

UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE
PROCESSOS E TECNOLOGIAS

INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE DIFERENTES OLIGÔMEROS
POLIÉDRICOS DE SILSESQUIOXANO (POSS) INCORPORADOS NA
RESINA EPÓXI NO DESEMPENHO À CORROSÃO EM SUBSTRATO
DE AÇO DE BAIXA LIGA

Marielen Longhi

Caxias do Sul, 2016

Marielen Longhi

**INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE DIFERENTES OLIGÔMEROS
POLIÉDRICOS DE SILSESQUIOXANO (POSS) INCORPORADOS NA
RESINA EPÓXI NO DESEMPENHO À CORROSÃO EM SUBSTRATO
DE AÇO DE BAIXA LIGA**

Dissertação apresentada no Programa de Pós Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias da Universidade de Caxias do Sul, visando a obtenção de grau de mestre em Engenharia de Processos, orientada por Dr^a Sandra Raquel Kunst e coorientada por Dr. Ademir José Zattera.

Caxias do Sul, 2016

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Universidade de Caxias do Sul
UCS - BICE - Processamento Técnico

L854i Longhi, Marielen, 1988-
Influência da adição de diferentes oligômeros poliédricos de silsesquioxano (POSS) incorporados na resina epóxi no desempenho à corrosão em substrato de aço de baixa liga / Marielen Longhi. – 2016.
94 f. : il. ; 30 cm

Apresenta bibliografia.
Dissertação (Mestrado) – Universidade de Caxias do Sul, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias, 2016.
Orientadora: Profa. Dra. Sandra Raquel Kunst ; Coorientador: Prof. Dr. Ademir José Zattera.

1. Poliedros oligoméricos silsesquioxanos. 2. Nanocompósitos (Materiais). 3. Resinas epóxi. 4. Materiais – Testes. I. Título.

CDU 2. ed.: 66.091

Índice para o catálogo sistemático:

1. Poliedros oligoméricos silsesquioxanos	66.091
2. Nanocompósitos (Materiais)	66.017-022.532
3. Resinas epóxi	678.686
4. Materiais – Testes	620.1

Catalogação na fonte elaborada pela bibliotecária
Ana Guimarães Pereira – CRB 10/1460

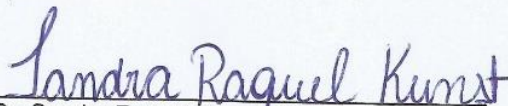
**"INFLUÊNCIA DA FUNCIONALIDADE DE DIFERENTES OLIGÔMEROS POLIÉDRICOS
DE SILSESQUIOXANO (POSS) INCORPORADOS NA RESINA EPÓXI NO
DESEMPENHO À CORROSÃO EM SUBSTRATO DE AÇO CARBONO DE BAIXA LIGA.**

Marielen Longhi

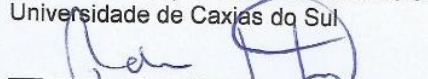
Dissertação de Mestrado submetida à Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias da Universidade de Caxias do Sul, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre em Engenharia de Processos e Tecnologias, Área de Concentração: Desenvolvimento de Processos e Produtos Industriais.

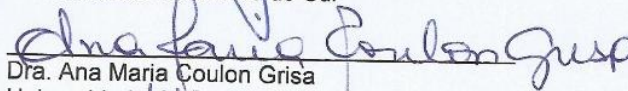
Caxias do Sul, 09 de maio de 2016.

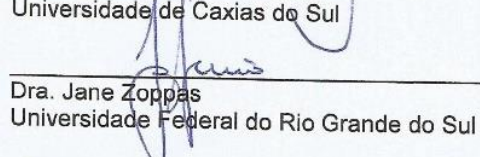
Banca Examinadora:

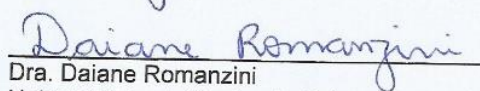


Dr. Sandra Raquel Kunst - Orientadora
Universidade de Caxias do Sul


Dr. Ademir José Zattera - Coorientador
Universidade de Caxias do Sul


Dra. Ana Maria Coulon Grisa
Universidade de Caxias do Sul


Dra. Jane Zoppas
Universidade Federal do Rio Grande do Sul


Dra. Daiane Romanzini
Universidade de Caxias do Sul

AGRADECIMENTOS

Eu poderia escrever uma dissertação apenas com os meus agradecimentos, acredito que ninguém conquista nada sozinho, sempre temos pessoas que nos ensinam, auxiliam e inspiram. A todos, que de alguma forma contribuíram para a execução deste trabalho, meus sinceros agradecimentos, em especial:

À Deus sobre todas as coisas, meu guardião, meu protetor, e a Nossa Senhora das Graças por me conceder tantas graças durante toda a execução deste trabalho.

Aos meus pais, Oscar Longhi e Sueli Maria Haefliger Longhi, e ao meu irmão Ricardo Oscar Longhi, por todo apoio emocional e financeiro, por todas as palavras de motivação, por todo o carinho a mim concedido, pela educação e valores cultivados, por toda a dedicação em me auxiliar no que foi cabível a eles.

À minha tão estimada Orientadora Dr^a. Sandra Raquel Kunst que, como um anjo, iluminou a minha caminhada, me abriu portas e mostrou-me que basta acreditar para alcançar um sonho. A você, profe, que se tornou minha amiga, irmã do coração, companheira para todos os momentos, minha eterna gratidão.

Ao meu Co-orientador Dr. Ademir José Zattera, pelos conhecimentos trocados por todo auxílio e compreensão.

À Universidade de Caxias do Sul pela oportunidade de desenvolver esta pesquisa, pela disponibilidade dos laboratórios e equipamentos.

À Universidade Feevale e a professora Dr^a. Cláudia Trindade Oliveira pelo tempo, laboratórios e equipamentos disponibilizados para as análises de micrografia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva.

Ao meu amigo Lucas Pandolphi Zini, que além de colega de trabalho, tornou-se bom amigo, irmão do coração, companheiro de congressos e publicações, cafés e almoços, risadas e reflexões, a você meu parceiro de todas as horas, meu sincero obrigada.

À professora Dr^a. Eliena Jonko Birriel pela participação e colaboração no início deste trabalho.

Ao pesquisador Vinicius Pistor, por todos os ensinamentos, pelos diversos treinamentos, pelas dicas e instruções.

Ao IC do projeto Epóxi/POSS Vinicius Soares Teixeira, agradeço por toda a dedicação, disponibilidade e parceria.

Aos meus colegas de curso, especialmente, Jhonattas Muniz, Marlova Pagnocceli, Alessandra Lavoratti.

À minha amiga Natália Pagot Tumelero que me acompanha desde o início da graduação, por todo apoio, por todas os fins de tarde passados com a Dora e o chimarrão, muito obrigada.

Aos meus amigos de longa data por toda força, motivação, risadas e companheirismo Raphael Bertotto, Giana Rossi, Camila D’Bastiani, Renata Marini, Karla Zucchi, e Karina H. Berwig, que durante dois anos foram minha companhia de estudo, cafés, academia e conversas.

À minha querida prima Elenita Longhi, pela hospedagem em Caxias do Sul, por todas palavras de motivação.

À minha amiga Suelem Ferreira pelas caronas, risadas e dicas durante todo o mestrado.

À minha analista, que por muitos anos me acompanha e jamais me deixou desistir, Sonia Galante.

Aos meus companheiros do LCOR-P, Gabriela Gobbi, Letícia Caio, Leticia Pederiva, Bruna Piazza, Patrícia Marcolin, Débora Guerra Salvador, Jessica Rossi e Oscar Neuwald pelos momentos de trabalho, aprendizado, pela amizade cultivada. Em especial à minha doce Andressa Xavier, que em pouco tempo se tornou alguém muito especial, por todos momentos juntas, Pink serei sempre grata.

“ A inteligência é o que você usa quando não sabe o que fazer.”

Jean Piaget

ARTIGO PUBLICADO

LONGHI, M.; PISTOR, V.; ZINI, L. P.; BIRRIEL, E. J.; KUNST, S. R.; ZATTERA, A. J. Influence of the functionality of Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane – POSS containing Glycidyl groups on the dispersion and interaction with epoxy nanocomposites. **Polymer Composites**. 2016. DOI: 10.1002/pc.23991

ARTIGOS SUBMETIDOS

LONGHI, M.; PISTOR, V.; ZINI, L. P.; KUNST, S. R.; ZATTERA, A. J. Influence of the type of epoxy resin and concentration of Glycidylisobutyl-POSS in the properties of the nanocomposite. **Polymer & Polymer Composites**. 2016.

LONGHI, M.; PISTOR, V.; ZINI, L. P.; KUNST, S. R.; ZATTERA, A. J. Influence of functionality of Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS) dispersed in epoxy resin for application in hybrid coating. **Materials Science Forum**. 2016

LONGHI, M.; PISTOR, V.; ZINI, L. P.; KUNST, S. R.; ZATTERA, A. J. Evaluation of the mechanic and electrochemical properties of an epoxy coating with addition of different polyhedral oligomeric silsesquioxanes (POSS) applied on substrate of low alloy steel. **Applied Surface Science**. 2016

ANAIS PUBLICADOS EM CONGRESSOS

LONGHI, M.; PISTOR, V.; ZINI, L. P.; BIRRIEL, E. J.; KUNST, S. R.; ZATTERA, A. J. Elaboração e caracterização de nanocompósitos de Oligômero Poliédrico de Silsesquioxano incorporados na resina epoxídica. **Anais do 13º Congresso Brasileiro de Polímeros** – Natal, RN, 18 a 22 de outubro de 2015.

LONGHI, M.; ZINI, L. P.; KUNST, S. R.; ZATTERA, A. J. Caracterização de um nanocompósito epóxi-POSS aplicado em substratos de aço pré-tratados com fosfato de zinco e óxido de zircônio. **Anais do 13º Congresso Brasileiro de Polímeros** – Natal, RN, 18 a 22 de outubro de 2015.

LONGHI, M.; PISTOR, V.; ZINI, L. P.; BIRRIEL, E. J.; KUNST, S. R.; ZATTERA, A. J. Influence of functionality of Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (Poss) dispersed in epoxy resin for application in hybrid coating. **Anais do PTECH - Tenth International Latin American Conference on Powder Technology** – Mangaratiba, RJ – Brazil, from 08th to 11th November, 2015.

LONGHI, M.; PISTOR, V.; ZINI, L. P.; BIRRIEL, E. J.; KUNST, S. R.; ZATTERA, A. J. Avaliação de um filme epóxi-POSS aplicado em substratos de aço pré-tratados com fosfato de zinco e óxido de zircônio na resistência à corrosão. **Anais do ABRAFATI Sustainability** – São Paulo, SP - 11 a 15 de outubro de 2015.

LONGHI, M.; PISTOR, V.; ZINI, L. P.; KUNST, S. R.; ZATTERA, A. J. Avaliação da resistência à corrosão de filmes híbridos de diferentes oligômeros poliédricos de silsesquioxano (POSS) incorporados na resina epóxi aplicados em aço carbono 1010. **Anais do INTERCORR** – Buzios, RJ – 16 a 20 de maio de 2016.

SIGLAS, TERMOS E ABREVIATURAS

ASTM - American Society for Testing and Materials;

ATR – Técnica de Reflexão Total Atenuada;

DGEBA - Diglicidil Éter de Bisfenol-A;

DMA - Análise Dinâmico-Mecânica;

DRX - Difração por Raio-X;

EDS - Espectroscopia de Energia Dispersiva;

EIE - Espectroscopia de Impedância Eletroquímica;

FTIR - Espectrometria de Infravermelho com Transformadas de Fourier;

KCl – Cloreto de Potássio;

MET - Microscopia Eletrônica de Transmissão;

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura;

NaCl – Cloreto de Sódio;

OCP - Monitoramento de Potencial de Circuito Aberto;

pH – Potencial Hidrogeniônico;

POSS - Oligômero Poliédrico de Silsesquioxano;

POSSmono – Glicidilisobutil-POSS;

POSStri – Triglicidilisobutil-POSS;

POSSocta – Glicidil-POSS;

PU – Poliuretano;

TGA – Análise Termogravimétrica.

SÍMBOLOS

2θ – Ângulo de Incidência do Feixe de Raios-X;

λ – Comprimento de Onda;

ângulo theta – Ângulo de Fase;

E' – Módulo de Armazenamento;

E'' – Módulo de Perda;

E_{ECS} – Potencial em Relação ao Eletrodo de Calomelano Saturado;

$\log f$ – Logaritmo da Frequência;

$\log Z$ – Logaritmo da Impedância;

R_a – Rugosidade Superficial Média;

$\tan \delta$ – Relação E''/E' – Tangente do Ângulo de fase δ entre a tensão aplicada e a resposta do sistema;

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	19
2 OBJETIVOS	21
2.1 OBJETIVO GERAL	21
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	21
3 REFERENCIAL TEÓRICO	22
3.1 AÇO	22
3.2 CORROSÃO ELETROQUÍMICA	23
3.2.1 Processo corrosivo em aço	23
3.2.2 Mecanismo de proteção à corrosão pela aplicação de revestimentos	23
3.3 REVESTIMENTOS ORGÂNICOS	26
3.4 NANOTECNOLOGIA	27
3.4.1 Compósitos e nanocompósitos	28
3.5 NANOCOMPÓSITOS DE MATRIZ POLIMÉRICAS	29
3.5.1 Resina Epóxi	29
3.5.2 Oligômeros Poliédricos de Silsesquioxano – POSS	32
4 MATERIAIS E MÉTODOS	39
4.1 MATERIAIS	39
4.2 PREPARAÇÃO DO NANOCOMPÓSITO EPÓXI-POSS	40
4.2.1 Primeira etapa de preparação das amostras	40
4.2.2 Segunda etapa de preparação das amostras	41
4.3 IDENTIFICAÇÃO DAS AMOSTRAS	42
4.4 ENSAIOS DE CARACTERIZAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS	43
4.4.1 Análise Termogravimétrica (TGA)	43
4.4.2 Espectrometria de Infravermelho com Transformadas de Fourier (FTIR)	44
4.4.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	44
4.4.4 Análise Termodinâmico Mecânica (DMA)	44
4.4.5 Análise de Difração por Raio-X (DRX)	44
4.5 ENSAIOS DE CARACTERIZAÇÃO DOS REVESTIMENTOS APLICADOS AO SUBSTRATO METÁLICO	45
4.5.1 Perfilometria	45
4.5.2 Ângulo Contato	45
4.5.3 Monitoramento de potencial de circuito aberto (OCP)	45
4.5.4 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)	46
4.5.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia de energia dispersiva (EDS)	46
4.5.6 Resistência ao impacto	47
4.5.7 Aderência	47
4.5.8 Flexibilidade	47
4.5.9 Dureza lápis	48
4.5.10 Brilho	48
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	48
5.1 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)	48
5.2 ESPECTROMETRIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADAS DE FOURIER (FTIR)	51

5.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET)	54
5.4 ANÁLISE TERMODINÂMICO MECÂNICA (DMA).....	56
5.5 ANÁLISE DE DIFRAÇÃO POR RAIOS-X (DRX).....	60
5.6 ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA (EDS) – MAPEAMENTO DE SILÍCIO	62
5.7 PERFILOMETRIA	63
5.8 ÂNGULO CONTATO	65
5.9 MONITORAMENTO DO POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO (OCP).....	68
5.10 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA (EIE).....	70
5.11 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	73
5.12 ADERÊNCIA	77
5.13 FLEXIBILIDADE	77
5.14 RESISTÊNCIA AO IMPACTO	79
5.15 DUREZA À LÁPIS	80
5.16 BRILHO.....	81
6 CONCLUSÕES	83
7 REFERÊNCIAS	85

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Composição química do aço de baixa liga em percentual mássico	40
Tabela 2: Nomenclatura dos componentes das amostras	43
Tabela 3: Componentes e concentração de cada amostra.....	43
Tabela 4: Dureza à lápis para a resina epóxi e os revestimento contendo os diferentes POSS na concentração de 5% (m/m) aplicados sobre aço.....	81

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Diagrama de equilíbrio potencial–pH para o sistema Fe-H ₂ O (T = 25 °C) [a]. A figura [b] esquematiza as informações que os domínios do diagrama são capazes de fornecer.	24
Figura 2: Estrutura química do grupo glicidil.	30
Figura 3: Fórmula estrutural da resina epóxi DGEBA.	30
Figura 4: Reação de obtenção da resina epóxi.	31
Figura 5: Diferentes estruturas apresentadas pelos silsesquioxanos [a] e estrutura geral de um oligômero poliédrico de silsesquioxano [b].	34
Figura 6: Estrutura da gaiola de POSS e os radicais orgânicos mais comuns.	34
Figura 7: Condensação hidrolítica na síntese de POSS.	35
Figura 8: Ilustração do processo de formação de micelas.	37
Figura 9: Número de publicações por ano relacionadas à adição de POSS em revestimentos orgânicos.	37
Figura 10: Fórmulas estruturais do Glicidilisobutil-POSS [a], Triglicidilisobutil-POSS [b] e Glicidil-POSS [c].	39
Figura 11: Molde de borracha empregado na confecção dos corpos de prova.	41
Figura 12: Fluxograma de preparação das amostras nas duas etapas.	42
Figura 13: Escala de dureza lápis.	48
Figura 14: Curvas termogravimétricas para DGEBA e nanocompósitos contendo os diferentes tipos de POSS em concentrações de 2,5 e 5% (m/m).	49
Figura 15: Curvas derivada termogravimétricas para DGEBA e nanocompósitos contendo os diferentes tipos de POSS em concentrações de 2,5 e 5% (m/m).	51
Figura 16: Espectros de FTIR para DGEBA e respectivos nanocompósitos.	52
Figura 17: Espectros de FTIR para os Oligômeros Poliédricos de Silsesquioxano.	54
Figura 18: Análises de MET para as amostras: (a) DGEBA/POSSmono, (b) DGEBA/POSStri.	55
Figura 19: Análises de MET para as amostras DGEBA/POSSocta.	56
Figura 20: Curvas de módulo de armazenamento (E') e módulo de perda (E'') para DGEBA e nanocompósitos contendo 2,5% (m/m).	57
Figura 21: Curvas de tan δ para o DGEBA e os nanocompósitos contendo 2,5 % (m/m).	58
Figura 22: Curvas de módulo de armazenamento (E') e módulo de perda (E'') para DGEBA e nanocompósitos contendo 5% (m/m).	58
Figura 23: Curvas de tan δ para o DGEBA e os nanocompósitos contendo 5 % (m/m).	60
Figura 24: Difractogramas da DGEBA e respectivos nanocompósitos contendo os diferentes tipos de POSS em concentrações de 2,5 e 5% (m/m).	61
Figura 25: Difractograma do POSSmono.	62
Figura 26: Mapeamento por EDS do elemento Silício para as amostras: a)DGEBA/POSSmono	63
Figura 27: Perfil de rugosidade Ra das amostras: a) DGEBA, b) DGEBA/POSSmono, c) DGEBA/POSStri, d) DGEBA/POSSocta aplicados sobre o aço.	65
Figura 28: Esquema representativo do caráter hidrofílico de uma superfície.	66
Figura 29: Imagens e médias das medidas de ângulo de contato.	68

Figura 30: Curvas da análise de monitoramento de potencial de circuito aberto para o aço sem revestimento e revestido com a resina e respectivos nanocompósitos.....	70
Figura 31: Curvas de Bode para as amostras estudadas durante 14 semanas de imersão.....	71
Figura 32: Curvas de Bode para as amostras estudadas durante 18 semanas de imersão.....	72
Figura 33: Curvas de Bode para as amostras estudadas durante 20 semanas de imersão.....	72
Figura 34: Representação esquemática da permeação do eletrólito nos revestimentos: a) DGEBA/POSSmono e b)DGEBA/POSSocta.....	73
Figura 35: Imagens após EIE e análise de MEV em três diferentes pontos da amostra DGEBA.....	74
Figura 36: Imagens após EIE e análise de MEV em três diferentes pontos da amostra DGEBA/POSSmono.....	74
Figura 37: Imagens após EIE e análise de MEV em três diferentes pontos da amostra DGEBA/POSStri.....	75
Figura 38: Imagens após EIE e análise de MEV em três diferentes pontos da amostra DGEBA/POSSocta.....	75
Figura 39: Diagrama de Pourbaix do ferro destacando a zona de equilíbrio da solução da análise de EIE para o sistema DGEBA/POSSocta.....	76
Figura 40: Ensaio de aderência para as amostras: a)DGEBA, b)DGEBA/POSSmono, c)DGEBA/POSStri, d)DGEBA/POSSocta aplicados sobre o aço.....	77
Figura 41: Teste de Flexibilidade para (a) DGEBA e para o nanocompósito (b) DGEBA/POSSmono aplicada sobre o aço.....	78
Figura 42: Teste de Flexibilidade para os nanocompósitos (a) DGEBA/POSStri e (b) DGEBA/POSSocta aplicado sobre o aço.....	79
Figura 43: Resistência ao impacto para as amostras: a) DGEBA, b) DGEBA/POSSmono, c) DGEBA/POSStri, d) DGEBA/POSSocta aplicados sobre o aço.....	80
Figura 44: Análise de Brilho para as amostras estudadas em três diferentes angulações 20, 60 e 85°.....	82
Figura 45: Efeito da rugosidade superficial sobre a reflexão da luz.....	82

RESUMO

A resina epóxi é uma das matrizes mais empregadas na produção de compósitos e revestimentos. Destaca-se no grupo dos materiais termorrígidos devido à facilidade de processamento, suas propriedades mecânicas e à estabilidade térmica. Propriedades como resistência à temperatura e flexibilidade têm sido sistematicamente modificadas pelo uso de diferentes materiais, como argilominerais e, mais recentemente, oligômeros poliédricos de silsesquioxano – POSS, aplicados em matrizes epóxi. Os oligômeros poliédricos de silsesquioxano (POSS) usados na preparação de nanocompósitos termorrígidos têm sido estudados na obtenção de materiais híbridos capazes de suportar temperaturas mais elevadas, promover aumento de propriedades mecânicas e melhorar propriedades de superfície como, por exemplo, a hidrofobicidade do polímero. Os grupos funcionais mais comuns utilizados na preparação de nanocompósitos com resina epóxi são aminas, álcoois e grupos epóxi. A funcionalidade da nanogaiola é importante, uma vez que um termorrígido formado por uma microestrutura reticulada apresente uma microestrutura tridimensional que pode interagir em qualquer direção formando ligações ou interagindo na interface das gaiolas inseridas. Nesse contexto, foi avaliado a influência da adição de três diferentes oligômeros poliédricos de silsesquioxano – POSS (Glicidilisobutil-POSS, Triglicidilisobutil-POSS e Glicidil-POSS), em duas diferentes concentrações 2,5% e 5% (m/m), em resina epoxídica, no comportamento morfológico, mecânico e eletroquímico quando aplicados em aço de baixa liga. Com adição de POSS à resina epóxi, observou-se um aumento na rugosidade e hidrofobicidade do revestimento, além de se obter uma maior resistência à termoxidação e um aumento nos valores de temperatura de transição vítrea do material em comparação com a amostra de resina epóxi. Dentre os sistemas estudados, a amostra contendo Glicidilisobutil-POSS (POSSmono) apresentou os melhores resultados em relação à resistência à corrosão, promovendo um aumento nos valores de ângulo de contato e na impedância eletroquímica. No quesito dispersão na matriz polimérica, o Glicidil-POSS (POSSocta) apresentou uma dispersão ineficiente com a formação de aglomerados, o que hipoteticamente influenciou no seu baixo desempenho no comportamento eletroquímico em relação aos demais sistemas.

Palavras-chave: POSS, resina epóxi, corrosão.

ABSTRACT

The epoxy resin is one of the matrices most used in manufacturing composites and coatings. It is highlighted in the group of thermosetting materials due to good processability, mechanic behavior and thermal stability. Properties as thermal resistance and flexibility have been systematically modified by the use of different materials, as clays and, more recently, polyhedral oligomeric silsesquioxanes – POSS, applied in epoxy matrices. The polyhedral oligomeric silsesquioxanes (POSS) in thermosetting nanocomposites have been studied in hybrid materials able to support higher temperatures, promoting increase of mechanic properties and improving surface properties such as, for example, the hydrophobicity of the polymer. The most common functional groups used to preparing nanocomposites with epoxy resin are amines, alcohols and epoxy groups. The nanocage functionality is important, once a thermosetting formed by a reticulated microstructure presents a three-dimensional microstructure that can interact in any direction, making bonds or interacting on the interface of the inserted cages. In this context, it was evaluated the influence of three different polyhedral oligomeric silsesquioxanes – POSS (Glycidylisobutyl-POSS, Triglycidylisobutyl-POSS and Glycidyl-POSS), at two different contents 2.5% and 5% (w/w), in epoxy resin, in the morphological, mechanic and electrochemical behavior when applied on low alloy steel. Adding POSS in the epoxy resin, it was observed an increase in roughness and hydrophobicity of the coating. Moreover, it was reached a higher thermal oxidation resistance and an increase in the values of glass transition temperature of the material, regarding the epoxy resin sample. Among the studied systems, the sample containing Glycidylisobutyl-POSS (POSSmono) showed the best results, regarding the corrosion resistance. The addition of POSSmono in the epoxy resin promoted an increase of contact angle and electrochemical impedance values. Regarding the dispersion in the polymeric matrix, the Glycidyl-POSS (POSSocta) presented an inefficient dispersion, with formation of agglomerates, which hypothetically influenced in its low performance in the electrochemical behavior, regarding the other systems.

Keywords: POSS, epoxy resin, corrosion.

1 INTRODUÇÃO

Os revestimentos orgânicos foram utilizados, durante um longo período de tempo, apenas com o intuito de melhorar o aspecto estético, ou seja, decorativo, dos materiais por eles recobertos. O quesito proteção à corrosão tornou-se importante com a introdução das tintas e vernizes em países da América do Norte e da Europa, onde as condições climáticas eram mais severas, principalmente devido às temperaturas negativas. A partir desse momento, as formulações de tintas tornaram-se mais complexas, e atualmente os revestimentos têm por finalidade, além de embelezar e proteger os substratos, conferir ou incrementar propriedades tais como antiderrapante, isolantes, condutoras, entre outras (ADAMI, 2002; ESPOSITO et al., 2014; FAZENDA, 2009; POPOV, 2015).

Historicamente, a partir do começo do século XX, observa-se um significativo progresso no segmento de inovação tecnológica dos revestimentos orgânicos. Ilustram esse desenvolvimento o surgimento de revestimentos à base de nitrocelulose no ano de 1920, as resinas sintéticas, substituindo as resinas de base vegetal e animal em 1930, as resinas epóxi preparadas a partir de epicloriglicina em 1927, as resinas epóxi baseada no bisfenol-A em 1936 (HODGKIN et al., 1998; JIN et al., 2015; PAUL, 1996) e, por consequência, um aprimoramento dos métodos de pintura empregados (ADAMI, 2002; JIN et al., 2015; JOHNSTON et al., 2015; MICHELS et al. 2015;).

A resina epóxi é uma das matrizes mais empregadas na produção de revestimentos. Destaca-se no grupo dos materiais termorrígidos devido à facilidade de processamento, por suas propriedades mecânicas e estabilidade térmica (ESPOSITO et al., 2014; HODGKIN et al., 1998; JOHNSTON et al., 2015; KANNAN et al., 2006; MICHELS et al., 2015; ZHANG et al., 2007). Entre as principais aplicações para as resinas epóxi destacam-se o uso em revestimentos orgânicos (ADAMI, 2002; ESPOSITO et al., 2014; FAZENDA, 2009; HODGKIN et al., 1998; PAUL, 1996 POPOV, 2015;), compósitos poliméricos, encapsulantes e adesivos industriais (JOHNSTON et al., 2015; MICHELS et al., 2015;; PISTOR et al., 2014).

Entretanto, propriedades como rigidez, resistência à tração e temperatura têm sido sistematicamente modificadas mediante o uso de diferentes materiais, como argilominerais, compostos halogenados e, mais recentemente, de oligômeros poliédricos de silsesquioxano (POSS), aplicados em diversas matrizes poliméricas com o objetivo de melhorar a resistência à corrosão (CALLISTER, 2012; JOHNSTON et al., 2015; MICHELS et al., 2015; PISTOR et al., 2014).

A utilização de materiais híbridos, devido a obtenção de resultados significativos em termos de melhoria das propriedades térmicas, mecânicas e elétricas dos materiais, está aumentando em substituição aos materiais tradicionais, cujas propriedades individuais não atendem às crescentes exigências do mercado como obter melhor desempenho, segurança, economia e durabilidade requeridas pelo mercado (CALLISTER, 2012; KANNAN et al., 2006; PISTOR et al., 2013; PISTOR et al., 2014; ZHANG et al., 2007).

A nanotecnologia trouxe inovação para as formulações de revestimentos orgânicos. Propriedade protetivas puderam ser aprimoradas utilizando-se baixos percentuais em massa de cargas em resinas poliméricas. Algumas cargas promovem o efeito barreira nos revestimentos podem ser aplicados em superfícies metálicas que dificultam o contato com o meio corrosivo, minimizando desta forma o processo de corrosão do aço. A durabilidade do revestimento e a eficiência do processo protetivo são dependentes da natureza química, da sua espessura da camada de filme aplicada, das forças de adesão, e da permeabilidade à passagem do eletrólito. (FU et al., 2008; FAZENDA, 2009; GENTIL, 2011).

Com adição de POSS à resina epóxi, observa-se uma melhora nas propriedades mecânicas de impacto e resistência à flexão, além de se obter uma maior resistência à termoxidação e um aumento significativo nos valores de temperatura de transição vítrea do material (FU et al., 2008; ZHANG et al., 2007; PISTOR et al., 2013; PISTOR et al., 2014).

No entanto, poucos estudos investigaram a aplicação de revestimentos epoxídicos modificados com a incorporação de POSS na proteção à corrosão de substratos metálicos, além dos mecanismos que podem estar associados à propriedade de barreira que se espera obter com estes revestimentos, graças à sua natureza híbrida. Nesse sentido, o objetivo deste trabalho é avaliar a influência da adição de três diferentes oligômeros poliédricos de silsesquioxano – POSS (Glicidilisobutil-POSS, Triglicidilisobutil-POSS e Glicidil-POSS), em duas diferentes concentrações 2,5% e 5% (m/m), em resina epoxídica, no comportamento morfológico, mecânico e eletroquímico quando aplicados em aço de baixa liga.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar a influência da adição de três diferentes oligômeros poliédricos de silsesquioxano – POSS (Glicidilisobutil-POSS, Triglicidilisobutil-POSS e Glicidilisobutil-POSS), em duas diferentes concentrações 2,5% e 5% (m/m), em resina epoxídica, no comportamento morfológico, mecânico e eletroquímico quando aplicados em aço de baixa liga.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar o comportamento térmico do nanocompósito epóxi/POSS, através de Análise Termogravimétrica (TGA).
- Caracterizar o comportamento estrutural dos nanocompósitos epóxi/POSS obtido mediante a técnica de Espectroscopia de Infravermelho com Transformadas de Fourier (FTIR) e Difração de Raios-X (DRX);
- Avaliar as propriedades viscoelásticas do nanocompósito epóxi/POSS através da Análise Termodinâmico-Mecânica (DMTA);
- Avaliar a resistência à corrosão do filme epóxi/POSS aplicados ao substrato metálico, através de ensaios de Monitoramento de Potencial de Circuito Aberto (OCP) e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE);
- Comparar as propriedades mecânicas dos revestimentos epóxi/POSS com as da resina epóxi não modificada através dos ensaios de Aderência, Resistência ao Impacto e Flexibilidade;
- Analisar o aspecto morfológico dos revestimentos epóxi/POSS aplicados no substrato, realizando ensaios de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) para determinar o tipo de compósito obtido com a adição de POSS.
- Analisar a hidrofobicidade dos revestimentos através do método da gota Sésil.
- Analisar o perfil de rugosidade da superfície do revestimento através do ensaio de Perfilometria.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 AÇO

O aço é uma das ligas mais utilizadas industrialmente na confecção de estruturas metálicas, máquinas e implementos agrícolas. Composta basicamente por ferro e carbono, possui em sua composição outros elementos em quantidades limitadas como silício, cobre, enxofre e fósforo (CALLISTER, 2012; GENTIL, 2011; TELLES, 2003). Os elementos químicos contidos na liga ferro-carbono atuam como agente de resistência evitando, basicamente, o deslocamento dos átomos de ferro na estrutura cristalina. Estes componentes conferem ao material propriedades como ductilidade, que não são encontradas no ferro fundido pela sua fragilidade (CALLISTER, 2012; TELLES, 2003).

A proporção da quantidade de carbono na composição da liga define o tipo de aço e a nomenclatura utilizada. Os tipos de aço são, geralmente, classificados pela composição química, pela quantidade de carbono e outros elementos na liga, e pela constituição da microestrutura. De um modo geral, o aumento da dureza e diminuição da ductilidade de uma liga ferro-carbono é proporcional ao aumento do percentual de carbono contido na liga (DEYÁ, 2015; GENTIL, 2011; YE et al., 2015; RAMANATHAN, 1988). Aços de baixa liga, que contêm baixas frações de carbono na composição, apresentam baixa resistência mecânica e alta tenacidade. Geralmente são aplicados em sistemas usinados ou soldados, além de chapas e placas para tubos (CALLISTER, 2012; YE et al., 2015; TELLES, 2003).

Alguns dos elementos constituintes do aço, se presentes em quantidades inadequadas, podem ser prejudiciais às propriedades do material, como por exemplo o enxofre, que causa segregação modificando a composição química do aço. Além desses fatores, o aço, por ser constituído majoritariamente por ferro, é vulnerável ao processo corrosivo uma vez que o ferro em contato com o oxigênio, se oxida com facilidade. Reações anódicas e catódicas ocorrem simultaneamente quando o aço entra em contato com um eletrólito, sendo este processo conhecido como corrosão eletroquímica (DEYÁ, 2015; GENTIL, 2011; YE et al., 2015; RAMANATHAN, 1988).

3.2 CORROSÃO ELETROQUÍMICA

A corrosão pode ser entendida como a reação do material com os elementos que constituem o meio em que ele se encontra em contato. Quando isso ocorre, geralmente com materiais metálicos, tem-se perda de qualidades essenciais, como resistência mecânica, elasticidade, ductilidade, além de gerar alterações indesejáveis e prejudiciais, tais como desgaste, variações químicas ou modificações estruturais (DEYÁ, 2015; GENTIL, 2011; YE et al., 2015; RAMANATHAN, 1988).

Alguns autores destacam processos de degradação em polímeros, borrachas, concreto, madeira, cerâmicas, e outros materiais não metálicos, pela luz solar ou produtos químicos, como processo corrosivo, entretanto nestes casos o tipo de corrosão não pode ser classificada como corrosão eletroquímica (GENTIL, 2011; YE et al., 2015; RAMANATHAN, 1988).

Entretanto, há um grande número de tipos de corrosão, dependendo do tipo de materiais envolvidos e da natureza dos meios a que estão submetidos. Dentre os tipos de corrosão que ocorrem com aço, destacam-se a corrosão galvânica, corrosão eletrolítica e corrosão seletiva, além da corrosão induzida por microrganismos e as associadas a solicitações mecânicas (CASIMIRO, 2010; GENTIL, 2011; PIAZZA, 2011).

3.2.1 Processo corrosivo em aço

Do ponto de vista cristalográfico, os materiais metálicos geralmente revelam ordenamento cristalino simples, com uma alta densidade atômica e elevada simetria, o que lhes confere uma considerável elasticidade, resistência à tração e compressão, além de plasticidade e ductilidade. Isso faz dessa classe de materiais a mais explorada para a confecção de equipamentos de processos industriais (CASIMIRO, 2010; TELLES, 2003).

O aço tem sido a liga metálica mais utilizada no segmento de bens de produção básicos da sociedade devido ao seu baixo custo e às suas características mecânicas. Nesse sentido, devido à amplitude de sua utilização, é de se esperar que o campo de exposição à deterioração também ocorra amplamente (TELLES, 2003; VILLAS, 2006).

3.2.2 Mecanismo de proteção à corrosão pela aplicação de revestimentos

Uma vez constatada a impermeabilidade inerente aos revestimentos (sejam orgânicos, inorgânicos ou organometálicos) aplicados sobre substratos metálicos com finalidade estética e

4 MATERIAIS E MÉTODOS

protetiva, é necessário levar em consideração os processos que se desenvolvem na interface substrato-película que atuam como aceleradores do processo de degradação do revestimento e, conseqüentemente, da corrosão metálica (LEIDHEISER, 1987; LEITE, 2004; MORCILLO, 1999).

A presença de contaminantes hidrossolúveis acarreta uma aceleração do processo corrosivo do aço, induzindo à formação de bolhas que rompem a camada protetora aplicada. As bolhas são inicialmente formadas por $H_2O_{(g)}$ e, em seguida, pelos produtos do processo corrosivo (BEZERRA et al., 2007).

Os revestimentos orgânicos são capazes de absorver $H_2O_{(g)}$, induzindo à intumescência do filme. Quando a intumescência acontece em regiões preferenciais (localizadas), o empolamento pode ser iniciado, permitindo que a $H_2O_{(g)}$ absorvida se acumule na região interfacial. Deve-se também levar em consideração o surgimento de bolhas de ar ou de componentes voláteis da tinta, servindo como um sítio precursor do processo corrosivo (BEZERRA et al., 2007; TELLES, 2003; SANTOS, 2005).

É necessário considerar o comportamento do metal em função do pH do meio. Este pode ser previsto através do diagrama de Pourbaix, que fornece uma ideia das possíveis reações e produtos de corrosão que surgem no processo corrosivo, expressos em um diagrama de equilíbrio de potencial versus pH e que mostra as regiões de estabilidade termodinâmica de diferentes espécies do sistema. A Figura 1 apresenta o diagrama de Pourbaix do ferro (POURBAIX, 1974).

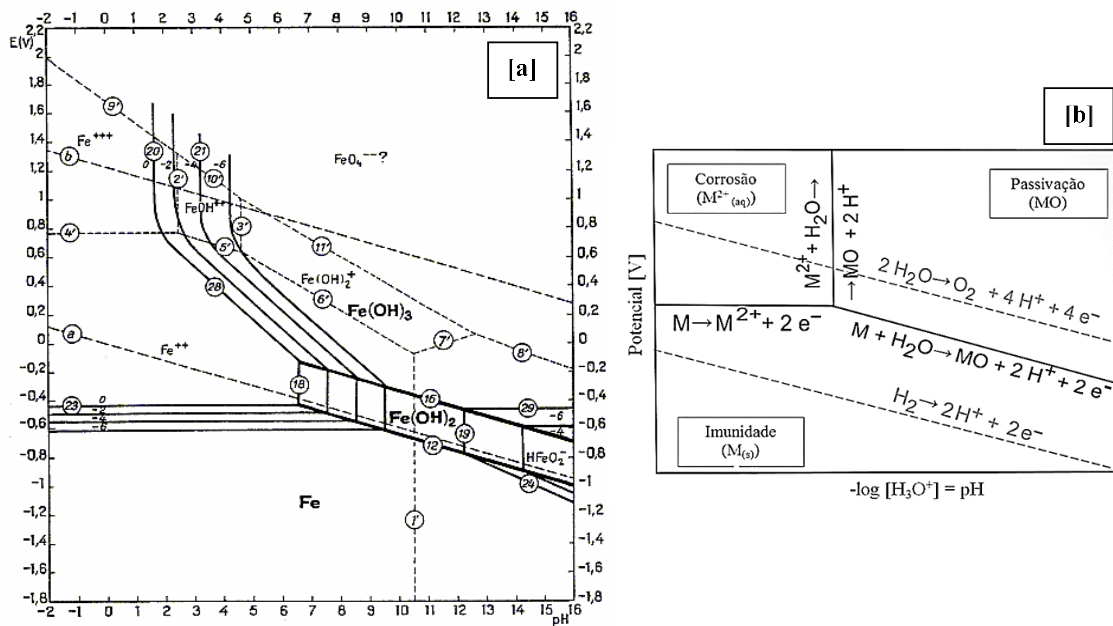


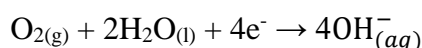
Figura 1: Diagrama de equilíbrio potencial-pH para o sistema Fe-H₂O (T = 25 °C) [a]. A figura [b] esquematiza as informações que os domínios do diagrama são capazes de fornecer. Fonte: POURBAIX, 1976.

Pela análise do diagrama apresentado na Figura 1, observa-se que em potenciais muito baixos, o ferro se apresenta imune e não reage com o meio, embora possam estar ocorrendo diversas reações em sua superfície, não havendo nesta região possibilidade de ocorrer degradação do material. Já em potenciais mais altos e pH ácido, o ferro se apresenta ativo e com dissolução constante. Em potenciais mais altos e pH alcalino, o ferro, por sua vez, forma uma película de óxido (GENTIL, 2011; RAMANATHAN, 1988).

Dentre as técnicas atuais disponíveis no mercado empregadas na proteção anticorrosiva, o uso de tintas é uma das formas mais atraentes. Isto se deve a sua facilidade de aplicação, além da relação custo-benefício e do aspecto estético proporcionado pelos revestimentos (FAZENDA, 2009; GENTIL, 2011; NUNES et al., 1998; POPOV, 2015).

O processo envolvido na formação de um filme protetivo depende de dois fatores: (a) a coesão entre os constituintes do revestimento e (b) a adesão do revestimento ao substrato, sendo que suas naturezas podem ter origem distintas, como forças mecânicas e eletrostáticas. Estes dois fatores, no entanto, são antagônicos, uma vez que, caso a coesão entre os constituintes seja máxima, a adesão será nula, ainda que a procura seja pela formulação que revele grande aderência, sem prejuízo da coesão molecular, resultando em filmes resistentes e flexíveis (LEITE, 2004; NUNES et al., 1998; SANTOS, 2005).

No caso da proteção do aço por tintas a reação catódica em eletrólitos neutros é a reação de redução do oxigênio representada pela reação a seguir:



O filme de tinta deve atuar como uma barreira e impedir a passagem de elétrons, ou $\text{H}_2\text{O}_{(g)}/\text{H}_2\text{O}_{(l)}$ ou $\text{O}_{2(g)}$. Uma vez que as películas de tinta são condutores iônicos e não condutores eletrônicos, $\text{H}_2\text{O}_{(g)}/\text{H}_2\text{O}_{(l)}$ e $\text{O}_{2(g)}$ passam facilmente através de sua estrutura e mantêm a velocidade de corrosão do aço semelhante à do aço não revestido. A reação anódica será prevenida se o metal for protegido catodicamente ou passivado anodicamente (GENTIL, 2011; RAMANATHAN, 1988).

Partindo dessa premissa, as formulações usualmente empregadas nas tintas visam uma sinergia entre os aspectos preponderantes na proteção à corrosão dos substratos metálicos. Os mecanismos envolvidos neste processo podem ser agrupados em três tipos básicos: inibição anódica, proteção catódica e proteção por barreira (MORCILLO, 1999; NUNES et al., 1998; SANTOS, 2005;).

3.2.2.1 Inibição anódica

Também conhecida por passivação anódica, este mecanismo é observado nas tintas de fundo ou *primer*, em cuja composição são identificados pigmentos com características alcalinas ou que apresentam uma solubilidade capaz de, na presença de $H_2O_{(l)}$ e $O_{2(g)}$, fornecerem substâncias com propriedades inibidoras de corrosão, dando origem à formação de uma camada passiva sobre a superfície, retardando, minimizando ou mesmo inibindo o processo corrosivo. Exemplos dos pigmentos mais utilizados com esta finalidade são o zarcão, os cromatos e os fosfatos de zinco (GENTIL, 2011; NUNES et al., 1998; SANTOS, 2005).

3.2.2.2 Proteção catódica

Mecanismo observado nas tintas com pigmentos metálicos que possuem uma posição inferior ao ferro na série eletroquímica. As mais comuns são as tintas ricas em zinco, de modo que, devido ao alto teor de zinco metálico no filme seco, haja a formação de um par galvânico devido ao surgimento de uma continuidade elétrica entre as partículas do zinco e o aço (LEIDHEISER, 1987; NUNES et al., 1998; SANTOS, 2005; VILLAS, 2006).

3.2.2.1 Proteção por barreira

Trata-se do mecanismo fornecido pela grande maioria dos revestimentos comerciais. Consiste basicamente na aplicação de uma película entre o substrato e o meio corrosivo que deva ser a mais impermeável possível, resultando em um sistema substrato/meio corrosivo com alta resistência, e que apresente uma corrente de corrosão desprezível. Experimentalmente, todas as películas são parcialmente permeáveis; portanto, ao longo do tempo, o eletrólito é capaz de alcançar o substrato, iniciando assim o processo corrosivo. Para esse tipo de mecanismo, a eficiência da proteção anticorrosiva é função da espessura do revestimento aplicado e da resistência da tinta ao meio corrosivo (BEHZADNASAB et al., 2011; JÈGDIC et al., 2011; NUNES et al., 1998; SANTOS, 2005).

3.3 REVESTIMENTOS ORGÂNICOS

Os revestimentos poliméricos orgânicos são comumente utilizados para separar superfícies metálicas de meios corrosivos. Entretanto, esse tipo de revestimento, em sua

maioria, é isolante e higroscópico, e apresenta-se com propriedades anticorrosivas limitadas. Para incrementar as propriedades dos revestimentos, utilizam-se aditivos e cargas em sua composição. As propriedades finais do revestimento são definidas, principalmente, pelo tipo de resina, cargas, solventes e aditivos utilizados na formulação (FAZENDA, 2009; NUNES et al., 1998; POPOV, 2015; YE et al., 2015;).

De um modo geral, a resistência dos revestimentos orgânicos é limitada, dependendo da espessura da camada de filme aplicada, do tipo de substrato, do revestimento e da interface metal/revestimento, do meio em que se encontra, além de que os revestimentos orgânicos podem apresentar permeabilidade à $H_2O_{(l)}$, O_2 e à íons (JÈGDIC et al., 2011; NUNES et al., 1998; POPOV, 2015). Estudos indicam que o uso de cargas adequadas e dimensões condizentes ao meio, tais como nanocargas, mesmo que em baixas concentrações, podem apresentar propriedades de barreira superiores às convencionais (BEHZADNASAB et al., 2011; JÈGDIC et al., 2011; ROMANZINI et al., 2015).

Pesquisas recentes destacam o uso de argilo-minerais como mica muscovita e montmorilonita (BERTUOLI et al., 2014; PIAZZA, 2011; ROMANZINI et al., 2015;), e também os oligômeros poliédricos de silsesquioxano (POSS), que se destaca pelas dimensões nanométricas que favorecem a dispersão na maioria dos casos. Neste sentido a nanotecnologia traz inovação para os revestimentos orgânicos (OLIVEIRA, 2008; PEROTTI, 2013; PISTOR, 2012; PISTOR et al., 2014).

3.4 NANOTECNOLOGIA

O desenvolvimento da nanotecnologia é apontado como uma nova revolução tecnológica pelo seu enorme potencial de inovação para o desenvolvimento industrial e econômico. Por se tratar de um campo científico que abarca uma multidisciplinaridade técnica (incluindo a área de engenharia e ciência dos materiais), a nanotecnologia surge como uma ferramenta que, no segmento dos tratamentos superficiais, permite uma maior investigação (PAUL et al., 2008; PISTOR, 2012; TEGART, 2004).

O princípio básico da nanotecnologia é a construção e modificação de estruturas a partir da manipulação atômica. No caso do acabamento superficial, surge a possibilidade de se alterar as propriedades da superfície metálica com a deposição de camadas nanométricas de uma variedade de revestimentos que, de modo geral, demandem um menor consumo energético, apresentem um tratamento simples dos resíduos líquidos gerados, além de proporcionarem

aderência entre a camada de tinta e o substrato metálico (BEZERRA et al., 2007; PAUL et al., 2008; PISTOR, 2012; TEGART, 2004).

3.4.1 Compósitos e nanocompósitos

Compósito é a definição de um material composto por um ou mais componentes quimicamente diferentes, sendo formado por uma matriz (*fase contínua*) e um reforço (*fase dispersa*), em percentuais superiores à 10% em massa, exibindo uma combinação de propriedades que o torna superior a cada fase de sua constituição. A fase contínua e a fase dispersa são separadas por uma interface, porém possuem uma grande capacidade de adesão. De modo geral, a matriz tem por finalidade proteger o reforço do ambiente externo, evitando que o material disperso entre em contato com meios agressivos, mantendo o reforço em seu lugar e transferindo sua tensão para ele (CALLISTER, 2012; ESTEVES et al., 2004).

Como as propriedades dos compósitos dependem tanto das características do reforço (quantidade, tamanho, forma e distribuição) quanto da matriz, existem variadas formas de classificação para tais materiais. A taxionomia os define em termos do tipo de matriz (cerâmica, metálica ou polimérica) e da morfologia de seus agentes de reforço (particulados, fibrosos ou estruturais). Os materiais compósitos reforçados com partículas apresentam dispersão homogênea de pequenas partículas na matriz (CALLISTER, 2012; DURÁN et al., 2006; ESTEVES et al., 2004; PIAZZA, 2011).

Quanto à sua morfologia, os compósitos podem apresentar-se em: (a) macroescala, com dimensões macroscópicas onde os materiais que o formam podem ser observados a olho nu; (b) microescala, quando a estrutura dos materiais é compreendida numa faixa de 10^{-3} m a 10^{-6} m, e (c) nanoescala, revelando dimensões nanométricas, que abrange 10^{-6} a 10^{-9} m (OLIVEIRA, 2008). Com a inserção de nanopartículas como agentes de reforço, uma nova classe de materiais surgiu, sendo denominada de nanocompósitos.

A manipulação de nanocompósitos, material bi ou polifásico em que uma das fases está dispersa em outra em nível nanométrico (10^{-9} m), está crescendo em função de ganhos significativos de melhoria em propriedades como mecânicas e de barreira. O desempenho do nanocompósito depende de fatores como razão de aspecto (relação entre as dimensões da partícula), concentração e homogeneidade da distribuição da partícula na matriz. Os componentes de um nanocompósito podem ser de natureza inorgânica/inorgânica, inorgânica/orgânica ou, ainda, orgânica/orgânica (ESTEVES et al., 2004; YEH et al., 2008).

Atualmente, nota-se um crescimento nos estudos relacionados aos nanocompósitos poliméricos pela possibilidade de modificar as propriedades termoendurecíveis e termoplásticas das matrizes, sendo que os oligômeros poliédricos de silsesquioxano oferecem as propriedades químicas necessárias para a modificação no comportamento termomecânico destes materiais (PISTOR, 2012; PISTOR et al., 2012a; PISTOR et al., 2013; PISTOR et al., 2014; SCHWAB et al., 1998).

3.5 NANOCOMPÓSITOS DE MATRIZ POLIMÉRICAS

Os nanocompósitos são materiais híbridos onde ao menos um dos componentes encontra-se em dimensões nanométricas e encontra-se em percentuais mássico menores que 10%. A incorporação de cargas, geralmente inorgânicas, em polímeros, origina os compósitos de matriz polimérica e, de um modo peculiar, obtém-se com isso materiais com propriedades diversas melhoradas (ESTEVES et al., 2004; PISTOR et al., 2014; PISTOR et al. 2015; ZENG et al., 2007). Atualmente, entre uma das matrizes poliméricas mais utilizadas na obtenção de compósitos e nanocompósitos, é a resina epóxi. Além disso, pesquisadores tem estudado o uso de oligômeros poliédricos de silsesquioxano como carga inorgânica (PISTOR et al., 2012b; PISTOR et al., 2013; PISTOR et al., 2014; PISTOR et al., 2015;; ZENG et al., 2007).

3.5.1 Resina Epóxi

Com a evolução da química orgânica e da engenharia de materiais, as resinas deixaram de ser à base de compostos naturais, vegetais ou animais e passaram a ser obtidas através de complexos mecanismos de síntese, empregando-se produtos oriundos da indústria química e/ou petroquímica. A propulsão desse evento ocorreu após a Primeira Guerra Mundial (1914-1918), observando-se que, a partir de processos de síntese mais arrojados, originavam-se polímeros com propriedades de resistência e durabilidade superiores às anteriores (FAZENDA, 2009; PAUL, 1996; POPOV, 2015).

As resinas epóxi foram introduzidas comercialmente nos Estados Unidos por volta de 1940. Esse tipo de resina é muito empregado como revestimento protetivo em estruturas metálicas devido às propriedades que apresentam tais como resistência química, bacteriana e estabilidade térmica (JIN et al., 2015; PAUL, 1996; POPOV, 2015). Sua aplicação é diversa, podendo ser utilizada na obtenção de revestimentos protetivos, na fabricação de adesivos, equipamentos para a indústria química, compósitos estruturais, laminados elétricos e

encapsulados eletrônicos, entre outros (JOHNSTON et al., 2015; KANNAN et al., 2006; MICHELS et al., 2015; PISTOR et al., 2014; ZHANG et al., 2007).

As resinas epoxídicas (ou epóxi) são polímeros cujas moléculas apresentam pelo menos dois grupos epóxi em sua estrutura, podendo ser internos, terminais ou em estruturas cíclicas. Tradicionalmente, o termo “resina epóxi” é empregado com o intuito de denominar substâncias líquidas ou sólidas que apresentam elevada massa molar e que possam ser polimerizadas por meio de agentes de reticulação com o propósito de se obter polímeros termofixos (FAZENDA, 2009; HODGKIN et al., 1998; JIN et al., 2015; PAUL, 1996).

As resinas epóxi são do tipo de polímeros que, durante a cura, resultam em estruturas tridimensional através da reação do grupo glicidila (grupo epóxi) com o agente de reticulação. Em alguns casos específicos, os grupos hidroxilas, também participam do processo de cura. A Figura 2 ilustra a estrutura do grupo glicidil (FAZENDA, 2009; HODGKIN et al., 1998; JIN et al., 2015).

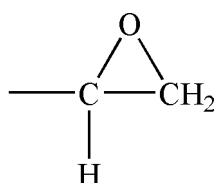


Figura 2: Estrutura química do grupo glicidil. Fonte: Adaptado de FAZENDA, 2009.

As resinas epóxi mais utilizadas comercialmente são, geralmente, à base de diglicidil éter de bisfenol-A (DGEBA). As que apresentam baixo peso molar geralmente se encontram em estado líquido e, à medida que o peso molar aumenta, a resina torna-se sólida. O peso molar pode variar de 300 a 4000 g/mol, o que está diretamente relacionado ao número de ramificações que a resina apresenta (n), que alterna entre 1 e 12. A Figura 3 mostra a estrutura química da resina epóxi à base de bisfenol-A (HODGKIN et al., 1998; JIN et al., 2015; PAUL, 1996; PISTOR, 2012).

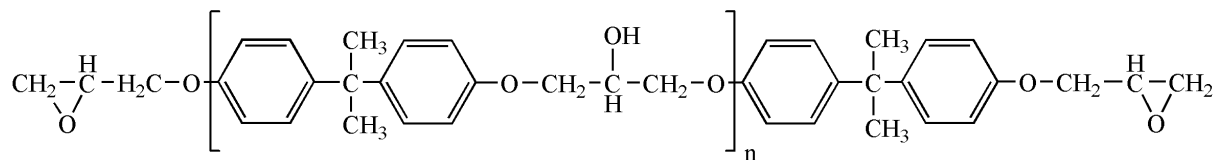


Figura 3: Fórmula estrutural da resina epóxi DGEBA. Fonte: Adaptado de FAZENDA, 2009.

A preparação da resina epóxi mais utilizada (DGEBA) ocorre por meio de basicamente 4 etapas. Na primeira etapa da rota sintética ocorre a desprotonação do bisfenol-A por meio da reação com uma base, formando um íon fenóxido. Em seguida, o íon fenóxido é capaz de reagir em uma segunda etapa, atacando o carbono menos impedido do anel epóxido presente na

4 MATERIAIS E MÉTODOS

molécula de picloridrina, formando um anel alcóxido. Na terceira etapa ocorre a regeneração do anel epoxídico por meio de uma reação de substituição nucleofílica. A quarta etapa envolve um novo ataque do anel fenóxido ao carbono menos impedido do grupo epóxido, ocorrendo uma reação de polimerização até o final da síntese. A Figura 4 ilustra a principal reação de obtenção da resina epóxi diglicidil éter de bisfenol-A (HODGKIN et al., 1998; JIN et al., 2015; PAUL, 1996; PISTOR, 2012).

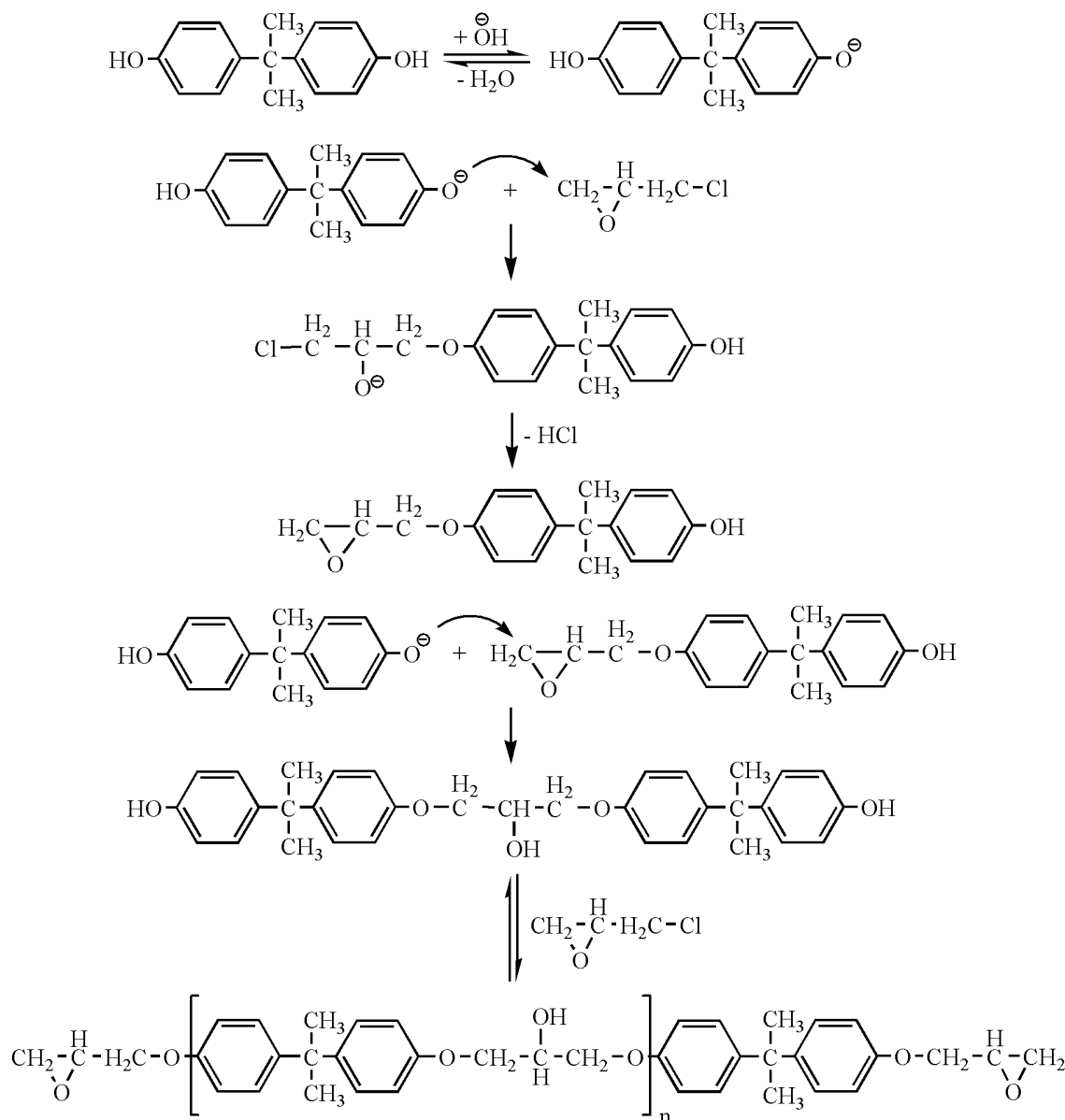


Figura 4: Reação de obtenção da resina epóxi. Fonte: Adaptado de FAZENDA, 2009.

O uso sistemático de resinas base epóxi se justifica devido a diversas propriedades que elas apresentam, como natureza polar (devido à densidade de carga que se concentra nas regiões adjacentes ao anel epoxídico), capaz de conferir excelente adesão a uma grande variedade de cargas; contração relativamente baixa no processo de cura, facilitando, assim, a precisão

dimensional na fabricação de estruturas; e uma conformação estrutural reticulada, que permite grande resistência a ambientes agressivos, sejam eles aquosos ou não (HODGKIN et al., 1998; JIN et al., 2015; PAUL, 1996).

Através de reações de reticulação, as resinas epoxidicas que são solúveis, tornam-se insolúveis e infusíveis. O processo de cura, como é compreendido as reações de reticulação, pode ocorrer adicionando-se aminas, amidas e tióis no epóxi. Este processo é exotérmico, e a quantidade de agente de reticulação adicionado ao sistema é proporcional à quantidade de grupos epóxi (BRAUN, 2005; FAZENDA, 2009; JIN et al., 2015)

Esse tipo de resina pode ser utilizada em diversos processos, dependendo da aplicação, o peso molecular que varia entre 450 – 4000 g.mol⁻¹ pode determinar se a resina vai ser utilizada para processos de fusão ou em solução na fabricação de tintas e adesivos (BRAUN, 2005; FAZENDA, 2009; JIN et al., 2015).

Os revestimentos à base epóxi, apesar de apresentarem excelentes propriedades de um modo geral, são deficientes diante de intempéries uma vez que se tem uma pronunciada calcinação que ocorre quando este entra em contato com o intemperismo e à ação da luz ultravioleta, devido sua estrutura química onde há predominância de núcleos aromáticos (FAZENDA, 2009; JIN et al., 2015).

3.5.2 OLIGÔMEROS POLIÉDRICOS DE SILSESQUIOXANO – POSS

A incorporação de componentes inorgânicos em matrizes de polímeros orgânicos, permitindo o surgimento de materiais híbridos, prevê a melhoria de uma série de suas propriedades, como processabilidade, resistência e estabilidade térmica e oxidativa. Nesse sentido, o desenvolvimento de materiais híbridos tem sido obtido através de diferentes rotas (DURÁN et al., 2006; YEH et al., 2008; PISTOR et al., 2012a; SCHWAB et al., 1998).

A obtenção de materiais híbridos é definida de acordo com as propriedades da matriz polimérica que se almeja otimizar. As redes de sol-gel, por exemplo, permitem a formação de sistemas reticulados tridimensionais com uma fase inorgânica dispersa em uma matriz polimérica. Os polímeros pré-cerâmicos, tais como polifosfazenos, polycarbossilanos, e polissiloxanos, são polímeros organometálicos que podem ser convertidos em materiais cerâmicos via tratamento térmico em atmosfera inerte em temperaturas da ordem de 1000 °C-1400 °C, por meio de reações de decomposição e um complexo rearranjo da estrutura, resultando, em alguns casos, em materiais cerâmicos amorfos. A mistura de polímeros inorgânicos, como poligermanos e poliestananos, em polímeros orgânicos, por sua vez,

permitem um aumento da cristalinidade do material, acompanhada de uma maior resistência à ação de solventes (OLIVEIRA, 2008; PEROTTI, 2013; PISTOR, 2012).

Além disso, menciona-se o uso de argilominerais, como a montmorilonita, que permitem o melhoramento de propriedades como resistência à aplicação de forças instantâneas (devido à esfoliação que esta sofre, formando “folhas” de espessura nanométrica no interior da matriz polimérica), e também dos oligômeros poliédricos de silsesquioxanos (POSS). Estes apresentam a vantagem de poderem ser processados em baixas quantidades para permitir a modificação do comportamento termomecânico da matriz polimérica, já que apresentam uma dimensão em nanoescala, o que facilita a sua inserção e dispersão no polímero (OLIVEIRA, 2008; PEROTTI, 2013; PISTOR, 2012; PISTOR et al., 2013; PISTOR et al., 2014; PISTOR et al., 2015).

Silsesquioxanos formam uma classe de compostos oligoméricos organossilicatos de fórmula empírica $(\text{RSiO}_{3/2})_n$, onde R = H, $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$, $-\text{C}_6\text{H}_5$, etc., ou grupos organofuncionais derivados de alquil, alquilenos, aril e arileno. Exibem estruturas poliédricas com variados graus de simetria, com átomos de silício nos vértices e átomos de oxigênio interceptados entre eles numa configuração tetraédrica. Suas estruturas podem ser aleatórias, na forma de escada e na forma de gaiolas, podendo ser abertas ou fechadas. Quando $n = 4, 6, 8, 10, 12$ e assim por diante, o composto é denominado oligômero poliédrico de silsesquioxano (POSS); quando n , por sua vez, é um número indefinido, estes são chamados de polisilsesquioxano. A Figura 5, abaixo, ilustra os diferentes modelos configuracionais observados para os silsesquioxanos [a], e de uma estrutura cúbica de silsesquioxano [b] (ARENAS, 2003; CORDES et al., 2010; DURÁN et al., 2006; ESTEVES et al., 2004; JERMAN et al., 2011; LAI et al., 2009; OLIVEIRA, 2008; PAUL et al., 2008; PEROTTI, 2013; PISTOR, 2012; PISTOR et al., 2012a; PISTOR et al., 2015; TEGART, 2004; YEH et al., 2008; SCHWAB et al., 1998).

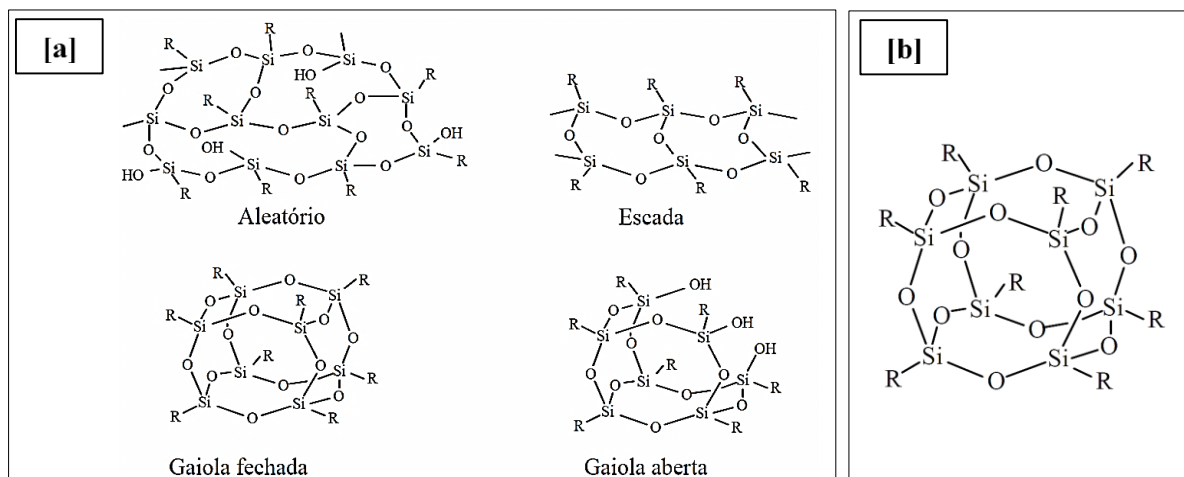


Figura 5: Diferentes estruturas apresentadas pelos silsesquioxanos [a] e estrutura geral de um oligômero poliédrico de silsesquioxano [b]. Fonte: CORDES et al., 2010.

A estrutura típica do POSS está ilustrada na Figura 5 [b]. As gaiolas possuem grupos orgânicos em seus vértices dando a característica híbrida (orgânico/inorgânico). O tamanho da gaiola pode variar de 1,5 nm – 1,9 nm com a presença de grupos orgânicos. A Figura 6 ilustra a estrutura da gaiola de POSS com os radicais orgânicos mais comuns.

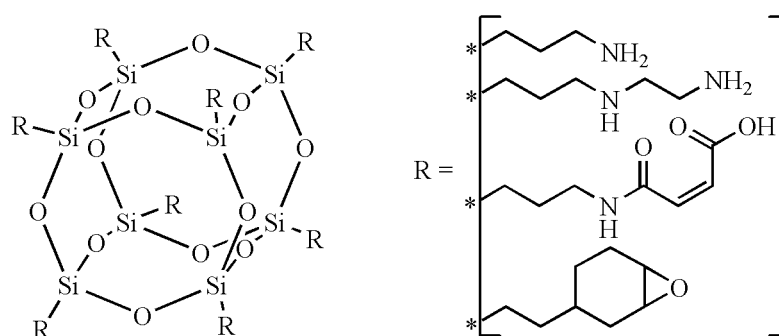


Figura 6: Estrutura da gaiola de POSS e os radicais orgânicos mais comuns. Fonte: Adaptado de PISTOR, 2012.

O primeiro oligômero poliédrico de silsesquioxano, $(\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2})_n$, foi isolado juntamente com outros compostos orgânicos voláteis por Scott no ano de 1940 através da reação de termólise do produto polimérico obtido por meio do metiltriclorosilano e dimetilclorosilano (ARENAS, 2003; CORDES et al., 2010).

A partir disso, verificou-se o surgimento de grandes rotas de síntese para a obtenção de POSS. Os métodos atualmente mais empregados (obtendo-se estruturas cúbicas simples octafuncionalizadas) são condensação hidrolítica de silanos trifuncionais (sendo esta a técnica mais empregada) ou transformação química de moléculas simples através de hidrossilação. A maioria dos cubos monofuncionalizados são preparados através de sililação de cubos de gaiola

aberta. A Figura 7 apresenta uma esquematização genérica para síntese de POSS (ARENAS, 2003; CORDES et al., 2010; SCHWAB et al., 1998).

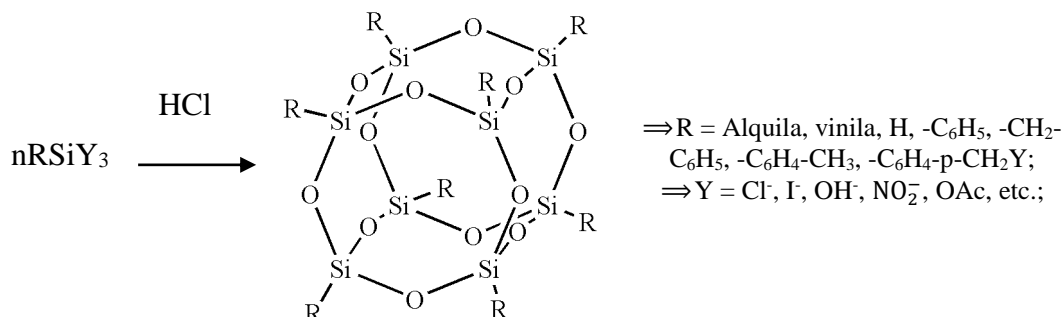


Figura 7: Condensação hidrolítica na síntese de POSS. Fonte: CORDES et al., 2010.

A utilização dos oligômeros poliédricos de silsesquioxano pode ser justificada em função das inúmeras características que estes apresentam, tais como (ARENAS, 2003):

- a dimensão do componente inorgânico é bem definida: a diagonal da estrutura cúbica é de 1,2 nm e o diâmetro do cubo é de 0,53 nm. Esse dimensionamento permite o completo controle dos aspectos espaciais do oligômero no polímero;
- todos os átomos de Si se dispõem na superfície do oligômero, de modo que o componente inorgânico da estrutura se deposita sobre a região de interface entre a matriz polimérica e a nanogaiola;
- em caso de modificação química, os oito átomos de silício que compõem a estrutura do POSS podem ser funcionalizados com moléculas orgânicas idênticas.

Por apresentarem substituintes orgânicos cujos vértices são funcionalizados (um núcleo esquelético constituído por átomos de silício e oxigênio substituído externamente por estruturas polares ou grupos funcionais), a nanoestrutura POSS se torna compatível com diversos materiais, desde polímeros a sistemas biológicos. Os monômeros POSS são comumente introduzidos nos sistemas poliméricos através de copolimerização e/ou mistura física (CORDES et al., 2010; OLIVEIRA, 2008; PISTOR et al., 2012a;).

Os POSS, em resinas poliméricas, são capazes de atuar como agentes de ligações cruzadas. Esse fenômeno ocorre devido à grande quantidade de grupos reativos distribuídos em suas estruturas, sendo favorecido quando a matriz polimérica apresenta grupamentos igualmente reativos, permitindo a ocorrência de reações de esterificação com os grupamentos epóxi do POSS (especialmente na presença de grupos carboxílicos) (ZENG et al., 2007; PISTOR et al., 2012).

3.5.2.1 Aglomeração do POSS

Diferentes tipos de POSS podem ser incorporados em variadas resinas e dependendo da forma como a incorporação e a dispersão foram conduzidas pode-se obter resultados diferentes. No caso da resina epóxi é usual que a incorporação do POSS seja feita antes da adição do agente de reticulação. Desta forma, é possível considerar que, em termos de reatividade, a funcionalidade dos monômeros POSS irá influenciar na dispersão das nanopartículas e também na formação da rede tridimensional da resina (PISTOR, 2012; STRACHOTA et al., 2007).

Segundo Strachota et al. (2007) avaliando a formação de redes epoxídicas nanoestruturadas utilizando POSS com diferentes funcionalidades e diferentes agentes de reticulação, observa-se que os monômeros de POSS com terminação epoxídica são menos reativos em relação as aminas do que o DGEBA. A formação de ligações laterais possivelmente está à aglomeração dos grupos epóxi devido o impedimento espacial dos poliédros além da mobilidade reduzida dos grupos epóxi substituinte no POSS.

Entretanto, a aglomeração de POSS não ocorre apenas pela ação de ligações laterais durante o processo de cura, mas também pelas características de aglomeração e cristalização devido à interação entre as espécies químicas. Zeng et al., (2007) destaca que devido a fração inorgânica do POSS, e a tendência de aliviar as tensões interesaciais quando disperso na matriz orgânica, é possível o surgimento de aglomerados desta nanopartícula. A característica anfifílica do POSS devido a interação entre as fases orgânica e inorgânica não ser efetiva, as gaiolas de POSS podem formar micelas, ou seja, cristalizar em formato de esferas.

Para Zeng et al., (2007) as micelas, geralmente são encontradas em formato esférico, todavia, podem se apresentar em estruturas elípticas, cilíndricas ou ainda em camadas em forma de folhas. O tamanho e a forma geométrica relacionam-se a outros fatores como a concentração, tamanho das moléculas e espécie de radical orgânico. Waddon e Coughlin (2003) associam a formação de cristais de POSS com a forma de incorporação e dispersão destes monômeros, além de que a cristalinidade pode ser dependente ao tipo de radical orgânico presente nos vértices da gaiola.

A Figura 8 ilustra um esquema do processo de formação de micelas na estrutura do POSS.

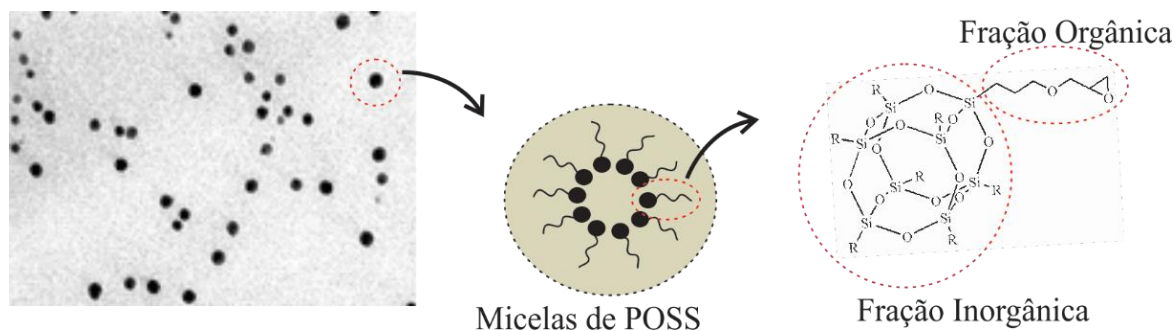


Figura 8: Ilustração do processo de formação de micelas. Fonte: Adaptado de PISTOR, 2012.

3.5.2.2 Estudos relacionados à adição de POSS em revestimentos orgânicos

A Figura 9 ilustra graficamente o número de publicações relacionadas à adição de POSS em revestimentos orgânicos segundo as informações da base de dados Scopus. É possível observar que é um tema de pesquisa recente, pois houve um crescimento no número de publicações na última década.

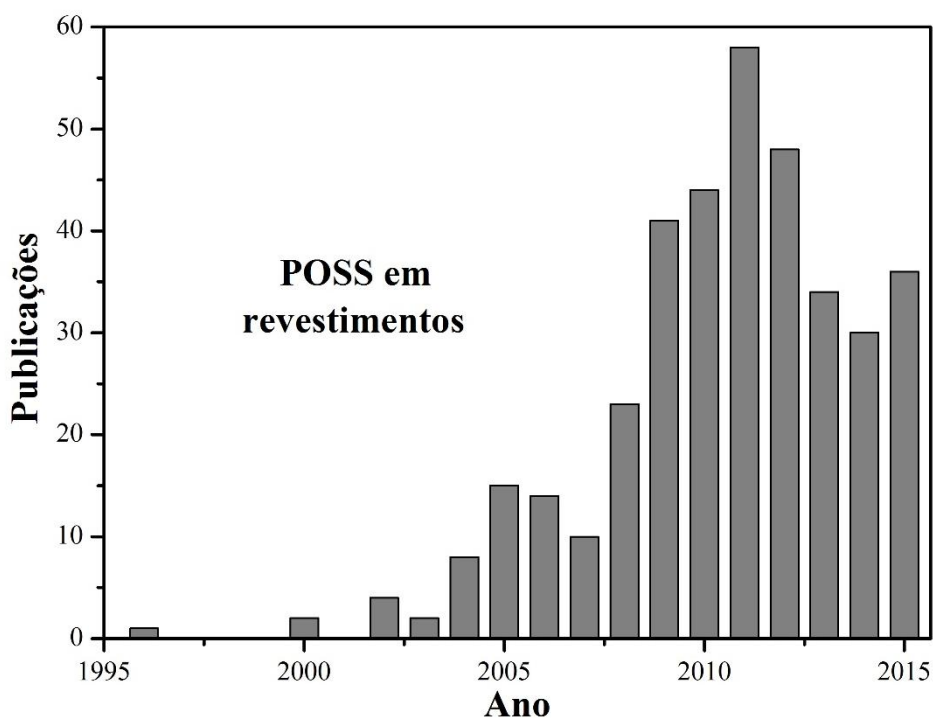


Figura 9: Número de publicações por ano relacionadas à adição de POSS em revestimentos orgânicos. Fonte: SCOPUS.

Alguns estudos recentemente publicados empregaram POSS em resinas poliméricas com o objetivo de se melhorar a resistência à corrosão proporcionada pelos filmes aplicados em substratos metálicos.

Jerman et al. (2011) avaliaram a incorporação de 3-aminopropil e grupos isobutílicos (AP₄IB₄ POSS) via rota sol-gel em (3-glicidoxilpropil)trimetoxisilano (GPTMS) aplicados em painéis de alumínio da série AA2024. O uso de silanos neste trabalho foi justificado por estes facilitarem o processo de reticulação com os grupos epóxi do GPTMS. As propriedades anticorrosivas do revestimento foram avaliadas por meio de curvas de polarização potenciodinâmicas e ensaio de salt-spray. Os resultados obtidos apontaram que o POSS associado ao GPTMS permite a formação de filmes compactos devido à possível reação dos anéis epóxi com os grupamentos amina do AP₄IB₄ POSS, dando origem a revestimentos altamente reticulados. Evidenciou-se, ainda, que menores concentrações de AP₄IB₄ POSS (nas proporções molares de 1:0,125 e 1:0,25, respectivamente) permitiram o desenvolvimento de corrosão localizada, uma vez que houve o surgimento de regiões hidrofílicas formadas por grupos silanóis que não reagiram com as aminas.

Em outro estudo, Lai et al. (2009) sintetizaram revestimentos híbridos de poliuretano-POSS por meio da técnica sol-gel aplicados em ligas de alumínio, tendo sido observada uma dispersão homogênea dos POSS nas matrizes de PU evidenciado pela microscopia eletrônica de varredura e pela microscopia de força atômica realizadas nas amostras. Além disso, nos ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica houve uma redução expressiva na densidade de corrente de corrosão gerada durante os ensaios eletroquímicos, desenvolvidos em solução de NaCl 3,5 % (m/V).

Outros pesquisadores destacaram a utilização de POSS com o objetivo de melhorar a estabilidade térmica do compósito polimérico, de propriedades mecânicas tais como aumento de flexibilidade, além de propriedades termodinâmico-mecânicas. Pistor et al. (2015) verificou que a incorporação de Glicidilisobutil-POSS em resina epóxi em proporções acima de 2% (m/m) gera um aumento da estabilidade térmica do compósito polimérico, variações no comportamento viscoelástico do material também foram visualizadas com a adição de 5% (m/m) de Glicidilisobutil-POSS. Franchini (2009) ressalta o uso de POSS monofuncional de forma eficaz como retardante de chama. Pistor et al. (2012) avaliou diferentes frações de epoxiciclohexil-POSS em resina epóxi e constatou que os módulos de perda e módulos de armazenamento seguem a mesma tendência, entretanto, a incorporação de POSS proporciona um aumento na energia de ativação quando incorporado na resina.

Outros autores destacam melhora nas propriedades térmicas e mecânicas dos nanocompositos, Wang et al. (2015) estudaram a morfologia e as propriedades de uma matriz epoxi acrilato, curável por radiação ultravioleta, modificado com metacrilato-POSS (M-POSS). As nanogaiolas de POSS foram adicionadas na epoxi por meio de copolimerização com cargas

4 MATERIAIS E MÉTODOS

entre 0% e 10% em peso. Os resultados mostraram que a concentração do POSS na matriz promove um aumento da T_g na análise de DMA, além de apresentar dois estágios de degradação na análise de TGA com um acréscimo na estabilidade térmica do nanocompósito.

Portanto a incorporação de diferentes Oligomêros Poliédricos de Silsesquioxano em resina epóxi, sendo um tema de pesquisa recente e ainda pouco explorado, o estudo da resistência à corrosão deste tipo de revestimento é uma pesquisa relevante.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS

Os materiais utilizados nesta pesquisa foram: resina epóxi diglicidil éter de bisfenol-A (DGEBA), Araldite GY-260, o agente de reticulação poliamina cicloalifática modificada Aradur 2963BR, sendo ambos adquiridos da a empresa Huntsman Advanced Materials, os oligômeros poliédricos de silsesquioxano Glicidilisobutil-POSS (POSSmono), Triglicidilisobutil-POSS (POSStri) e Glicidil-POSS (POSSocta) todos adquiridos da empresa Hybrid PlasticsTM. As fórmulas estruturais dos três POSS são apresentadas na Figura 10.

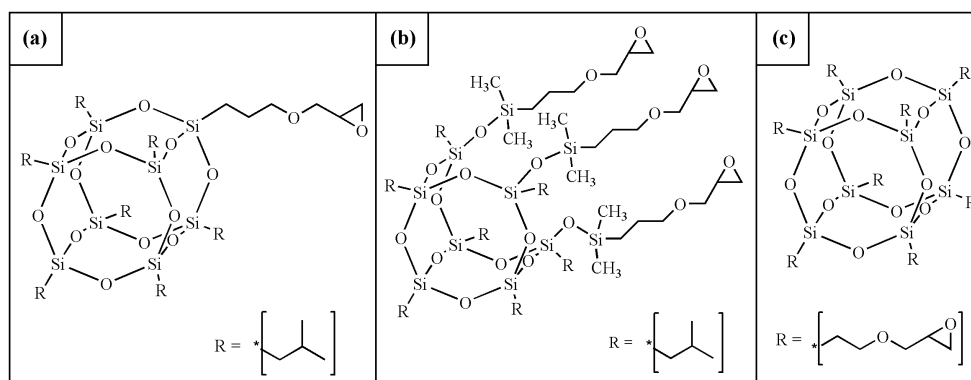


Figura 10: Fórmulas estruturais do Glicidilisobutil-POSS [a], Triglicidilisobutil-POSS [b] e Glicidil-POSS [c]
Fonte: Adaptado de Hybrid Plastic.

Para a aplicação do revestimento foram empregados painéis de aço de baixa liga, com dimensões de 70 x 120 x 0,65 mm. A Tabela 1 apresenta a composição química (em percentual mássico) do aço de baixa liga empregado neste estudo, podendo ser classificado como uma aço SAE 1006, realizada no Laboratório de Metalografia – LAMET, na Universidade de Caxias do Sul através de do método de espectroscopia de emissão atômica por chama.

Tabela 1: Composição química do aço de baixa liga em percentual mássico.

Elementos	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo
% (m/m)	0,0651	0,0235	0,2315	0,0048	0,0139	0,0176	0,0086	0,0161

4.2 PREPARAÇÃO DO NANOCOMPÓSITO EPÓXI-POSS

Os três diferentes POSS foram incorporados na resina em teores de 2,5% e 5% (m/m) em um béquer de 250 mL imerso em banho de gelo para o controle da temperatura durante a dispersão via sonificação, empregando-se 150 gramas de resina por batelada.

O POSS foi dispersado na resina epóxi com um sonificador Vibracells da Sonics, modelo VC505, com 40% de amplitude (PISTOR et al, 2015). A dispersão foi realizada durante 15 minutos, realizando-se pausas de 5 minutos a cada 3 minutos sonificados para evitar aumentos bruscos de temperaturas durante a sonificação. A dispersão do agente de reticulação ocorreu de forma manual com o auxílio de um bastão de vidro, onde o tempo de indução foi de aproximadamente 10 minutos.

A preparação dos corpos de prova ocorreu em duas etapas diferentes, a primeira etapa consistiu na preparação das amostras para os ensaios de caracterização do nanocompósito e a segunda etapa consistiu na preparação dos corpos de prova do revestimento aplicado sobre o aço conforme descritas nos itens a seguir.

4.2.1 Primeira etapa de preparação das amostras

Inicialmente, os nanocompósitos epóxi/POSS foram confeccionados em formato placas retangulares, com a finalidade de caracterizar térmica, química e morfológicamente o material obtido. As amostras preparadas nesta primeira etapa de elaboração foram utilizadas nos ensaios de Difração por Raio-x, Análise Termogravimétrica, Espectrometria de Infravermelho com Transformadas de Fourier, Microscopia Eletrônica de Transmissão, Análise Termodinâmico Mecânica.

Os corpos de prova foram obtidos vertendo-se a mistura de epóxi/POSS e agente de cura em moldes de borracha silicone, sendo submetidos a duas etapas de cura – primeiramente à temperatura ambiente durante 24 horas e posteriormente, as amostras foram retiradas do molde passaram por um segundo estágio de cura a 100 °C por 24 horas em estufa. O molde de borracha empregado é ilustrado na Figura 11.

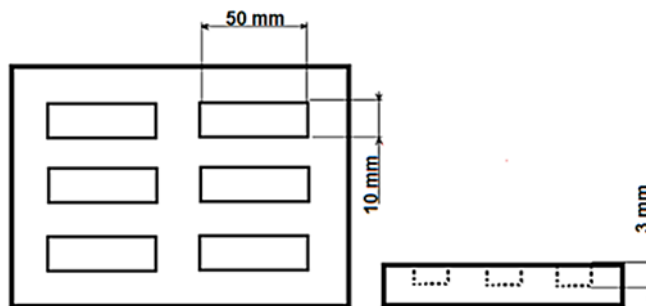


Figura 11: Molde de borracha empregado na confecção dos corpos de prova.

4.2.2 Segunda etapa de preparação das amostras

A segunda etapa consistiu na preparação das amostras para a caracterização do revestimento epóxi/POSS sobre um substrato metálico. Nesta segunda etapa de elaboração, as amostras obtidas foram utilizadas nos ensaios de Microscopia Eletrônica de Varredura, Corte Transversal, Ângulo Contato, Espectroscopia de Impedância Eletroquímica, Monitoramento de Potencial de Circuito Aberto, Resistência ao Impacto, Aderência, Flexibilidade, Névoa Salina, Perfilometria, Brilho e Dureza Lápis.

Para a aplicação do revestimento foram empregados chapas de aço baixa liga. Antes de receberem o revestimento epóxi/POSS, as chapas foram lixadas manualmente com lixas de diferentes granulometrias (#320, #400 e #600) e desengraxado. A aplicação dos revestimentos foi realizada via arraste sobre as chapas de aço com o auxílio de um aplicador de barras modelo PA-5556 Bar Film Applicator fornecido pela empresa BYK Gardner. Em seguida, as amostras foram curadas à temperatura de 140 °C por 1 hora.

A Figura 12 ilustra o fluxograma de preparação das amostras obtidas pela primeira e segunda etapa.

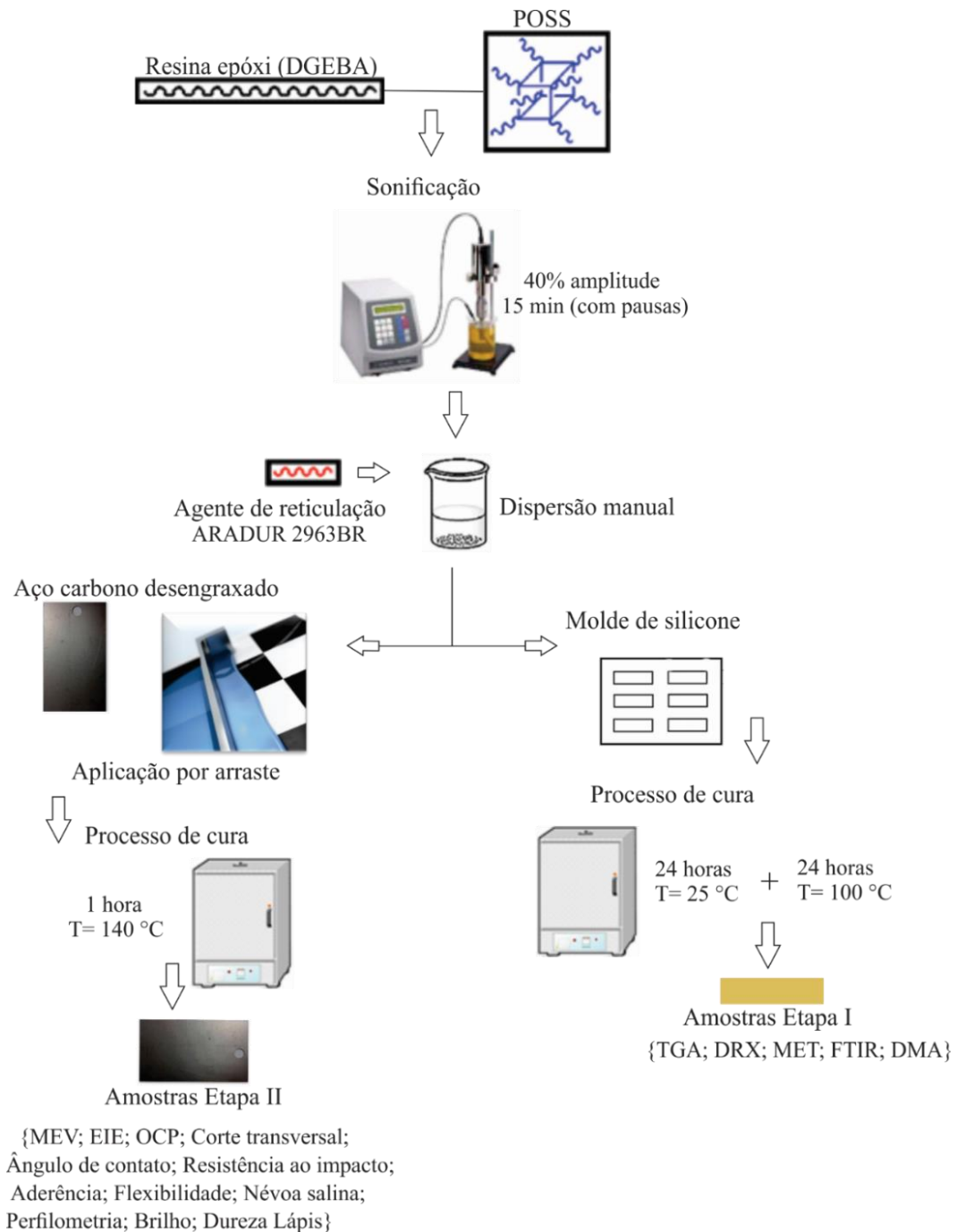


Figura 12: Fluxograma de preparação das amostras nas duas etapas.

4.3 IDENTIFICAÇÃO DAS AMOSTRAS

As amostras foram identificadas conforme as Tabelas 2 e 3, de acordo com o tipo de POSS utilizado, o tipo de resina utilizada e a concentração de POSS em cada nanocompósito. A nomenclatura utilizada para a resina foi a abreviatura da sua composição química, e os POSS foram classificados de acordo com a funcionalidade dos grupos glicidil.

Tabela 2: Nomenclatura dos componentes das amostras.

Tipo de POSS	Nomenclatura utilizada
Glicidilisobutil-POSS	POSSmono
Triglicidilisobutil-POSS	POSStri
Glicidil-POSS	POSSocta
Tipo de Resina	Nomenclatura utilizada
Resina Epoxi à base de Bisfenol-A	DGEBA

Tabela 3: Componentes e concentração de cada amostra.

Amostra	Resina	POSS	Concentração (m/m)
DGEBA/2,5%POSSmono	Epóxi	Glicidilisobutil-POSS	2,5%
DGEBA/5%POSSmono	Epóxi	Glicidilisobutil-POSS	5%
DGEBA/2,5%POSStri	Epóxi	Triglicidilisobutil-POSS	2,5%
DGEBA/5%POSStri	Epóxi	Triglicidilisobutil-POSS	5%
DGEBA/2,5%POSSocta	Epóxi	Glicidil-POSS	2,5%
DGEBA/5%POSSocta	Epóxi	Glicidil-POSS	5%
DGEBA	Epóxi	-	-

4.4 ENSAIOS DE CARACTERIZAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS

4.4.1 Análise Termogravimétrica (TGA)

Com o propósito de monitorar a variação da massa das amostras em função da temperatura em um ambiente com temperatura e quantidade de amostra definidas, foram realizadas análises termogravimétricas. Utilizou-se uma termo-balança Shimadzu TGA-50, numa taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ e vazão de $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de N_2 com variação de temperatura de $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ em atmosfera inerte de nitrogênio (N_2).

4.4.2 Espectrometria de Infravermelho com Transformadas de Fourier (FTIR)

Para realizar a identificação dos grupos funcionais presentes na amostra e a interação entre eles no compósito epóxi/POSS, foram realizadas medidas de espectroscopia de infravermelho com transformadas de Fourier (FTIR), uma vez que essa técnica se constitui em uma das análises mais utilizadas na investigação da estrutura de materiais híbridos. As análises de FTIR foram realizadas em um equipamento Nicolet, modelo IS10, da marca Thermo Scientific, com varreduras na faixa de 4000 a 600 por cm^{-1} e intervalo de resolução de 4 cm^{-1} , utilizando a técnica reflexão total atenuada (ATR).

4.4.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A microscopia eletrônica de transmissão, por empregar faixas de resolução superiores aos demais tipos de microscopia usualmente utilizadas na caracterização morfológica de materiais, permite identificar com precisão a formação dos nanocompósitos. Um ultramicrotome RMC Poder Tome XL equipado com uma faca de diamante foi utilizado para cortar as amostras com uma espessura de 50 nm, com uma velocidade de 0,3 mm/s à temperatura ambiente. As secções foram recolhidas em grelhas de cobre de malha 300 e analisados por microscopia eletrônica de transmissão (MET).

4.4.4 Análise Termodinâmico Mecânica (DMA)

A análise dinâmico-mecânica permite relacionar as propriedades macroscópicas (tais como propriedades mecânicas) às relaxações moleculares associadas às mudanças conformacionais e a deformações microscópicas geradas mediante rearranjos moleculares. Portanto, é um ensaio que relaciona perturbações mecânicas com efeitos de temperatura. A análise foi realizada em um equipamento Dynamic Mechanical Analyzer DMA 2980, utilizando-se uma taxa de aquecimento de $5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, frequência de 1 Hertz e uma faixa de temperatura de $25\text{--}140 \text{ }^\circ\text{C}$.

4.4.5 Análise de Difração por Raio-X (DRX)

Os materiais poliméricos podem formar estruturas cristalinas, parecidas com materiais cerâmicos. A técnica de difração por raios-X (DRX) permite analisar a amostra quanto à

estrutura (amorfa ou cristalina) do material, assim como investigar as distâncias interatômicas. Os difratogramas de raios-X (DRX) foram obtidos com radiação CuK α monocromática ($\lambda = 0,15418$ nm) usando um suporte de amostra montada num Siemens D500. As intensidades foram medidas na gama de $4^\circ < 2\theta < 45^\circ$, tipicamente com os passos de verificação de 0,05 e 2 s/passos ($1,5 \text{ min}^{-1}$).

4.5 ENSAIOS DE CARACTERIZAÇÃO DOS REVESTIMENTOS APLICADOS AO SUBSTRATO METÁLICO

4.5.1 Perfilometria

A perfilometria é uma técnica que permite investigar a superfície de um material através do perfil de rugosidade. Uma ponteira percorre uma amostra e os resultados são enviados para uma interface/computador, que gera um gráfico que representa a superfície da amostra e retorna os valores de rugosidade Ra, Rq, Rz, entre outros. Foi utilizado um equipamento Taylor Hobson, modelo Talysurf FTS Intra 2, auxiliado pelo software Ultra 5.23.12.97. Comprimento de dados de 20 mm e passo de 0,05 mm/s.

4.5.2 Ângulo Contato

O ângulo de contato é o ângulo que é formado quando um líquido entra em contato com uma superfície sólida. O valor desse ângulo representa a molhabilidade da superfície, ou seja, demonstra a interação na interface do sólido e do líquido. Quando as forças coesivas do líquido são maiores que as forças adesivas entre o sólido e o líquido, a superfície tende a ser hidrofóbica. Quando as forças adesivas são mais representativas, a superfície é hidrofílica. A hidrofobicidade das amostras foi avaliada por medição do ângulo de contato pelo método da gota séssil, utilizando um equipamento desenvolvido pelo LPQM – Laboratório de Pesquisa em Química de Materiais da Universidade de Caxias do Sul. O ângulo de contato foi determinado utilizando o software de análise de imagem e as medidas realizadas pelo Software SurfTens 3.0.

4.5.3 Monitoramento de potencial de circuito aberto (OCP)

Ao imergir um metal em uma solução eletrolítica, há a formação de uma interface eletrificada entre o metal e essa solução. Entretanto, a distribuição de cargas não é homogênea,

e o sistema apresenta uma diferença de potencial entre o metal e o eletrólito. Essa diferença de potencial é chamada de potencial de eletrodo que, quando medido em relação a um eletrodo de referência, chama-se potencial de circuito aberto (OCP). Dessa forma, o sistema tende a uma situação de equilíbrio, caracterizado por fenômenos de superfície e processos de transferência de carga. O potencial depende das reações químicas de corrosão e da natureza do eletrólito. Portanto, o monitoramento do potencial de circuito aberto em relação ao tempo auxilia na investigação de processos corrosivos. O monitoramento de potencial de circuito aberto das amostras foi realizado adotando-se como eletrólito solução de NaCl 3,5% (m/V) à temperatura ambiente e aeração natural, empregando-se potenciostato/galvanostato IviumStat da Ivium Technologies, auxiliado pelo software IviumSoft em um sistema de três eletrodos, sendo o eletrodo de trabalho (amostra), eletrodo de referência (eletrodo de calomelano saturado com KCl) e um contra eletrodo (Platina). O tempo de ensaio foi de uma hora de imersão.

4.5.4 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)

A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) é uma técnica eletroquímica derivada de um método em que, ao invés de se aplicar uma corrente contínua, se aplica uma corrente alternada com diferentes valores de frequência. As medidas de EIE foram realizadas com uma área de ensaio $0,7 \text{ cm}^2$ da amostra em uma solução de 3,5% (m/v) de NaCl. Os dados de EIE foram obtidos empregando-se um potenciostato/galvanostato IviumStat da Ivium Technologies, auxiliado pelo software IviumSoft. Os parâmetros empregados foram uma faixa de frequência de 100 kHz a 1 mHz e uma amplitude de perturbação senoidal de 10 mV em torno do potencial de corrosão.

4.5.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia de energia dispersiva (EDS)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi realizada para visualizar a morfologia e estrutura do compósito epóxi/POSS aplicado ao substrato de aço. A dispersão de silício nas amostras foi avaliada com o auxílio da técnica de espectroscopia de energia dispersiva (EDS), que realiza um mapeamento de elementos químicos na superfície da amostra. A caracterização morfológica foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) realizados com um aparelho JEOL - JSM-6510LV equipado com um espectrômetro dispersor de energia de raio X (EDS). As amostras foram observadas a partir

de vistas de topo para identificação da morfologia superficial e também em corte transversal para observação da espessura dos revestimentos. Foi realizada também aquisição de micrografias após ensaio de impedância eletroquímica para verificar o efeito do meio corrosivo sobre a amostra.

4.5.6 Resistência ao impacto

O teste de resistência ao impacto permite avaliar o efeito da deformação rápida em um revestimento sobre um substrato. O ensaio de resistência dos revestimentos orgânicos quanto à deformação rápida foi realizado conforme norma ASTM D2794, empregando-se um equipamento Heavy-Duty Impact Tester da BYK Gardner, utilizando uma força de impacto 1 kg/50 cm.

4.5.7 Aderência

O teste de aderência permite avaliar a adesão de filmes em substratos metálicos, aplicando e removendo uma fita sensível a pressão sobre cortes feitos no revestimento. A aderência do revestimento ao substrato metálico foi avaliada seguindo o método B da norma ASTM D3359-09. Foram realizados seis cortes horizontais e seis cortes verticais com espaçamento de 2 mm e ângulo de 90° entre eles. Uma fita fibrosa 3M Scotch foi aplicada sobre a área cortada, a fita foi removida em um único movimento em um ângulo de 180° e a área deslocada comparada com a norma.

4.5.8 Flexibilidade

O teste de flexibilidade permite avaliar o efeito e a resistência à deformação plástica de revestimentos orgânicos aplicados em substratos metálicos. O teste de flexibilidade do revestimento aplicado ao aço foi realizado seguindo o método do mandril cônico descrito na norma ASTM D522-93a, empregando o equipamento Gardner Conical Mandrel da BYK Gardner. A flexibilidade do revestimento foi avaliada pela presença ou ausência de fissuras ou defeitos no filme após o ensaio.

4.5.9 Dureza lápis

A dureza é um dos fatores que estão intimamente ligados com a estrutura e o comportamento de um material em relação a esforços mecânicos. Uma forma de avaliar a dureza dos revestimentos é o método da dureza a lápis. O teste de dureza a lápis foi realizado segundo a norma ASTM D3363-05E2 (2011). Os ensaios foram realizados utilizando lápis com grafites de diferentes durezas, iniciando pelo lápis de maior dureza. O procedimento foi repetido até que o lápis não cortasse ou riscasse o revestimento. O valor de dureza a lápis foi considerado como sendo a dureza do lápis que não provocou ranhuras no filme. A escala de dureza é apresentada na Figura 13.

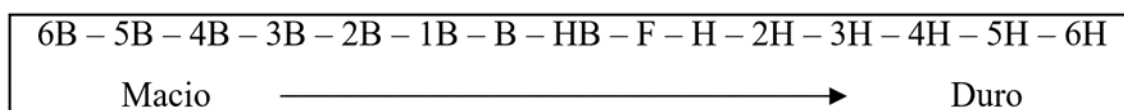


Figura 13: Escala de dureza lápis.

4.5.10 Brilho

A análise de brilho empregada para verificar a influência de fatores que alteram essa característica dos revestimentos, como a rugosidade da superfície, a dispersão das cargas adicionadas à matriz e a presença de poros. Para a avaliação do brilho das amostras com revestimento epóxi/POSS, utilizou-se o aparelho Gloss Meter modelo Glossgard, o ensaio foi realizado no LPOL – Laboratório de Polimeros da Universidade de Caxias do Sul. As medidas são fornecidas em “ub” (unidades de brilho). Os testes foram feitos em triplicata levando em consideração a medidas dos valores obtidos.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

Do ponto de vista da estabilidade térmica, na análise TGA apresentada pela Figura 14, duas etapas de perda de massa foram evidenciadas para a resina DGEBA e nanocompósitos. A primeira, entre 100 e 320 °C, corresponde a $\approx 14\%$ de perda de massa e está associada às frações que não reagiram, tais como diluentes, usados para reduzir a viscosidade da resina (ZENG et al., 2007), às frações de baixo peso molecular (LEVCHIK et al., 2004), epóxidos

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

monofuncionais (PISTOR et al., 2015) e o início do processo de desidratação e formação de um éster de álcool vinileno secundário (LEVCHIK et al., 1995).

A segunda fase de perda entre $\approx 320 - 520$ ° C corresponde à degradação das cadeias principais de resina epóxi por uma soma das reações simultâneas, que formam produtos distintos (PISTOR et al., 2015) tais como álcoois alílicos, cetonas e hidrocarbonetos (LEVCHIK et al., 1995; LEVCHIK et al., 1995b; LEVCHIK et al., 2004).

A adição de POSSmono e POSStri não afetaram a reação de degradação da resina, no entanto, o POSSocta foi deslocado da primeira fase para temperaturas mais elevadas, o que indica que, durante o processo de cura da resina frações que não reagiram tornam-se capazes de formar ligações com os grupos epóxi contido na nanogaiola do POSSocta (PISTOR et al., 2012b).

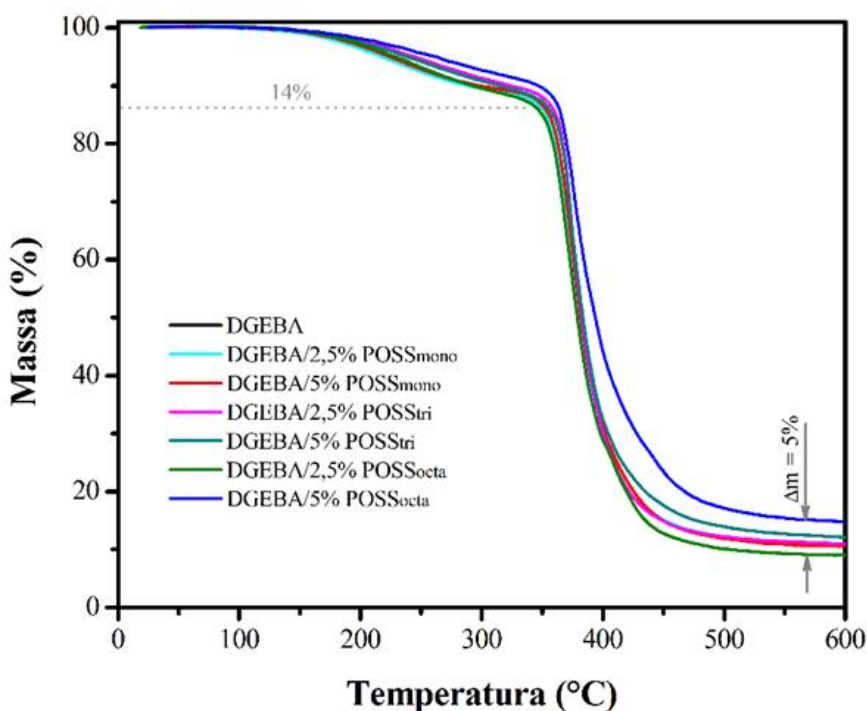


Figura 14: Curvas termogravimétricas para DGEBA e nanocompósitos contendo os diferentes tipos de POSS em concentrações de 2,5 e 5% (m/m).

A Figura 15 ilustra a derivada primeira das curvas termogravimétricas para DGEBA e nanocompósitos contendo os diferentes tipos de POSS em concentrações de 2,5 e 5% (m/m), o que demonstra claramente os dois estágios de perda de massa observados nas curvas termogravimétricas da Figura 14.

O consumo dessas frações que não reagiram poderia justificar o fato de que a dispersão DGEBA/POSSocta não foi eficiente. Por outro lado, a segunda fase de degradação DGEBA/POSSocta foi deslocada para temperaturas mais elevadas, de $T = 376,6$ °C na amostra

DGEBA para $T = 380,7^{\circ}\text{C}$ para amostra contendo POSSocta. O deslocamento da gama de degradação e o surgimento de uma segunda fase, conforme destacado na Figura 15, durante a degradação da resina, sugerem que os aglomerados formados por POSSocta podem funcionar como barreiras, impedindo a transferência de calor, resultando numa diminuição da degradação da resina (PISTOR et al., 2012b).

Comparativamente, entre os POSS estudados, a utilização de POSSmono exibiu a melhor dispersão, estrutura mais estável em termos de propriedades mecânicas. Alternando a funcionalidade de POSS a partir de $n = 1$ (POSSmono) a $n = 3$ (POSStri), aumentando o tamanho dos domínios esféricos não favorecem a melhoria da resina, enquanto POSSocta, com $n = 8$, mostrou uma dispersão ineficaz devido à maior probabilidade de reações paralelas associadas com a alta funcionalidade e menor capacidade de reestruturar em uma fase ordenada ao longo da matriz. Possivelmente associado a presença de um ou mais grupos laterais, tende a ancorar a cadeia polimérica, exigindo maiores níveis de energia resultando na mobilidade da cadeia.

Neste caso, a funcionalidade mais elevada poderia melhorar a percolação da rede tridimensional, tornando a resina com superfície contínua e mais resistente mecanicamente, no entanto, o único fator que pode favorecer a aplicação de POSSocta em relação ao POSSmono é o efeito barreira que favorece aumento da estabilidade térmica. Além de que a presença de aglomerados, nos sistemas contendo POSSocta, dificulta a formação de reações catalíticas geradas pela formação de sítios catalíticos (PISTOR et al., 2012b; PISTOR et al., 2014; PISTOR et al., 2015).

Essa variação na estabilidade térmica, percebida pelo desvio da curva refere-se à parte inorgânica do POSS, que dificulta a degradação da resina em temperaturas mais elevadas (PISTOR et al., 2014; PISTOR et al., 2012c; ELHALANAWY, 2014). O aumento da estabilidade térmica para o POSSocta, provavelmente é devido sua característica de formação de aglomerados, observadas nas imagens de TEM, que podem atuar como barreiras que retardam a degradação. Esse efeito de barreira é descrito pela literatura através da formação de camadas inertes de sílica podendo reduzir a transferência de calor, sendo que a condutividade térmica do material inorgânico é menor do que as cadeias da resina epóxi (STRACHOTA et al., 2007).

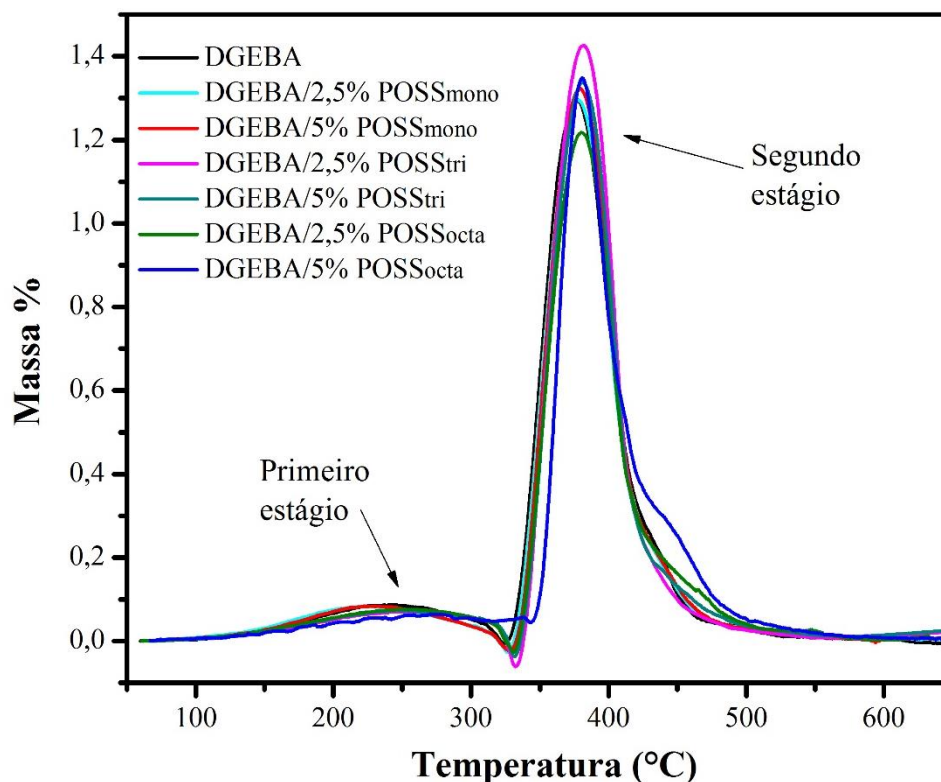


Figura 15: Curvas derivada termogravimétricas para DGEBA e nanocompósitos contendo os diferentes tipos de POSS em concentrações de 2,5 e 5% (m/m).

5.2 ESPECTROMETRIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADAS DE FOURIER (FTIR)

A Figura 16 apresenta os espectros de FTIR para as amostras de DGEBA, e respectivos nanocompósitos. Na amostra contendo apenas a resina epóxi (DGEBA), observa-se picos no intervalo entre $\approx 1038-1110 \text{ cm}^{-1}$ que correspondem ao alongamento assimétrico da ligação C–O–C (éter) (FAN et al., 2013; FLOREA et al., 2015; YEH et al., 2008). Concomitantemente aos grupos correspondentes ao éter, há formação de grupos siloxanos (Si–O–Si) relacionados à comprimentos de onda entre $\approx 1000-1200 \text{ cm}^{-1}$, presente na estrutura química da nanogaiola de POSS, que apresenta picos característicos na região do éter.

A Figura 16 ilustra as bandas dos grupos siloxanos e dos grupos hidroxilas de forma destacada. Observa-se uma ampla absorção entre 3200 cm^{-1} e 3700 cm^{-1} caracterizada pela deformação axial dos grupos OH, que podem surgir a partir de grupos silanóis (Si–OH) e também pode ser associado ao rompimento dos anéis epoxídicos durante a formação das ligações cruzadas. Uma diferença na amplitude da banda dos grupos OH é observada, associa-

se esse fato ao caráter hidrofílico do revestimento (FAN et al., 2013; FLOREA et al., 2015; KUNST, 2015, NI et al., 2004; RAMÍREZ et al., 2008; SU et al., 2010).

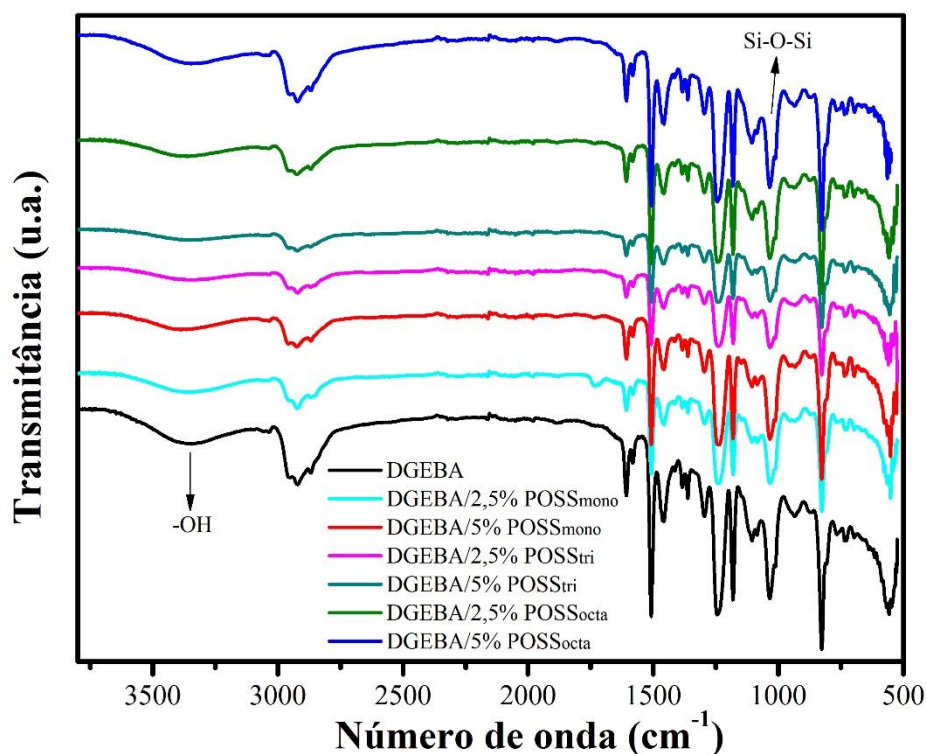


Figura 16: Espectros de FTIR para DGEBA e respectivos nanocompósitos.

No que diz respeito aos revestimentos orgânicos, um parâmetro determinado na estrutura final da macromolécula e da funcionalidade do monômero é a formação de grupos OH, sendo dependente do número de ligações que podem ser formadas (ZHU, 2005; KUNST, 2015). Sendo assim, pode-se associar que quanto maior é a concentração de grupos hidroxilas na estrutura do revestimento, menor é a função barreira, favorecendo um caráter instável quanto à resistência à corrosão.

A amostra contendo POSSocta apresentou uma amplitude de absorbância semelhante à observada na amostra de DGEBA, demonstrando um caráter mais hidrofílico em relação aos demais sistemas. Possivelmente a reatividade do POSSocta se torne reduzida pela mobilidade limitada devido a quantidade de grupos reativos ser maior em relação ao POSSmono e POSStri, esses efeitos combinados desfavorecem a formação de ligações cruzadas entre o POSS e a resina, o contrário é observado nas demais amostras onde há uma dispersão mais homogênea.

Hipoteticamente, a transmitância absorvida pela ligação química do grupo silano se sobrepõem à do grupo éter. Alguns pesquisadores também observaram este fenômeno e destacam um acréscimo na amplitude destes picos, entretanto não é possível identificá-los separadamente, além de que algumas bandas dos POSS podem não ser percebidas nos espectros dos nanocompósitos DGEBA/POSS devido à baixa quantidade adicionada. (FAN et al., 2013; FLOREA et al., 2015; NI et al., 2004; RAMÍREZ et al., 2008).

A Figura 17 ilustra os espectros obtidos para os três diferentes POSS, observa-se grupos siloxanos (Si–O–Si) presentes na estrutura química da nanogaiola de POSS, identificados nos comprimentos de onda entre $\approx 1000\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ (SABET et al., 2016). A absorção, nestes comprimentos de onda, também foi evidenciada nos nanocompósitos obtidos, como demonstrado na Figura 16.

O estiramento no comprimento de onda entre $\sim 1030 - 1050\text{ cm}^{-1}$ corresponde à existência de vestígios de uma rede não completamente reticulada ou polisilsesquioxanos lineares. No entanto, a absorção em 2870 cm^{-1} e 2950 cm^{-1} correspondem ao estiramento de C–H em grupos isobutil, presentes no POSSmono e POSStri, porém ausentes no POSSocta. (LEI et al., 2015).

Havendo clivagem, ruptura, da ligação Si-O-Si, os picos se apresentariam de forma alargada e assimétrica, fato este que não é visualizado nos espectros obtidos, indicando possivelmente que não houve rompimento da nanogaiola do POSS durante a formação das ligações cruzadas de cura com a resina. A ausência da banda correspondente ao anel epoxídico do POSS, no comprimento de onda de $\approx 745\text{ cm}^{-1}$, indica, possivelmente, uma dispersão do POSS eficiente (FLOREA et al., 2015; NI et al., 2004; RAMÍREZ et al., 2008).

A banda presente entre $\approx 3150\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$ representa o estiramento simétrico e assimétrico da ligação N–H ($\approx 3400\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$), a ligação amina está presente na estrutura química do agente de reticulação utilizado no processo de cura do nanocompósito, a poliamina cicloalifática. Já o estiramento simétrico da ligação O–H ($\approx 3200\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$), também pode ser associado ao rompimento dos anéis epoxídicos durante a formação das ligações cruzadas entre a resina e as terminações epoxidicas das gaiolas do POSS (FAN et al., 2013; FLOREA et al., 2015; NI et al., 2004; RAMÍREZ et al., 2008; SU et al., 2010).

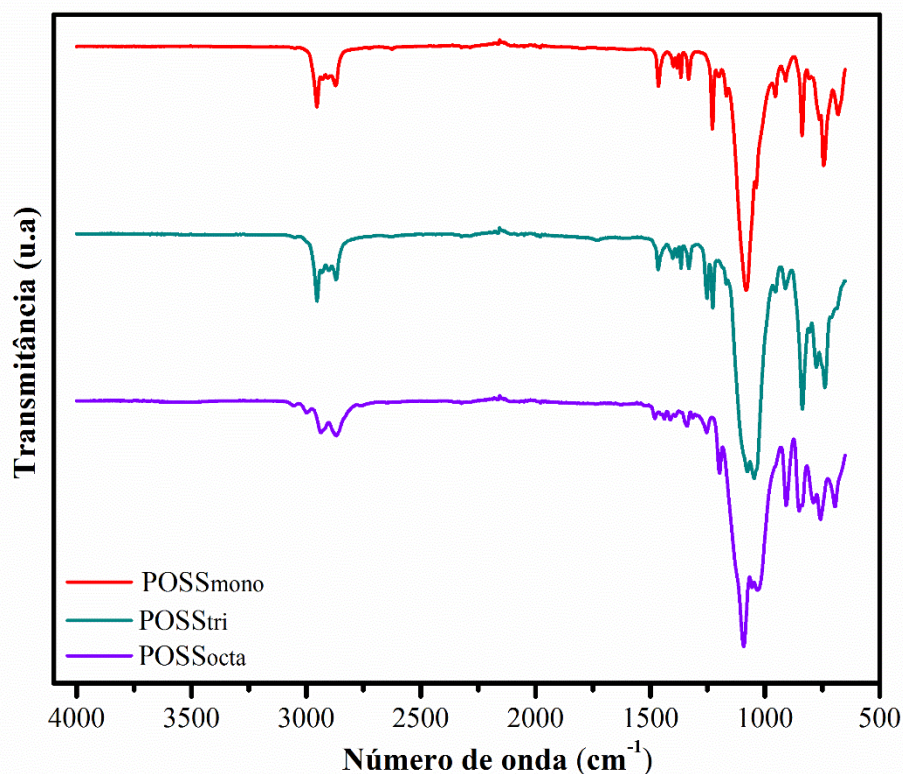


Figura 17: Espectros de FTIR para os Oligômeros Poliédricos de Silsesquioxano

5.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET)

A análise de microscopia eletrônica de transmissão foi realizada apenas para as amostras contendo 5% (m/m) de POSS, tal escolha baseou-se nos resultados das demais análises de caracterização dos nanocompósitos, nas quais as amostras contendo 2,5% (m/m) não apresentaram variações significativas comparadas com as amostras contendo 5% (m/m).

A Figura 18 apresenta as imagens de MET para os nanocompósitos contendo os diferentes POSS estudados em concentração de 5% (m/m). A amostra DGEBA/POSSmono (Figura 18 (a)) apresentou partículas dispersas em forma esférica entre 5-10 nm de diâmetro, enquanto que a amostra DGEBA/POSStri (Figura 18 (b)) apresentou partículas esféricas com diâmetro variando entre 20-40nm com uma dispersão menos eficiente do que a amostra DGEBA/POSSmono. A presença de esferas demonstra a característica de estabilização das tensões de interface que ocorrem devido à diferença de afinidade química do POSS com o DGEBA (PISTOR et al., 2014). Essa diferença de afinidade faz com que as nanopartículas de POSS apresentem o comportamento anfifílico, o que facilita a formação de micelas e aglomerados (STRACHOTA et al., 2007).

Baseado no pressuposto da formação de micelas, o núcleo das esferas é composto pela estrutura inorgânica das gaiolas enquanto que os grupos orgânicos capazes de promover a interação com a resina se posicionam na periferia das esferas (PISTOR et al., 2014; STRACHOTA et al., 2007). Esse comportamento só é possível porque durante o período de cura, a baixa viscosidade da resina facilita a difusão e formação de um rearranjo das gaiolas de POSS. Em comparação com a amostra DGEBA/POSSmono, a amostra DGEBA/POSStri apresentou esferas maiores possivelmente porque o POSS com $n = 3$ apresentou maior dificuldade de empacotamento entre as gaiolas. A amostra DGEBA/POSSocta ilustrada na Figura 19, na magnificação de 12000 vezes, não apresentou uma fase efetivamente dispersa e não foi evidenciada a formação das esferas que foram observadas nas amostras DGEBA/POSSmono e DGEBA/POSStri.

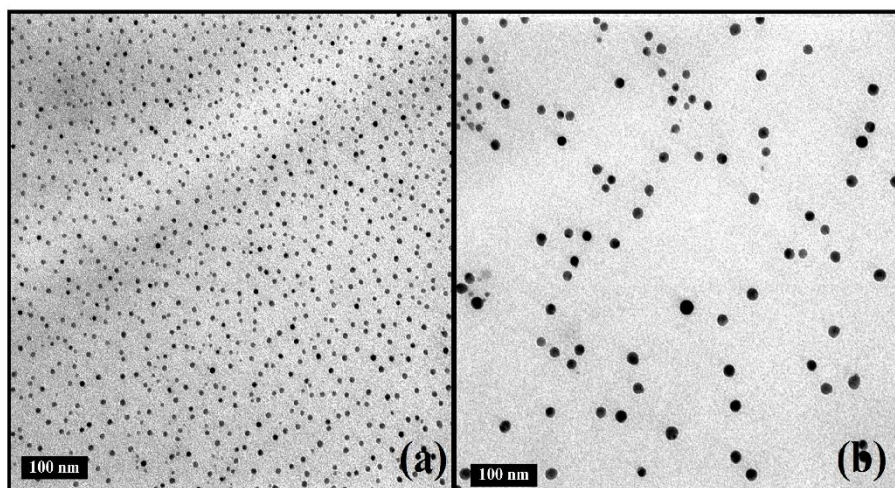


Figura 18: Análises de MET para as amostras: (a) DGEBA/POSSmono, (b) DGEBA/POSStri.

Em magnificações de 200000 vezes foram evidenciados aglomerados formados entre as gaiolas de POSSocta e o DGEBA. Essa formação ocorreu provavelmente devido a sua elevada funcionalidade permitir a formação de diversas ligações laterais durante o processo de cura e isso restringiu a distribuição das gaiolas ao longo da matriz (PISTOR et al., 2012c). A complexidade da estrutura pode desencadear diferentes possibilidades de dispersão, sendo que a interação entre a nanocarga e a matriz depende, basicamente, da espécie e do tamanho do grupo orgânico envolvido (STRACHOTA et al., 2007). Geralmente nota-se a aglomeração do POSS em forma de micelas devido seu caráter anfifílico. A fim de atingir um equilíbrio termodinâmico para compensar as forças eletrostáticas de atração e repulsão, a fração inorgânica se aglomera formando essas micelas.

O número de radicais orgânicos, possivelmente, gerou restrições espaciais originando na formação de micelas diferentes. Para o DGEBA/POSSmono as micelas formaram-se de maneira uniforme e bem dispersas provavelmente pela presença de apenas um grupo orgânico em cada gaiola inorgânica tendo-se a formação de micelas mais rapidamente. O contrário, hipoteticamente, ocorre com a amostra DGEBA/POSSocta, devido uma maior concentração de radicais glicidil, a formação das micelas dispersas e esféricas fica comprometida levando assim ao surgimento de estruturas lamelares (PISTOR et al., 2014; PISTOR et al., 2015; STRACHOTA et al., 2007).

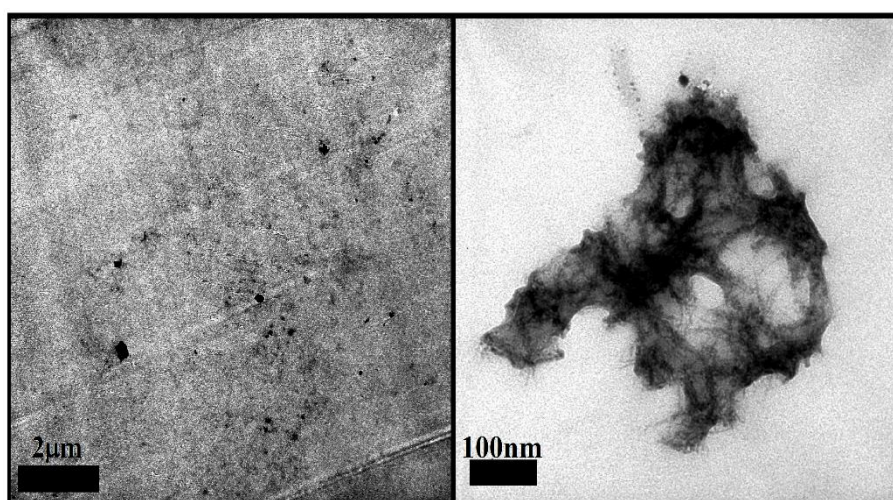


Figura 19: Análises de MET para as amostras DGEBA/POSSocta.

5.4 ANÁLISE TERMODINÂMICO MECÂNICA (DMA)

A Figura 20 apresenta os valores de módulo de armazenamento (E') e os valores de módulo de perda (E'') obtidos por DMA para as amostras contendo 2,5% (m/m). Percebe-se que para concentrações menores não há variações significativas nos valores de E' e E'' e ambas as curvas seguem a mesma tendência, a diferença entre os módulos nas temperaturas medidas, para as amostras analisadas, é insignificante. De acordo com a Figura 20, o pico máximo, tanto para o módulo de perda como para o módulo de armazenamento, é observado para a resina epóxi pura. Este fator pode ser atribuído à cura incompleta da matriz epóxi, resultante da inclusão de POSS (PISTOR et al., 2012a; PISTOR et al., 2013;; PISTOR et al., 2015).

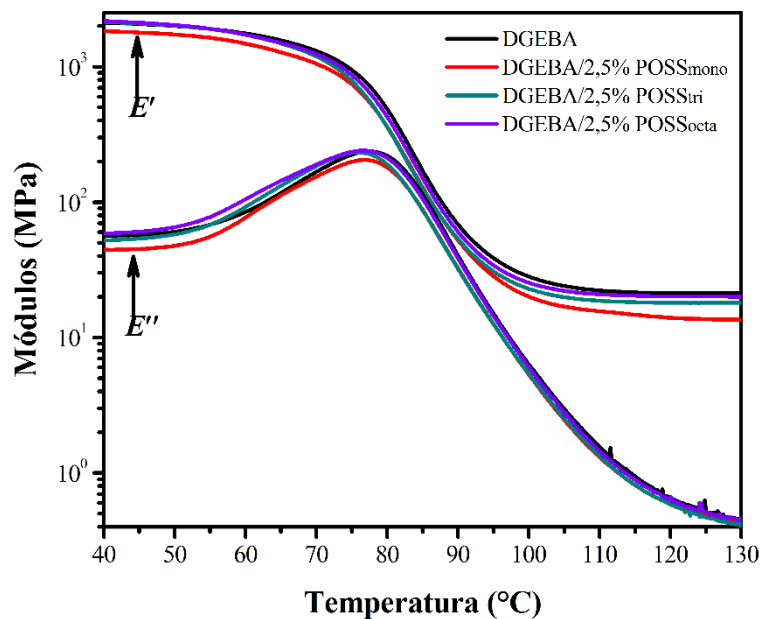


Figura 20: Curvas de módulo de armazenamento (E') e módulo de perda (E'') para DGEBA e nanocompósitos contendo 2,5% (m/m).

Pode-se observar, nas curvas de $\tan \delta$, ilustradas pela Figura 21, que não houveram variações significativas entre as amostras. A T_g reportada para o DGEBA foi 85°C e 86, 84 e 86°C para o DGEBA/POSS_{mono}, DGEBA/POSS_{tri} e DGEBA/POSS_{octa}, respectivamente.

Para todas as amostras contendo o teor de 2,5% (m/m) de POSS, a T_g obtida é aproximada. Este fator explica que, independentemente do tipo de POSS incorporado à resina epóxi, neste estudo, com o percentual de 2,5% (m/m), a energia necessária para mover um determinado número de segmentos da cadeia permanece similar. Inclusive, autores Ni et al. (2004) e Ni et al. (2005), Abad et al. (2003) e Pistor et al. (2012a), destacam um decréscimo nos valores de temperatura de transição vítrea e o associam a um aumento do volume livre entre as cadeias. A invariabilidade nos resultados obtidos para esse percentual mássico de POSS é condizente com a literatura que destaca alterações de $\tan \delta$ em concentrações superiores a 5% (m/m) (PISTOR et al., 2012a; PISTOR et al., 2014;).

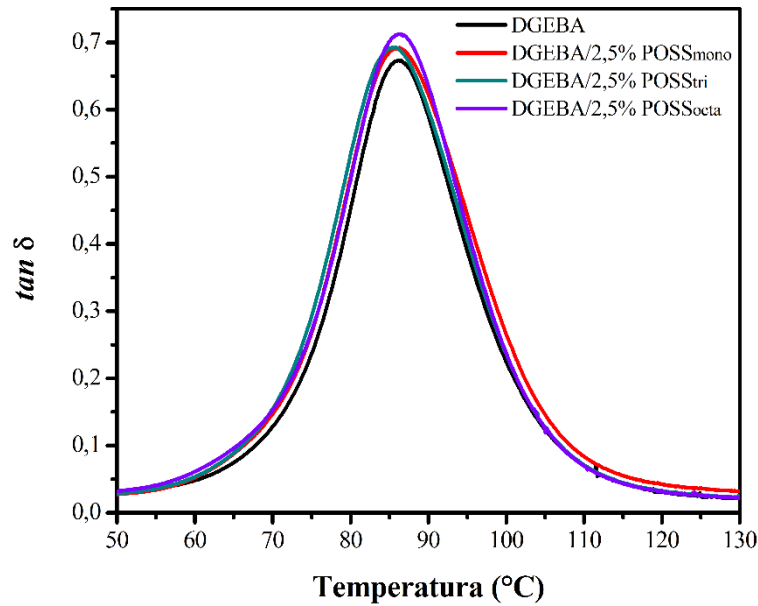


Figura 21: Curvas de $\tan \delta$ para o DGEBA e os nanocompósitos contendo 2,5 % (m/m).

A Figura 22 apresenta os valores de módulo de armazenamento (E') e os valores de módulo de perda (E'') obtidos por DMA para as amostras contendo 5% (m/m). Considerando o aumento da vibração molecular com o aumento da temperatura ocorre a queda dos valores de E' caracterizando a região de transição vítrea entre ≈ 60 até 110°C .

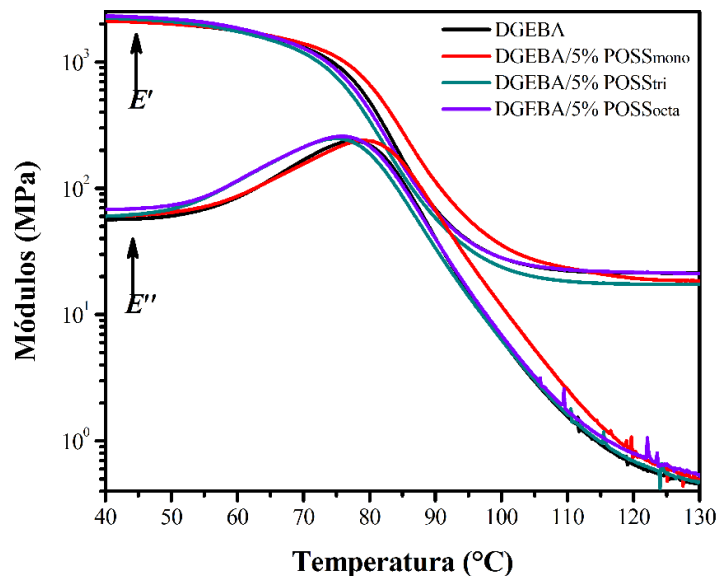


Figura 22: Curvas de módulo de armazenamento (E') e módulo de perda (E'') para DGEBA e nanocompósitos contendo 5% (m/m).

Comparando com o DGEBA, a adição do POSS_{mono} deslocou essa transição para temperaturas mais elevadas, enquanto que o POSS_{tri} e o POSS_{octa} deslocaram para temperaturas menores. A transição vítrea se caracteriza pela capacidade das cadeias adquirirem

mobilidade com o aumento da energia interna no sistema. Fatores como o volume livre, coeficiente de expansão térmica, forças de interação intermolecular e graus de liberdade de conformação podem afetar a forma como as cadeias do polímero assumem o equilíbrio de vibração molecular (FERRY, 1980; SAITER et al., 2006). Por outro lado, o equilíbrio vibracional depende da cooperatividade molecular da microestrutura (SAITER et al., 2006; FIEGENBAUM, 2007) e, portanto, a periodicidade da rede reticulada do termorrígido deve ser considerada (HALASA et al., 1991; PISTOR et al., 2014).

A viscoelasticidade é uma propriedade exclusiva dos polímeros e influencia na aplicação dos materiais. O módulo de armazenamento (E') caracteriza a energia armazenada através da resposta elástica ao estímulo aplicado sendo que quanto mais rígido for o material, maior será seu módulo de armazenamento; e o módulo de perda (E'') define a energia dissipada correspondendo à resposta viscosa, de maneira que quanto mais flexível, maior o módulo de perda do material, e maior sua capacidade de dissipar energia mecânica (LEVCHIK et al., 1995b).

Em relação ao módulo de perda, observa-se que a DGEBA/POSSocta apresentou o pico máximo de perda, sendo que o módulo de perda é a componente da dissipação, valores mais elevados significam que o sistema é mais flexível devido ao fato de que há mais energia a ser dissipada. Isso também pode ser explicado pelo fato de que maiores comprimentos de cadeias poliméricas são promovidos pela incorporação de POSS, levando a um sistema mais flexível através de um aumento do volume livre (PISTOR et al., 2015; ZHENG et al., 2013).

Analisando a retenção do módulo de armazenamento nota-se que o DGEBA/POSSmono possui maior capacidade de reter a variação da mobilidade molecular em relação às demais amostras. Por outro lado, o DGEBA/POSStri e o DGEBA/POSSocta demonstraram ser mais susceptíveis à degradação das suas estruturas em função da temperatura. Nesse caso, a integridade estrutural pode ser associada à dispersão observada nas Figuras 18 (b) e 19. A fina dispersão do POSSmono, Figura 18 (a), apresenta um fator de interação que compõe um limiar de percolação mais elevado que os demais nanocompósitos, levando ao deslocamento da faixa de transição para temperaturas maiores. Esse limiar de percolação foi corroborado através do estudo dos tempos de relaxação na transição vítrea que foram mais homogêneos para teores entre 5 e 10% em massa (m/m) de POSSmono (PISTOR et al., 2014). A presença do POSS na microestrutura em outros estudos já apresentou ambos os fenômenos de aumento (FIEGENBAUM, 2007; HALASA et al., 1991; HUANG et al., 2009) e diminuição da faixa de transição (LIN et al., 2009; PELLICE et al., 2003; PISTOR et al., 2012b; SAITER et al., 2006;). A alteração da T_g em cada caso depende do tipo de grupo orgânico substituinte no POSS e a

forma como ele se encontra dispersado. Na transição vítrea, a homogeneidade da distribuição de mobilidade depende da periodicidade da microestrutura e pode ser analisada indiretamente através das curvas de $\tan \delta$ na Figura 23 para as amostras contendo 5% (m/m).

O pico máximo nas curvas de $\tan \delta$ representa a temperatura onde a estrutura do material atinge o equilíbrio na mobilidade molecular ao longo da microestrutura, a transição vítrea (T_g) (LEVCHIK et al., 2004). A T_g encontrada para o DGEBA foi 86°C e 88, 84 e 85°C para o DGEBA/POSS_{mono}, DGEBA/POSS_{tri} e DGEBA/POSS_{octa}, respectivamente. A variação da T_g correspondeu ao deslocamento observado nas curvas de E' e E'' . Pistor et al. (2012b), destaca a redução da T_g para a adição do POSS_{octa} e associa tal fato à restrição da mobilidade das cadeias da resina epóxi devido a alta funcionalidade do POSS_{octa}.

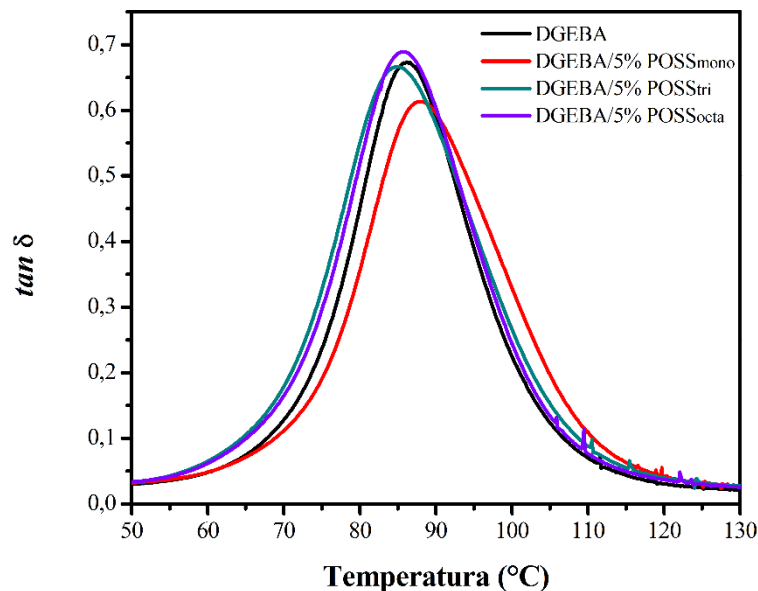


Figura 23: Curvas de $\tan \delta$ para o DGEBA e os nanocompósitos contendo 5 % (m/m).

5.5 ANÁLISE DE DIFRAÇÃO POR RAIO-X (DRX)

A técnica de difração de raios-X é indicada para a determinação de fases cristalinas presentes em materiais sólidos. É possível determinar a fase cristalina, somente quando os átomos se encontram de maneira ordenada com um arranjo ordenado e periódico de átomos, formando um sólido ou parte dele. Desta forma, os sólidos cristalinos diferem de sólidos amorfos, gases e líquidos, que não apresentam estrutura cristalina definida. Os materiais amorfos não possuem uma exigência de periodicidade no arranjo atômico (MCLACHLAN, 1957; CUNHA, 2008).

Sendo assim, a caracterização de materiais por difração de raios-X pode ser realizada independentemente dos tipos de materiais, desde que os mesmos se encontrem em fase sólida. Ocorre por meio da identificação de picos característicos, e envolve a comparação com difratogramas de materiais similares para elucidação de fases cristalinas características, além de que podem comprovar alterações estruturais, como um aumento ou diminuição das distâncias interplanares com a modificação de materiais percussores, ou ainda alterações nas direções dos planos intermoleculares referentes, por exemplo, a diferentes rotas de sínteses e/ou exposição dos materiais a temperaturas variadas (CARVALHO, 2013; FERNANDES, 2014; FUJIWARA, 2010; NAKAMURA, 2011; PRADO, 2013).

A Figura 24 apresenta os difratogramas e os parâmetros obtidos por DRX para o DGEBA e seus respectivos nanocompósitos. Como pode ser observado, as amostras apresentam um halo amorfo na faixa entre $2\theta = 10 - 30^\circ$. Para materiais amorfos, os átomos são mantidos juntos por sequência de ligações químicas que oscilam em torno de um valor médio e mostram uma distribuição da distância média entre as moléculas (HALASA et al., 1991; WANG et al., 2010). Além disso, em materiais termorrígidos, que são formados por ligações cruzadas, essa distância periódica é mais evidente e a distância entre as cadeias se torna dependente das características do agente de reticulação (HALASA et al., 1991).

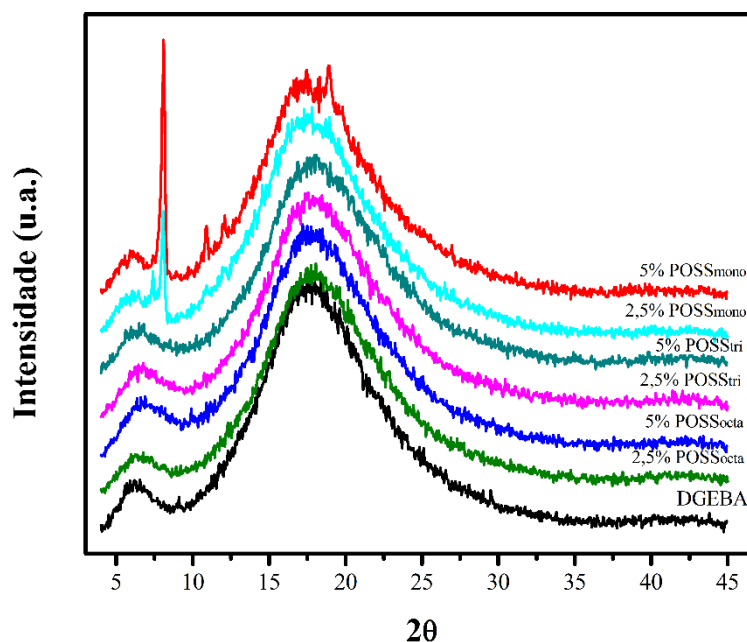


Figura 24: Difratogramas da DGEBA e respectivos nanocompósitos contendo os diferentes tipos de POSS em concentrações de 2,5 e 5% (m/m).

Para os nanocompósitos, apenas para o DGEBA/POSSmono foi evidenciado um pico de difração em $2\theta \approx 7^\circ$, correspondente a 1,1 nm, que equivale ao tamanho médio da gaiola de POSS (ABAD et al., 2003; LIN et al., 2009). A presença deste pico se torna evidente e característico para o DGEBA/POSSmono provavelmente devido a sua fina dispersão ao longo da superfície da matriz como visto na Figura 18 (a). Por outro lado, aumenta a distância entre as esferas para a amostra DGEBA/POSStri, (Figura 18 (b)) enquanto que a ausência de uma fase dispersa e ordenada em DGEBA/POSSocta (Figura 19) dificulta a digitalização do sinal por DRX (PISTOR, 2015; STRACHOTA, 2007). Zucchi et al. (2009), também atribuiu a ausência do pico na região cristalina à dispersão ineficiente de methacryl-heptaisobutyl POSS em matriz polimérica e a presença de aglomerados.

A Figura 25 ilustra o difratograma para o POSSmono, e observa-se a evidencia do pico de difração em $2\theta \approx 7^\circ$. Devido ao fato do POSSocta e POSStri encontrar-se em estado líquido, tornou-se impossível realizar uma análise de DRX.

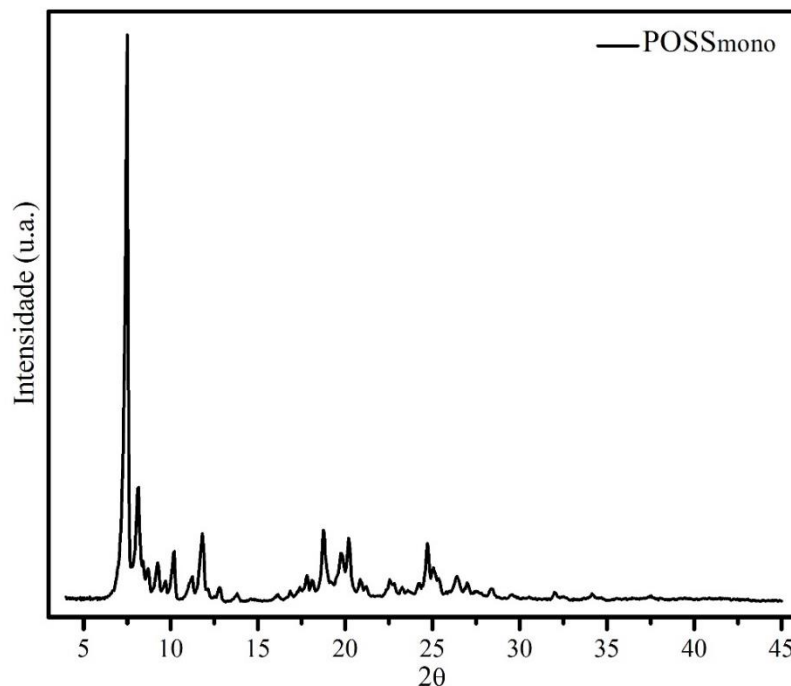


Figura 25: Difratograma do POSSmono.

5.6 ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA (EDS) – MAPEAMENTO DE SILÍCIO

Através da análise de EDS foi realizado um mapeamento dos compostos químicos contidos no revestimento, através do corte transversal, a dispersão do POSS na matriz

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

polimérica. Pela Figura 26, é possível observar os pontos de maior concentração de silício nas amostras.

Observa-se na Figura 26 (a), que corresponde ao mapeamento de silício para o sistema DGEBA/POSSmono, uma boa dispersão, é possível visualizar as micelas formadas, porém bem dispersas na resina. Já nas Figuras 26 (b) e 26 (c) observa-se a concentração de silício para os sistemas DGEBA/POSStri e DGEBA/POSSocta, é possível perceber pontos maiores de concentração do componente para a amostra contendo POSStri, além de aglomerados na amostra contendo POSSocta.

Comparando com as imagens de MET, observa-se coerência nos resultados, uma vez que é possível visualizar as micelas e aglomerados através dos pontos de maior concentração de silício. Observa-se que, como nas imagens de MET (Figura 18 e Figura 19), o sistema contendo POSSmono apresenta uma dispersão eficiente de silício na matriz, bem como o sistema contendo POSStri apresenta micelas maiores de silício quando comparado a amostra DGEBA/POSSmono. Da mesma forma, o sistema contendo POSSocta apresenta aglomerados de silício ainda maiores comparando-o com as demais amostras.

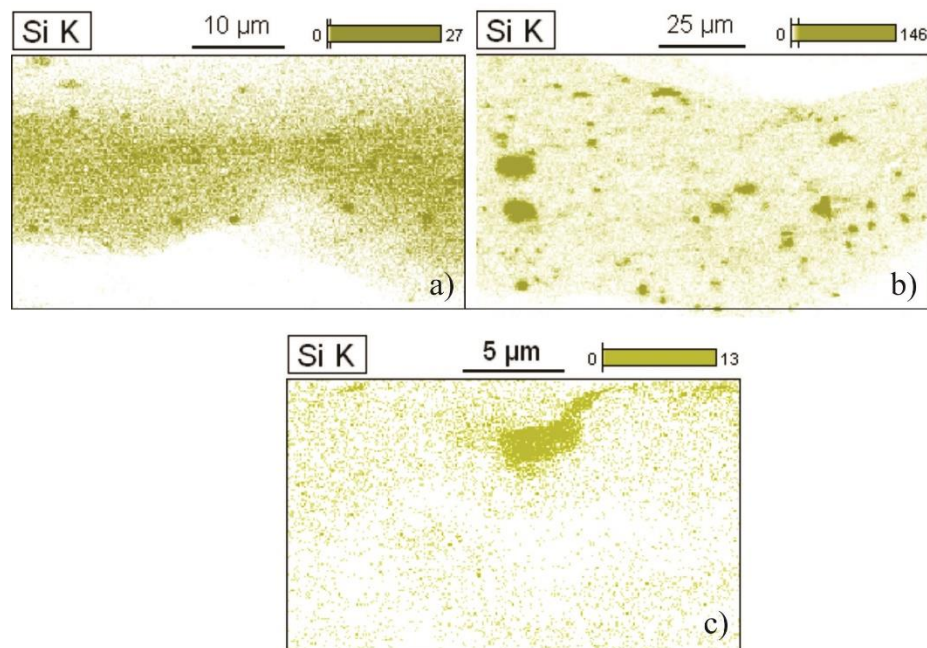


Figura 26: Mapeamento por EDS do elemento Silício para as amostras: a) DGEBA/POSSmono, b) DGEBA/POSStri, c) DGEBA/POSSocta.

5.7 PERFILOMETRIA

A rugosidade superficial pode ser definida como um conjunto de irregularidades, fundamentalmente saliências e reentrâncias, que caracteriza uma determinada superfície. A

rugosidade média (Ra) é calculada através da média aritmética dos valores absolutos das alturas dos pontos que compõem o perfil, em relação à linha média (LM). A linha média é uma linha de referência que divide o perfil de rugosidade, de forma que a soma das áreas superiores seja igual à soma das áreas inferiores. Trata-se do parâmetro mais utilizado como indicador da rugosidade superficial (CARPINETTI, 2000; GADELMAWLA et al., 2002; PARRA et al., 2006; XAVIER, 2011).

O perfil de rugosidade Ra da resina epóxi e respectivos nanocompósitos é ilustrado na Figura 27. Todas as amostras contendo POSS, em relação à amostra DGEBA, apresentaram uma rugosidade maior, esse resultado era esperado devido à adição de nanocargas que modificam a matriz. Conradi et al. (2014) destacam um aumento de até 40% na rugosidade e dureza do material para adição de nanopartículas de sílica em resina epóxi. E também para Wang et al. (2014) a adição de metacrilisobutil-POSS em resina dentária proporcionou um aumento na rugosidade superficial do material híbrido.

Observa-se também que a amostra DGEBA/POSSmono apresentou uma rugosidade significativamente superior às demais amostras com valores de Ra igual à 0,2108 micrometros. Essa diferença significativa entre as rugosidades média das amostras pode ser associada a homogeneidade do sistema contendo POSSmono que apresentou uma boa dispersão do POSS na resina, conforme observado nas imagens de MET, Figura 18 (a), e nas imagens de mapeamento de silício, Figura 26 (a).

Entretanto, a amostra contendo POSSocta, apresentou uma rugosidade bastante próxima à encontrada para a amostra DGEBA, possivelmente este fato relaciona-se com a dispersão ineficiente do POSSocta na resina, como pode ser observado nas imagens de MET, ilustradas pela Figura 19 e bem como pelo mapeamento de silício ilustrado pela Figura 26 (c) que mostra aglomerados do componente na matriz polimérica.

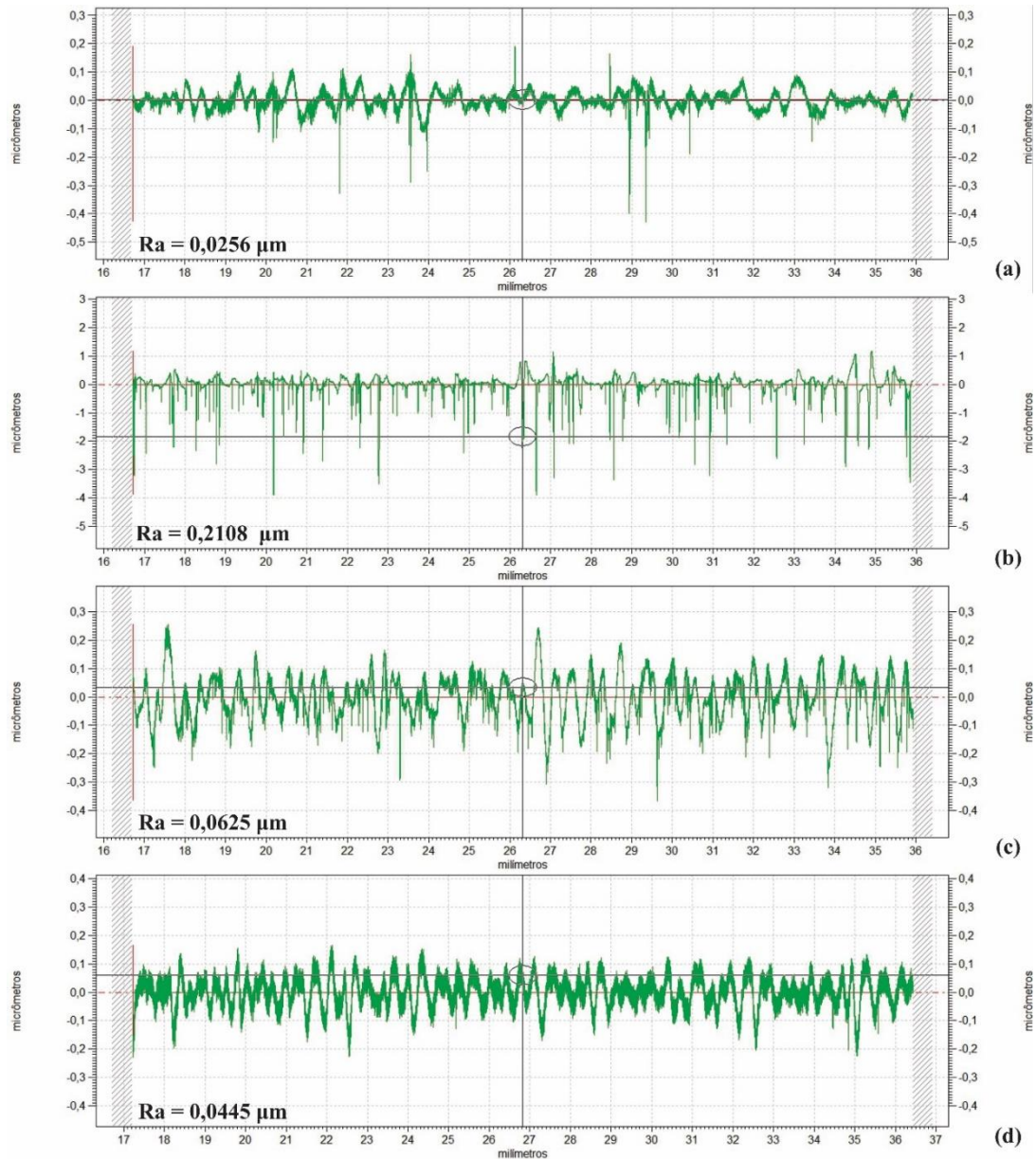


Figura 27: Perfil de rugosidade Ra das amostras: a) DGEBA, b) DGEBA/POSSmono, c) DGEBA/POSStri, d) DGEBA/POSSocta aplicados sobre o aço.

5.8 ÂNGULO CONTATO

A Figura 29 mostra as imagens das gotas de água na superfície dos revestimentos estudados, além das médias e desvio padrão das medidas dos ângulos de contato. A adição de POSSmono e POSStri, aumentou a hidrofobicidade do revestimento em relação ao POSSocta e a DGEBA. Foi evidenciado um aumento expressivo nos valores de ângulo de contato para o sistema contendo POSSmono, superiores à 90° , o contrário ocorre com as amostras contendo POSSocta, este apresentou valores de ângulo de contato inferiores à 50° , demonstrando um caráter hidrofílico do revestimento.

Esta hidrofobicidade, apresentada para a amostra contendo POSSmono, pode ser associada à fina dispersão do POSSmono que promove a formação de uma barreira de silício na superfície, bem como um aumento da tensão superficial o que torna a superfície mais hidrofóbica em relação às demais amostras. Estudos destacam que com a incorporação de POSS na resina epóxi, tem-se um aumento da concentração de silício na superfície do revestimento o que favorece uma força repulsiva da água deixando a superfície mais hidrofóbica quando comparada com a resina pura (ZENG et al., 2011; ZUCCHI et al., 2009).

A adsorção de água sobre uma superfície é causada pelo equilíbrio entre as forças adesivas e coesivas. Conforme há um aumento nas forças adesivas em relação às coesivas, o líquido aumenta a sua área de contato com o substrato, e ao relacionar com o ângulo de contato, menor é o ângulo de contato com a superfície (OBERLI et al., 2013).

Os valores de ângulo de contato obtidos para o sistema contendo POSSmono são condizentes aos resultados de FTIR, que mostraram uma banda de absorbância de OH em menor proporção quando comparada as demais amostras. O contrário ocorre com o POSSocta que apresentou um caráter mais hidrofílico em relação aos demais sistemas, hipoteticamente, a formação de aglomerados torna o revestimento mais vulnerável à absorção de água, uma vez que aumenta o volume livre e não se tem a formação de um sistema barreira eficiente.

A hidrofobicidade é comumente avaliada pelo ângulo de contato do líquido com a superfície sólida, uma vez que, neste fenômeno, quanto menor o ângulo de contato, maior é a molhabilidade e mais hidrofílico é o caráter do sólido. A hidrofobicidade que um revestimento promove indica a capacidade de proteção anticorrosiva, sendo, deste modo, proporcional ao ângulo de contato do líquido com a superfície do revestimento (AQUINO, 2006; GAMA, 2014). A Figura 28 ilustra este fato, é possível visualizar que quanto menor o ângulo de contato maior é a hidrofobicidade do material.

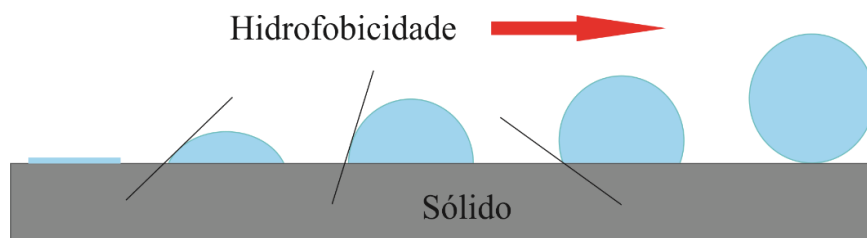


Figura 28: Esquema representativo do caráter hidrofílico de uma superfície.

É possível relacionar os resultados de ângulo de contato com a rugosidade superficial do filme, sendo que a rugosidade influencia diretamente na tensão superficial, além da

composição química do revestimento na interação com as moléculas de água (COUTINHO 2007).

O POSSmono apresentou uma rugosidade maior que os demais sistemas como pode ser observado na Figura 26, corroborando com a literatura que relaciona maiores rugosidades superficiais com caráter mais hidrofóbico. Ammar et al. (2016) destacam, que a incorporação de nanopartículas de ZnO em resina epoxídica, aumenta a rugosidade da superfície do compósito, e conseqüentemente, a hidrofobicidade do material. Prządka et al. (2016), também obtiveram um acréscimo na hidrofobicidade com o uso de POSS e relacionaram com o aumento da rugosidade superficial do material.

No quesito tensão superficial é importante salientar que o fenômeno físico que ocorre na formação do ângulo de contato depende das condições da superfície, desta forma, a rugosidade e a presença de impureza sobre a superfície, além da camada de ar podem modificar o ângulo (COUTINHO, 2007). Alguns autores indicaram que a tensão superficial resulta de uma energia livre para realização de trabalho sobre as vizinhanças, que pode ser associada aos átomos da superfície (ZUCCHI, 2009; WU, 1971)

Os autores Wang et al. (2011) destacam como superfícies hidrofóbicas aquelas que apresentam regiões de ligação de hidrogênio fracas, tendo desta forma uma força de coesão entre as moléculas de água o que resulta numa fraca aderência da água no substrato. Em contrapartida, as superfícies hidrofílicas têm sítios de ligação de hidrogênio com a força de ligação forte, de modo que a força adesiva é maior do que a força coesiva.

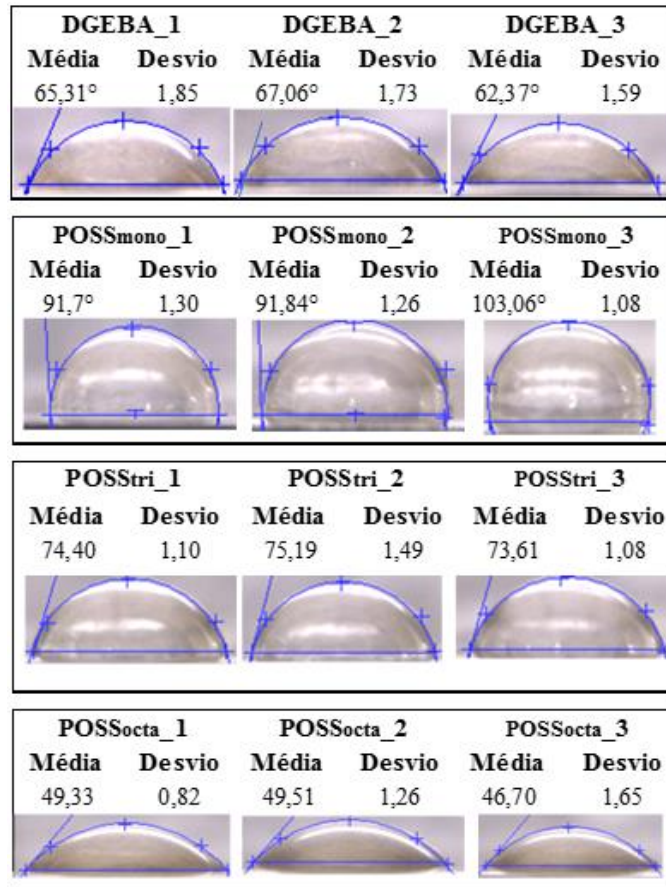


Figura 29: Imagens e médias das medidas de ângulo de contato

5.9 MONITORAMENTO DO POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO (OCP)

As curvas obtidas com a análise de monitoramento de potencial de circuito aberto são ilustradas na Figura 30. Observa-se para as primeiras horas de imersão, os sistemas contendo POSSmono e POSSocta apresentaram potenciais estáveis e mais nobres em relação às demais amostras estudadas.

Este bom desempenho da amostra DGEBA/POSSmono nas primeiras horas de imersão pode estar associado ao *crosslinking*, apresentando um sistema altamente reticulado. Um comportamento similar foi observado para o sistema contendo POSSocta e hipoteticamente está associado aos aglomerados que formam uma barreira de sílica, além da dureza do filme que o torna menos permeável nas primeiras horas de imersão. Entretanto, as amostras contendo POSStri apresentaram potenciais próximos ao da amostra de DGEBA, demonstrando que a incorporação do POSS trifuncional não influenciou no efeito barreira entre o revestimento e o metal. (CARDOSO et al., 2005; PÉREZ et al., 1999).

Todos os sistemas apresentaram uma estabilidade nos valores de potencial, para DGEBA o potencial estabilizou em aproximadamente -0,4 V, para DGEBA/POSSmono o valor do potencial permaneceu constante em -0,2 V, já DGEBA/POSStri apresentou um potencial menos nobre, porém também constante em aproximadamente -0,45 V, já para o sistema contendo POSSocta, o potencial permaneceu constante em valores de aproximadamente -0,12 V, todos as amostras apresentaram potenciais superiores ao do aço sem revestimento.

Fato este que ocorre devido à presença de um filme barreira entre o eletrólito e o substrato, o que impede a ação corrosiva. Assim, nas primeiras horas de imersão, os íons do eletrólito não conseguem permear no filme devido à alta densidade de reticulação (PÉREZ et al., 1999; WOLYNEC, 2003).

No entanto, existe alguma diferença, de aproximadamente 0,2 à 0,3 V, entre o sistema DGEBA e os sistemas contendo POSSmono e POSSocta, este fato pode estar relacionado a fenômenos de superfície que acontecem sobre o revestimento, como a formação da dupla camada elétrica e efeitos de adsorção (WOLYNEC, 2003).

Para amostra sem revestimento, o aço, observa-se que os valores de potencial são decrescentes ao longo do tempo de imersão, isso ocorre devido à ausência da barreira entre o eletrólito e o substrato deixando assim o metal susceptível à corrosão.

A maioria dos metais apresentam filme fino de óxido na sua superfície e quando um destes metais é imerso numa solução corrosiva, como NaCl 3,5%, ocorre inicialmente a dissolução desse filme. Esta etapa, em geral, é acompanhada por uma variação acentuada do potencial de corrosão, como pode ser observado na curva correspondente ao aço na Figura 30. No início, o potencial de corrosão se mantém num valor mais elevado e, após um tempo, ele cai para valores mais baixos, esta queda de potencial é atribuída à dissolução do filme de óxido pelo processo de dissolução redutiva (GENTIL, 2011; WOLYNEC, 2003).

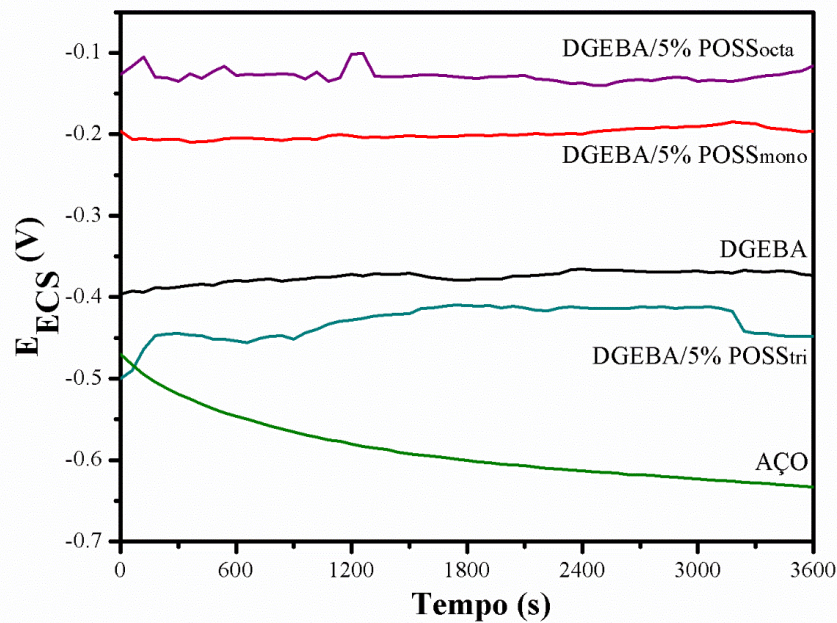


Figura 30: Curvas da análise de monitoramento de potencial de circuito aberto para o aço sem revestimento e revestido com a resina e respectivos nanocompósitos.

5.10 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA (EIE)

De um modo geral, no que diz respeito a análise de impedância eletroquímica, os revestimentos epóxi apresentam um comportamento clássico, ou seja, diminuição das resistências, em função do tempo, aparecimento de pontos frágeis no filme, aumento da capacitância devido à absorção de água e diagramas com múltiplas constantes de tempo quando ocorre corrosão no substrato metálico (SILVA, 2006).

Os resultados da análise de EIE para as amostras estudadas foram apresentados apenas a partir de 14 semanas de imersão em solução de NaCl 3,5% M, pois não foi observado variação entre as amostras durante o período.

A Figura 31 representa as curvas de Bode obtidas pela análise de espectroscopia de impedância eletroquímica para 14 semanas de imersão. Observa-se que os sistemas contendo POSS apresentaram um patamar em alta frequência associado a proteção barreira dos revestimentos. Entretanto, a amostra DGEBA apresentou um fenômeno em média frequência, o que possivelmente está associado a permeabilidade do eletrólito no filme. O ângulo theta em 50° indica que o eletrólito tem alta permeabilidade para um sistema bicomponente epóxi.

Estes resultados comprovam o que é observado em $\log Z$, que todos sistemas contendo POSS apresentaram uma ordem de grandeza de resistência em torno de cinco vezes maior em relação à epóxi, fato este que indica um bom desempenho no que diz respeito a proteção barreira

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

dos revestimentos. Kumar e Sasikumar (2010), também obtiveram sistemas epóxi com incorporação de POSS com boa resistência à imersão em NaCl 3,5%. Os autores associam o efeito barreira às ligações cruzadas entre a resina e a nanogaiola de POSS. O estudo de Markevicius et al. (2012), também apresentou resultados com boa resistência a corrosão para revestimentos à base de poliuretano com a incorporação de poli-oligomero de silsesquioxano-POSS.

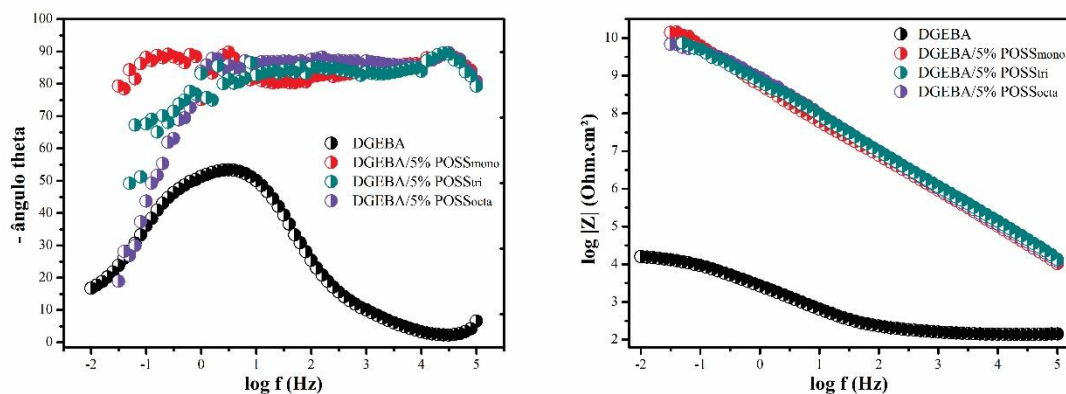


Figura 31: Curvas de Bode para as amostras estudadas durante 14 semanas de imersão

Após 18 semanas de imersão, as curvas de Bode obtidas são ilustradas na Figura 32. Observa-se a permanência dos fenômenos em alta frequência para as amostras DGEBA/POSSmono e DGEBA/POSStri. Entretanto, para o sistema contendo POSSocta, o fenômeno em alta frequência desaparece, sendo assim o patamar associado a proteção barreira não é mais observado e surge um fenômeno em média frequência.

Este fenômeno em média frequência observado para DGEBA/POSSocta, possivelmente está associado à permeabilidade do eletrólito, o que indica um sistema com pouca resistência à longos períodos de imersão. Este resultado já era esperado para a amostra contendo POSSocta uma vez que, este sistema, apresentou uma dispersão ineficiente com maior volume livre, conforme visualizado na Figura 19, além de que, o sistema apresentou o caráter mais hidrofílico dentre as demais amostras estudadas, conforme análise de ângulo de contato ilustrada pela Figura 29. Pistor (2012) associa a alta funcionalidade do POSS à baixa mobilidade da nanogaiola o que possivelmente dificulta a formação de uma rede de ligações cruzadas impedindo a formação de uma estrutura com características de filme barreira.

Para a amostra DGEBA, observou-se um deslocamento do fenômeno que ocorria em média frequência para baixa frequência. Hipoteticamente, isto ocorre devido o sistema apresentar fissuras que permitem a transferência de carga do metal para o meio.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Na curva de $\log Z$, o somatório das resistências para os sistemas DGEBA/POSSmono e DGEBA/POSStri permanece inalterado, observa-se o bom desempenho destes revestimentos quando comparados à DGEBA/POSSocta que apresentou resultados similares à DGEBA.

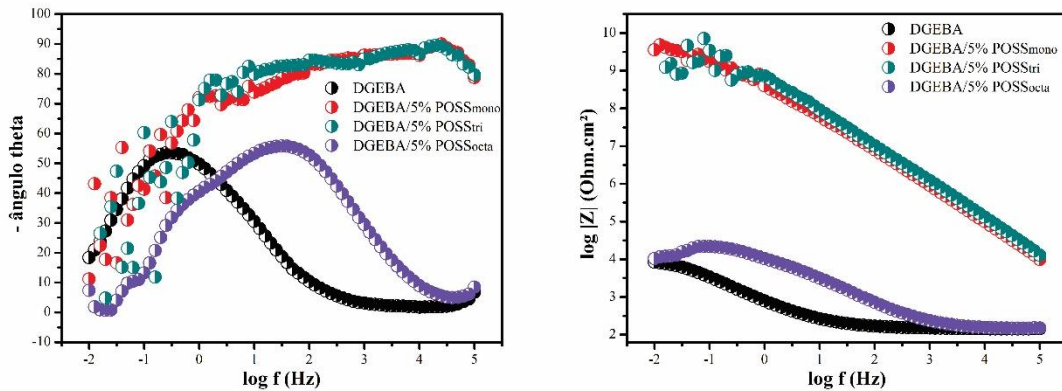


Figura 32: Curvas de Bode para as amostras estudadas durante 18 semanas de imersão

A Figura 33 ilustra as curvas de Bode obtidas após 20 semanas de imersão, o sistema contendo POSSmono é o único sistema que ainda apresenta um patamar em alta frequência, que pode ser associado ao efeito barreira do revestimento, já para a amostra contendo POSSocta apresenta dois fenômenos acoplados um em média e um em baixa frequência em $\log f \sim 2$ Hz.

Este resultado para a amostra DGEBA/POSSmono corrobora com os resultados obtidos nas análises de ângulo de contato, ilustrado pela Figura 29, cujo sistema apresentou o caráter mais hidrofóbico dentre as amostras, bem como as imagens obtidas na análise de MET, Figura 18 (a), que apresenta uma dispersão eficiente do POSSmono na matriz.

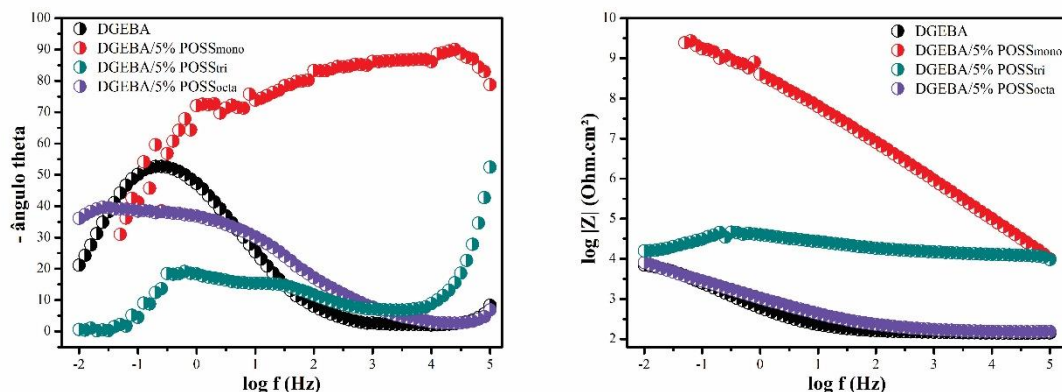


Figura 33: Curvas de Bode para as amostras estudadas durante 20 semanas de imersão

Dentre as amostras contendo POSS estudadas, a DGEBA/POSSocta foi a primeira, após a DGEBA, a permear o eletrólito e ser suscetível ao processo corrosivo. Hipoteticamente, a

dispersão do POSS na resina foi um dos fatores que facilitaram o contato do eletrólito com o substrato. A Figura 34 faz uma analogia com as imagens de MET e ilustram o processo de permeação do eletrólito no revestimento. Sendo ilustrado o processo no sistema DGEBA/POSSmono pela Figura 34 (a) e o sistema DGEBA/POSSocta pela Figura 34 (b).

Na amostra contendo POSSmono e POSStri, as esferas dispostas de maneira homogênea na resina epóxi dificultam a passagem da água, entretanto, os aglomerados formados pela incorporação do POSSocta e a presença de espaços livres facilita a permeação da solução.

Fazendo uma analogia com o uso de pigmentos com ação anticorrosiva em tintas, os pigmentos com disposição homogênea na resina conferem ao revestimento uma maior resistência de penetração da água, e, portanto, promovem uma maior proteção por barreira, uma vez que o eletrólito percorre um caminho maior para atingir o substrato como ilustrado na Figura 34 (a).

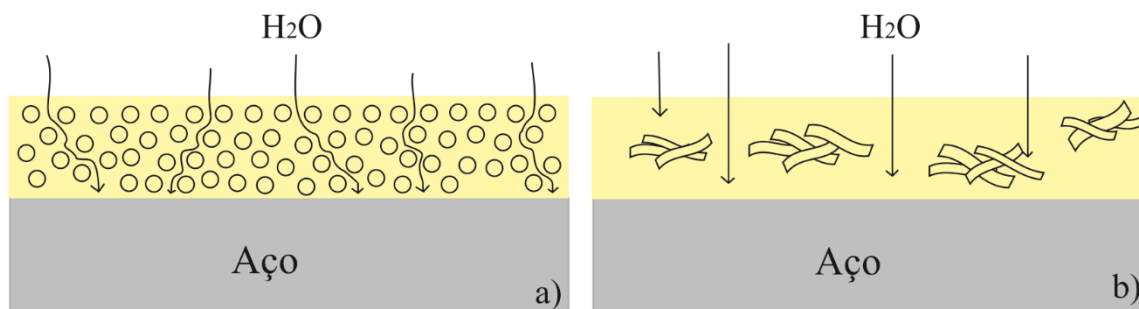


Figura 34: Representação esquemática da permeação do eletrólito nos revestimentos: a) DGEBA/POSSmono e b) DGEBA/POSSocta. Fonte: Adaptado de FAZENDA (2009).

5.11 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

As Figuras 35, 36, 37 e 38 ilustram as imagens obtidas a partir das amostras após 22 semanas de imersão em solução de NaCl 3,5% M, após o ensaio de EIE, e as imagens obtidas através da análise de MEV de três diferentes pontos das amostras DGEBA, DGEBA/POSSmono, DGEBA/POSStri e DGEBA/POSSocta respectivamente.

Visualmente, os quatro sistemas apresentaram pontos escuros com entorno alaranjado em pontos de contato direto com o eletrólito. Na parte externa à área de contato com a solução, não foi observado nenhuma alteração no aspecto dos revestimentos. Observa-se, para a amostra DGEBA e DGEBA/POSSocta, corrosão de coloração avermelhada o que está associado a liberação de íons de ferro durante o processo de oxidação.

Pelas imagens de MEV é possível visualizar, com exceção do sistema DGEBA/POSStri, a formação de produtos de corrosão, de forma mais agressiva, nas imagens obtidas nos pontos dentro da área de contato com o eletrólito. Observa-se a formação de uma camada de cristais

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

na superfície do substrato, possivelmente produtos de corrosão, como óxidos e hidróxidos. Nas amostras DGEBA e DGEBA/POSSocta observa-se a formação de uma camada de produtos de corrosão mais espessa que as demais amostras, sendo que na DGEBA/POSStri não é observado produtos de corrosão.

A formação de produtos de corrosão, com mais intensidade, nas amostras DGEBA e DGEBA/POSSocta corrobora com os resultados obtidos nas análises de FTIR, onde estes sistemas foram os que apresentaram as maiores absorbâncias para a banda de OH, bem como nos resultados de ângulos de contato, onde a amostra contendo POSSocta apresentou o caráter mais hidrofílico e nos resultados de EIE, onde estes sistemas apresentaram baixa resistência a longos períodos de imersão.

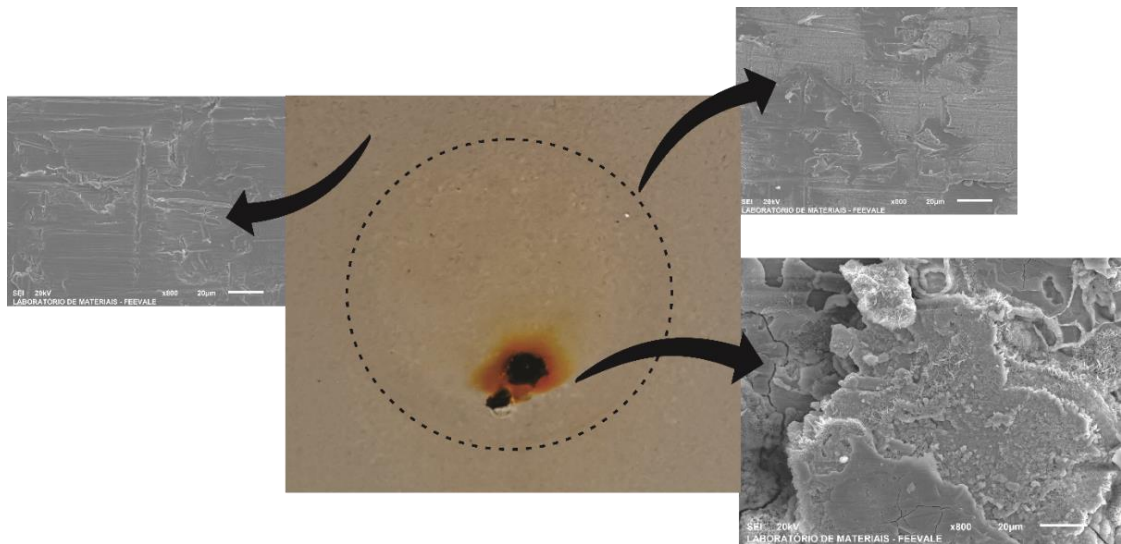


Figura 35: Imagens após EIE e análise de MEV em três diferentes pontos da amostra DGEBA.

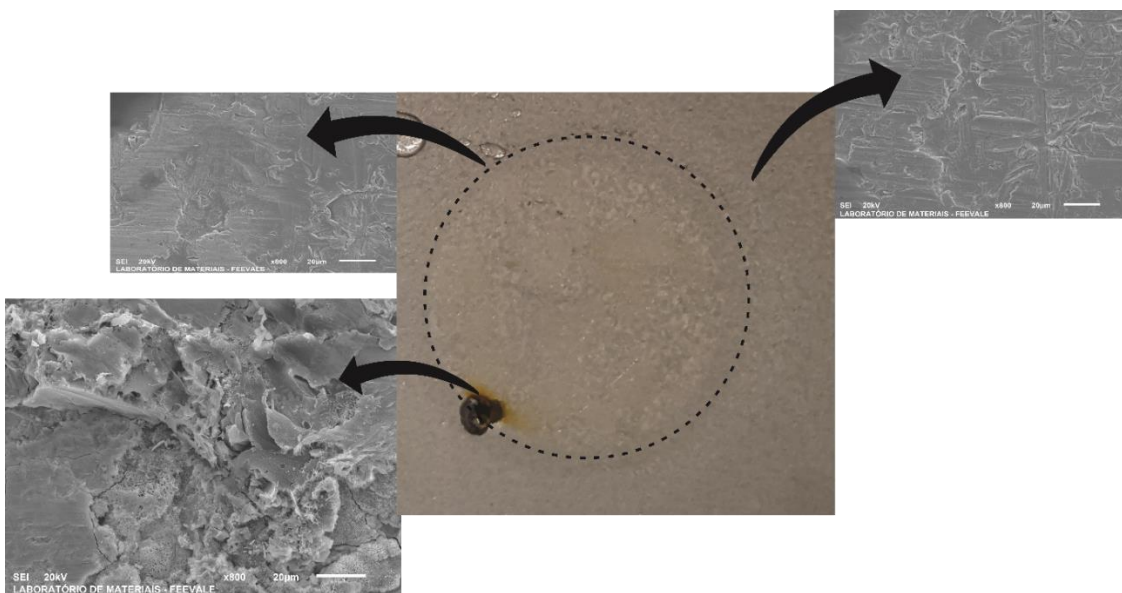


Figura 36: Imagens após EIE e análise de MEV em três diferentes pontos da amostra DGEBA/POSSmono.

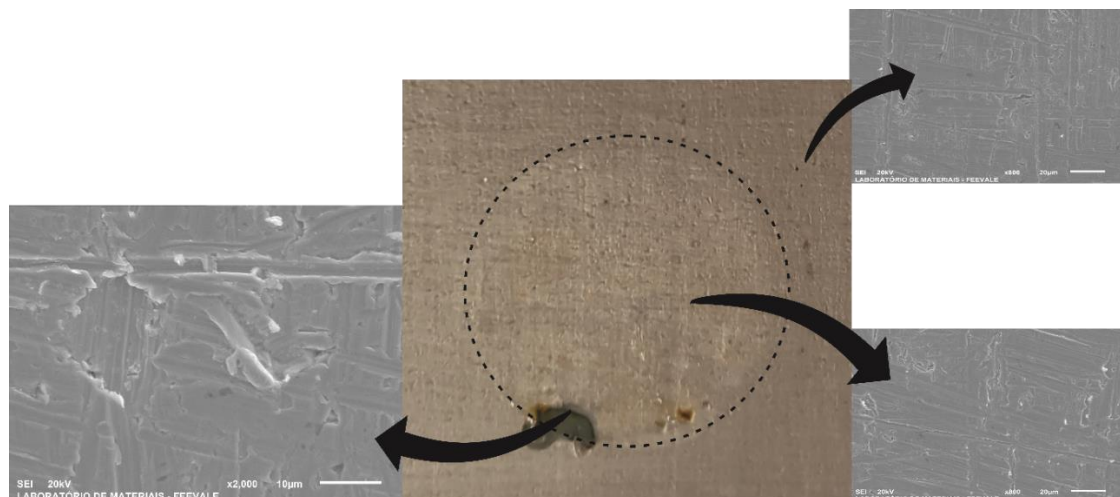


Figura 37: Imagens após EIE e análise de MEV em três diferentes pontos da amostra DGEBA/POSStri.

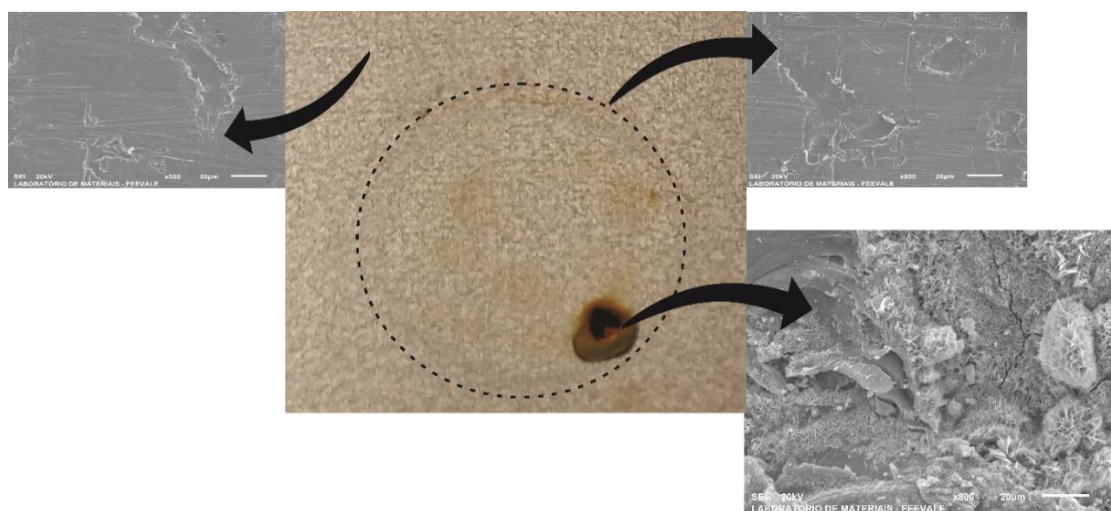


Figura 38: Imagens após EIE e análise de MEV em três diferentes pontos da amostra DGEBA/POSSocta.

A Figura 39 ilustra uma associação, da formação da corrosão vermelha, baseada no diagrama de equilíbrio de Pourbaix do ferro, com o pH do eletrólito e o potencial mensurado, para a análise de EIE para o sistema DGEBA/POSSocta após 20 semanas de imersão. A escolha de tal amostra ocorreu devido a maior susceptibilidade à corrosão em relação aos demais sistemas.

Observa-se que a solução de NaCl 3,5% apresentou um pH de 8,05, e o potencial estabilizou em $-0,4299$ V. Desta forma, como pode ser observado pela intersecção das linhas vermelhas no diagrama, o sistema encontra-se em uma zona de corrosão do ferro. Isto corrobora com os resultados obtidos na análise de EIE onde o sistema contendo POSSocta apresenta um comportamento com permeação de eletrólito no revestimento, observado a partir da 18 semana de imersão e devido aos espaços livres promovidos pela dispersão ineficiente conforme pode ser observado no modelo esquemático ilustrado pela Figura 34.

5.12 ADERÊNCIA

Os resultados do teste de aderência dos revestimentos estudados, aplicados sobre o substrato metálico, são ilustrados na Figura 40. As amostras DGEBA, DGEBA/POSSmono e a DGEBA/POSSocta apresentaram boa aderência ao substrato e foram classificadas de acordo com a ASTM D3359-09 como 5B (0% de deslocamento). Neste sentido, a adição do POSSocta e a adição do POSSmono não alteraram as características do revestimento ao substrato.

Entretanto, a amostra contendo POSStri teve um deslocamento do filme quase que total, a Figura 40 (c) ilustra a área deslocada destacada com linhas vermelhas, o deslocamento desta amostra pode ser classificado como 0B, ou seja, apresentou um percentual maior que 65% de deslocamento da área quadriculada.

Autores destacam que um aumento de reações de crosslinking reduzem a reatividade dos componentes e como resultado tornam o filme mais denso o que desfavorece a adesão com camadas subsequentes ou com o substrato (OOIJ et al., 2001; ROMANO et al., 2011).

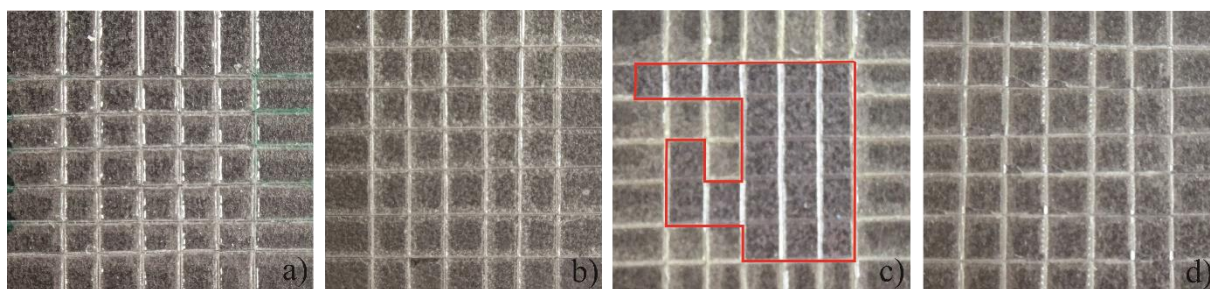


Figura 40: Ensaio de aderência para as amostras: a)DGEBA, b)DGEBA/POSSmono, c)DGEBA/POSStri, d)DGEBA/POSSocta aplicados sobre o aço.

5.13 FLEXIBILIDADE

A Figura 41 (a) ilustra as imagens realizadas após o teste de flexibilidade por mandril cônico para a amostra de DGEBA e a Figura 41 (b) mostra as imagens do teste de flexibilidade realizado para a amostra DGEBA/POSSmono aplicados sobre o aço.

A amostra contendo apenas DGEBA, mostrou-se flexível apresentando apenas uma pequena fissura, bem como a amostra contendo POSSmono, que também apresentou uma pequena fissura no filme.

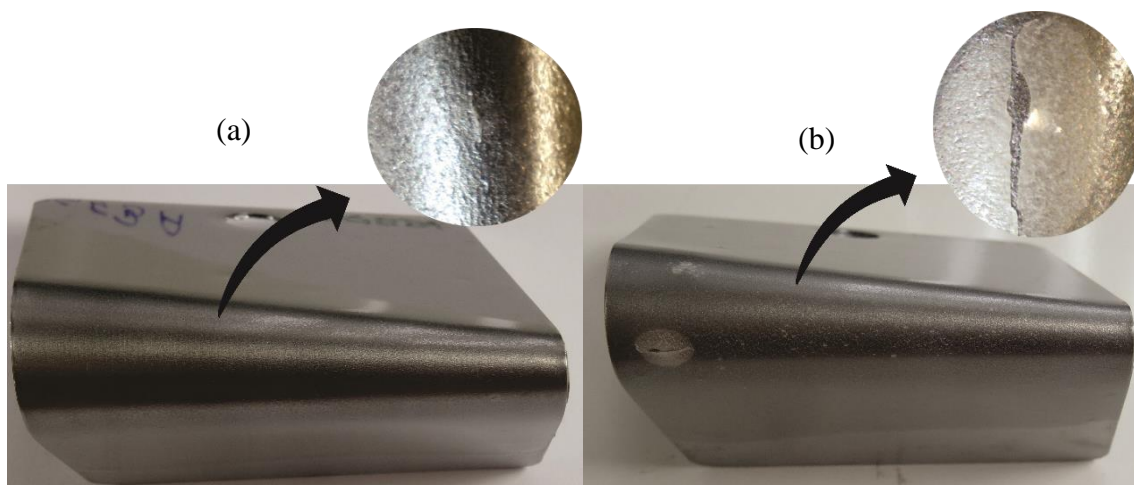


Figura 41: Teste de Flexibilidade para (a) DGEBA e para o nanocompósito (b) DGEBA/POSSmono aplicada sobre o aço.

A Figura 42 (a) ilustra as imagens realizadas após o teste de flexibilidade por mandril cônico para a amostra de DGEBA/POSStri e a Figura 42 (b) ilustra as imagens do teste de flexibilidade realizado para a amostra DGEBA/POSSocta aplicados sobre o aço.

É possível observar que a amostra contendo POSSocta apresentou-se como o sistema mais quebradiço entre os demais, apresentando fissuras aliadas ao deslocamento quase que total do filme. Estes resultados demonstram que, possivelmente, tem-se um aumento da dureza do filme de acordo com a funcionalidade do POSS adicionado. Comparando a amostra contendo POSS monofuncional com a amostra contendo POSS octafuncional tem-se uma diferença significativa na flexibilidade do filme aplicado ao substrato metálico. Em relação à amostra contendo apenas resina, a adição do POSS torna o filme menos flexível, independente da funcionalidade.

Conforme Mirabedini e Kiamanesh (2013), a adição de partículas reduz a dissipação de energia mediante a aplicação de uma força externa, além da possibilidade de formar agregados e a dificuldade de dispersão. Este aumento da dureza no sistema contendo POSSocta, pode estar associado, possivelmente, ao movimento das cadeias da resina epóxi ter sido restringido pela presença da nanogaiola de POSSocta e a formação de aglomerados, devido a elevada funcionalidade, ocasionando uma maior resistência à deformação e, conseqüentemente, uma maior dureza (GHERMEZCHESHME, 2015; PISTOR, 2014; PISTOR, 2015).

Em contrapartida, o sistema contendo POSSmono, apresentou-se mais flexível quando comparado a amostra contendo POSSocta, possivelmente pela monofuncionalidade, o que proporciona maior mobilidade das cadeias poliméricas e conseqüentemente uma dispersão eficiente obtendo-se um filme mais homogêneo (GHERMEZCHESHME, 2015; PISTOR, 2015; RAGOSTA, 2009).

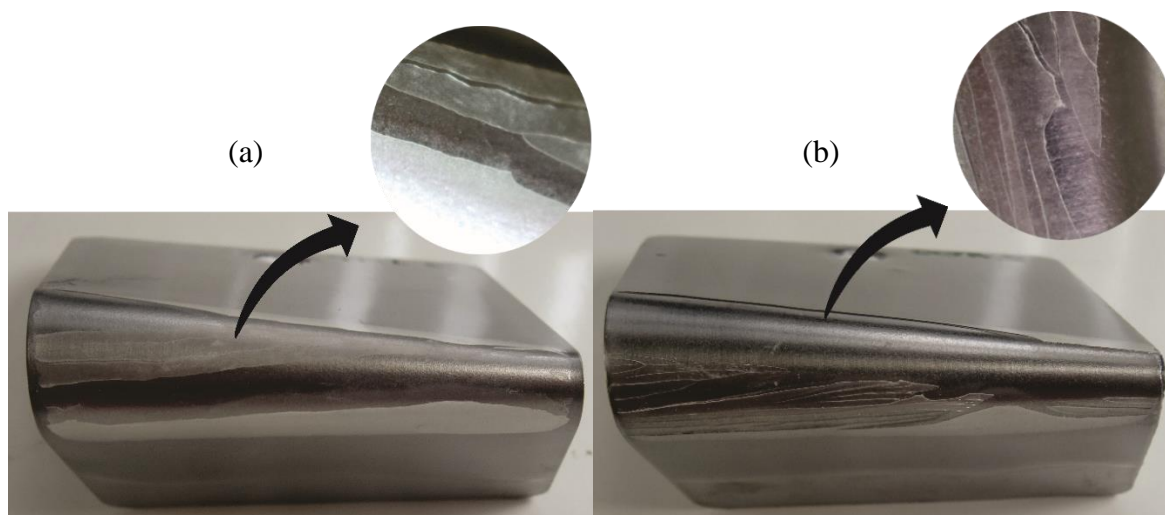


Figura 42: Teste de Flexibilidade para os nanocompósitos (a) DGEBA/POSStri e (b) DGEBA/POSSocta aplicado sobre o aço.

5.14 RESISTÊNCIA AO IMPACTO

O ensaio de resistência ao impacto avaliou qualitativamente o comportamento dos revestimentos, através do aspecto visual após o impacto. Todos os painéis de aço apresentaram deslocamento na aplicação reversa da força, enquanto que na aplicação direta, alguns painéis não demonstraram fissuras. A Figura 43 mostra as imagens dos ensaios de resistência ao impacto para as amostras contendo os diferentes POSS utilizados, além da amostra da resina pura, DGEBA.

Todas as amostras estudadas apresentaram fissuras na aplicação da força reversa, além disso, apresentaram rachaduras onde foram puncionadas, com descolamento do revestimento no entorno. As placas com filme contendo POSSmono demonstraram uma grande região afetada como pode ser observado na imagem demonstrada na Figura 43 (b). Com o aumento da funcionalidade do POSS para trifuncional, o revestimento demonstrou-se menos resistivo, mostrando um grande deslocamento na aplicação da força direta, Figura 43 (c).

Entretanto, para o revestimento contendo o POSS octafuncional, observou-se um comportamento similar ao da resina pura demonstrando um revestimento menos quebradiço, fato que era esperado devido os resultados de flexibilidade demonstrar um revestimento menos flexível que as demais amostras.

O desempenho apresentado pelo substrato contendo filme do sistema DGEBA/POSSmono, mostra que o nanocompósito apresenta uma boa resistência a forças do tipo flexivas, entretanto não tem um bom desempenho se submetido a forças de impacto. Hipoteticamente, este fato ocorre justamente pela boa flexibilidade do filme, o contrário ocorre

com o nanocompósito contendo POSSocta que apresenta um desempenho melhor na resistência ao impacto, se comparado as demais amostras, pela dureza do filme.

Alguns autores justificam um melhoramento nas propriedades mecânicas devido a formação de ligações cruzadas com as cadeias poliméricas da resina epóxi, a alta funcionalidade do POSSocta dificulta a mobilidade das cadeias, tendo-se possivelmente, espaços livres, bem como a formação de aglomerados o que torna o filme mais rígido (GHERMEZCHESHME, 2015, PISTOR, 2014; PISTOR, 2015). Pistor et al (2014) destacam também que o aumento da concentração de POSS, independente da funcionalidade torna o nanocompósito menos flexível.

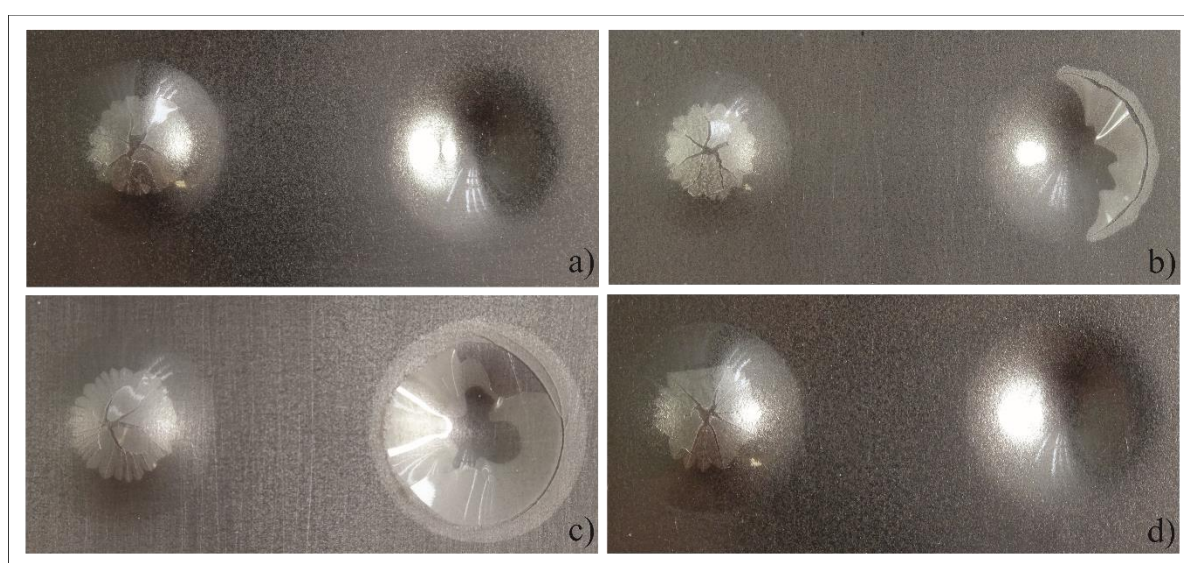


Figura 43: Resistência ao impacto para as amostras: a) DGEBA, b) DGEBA/POSSmono, c) DGEBA/POSStri, d) DGEBA/POSSocta aplicados sobre o aço.

5.15 DUREZA À LÁPIS

Os resultados obtidos na análise de dureza a lápis para a resina epóxi e os revestimento contendo os diferentes POSS na concentração de 5% (m/m) aplicados sobre aço são descritos na Tabela 4. A incorporação de POSS na resina epóxi não apresentou variações significativas na dureza do revestimento. Foi observado um pequeno aumento da dureza no sistema contendo POSSocta, o que pode estar associado, possivelmente, ao movimento das cadeias da resina epóxi ter sido restringido pela presença da nanogaiola de POSSocta, devido a elevada funcionalidade, ocasionando uma maior resistência à deformação e, conseqüentemente, uma maior dureza (GHERMEZCHESHME, 2015; PISTOR, 2015; RAGOSTA, 2009).

Pode se associar o aumento da dureza com a análise termogravimétrica, que para a amostra contendo 5% (m/m) de POSSocta, apresentou um aumento nos valores de T_g em

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

relação às demais amostras, fato este que pode estar relacionado à restrição da mobilidade das cadeias poliméricas (STRACHOTA, 2007; PISTOR, 2015).

Tabela 4: Dureza à lápis para a resina epóxi e os revestimento contendo os diferentes POSS na concentração de 5% (m/m) aplicados sobre aço.

Amostra	Dureza à lápis	Dureza à lápis	Dureza à lápis
DGEBA	3B	3B	3B
DGEBA/POSSmono	3B	3B	3B
DGEBA/POSStri	3B	3B	3B
DGEBA/POSSocta	2B	2B	3B

5.16 BRILHO

Os resultados da análise de brilho, realizada nos painéis de aço revestidos com resina epóxi pura e com os sistemas contendo os três diferentes POSS utilizados em teor de 5% (m/m) são apresentados na Figura 44. A ilustração gráfica mostra o ensaio de brilho realizado em três diferentes angulações, 20, 60 e 85° para os quatro diferentes sistemas, além do desvio padrão de cada medida de unidade de brilho.

Observa-se que a incorporação do POSS na resina epóxi originou uma redução do brilho dos revestimentos para as diferentes situações de análise. Ao se analisar as amostras para uma angulação de 20°, nota-se que o sistema DGEBA/POSSmono apresentou as menores medidas de unidade de brilho, com valores inferiores à 80 u.b., sendo a única amostra que não se enquadra nos padrões de alto brilho em classificações de tintas, onde a unidade de brilho apresenta valores superiores à 80 u.b. (FAZENDA, 2009).

Para os três diferentes ângulos de medida de brilho, ainda assim a amostra contendo POSSmono em sua composição apresenta os menores valores de unidade de brilho. Alguns autores Rissa *et al.* (2006), Gârea e Iovu (2006), destacam que a redução de brilho em tintas e vernizes, possivelmente associa-se a dispersão das cargas adicionadas que interceptam a superfície do revestimento aumentando a rugosidade superficial influenciando, desta forma, na reflexão difusa da luz incidente e consequentemente no brilho.

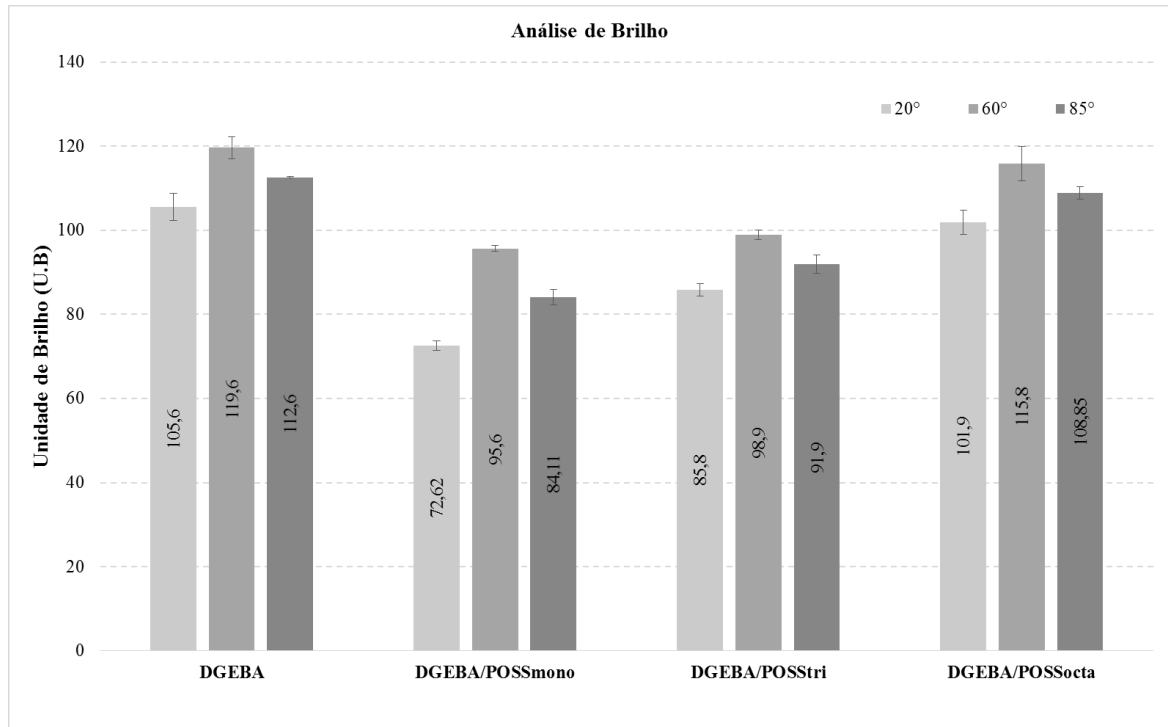


Figura 44: Análise de Brilho para as amostras estudadas em três diferentes angulações 20, 60 e 85°.

A rugosidade superficial do material afeta diretamente a reflexão da luz incidente. É possível observar na Figura 45 uma ilustração esquemática de como esse processo ocorre. Em função desse fenômeno óptico, o brilho e a nitidez da imagem refletida são alterados pelas reentrâncias e saliências presentes na superfície do material (PARRA et al., 2006).

Jarnstron et al. (2008) e Piazza (2011), observaram, em pesquisas com a incorporação de argilas em tintas, que o perfil de rugosidade superficial influenciou diretamente na redução do brilho dos revestimentos. Segundo Gârea e Iovu (2006), as propriedades de brilho de um revestimento são dependentes da qualidade da dispersão, do tipo e estabilidade das cargas incorporadas nas matrizes. No caso específico do sistema DGEBA/POSSmono, o fato comprova que o perfil de rugosidade desta amostra também foi o mais pronunciado em relação aos demais sistemas, conforme pode ser observado no perfil de rugosidade da amostra na Figura 26.

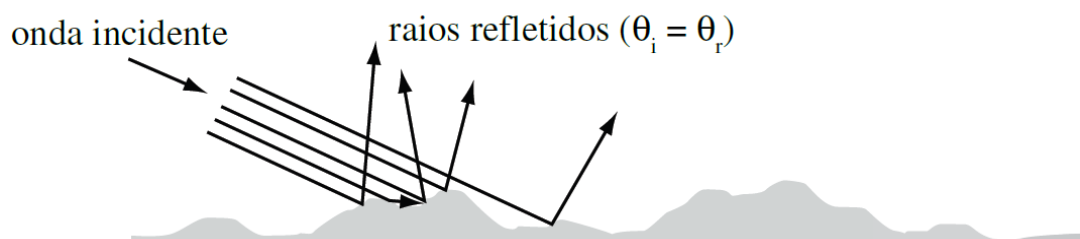


Figura 45: Efeito da rugosidade superficial sobre a reflexão da luz. Fonte: PARRA et al. (2006)

6 CONCLUSÕES

A adição de POSS à resina epóxi promoveu uma melhora das propriedades, térmicas e eletroquímicas, sendo que apresentaram resultados melhores para a concentração de 5% (m/m) de POSS na matriz, além de que, as diferentes funcionalidades dos POSS, influenciaram no comportamento do nanocompósito.

As imagens de MET demonstraram que a dispersão do POSS foi associada ao número de grupos funcionais presentes na gaiola. O POSSmono apresentou uma dispersão eficiente e homogênea ao contrário do POSSocta que formou aglomerados de estrutura lamelar.

O POSSocta deslocou a T_g da resina epóxi para temperaturas mais elevadas, devido a formação de aglomerados no sistema e sua capacidade de formar uma barreira dificultando a transferência de calor.

Foi evidenciado um pico cristalino em 2θ aproximadamente igual à 8° para a adição do POSSmono associado ao tamanho médio da gaiola do POSS, bem como um halo amorfo correspondente à resina epóxi em 2θ entre 10 e 30° . A evidência deste pico apenas para o sistema do POSSmono foi relacionada à dispersão eficiente do POSS na resina.

Na análise de DMTA, a adição do POSSmono deslocou a zona de transição vítrea para temperaturas mais elevadas em relação aos demais sistemas. O que demonstrou um caráter mais rígido no que diz respeito à viscoelasticidade do material.

A presença das bandas correspondentes ao grupo OH, visualizadas na análise de FTIR, foram associadas diretamente às propriedades barreira do revestimento. O POSSocta apresentou uma transmitância maior que as demais amostras para estes grupos. O que corroborou com os resultados de ângulo de contato, onde o POSSocta apresentou um caráter mais hidrofílico comparado com os demais sistemas.

A adição de POSS proporcionou um aumento na proteção barreira do revestimento, devido à maior formação de ligações cruzadas entre a resina e o POSS. Na análise de EIE o sistema contendo POSSmono apresentou-se como o mais resistente à corrosão comparado as demais amostras.

As propriedades mecânicas do revestimento aplicado sobre o substrato metálico, não apresentaram melhora com a adição de POSS. Para ensaios de resistência ao impacto, todos os sistemas apresentaram fissuras na aplicação da força reversa, bem como nos ensaios de flexibilidade, as amostras contendo POSS apresentaram fissuras e trincas.

Observou-se que a amostra contendo POSSmono apresentou-se como o melhor sistema estudado, demonstrando ser o revestimento mais resistente à corrosão, além de ter um sistema

6 CONCLUSÕES

disperso de maneira eficiente, sendo o mais hidrofóbico apresentando boa propriedade barreira do filme. O sistema contendo POSSmono pode ser indicado para aplicações em meios corrosivos que necessitam de filmes com propriedades diferenciadas.

7 REFERÊNCIAS

ABAD, M. J.; BARRAL, L.; FASCE, D. P.; WILLIAMS, R. J. J., Epoxy Networks Containing Large Mass Fractions of a Monofunctional Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS). **Macromolecules**. 2003, 36, p.3128-3135.

ADAMI, V. S. **Estudo da variabilidade da viscosidade na produção de lotes de tintas – um projeto seis sigmas**. 2002. 147 f. Dissertação (Mestrado) – Escola de engenharia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2002.

AMMAR, S.; RAMESH, K.; VENGADAESVARAN, B.; RAMESH, S.; AROF, A. K., Amelioration of anticorrosion and hydrophobic properties of epoxy/PDMS composite coatings containing nano ZnO particles. **Progress in Organic Coatings**. 2016, 92, p.54-65.

AQUINO, I. P. **Caracterização da Superfície do Aço Carbono ABNT 1008 Revestida com Organo-Silanos por meio de Técnicas Eletroquímicas e Físico-Químicas**. 2006. 191 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

ARENAS, L. T. **Síntese, Caracterização e Propriedades do Polímero Cloreto de 3-n-propil-1-azônia-4-azabicyclo[2,2,2]octano Silsesquioxano**. 53 f. Dissertação (Mestrado em Química). Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2003.

BEHZADNASAB, M.; MIRABEDINI, S. M.; KABIRI, K.; JAMALI, S. Corrosion performance of epoxy coatings containing silane treated ZrO₂ nanoparticles on mild steel in 3,5% NaCl solution. **Corrosion Science**. 2011, 53, p. 89-98.

BERTUOLI, P. T.; PIAZZA, D.; SCIENZA, L. C.; ZATTERA, A. J., Preparation and characterization of montmorillonite modified with 3-aminopropyltriethoxysilane. **Applied Clay Science**. 2014, 87, p.46-51.

BEZERRA, M. B. P.; SPINOLA, A. T. P.; HEEMANN, A. Identificação de Processos Alternativos mais Limpos de Tratamento de Superfícies Metálicas para Indústria de Linha Branca. In: **XXVII Encontro Nacional de Engenharia de Produção**, Foz do Iguaçu, PR, Brasil, 09-11 out. 2007.

BRAUN, D.; CHERDRON, H.; REHAHN, M.; RITTER, H.; VOIT, B., **Polymer Synthesis: Theory and Practice Fundamentals, Methods, Experiments**. Nova York: Springer Berlin Heidelberg, 2005.

CALLISTER, William D., **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 8.ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012. xxi, 817 p.

CARPINETTI, L. C. R.; et al. **Rugosidade superficial: conceitos e princípios de medição**. São Carlos: EESC/SEP, 2000. 51 p.

CARDOSO, W. S.; GUSHIKEM, Y., Preparação de compostos lamelares: síntese do hidrogenofosfato de zircônio cristalino e sua intercalação com aminas. Um experimento para estudantes de graduação. **Química Nova**. 2005, 28, p.723-726.

CARVALHO, D. G.; FIGUEIREDO, A. B. S., Síntese e caracterização de nanopartículas de NiFe₂O₄ utilizando o método de sol-gel/combustão e combustão homogênea. **Revista Matéria**. 2013, 18, p.1323-1328.

CASIMIRO, P. J. N. **Materiais de Contacto com Água para Consumo Humano, Mecanismos de Degradação e Contaminação**. 2010. 131 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia dos Materiais). Faculdade de Ciência e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, Portugal, 2010.

CONRADI, M.; KOCIJAN, A.; KEK-MERL, D.; ZORKO, M.; VERPOEST, I., Mechanical and anticorrosion properties of nanosilica-filled epoxy-resin composite coatings. **Applied Surface Science**. 2014, 292, p.432-437.

CORDES, D. B.; LICKISS, P. D., Recent Developments in the Chemistry of Cubic Polyhedral Oligosilsesquioxanes. **Chemical Reviews**. 2010, 110, p.2081-2173.

COUTINHO, M. P. **Influência da Morfologia da Superfície na Molhabilidade do Titânio Comercialmente Puro**. 2007. 84 f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais). Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2007.

CUNHA, S., Métodos simples de formação de monocristal de substância orgânica para estudo estrutural por difração de raios x. **Química Nova**. 2008, 31, p.906-909.

DEYÁ, C., Preparation of γ -Mercaptopropyltrimethoxysilane's Films to Protect Steel Against Corrosion. **Journal of Materials Engineering and Performance**. 2015, 24, p.1206-1212.

DURÁN, N.; MATTOSO, L. H. C.; DE MORAIS, P. C. **Nanotecnologia: Introdução, preparação e caracterização de nanomateriais e exemplo de aplicações**. São Paulo: Artliber Editora, 2006.

ELHALAWANY, N.; SALEEB, M. M.; ZAHRAN, M. K., Novel anticorrosive emulsion-type paints containing organic/inorganic nanohybrid particles. **Progress in Organic Coatings**. 2014, 77, p.548-556.

ESPOSITO, L.H., RAMOS, J.A., KORTABERRIA, G., Dispersion of carbon nanotubes in nanostructured epoxy systems for coating application. **Progress in Organic Coatings**. 2014, 77, p. 1452-1458.

ESTEVES, A. C. C.; BARROS-TIMMONS, A.; TRINDADE, T., Nanocompósitos de Matriz Polimérica: Estratégias de Síntese de Materiais Híbridos. **Química Nova**. 2004, 27, p.798-806.

FAN, H.; YANG, R.; LI, X., Organic/inorganic hybrid epoxy nanocomposites based on octa(aminophenyl)silsesquioxane. **Chinese Journal of Polymer Science**. 2013, 31, p.148-158.

FAZENDA, Jorge Manuel Rodrigues. **Tintas: ciência e tecnologia**. 4.ed. rev. e ampl. São Paulo: Blucher, 2009. xxii, 1124 p.

FERNANDES, M. V. S.; DA SILVA, L. R. D., Síntese e caracterização de vermiculita mesoporosa obtida por modificação com sais complexos de alumínio e lantânio. **Cerâmica**. 2014, 60, p. 205-210.

FERRY, J. D., **Viscoelastic Properties of Polymers**, John Wiley & Sons Press. New York, 1980.

FIGENBAUM, F. **Estudo da Compatibilização das Blendas PP/PA6 e PA6/EPR**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007.

FLOREA, N. M.; LUNGU, A.; BADICA, P.; CRACIUN, L.; ENCULESCU, M.; GHITA, D. G.; IONESCU, C.; ZGIRIAN, R. G.; IOVU, H., Novel nanocomposites based on epoxy resin/epoxy-functionalized polydimethylsiloxane reinforced with POSS. **Composites Part B**. 2015, 75, p.226-234.

FRANCHINI, E.; GALY, J.; GÉRARD, J.-F.; TABUANI, D.; MEDICI, A., Influence of POSS structure on the fire retardant properties of epoxy hybrid networks. **Polymer Degradation and Stability**. 2009, 94, p.1728-1736.

FU, J. F.; SHI, L.-I.; YUAN, S.; ZHONG, Q.-D.; ZHANG, D.-S.; CHEN, Y.; WU, J., Morphology, toughness mechanism, and thermal properties of hyperbranched epoxy modified diglycidyl ether of bisphenol A (DGEBA) interpenetrating polymer networks. **Polymers For Advanced Technologies**. 2008, 19, p.1597-1607.

GADELMAWLA, E. S.; KOURA, M. M.; MAKSOU, T. M. A.; ELEWA, I. M.; SOLIMAN, H. H., Roughness Parameters. **Journal of Materials Processing Technology**. 2002, 123, p.133-145.

GAMA, R. de O. **Controle do comportamento hidrofílico/hidrofóbico de polímeros naturais biodegradáveis através da decoração de superfícies com nano e microcomponentes**. 2014. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas). Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2014.

GÂREA, S. A.; IOVU, H. New epoxy coating systems which contain multipurpose additives based on organophilic montmorillonite. **Progress in Organic Coatings**. 2006, 56, p.319-326.

GENTIL, Vicente. **Corrosão**. 6.ed. Rio de Janeiro: LTC, 2011. xv, 360 p.

GHERMEZCHESHME, H.; MOHSENI, M.; YAHYAEI, H., Use of nanoindentation and nanoscratch experiments to reveal the mechanical behavior of POSS containing polyurethane nanocomposite coatings: The role of functionality. **Tribology International**. 2015, 88, p.66-75.

HALASA, A. F.; WATHEN, G. D.; HSU, W. L.; MATRANA, B. A.; MASSIE, J. M., Relationship between interchain spacing of amorphous polymers and blend miscibility as determined by wide-angle X-ray scattering. **Journal of Applied Polymer Science**. 1991, 43, p.183-190.

HODGKIN, J.H.; SIMON, G.P.; VARLEY, R.J. Thermoplastic Toughening of Epoxy Resins: a Critical Review. **Polymers for Advanced Technologies**. 1998, 9, p.3-10.

HUANG, J.-M.; HUANG, H.-J.; WANG, Y.-X.; CHEN, W.-Y.; CHANG, F.-C., Preparation and characterization of epoxy/polyhedral oligomeric silsesquioxane hybrid nanocomposites. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**. 2009, 47, p.1927-1934.

IBIAPINO, A. L.; de FIGUEIREDO, L. P.; LASCALEA, G. P.; PRADO, R. J., Síntese e caracterização de CaZrO₃ e BaZrO₃ nanoestruturados. **Química Nova**. 2013, 36, p.762-767.

IGNACHEWSKI, F.; FUJIWARA, S. T.; CÓTICA, L. F.; CARNEIRO, L. M.; TAUCHERT, E.; PERALTA-ZAMORA, P., Degradação de corantes reativos por processo foto-fenton envolvendo o uso de peneira molecular 4A modificada com Fe³⁺. **Química Nova**. 2010, 33, p.1640-1645.

JARNSTRON, J.; IHALAINEN, P.; BACKFOLK, K.; PELTONEN, J., Roughness of pigment coatings and its influence on gloss. **Applied Surface Science**. 2008, 254, p.5741-5749.

JËGDIC, B. V.; BAJAT, J. B.; POPIC, J. P.; MISKOVIC-STANKOVIC, V. B., Corrosion stability of polyester coatings on steel pretreated with different iron-phosphate coatings. **Progress in Organic Coatings**. 2011, 70, p. 127-133.

JERMAN, I.; VUK, A. S.; KOZELJ, M.; SVEGL, F.; OREL, B., Influence of Amino Functionalised POSS Additive on the Corrosion Properties of (3-glycidoxypropyl)trimethoxysilane Coatings on AA 2024 alloy. **Progress in Organic Coatings**. 2011, 72, p.334-342.

JIN, F. L., LI, X., PARK, S. J., Synthesis and application of epoxy resins: A review. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**. 2015, 29, p.1-11.

JOHNSTON, K., PAVULURI, S.K., LEONARD, M.T., DESMULLIEZ, M.P.Y., ARRIGHI, V., Microwave and thermal curing of an epoxy resin for microelectronic applications. **Thermochimica Acta**. 2015, 616, p. 100-109.

KANNAN, R. Y.; Salacinski, H.J.; Edirisinghe, M. J.; Hamilton, G.; Seifalian, A. M., Polyhedral oligomeric silsesquioxane-polyurethane nanocomposite microvessels for an artificial capillary bed. **Biomaterials**. 2006, 27, p.4618-4626.

KUNST, S. R. **Filmes híbridos modificados com agentes flexibilizantes para uso como revestimento barreira e como pré-tratamento de folha de flandres para aplicação de tinta UV**. 2015. Tese (Doutorado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais), Porto Alegre, 2015.

KUMAR, S. A.; SASIKUMAR, A., Studies on novel silicone/phosphorus/sulphur containing nano-hybrid epoxy anticorrosive and antifouling coatings. **Progress in Organic Coatings**. 2010, 68, p. 189-200.

LAI, Y. S.; TSAI, C. W. ; YANG, H. W. ; WANG, G. P. ; WU, K. H., Structural and Electrochemical Properties of Polyurethanes/Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes (PU/POSS) Hybrid Coatings on Aluminum Alloys. **Materials Chemistry and Physics**. 2009, 117, p.91-98.

LEI, X.-F.; QIAO, M.-T.; TIAN, L.-D.; YAO, P.; MA, Y.; ZHANG, H. P.; ZHANG, Q. Y., Improved space survivability of polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) polyimides fabricated via novel POSS-diamine. **Corrosion Science**. 2015, 90, p.223-238.

LEIDHEISER, H. Jr., Cathodic Delamination of Polybutadiene from Steel – A Review. **Journal of Adhesion Science and Technology**. 1987, 1, p.79-98.

LEITE, A. O. S. **Desenvolvimento e Estudos de Tintas Epóxis Anticorrosivas Ecologicamente Corretas**. 2004. 168 f. Tese (Doutorado em Química Inorgânica). Curso de Pós-Graduação em Química Inorgânica, Centro de Ciências, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2004.

LEVCHIK, S. V.; CAMINO, G.; LUDA, M. P.; COSTA, L.; COSTES, B.; HENRY, Y.; MOREL, E.; MULLER, G., Mechanistic study of thermal behavior and combustion performance of epoxy resins: I homopolymerized TGDDM. **Polymers for Advanced Technologies**. 1995, 6, p.53-62.

LEVCHIK, S. V.; CAMINO, G.; LUDA, M. P.; COSTA, L.; COSTES, B.; HENRY, Y.; MOREL, E.; MULLER, G.; MOREL, E., Mechanistic study of thermal behaviour and combustion performance of epoxy resins. II. TGDDM/DDS system. **Polymer Degradation and Stability**. 1995, 3, p.359-370. [b]

LEVCHIK, S. V.; WEIL, E. D., Thermal decomposition, combustion and flame-retardancy of epoxy resins—a review of the recent literature. **Polymer International**. 2004, 53, p.1901-1929.

LIN, P.-H.; KHARE, R., Molecular Simulation of Cross-Linked Epoxy and Epoxy-POSS Nanocomposite. **Macromolecules**. 2009, 42, p.4319-4327.

MARKEVICIUS, G.; CHAUDHURI, S.; BAJRACHARYA, C.; RASTOGI, R.; XIAO, J.; BURNETT, C.; CHASTEK, T. Q., Polyoligomeric silsesquioxane (POSS)-hydrogenated polybutadiene polyurethane coatings for corrosion inhibition of AA2024. **Progress in Organic Coatings**. 2012, 75, p. 319-327.

MCLACHLAN, D. J. **X-Ray Crystal Structure**. 1.ed. Nova York: McGraw-Hill, 1957.

MICHELS, J., WIDMANN, R., CZADERSKI, C., ALLAHVIRDIZADEH, R., MOTAVALLI, M., Glass transition evaluation of commercially available epoxy resins used for civil engineering applications. **Composites Part B: Engineering**. 2015, 77, p. 484-493.

MIRABEDINI, S. M.; KIAMANESH, A., The effect of micro and nano-sized particles on mechanical and adhesion properties of a clear polyester powder coating. **Progress in Organic Coatings**. 2013, 76, p.1625-1632.

MORCILLO, M., Soluble Salts: Their Effect on Premature Degradation of Anticorrosive Paints. **Progress in Organic Coatings**. 1999, 36, p.137-147.

NAKAMURA, L. K. O.; VAZ, J. M., Influência do tipo de ácido e tempo de envelhecimento na atividade fotocatalítica de filmes finos de TiO₂. **Química Nova**. 2011, 34, p.1173-1176.

NI, Y.; ZHENG, S., Epoxy Resin Containing Octamaleimidophenyl Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane. **Macromolecular Chemistry and Physics**. 2005, 206, p.2075-2083.

NI, Y.; ZHENG, S.; NIE, K., Morphology and thermal properties of inorganic–organic hybrids involving epoxy resin and polyhedral oligomeric silsesquioxanes. **Polymer**. 2004, 45, p.5557–5568.

NUNES, L. P.; LOBO, A. C. O. **Pintura Industrial na Proteção Anticorrosiva**, 2. Ed. Rio de Janeiro, Interciência Ltda. 1998.

OBERLI, L.; CARUSO, D.; HALL, C.; FABRETTO, M.; MURPHY, P. J.; EVANS, D., Condensation and freezing of droplets on superhydrophobic surfaces. **Advances in Colloid and Interface Science**. 2014, 210, p.47-57.

OLIVEIRA, A. M. **Obtenção de Nanopartículas Sensíveis à Temperatura e pH a Partir de Copolímeros em Bloco Constituídos de Poli(Hidroxibutirato-co-hidrovalerato) e Poli-(N-Isopropilacrilamida-co-ácido acrílico) Sintetizado via RAFT Visando Aplicação em Encapsulação e Liberação Controlada de Ativos**. 2008. 268 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais). Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais, Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena-SP, 2008.

OOIJ, W. J. V.; ZHU, D., Electrochemical Impedance Spectroscopy of Bis-[Triethoxysilylpropyl]-Tetrasulfide on AA2024-T3 Substrates. **Corrosion Science**. 2001, 57, p.413-427.

PARRA, B. S.; GENNARI, R. C.; MELCHIADES, F. G.; BOSCHI, A. O., Rugosidade Superficial de Revestimentos Cerâmicos. **Cerâmica Industrial**. 2006, 11, p.15-18.

PAUL, D. R.; ROBESON, L. M. Polymer nanotechnology: Nanocomposites. **Polymer**. 2008, 49, p.3187-3204.

PAUL, S. **Surface coatings: science & technology**. 2.ed. Chichester, England: John Wiley & Sons, 1996. xv, 931 p.

PELLICE, S. A.; FASCE, D. P.; WILLIAMS, R. J. J., Properties of epoxy networks derived from the reaction of diglycidyl ether of bisphenol A with polyhedral oligomeric silsesquioxanes bearing OH-functionalized organic substituents. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**. 2003, 41, p.1451-1461.

PÉREZ, C; COLLAZO, A; IZQUIERDO, M., MERINO, P.; NÓVOA, X. R., Characterization of the barrier properties of different paint systems. Part II. Non – ideal diffusion and water uptake kinetics. **Progress in organic coatings**. 1999, 37, p.169-177.

PEROTTI, G. F. **Nanocompósitos Orgânico-Inorgânicos de Polímero Biodegradável e Estruturas Lamelares**. 2013. 184 f. Tese (Doutorado em Química). Instituto de Química, Departamento de Química Fundamental, Universidade de São Paulo, São Paulo-SP, 2013.

PIAZZA, D. **Obtenção e caracterização de nanocompósitos de resina epóxi/montmorilonita (MMT) aplicados em tinta em pó.** 2011. 129 f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2011.

PIAZZA, D.; LORANDI, N. P.; PASQUAL, C. I.; SCIENZA, L. C.; ZATTERA, A. J., Influence of a microcomposite and a nanocomposite on the properties of an epoxy-bases powder coating. **Materials Science and Engineering A.** 2011, 528, p.6769-6775.

PISTOR, V. **Influência da adição do oligômero poliédrico de silsesquioxano – POSS n-fenilaminopropil nas propriedades físicas da resina epoxídica.** 2012. 80 f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012.

PISTOR, V.; ORNAGHI, F. G.; ORNAGHI, H. L.; ZATTERA, A. J., Degradation kinetic of epoxy nanocomposites containing different percentage of epoxy cyclohexyl—POSS. **Polymer Composites.** 2012, 33, p.1224-1232.[b]

PISTOR, V.; ORNAGHI, F. G.; ORNAGHI, H. L.; ZATTERA, A. J., Dynamic mechanical characterization of epoxy/epoxycyclohexyl–POSS nanocomposites. **Materials Science and Engineering A.** 2012, 532, p.339-345.[c]

PISTOR, V.; BARBOSA, L. G.; SOARES B. G.; MAULER, R. S., Relaxation phenomena in the glass transition of epoxy/N-phenylaminopropyl – POSS nanocomposites. **Polymer.** 2012, 53, p.5798-5805. [b]

PISTOR, V.; SOARES, B. G.; MAULER, R. S., Influence of different concentrations of N-phenylaminopropyl e POSS on the thermodynamic fragility of the cured epoxy resin. **Polymer.** 2013, 54, p. 2292-2298.

PISTOR, V.; PUZISKI, L.; ZATTERA, A. J., Influence of different concentrations of glycidylisobutyl-POSS on the glass transition of cured epoxy resin. **Journal of Applied Polymer Science.** 2014, 132, 41453.

PISTOR, V.; PUZISKI, L.; ZATTERA, A. J., Effect of glycidylisobutyl–POSS on the thermal degradation of the epoxy resin. **Journal of Materials Science.** 2015, 50, p.3697-3705.

POPOV, B. N. Organic Coatings. In: POPOV, B. N. **Corrosion Engineering: Principles and Solved Problems.** Elsevier, 2015. Cap. 13. p. 557-579.

POURBAIX, M. **Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions.** Houston: NACE International, 1974.

PRZADKA, D.; MARCINKOWSKA, A.; ANDRZEJEWSKA, E., POSS-modified UV-curable coatings with improved scratch hardness and hydrophobicity. **Progress in Organic Coatings**. 2016, In Press, <http://dx.doi.org/10.1016/j.porgcoat.2016.01.011>.

RAGOSTA, G.; MUSTO, P.; ABBATE, M.; SCARINZI, G., Reactivity, viscoelastic behaviour and mechanical performances of hybrid systems based on epoxy resins and reactive polyhedral oligosilsesquioxanes. **Polymer**. 2009, 50, p.5518-5532.

RAMANATHAN, Lalgudi. **Corrosão e seu controle**. São Paulo: Hemus, 1988. 339 p.

RAMÍREZ, C.; RICO, M.; TORRES, A.; BARRAL, L.; LÓPEZ, J.; MONTERO, B., Epoxy/POSS organic-inorganic hybrids: ATR-FTIR and DSC studies. **European Polymer Journal**. 2008, 44, p.3035-3045.

RISSA, K.; LEPISTO, T.; YRJOLA, K., Effect of kaolin content on structure and functional properties of water-based coatings. **Progress in Organic Coatings**. 2006, 55, p.137-141.

ROMANO, A. P.; FEDEL, M.; DEFLORIAN, F.; OLIVIER, M. G., Silane sol-gel film as pretreatment for improvement of barrier properties and filiform corrosion resistance of 6016 aluminum alloy covered by cathaphoretic coating. **Progress in Organic Coatings**. 2011, 72, p.695-702.

ROMANZINI, D.; PIROLI, V.; FRACHE, A.; ZATTERA, A. J.; AMICO, S. C., Sodium montmorillonite modified with methacryloxy and vinylsilanes: Influence of silylation on the morphology of clay/unsaturated polyester nanocomposites. **Applied Clay Science**. 2015, 114, p.550-557.

SABET, S. M.; MAHFUZ, H.; TERENCEIS, A. C.; HASHEMI, J.; BOESL, B., A facile approach to the synthesis of multi-walled carbon nanotube polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) nanohybrids. **Materials Letters**. 2016, 168, p.9-12.

SAITER, A.; SAITER, J. M.; GRENET, J., Cooperative rearranging regions in polymeric materials: Relationship with the fragility of glass-forming liquids. **European Polymer Journal**. 2006, 42, p.213-219.

SALMAZZO, G. R.; FALCÃO, E. A.; CAIRES, A. R. L.; GARCIA, D.; EIRAS, J. A.; BOTERO, E. R., Síntese e caracterização estrutural de compósitos a base de poli(fluoreto de vinilideno)/ $(\text{Pb}_{0,91}\text{La}_{0,09})(\text{Zr}_{0,65}\text{Ti}_{0,35})_{0,98}\text{O}_3$. **Cerâmica**. 2014, 60, p.83-87.

SANTOS, S.-C. S. O. **Formulação e Ensaios de Tintas com Base na Tecnologia de Ferrugem Protetora para Emprego em Ambiente Antártico**. 2005. 167 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais). Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005.

SCHWAB, J. J.; LICHTENHAN, J. D., Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS) – Based Polymers. **Applied Organometallic Chemistry**. 1998, 12, p.707-713.

SILVA, M. C. S. **Correlação entre impedância eletroquímica e propriedades de revestimentos orgânicos**. 2006. Dissertação (Mestrado em Ciências em Engenharia Metalúrgica e de Materiais). Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.

STRACHOTA, A.; WHELAN, P.; Kříž, J.; BRUS, J.; URBANOVÁ, M.; ŠLOUF, M.; MATĚJKA, L., Formation of nanostructured epoxy networks containing polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) blocks. **Polymer**. 2007, 48, p.3041-3058.

SU, C.-H.; CHIU, Y.-P.; TENG, C.-C.; CHIANG, C.-L., Preparation, characterization and thermal properties of organic–inorganic composites involving epoxy and polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS). **Journal of Polymer Research**. 2010, 17, p.673-681.

TEGART, G. Nanotechnology: the technology for the twenty-first century. **Foresight**. 2004, 6, p. 364-370.

TELLES, Pedro Carlos da Silva. **Materiais para equipamentos de processo**. 6.ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2003. 275 p.

VILLAS, M. R. A. **Processo de Deposição de Tintas Catódicas por Eletroforese e suas Correlações com a Qualidade**. 2006. 103 p. Dissertação (Mestrado em Sistemas de Gestão). Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2006.

WADDON, A. J.; COUGHLIN, E. B., Crystal Structure of Polyhedral Oligomeric Silsequioxane (POSS) Nano-materials: A Study by X-ray Diffraction and Electron Microscopy. **Chemistry of Materials**. 2003, 15, p. 4555-4561.

WANG, X.; HU, Y.; SONG, L.; XING, W.; LU, H., Thermal degradation behaviors of epoxy resin/POSS hybrids and phosphorus–silicon synergism of flame retardancy. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**. 2010, 48, p.693-705.

WANG, J.; LI, A. CHEN, H.; CHEN, D., Synthesis of Biomimetic Superhydrophobic Surface Through Electrochemical Deposition on Porous Alumina. **Journal of Bionic Engineering**. 2011, 8, p.122–128.

WANG, W.; SUN, X.; HUANG, L.; GAO, Y.; BAN, J.; SHEN, L.; CHEN, J., Structure–property relationships in hybrid dental nanocomposite resins containing monofunctional and multifunctional polyhedral oligomeric silsesquioxanes. **International Journal of Nanomedicine**. 2014, 9, p.841-852.

WANG, Y.; LIU, F.; XUE, X., Morphology and properties of UV-curing epoxy acrylate coatings modified with methacryl-POSS. **Progress in Organic Coatings**. 2015, 78, p.404-410.

WU, S., Calculation of interfacial tension in polymer systems. **Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia**. 1971, 34, p.19-30.

XAVIER, H. S. **Análise por perfilometria e tomografia de coerência óptica da rugosidade superficial e do desgaste do esmalte bovino microabrasionado**. 2011. Dissertação (Mestrado em Clínica Odontológica). Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2011.

YE, X., LIN, Z.; ZHANG, H.; ZHU, H.; ZHONG, M., Protecting carbon steel from corrosion by laser in situ grown graphene films. **Carbon**. 2015, 94, p.326–334.

YEH, J.-M.; CHANG, K.-C. Polymer/layered silicate nanocomposite anticorrosive coatings. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**. 2008, 14, p.275-291.

ZENG, K.; WANG, L.; ZHENG, S., Nanostructures and surface hydrophobicity of epoxy thermosets containing hepta(3,3,3-trifluoropropyl) polyhedral oligomeric silsesquioxane-capped poly(hydroxyether of bisphenol A) telechelics. **Journal of Colloid and Interface Science**. 2011, 363, p.250-260.

ZENG, K.; ZHENG, S., Nanostructures and Surface Dewettability of Epoxy Thermosets Containing Hepta(3,3,3-trifluoropropyl) Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane-Capped Poly(ethylene Oxide). **The Journal of Physical Chemistry B**. 2007, 111, p.13919-13928.

ZHANG, Z.; GU, A.; LIANG, G.; REN, P.; XIE, J.; WANG, X., Thermo-oxygen degradation mechanisms of POSS/epoxy nanocomposites. **Polymer Degradation and Stability**. 2007, 92, p. 1986-1993.

ZHENG, W.; MÜLLER, A. H. E., Architecture, self-assembly and properties of well-defined hybrid polymers based on polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS). **Progress in Polymer Science**. 2013, 38, p.1121-1162.

ZHU, D. **Corrosion Protection of Metals by Silane Surface Treatment**. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia dos Materiais). University of Cincinnati, Cincinnati, 2005.

ZUCCHI, I. A.; GALANTE, M. J.; WILLIAMS, R. J. J., Surface energies of linear and cross-linked polymers based on isobornyl methacrylate and methacryl-heptaisobutyl POSS. **European Polymer Journal**. 2009, 45, p.325-331.