K. E.; MORAD, N.; TENG, T. T.; POO, B. T. Development, characterization and the application of hybrid materials in coagulation/flocculation of wastewater: a review. *Chemical Engineering Journal*, v. 203, pp. 370-386, 2013.

LEE, Y.; AKIBA, I.; AKIYAMA, S. Syntheses of poly(methyl methacrylate)/poly(dimethylsiloxane) graft polymers and their surface enrichment of their blend with acrylate adhesive polymers. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 86, pp. 1736-1740, 2002.

LI, B.; ZHANG, S.; XU, Q.; WANG, B. Preparation of composite polyacrylate latex particles with in-situ formed methylsilsesquioxane cores. *Polymers for Advanced Technology*, v. 20, pp. 1190-1194, 2009.

LI, H.; LIU, S.; ZHAO, J.; LI, D.; YUAN, Y. Thermal degradation behaviors of polydimethylsiloxane-graft-poly(methyl methacrylate). *Thermochimica Acta*, v. 573, pp. 32-38, 2013.

LIN, M.; CHU, F.; GUYOT, A.; PUTAUX, J.; LAMI, E. B. Silicone-polyacrylate composite latex particles - particles formation and film properties. *Polymer*, v. 46, pp. 1331-1337, 2005.

LIU, Y.; SUN, D.; YOU, H.; CHUNG, J. S. Corrosion resistance properties of organic-inorganic hybrid coatings on 2024 aluminum alloy. *Applied Surface Science*, v. 246, pp. 82-89, 2005.

LOUIE, B. M.; CARRATT, G. C.; SOONG, D. S. Modelling the free radical solution and bulk polymerization of methyl methacrylate. *Journal Applied Polymer Science*, v. 30, pp. 3985-4012, 1985.

MA, Y.; CAO, X.; FENG, X.; MA, Y.; ZOU, H. Fabrication of super-hydrophobic film from PMMA with intrinsic water contact angle below 90°. *Polymer*, v. 48, pp. 7455-7460, 2007.

MACHADO, R. A. F. **Modelagem e simulação da distribuição de tamanho de partículas produzidas em suspensão.** Tese de doutoramento – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2000.

MAMMERI, F.; BOURHIS, E.L., ROZESA, L.; SANCHEZ, C. Mechanical properties of hybrid organic-inorganic materials. *Journal of Materials Chemistry*, v. 15, pp. 3787–3811, 2005.

MANRING, L. E. Thermal degradation of poly(methyl methacrylate) - 2. vinyl-terminated polymer. *Macromolecules*, v. 22, pp. 2673, 1989.

MERA, A. E.; GOODWIN, M.; PIKE, J. K.; WYNNE, K. J. Synthesis, characterization and surface analysis using dynamic contact angle measurements of graft copolymers: poly(methyl methacrylate)-g-poly(dimethylsiloxane) and poly(methyl methacrylate)-g-poly(trifluoropropylmethylsiloxane). *Polymer*, v. 40, pp. 419-427, 1999.

MESSADDEQ, S. H.; PULCUNELLI, S. H.; SANTILLI, C. V.; GUASTALDI, A. C.; MESSADDEQ, Y. Microstructure and corrosion resistance of inorganic-organic (ZrO₂-PMMA) hybrid coating on stainless steel. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 247, pp. 164-170, 1999.

MESSANO, L. V. R. **Biocorrosão marinha: a comunidade macro-incrustante e seu efeito na corrosão de aços inoxidáveis especiais de alta Liga (AISI 316, AISI 904l e Zeron 100)**. Tese de Doutorado – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.

MILLER, A. D.; MICHL, J. Polysilane high polymers. *Chemical Reviews*, v. 89, pp. 1359–1410, 1989.

NOVAK, B. M. Hybrid nanocomposites materials between inorganic glasses and organic polymers. *Advanced Materials*, v. 5, pp. 422-433, 1993.

ODIAN, G. **Principles of polymerization**. 3rd edition. John Wiley & Sons, New York, 1991.

OLIVEIRA, M. F. **Estudo da influência de organo-silanos na resistência à corrosão de aço-carbono por meio de técnicas eletroquímicas**. Tese de Doutorado - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

ONO, S.; TSUGE, H.; NISHI, Y. Improvement of corrosion resistance of metals by an environmentally friendly silica coating method. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, v. 29, pp. 147-153, 2004.

OOIJ, W. J. V.; ZHU, D.; STACY, M.; SETH, A.; MUGADA, T.; GANDHI, J.; PUOMI, P. Corrosion protection properties of organofunctional silanes – an overview. *Tsinghua Science and Technology*, v. 10, pp. 639-664, 2005.

OSTEROD, F.; MAHN, M.; BRAND, S. Silizium + stickstoff. *Farbe und Lack*, pp. 1-9, 2008.

PALANIVEL, V.; ZHU, D.; VAN OOIJ, W. J. Effects of addition of corrosion inhibitors to silane films on AA2024-T3 alloy. *Progress in Organic Coatings*, v. 47, pp. 384-392, 2003.

PALRAJ, S.; SELVARAJ, M.; VIDHYA, M.; RAJAGOPAL, G. Synthesis and characterization of epoxy-silicone-polythiophene interpenetrating polymer network for corrosion protection of steel. *Progress in Organic Coatings*, v. 75, pp. 356-363, 2012.

POLAK, P. L. **Processamento por plasma de polímeros para aplicações eletroquímicas.** Tese de Doutorado – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.

PONNUSWANY, S. R.; PENLIDIS, A.; KIPARISSIDES, C. Batch solution polymerization of methyl methacrylate: parameter estimation. *Chemical Engineering Journal*, v.39, pp. 175-183, 1998.

POZNYAK, S. K.; ZHELUDKEVICH, M. L.; RAPS, D.; GAMMEL, F.; YASAKAU, K. A.; FERREIRA, M. G. S. Preparation and corrosion protective properties of nanostructured titania-containing hybrid sol-gel coatings on AA2024. *Progress in Organic Coatings*, v.62, pp. 226-235, 2008.

RAFIZADEH, M. Non-isothermal modelling of solution polymerization of methyl methacrylate for control purposes. *Iranian Polymer Journal*, v. 10, pp. 1026-1265, 2001.

RAHIMI, H.; MOZAFFARINIA, R.; NAJAFABADI, A. H. Corrosion and Wear Resistance Characterization of Environmentally friendly sol-gel hybrid nanocomposite coating on AA5083. *Journal of Materials Science & Technology*, v. 29, pp. 603-608, 2013.

REVIE, R. W.; UHLIG, H. H. **Corrosion and Corrosion Control: An Introduction to Corrosion Science and Engineering.** 4th edition. John Wiley & Sons, New York, 2008.

RIBEIRO, L. F. B. **Síntese de polímeros híbridos (inorgânico-orgânico) para utilização como precursor de fibra de alto desempenho.** Qualificação de Tese de Doutorado – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2013.

RIEDEL, R.; MERA, G.; HAUSER, R.; KLONCZYNSKI, A. silicon based polymer-derived ceramics: synthesis, properties and applications – a review. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, v. 114, pp. 425-444, 2006.

RIOS, P. F.; DODIUK, H.; KENIG, S.; MCCARTHY, S.; DOTAN, A. The effect of polymer surface on the wetting and adhesion of liquid systems. *Journal Adhesion Science Technology*, v. 21, pp. 227-241, 2007.

RODRIGUEZ, F. **Principles of Polymer Systems**. 2nd edition. McGraw – Hill, New York, 1982.

ROMANO, A.; FEDEL, M.; DEFLORIAN, F.; OLIVIER, M. Silane sol–gel film as pretreatment for improvement of barrier properties and filiform corrosion resistance of 6016 aluminium alloy covered by cataphoretic coating. *Progress in Organic Coatings*, v. 72, pp. 695– 702, 2011.

ROSETO-NAVARRO, N. C.; PELLICE, S. A., CASTRO, Y.; APARICIO, M.; DURÁN, A. Improved corrosion resistance of AA2024 alloys through hybrid organic–inorganic sol–gel coatings produced from sols with controlled polymerization. *Surface & Coatings Technology*, v. 203, pp. 1897–1903, 2009.

RUBIO, A.; ALMARAL, J.; RAMÍREZ-BON, R.; CASTANO, V.; RODRÍGUEZ, V. Organic-inorganic hybrid coating poly(methyl methacrylate)/monodisperse sílica). *Optical Materials*, v. 27, pp. 1266-1269, 2005.

SAKAI, R. T.; CRUZ, F. M. D.; MELO, H. G.; BENEDETTI, A. V.; SANTILLI, C.V.; SUEGAMA, P.H. Electrochemical study of TEOS, TEOS/MPTS, MPTS/MMA and TEOS/MPTS/MMA films on tin coated steel in 3.5% NaCl solution. *Progress in Organic Coatings*, v. 74, pp. 288–301, 2012.

SALADINO, M. L.; MOTAUNG, T. E.; LUYT, A. S.; SPINELLA, A.; NASILLO, G.; CAPONETTI, E. The effect of silica nanoparticles on the morphology, mechanical properties and thermal degradation kinetics of PMMA. *Polymer Degradation and Stability*, v. 97, pp. 452-459, 2012.

SANCHEZ, C., RIBOT, F. Design of hybrid organic-inorganic materials synthesized via sol-gel. *New Journal of Chemistry*, v. 18, pp. 1007-1047, 1994.

SANDLER, S. R., KARO, W., BONESTEEL, J., PEARCE, E. M. **Polymer Synthesis and Characterization – A laboratory manual**. 1st edition. Academic Press, 1998.

SANGWAI, J. S.; BHAT, S. A.; GUPTA, S.; SARAF, D. N.; GUPTA, S. K. Bulk free radical polymerizations of methyl methacrylate under non-isothermal conditions and with intermediate addition of initiator: experiments and modeling. *Polymer*, v. 46, pp. 11451-11462, 2005.

SANTOS, F. R. O. **Híbridos siloxano-polímero no comportamento hidrofílico de diferentes materiais.** Dissertação de Mestrado – Universidade Estadual Paulista, Araraquara, São Paulo, 2009.

SARMENTO, V. H. V.; SCHIAVETTO, M. G.; HAMMER, P.; BENEDETTI, A. V.; FUGIVARA, C. S.; SUEGAMA, P. H. Corrosion protection of stainless steel by polysiloxane hybrid coatings prepared using the sol-gel process. *Surface & Coatings Technology*, v. 204, pp. 2689-2701, 2010.

SHIAVON, M. A. **Polissiloxanos e polissilazanos como precursores de materiais cerâmicos e suas aplicações na obtenção de compósitos de matriz cerâmica.** Tese de Doutorado – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, São Paulo, 2002.

SCHIAVON, M. A.; SARARU, G. D.; YOSHIDA, I. V. P. Synthesis of a polycyclic silazane network and its evolution to silicon carbonitride glass. *Journal Non-Crystalline Solids*, v. 304, pp. 76-83, 2002.

SCHÜTZ, A.; GÜNTNER, M.; MOTZ, G.; GREIBL, O.; GLATZEL, I. Characterization of novel precursor-derived ceramic coatings with glass filler particles on steel substrates. *Surface & Coatings Technology*, v. 207, pp. 319-327, 2012.

SCHWEITZER, P. A. **Fundamentals of Corrosion – Mechanisms, Causes and Preventative Methods.** 1st edition, CRC Press, 2010.

SEYFERTH, D; STEWART, R. M. Synthesis and polymerization of cyclotetrasilazanes. *Applied Organometallic Chemistry*, v. 11, pp. 813-832, 1997.

SEYFERTH, D.; STROHMANN, C.; TRACY, H. J.; ROBINSON, J. L. Synthesis and useful reactions of organosilicon polymeric precursors for ceramics. *Materials Research Society Symposium*, v. 249, pp. 3-14, 1992.

SHEN, G. X.; CHEN, Y. C.; LIN, L.; LIN, C. J.; SCANTLEBURR, D. Study on a hydrophobic nano-TiO₂ coating and its properties for corrosion protection of metals. *Electrochimica Acta*, v. 50, pp. 5083-5089, 2005.

SHREIR, L. L.; JARMAN, G. T.; BURSTEIN, G. T. **Corrosion**. 3rd edition. Butterworth-Heinemann, Oxford, 1994.

SILVA, A.; DAHMOUCHE, K.; SOARES, B. G. The effect of addition of acrylic acid and thioglycolic acid on the nanostructure and thermal stability of PMMA-montmorillonite nanocomposites. *Applied Clay Science*, v. 47, pp. 414-420, 2010.

SONG, X.; WANG, X.; WANG, H.; ZHONG, W.; DU, Q. PMMA-silica hybrid thin films with enhanced thermal properties prepared via a non-hydrolytic sol-gel process. *Materials Chemistry and Physics*, v. 109, pp. 143-147, 2008.

SOUZA, F. S. **Tratamento de Superfície e Resistência à Corrosão por Pites dos Aços-Ferramenta AISI H12 e H13**. Dissertação de Mestrado – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2011.

SOUZA, F. S.; GIACOMELLI, C.; GOLÇALVES, R. S.; SPINELLI, A. Adsorption behavior of caffeine as a green corrosion inhibitor for copper. *Materials Science and Engineering C*, v. 32, pp. 2436-2444, 2012.

SOUZA, F.; GONÇALVES, R.; SPINELLI, A. Assessment of caffeine adsorption onto mild steel surface as an eco-friendly corrosion inhibitor. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 00, pp. 1-10, 2013.

STUART, B. **Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications**. 2nd edition. John Wiley & Sons, New York, 2004.

TENNICO, Y. H.; KOESDJOJO, M. T.; KONDO, S.; MANDRELL, D. T.; REMCHO, V. T. Surface modification-assisted bonding of polymer-based microfluidic devices. *Sensors and Actuators B*, v. 143, pp. 799-804, 2010.

THOMAS, N. L.; GILBERT, M.; HOANG, T. Cross-linking of unplasticised poly(vinyl chloride) with peroxide. *Plastics, Rubber and Composites*, v. 35, pp. 112-116, 2006.

TOHIDIFAR, M. R.; ALIZADEH, P.; RIELLO, P.; EFTEKHARI-YEKTA, B.; AGHAEI, A.R. Sol-gel preparation and characterization of nano-crystalline lithium-mica glass-ceramic. *Ceramics International*, v. 38, pp. 2813-2821, 2012.

TOREKI, W.; BATICH, C. D.; SACKS, M. D.; MORRONE, A. A. Synthesis and applications of a vinylsilazane preceramic polymer. *Ceramic Engineering and Science Proceedings*, v. 11, pp. 1371-1386, 1990.

TUTEJA, A.; CHOI, W.; MA, M.; MABRY, J. M.; MAZZELLA, S. A.; RUTLEDGE, G. C.; MCKINLEY, G. H.; COHEN, R. E. Designing superoleophobic surfaces. *Science*, v. 318, pp. 1618-1622, 2007.

VAKIFAHMETOGLU, C.; MENAPACE, I.; HIRSCH, A.; BIASETTO, L.; HAUSER, R.; RIEDEL, R.; COLOMBO, P. Highly porous macro- and micro-cellular ceramics from a polysilazane precursor. *Ceramics International*, v. 35, pp. 3281-3290, 2009.

VERBEEK, W.; WINTER, G. **Formkoerper aus siliciumcarbid und verfahren zu ihrer herstellung.** Int C01B31/36 Ger. Offen, 2236078, 21 mar. 1974.

VÖLGER, K. W.; HAUSER, R.; KROKE, E.; RIEDEL, R.; IKUHARA, Y. H.; IWAMOTO, Y. Synthesis and characterization of novel non-oxide sol-gel derived mesoporous amorphous Si-C-N membranes. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, v. 114, pp. 567-570, 2006.

WANG, H.; XU, P.; ZHONG, W.; SHEN, L.; DU, Q. Transparent poly(methyl methacrylate)/silica/zirconia nanocomposites with excellent thermal stabilities. *Polymer Degradation and Stability*, v. 87, pp. 319-327, 2005.

WANG, D.; BIERWAGEN, G. P. Sol-gel coatings on metals for corrosion protection. *Progress in Organic Coatings*, v. 64, pp. 327-338, 2009.

WEST, R. **Polysilanes in the chemistry of organic silicon compounds.** Wiley, Chichester, 1989.

WOLYNEC, S. **Técnicas Eletroquímicas em Corrosão.** 2nd edition. São Paulo, 1998.

WOO, H.; HONG, L.; KIM, S.; PARK, S.; SONG, S.; HAM, H. Photopolymerization of methyl methacrylate with secondary silanes. *Korean Chemical Society*, v. 16, pp. 774-777, 1995.

WU, A. H. **Superhydrophobic Surfaces: an in-situ investigation into micro- and nano-scale wettability.** Tese de Doutorado – University of New South Wales, Austrália, 2010.

WU, X.; ZHANG, J.; WU, C.; WANG, G.; JIANG, P. Study on tribological properties of UHMWPE irradiated by electron beam with TMPTMA and TPGDA as crosslinking agents. *Wear*, v. 297, pp. 742-751, 2013.

YAJIMA, S.; HAYASHI, J.; IMORI, M. Continuous silicon carbide fiber of high tensile strength. *Chemistry Letters Home*, v.4, pp. 931-934, 1975.

YAMADA, N.; YOSHINAGA, I.; KATAYAMA, S. Synthesis and dynamic mechanical behavior of inorganic–organic hybrids containing various inorganic components. *Journal of Materials Chemistry*, v. 7, pp. 1491-1495, 1997.

YEH, J.; LIOU, S.; LIN, C.; CHENG, C.; CHANG, Y. Anticorrosively enhanced PMMA-clay nanocomposite materials with quaternary alkylphosphonium salt as an intercalating agent. *Chemistry of Materials*, v. 14, pp. 154-161, 2002.

YEH, J.; LIOU, S.; LAI, M.; CHANG, Y.; HUANG, C.; CHEN, C.; JAW, J.; TSAI, T.; YU, Y. Comparative studies of the properties of poly(methyl methacrylate) – clay nanocomposite prepared by in situ emulsion polymerization and solution dispersion. *Journal Applied Polymer Science*, v.94, pp. 1936-1946, 2004.

YEH, J.; WENG, C.; LIAO, W.; MAU Y. Anticorrosively enhanced PMMA-SiO₂ hybrid coatings prepared from the sol-gel approach with MSMA as the coupling agent. *Surface & Coatings Technology*, v. 201, pp. 1788-1795, 2006.

YIVE, N. S. C. K.; CORRIU, R. J. P.; LECLERCQ, D.; MUTIN, P. H.; VIOUX, C. Silicon carbonitride from polymeric precursors: thermal cross-linking and pyrolysis of oligosilazane model compounds. *Chemistry of Materials*, v. 4, pp. 141-146, 1992.

ZANDI-ZAND, R.; ERSHAD-LANGROUDI, A.; RAHIMI, A. Silica based organic-inorganic hybrid nanocomposite coatings for corrosion protection. *Progress in Organic Coatings*, v. 33, pp. 286-291, 2005.

ZANDI-ZAND, R.; VERBEKENB, K.; ADRIAENSA, A. The corrosion resistance of 316L stainless steel coated with a silane hybrid nanocomposite coating. *Progress in Organic Coating*, v. 72, pp. 709-715, 2011.

ZHANG, Y.; ZHANG, R.; YANG, C.; XU, J.; ZHENG, J.; LU, M. Stable acrylate/triethoxyvinylsilane (VTES) core-shell emulsion with low surface tension made by modified micro-emulsion polymerization: effect of different mass ratio of MMA/BA in the core and shell. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 436, pp. 549-556, 2013.

ZHELUDKEVICH, M. L.; SAKCADI, I. M., FERREIRA, M. G. S. Sol-gel coatings for corrosion protection of metals. *Journal of Materials Chemistry*, v. 15, pp. 5099-5111, 2005.

ZOPPI, R. A.; NUNES, S. P. Uso do processo sol-gel na obtenção de materiais híbridos organo-inorgânicos: preparação, caracterização e aplicação em eletrólitos de estado sólido. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 1997.

ZOU, M.; HUANG, F.; NIE, J.; ZHANG, Z.; GE, XUEWU. Preparation and characterization of polysiloxane-polyacrylates composite latices and their film properties. *Polymer International*, v. 54, pp. 861-869, 2005a.

ZOU, M.; WANG, S.; ZHANG, Z.; GE, X. Preparation and characterization of polysiloxane-poly(butyl-acrylate-styrene) composite latices and their film properties. *European Polymer Journal*, v. 41, pp. 2602-2613, 2005b.

ZOU, M.; ZHAO, Q.; NIE, J.; ZHANG, Z. Preparation and characterization of polysiloxane-polyacrylates composite lattices by two seeded emulsion polymerization and their film properties. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 103, pp. 1406-1411, 2007.