

Universidade Caxias do Sul
Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE REVESTIMENTOS HÍBRIDOS DE
POLIURETANO-UREIA A PARTIR DE FONTES RENOVÁVEIS**

Pedro Antonio Ourique

Tese de Doutorado
Caxias do Sul agosto de 2016

Universidade Caxias do Sul
Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE REVESTIMENTOS HÍBRIDOS DE
POLIURETANO-UREIA A PARTIR DE FONTES RENOVÁVEIS**

Pedro Antonio Ourique

Tese de Doutorado realizado sob a orientação do Prof. Dr. Otávio Bianchi e coorientação do Dr. César Henrique Wanke, apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais da Universidade de Caxias do Sul em preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia e Ciência dos Materiais.

Caxias do Sul

2016

O93p Ourique, Pedro Antonio

Preparação e caracterização de revestimentos híbridos de poliuretano-ureia a partir de fontes renováveis / Pedro Antonio Ourique. – 2016.

89 f.: il.

Tese (Doutorado) - Universidade de Caxias do Sul, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, 2016.

Orientação: Otávio Bianchi.

Coorientação: César Henrique Wanke.

1. óleo de soja. 2. 3-aminopropil trimetoxisilano. 3. revestimentos híbridos. 4. poliuretano-ureia. 5. polióis obtidos por oxidação ao ar do óleo de soja. I. Bianchi, Otávio, orient. II. Wanke, César Henrique, coorient. III. Título.

PEDRO ANTÔNIO OURIQUE

"Preparação e caracterização de revestimentos híbridos de poliuretano-ureia a partir de fontes renováveis".

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais da Universidade de Caxias do Sul, visando à obtenção do título de Doutor em Engenharia e Ciência dos Materiais.

Caxias do Sul, 26 de agosto de 2016.

Banca Examinadora:



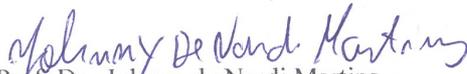
Prof. Dr. Dr. Otávio Bianchi (orientador)
Universidade de Caxias do Sul



Prof. Dr. Cesar Henrique Wanke (coorientador)
Universidade de Caxias do Sul



Prof. Dr. Fabricio Celso
Universidade Feevale



Prof. Dr. Johnny de Nardi Martins
Universidade Federal de Santa Catarina



Profa. Dra. Janete Eunice Zorzi
Universidade de Caxias do Sul



Prof. Dr. Márcio Ronaldo Farias Soares
Universidade de Caxias do Sul



Prof. Dr. Rudinei Fiorio
Instituto Federal do Rio Grande do Sul

Dedicatória

Dedico esta tese a minha família, a minha esposa
Giovana Andréia Cavion Ourique e a meus amigos.

Agradecimentos

Ao Prof. Dr. Otávio Bianchi pela orientação, pela oportunidade, pelos conselhos pessoais, pela paciência e principalmente pela amizade.

Ao Prof. Dr. Cesar Henrique Wanke pela orientação, pelos ensinamentos e principalmente pela amizade.

Ao meu amigo Rui Gustavo Lippert Schwanke, pelo incentivo, pela confiança que sempre depositou em mim, pela amizade de tantos anos e pelos que estão por vir.

A todos os alunos de iniciação científica do laboratório de reologia da UCS, em especial aos alunos Matheus Moresco Paradinha e Eduardo Antônio Cechinatto.

A todos os meus colegas de mestrado e doutorado do laboratório de reologia da UCS.

Ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) e seus técnicos pelo suporte durante a realização das análises de SAXS.

Ao Laboratório Central de Microscopia Professor Israel Baumvol da UCS e em especial a seu técnico Israel Krindges pela forma competente como conduziu as análises de DRX e MEV.

Ao Laboratório de Corrosão e Proteção Superficial (LCOR) da UCS e seus técnicos pela forma competente como conduziram as análises de névoa salina.

Ao Laboratório de Polímeros (LPOL) da UCS e seus técnicos pela forma competente como conduziram as análises térmicas.

Ao Instituto de Materiais Cerâmicos (IMC) da UCS e seus técnicos pela forma competente como conduziram as análises reológicas e térmicas.

A Central Analítica do Instituto de Química (IQ) da UFRGS e seus técnicos pela forma competente como conduziram as análises de análises de GPC e de RMN ¹H.

Ao Centro de Nanociência e Nanotecnologia (CNANO) da UFRGS pelas análises de RMN ²⁹Si.

Ao Laboratório de Filmes Finos (LabFF) do Instituto de Física da UFRGS pela análise de ângulo de contato.

A empresa Pulverit[®] do Brasil por ceder seus laboratórios para a realização dos testes mecânicos.

A empresa Mantova Indústria de tubos flexíveis pela doação do MDI.

A Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio Grande do Sul (FAPERGS) e a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (Capes) pela bolsa de doutorado.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico do Brasil (CNPq) pelas verbas de auxílio na compra de materiais, indispensáveis para a realização desta pesquisa.

*Cessem do sábio Grego e do Troiano
As navegações grandes que fizeram;
Cale-se de Alexandre e de Trajano
A fama das vitórias que tiveram:
Que eu canto o peito ilustre lusitano,
A quem Netuno e Marte obedeceram!*

Cesse tudo o que a musa antiga canta, que outro valor maior alto se alevanta!

Lusiadas

Luís de Camões

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	XI
LISTA DE TABELAS	XV
LISTA DE EQUAÇÕES	XVII
LISTA DE ABRAVIATURAS	XIX
LISTA DE SÍMBOLOS	XXI
RESUMO.....	XXIV
ABSTRACT	XXVI
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	4
2.1 Geral.....	4
2.2 Específicos	4
3. REVESTIMENTOS HÍBRIDOS DE POLIURETANO OBTIDOS A PARTIR DE FONTES RENOVÁVEIS	5
3.1. Poliuretanos	5
3.2. Reações do NCO.....	13
3.3. Polióis	16

3.4.	Classificação dos revestimentos de PU	19
3.5.	Revestimentos híbridos de poliuretanos	20
4.	MATERIAIS	26
5.	MÉTODOS.....	28
5.1	Obtenção dos polióis a partir de óleo de soja	28
5.2	Caracterização dos polióis e isocianato	29
5.2.1.	Determinação do índice de acidez dos polióis.....	29
5.2.2.	Determinação do índice de hidroxila.....	30
5.2.3.	Determinação do percentual de isocianato	31
5.2.4.	Densidade relativa do óleo de soja	31
5.2.5.	Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	32
5.2.6.	Análises reológicas.....	32
5.2.7.	Cromatografia por permeação em gel (GPC)	32
5.2.8.	Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) do próton ¹ H.....	33
5.2.9.	Calorimetria exploratória diferencial (DSC) do óleo de soja oxidado	33
5.3	Síntese dos revestimentos híbridos	33
5.4	Caracterização dos revestimentos híbridos	36
5.4.1.	Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	36
5.4.2.	Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) do próton ²⁹ Si.....	36
5.4.3.	Calorimetria exploratória diferencial (DSC) dos revestimentos híbridos.....	37
5.4.4.	Teste padrão para determinação do teor de gel	37
5.4.5.	Ângulo de contato	38
5.4.6.	Difração de raios X (DRX).....	38
5.4.7.	Espalhamento de raios X a baixo ângulo (SAXS).....	38
5.4.8.	Microscopia eletrônica de varredura	40
5.5	Aplicação dos revestimentos híbridos em superfície metálica	40
5.6	Caracterização dos revestimentos híbridos aplicados em superfície metálica	41
5.6.1.	Espectroscopia de emissão óptica por descarga luminescente GDOES	41

5.6.2.	Ensaio de névoa salina	42
5.6.3.	Medida da Espessura	42
5.6.4.	Testes mecânicos	43
5.6.4.1.	Teste de aderência.....	43
5.6.4.2.	Testes de flexibilidade	45
5.6.4.3.	Testes de resistência ao impacto	45
6.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	46
6.1.	Polióis obtidos a partir da oxidação induzida do óleo de soja	46
6.2.	Revestimentos híbridos poliuretano-ureia produzidos a partir do óleo de soja oxidado.....	56
6.3.	Aplicação dos revestimentos em substratos metálicos	75
7.	CONCLUSÕES.....	79
8.	REFERÊNCIAS	82

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1: ESTRUTURA DO ÓLEO DE SOJA, ADAPTADO DE [3].	1
FIGURA 2: REAÇÃO QUÍMICA DA FORMAÇÃO DO GRUPO URETANO, ADAPTADO DE [34].	5
FIGURA 3: ESTRUTURA QUÍMICA DOS ISOCIANATOS MAIS UTILIZADOS [35, 36].	6
FIGURA 4: ESTRUTURA QUÍMICA DO POLIURETANO, ADAPTADO DE [35].	7
FIGURA 5: FORMAÇÃO DE LIGAÇÕES DE HIDROGÊNIO ENTRE OS GRUPOS NH E C=O DO URETANO, ADAPTADO DE [38].	8
FIGURA 6: REGIÃO DO ESPECTRO DE FTIR CORRESPONDENTE À CARBONILA, ADAPTADO DE [40].	9
FIGURA 7: ESTRUTURA DOS POLIURETANOS, COM OS SEGMENTOS RÍGIDO E FLEXÍVEL, ADAPTADO DE [45].	10
FIGURA 8: MORFOLOGIA EXIBIDA PELA CRISTALIZAÇÃO DE COPOLÍMEROS EM BLOCO, ADAPTADO DE [47].	11
FIGURA 9: REAÇÕES TÍPICAS DO ISOCIANATO COM DIFERENTES REAGENTES, ADAPTADO DE [26].	14
FIGURA 10: MECANISMO DE OXIDAÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS, ADAPTADO DE [53].	17
FIGURA 11: ÍNDICE DE ACIDEZ (A) E ÍNDICE DE HIDROXILA (B), ADAPTADO DE [16].	18
FIGURA 12: ESTRUTURA DE ALGUNS ALCOXISILANOS UTILIZADOS NO PROCESSO SOL-GEL [57].	21
FIGURA 13: ESQUEMA DE OBTENÇÃO DO POLIOL HÍBRIDO DE FONTE RENOVÁVEL [32].	23
FIGURA 14: ESQUEMA DE OBTENÇÃO DO POLIOL HÍBRIDO DE FONTE RENOVÁVEL: REAÇÃO PARA OBTER O POLIOL COM TERMINAÇÃO ÁCIDA (A) E REAÇÃO PARA OBTER O POLIOL HÍBRIDO (B) [29].	24

FIGURA 15: ESQUEMA DE MECANISMO DE PROTEÇÃO À CORROSÃO [61]	25
FIGURA 16: ESQUEMA MOSTRANDO COMO FOI FEITA A OXIDAÇÃO DO ÓLEO DE SOJA.	28
FIGURA 17: ESQUEMA MOSTRANDO COMO FOI FEITA A SÍNTESE DOS REVESTIMENTOS HÍBRIDOS.	34
FIGURA 18: ESQUEMA MOSTRANDO COMO FOI FEITA A DEPOSIÇÃO DOS REVESTIMENTOS HÍBRIDOS SOBRE AS PLACAS METÁLICAS.	41
FIGURA 19: ILUSTRAÇÃO REPRESENTATIVA DO GABARITO UTILIZADO NA MEDIDA DA ESPESSURA DOS REVESTIMENTOS.	43
FIGURA 20: ESPECTROS DE FTIR PARA AMOSTRAS DE ÓLEO DE SOJA PURO (OS) E OXIDADO DURANTE 24 H (OSO-24H) E 48 H (OSO-48H).	48
FIGURA 21: REGIÃO DO ESPECTRO DE FTIR AMPLIADO DE 3800 À 3200 CM^{-1} (A)	48
FIGURA 22: IDENTIFICAÇÃO DOS PRÓTONS NA MOLÉCULA DO ÓLEO DE SOJA, ADAPTADO DE [86] E OS ESPECTROS DE RMN DE ^1H PARA AMOSTRAS DE ÓLEO DE SOJA PURO (OS) E OXIDADO DURANTE 24 H (OSO-24H) E 48 H (OSO-48H).	49
FIGURA 23: REGIÃO DO ESPECTRO DE RMN DE ^1H AMPLIADA DE 3,8 A 3,65 PPM.	50
FIGURA 24: CROMATOGRAMAS DE GPC DAS AMOSTRAS E DO ÓLEOS DE SOJA PURO (OS) E OXIDADOS (OSO).	52
FIGURA 25: TERMOGRAMAS DE DSC DOS ÓLEOS DE SOJA PURO (OS) E OXIDADOS (OSO).	54
FIGURA 26: INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NA VISCOSIDADE DO ÓLEO DE SOJA PURO (OS).	54
FIGURA 27: VISCOSIDADE EM FUNÇÃO DA TAXA DE CISLHAMENTO PARA OS ÓLEOS DE SOJA PURO (OS) E OXIDADOS (OSO) A 120°C.	55
FIGURA 28: ESPECTRO DE FTIR DO REVESTIMENTO HÍBRIDO PREPARADO COM ÓLEO DE SOJA OXIDADO POR 48H.	56

FIGURA 29: REGIÕES AMPLIADAS DO ESPECTRO DE FTIR DO REVESTIMENTO HÍBRIDO PREPARADO COM ÓLEO DE SOJA OXIDADO POR 48H, DE 3700 À 3100 CM ⁻¹ ; DE 1690 À 1610 CM ⁻¹ E DE 940 À 790 CM ⁻¹	57
FIGURA 30: ESPECTROS DE RMN DE ²⁹ SI DOS REVESTIMENTOS HÍBRIDOS PRODUZIDOS COM ÓLEO DE SOJA OXIDADO DURANTE 24 H (A) E 48 H (B).	58
FIGURA 31: AJUSTES DAS CURVAS CORRESPONDENTES AS ESTRUTURAS T ³ , T ² , T ¹ , T ⁰	59
FIGURA 32: ESQUEMA DA ESTRUTURA QUÍMICA PROPOSTA PARA OS REVESTIMENTOS HÍBRIDOS, ESTUDADOS NESSA TESE.	61
FIGURA 33: TEOR DE GEL DOS REVESTIMENTOS SINTETIZADOS COM ÓLEO DE SOJA OXIDADO (OSO)	62
FIGURA 34: MICROGRAFIA DE MEV DA SEÇÃO TRANSVERSAL DOS REVESTIMENTOS HÍBRIDOS: (A) O48-1,2/0,3/0,7; (B) O48-1,2/1/0; (C) O24-1,2/0,3/0,7 E (D) O24-1,2/1/0.	63
FIGURA 35: MAPA DE EDS PARA AS AMOSTRAS: O48-1,2/0,3/0,7 (A); O48-1,2/0,3/0,7 ELEMENTO CARBONO (B); O48-1,2/0,3/0,7 ELEMENTO SILÍCIO (C); O24-1,2/0,3/0,7 (D); O24-1,2/0,3/0,7 ELEMENTO CARBONO (E); O24-1,2/0,3/0,7 ELEMENTO SILÍCIO (F).	64
FIGURA 36: MICROGRAFIA DE MEV E OS RESPECTIVOS ESPECTROS DE EDS PARA A AMOSTRA O48-1,2/0,3/0,7.	65
FIGURA 37: MICROGRAFIA DE MEV E OS RESPECTIVOS ESPECTROS DE EDS PARA A AMOSTRA O24-1,2/0,3/0,7.	66
FIGURA 38: DRX DAS AMOSTRAS SINTETIZADAS COM ÓLEO DE SOJA OXIDADO DURANTE: (A) 24 H E (B) 48 H.	68
FIGURA 39: CURVAS DE SAXS PARA REVESTIMENTOS HÍBRIDOS PU-UREIA PREPARADOS UTILIZANDO POLIOL OBTIDO A PARTIR DE ÓLEO DE SOJA OXIDADO DURANTE 48 H.	70
FIGURA 40: DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DOS DOMÍNIOS RÍGIDOS EM REVESTIMENTOS HÍBRIDO PU-UREIA PREPARADO UTILIZANDO POLIOL OBTIDO A PARTIR DE ÓLEO DE SOJA OXIDADO DURANTE (A) 24 H E (B) 48 H.	70

FIGURA 41: TERMOGRAMAS DE DSC DO SEGUNDO CICLO DE AQUECIMENTO DAS AMOSTRAS SINTETIZADAS (NCO/OH/NH ₂) COM ÓLEO DE SOJA OXIDADO DURANTE: (A) 24 H E (B) 48 H.....	75
FIGURA 42: PERFIS DE CONCENTRAÇÃO DOS ELEMENTOS QUÍMICOS PARA N, SI E FE AO LONGO DOS REVESTIMENTOS PREPARADOS COM ÓLEO OXIDADO POR 48H.	76
FIGURA 43: REVESTIMENTOS DE POLIURETANO-UREIA, APÓS 48 H DE TESTE EM NÉVOA SALINA. PARA AS RAZÕES DE (NCO/OH/NH ₂): (A) 1,2/1/0 E (B) 1,2/0,3/0,7 PREPARADOS COM ÓLEO OXIDADO DURANTE 24 H; (C) 1,2/1/0 E (D) 1,2/0,3/0,7 PREPARADOS COM ÓLEO OXIDADO DURANTE 48 H.....	77
FIGURA 44: REVESTIMENTOS DE POLIURETANO-UREIA, APÓS 120 H DE TESTE EM NÉVOA SALINA. PARA AS RAZÕES DE (NCO/OH/NH ₂): (A) 1,2/1/0 E (B) 1,2/0,3/0,7 PREPARADOS COM ÓLEO OXIDADO DURANTE 24 H; (C) 1,2/1/0 E (D) 1,2/0,3/0,7 PREPARADOS COM ÓLEO OXIDADO DURANTE 48 H.....	78

LISTA DE TABELAS

TABELA 1: ENERGIA COESIVA MOLAR DE GRUPOS FUNCIONAIS DOS POLIURETANOS [36].....	7
TABELA 2: VELOCIDADE RELATIVA DE REAÇÕES DOS ISOCIANATOS [34, 35].....	15
TABELA 3: RELAÇÃO ENTRE TEMPO DE OXIDAÇÃO COM ÍNDICE DE HIDROXILA, MASSA MOLAR MÉDIA E ÍNDICE DE POLIDISPERSÃO, ADAPTADO DE [19].....	17
TABELA 4: CLASSIFICAÇÃO DOS DIFERENTES TIPOS DE REVESTIMENTOS SEGUNDO A NORMA ASTM-D16 [54].....	19
TABELA 5: MATERIAIS UTILIZADOS NESTE TRABALHO E SUAS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS.	26
TABELA 6: TEMPO DE OXIDAÇÃO DO ÓLEO DE SOJA, RAZÃO DE NCO/OH/NH ₂ E O CÓDIGO DAS AMOSTRAS.....	36
TABELA 7: CÓDIGO E DESTACAMENTO NA ÁREA QUADRICULADA ASTM-D3359 [75].	44
TABELA 8: RESULTADOS DE ANÁLISES TITULOMÉTRICAS E DENSIDADE.....	47
TABELA 9: DADOS OBTIDOS VIA RMN DE ¹ H PELO MÉTODO PROPOSTO POR MIYAKE E COLABORADORES [86].....	52
TABELA 10: TEMPO DE ELUIÇÃO, MASSA MOLAR NUMÉRICA MÉDIA (M _N), ÍNDICE DE POLIDISPERSÃO (PDI) E FUNCIONALIDADE MÉDIA (F _M).	53
TABELA 11: ESTRUTURA CORRESPONDENTE AO GRAU DE CONDENSAÇÃO DO PRECURSOR INORGÂNICO, SUA NOTAÇÃO E OS RESPECTIVOS DESLOCAMENTOS QUÍMICOS.	57
TABELA 12: PERCENTUAL RELATIVO DAS ESTRUTURAS T ⁰ , T ¹ , T ² E T ³ OBTIDOS	59
TABELA 13: DADOS DOS PICOS CARACTERÍSTICOS DE CADA ELEMENTO IDENTIFICADOS PELA ANÁLISE DE EDS.....	67
TABELA 14: VALORES DE ÂNGULO DE CONTATO PARA AS AMOSTRAS SINTETIZADAS COM ÓLEO DE SOJA OXIDADO DURANTE 24 H.	72

TABELA 15: VALORES DE ÂNGULO DE CONTATO PARA AS AMOSTRAS SINTETIZADAS COM ÓLEO DE SOJA OXIDADO DURANTE 48 H.	73
TABELA 16: PROPRIEDADES MECÂNICAS DOS REVESTIMENTOS HÍBRIDOS APLICADOS A SUBSTRATOS METÁLICOS	77

LISTA DE EQUAÇÕES

EQUAÇÃO 1: QUANTIDADE RELATIVA DE LIGAÇÕES DE HIDROGÊNIO PRESENTES NO MATERIAL	9
EQUAÇÃO 2: RELAÇÃO DE EQUILÍBRIO DOS GRUPOS DOADORES E RECEPTORES DE ELÉTRONS	10
EQUAÇÃO 3: ÍNDICE DE ACIDEZ.....	29
EQUAÇÃO 4: ÍNDICE DE HIDROXILA	30
EQUAÇÃO 5: PERCENTUAL DE ISOCIANATO.....	31
EQUAÇÃO 6: DENSIDADE RELATIVA DO ÓLEO DE SOJA EM RELAÇÃO À ÁGUA	32
EQUAÇÃO 7: CÁLCULO DA RAZÃO EM MASSA DOS PRECURSORES UTILIZADOS NA SÍNTESE.....	35
EQUAÇÃO 8: CÁLCULO DO EQUIVALENTE MOLAR	35
EQUAÇÃO 9: CÁLCULO DA FUNCIONALIDADE MÉDIA	35
EQUAÇÃO 10: CÁLCULO DO TEOR DE HIDROXILA.....	35
EQUAÇÃO 11: CÁLCULO DO PERCENTUAL DE EXTRAÇÃO.....	37
EQUAÇÃO 12: CÁLCULO DO TEOR DE GEL	38
EQUAÇÃO 13: VETOR DE DISPERSÃO DO ESPALHAMENTO DE RAIOS X A BAIXO ÂNGULO.....	39
EQUAÇÃO 14: DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DOS DOMÍNIOS RÍGIDOS UTILIZANDO OS DADOS DE ESPALHAMENTO DE RAIOS X A BAIXO ÂNGULO	39
EQUAÇÃO 15: FUNÇÃO DE DISTRIBUIÇÃO DO NÚMERO DE PARTÍCULAS UTILIZANDO OS DADOS DE ESPALHAMENTO DE RAIOS X A BAIXO ÂNGULO.....	39
EQUAÇÃO 16: CÁLCULO DA MASSA MOLAR DE TRIGLICERÍDEOS A PARTIR DOS DADOS DE RMN DE ¹ H	50
EQUAÇÃO 17: FATOR DE NORMALIZAÇÃO UTILIZADO PARA O CÁLCULO DA MASSA MOLAR DE TRIGLICERÍDEOS A PARTIR DOS DADOS DE RMN DE ¹ H.....	51

EQUAÇÃO 18: QUANTIDADE DO NÚMERO DE MOL DE DUPLAS LIGAÇÕES POR MOL DE TRIGLICERÍDEOS A PARTIR DOS DADOS DE RMN DE ^1H 51

LISTA DE ABRAVIATURAS

3D	-	Espaço tridimensional;
ABNT	-	Associação Brasileira de Normas Técnicas;
APTES	-	3-aminopropil trietoxisilano;
APTMS	-	3-aminopropil trimetoxisilano;
ASTM	-	<i>American Society for Testing and Materials</i> - Sociedade americana de testes e materiais;
ATR	-	Reflexão total atenuada;
CCD	-	<i>Charge-coupled device</i> - Dispositivo de carga acoplado;
DRX	-	Difração de raios X;
DSC	-	Calorimetria exploratória diferencial;
EDS	-	Espectroscopia de energia dispersiva;
EO-PDMS	-	Polidimetilsiloxano terminado em hidroxipropil etoxi;
FEG	-	Canhão de emissão de campo;
<i>fm</i>	-	funcionalidade média;
FTIR	-	Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier;
GDOES	-	Espectroscopia de emissão óptica por descarga luminescente;
GPC	-	Cromatografia por permeação em gel;
GPTMS	-	3-Glicidoxipropil trimetoxisilano;
H ₁₂ MDI	-	4,4-diciclohexilmetano diisocianato;
HDI	-	hexa metileno diisocianato;
HMDI	-	4,4'-diciclo hexil metano diisocianato;
HP-PDMS	-	Polidimetilsiloxano terminado em hidroxipropil;
IMC	-	Instituto de Materiais Cerâmicos;
IPDI	-	Isoforona diisocianato;
IQ	-	Instituto de Química;
LCMAT II	-	Laboratório de Caracterização de Materiais II;

LCOR	-	Laboratório de Corrosão e Proteção Superficial;
LNLS	-	Laboratório Nacional de Luz Síncrontron;
LPOL	-	Laboratório de Polímeros;
MDI	-	4,4'-difetil metano diisocianato;
MEV	-	Microscopia Eletrônica de Varredura;
MOP	-	Microscopia Óptica de Luz Polarizada;
P.A.	-	Para Análise;
PCL	-	Policaprolactona diol;
PDI	-	Índice de polidispersão;
PDMS	-	Polidimetilsiloxano;
PEA	-	Poli(adipato de etileno) diol;
PTFE	-	Politetrafluoretileno;
PU	-	Poliuretanos;
PVC	-	Poli(cloreto de vinila);
REOL	-	Laboratório de Reologia;
RMN de ^1H	-	Espectroscopia de ressonância magnética nuclear do próton ^1H ;
RMN de ^{29}Si	-	Espectroscopia de ressonância magnética nuclear do próton ^{29}Si ;
SAE 1006	-	Aço carbono contendo 0,06% de carbono, segundo a classificação da sociedade dos engenheiros automotivos dos Estados Unidos da América - <i>Society of Automotive Engineers – EUA</i> ;
SAXS	-	Espalhamento de raios X a baixo ângulo;
TDI	-	2,6-tolueno diisocianato;
TEOS	-	Tetraetilortosilicato;
TGA	-	Análise termogravimétrica;
TMS	-	Tetrametilsilano;
TPUs	-	Poliuretanos termoplásticos;
UCS	-	Universidade de Caxias do Sul;
UFRGS	-	Universidade Federal do Rio Grande do Sul;
USAXS	-	Ultra-SAXS.

LISTA DE SÍMBOLOS

% V/V	-	Fração volumétrica dos constituintes de uma solução;
Å	-	Unidade de medida de comprimento, chamada Angstrom, a qual se relaciona com o metro através da relação: $1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$;
AgBe	-	Behenato de prata;
CDCl ₃	-	Clorofórmio deuterado;
cm	-	Unidade de medida em centímetro;
Cu	-	Elemento químico cobre;
eq. M	-	Equivalente molar;
Fe	-	Elemento químico ferro;
g cm ⁻³	-	Concentração de gramas (massa) por centímetro cúbico (volume);
g L ⁻¹	-	Concentração de gramas (massa) por litro (volume);
g mol ⁻¹	-	Concentração de gramas (massa) por mol (número de moléculas);
HCl	-	Ácido clorídrico;
kcal mol ⁻¹	-	Unidade de medida de quantidade de quilo calorías (energia) por mol (número de moléculas);
kgf	-	Unidade de medida de força (quilograma-força);
KOH	-	Hidróxido de potássio;
kV	-	Unidade de medida de tensão elétrica (diferença de potencial elétrico) em quilovolt;
K _α	-	Radiação produzida quando um elétron transita da camada L para a camada K de um átomo;
L min ⁻¹	-	Vazão, volume (litros) por unidade de tempo (minutos);
mg mL ⁻¹	-	Concentração de miligramas (massa) por mililitros (volume);
mg	-	Unidade de medida de massa em miligramas;
MHz	-	Unidade de medida para frequência em mega-hertz;
Milli-Q Corporation®	-	Sistema de purificação de água fornecido pela empresa Millipore Corporation®;

mJ m ⁻²	-	Unidade de medida de quantidade de energia (mili joule) por área (metros quadrados);
mL h ⁻¹	-	Vazão, volume (mililitros) por tempo (horas);
mL min ⁻¹	-	Vazão, volume (mililitros) por tempo (minutos);
ml	-	Unidade de volume em mililitros;
MM	-	Massa molar;
Mn	-	Massa molar numérica média;
mol	-	Unidade de medida de quantidade de substância;
mol L ⁻¹	-	Concentração molar em volume de solução por litros;
MPc	-	Ftalocianina metálica;
N	-	Elemento químico nitrogênio;
NaOH	-	Hidróxido de sódio;
NCO	-	Grupo funcional composto pelos elementos químicos nitrogênio, carbono e oxigênio (isocianato);
NH ₂	-	Grupo funcional composto pelos elementos químicos nitrogênio e hidrogênio (amina);
°C	-	Escala térmica em graus Celsius;
OH	-	Grupo funcional composto pelos elementos químicos hidrogênio e oxigênio (hidroxila);
pH	-	Potencial hidrogeniônico;
ppm	-	Partes por milhão;
rpm	-	Rotações por minuto;
s	-	Unidade de medida de tempo (segundo);
Si	-	Elemento químico silício;
SiO ₂	-	Dióxido de silício;
Si-O-Si	-	Grupos químicos siloxanos;
Sn	-	Elemento químico estanho;
SnCl ₂	-	Cloreto de estanho;
THF	-	Tetra-hidrofurano;

Ti	-	Elemento químico titânio;
T _{OH}	-	Teor de OH;
W	-	Unidade de medida de potência (Watt);
Zr	-	Elemento químico zircônio;
γ	-	Taxa de cisalhamento;
η	-	Viscosidade;
θ	-	Ângulo de espalhamento;
λ	-	Comprimento de onda;
μL	-	Unidade de volume em microlitro.

RESUMO

O presente trabalho teve como motivação investigar a viabilidade na utilização de polióis, produzidos a partir da oxidação induzida de óleo de soja comercial e utilizar estes como precursores na síntese de revestimentos híbridos de poliuretano-ureia. O óleo de soja foi escolhido por ter baixo custo, ser oriundo de fontes renováveis e apresentar em sua molécula locais com potencialidade para modificação química. Os polióis produzidos por oxidação induzida foram caracterizados por titulometria, espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), espectroscopia de ressonância magnética nuclear do próton ^1H (RMN ^1H), cromatografia por permeação em gel (GPC) para identificar a formação de grupos hidroxila em sua molécula e determinar o tempo adequado de oxidação do óleo. Após serem caracterizados, os polióis foram utilizados na síntese de revestimentos híbridos de poliuretano-ureia para serem utilizados na proteção de superfícies metálicas. Os precursores utilizados na síntese foram o óleo de soja oxidado durante 24 h (OSO-24h), óleo de soja oxidado durante 48 h (OSO-48h), 4,4'-difenil metano diisocianato (MDI), 3-aminopropil trimetoxissilano (APTMS). As análises de FTIR dos revestimentos híbridos revelaram a presença de grupos Si-O-Si, indicando a formação de uma rede híbrida, a qual também foi identificada pela análise de espectroscopia de ressonância magnética nuclear do próton ^{29}Si (RMN ^{29}Si), quando foi verificada a presença de estruturas T^0 , T^1 , T^2 e T^3 (onde o índice 0, 1, 2 ou 3 indica o número de grupos de siloxanos ligados ao átomo de silício). O mapa composicional obtido por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) revelou que as amostras contendo aminosilano apresentam estruturas com separação de fase; isto aconteceu devido à diferença na taxa relativa de formação dos grupos ureias frente aos grupos uretanos. As análises de difração de raios X (DRX) exibem um perfil típico de materiais amorfos e a técnica de espalhamento de raios X a baixo ângulo (SAXS) revela que os domínios rígidos possuem formatos esféricos com tamanhos entre 1-6 nm. Os revestimentos aplicados em substratos metálicos foram aprovados nos testes de adesão, resistência ao impacto e flexibilidade segundo as normas da sociedade americana de testes e materiais (ASTM), entretanto, o ensaio de névoa salina

revelou que os revestimentos sem o aminosilano apresentam maior resistência à corrosão, em comparado com os materiais híbridos, em virtude da formação de uma fase rica em silício, a qual atua como inicializadora da reação de corrosão.

ABSTRACT

Motivation of the work was to investigate the synthesis of polyols obtained from air induced oxidation of the commercial soybean oil and use these as precursors in the preparation of polyurethane-urea hybrid coatings. Soybean oil is a feedstock that has low cost, and it comes from renewable sources. This molecule has the potential for chemical modification and use in different applications. The synthesized polyols were characterized by titration, FTIR, ^1H NMR and GPC for evaluation formation of hydroxyl groups in oxidized soybean oil. After characterization polyols, were used in the synthesis of polyurethane-urea hybrid coatings for use in metal surfaces protection. The monomers used in the synthesis of hybrid coatings were oxidized soybean oil for 24 h (OSO-24), oxidized soybean oil for 48 h (OSO-48h), 4,4'-diphenyl methane diisocyanate (MDI), 3-aminopropyl trimethoxysilane (APTMS). FTIR analysis of the hybrid coatings revealed the presence of Si-O-Si bands, indicating the formation of a hybrid network, which was also identified by ^{29}Si NMR, showing the formation of structures T^0 , T^1 , T^2 and T^3 . SEM analysis and compositional map generated by EDS indicate that the samples with APTMS presented phase separated structures; this occurred during the difference in the relative rate of formation of urea groups when compared to urethane groups. On the other hand, the synthesized materials were amorphous and had rigid spherical shape domains with sizes between 1–6 nm. The films produced, when used as coatings, exhibited satisfactory mechanical behavior and excellent adhesion to metal substrates. However, its corrosion resistance is limited during of the formation of silicon rich phases.

1. INTRODUÇÃO

Requisitos para a sustentabilidade, redução de custos, preocupação com meio ambiente e características de competitividade são as bases para o desenvolvimento de novos materiais baseados em insumos obtidos a partir de fontes renováveis. Por este motivo, óleos vegetais, amido, celulose, proteínas, linho e palhas têm sido explorados para várias aplicações como liberação controlada de fármacos, revestimentos e compósitos. Além disso, o óleo vegetal tem atraído cada vez mais atenção como uma das opções mais promissoras devido à sua disponibilidade, custo relativamente baixo, sustentabilidade ambiental e baixa eco-toxicidade. Os óleos vegetais são excelentes matérias-primas renováveis para o desenvolvimento de novos monômeros para síntese de polímeros [1, 2].

A maioria dos óleos vegetais são constituídos de triglicerídeos, com algumas exceções, como o óleo de castanha de caju. Sua estrutura consiste basicamente de ésteres de ácidos graxos e glicerina. Os óleos vegetais são considerados não reativos e, a fim de torná-los reativos, novos grupos funcionais têm de ser introduzidos em sua molécula. A molécula de óleo de soja (Figura 1) possui em média ~51% de ácido linoleico, ~15% de ácido esteárico e ~25% de ácido oleico. Essas quantidades relativas de ácidos graxos dependem da região de plantio e espécie [3].

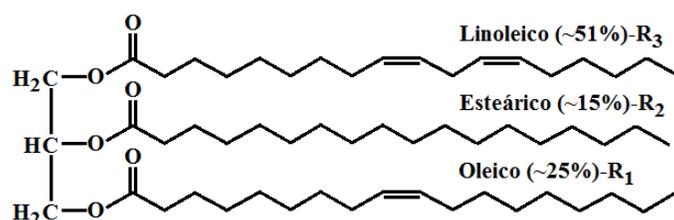


Figura 1: Estrutura do óleo de soja, adaptado de [3].

Nesta molécula, existem diversos locais com potencialidade para modificações químicas: ligações duplas e ligações éster. Essas reações também podem ser utilizadas na formação de outros produtos, como biodiesel, polióis e surfactantes.

A utilização de matérias-primas renováveis para substituir os materiais à base de petróleo para o desenvolvimento de polímeros têm atraído a atenção dos pesquisadores nos últimos anos [2]. Entre os polímeros que despertam mais interesse estão os poliuretanos (PU), devido à sua preparação simples e aplicações promissoras em vários campos, tais como: revestimentos [4, 5], espumas [6], calçados, indústria de máquinas, tintas, isolamentos térmicos, fibras elásticas e dispositivos médico [7].

Na última década, materiais a base de PU têm recebido a atenção de diversas pesquisas, com o objetivo de substituir os polióis de fonte petroquímica por polióis de fontes renováveis, como uma resposta às preocupações causadas pelo esgotamento dos recursos petroquímicos [8, 9]. O óleo de soja, por exemplo, é utilizado na preparação do polióis renováveis [10-12]. No entanto, as moléculas de óleo de soja necessitam de modificações químicas para geração de grupos hidroxila. As reações mais utilizadas são epoxidação [13, 14] e subsequente abertura do anel epóxi [15], a oxidação [16] entre outras [17, 18].

A literatura tem mostrado que é possível obter um poliol com um índice de hidroxila entre 60-110 mg de KOH g⁻¹ e um valor baixo do índice de acidez, por meio da oxidação em ar a 100-120°C [16, 19]. A formação de grupos hidroxila se dá pelo consumo das ligações duplas presentes nos ácidos graxos das moléculas de óleo de soja, de acordo com o mecanismo proposto por Fornof e colaboradores [19]. A oxidação por períodos iguais ou superiores há 24 horas produz espécies que podem ser usadas na produção de revestimentos [19] ou como plastificante secundário para o poli(cloreto de vinila) PVC [16].

Da mesma forma, o uso crescente de materiais híbridos que combinam propriedades dos polímeros com cerâmicas têm despertado muita atenção [20-22]. Para esse propósito, é possível utilizar silanos organofuncionais que podem contribuir para melhoria de inúmeras propriedades dos polímeros, tais como: a adesão a substratos, propriedades mecânicas e tribológicas [23, 24]. A literatura mostra diferentes rotas para preparação de materiais híbridos, no entanto, um dos métodos mais amplamente usados é a técnica de sol-gel [25, 26]. As características atrativas desta técnica são a geração de uma

fase inorgânica na matriz polimérica orgânica e posteriormente, os silanóis podem ser condensados e resultar na formação de “ligações cruzadas” [27, 28]. Os grupos alcóxidos, por meio de reações de condensação, resultam na formação de uma rede híbrida tridimensional (3D), que é capaz de aumentar a estabilidade química e mecânica do material [26, 27]. Assim, alcóxidos metálicos vem sendo utilizados na síntese de revestimentos híbridos baseados em insumos de fontes renováveis com o objetivo de aumentar o grau de hidrofobicidade e a densidade de “ligações cruzadas” [29], reduzir a energia livre de superfície, aumentar a estabilidade térmica e a resistência a tração [30, 31], aumentar a dureza, melhorar a adesão em superfície metálica [27, 32, 33].

Desse modo, esta tese visou obter polióis através da rota de oxidação induzida e posteriormente produzir revestimentos de poliuretano-ureia híbridos para posterior aplicação em superfícies metálicas. Para tanto, estão apresentados dados relativos a obtenção e caracterização dos polióis, obtenção dos revestimentos híbridos de fontes renováveis e sua aplicação em substratos metálicos, os quais mostraram as potencialidades dos materiais desenvolvidos.

2. OBJETIVOS

2.1 Geral

Relacionar as condições de obtenção de polióis a partir da oxidação de óleo de soja, com as características físico-químicas dos revestimentos híbridos aplicados em superfície metálica.

2.2 Específicos

- Produzir polióis a partir de fontes renováveis (óleo de soja) utilizando oxidação induzida.
- Relacionar o tempo de oxidação do óleo com o índice de hidroxila e índice de acidez.
- Produzir e caracterizar revestimentos híbridos de poliuretano-ureia utilizando poliálcool obtido pela oxidação induzida do óleo de soja.
- Relacionar a morfologia dos revestimentos híbridos, com o tempo de oxidação do óleo e a quantidade de aminosilano.
- Aplicar e avaliar os revestimentos no recobrimento de aços SAE 1006.

3. REVESTIMENTOS HÍBRIDOS DE POLIURETANO OBTIDOS A PARTIR DE FONTES RENOVÁVEIS

Nesta seção são apresentados os principais aspectos teóricos referentes aos poliuretanos, materiais híbridos e obtenção de materiais de fontes renováveis.

3.1. Poliuretanos

Poliuretano é o nome dado a uma família de polímeros sintéticos que possui o grupo uretano, com fórmula geral $R-NH-C(=O)-O-R'$, em sua unidade de repetição. Este polímero foi sintetizado pela primeira vez por Otto Bayer e colaboradores em 1937. No entanto, apenas em 1952, quando o tolueno-2,4-diisocianato (diisocianato de tolueno) foi produzido comercialmente é que o poliuretano passou a ser fabricado em grande escala. Em geral, o poliuretano é definido como um material polimérico resultante a partir de uma reação de polimerização em etapas, entre o grupo funcional isocianato de fórmula geral $R-N=C=O$ e um álcool $-OH$ formando o grupo uretano, como apresentado na Figura 2 [34, 35].

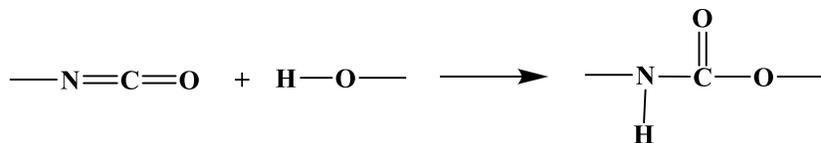


Figura 2: Reação química da formação do grupo uretano, adaptado de [34].

Devido a sua reatividade elevada, os poliisocianatos aromáticos são frequentemente utilizados para sintetizar poliuretanos. Além disso, os poliuretanos produzidos a partir de isocianatos aromáticos apresentam propriedades mecânicas mais elevadas, quando comparados aos produzidos a partir de poliisocianatos alifáticos. No caso dos isocianatos cicloalifáticos, são obtidos poliuretanos com propriedades mecânicas que encontram-se intermediárias aos aromáticos e alifáticos. Os isocianatos mais usados industrialmente são o 4,4'-difênil metano diisocianato (MDI) e o 2,6-tolueno diisocianato

(TDI), ambos aromáticos, e os isocianatos alifáticos, hexa metileno diisocianato (HDI), 4,4'-d ciclohexilmetano diisocianato (HMDI) e isoforona diisocianato (IPDI). Todos são diisocianatos derivados do petróleo. As estruturas químicas destes isocianatos são representadas na Figura 3.

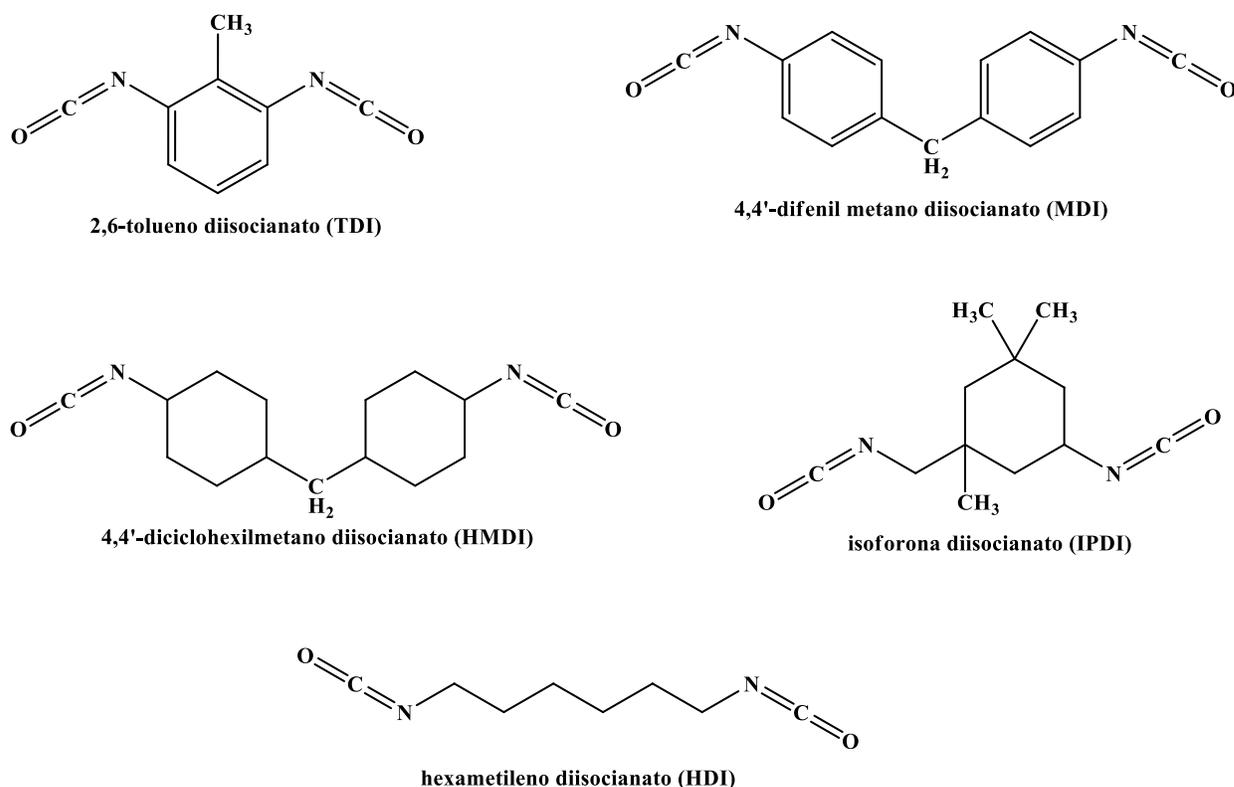


Figura 3: Estrutura química dos isocianatos mais utilizados [35, 36].

Os poliuretanos podem ser descritos como copolímeros em bloco, formados por um segmento rígido originado a partir do diisocianato e um segmento flexível proveniente do polioliol, como está representado na Figura 4 [35, 36]. A regularidade em termos de tamanho desses blocos depende intrinsecamente da combinação de reagentes utilizados na síntese. Contudo, dependendo do tipo de aplicação desejada, é possível modificar as propriedades do produto final, utilizando precursores para formar um maior número de blocos rígidos que originam maior regularidade ao polímero, ou então precursores para formar maior número de blocos flexíveis que originam polímeros mais amorfos.

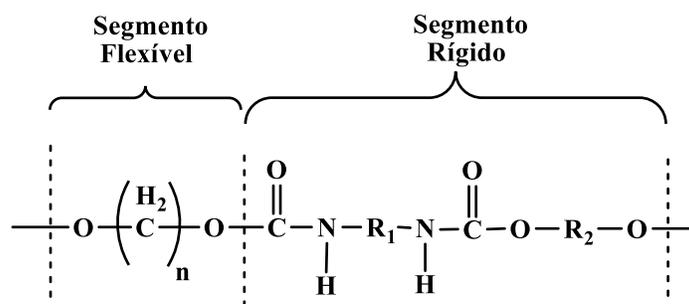


Figura 4: Estrutura química do poliuretano, adaptado de [35].

Devido a natureza de sua constituição os poliuretanos apresentam uma série de interações moleculares entre as cadeias poliméricas; estas forças atrativas secundárias abrangem uma escala de atrações fracas de longa distância até forças bastante fortes de curto alcance, conforme apresentado na Tabela 1 [36, 37].

Tabela 1: Energia coesiva molar de grupos funcionais dos poliuretanos [36].

Grupo		Energia coesiva (kcal mol ⁻¹)
-CH ₂ -	(Hidrocarbonetos)	0,68
-O-	(Éter)	1,00
-COO-	(Éster)	2,90
-C ₆ H ₄ -	(Aromático)	3,80
-CONH-	(Amida)	8,50
-OCONH-	(Uretano)	8,74

As atrações intermoleculares nos poliuretanos obedecem a seguinte ordem:

1. forças de dispersão de London. Forças de dispersão de London ocorrem devido às interações entre as nuvens de elétrons apolares, típicas das ligações C-C e C-H nas porções de hidrocarboneto das moléculas do polímero. Elas são forças da ordem de 1 a 2 kcal mol⁻¹ tendo o comprimento aproximado de 3 a 5 Å.
2. dipolos permanentes. Dipolos permanentes existem em ligações de poliuretano, tais como C-O, C=O, C-N, O-H e N-H. Atrações entre tais dipolos são forças da ordem de 3 kcal mol⁻¹ com o comprimento aproximado de 3 Å.

3. ligações de hidrogênio. As ligações de hidrogênio se formam quando um átomo eletronegativo, como o oxigênio em uma molécula, atrai elétrons de um hidrogênio, deixando este relativamente eletropositivo. Assim, um átomo eletronegativo em outra molécula compartilha seus elétrons extras com o átomo de hidrogênio eletropositivo. As ligações de hidrogênio são muito importantes nos poliuretanos, e possuem magnitude de forças da ordem de 1,5 a 6 kcal mol⁻¹ e comprimento aproximado de 3 Å (Figura 5).

Em alguns casos também pode haver a ocorrência de ligações iônicas nos poliuretanos e estas possuem forças da ordem de 10 a 20 kcal mol⁻¹ e comprimento aproximado de 2 a 3 Å [34, 36].

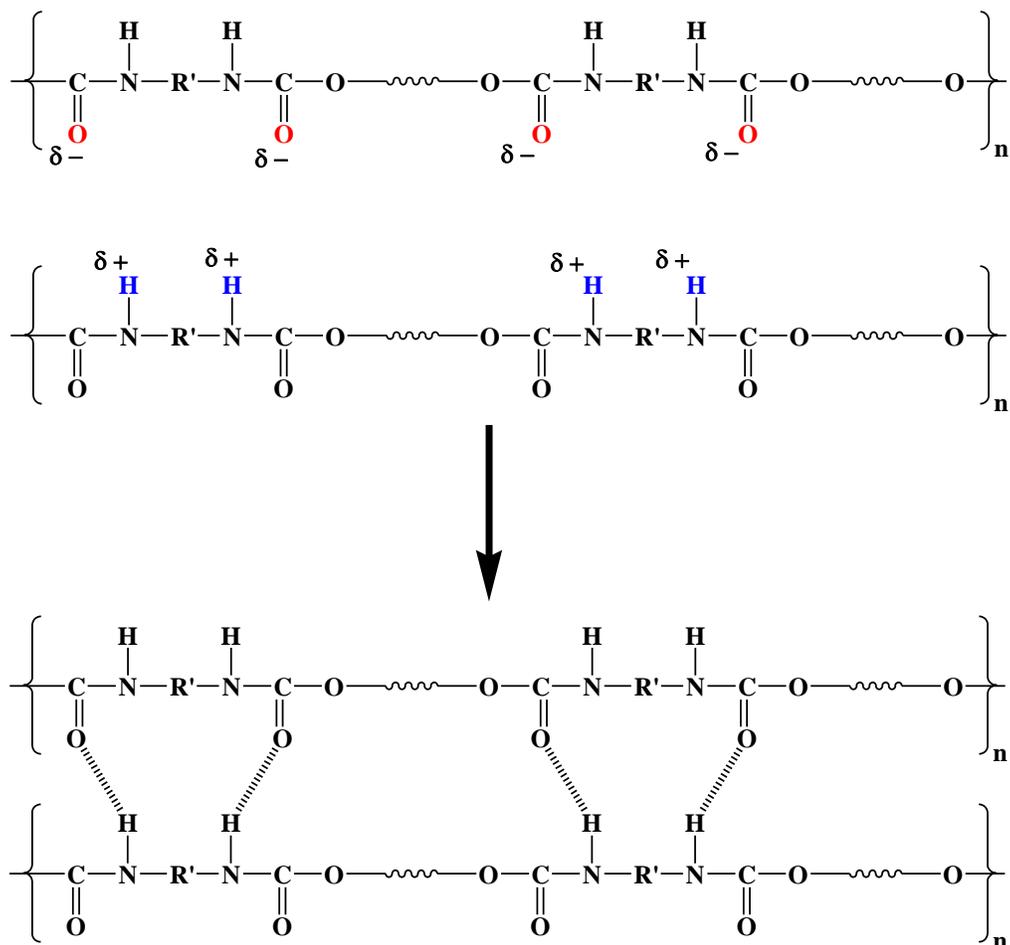


Figura 5: Formação de ligações de hidrogênio entre os grupos NH e C=O do uretano, adaptado de [38].

Experimentalmente essas ligações podem ser detectadas através de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). De acordo com Coleman [39], na região de deformação da carbonila é possível identificar uma porção de grupos carbonila livre e uma porção de carbonila que sofre influência de ligações de hidrogênio. Yang Ti e colaboradores [40], quantificaram a porção relativa de ligações de hidrogênio e a porção não ligada através de pressupostos de Coleman [39]. Os mesmos realizaram ajustes dos espectros de FTIR na região entre 1760-1680 cm^{-1} , utilizando funções gaussianas para quantificação da área relativa da carbonila livre e ligada com ligação de hidrogênio. Utilizando a Equação 1 foi possível determinar um índice, X_b que mede a quantidade relativa de ligações de hidrogênio. Esse índice é definido por:

$$X_b = \frac{A_b}{A_b + A_f} \quad \text{Equação 1}$$

onde A_b é área da porção de carbonila ligada por meio de ligação de hidrogênio e A_f é área de carbonila livre. Yang Ti e colaboradores [40] realizaram o procedimento de ajuste de funções gaussianas, conforme ilustrado na Figura 6.

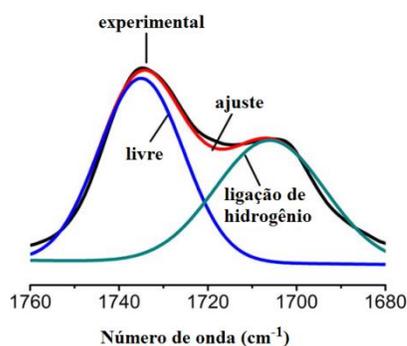
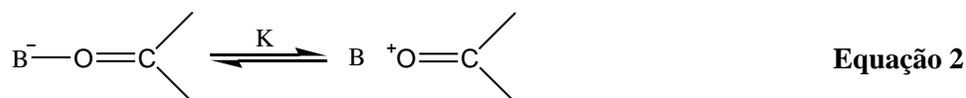


Figura 6: Região do espectro de FTIR correspondente à carbonila, adaptado de [40].

Os autores desenvolveram um estudo onde avaliaram a comparação de propriedades de nanocompósitos de poliuretano e atapulgita, um silicato que possui ligações hidroxila em sua superfície. Desse modo foi possível quantificar que a adição de cargas com grupos hidroxila aumenta a fração de ligações de hidrogênio. Esse tipo de interação é dependente

de uma relação de equilíbrio dos grupos doadores e receptores de elétrons [40], como mostra a Equação 2.



onde B representa um grupo doador de elétrons como -NH, -OH ou silício.

Esse tipo de observação de interações não foi somente notado em nanocompósitos, mas também em sistemas que utilizam compostos metálicos como ftalocianina com metal (MPc) e misturas de poliuretano-ureia com polietileno glicol [41, 42]. Todas estas forças geram energia coesiva cumulativa. A natureza das cadeias de poliuretano tem um efeito profundo sobre as propriedades físicas e mecânicas do material resultante, porque as unidades de repetição têm diversas contribuições de energia coesivas entre os grupos funcionais [34, 36].

Devido à incompatibilidade intrínseca ou imiscibilidade termodinâmica entre os segmentos rígidos e flexíveis, ocorre separação de fases no material final. As microestruturas formadas pelos segmentos flexíveis e rígidos são compostas por materiais com características de predominância polar. Portanto, podem formar ligações de hidrogênio entre as carbonilas e os grupos nitrogenados apresentando tendência de se agrupar ou agregar em domínios rígidos ordenados, ao passo que os segmentos flexíveis formam domínios amorfos (Figura 7). Os segmentos rígidos apresentam a tendência de agirem como “ligações cruzadas” contribuindo de forma a aumentar as propriedades mecânicas do material [43-45].

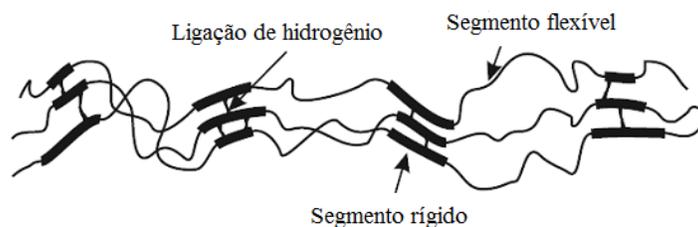


Figura 7: Estrutura dos poliuretanos, com os segmentos rígido e flexível, adaptado de [45].

A estrutura dos polímeros pode ser estudada em diferentes ordens de grandeza, desde o micrometro (μm) com o auxílio de microscopia óptica com luz polarizada, até o nanometro (nm) com a utilização da técnica de difração de raios X. Petrović e colaboradores [46] estudaram a microestrutura de poliuretanos com a razão entre os segmentos rígidos e flexíveis controlados. Eles observaram através da técnica de difração de raios X que a amostra com 70% de segmento flexível não possui picos cristalinos distintos, mas um halo amorfo com um máximo em $2\theta = 19,8^\circ$. Por outro lado, a amostra com 50% de segmentos flexíveis apresenta um pequeno pico em $2\theta = 11,8^\circ$, e ombros no halo amorfo em $2\theta = 20, 22$ e 25° , resultante de um grau mais elevado de cristalinidade (que ainda é relativamente baixa). As análises de espalhamento de raios X em baixo ângulo (SAXS) revelaram que a amostra com 70% de segmentos flexíveis apresenta domínios rígidos globulares dispersas na matriz flexível e as amostras com 50% de segmentos flexíveis exibe fases co-contínuas.

Na Figura 8, são ilustradas as características hierárquicas da estrutura de um copolímero em bloco exemplificando as diferentes técnicas utilizadas na caracterização, onde são apresentadas, da esquerda para a direita: esferulitos; nanodomínios de copolímero em bloco; regiões lamelares; célula unitária cristalina; e as técnicas de caracterização morfológica pelo qual cada nível pode ser observado: microscopia óptica de luz polarizada (MOP); espalhamento de raios X a baixo ângulo (SAXS); difração de raios X (DRX).

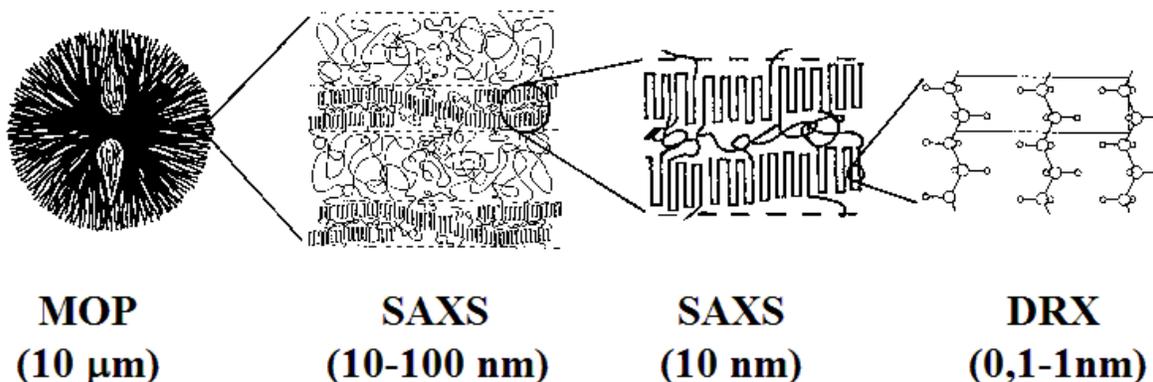


Figura 8: Morfologia exibida pela cristalização de copolímeros em bloco, adaptado de [47].

A arquitetura macromolecular do poliuretano pode ser manipulada para formar estruturas lineares e/ou reticulados, termoplásticos, elastômeros, espumas e revestimentos, etc. Esta vasta gama de aplicações de poliuretano resulta da grande versatilidade dos principais componentes utilizados para sintetizar os poliuretanos, os quais são os polióis, os extensores de cadeia (pequenas moléculas terminadas por grupos hidroxila) e o isocianato [26, 35].

Tanto polímeros com características termoplásticas ou termorrígidas podem ser obtidos através de insumos de fontes renováveis. Para os materiais termoplásticos é possível obter TPUs que utilizam metil oleado epoxidado e posteriores reações com 1,6 hexanodiol. Como produto final, há a formação de um polioliol do tipo poliéster [48]. Para os poliuretanos produzidos a partir desses polióis são observadas transições vítreas do segmento flexível em -76°C e uma transição de fusão larga próximo a -5°C que é característica a fusão de cadeias laterais nos carbonos 8-9. Outra rota de obtenção de poliuretanos termoplásticos de fontes renováveis é pelo uso de polióis que são obtidos através de reações de Diels-Alder de ácidos graxos. Com isso há a formação de um diácido que posteriormente é reagido com um diol para formar um polioliol poliéster [49].

Em relação a obtenção de poliuretanos de fontes renováveis, a literatura tem relatado a obtenção de espumas e também filmes para revestimentos [5, 6, 50]. As espumas são obtidas principalmente de polióis provenientes da epoxidação de óleos de mamona e soja. O mesmo ocorre para os revestimentos, no entanto o maior foco tem se dado para derivados de óleo de mamona em virtude de sua funcionalidade natural em termos de grupos hidroxila ser maior.

3.2. Reações do NCO

O grupo isocianato é altamente reativo, tendo a capacidade de reagir com grupos hidroxila, amina, uretano, ácido carboxílico, e muitos outros. Esta elevada reatividade resulta da forte eletrofilicidade do átomo de carbono causada pela eletronegatividade de átomos de oxigênio e de nitrogênio. A Figura 9 apresenta as principais reações do isocianato com compostos contendo hidroxila gerando uretanos (a) e com aminas gerando ureias (b). As reações do isocianato com alcoóis primários e secundários é espontânea na faixa de temperatura de 50 - 100°C, já com alcoóis terciários e fenóis a reação é mais lenta. As aminas alifáticas primárias e secundárias e as aminas aromáticas primárias reagem espontaneamente com isocianato na faixa de temperatura de 0 - 25°C para formar ureia. Da mesma forma, a água reage com um diisocianato e, inicialmente forma de um ácido carbâmico instável, que se decompõe e produz uma amina e gás carbônico (c). Amina é um reagente nucleófilo e reage posteriormente com isocianato produzindo ureia (d). A disponibilidade de um par de elétrons no átomo de nitrogênio do grupo ureia a torna um centro nucleofílico, o qual após a reação e colisão com uma molécula de isocianato produz biureto (e). Similarmente, os isocianatos reagem com uretanos e produzem alofanatos (f). Reações secundárias diferentes ocorrem em menor grau do que as reações primárias. As reações que conduzem à formação de alofanatos e biuretos são influenciadas pelas condições de reação, tais como temperatura, umidade e o tipo de isocianato utilizado. A molécula de isocianato pode reagir entre si, levando à formação de anéis dímeros de uretidiona (g), trímero de isocianurato (h) ou carbodiimida (j). Quando o isocianato reage com os ácidos carboxílicos, os anidridos formam grupos amida (i) [26, 51].

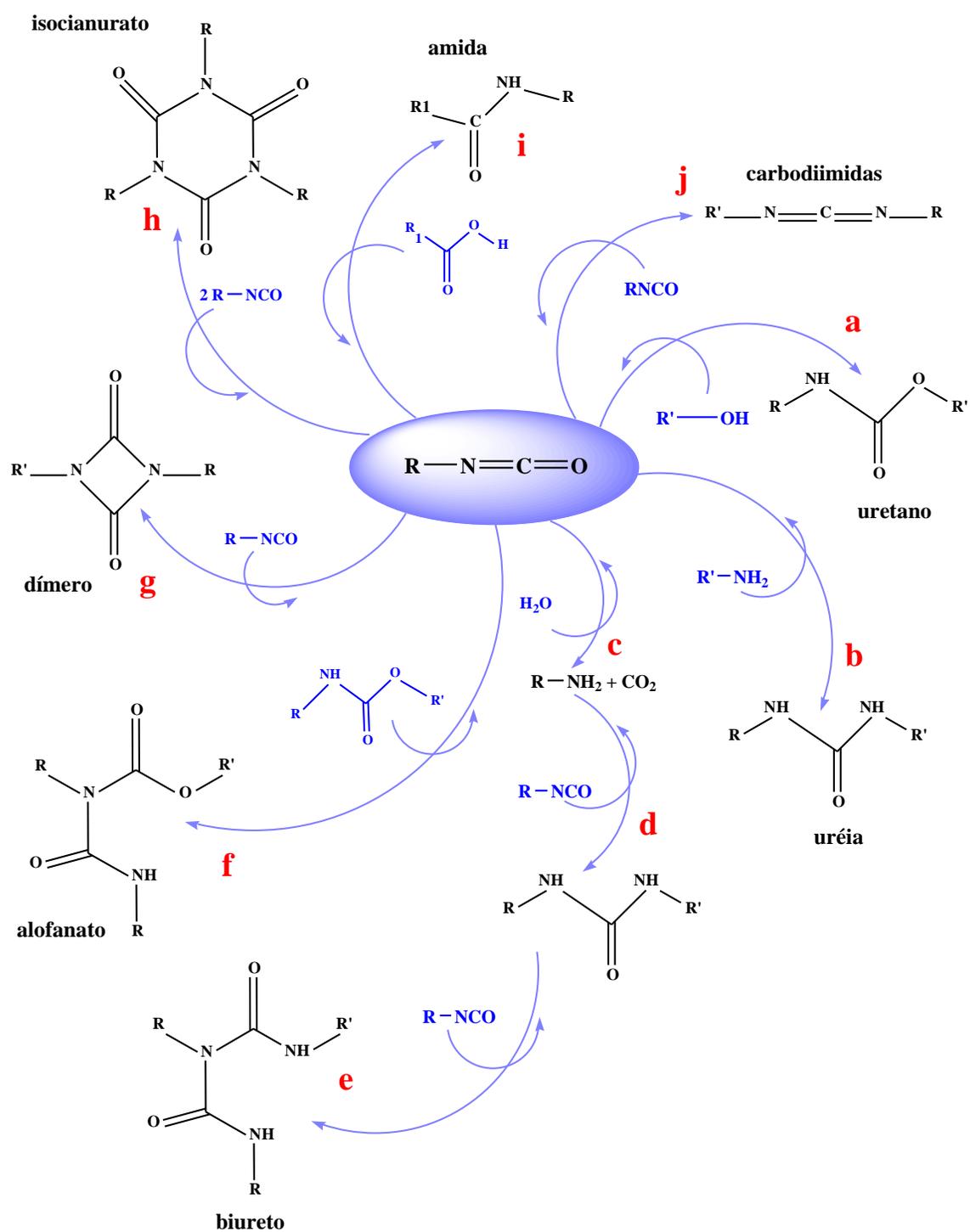


Figura 9: Reações típicas do isocianato com diferentes reagentes, adaptado de [26].

A velocidade de reação do isocianato depende da sua estrutura, grupos receptores de elétrons ligados ao -NCO aumentam a sua reatividade e os doadores de elétrons a diminuem. Portanto, isocianatos aromáticos são mais reativos que os alifáticos, os quais serão mais reativos quanto maior for a eletronegatividade de seus vizinhos no anel aromático. Além do fator eletrônico, os fatores estéricos também afetam a reatividade da molécula; assim, vizinhos volumosos próximos ao sítio reativo diminuem a velocidade da reação. Esta, também é afetada pelas características eletrônicas e estéricas da molécula que participa da reação com o isocianato. Assim, as moléculas que possuem o grupo funcional na posição primária são mais reativas que as moléculas nas quais este grupo encontra-se na posição secundária e assim por diante. A Tabela 2 apresenta a velocidade relativa de reação do isocianato com compostos orgânicos contendo hidrogênio ativo [34]. Nesta tabela também podemos ver a velocidade relativa de reação entre os grupos, como hidroxila primária e a amina alifática primária, os quais são objetos nesse trabalho, pode-se inferir que a reação de formação de ureia é cerca de mil vezes mais rápida que a formação do grupo uretano.

Tabela 2: Velocidade relativa de reações dos isocianatos [34, 35].

Composto com hidrogênio ativo	Fórmula Química	Velocidade relativa da reação (não catalisada, 25°C)
Amina alifática primária	R-NH ₂	2500
Amina alifática secundária	R ₂ -NH	500 – 1250
Amina aromática primária	Ar-NH ₂	5 – 7,5
Hidroxila primária	R-CH ₂ -OH	2,5
Água	HOH	2,5
Ácido carboxílico	R-COOH	1
Hidroxila secundária	R ₂ -CH-OH	0,75
Ureia	R-NH-CO-NH-R'	0,375
Hidroxila terciária	R ₃ -C-OH	0,0125
Hidroxila fenólica	Ar-OH	0,0025 – 0,0125
Uretano	R-NH-COO-R'	0,0025

3.3. Polióis

O poliol é a fonte mais utilizada de grupos hidroxila na síntese de poliuretanos. A maioria dos polióis comercialmente disponíveis são obtidos à base de petróleo distribuído como polióis do tipo poliéter (90%), poliéster (9%) e outros (1%). Polióis à base de petróleo apresentam estruturas uniformes e lineares com ramificações do grupo metila e hidroxila terminais que são três vezes mais reativas do que as secundárias [36]. Porém, devido ao alto custo do petróleo e problemas ambientais como o aquecimento global, os fabricantes têm recorrido a óleos vegetais como: óleo de soja, óleo de girassol e óleo de mamona para produção de polióis [3].

Os polióis à base de óleo de soja, como é o escopo deste trabalho, podem ser modificados por meio reações com a formação de grupos epóxi (epoxidação) [28, 33, 52] ou hidroxila (oxidação) [6, 16, 19] para aumentar a sua reatividade. Os polióis obtidos pela epoxidação do óleo de soja costumam ser utilizados na produção de espumas, tintas, adesivos, entre outros. Suas propriedades dependem intrinsecamente do grau de modificação na molécula de óleo de soja.

A modificação do óleo de soja também pode ser feita através de reações de oxidação, conforme mostrado por Fornof [19]. Neste trabalho, o autor mostrou que ocorre o consumo de duplas ligações e formação de grupos hidroxila. Na Tabela 3 é mostrada uma relação entre o tempo de oxidação a 110°C, massa molar e índice de hidroxila. O aumento do tempo de oxidação resultou em aumento de massa molar e do índice de hidroxila; no entanto, ocorre um aumento no índice de polidispersão que é resultado de reações laterais [19].

A técnica utilizada para oxidar o óleo de soja, neste trabalho, foi a oxidação com o ar em uma temperatura suficiente para formação de radicais livres. Este processo também é conhecido como auto-oxidação. Através deste processo são criados radicais intermediários, os quais, vão reagir com o oxigênio do ar e com outros triglicerídios para formar poliol. Por não necessitar de catalisador, este processo torna-se muito simples e de baixo custo, pois necessita de apenas um fluxo de ar constante [19].

Tabela 3: Relação entre tempo de oxidação com índice de hidroxila, massa molar média e índice de polidispersão, adaptado de [19].

Tempo (dias)	M _w (g mol ⁻¹)	M _w /M _n	Índice de hidroxila (mg KOH g ⁻¹)
0	1100	1,01	0
1	1300	1,02	7
3	1400	1,02	10
3,5	44000	15,3	110

O mecanismo de oxidação de óleos vegetais é apresentado na Figura 10. O primeiro passo da oxidação é a abstração do hidrogênio de um grupo metileno entre duas ligações duplas na cadeia do ácido graxo insaturado. Isto leva a formação de hidroperóxidos em sua maioria conjugados. A recombinação de radicais produz grupos alquil, éter ou peróxido. Os peróxidos podem ser decompostos termicamente em radicais alcóxi [53].

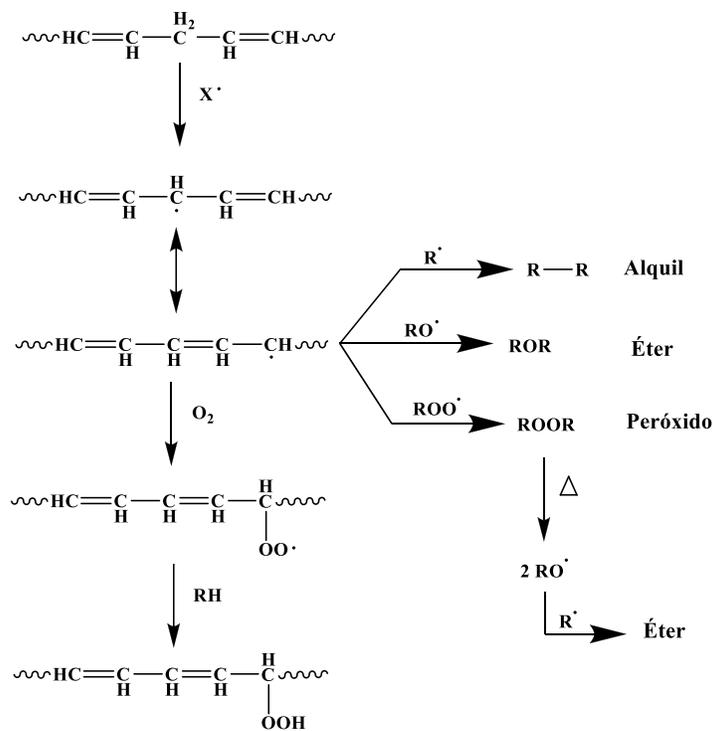


Figura 10: Mecanismo de oxidação de ácidos graxos, adaptado de [53].

Ourique e colaboradores [16] utilizando reações de oxidação de óleo de soja a 120°C e fluxo de ar de 25mL min⁻¹, mostraram que é possível formar polióis para utilização como plastificante secundário para PVC. Na Figura 11 são ilustrados os resultados obtidos, para o índice de acidez (Figura 11a) e índice de hidroxilas (Figura 11b) em função do tempo de oxidação do óleo de soja. Nesse trabalho, o índice de hidroxila apresenta um limite para reação de oxidação e, posteriormente, há um domínio de reações radicalares que resultam em um material com baixa solubilidade em solventes orgânicos, devido à formação de “ligações cruzadas”.

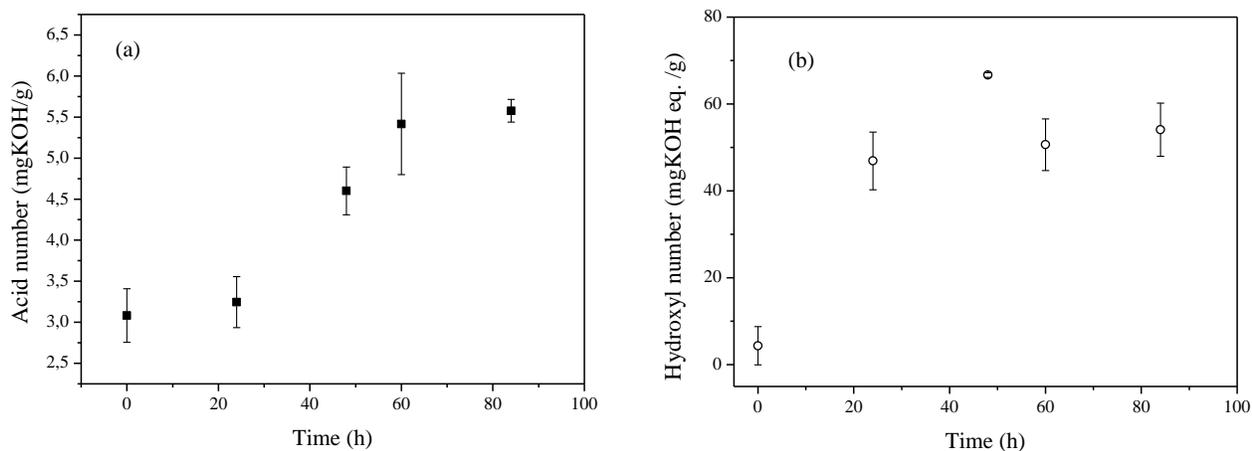


Figura 11: Índice de acidez (a) e índice de hidroxila (b), adaptado de [16].

Contudo, para ser utilizado, o poliol necessita ter um baixo índice de acidez para evitar reações laterais. Para obtenção de poliuretanos com boa qualidade recomenda-se que o índice de acidez fique abaixo de 5 mg KOH g⁻¹ [35], que pode ser observado para amostras oxidadas até 48h [16]. Partindo dessas observações, a oxidação pode ser uma rota atrativa na obtenção de polióis para serem utilizados na síntese de polímeros, como poliuretanos, visto que é relativamente barata e simples.

3.4. Classificação dos revestimentos de PU

A ASTM agrupou seis diferentes tipos de revestimento de PU na norma ASTM-D16 [54], que são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4: Classificação dos diferentes tipos de revestimentos segundo a norma ASTM-D16 [54].

Descrição	Tipo I	Tipo II	Tipo III	Tipo IV	Tipo V	Tipo VI
ASTM	de um componente (pré-reagido)	de um componente (curado por umidade)	de um componente (curado a quente)	de dois componentes (catalisador)	de dois componentes (poliol)	de um componente (verniz não-reativo)
Características	Óleo secante insaturado modificado; sem isocianato livre	Contém isocianato livre	Isocianato bloqueado	Pré-polímero de isocianato e catalisador	Parte A: rica em isocianato, Parte B: polióis ou aminas	PU's completamente polimerizados dissolvidos em solventes
Mecanismo de cura	Oxidação do óleo secante; evaporação do solvente	Reação com a umidade atmosférica	Liberação térmica de agente de bloqueio, seguida da reação	Reação do isocianato com umidade e/ou componentes catalisadores	Reação entre as partes A e B; é possível uma cura instantânea	Evaporação do solvente
Polímeros	Produtos de alcoólise de óleos secantes reagido com isocianato	Dióis e trióis de massa molar mais elevada	O pré-polímero forma um aduto com agentes bloqueadores	Pré-polímero similar ao tipo II, mas o catalisador pode conter polioliol/amina	Massa molar relativamente baixa	Polímero termoplástico com massa molar relativamente alta

Os revestimentos são sintetizados a partir de um componente, normalmente pré-polímero com baixo teor de NCO livre, ou com dois componentes os quais podem ser um pré-polímero de isocianato e um catalisador. Neste trabalho, foi usada uma formulação do tipo V da norma ASTM-D16, quando a síntese acontece através da reação espontânea entre um componente rico em isocianato, e um polioliol ou amina.

3.5. Revestimentos híbridos de poliuretanos

Nessa seção serão apresentados os aspectos relevantes dos revestimentos híbridos de poliuretanos obtidos através de fontes petroquímicas e renováveis. Materiais híbridos orgânico-inorgânicos apresentam a vantagem em combinar as características orgânicas e inorgânicas em um único material, tais como a ductilidade e a facilidade de processamento dos polímeros orgânicos e estabilidade térmica, resistência à corrosão e resistência à abrasão dos componentes inorgânicos. No entanto, as propriedades gerais de um material híbrido não são simplesmente a soma das propriedades físicas e químicas dos componentes orgânicos e inorgânicos individuais. As interações entre as fases orgânica e inorgânica têm influência significativa nas propriedades finais dos materiais híbridos [55].

Normalmente, as interações orgânico-inorgânico existentes em materiais híbridos são ligações covalentes, ligações de hidrogênio, ligações iônicas, forças de Van der Waals, ligações coordenadas. Os materiais híbridos são divididos em duas classes, conforme a intensidade das interações entre as fases [56, 57].

- Classe I: interações fracas fornecidas por ligações de hidrogênio e forças de Van der Waals e assim por diante.
- Classe II: interações fortes fornecidas por ligações iônicas e covalentes.

A principal técnica utilizada para preparar materiais híbridos é o processo sol-gel, em que as moléculas envolvidas sofrem reações de hidrólise e condensação para formar estruturas poliméricas. Os precursores mais utilizados são alcóxidos de metal do tipo $M(OR)_n$, onde $M = Si, Ti, Sn, Zr$, etc, e R representa um grupo alquila [55], entre estes os mais utilizados no processo sol-gel são os alcóxissilanos, pois os mesmos podem hidrolisar e

condensar formando redes 3D de Si-O-Si [58]. A estrutura de alguns alcoxisilanos utilizados no processo sol-gel, são apresentadas na Figura 12 [26, 57].

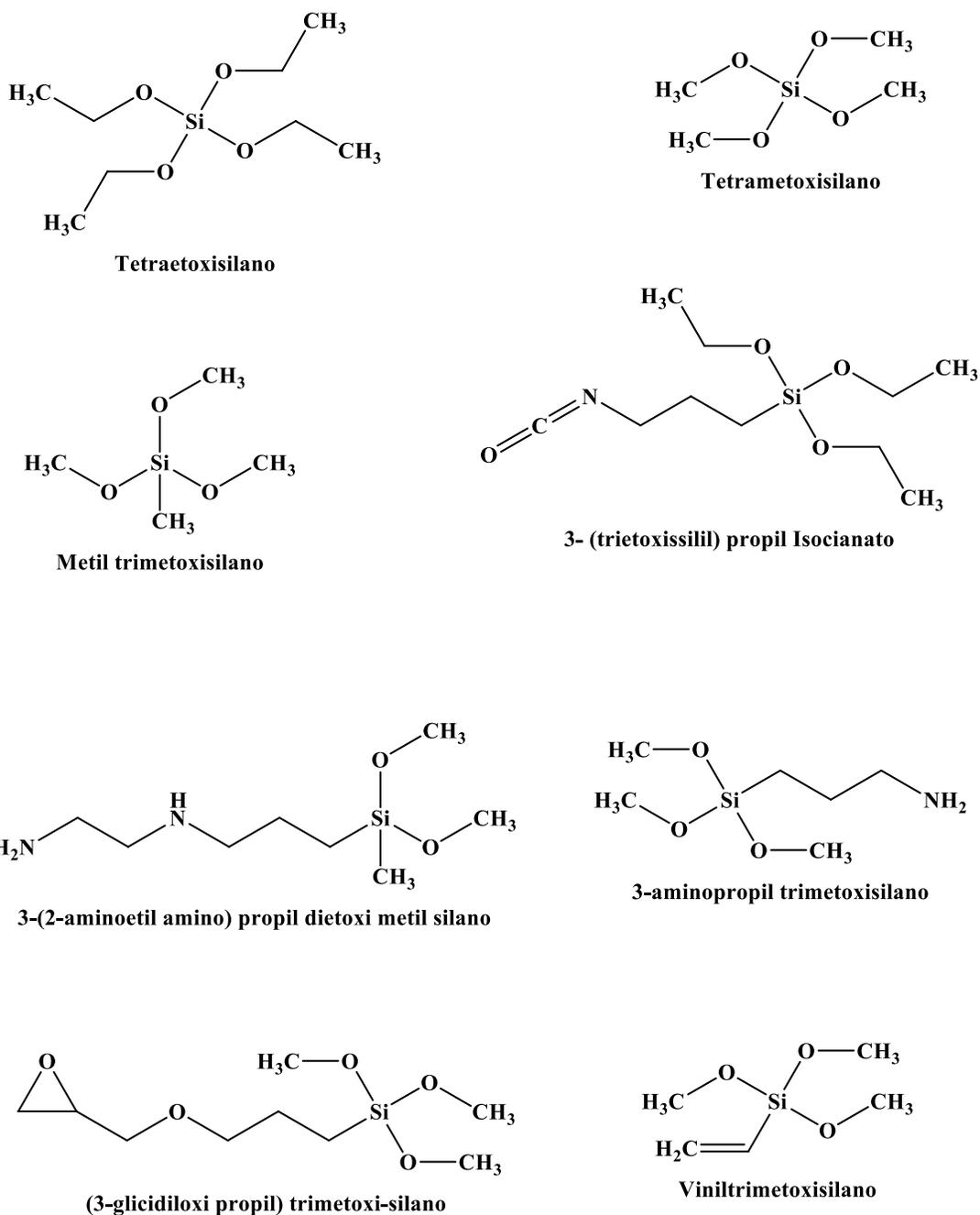


Figura 12: Estrutura de alguns alcoxisilanos utilizados no processo sol-gel [57].

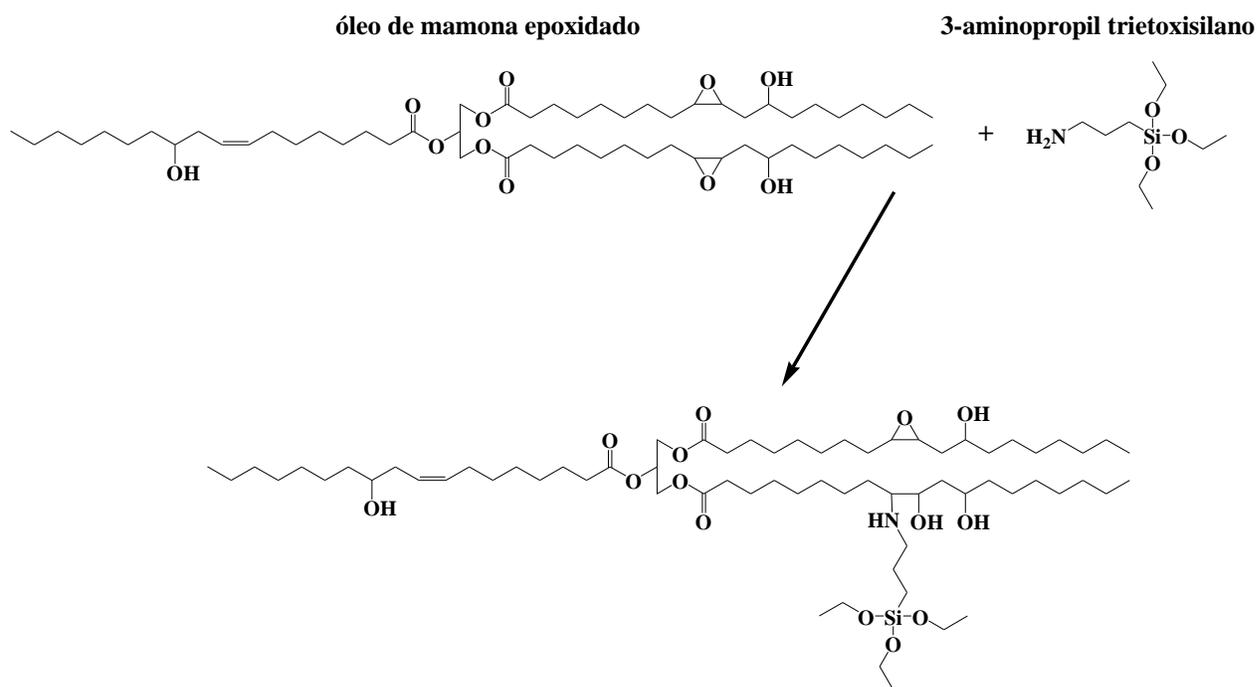
O processo sol-gel pode seguir distintas rotas de síntese, algumas delas são:

- (a) organo-alcoxisilanos de baixa massa molar podem ser usados como um ou mais dos precursores para a reação sol-gel, em que os grupos orgânicos são introduzidos dentro de uma rede inorgânica por meio da ligação $\equiv\text{Si-C}$.
- (b) oligômeros ou polímeros funcionalizados podem ser co-condensados com os alcóxidos metálicos, o que resulta na ligação química entre a fase orgânica e inorgânica.
- (c) a formação *in situ* de espécies inorgânicas dentro de uma matriz de polímero.
- (d) formação simultânea de redes interpenetrantes entre as fases orgânicas e inorgânicas.
- (e) utilização de tri-alcoxisilano R-Si(OR)_3 com o precursor com R sendo um grupo polimerizável tal como um grupo epóxi, amina, hidroxila, etc. pode dar origem a uma rede híbrida curada por via térmica ou fotoquímica.
- (f) utilização de monômeros polimerizáveis, como co-solvente tal que todos os componentes da mistura ou contribuem para formar a rede de grupos siloxanos (Si-O-Si) ou com o polímero orgânico para evitar o encolhimento [59].

O processo sol-gel, bem como a estrutura dos produtos finais são afetados por vários fatores, incluindo o tipo do grupo alcóxi R, o pH do sistema, a temperatura, o solvente, e a proporção de solvente para os precursores. Entre todos estes fatores, o pH e a proporção de solvente para os precursores são os mais importantes. Quando são usados ácidos com pH baixo na faixa de (2-4) como catalisadores e a proporção de solvente/precursor é baixa, a velocidade de hidrólise é mais rápida do que a de condensação, resultando em produtos com estruturas de cadeia linear ou ramificada. Porém, catalisadores com pH elevado e elevada proporção de solvente/precursor a taxa de condensação será relativamente elevada, em comparação com a taxa de hidrólise, gerando grupos altamente condensados [58, 60].

Bechi e colaboradores [32] prepararam uma série de revestimentos híbridos a base de alcóxidos e óleo de mamona epoxidado. Na Figura 13 é ilustrado um esquema da reação do óleo de mamona epoxidado com 3-aminopropil trietoxisilano (APTES). Os autores aplicaram o material como revestimento de alumínio e também avaliaram suas propriedades físico-mecânicas. Inicialmente, a cura dos materiais foi realizada em etapas de

aquecimento de 60, 130, 180 e 230°C por uma hora em cada temperatura. O revestimento apresentou-se homogêneo e com boas propriedades de resistência a corrosão em alumínio, mostrando ser um alternativa a revestimentos de fontes petroquímicas.



Em uma outra abordagem, Allauddin e colaboradores [29] também utilizaram o óleo de mamona para obtenção de revestimentos híbridos de poliuretano-ureia. Entretanto, o diferencial nesse trabalho se dá pela forma de obtenção do poliál. Os autores realizaram a reação do óleo de mamona com anidrido succínico e obtiveram um poliál com terminação ácida utilizando cloreto de estanho (SnCl_2) como catalisador (Figura 14a). Posteriormente os mesmos realizaram a reação deste poliál com terminações ácidas com o 3-Glicidoxipropil trimetoxissilano (GPTMS) utilizando trietilamina ($\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}$) como catalisador (Figura 14b) e obtiveram um poliál híbrido, ou seja, os átomos de silício estão nas moléculas do poliál. Após a etapa de preparação, os autores obtiveram revestimentos híbridos de poliuretano-ureia. A formação da rede tridimensional pôde ser observada por meio de RMN de ^{29}Si , a qual mostrou que praticamente todos os alcóxidos estão totalmente

condensados (T^3). Contudo, a rede híbrida também foi caracterizada através de medidas dinâmico-mecânicas, à qual foi aplicada a teoria de elasticidade da borracha e constatou-se um aumento da densidade de “ligações cruzadas”.

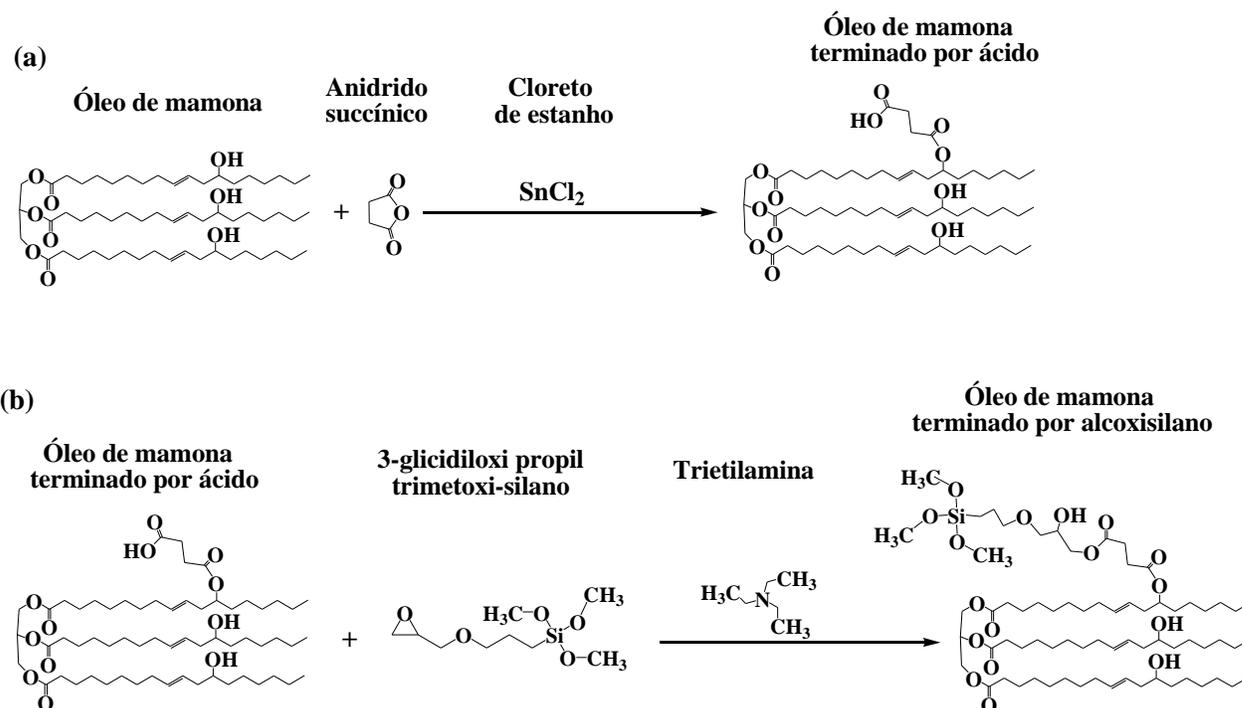


Figura 14: Esquema de obtenção do polioli híbrido de fonte renovável: reação para obter o polioli com terminação ácida (a) e reação para obter o polioli híbrido (b) [29].

De fato, o uso de poliuretanos ou poliuretano-ureia como revestimento é adequado tanto do ponto de vista tecnológico, quanto em relação à substituição de insumos de fontes petroquímicas. Os híbridos de fontes renováveis apresentam elevada resistência à corrosão. Ghosal e colaboradores [61], propuseram um mecanismo de como os poliuretanos de fontes renováveis atuam na repulsão de espécies que aceleram a corrosão, conforme mostrado na Figura 15. Em primeiro lugar, a maioria dos poliuretanos de fontes renováveis tratam-se de poliésteres, que são muito mais susceptíveis a reações de hidrólise [34, 35]. Quando são utilizados polióis com menos polaridade, ou seja, com porções de moléculas que repelem a água, como é o caso dos óleos vegetais, a resistência à corrosão naturalmente aumenta. Para situações onde o material híbrido forma caminhos, as espécies corrosivas levam mais

tempo para chegar a superfície metálica. Esse é o mesmo pressuposto utilizado em outros nanocompósitos poliméricos [62].

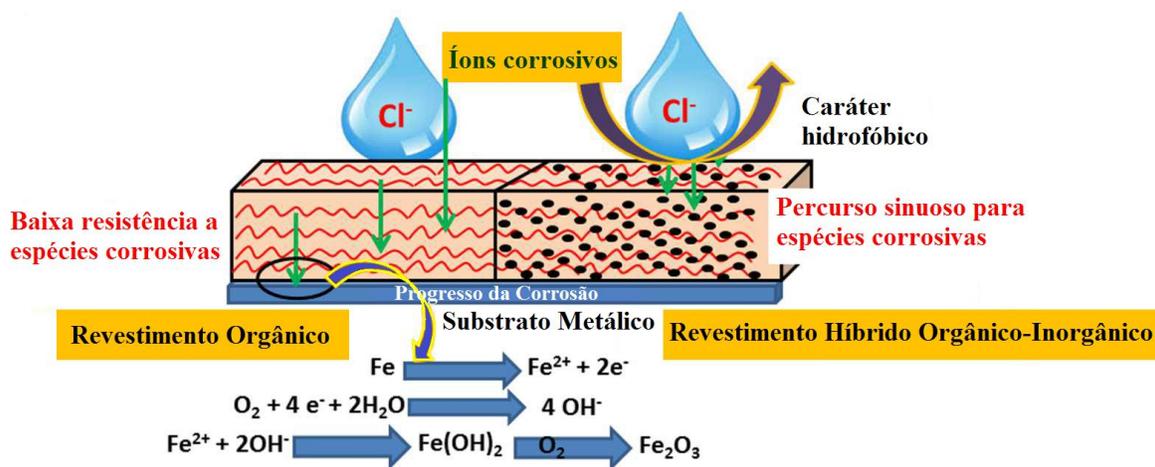


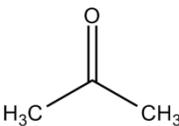
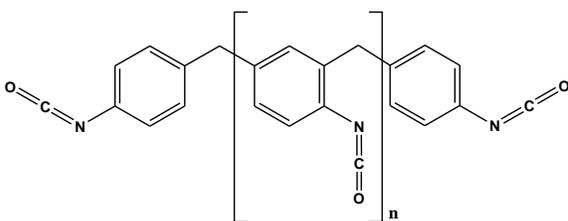
Figura 15: Esquema de mecanismo de proteção à corrosão [61]

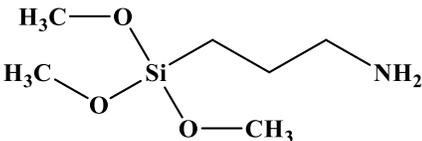
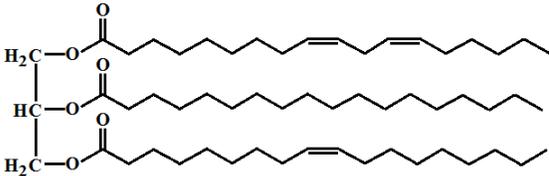
É neste contexto, que este trabalho se propõem realizar a síntese de revestimentos híbridos de poliuretano-ureia, a partir de polióis obtidos pela oxidação induzida do óleo de soja, para posterior aplicação no revestimento de substrato metálico.

4. MATERIAIS

Os materiais utilizados neste trabalho, bem como a sua estrutura e propriedades físico-químicas estão descritas na Tabela 5. Os precursores 4,4' difenil metano diisocianato e 3-aminopropil trimetoxisilano foram utilizados como recebidos, a acetona foi destilada para eliminação de água.

Tabela 5: Materiais utilizados neste trabalho e suas propriedades físico-químicas.

Estrutura	Propriedades Físico-Químicas
 <p>Propanona</p>	<p>Nome IUPAC: Propanona</p> <p>Marca: Vetec®</p> <p>CAS: 67-64-1</p> <p>Fórmula Molecular: CH₃COCH₃</p> <p>Densidade: 0,79 g cm⁻³</p> <p>Massa Molar: 58,08 g mol⁻¹</p> <p>Parâmetro de Solubilidade^a: 10 (cal cm⁻³)^{1/2}</p>
	<p>Nome IUPAC: 4,4' difenil metano diisocianato</p> <p>Marca: BASF®</p> <p>CAS: 101-68-8</p> <p>Fórmula Molecular: [C₆H₃(NCO)CH₂]_n</p> <p>Densidade: 1,24 g cm⁻³ à 25°C</p> <p>Massa Molar: 250 g mol⁻¹</p> <p>Funcionalidade Média: 2,7</p> <p>Parâmetro de Solubilidade^b: 10,12 (cal cm⁻³)^{1/2}</p>

Estrutura	Propriedades Físico-Químicas
 <p data-bbox="362 596 699 625">3-aminopropil trimetoxisilano</p>	<p data-bbox="857 323 1395 354">Nome IUPAC: 3-aminopropil trimetoxisilano</p> <p data-bbox="857 382 1045 413">Marca: Wanda[®]</p> <p data-bbox="857 441 1068 472">CAS: 13822-56-5</p> <p data-bbox="857 499 1357 531">Fórmula Molecular: H₂N(CH₂)₃Si(OCH₃)₃</p> <p data-bbox="857 558 1130 590">Densidade: 1,01 g cm⁻³</p> <p data-bbox="857 617 1198 648">Massa Molar: 179,29 g mol⁻¹</p> <p data-bbox="857 676 1149 707">Funcionalidade Média: 1</p> <p data-bbox="857 735 1395 764">Parâmetro de Solubilidade^b: 8,79 (cal cm⁻³)^{1/2}</p>
 <p data-bbox="477 993 581 1016">Óleo de Soja</p>	<p data-bbox="857 800 1097 831">Nome: Óleo de Soja</p> <p data-bbox="857 858 1045 890">Marca: Primor[®]</p> <p data-bbox="857 917 1211 949">Densidade: 0,92 ± 0,02 g cm⁻³</p> <p data-bbox="857 976 1175 1008">Massa Molar: 1030 g mol⁻¹</p> <p data-bbox="857 1035 1395 1064">Parâmetro de Solubilidade^b: 8,13 (cal cm⁻³)^{1/2}</p>

^aValor obtido em [63].

^b O parâmetro de solubilidade foi calculado pelo método da contribuição de grupos de Hotfzyer - Van Krevelen [64].

5. MÉTODOS

Este Capítulo apresenta os métodos empregados na obtenção dos polióis e dos revestimentos híbridos de poliuretano-ureia, bem como suas respectivas caracterizações. Também é apresentada a aplicação dos revestimentos híbridos em superfície metálica e posterior caracterização dos substratos revestidos.

5.1 Obtenção dos polióis a partir de óleo de soja

A síntese dos polióis a partir do óleo de soja foi realizada no Laboratório de Reologia – REOL da Universidade de Caxias do Sul – UCS. O esquema apresentado na Figura 16, mostra que 700 mL de óleo de soja foram adicionados em um balão de vidro com capacidade de 1 litro.

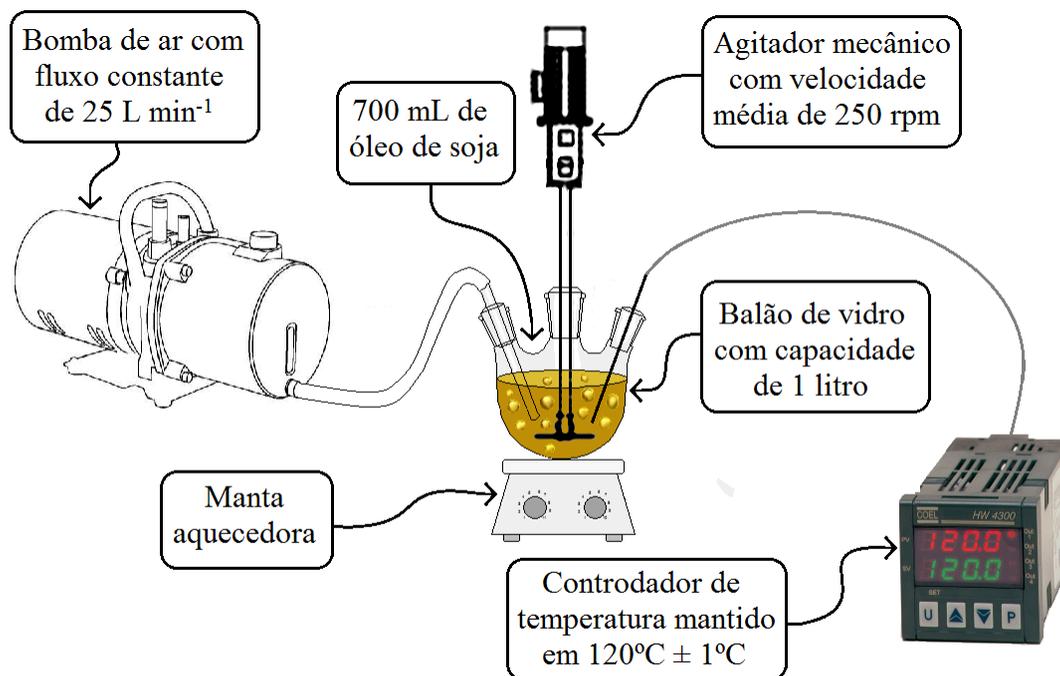


Figura 16: Esquema mostrando como foi feita a oxidação do óleo de soja.

A agitação foi mantida pela ação de uma hélice de vidro, movida por um agitador mecânico IKA® modelo RW20 com uma velocidade angular média de 250 rotações por minuto (rpm). A injeção de ar foi feita pelo uso de uma bomba de ar da marca BOYU®, que permite um fluxo constante de 25 L min⁻¹. O sistema reacional foi aquecido por uma manta térmica a uma temperatura de 120°C ± 1°C, ligada a um controlador de temperatura.

Em estudos preliminares [16], foi observado através das análises de GPC e titulometria, que para tempos de oxidação acima de 48 horas começa a acontecer um processo de auto-polimerização consumindo os grupos funcionais, o que diminui a funcionalidade do polioli. Portanto, neste trabalho foram utilizados polióis obtidos a partir da oxidação de 24 e 48 horas.

5.2 Caracterização dos polióis e isocianato

5.2.1. Determinação do índice de acidez dos polióis

A determinação do índice de acidez dos polióis foi feita no Laboratório de Reologia – REOL da Universidade de Caxias do Sul - UCS, segundo a norma ASTM D1639-90 [65]. Uma solução de hidróxido de potássio (KOH) 0,1 mol L⁻¹ foi padronizada com biftalato de potássio e usada para titular os produtos de reação. Cada amostra de 1g de óleo de soja foi dissolvida em 50 mL de uma solução de éter etílico: etanol (1:1 v/v) a 40°C. A amostra foi mantida em agitação durante 30 min e adicionado 1 mL de uma solução indicadora de fenolftaleína (1% alcoólica). Esta foi titulada com uma solução 0,1 mol L⁻¹ de KOH alcoólico até o aparecimento de uma cor rósea, a qual deve persistir durante 30 segundos. O índice de acidez (expresso em mg de KOH por grama de amostra) foi determinado segundo a Equação 3:

$$\text{índice de acidez} = \frac{V_t \times N \times 56,1}{M_a} \quad \text{Equação 3}$$

onde V_t é o volume titulado em mL, N é a normalidade da solução de KOH, a constante 56,1 é a massa molar do KOH em g mol^{-1} e M_a a massa da amostra em gramas. As medidas do índice de acidez do poliol foram feitas em triplicata.

5.2.2. Determinação do índice de hidroxila

A determinação do índice de hidroxila foi feita no Laboratório de Reologia – REOL da Universidade de Caxias do Sul – UCS. O método escolhido para este experimento é o método de ftalação com refluxo, segundo norma da ASTM-D4274 [66]. A amostra foi previamente dissolvida em 25 mL de uma solução de anidrido ftálico/piridina que é deixada uma hora a $115 \pm 2^\circ\text{C}$. Após o período de aquecimento, o sistema foi deixado resfriar a temperatura ambiente e o condensador lavado com 50 mL de piridina. Posteriormente, o condensador foi retirado e adicionou-se 0,5 mL de uma solução indicadora de fenolftaleína (em piridina 10 g L^{-1}), e titulada com solução padronizada de hidróxido de sódio (NaOH) 0,5 N até atingir uma coloração rosa que persistiu por pelo menos 15 segundos. A titulação da amostra de referência (branco (B)) foi realizada nas mesmas condições que para as demais amostras. O índice de hidroxila foi determinado segundo a Equação 4:

$$\text{índice de hidroxila} = \frac{(B - A) \times N \times 56,1}{M_a} \quad \text{Equação 4}$$

onde A é o volume de solução de NaOH utilizado para a titulação em mL, B o volume em mL de NaOH para a titulação da referência, N é a normalidade da solução de NaOH, a constante 56,1 é a massa molar do KOH em g mol^{-1} e M_a a massa da amostra em gramas. As medidas do índice de hidroxila das amostras foram feitas em triplicata.

5.2.3. Determinação do percentual de isocianato

A determinação do percentual de isocianato foi feita no Laboratório de Reologia - REOL da Universidade de Caxias do Sul - UCS, segundo norma da ASTM-D2572 [67], quando 0,1 g de 4,4' difenil metano diisocianato foi dissolvido em 25 mL de tolueno em um Erlenmeyer de 250 mL e deixado agitando durante 15 min. Após foi adicionado 25 mL de uma solução de dibutilamina em tolueno 0,1 N, agitado por 15 min, e adicionados 100 mL de álcool isopropílico. Posteriormente foram adicionadas de 4 a 6 gotas de uma solução aquosa a 0,1% do indicador azul de bromofenol (neutralizado com uma solução de hidróxido de sódio 0,1 N). A titulação foi feita com ácido clorídrico 0,1 N até atingir uma cor amarela. Após foi feita a titulação do branco, incluindo todos os reagentes acima, mas omitindo a amostra. O percentual de isocianato foi determinado segundo a Equação 5:

$$\text{NCO, \%} = \frac{[(B - V) \times N \times 0,0420]}{M_a} \times 100 \quad \text{Equação 5}$$

onde B é o volume de HCl para a titulação do branco em mL, V é o volume de HCl para a titulação da amostra em mL, N é a normalidade da solução de HCl, a constante 0,0420 é o miliequivalente de massa do grupo de NCO, e M_a a massa da amostra em gramas. A determinação do percentual de isocianato do MDI foi feita em triplicata.

5.2.4. Densidade relativa do óleo de soja

A densidade relativa do polioliol foi determinada no Laboratório de Reologia - REOL da Universidade de Caxias do Sul - UCS pelo método de picnometria, utilizando um picnômetro de vidro de 5 mL e água Milli-Q como líquido de referência. O procedimento segue pela pesagem do picnômetro vazio (m_1), pesagem do picnômetro cheio de óleo de soja (m_2) e pesagem do picnômetro cheio de água Milli-Q (m_3). O cálculo da densidade foi feito conforme a Equação 6.

$$\rho_{\text{óleo,H}_2\text{O}} = \frac{m_{\text{óleo}}}{m_{\text{H}_2\text{O}}} \quad \text{Equação 6}$$

onde, $m_{\text{óleo}} = m_2 - m_1$ é a massa do óleo de soja que ocupa o volume V do picnômetro, e $m_{\text{H}_2\text{O}} = m_3 - m_1$ é a massa da água pura que ocupam o mesmo volume V. As medidas m_1 , m_2 e m_3 foram feitas em triplicata.

5.2.5. Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

As análises de FTIR foram realizadas no Laboratório de Caracterização de Materiais II - LCMAT II da Universidade de Caxias do Sul – UCS, em um espectrômetro Perkin-Elmer® modelo Spectrum 400, montado no modo de reflexão total atenuada ATR (cristal de diamante a 45°). Os espectros foram obtidos na região de 4000-450 cm^{-1} utilizando 32 varreduras com uma resolução de 2 cm^{-1} .

5.2.6. Análises reológicas

O comportamento reológico das amostras foi analisado no Instituto de Materiais Cerâmicos – IMC da Universidade de Caxias do Sul – UCS, em um reômetro oscilatório Anton Paar® modelo Physica MCR 502 com dispositivo cone e placa (50 mm de diâmetro). A distância entre o cone e a placa foi de 0,104 mm, na faixa de taxa de cisalhamento de 10^{-3} s^{-1} até 10^3 s^{-1} . Nestas condições foram realizadas medidas em duas isothermas em 25°C e em 120°C.

5.2.7. Cromatografia por permeação em gel (GPC)

Os ensaios de GPC foram realizados na Central Analítica do Instituto de Química - IQ da Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS, em um cromatógrafo Viscotek® modelo TDA max. A temperatura das colunas foi mantida em 45°C. O solvente

utilizado como fase móvel foi uma solução de tetra-hidrofurano (THF), com uma concentração de amostra de 10 mg mL^{-1} , taxa de fluxo de 1 mL min^{-1} e volume de $150 \text{ }\mu\text{L}$. Foram utilizados padrões de poliestireno para construir a curva de calibração.

5.2.8. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) do próton ^1H

Os espectros de RMN de ^1H das amostras de polioliol foram obtidos na Central Analítica do Instituto de Química - IQ da Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS, em um espectrômetro Varian® modelo Inova 300, operando a 299,95 MHz. As amostras foram dissolvidas em 1 mL de clorofórmio deuterado (CDCl_3), com uma concentração de 3% em massa a 22°C . Como referência interna foi utilizado o tetrametilsilano (TMS). Nessas análises, utilizou-se um pulso de $6,85 \text{ }\mu\text{s}$ correspondendo a um ângulo de 45° , com um tempo de aquisição de 2,049 s, tempo de relaxação de 1 s, largura espectral de 10 ppm. Foram efetuadas 128 varreduras.

5.2.9. Calorimetria exploratória diferencial (DSC) do óleo de soja oxidado

As análises térmicas das amostras de polioliol foram realizadas no Laboratório de Polímeros - LPOL da Universidade de Caxias do Sul – UCS, utilizando um DSC Shimadzu® modelo DSC 50. Para esse experimento foi utilizada uma massa de aproximadamente 10 mg e taxa de aquecimento de $20^\circ\text{C min}^{-1}$, entre -100°C a 100°C , em atmosfera inerte de nitrogênio (50 mL min^{-1}). As amostras foram acondicionadas em cadinhos de alumínio.

5.3 Síntese dos revestimentos híbridos

A síntese dos revestimentos híbridos foi realizada no Laboratório de Reologia - REOL da Universidade de Caxias do Sul - UCS, o esquema apresentado na Figura 17,

mostra que a síntese foi feita em banho de óleo a uma temperatura de $30\pm 1^\circ\text{C}$. A agitação foi feita pela ação de uma hélice de metal, revestida por uma fita de politetrafluoretileno (PTFE), movida por um agitador mecânico IKA[®] modelo RW20 com uma velocidade angular média de 250 rotações por minuto (rpm). Os precursores foram dissolvidos em acetona P.A. marca Cinética[®] (previamente destilada), procedendo da seguinte forma: primeiramente foi adicionado o óleo de soja oxidado e o 3-aminopropil trimetoxisilano (APTMS) e mantidos em agitação por 5 min. Após, foi adicionado o 4,4' difenil metano diisocianato (MDI) e agitado por mais 5 min. Em seguida, as amostras foram colocadas em uma placa de Petri revestida com um filme de politetrafluoretileno (PTFE) e deixadas descansar em temperatura ambiente por 12 horas para evaporar o solvente. As amostras foram colocadas em uma estufa a 60°C por 12 horas para evaporar o restante do solvente e terminar a reação de polimerização. Por fim, as amostras foram postas em um dessecador com sílica gel por 12 horas e posteriormente curadas em uma estufa a 160°C durante 1 hora.

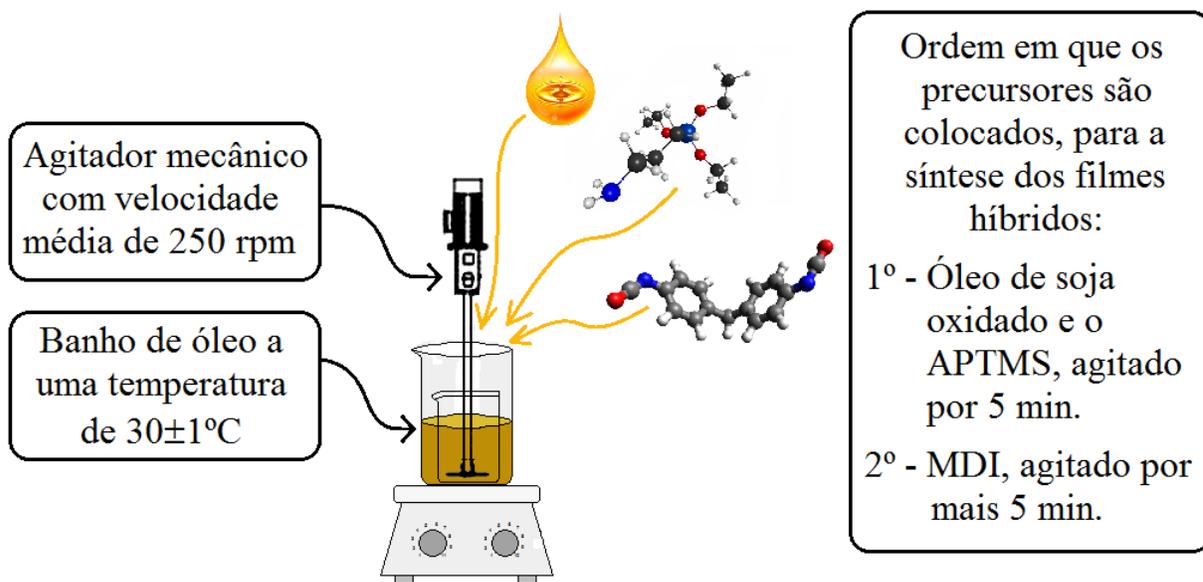


Figura 17: Esquema mostrando como foi feita a síntese dos revestimentos híbridos.

O cálculo da razão em massa dos precursores foi feito obedecendo à funcionalidade média dos mesmos, segundo a Equação 7:

$$M_{P2} = \left(\frac{\frac{M_{P1}}{eq.M_{P1}}}{\frac{RM_{P1}}{RM_{P2}}} \right) X (eq.M_{P2}) \quad \text{Equação 7}$$

onde M_{P1} é a massa do precursor 1, M_{P2} é a massa do precursor 2, $eq.M_{P1}$ é o equivalente molar do precursor 1, $eq.M_{P2}$ é o equivalente molar do precursor 2, RM_{P1} é a razão molar do precursor 1 e RM_{P2} é a razão molar do precursor 2. Este cálculo deve ser feito para cada par de precursores individualmente.

O equivalente molar é calculado segundo a Equação 8:

$$eq.M = \frac{MM}{fm} \quad \text{Equação 8}$$

onde $eq.M$ é o equivalente molar, MM é a massa molar e fm é a funcionalidade média, a qual é calculada pela Equação 9:

$$fm = \frac{MM \times T_{OH}}{1000} \quad \text{Equação 9}$$

onde T_{OH} é o teor de OH é calculado pela Equação 10:

$$T_{OH} = \frac{\% OH}{MM_{KOH}} \quad \text{Equação 10}$$

onde $\% OH$ é o índice de hidroxila em mg KOH equivalente por grama de amostra, MM_{KOH} é a massa molar do KOH.

Na é Tabela 6 apresentada a razão de NCO/OH/NH₂, com o respectivo tempo de oxidação do óleo de soja e o código para cada amostra utilizada neste trabalho.

Tabela 6: Tempo de oxidação do óleo de soja, razão de NCO/OH/NH₂ e o código das amostras.

Tempo de Oxidação do óleo de soja	Razão NCO/OH/NH ₂	Código das amostras
24 horas	1,2/1/0	O24_1,2/1/0
	1,2/0,6/0,4	O24_1,2/0,6/0,4
	1,2/0,5/0,5	O24_1,2/0,5/0,5
	1,2/0,3/0,7	O24_1,2/0,3/0,7
48 horas	1,2/1/0	O48_1,2/1/0
	1,2/0,6/0,4	O48_1,2/0,6/0,4
	1,2/0,5/0,5	O48_1,2/0,5/0,5
	1,2/0,3/0,7	O48_1,2/0,3/0,7

5.4 Caracterização dos revestimentos híbridos

5.4.1. Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

As análises de FTIR foram realizadas conforme descrito na seção 5.2.5.

5.4.2. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) do próton ²⁹Si

A análise de espectroscopia de RMN de ²⁹Si, no estado sólido, foi realizada no Centro de Nanociência e Nanotecnologia - CNANO da Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS, em um espectrômetro Agilent Technologies® modelo 500/54 Annual Refill, operando em uma frequência de 99,295 MHz com amplitude de espectro de

62500 Hz. Os espectros foram adquiridos com tempo de relaxamento de 5 s e 20000 varreduras.

5.4.3. Calorimetria exploratória diferencial (DSC) dos revestimentos híbridos

As análises térmicas das amostras foram realizadas na Central Analítica do Instituto de Química - IQ da Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS, utilizando um DSC da TA[®] modelo DSC Q20. Para esse experimento foi utilizado uma massa de aproximadamente 10 mg e razão de aquecimento de 20°C min⁻¹ entre -80°C a 170°C em atmosfera inerte de nitrogênio (50 mL min⁻¹ para purga e 50 mL min⁻¹ para proteção). As amostras foram acondicionadas em cadinhos de alumínio.

5.4.4. Teste padrão para determinação do teor de gel

Os testes para a determinação do teor de gel foram feitos no Laboratório de Reologia - REOL da Universidade de Caxias do Sul - UCS, com base na norma ASTM-D2765 [68], usando aproximadamente 0,1 g de amostra, seca à 120°C durante aproximadamente 1 hora, e acondicionado em um envelope de tela de aço inoxidável (malha 120 mesh) medindo aproximadamente 48x40 mm. Após, a amostra foi colocada em um balão de fundo redondo acoplado a um condensador de refluxo, com solvente suficiente para submergir completamente (200 ml de solvente xileno). Em seguida, o sistema foi aquecido o suficiente para o solvente entrar em ebulição e deixado em refluxo durante 8 h. Após a extração, o excesso de solvente foi seco ao ar por aproximadamente 2 horas, e em estufa a 150°C, por aproximadamente 2 horas, e finalmente deixado resfriar e a amostra foi pesada.

O cálculo do percentual de extração foi feito a partir da Equação 11:

$$\% \text{ Extração} = \left(\frac{W_2 - W_3}{(1 - F)(W_2 - W_1)} \right) \times 100 \quad \text{Equação 11}$$

onde: % Extração = perda de massa durante a extração; W_1 = massa da bolsa vazia; W_2 = massa da bolsa com a amostra; W_3 = massa da bolsa com a amostra, após extração e secagem; F = fração de carga (que deve ser insolúvel em xileno) no polímero. As medidas W_1 , W_2 e W_3 foram feitas em triplicata.

O teor de gel foi calculado segundo a Equação 12:

$$\text{Teor de Gel} = 100 - \% \text{ Extração} \quad \text{Equação 12}$$

5.4.5. Ângulo de contato

As medidas de ângulo de contato das amostras foram feitas no Laboratório de Filmes Finos - LabFF do Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS, em um analisador de forma de gota Krüss® modelo DSA 30. As medidas foram feitas a partir dos dados de cinco gotas com volume de 2,0 μL , colocadas em regiões diferentes da mesma amostra utilizando como líquidos de teste, água (líquido polar) e n-hexadecano (líquido apolar) [69].

5.4.6. Difração de raios X (DRX)

Os experimentos de DRX foram realizados no Laboratório Central de Microscopia Professor Israel Baumvol da Universidade de Caxias do Sul – UCS, em um equipamento Shimadzu® modelo XRD-600 modo de reflexão, utilizando radiação $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$). Os dados foram coletados em uma faixa de 2θ entre 1,5-40° utilizando um passo de 0,5° com tempo de aquisição de 3 s.

5.4.7. Espalhamento de raios X a baixo ângulo (SAXS)

Os experimentos de SAXS foram realizados na linha SAXS 2 do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), Campinas/SP, utilizando amostras com 3 mm de

diâmetro e 0,5 mm de espessura. A radiação incidente nas amostras foi monitorada através de uma fotomultiplicadora e detectada por um detector mar CCD 165 (8X8 binning) posicionado a 2000 mm e 500 mm da amostra, produzindo um vetor de espalhamento de onda q de $0,084 \text{ nm}^{-1}$ a $5,173 \text{ nm}^{-1}$, no qual λ é o comprimento de onda da radiação incidente ($0,155 \text{ nm}$) e θ é o ângulo de espalhamento. Foi usado um padrão de behenato de prata ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{20}\text{COO}\cdot\text{Ag}$) para calibrar o ângulo de difração. Todas as medições foram efetuadas à temperatura ambiente. As intensidades de *background* e parasitas foram determinadas separadamente e posteriormente subtraídas dos espectros das amostras. O tempo de exposição à radiação foi de 20 s.

Os dados foram representados graficamente em uma escala relativa, isto é, com o vetor de dispersão no eixo das abcissas, definido pela Equação 13.

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \cdot \text{sen}(\theta) \quad \text{Equação 13}$$

A distribuição do tamanho dos domínios rígidos segue uma distribuição log-normal e seu perfil se ajusta a Equação 14 [70, 71].

$$I(q) = (\rho_p - \rho_m)^2 \left(\frac{4\pi}{3}\right)^2 \int_0^\infty D_n(R) R^6 [F(qR)]^2 dR \quad \text{Equação 14}$$

onde $D_n(R)$ é a função de distribuição do número de partículas, ρ_p e ρ_m são as densidades eletrônica das partículas e da matriz, respectivamente, e $F(qR)$ é dado por [70, 71].

$$F(qR) = 3 \frac{\text{sen}(qR) - qR \cos(qR)}{(qR)^3} \quad \text{Equação 15}$$

A distribuição do volume das partículas $D_v(R) = 4/3 (\pi R^3 D_n(R))$ foi determinada usando as curvas de SAXS, utilizando o *software* SASFit [72]. O melhor

ajuste aos dados experimentais de SAXS é obtido na região de valores de q elevados para todas as amostras.

5.4.8. Microscopia eletrônica de varredura

As análises de microscopia eletrônica de varredura foram realizadas no Laboratório Central de Microscopia Professor Israel Baumvol da Universidade de Caxias do Sul – UCS, em um equipamento marca Tescan[®] modelo MIRA 3 (MEV-FEG). Analisou-se a seção transversal das amostras fraturadas criogenicamente. As amostras foram recobertas com um fino revestimento de ouro depositado durante aproximadamente 60 s. Para as micrografias foi utilizado o potencial de aceleração de 15 kV, a magnificação de 1,5 k e a distância de trabalho foi de aproximadamente 14 mm. Para o mapeamento da distribuição de elementos químicos por espectroscopia de energia dispersiva (EDS), foi utilizado a magnificação de 1,5 k e para os espectros de EDS foram utilizados as magnificações de 1,5 k e 5 k.

5.5 Aplicação dos revestimentos híbridos em superfície metálica

A síntese dos revestimentos híbridos foi feita como descrito na seção 5.3. Após a síntese, os revestimentos foram depositados sobre as placas metálicas de aço SAE 1006, a escolha do tipo de metal segue a recomendação da norma que trata sobre o ensaio de névoa salina ASTM-B117 [73]. As placas metálicas foram limpas da seguinte forma: lavadas com água e sabão, imersas em uma solução aquosa de NaOH 5% por 3 min., enxaguadas com água Mili-Q e secas na estufa à 120°C durante 30 min. A deposição dos revestimentos sobre as placas metálicas foi feita de forma manual, como mostra o esquema apresentado na Figura 18; cada placa foi mergulhada verticalmente, sendo mantida submersa por aproximadamente 20 s repetindo este processo por três vezes, em um recipiente contendo os precursores dissolvidos em acetona, com as seguintes formulações descritas na Tabela 6: O24-1,2/1/0; O24-1,2/0,3/0,7; O48-1,2/1/0; O48-1,2/0,3/0,7. O volume percentual de

solvente na solução variou com as formulações. Para os revestimentos O24-1,2/1/0 e O48-1,2/1/0 o volume percentual de solvente foi de aproximadamente 70% V/V; e para os revestimentos O24-1,2/0,3/0,7 e O48-1,2/0,3/0,7 o volume percentual de solvente foi de aproximadamente 90% V/V. Isto se deve ao fato da velocidade da reação não catalítica do isocianato com a amina ser 1000 vezes maior do que a velocidade da reação do isocianato com a hidroxila, conforme mostrado na Tabela 2. Esta propriedade dos precursores impediu que o volume da solução fosse mantido constante, uma vez que a solução contendo amina com um volume de solvente de 70% V/V se solidificava antes que as placas de metal fossem submergidas na mesma. Após a deposição as placas foram colocadas na estufa durante 1 hora a 60°C para secar o solvente, em seguida foi concluída a reação de polimerização e cura durante 1 hora a 160°C.

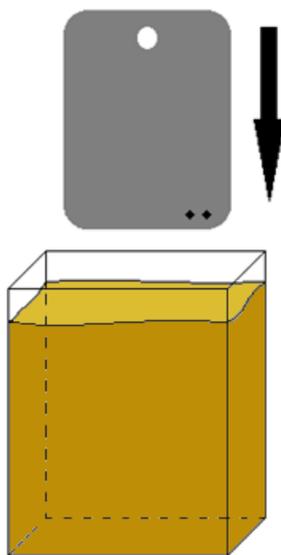


Figura 18: Esquema mostrando como foi feita a deposição dos revestimentos híbridos sobre as placas metálicas.

5.6 Caracterização dos revestimentos híbridos aplicados em superfície metálica

5.6.1. Espectroscopia de emissão óptica por descarga luminescente GDOES

A homogeneidade dos revestimentos frente a composição química foi analisada utilizando a técnica GDOES, no Laboratório de Caracterização de Superfícies a NanoEscala – LACASUNE da Universidade de Caxias do Sul – UCS, em um equipamento GD Profiler 2 da Horiba/Jobin Yvon. A técnica é adequada para análise de revestimentos e permite determinar a composição química a partir da superfície em direção ao substrato. O procedimento experimental foi feito usando um ânodo de diâmetro 4 mm, o tempo de descarga 500 s, uma potência de 20 W e pressão de 400 Pa.

5.6.2. Ensaio de névoa salina

O ensaio de névoa salina foi realizado no Laboratório de Corrosão e Proteção Superficial - LCOR da Universidade de Caxias do Sul – UCS, em uma câmara fechada da marca Bass, modelo USX-6000/2012, conforme a norma ASTM-B117 [73], observando as seguintes condições consideradas críticas: pressão (constante) do ejetor: 68650 a 166710 Pa; temperatura da câmara: $35^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$; solução de cloreto de sódio: $5\% \pm 1\%$; faixa de pH: 6,5 a 7,2; volume névoa coletada: 1 mL h^{-1} a 2 mL h^{-1} ; massa específica névoa coletada: $1,0243$ a $1,0373 \text{ g cm}^{-3}$. Posição da amostra: apoiada em ângulos entre 15° e 30° em relação à vertical. Preparação da amostra: nenhum desengraxe foi procedido e a proteção de bordas foi realizada com cera de abelha.

5.6.3. Medida da Espessura

As espessuras médias dos revestimentos híbridos foram medidas no Laboratório de Corrosão e Proteção Superficial - LCOR da Universidade de Caxias do Sul - UCS, segundo a norma ASTM-D7378 [74], utilizando o instrumento Elcometer[®] 345 F para substratos ferrosos. As medidas foram realizadas em triplicata, em cada ponto da chapa metálica, utilizando o gabarito ilustrado na Figura 19.

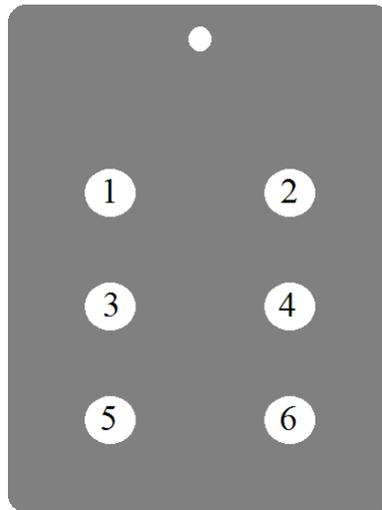


Figura 19: Ilustração representativa do gabarito utilizado na medida da espessura dos revestimentos.

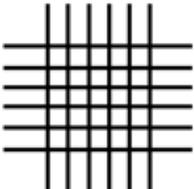
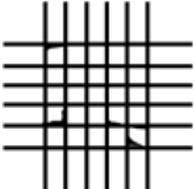
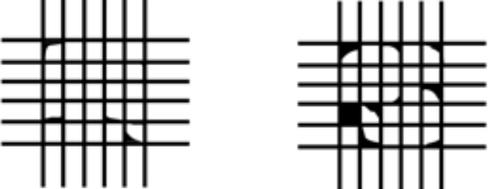
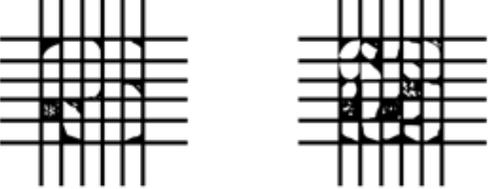
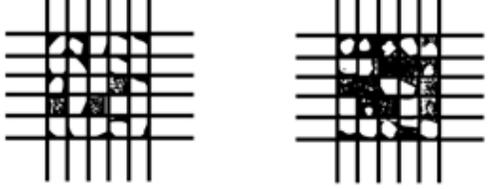
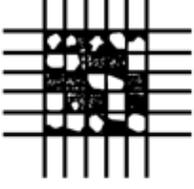
5.6.4. Testes mecânicos

As propriedades mecânicas dos revestimentos foram testadas na empresa Pulverit[®] do Brasil pelas seguintes técnicas:

5.6.4.1. Teste de aderência

Os testes de aderência foram realizados segundo a norma ASTM-D3359 [75] pelo método B corte em grade, quando são feitos cortes cruzados em ângulo reto, de modo a alcançar o substrato, formando uma grade de 25 quadrados. Após fazer os cortes no revestimento é aplicada uma fita adesiva, com as seguintes características: largura de 25 mm, espessura de 0,2 mm, adesão ao aço mínima de 55 kgf mm⁻¹, resistência à tração mínima de 4,6 kgf mm⁻¹, sobre a área em que foram realizados os cortes e deixada em repouso por aproximadamente 120 s, sendo removida em um único movimento com um ângulo o mais próximo de 180° quanto possível. Após remover a fita, o resultado foi expresso de acordo com a Tabela 7. As medidas foram realizadas em triplicata utilizando placas distintas para cada medida.

Tabela 7: Código e destacamento na área quadriculada ASTM-D3359 [75].

Classificação	Percentual de área removida	Figura
5B	0%	
4B	Menos de 5%	
3B	5 - 15%	
2B	15 - 35%	
1B	35 - 65%	
0B	Mais de 65%	

5.6.4.2. Testes de flexibilidade

Os testes de flexibilidade foram realizados segundo a norma ASTM-D522/D522M [76] pelo método A teste do mandril cônico, utilizando o equipamento Conical Mandrel Tester da BYK Gardner. A placa metálica revestida foi colocada sobre o mandril, utilizando uma pressão constante dos dedos, ela foi dobrada cerca de 180° em torno do mandril a uma velocidade constante. A aferição da placa foi feita a olho nu imediatamente após o teste, a fim de verificar a presença de fissuras visíveis. Após o procedimento o revestimento foi considerado “aprovado” ou “reprovado” dependendo da presença ou não de fissuras visíveis a olho nu. As medidas foram realizadas em triplicata utilizando placas distintas para cada medida.

5.6.4.3. Testes de resistência ao impacto

Os testes de resistência ao impacto foram realizados segundo a norma ASTM-D2794 [77], utilizando um equipamento Impacttester ISO da BYK Gardner, utilizando uma força de impacto de aproximadamente 3 kg cm⁻¹. A aferição da placa foi feita a olho nu imediatamente após o teste, a fim de verificar a presença de fissuras visíveis. Após o procedimento o revestimento foi considerado “aprovado” ou “reprovado” dependendo da presença ou não de fissuras visíveis a olho nu. As medidas foram realizadas em triplicata utilizando placas distintas para cada medida.

6. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste Capítulo estão apresentados e discutidos os principais resultados obtidos neste trabalho. Está dividido em três seções, a primeira trata da obtenção e caracterização de polióis a partir do óleo de soja oxidado, a segunda aborda a síntese dos revestimentos híbridos de poliuretano-ureia e sua caracterização. Finalmente a terceira seção trata da aplicação dos revestimentos híbridos em um substrato metálico e sua posterior caracterização.

6.1. Polióis obtidos a partir da oxidação induzida do óleo de soja

A Tabela 8 mostra os resultados de índice de acidez, índice de hidroxila e densidade para as amostras de óleo de soja puro e oxidadas durante 24 e 48 horas. O índice de acidez apresentou um aumento de 0,63 para 4,07 mg KOH g⁻¹ para amostra oxidada durante 48 horas, quando comparado ao óleo não oxidado. Também foi notado um aumento considerável do índice de hidroxila em relação ao óleo de soja puro, o que sugere que a reação de oxidação foi capaz de formar novos grupos funcionais. Em relação à densidade, foi notado um pequeno aumento de 0,92 g cm⁻³ para 0,98 g cm⁻³, com o aumento do tempo de oxidação do óleo de soja, devido às reações de peroxidação e recombinação de radicais livres gerados neste processo.

A medida do índice de acidez permite conhecer o grau de deterioração de um óleo vegetal. Um elevado índice de acidez indica, portanto, que no óleo estão ocorrendo reações de cisão em suas moléculas. Estas reações ocorrem devido a exposição dos óleos vegetais a elevadas temperaturas por longos períodos de tempo, levando a um aumento na quantidade de ácidos graxos livres, que resulta no aumento no índice de acidez. Tais resultados foram observados por John e Ourique para óleos de soja oxidados [6, 16].

Para polióis provenientes de óleo de soja que possuem um índice de acidez maior que 8 mg KOH g⁻¹ ocorre um retardo na reação de polimerização do poliuretano, uma vez que podem formar grupos amida [26, 51]. Os valores de índice de acidez nesse trabalho

estão abaixo de 5 mg KOH g⁻¹, o que indica que estas amostras possuem potencialidade para serem utilizadas na preparação de poliuretanos [78].

A determinação do índice de hidroxila mostra um aumento de ~0,2 mg KOH g⁻¹ para o óleo de soja como recebido para ~59 mg KOH g⁻¹ para o óleo de soja oxidado durante 48 h. Kiatsimkul em seu trabalho [78], obteve valores similares do índice de hidroxila usando reações enzimáticas durante 3 horas de reação a 330°C. Assim, como outros resultados encontrados na literatura [6, 16, 78], o aumento do tempo de oxidação resultou no aumento na quantidade de hidroxila.

Dois fatores determinantes para aumentar a eficiência da reação de oxidação induzida por ar é a temperatura e o fluxo de ar utilizado. Os resultados encontrados nesse trabalho são similares aos de John e colaboradores [6] uma vez que as condições de fluxo foram as mesmas (25 L min⁻¹).

Tabela 8: Resultados de análises titulométricas e densidade.

Amostra	Índice de acidez (mg KOH g ⁻¹)	Índice de hidroxila (mg KOH g ⁻¹)	Densidade (g cm ⁻³)
Óleo de soja	0,63 ± 0,11	0,26 ± 0,12	0,92 ± 0,01
Óleo oxidado 24h	3,18 ± 0,21	46,35 ± 3,50	0,96 ± 0,01
Óleo oxidado 48h	4,07 ± 0,04	58,80 ± 1,76	0,98 ± 0,01

Na Figura 20 encontram-se representados os espectros de FTIR do óleo de soja puro (OS), e com a oxidação induzida por 24 h (OSO-24h) e 48 h (OSO-48h). Os espectros apresentam as bandas características de absorbância dos triglicerídeos para todas as amostras, isto é, as bandas de absorção dos grupos hidrocarbonetos alifáticos em aproximadamente 1463, 2922 e 2855 cm⁻¹ [29, 32, 79, 80], dos grupos éster carbonila em aproximadamente 1740 cm⁻¹ [29, 32, 79], vibrações das ligações –CO em aproximadamente 1160 cm⁻¹, das ligações –CH₂ em ~722 cm⁻¹ [79-81] e vibrações características de ácidos graxos trans em ~970 cm⁻¹, os quais são produzidos no processo de oxidação do óleo [82, 83].

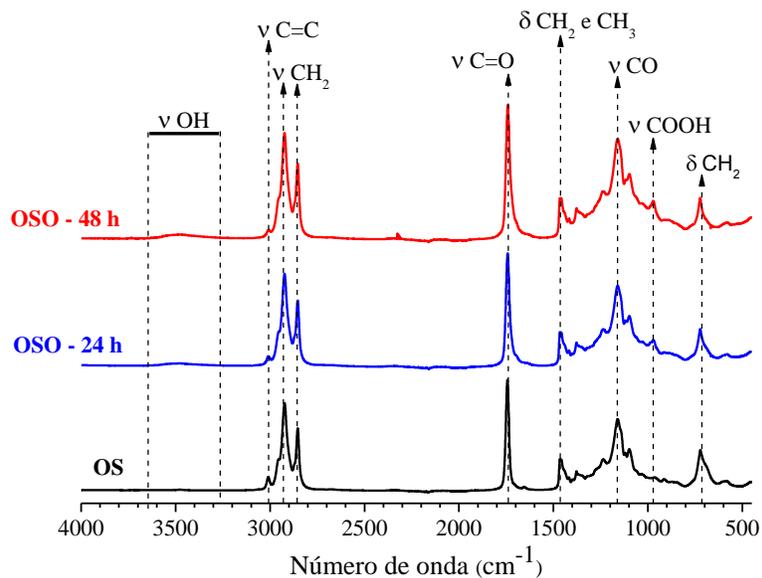


Figura 20: Espectros de FTIR para amostras de óleo de soja puro (OS) e oxidado durante 24 h (OSO-24h) e 48 h (OSO-48h).

No entanto, os espectros de óleo de soja oxidado apresentaram um aumento expressivo na banda de absorção na região entre 3600 e 3300 cm^{-1} (vista em detalhe na Figura 21a), característica de grupos hidroxila [6, 29, 84, 85], indicando que a reação de oxidação resultou na formação de novos grupos (-OH) [6].

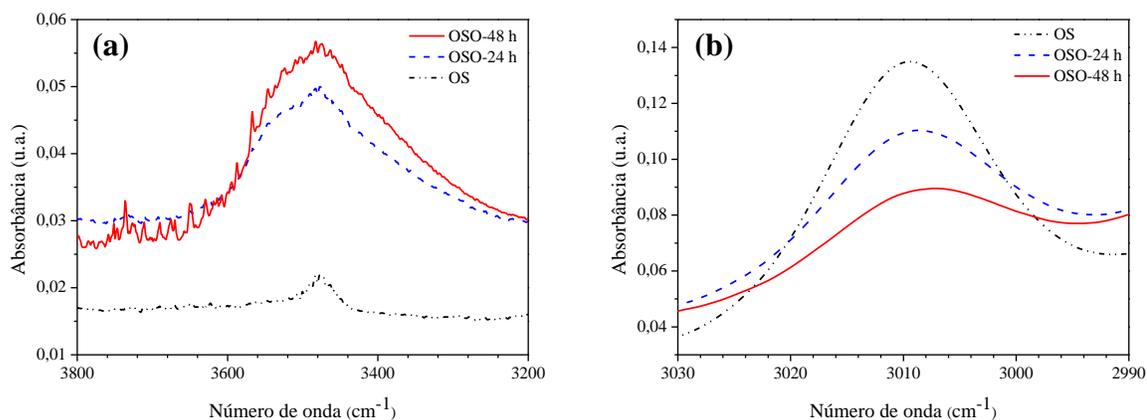


Figura 21: Região do espectro de FTIR ampliado de 3800 à 3200 cm^{-1} (a) e de 3030 à 2990 cm^{-1} (b).

O aumento na intensidade da banda de absorção na região dos grupos hidroxila, para tempos de oxidação de 24h e 48h, é proporcional à quantidade de hidroxila do polioliol [6], e a diminuição na intensidade da banda de absorção em 3010 cm^{-1} (Figura 21b), que de acordo com Godoy et al. [85], está diretamente relacionada ao grau de oxidação das ligações $(C=)C-H$. A intensidade desta região indica que mais ligações duplas foram oxidadas. Estes resultados demonstram que a reação de oxidação foi capaz de formar polióis, segundo o mecanismo proposto na Figura 10.

A Figura 22, apresenta a identificação dos prótons na molécula de óleo de soja e os espectros de RMN de ^1H de óleo de soja puro (OS) e com oxidação induzida durante 24 h (OSO-24h) e 48 h (OSO-48h).

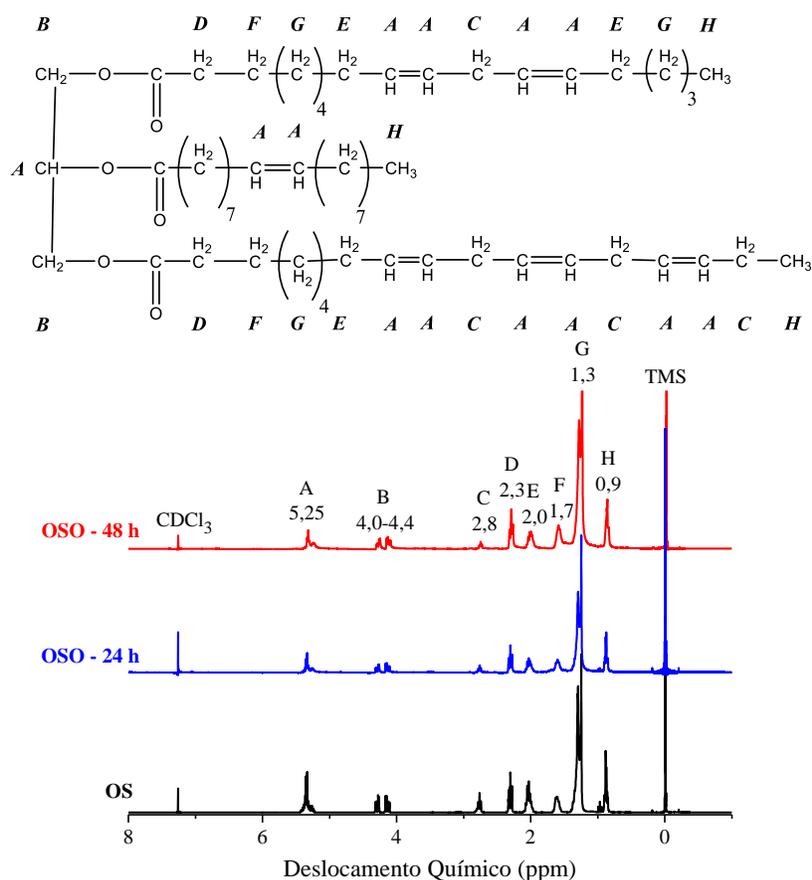


Figura 22: Identificação dos prótons na molécula do óleo de soja, adaptado de [86] e os espectros de RMN de ^1H para amostras de óleo de soja puro (OS) e oxidado durante 24 h (OSO-24h) e 48 h (OSO-48h).

No espectro de RMN ^1H , observa-se na região de deslocamento químico de 5,25 ppm prótons ligados a carbonos insaturados e na região entre 4,0-4,4 ppm prótons ligados aos triglicéridos. Os demais sinais, em 0,9; 1,3; 1,7; 2,0; 2,3 e 2,8 ppm correspondem a hidrocarbonetos alifáticos CH_2 e CH_3 [6, 29, 52, 79, 80, 85].

A Figura 23, apresenta a região ampliada de 3,8-3,65 ppm do espectro de RMN de ^1H , onde é possível observar o surgimento de sinais característicos de prótons ligados aos grupos hidroxila, em torno de 3,70 ppm [6, 16, 85], confirmando o que foi identificado por titulação e FTIR.

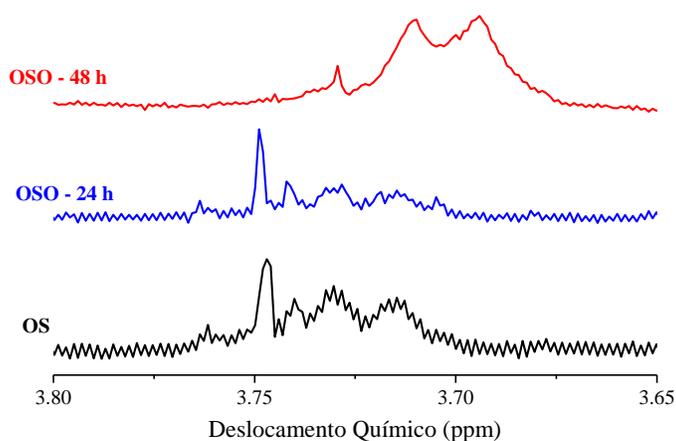


Figura 23: Região do espectro de RMN de ^1H ampliada de 3,8 a 3,65 ppm.

Assim, a partir das análises de RMN de ^1H pôde-se estimar a massa molar do óleo de soja, seguindo o método proposto por Miyake e colaboradores [86], utilizando a Equação 16 para determinar a massa molar de triglicéridos:

$$MM = 15,034 \frac{H}{3FN} + 14,026 \frac{C + D + E + F + G}{2FN} + 26,016 \frac{A - FN}{2FN} + 173,100 \quad \text{Equação 16}$$

Onde FN é o fator de normalização, calculado a partir da área do pico correspondente aos hidrogênios dos grupos metilenos do glicerol (pico B – Figura 22), de acordo com a Equação 17.

$$FN = \frac{B}{4} \quad \text{Equação 17}$$

H é a área do pico correspondente ao grupo metileno (com massa molar de 15,034 g mol⁻¹) do triglicerídeo. Os índices C , D , E , F e G são as áreas correspondentes aos hidrogênios ligados dos grupos metilenos (com massa molar igual a 14,026 g mol⁻¹). A área do pico A é correspondente aos hidrogênios ligados aos carbonos saturados, sendo descontado o valor da área referente aos hidrogênios do glicerol. Este fragmento possui massa de 26,016 g mol⁻¹, já o glicerol tem massa de 173,100 g mol⁻¹.

A quantidade do número de mol de duplas ligações por mol de triglicerídeos, foi calculada seguindo a relação proposta por Miyake e colaboradores, conforme expressada pela Equação 18.

$$Nd = \frac{(A - FN)/2}{FN} \quad \text{Equação 18}$$

A Tabela 9 mostra os resultados do fator de normalização FN , da quantidade de duplas ligações (Nd) e massa molar (MM) estimadas via RMN de ¹H [86]. Contudo, para as amostras de óleo oxidado ocorre a formação de moléculas de maior massa molar, em virtude de reações via radicais livres e, portanto, a quantificação da massa molar foi realizada via GPC.

Confirmando o que já havia sido observado na análise de FTIR, o número de mol de duplas ligações por mol de triglicerídeos diminui com o tempo de oxidação do óleo. Isso indica que a reação de oxidação induzida do óleo de soja acontece conforme o mecanismo proposto por John e colaboradores [6].

Tabela 9: Dados obtidos via RMN de ^1H pelo método proposto por Miyake e colaboradores [86].

Amostra	FN	Nd mol $^{-1}$	MM (g mol $^{-1}$)
Óleo de Soja	0,11	3,94	844,2
Óleo de Soja Oxidado durante 24h	0,22	1,77	-
Óleo de Soja Oxidado durante 48h	0,24	1,61	-

A Figura 24 apresenta os cromatogramas de GPC das amostras dos óleos de soja puro (OS) e oxidado durante 24 h (OSO-24h) e 48 h (OSO-48h). As curvas de todas as amostras apresentam o tempo de eluição máximo em torno de 38,4 minutos. No entanto, o óleo de soja puro apresenta um único pico, enquanto, nos óleos oxidados a eluição ocorre em uma faixa de tempo entre 25 a 42 minutos. Isso ocorre devido ao aumento da massa molar média e do índice de polidispersão, em consequência das reações radiculares que geram moléculas ramificadas e reticulada. Estes resultados são semelhantes aos encontrados na literatura [6, 16].

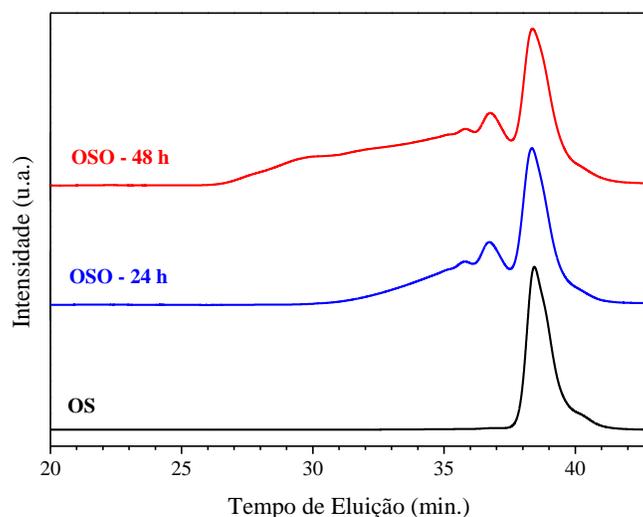


Figura 24: Cromatogramas de GPC das amostras e do óleos de soja puro (OS) e oxidados (OSO).

Os dados de tempo de eluição, massa molar numérica média (M_n) e o índice de polidispersão (PDI) para os óleos de soja puro e oxidados obtidos por GPC, utilizando padrão de poliestireno linear para construir a curva de calibração, estão apresentados na

Tabela 10. Observa-se que a massa molar numérica média, M_n , aumenta com o tempo de oxidação. Isto deve-se as reações de peroxidação entre os radicais livres gerados durante a reação. Estas reações de recombinação de radicais também colaboram para o aumento do índice de polidispersão [87, 88]. Utilizando os dados de massa molar e do índice de hidroxila, é possível estimar a funcionalidade média dos polióis oxidados. A funcionalidade média (f_m) foi estimada através do uso das Equação 8 e Equação 9.

Tabela 10: Tempo de eluição, massa molar numérica média (M_n), índice de polidispersão (PDI) e funcionalidade média (f_m).

Amostra	Tempo de Eluição (min.)	M_n (g mol ⁻¹)	PDI (M_w/M_n)	f_m
Óleo de Soja	38,44	1030	1,12	-
Óleo de Soja Oxidado durante 24h	38,34	1591	2,17	1,3
Óleo de Soja Oxidado durante 48h	38,37	2050	6,29	2,1

A funcionalidade média das moléculas de polioliol (proveniente do óleo de soja oxidado por 24 e 48h) ficou em torno de, 1,7, considerando que a funcionalidade média do MDI é de 2,7, a média entre os componentes fica maior que 2, o que resultará na formação de polímero [89].

A Figura 25 mostra os termogramas obtidos das análises de DSC dos óleos de soja puro e oxidados. O óleo de soja puro apresenta dois picos endotérmicos em -39°C e -25°C, característicos da fusão de lipídios [90]. Os múltiplos picos observados no termograma ocorrem devido à cristalização dos óleos vegetais apresentarem uma característica polimórfica, sendo que as formas cristalinas mais comum, α , β' , e β , encontram-se descritas na literatura [90-92]. O óleo de soja oxidado apresenta um alargamento no pico de fusão com máximo em -12°C e -10°C, respectivamente, para o óleo oxidado por 24 e 48 h. O alargamento no pico de fusão para os óleos oxidados é devido às reações de radicais livres, descritas por Güler e colaboradores, que são responsáveis pelo aumento da massa molar média e da polidispersão das moléculas. Este fenômeno também pode ser observado nas análises de GPC, conforme apresentado na Figura 24.

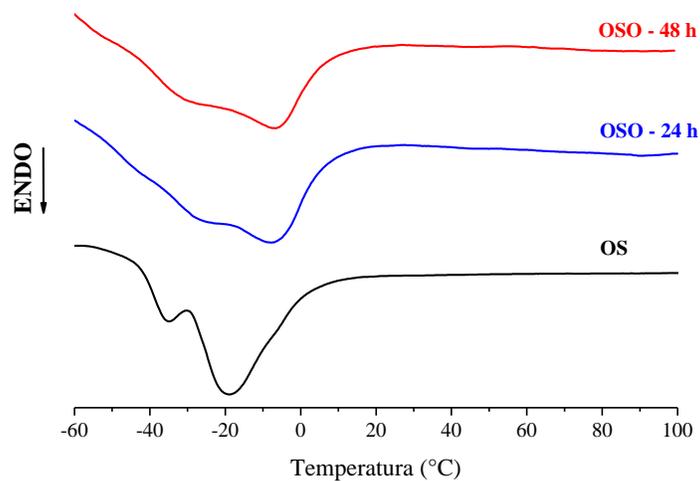


Figura 25: Termogramas de DSC dos óleos de soja puro (OS) e oxidados (OSO).

A Figura 26 apresenta as curvas de escoamento para o óleo de soja puro, medidas em 25°C e 120°C.

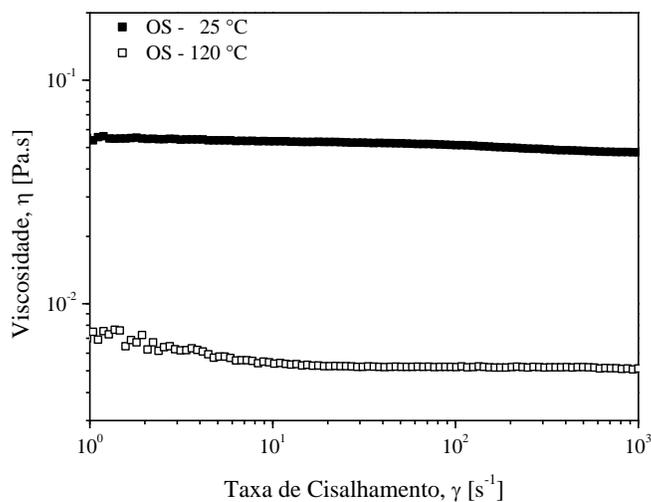


Figura 26: Influência da temperatura na viscosidade do óleo de soja puro (OS).

Observar-se nas curvas de escoamento, que a viscosidade do óleo de soja diminui com o aumento da temperatura. Isto deve-se ao aumento do movimento térmico entre as moléculas o que reduz as forças moleculares, facilitando o fluxo entre elas e reduzindo a

viscosidade. Este é um comportamento típico dos óleos vegetais já relatado na literatura [93, 94]. Os valores de viscosidade ficaram em torno de 0,05 Pa.s e 0,005 Pa.s, para 25°C e 100°C respectivamente.

As curvas de escoamento para o óleo de soja puro e oxidado, medidas a 120°C, estão apresentadas na Figura 27. Todas as amostras apresentam um comportamento típico de um fluido newtoniano, ou seja, a viscosidade é constante para qualquer taxa de cisalhamento. Entre 10^0 e 10^1 s^{-1} é notado o efeito de arrasto na geometria. Este comportamento também é relatado em trabalhos na literatura para os óleos vegetais de soja, linhaça, mamona, girassol, canola, milho, arroz e oliva [87, 93-95]. Os valores de viscosidade a 120°C ficaram em torno de 0,016 Pa.s, para amostra oxidada durante 24h e 0,068 Pa.s para oxidada durante 48h. Para tempos superiores a 48h de oxidação, torna-se perceptível a mudança de regime reológico, ou seja, o óleo começa a apresentar um comportamento não-newtoniano, conforme observado por Ourique e colaboradores [16]. Isso ocorre devido a reações radiculares que originam uma molécula ramificada e reticulada.

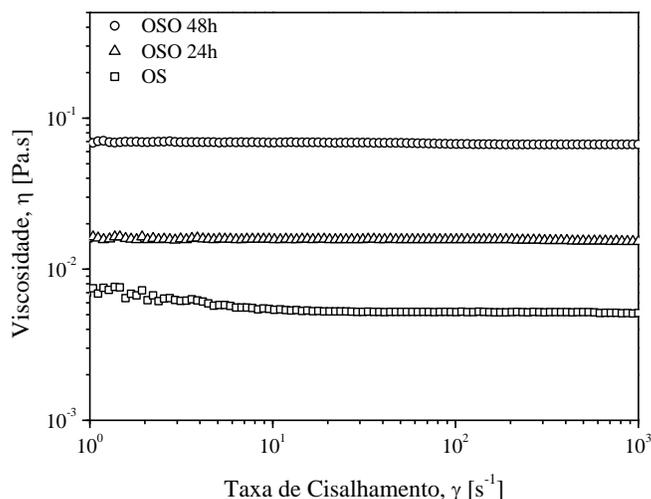


Figura 27: Viscosidade em função da taxa de cisalhamento para os óleos de soja puro (OS) e oxidados (OSO) a 120°C.

6.2. Revestimentos híbridos poliuretano-ureia produzidos a partir do óleo de soja oxidado

Através dos experimentos titulométricos, foi possível quantificar que o MDI utilizado possui um teor de isociano livre de $31,00 \pm 1,07\%$, o que está de acordo com a ficha técnica do fabricante. A Figura 28 apresenta os espectros de infravermelho dos revestimentos híbridos preparados com o óleo de soja oxidado durante 48 h.

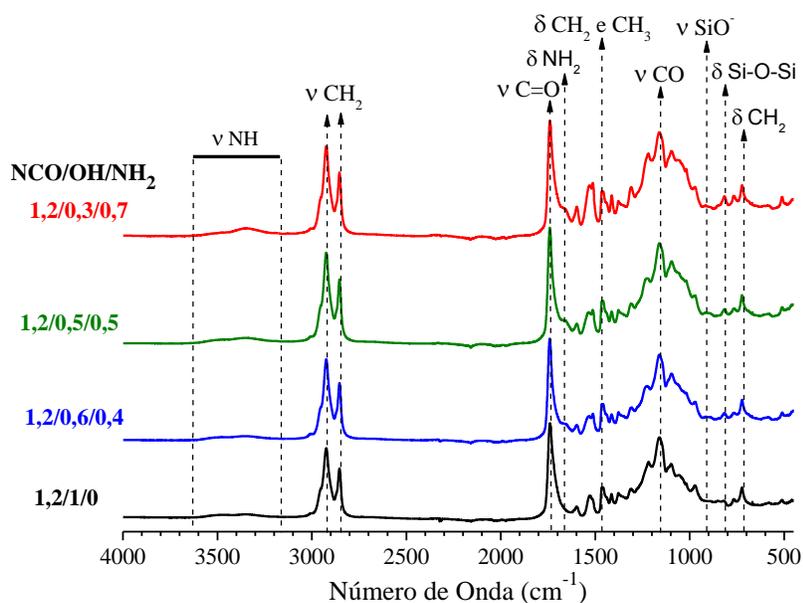


Figura 28: Espectro de FTIR do revestimento híbrido preparado com óleo de soja oxidado por 48h.

O espectro de FTIR dos revestimentos híbridos apresenta em 1463, 2922 e 2855 cm^{-1} às bandas geradas pelas vibrações dos hidrocarbonetos alifáticos. Observam-se também em 1740 cm^{-1} a banda correspondente ao grupo éster, em 1160 cm^{-1} vibração da ligação -CO e em 722 cm^{-1} vibração do grupo -CH₂ [29, 32, 79-81, 84, 85]. Todas estas bandas também aparecem nos espectros do óleo de soja puro e oxidado, conforme mostrado na Figura 20. Porém, no espectro dos revestimentos híbridos identifica-se as bandas (vistas em detalhe na Figura 28), uma banda larga em torno de 3500 cm^{-1} correspondente às vibrações do grupo NH; a banda em 1654 cm^{-1} relativa à formação do grupo ureia -NH₂ [96, 97], e as bandas em 915 cm^{-1} relativa à quebra da ligação Si-O-Si gerando o radical

SiO⁻ [98, 99] e em 815 cm⁻¹ relativa à formação de ligações Si-O-Si [100, 101]. Estas duas últimas indicam a formação de uma rede de grupos siloxanos (Si-O-Si) no revestimento, as quais foram verificadas pelas análises de RMN de ²⁹Si.

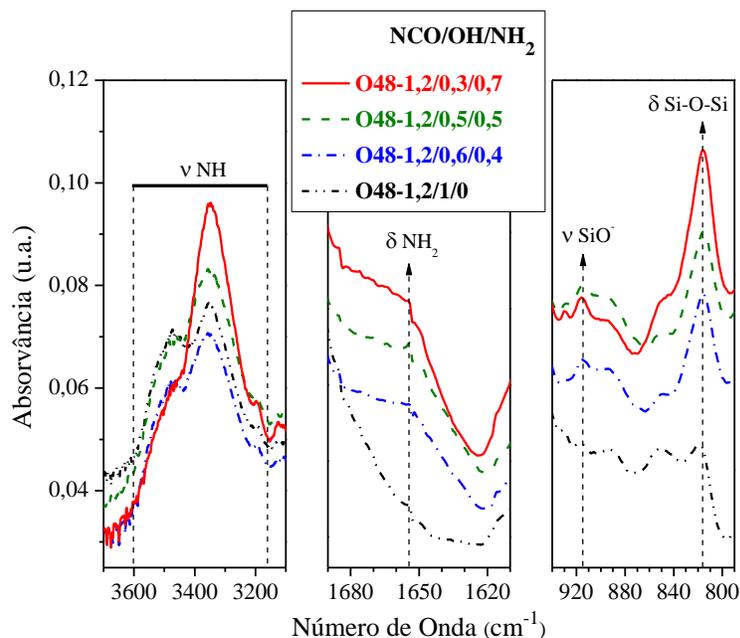


Figura 29: Regiões ampliadas do espectro de FTIR do revestimento híbrido preparado com óleo de soja oxidado por 48h, de 3700 à 3100 cm⁻¹; de 1690 à 1610 cm⁻¹ e de 940 à 790 cm⁻¹.

A técnica de RMN de ²⁹Si foi utilizada para identificar o grau de condensação e o tipo de rede formada pelo uso do precursor alcóxido utilizado neste trabalho (APTMS), representado pela notação Tⁿ, (onde n é igual a 0, 1, 2 e 3, que indicam o número de grupos de siloxanos ligados ao átomo de silício) [25, 102-105], (Tabela 11).

Tabela 11: Estrutura correspondente ao grau de condensação do precursor inorgânico, sua notação e os respectivos deslocamentos químicos.

Estrutura	Notação	Deslocamento Químico (ppm)
(R-Si≡(OCH ₃) ₃)	T ⁰	-41
(R-Si≡(OSi)(OH) ₂) ou (R-Si≡(OSi)(OCH ₃) ₂)	T ¹	-49
(R-Si≡(OSi) ₂ (OH)) ou (R-Si≡(OSi) ₂ (OCH ₃))	T ²	-59
(R-Si≡(OSi) ₃)	T ³	-68

As Figura 30a e b mostram os espectros de RMN de ^{29}Si do óleo de soja oxidado durante 24 h e 48 h respectivamente. Pode-se observar os picos com deslocamento químico em torno de -41, -49, -59 e -68 ppm, que revelam a formação das estruturas T^0 , T^1 , T^2 e T^3 , respectivamente [25, 102-105]. A presença destas estruturas indica a ocorrência de formação de uma rede de grupos siloxanos (Si-O-Si) na estrutura dos revestimentos híbridos, como já havia sido observado nas análises de FTIR (presença de vibrações características das ligações SiO^- e Si-O-Si (Figura 29)). Allauddin e colaboradores [29], obtiveram a maioria de estruturas T^3 através de sua rota de síntese utilizando um poliol híbrido à base de óleo de mamona, conforme descrito anteriormente.

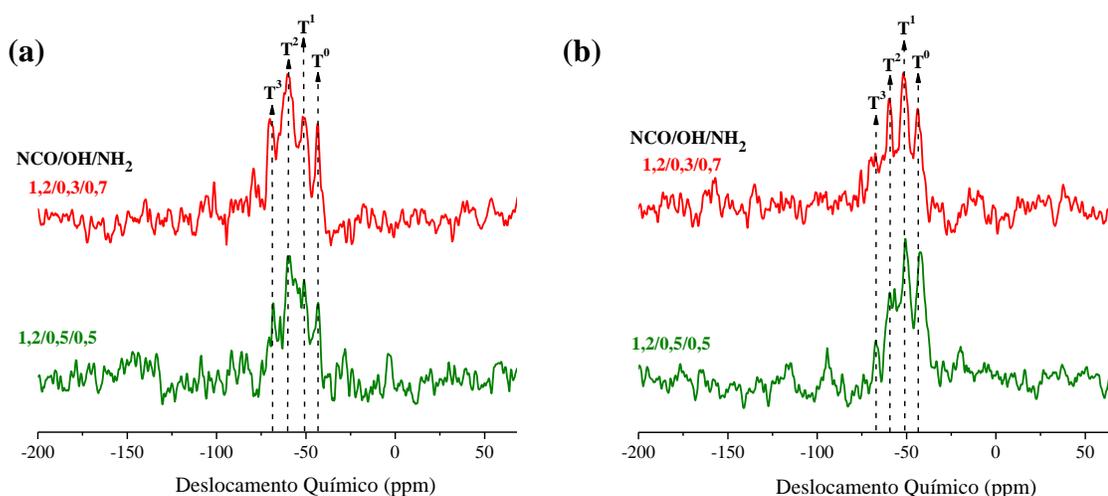


Figura 30: Espectros de RMN de ^{29}Si dos revestimentos híbridos produzidos com óleo de soja oxidado durante 24 h (a) e 48 h (b).

As proporções relativas das estruturas de cada uma das espécies de silício foram determinadas a partir da área do respectivo sinal. A Figura 31 apresenta o gráfico para a formulação O48-1,2/0,3/0,7 com os ajustes das curvas correspondente às estruturas T^3 , T^2 , T^1 e T^0 . As curvas foram ajustadas com funções lorentzianas e o coeficiente de determinação ficou acima de 0,97.

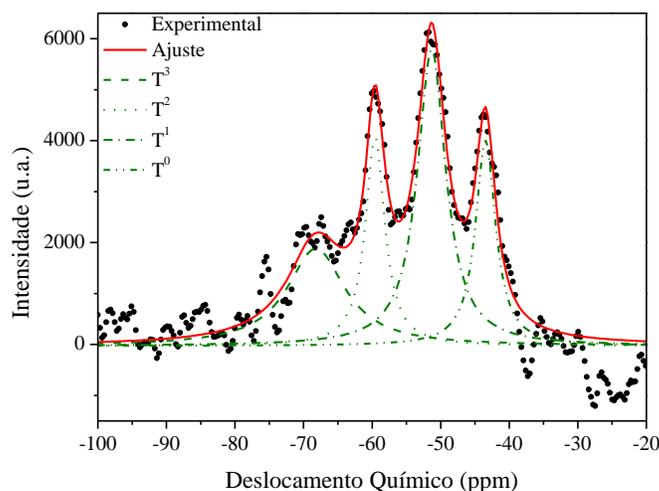


Figura 31: Ajustes das curvas correspondentes as estruturas T^3 , T^2 , T^1 , T^0 para a amostra O48-1,2/0,3/0,7.

A Tabela 12 apresenta as proporções relativas das estruturas T^3 , T^2 , T^1 e T^0 para as seguintes formulações: O24-1,2/0,5/0,5; O24-1,2/0,3/0,7; O48-1,2/0,5/0,5 e O48-1,2/0,3/0,7. Em termos de comportamento médio é possível inferir que a maior quantidade de estruturas é formada por estruturas do tipo T^1 e T^2 , correspondendo a ~28% e ~40%, respectivamente. Entretanto, a quantidade de estruturas não condensadas foi de ~18% (T^0) e totalmente condensadas em torno de 14% (T^3). Como a quantidade de átomos de silício não é tão elevada, a análise em termos da diferença do poliálcool oxidado durante 24 ou 48h fica comprometida. Pode-se verificar que a proporção das estruturas T^3 aumenta com o aumento de APTMS na formulação dos revestimentos híbridos, indicando o surgimento da rede de grupos siloxanos (Si-O-Si) na estrutura do revestimento híbrido.

Tabela 12: Percentual relativo das estruturas T^0 , T^1 , T^2 e T^3 obtidos a partir das análises de RMN de ^{29}Si .

Amostra	Percentual relativo das estruturas			
	T^0	T^1	T^2	T^3
O24-1,2/0,5/0,5	9,25	30,44	49,51	10,80
O24-1,2/0,3/0,7	8,12	15,38	61,96	14,54
O48-1,2/0,5/0,5	37,13	28,11	31,31	3,45
O48-1,2/0,3/0,7	18,58	37,91	18,16	25,35

Assim, os revestimentos híbridos são capazes de formar uma rede tridimensional a partir da condensação do APTMS. No entanto, essa rede não é completamente condensada, em virtude dos impedimentos na reação.

A Figura 32 ilustra um esquema proposto por essa tese, de como a rede híbrida é formada a partir da condensação do APTMS. Devido a características reacionais, como velocidade relativa de reação, acredita-se que inicialmente o -NCO consome toda amida disponível formando uréia (a), e posteriormente vai reagir para formar os grupos uretanos (b), além de grupos uretano-ureia (c). Sendo assim, pode ocorrer a súbita separação de fases e limita a extensão da reação, de modo a formar a rede de grupos siloxanos (Si-O-Si) em regiões localizadas. Uma parcela do APTMS não foi capaz de condensar (d), outra apenas formou uma ligação (e), outra porção formou duas (f) e outra foi condensada totalmente (g).

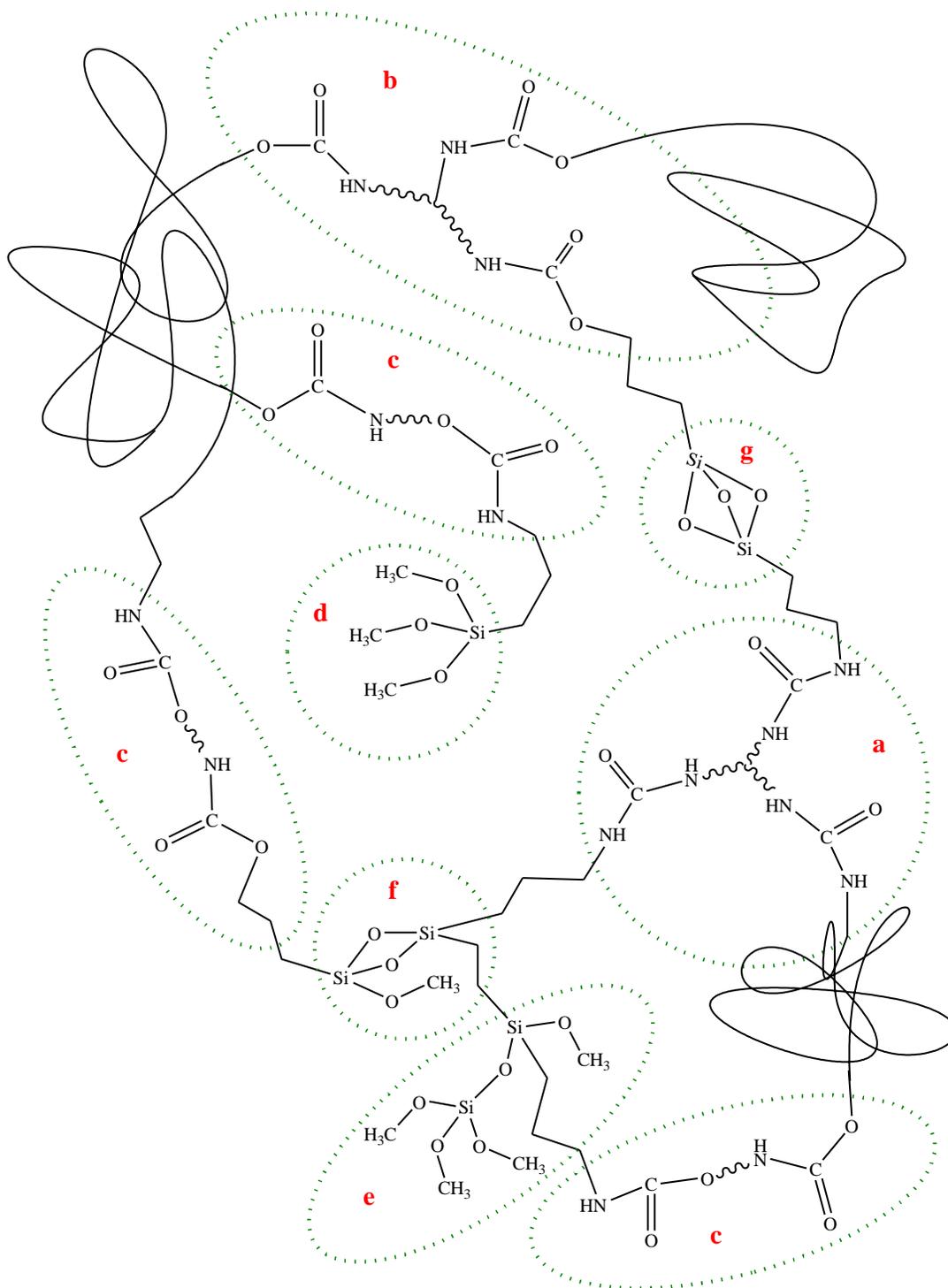


Figura 32: Esquema da estrutura química proposta para os revestimentos híbridos, estudados nessa tese.

Os resultados de teor de gel são mostrados na Figura 33. O aumento do tempo de oxidação do óleo de soja e quantidade de aminosilano resultaram na maior quantidade de gel formado. Os valores encontrados são condizentes aos reportados na literatura para poliuretanos híbridos [106-108]. O aumento da resistência das amostras a dissolução pelo solvente indica que houve um aumento na reticulação das mesmas, ou seja há formação de uma rede mais densificada em termos de “ligações cruzadas”. Isto está diretamente relacionado ao aumento no índice de hidroxila do óleo de soja com o tempo de oxidação (Tabela 8), que originou aumento na sua funcionalidade. Além disso, o aumento no percentual de aminosilano nas amostras resulta na maior fração de material gelificado por contribuição das ligações Si-O-Si, conforme mostrado nos resultados de FTIR e RMN de ^{29}Si .

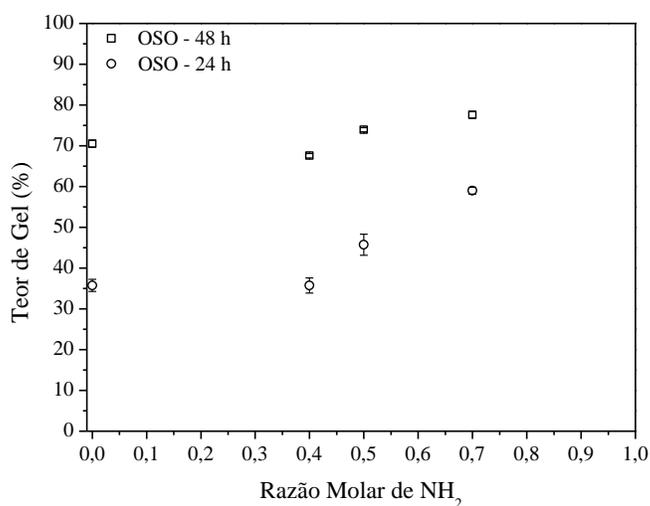


Figura 33: Teor de gel dos revestimentos sintetizados com óleo de soja oxidado (OSO) em função da razão molar de NH_2 .

As características morfológicas dos revestimentos híbridos para quatro formulações diferentes foram observadas através de micrografias de MEV, conforme mostrado na Figura 34.

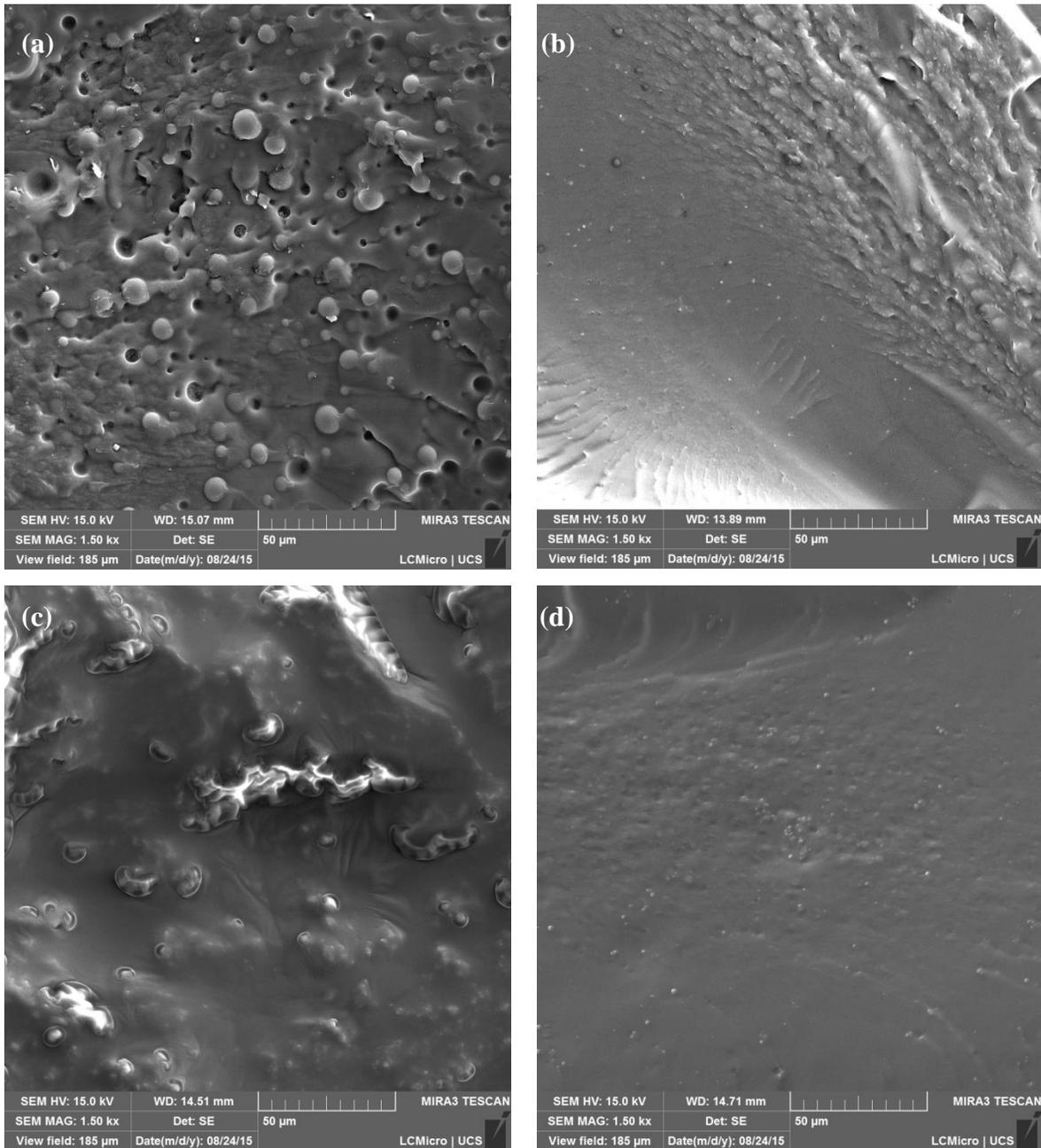


Figura 34: Micrografia de MEV da seção transversal dos revestimentos híbridos: (a) O48-1,2/0,3/0,7; (b) O48-1,2/1/0; (c) O24-1,2/0,3/0,7 e (d) O24-1,2/1/0.

Nas micrografias de MEV é possível observar a presença de duas fases distintas para as amostras com APTMS em suas formulações, como é o caso das amostras O48-1,2/0,3/0,7 e O24-1,2/0,3/0,7 (Figura 33a e 33c). Para as amostras que não possuem silício

em sua formulação, com é o caso das amostras O48-1,2/1/0 e O24-1,2/1/0 (Figura 33b e 33d), não foi observado separação de fase na mesma magnificação. A presença de uma fase mais rica em silício (mais clara na imagem de MEV) foi confirmada pela análise de EDS, na qual fica evidente a presença de duas fases distintas ao verificarmos o mapa do elemento silício (Figura 35c e 35f). Para todas as amostras os domínios apresentam tamanhos da ordem de micrometros, com características predominantemente esféricas.

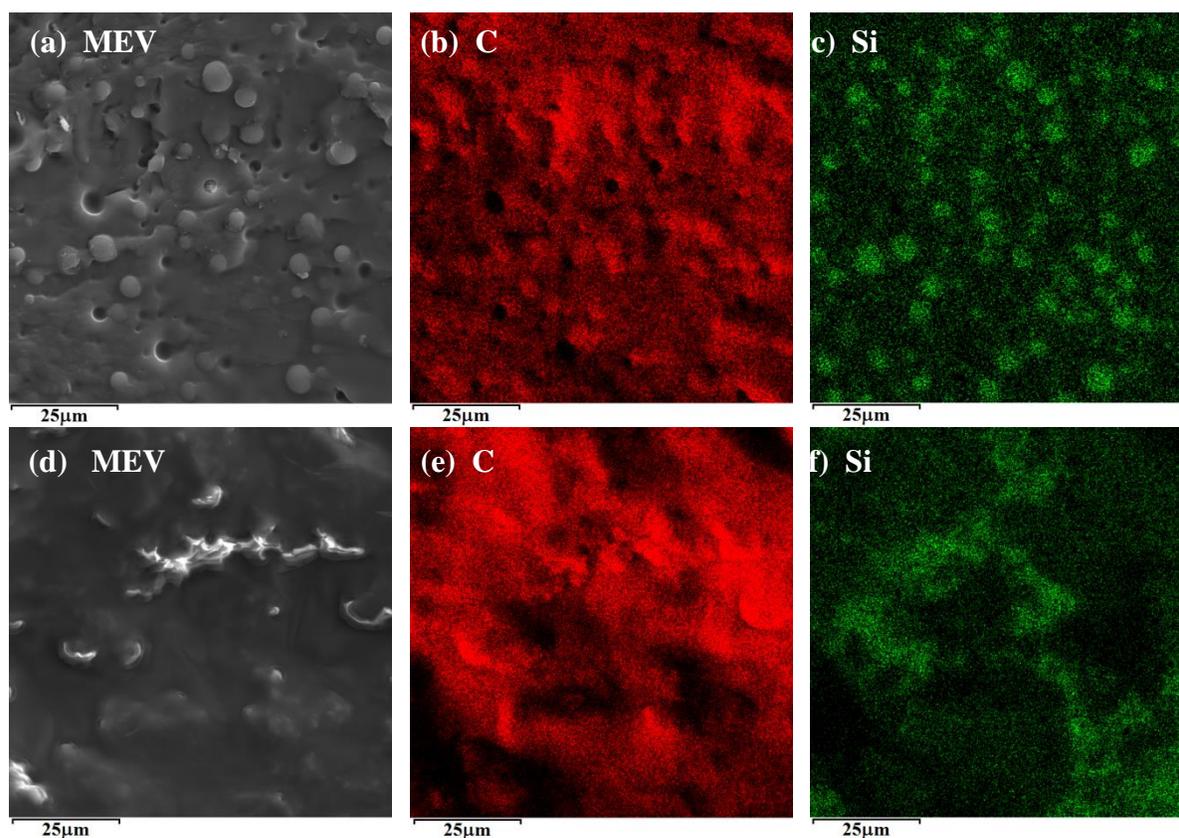


Figura 35: Mapa de EDS para as amostras: O48-1,2/0,3/0,7 (a); O48-1,2/0,3/0,7 elemento carbono (b); O48-1,2/0,3/0,7 elemento silício (c); O24-1,2/0,3/0,7 (d); O24-1,2/0,3/0,7 elemento carbono (e); O24-1,2/0,3/0,7 elemento silício (f).

A separação de fase também pode ser observada nos espectros obtidos por EDS, nos quais nota-se uma fase rica em silício, conforme verificado na Figura 36, para o revestimento híbrido O48-1,2/0,3/0,7. Os espectros de EDS apresentam picos correspondentes a presença de carbono, oxigênio e silício, além da presença do pico de

ouro proveniente da metalização. Embora ambas as fases possuam o elemento silício, a fase mais clara na imagem de MEV possui um percentual maior de silício. Isto pode ser observado em ambos os espectros que tiveram a área normalizada em relação ao recobrimento de ouro. Este elemento (ouro) foi escolhido para fazer a normalização, pois o mesmo encontra-se depositado homogeneamente em toda a superfície da amostra (Tabela 13).

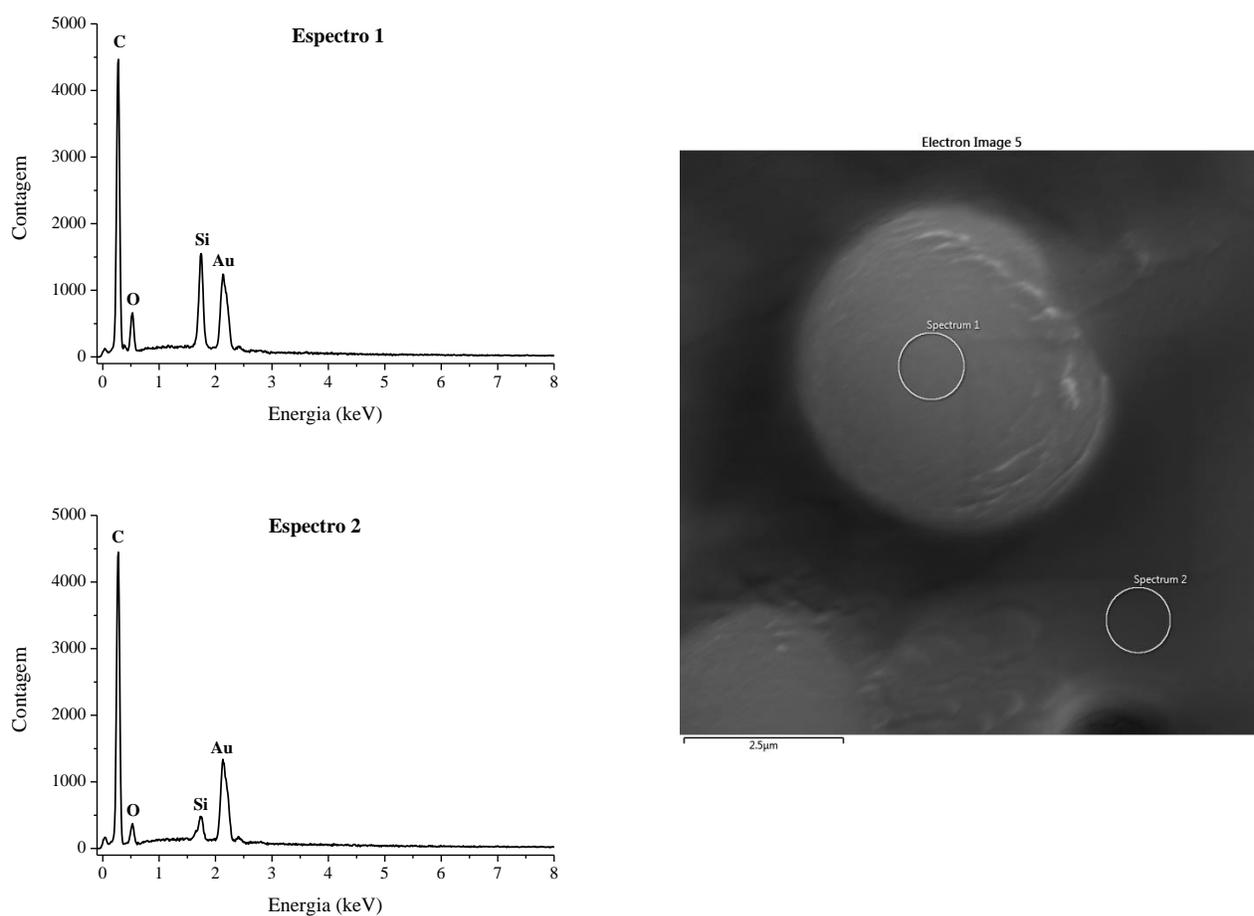


Figura 36: Micrografia de MEV e os respectivos espectros de EDS para a amostra O48-1,2/0,3/0,7.

O fenômeno da separação de fase também foi observado para o revestimento híbrido sintetizado com o óleo de soja oxidado durante 24 h, como mostra a Figura 37, para a amostra O24-1,2/0,3/0,7. Os espectros apresentam os picos característicos para os elementos químicos carbono, oxigênio, silício e ouro, porém os aglomerados que

apresentam uma coloração mais clara na micrografia apresentam um percentual em silício maior do que a fase contínua (Tabela 13). A área sobre a curva correspondente aos picos característicos de cada elemento foi normalizada tendo como referência o pico do recobrimento de ouro.

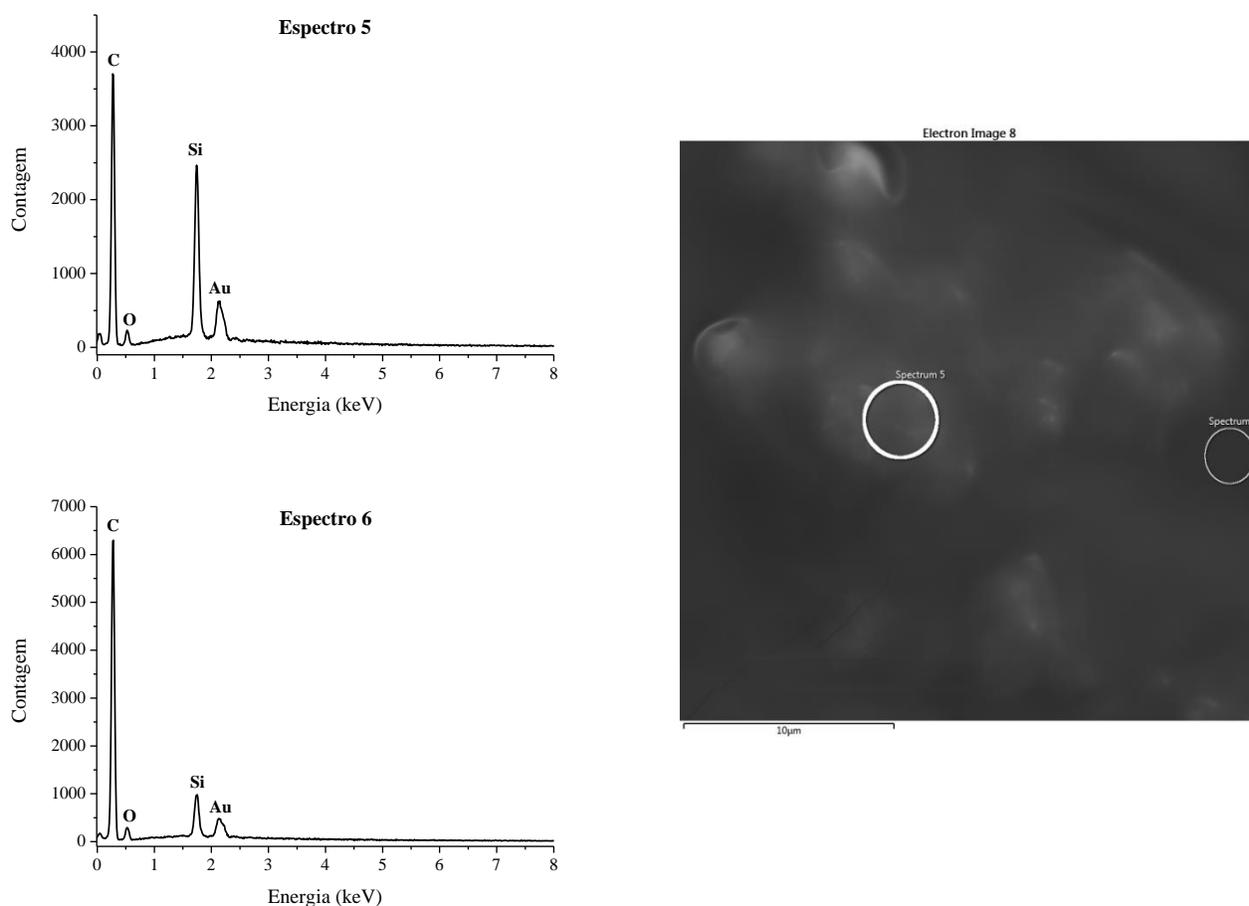


Figura 37: Micrografia de MEV e os respectivos espectros de EDS para a amostra O24-1,2/0,3/0,7.

A Tabela 13 apresenta os dados relativos aos picos característicos de cada elemento químico identificado pela análise de EDS, e normalizados pela área correspondente ao pico característico do elemento ouro. Verifica-se que uma fase é mais rica em silício que a outra, como já havia sido observado nos mapas de EDS (Figura 35). Este fenômeno é devido à velocidade relativa de reação entre os precursores utilizados na síntese dos revestimentos híbridos. Enquanto que a reação não catalítica do isocianato com

a amina apresenta uma velocidade relativa da reação de 2500, a velocidade relativa da reação não catalítica do isocianato com a hidroxila é de 2,5 (ver Tabela 2) [34, 35].

Tabela 13: Dados dos picos característicos de cada elemento identificados pela análise de EDS.

Amostra O48-1,2/0,3/0,7 – Espectro 1					
Elemento	Área	Posição	Largura	Altura	Normalização ^a
C	376,29	0,27	0,05	6044,14	1,48
O	52,45	0,53	0,05	808,80	0,21
Si	199,72	1,74	0,08	1969,72	0,79
Au	253,86	2,15	0,13	1525,23	1
Amostra O48-1,2/0,3/0,7 – Espectro 2					
Elemento	Área	Posição	Largura	Altura	Normalização ^a
C	382,10	0,27	0,05	6061,19	1,42
O	24,33	0,53	0,05	416,60	0,09
Si	99,60	1,72	0,17	474,82	0,37
Au	269,57	2,15	0,13	1644,96	1
Amostra O24-1,2/0,3/0,7 – Espectro 5					
Elemento	Área	Posição	Largura	Altura	Normalização ^a
C	309,82	0,27	0,05	5081,03	2,26
O	10,84	0,53	0,03	250,90	0,08
Si	298,03	1,74	0,07	3212,98	2,18
Au	136,89	2,15	0,15	722,61	1
Amostra O24-1,2/0,3/0,7 – Espectro 6					
Elemento	Área	Posição	Largura	Altura	Normalização ^a
C	530,96	0,27	0,05	8659,15	4,23
O	13,46	0,53	0,03	316,07	0,11
Si	136,46	1,74	0,09	1247,87	1,09
Au	125,38	2,16	0,18	553,37	1

^aA área sobre a curva correspondente aos picos característicos de cada elemento foi normalizada tendo como referência o pico do elemento ouro, considerando que o tempo de deposição do ouro foi o mesmo para todas as amostras.

Para outras rotas de preparação, como a utilizadas por Allauddin [29] e Ghosal [61], não é observada a formação de domínios com tamanhos em escala micrométrica. Entretanto, Xu e colaboradores [109], prepararam uma série de poliuretanos de fontes renováveis utilizando diferentes quantidades de segmentos rígidos. Eles observaram que a presença de grupos laterais no polioliol gera a separação de fases, com domínios esféricos de 10 μ m, nos TPUs.

Os resultados apresentados mostram que existe de fato uma dependência cinética para ocorrência da separação de fase. Porém, fatores da estrutura macromolecular também devem ser levados em consideração, uma vez que a formação de domínios de fases maiores pode ser fruto da separação intrínseca, já observada na síntese do poliuretano.

A análise cristalográfica dos revestimentos sintetizados com óleo de soja oxidado (OSO) é apresentada nos difratogramas da Figura 38, para o óleo oxidado por 24 h (Figura 38a), e 48 h (Figura 38b).

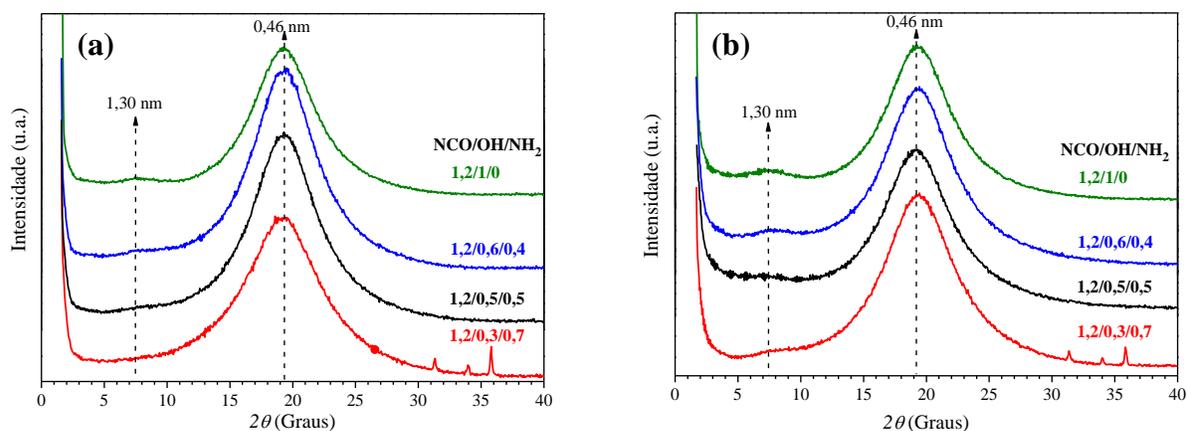


Figura 38: DRX das amostras sintetizadas com óleo de soja oxidado durante: (a) 24 h e (b) 48 h.

As curvas de difração de raios X apresentam perfis semelhantes aos poliuretanos híbridos encontrados na literatura [106, 110, 111]; os dois picos largos são característicos de material amorfo em $2\theta = 6,80^\circ$ e $2\theta = 19,30^\circ$ [112, 113]. As características observadas nos resultados de difração também estão em concordância com a literatura para poliuretanos de fontes renováveis [46, 112-114]. Entretanto, com o aumento do percentual

de aminosilano na formulação dos revestimentos, observamos o surgimento de picos típicos de materiais cristalinos em $2\theta = 31,30^\circ$; $34,00^\circ$ e $35,80^\circ$, que podem ser devido à cristalização do segmento rígido promovido pela formação de uma fase rica de grupos ureia.

Neste trabalho, a síntese de materiais híbridos resultou em estruturas que não são completamente condensadas, e por esta razão, os grupos ureia podem se organizar para formar estruturas supramoleculares. Esta tendência indica que há uma relação direta com o número dos grupos ureia formados. Portanto, estruturas supramoleculares influenciam o tamanho e distribuição de segmentos rígidos de PU-ureia, tal como mostrado nas curvas de SAXS na Figura 39.

Em sua pesquisa Petrovic e colaboradores revelaram que a técnica de ultra-SAXS (USAXS) é uma excelente ferramenta para descrever as características de tamanho de segmentos rígidos e flexíveis de PU [46, 114, 115]. No entanto, devido as limitações instrumentais, a distribuição do tamanho dos segmentos flexíveis, muitas vezes não pode ser determinada devido à formação de estruturas com tamanhos maiores do que $1 \mu\text{m}$ [46, 114, 115]. Com base nisso, neste trabalho, optou-se por avaliar os fatores que afetam o segmento rígido em relação ao tempo de oxidação do óleo de soja e a quantidade de APTMS.

Os materiais híbridos de PU-ureia apresentaram um pico de correlação em $q \sim 0,6 \text{ nm}^{-1}$ que é característico de sistemas com domínios de fases separadas. Por outro lado, a intensidade de pico de correlação é dependente da quantidade de APTMS, que reflete na formação de domínios com tamanho organizado. Analisamos o pico de dispersão em termos de valores de q elevados, com base nos pressupostos do trabalho de Petrovic e colaboradores [46, 114, 115]. Com base nesses pressupostos, assumimos que os domínios rígidos são esféricos e espacialmente dispersos. Assim, a distribuição do tamanho dos domínios rígidos pode ser descrita com base em uma distribuição log-normal, conforme o modelo proposto na Equação 14.

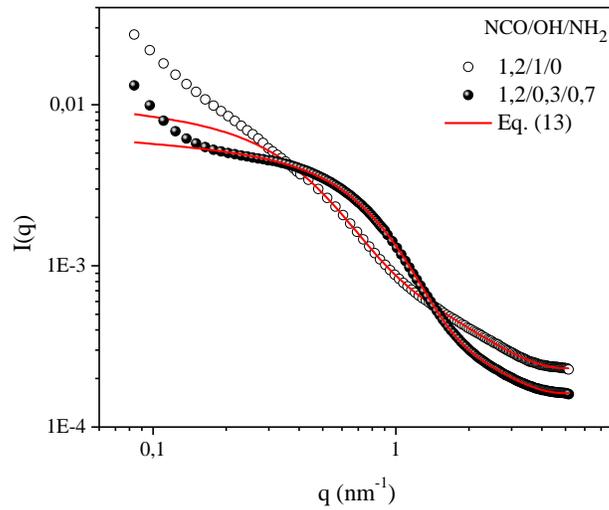


Figura 39: Curvas de SAXS para revestimentos híbridos PU-ureia preparados utilizando polioli obtido a partir de óleo de soja oxidado durante 48 h.

As distribuições de tamanho dos domínios rígidos estão representados graficamente nas Figura 40a e b. Para os materiais sem APTMS, são observados tamanhos maiores de segmentos rígidos, bem como maior polidispersão.

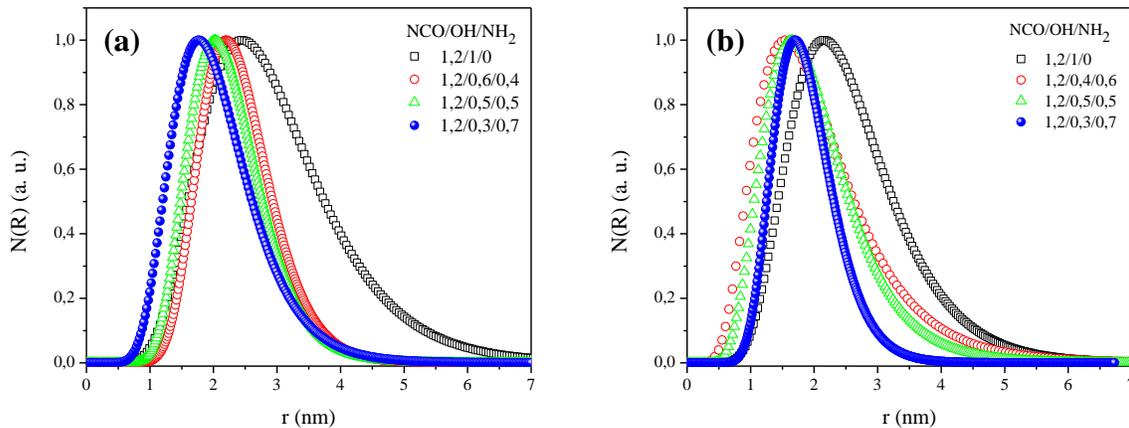


Figura 40: Distribuição de tamanho dos domínios rígidos em revestimentos híbrido PU-ureia preparado utilizando polioli obtido a partir de óleo de soja oxidado durante (a) 24 h e (b) 48 h.

Todas as amostras apresentaram tamanhos de domínio rígido entre 1 e 6 nm. Também é observada uma tendência de redução do tamanho médio no domínio rígido com um aumento do teor de alcóxido silano. Assim, as estruturas com um elevado grau de organização tem uma dispersão inferior dos tamanhos dos segmentos rígidos. Os tamanhos dos domínios rígidos encontrados neste trabalho são consistentes com os observados na literatura [114].

A Tabela 14 e a Tabela 15 apresentam os valores obtidos de ângulo de contato com a água e n-hexadecano, e as imagens das gotas de água e n-hexadecano sobre os revestimentos, para as amostras sintetizadas com óleo de soja oxidado durante 24 h e 48 h, respectivamente. Considerando a incerteza da técnica, os resultados apresentados na Tabela 14 e Tabela 15, revelam que as amostras apresentam um comportamento predominantemente hidrofóbico, o que sugere uma baixa energia livre de superfície para todas as formulações. O valor do ângulo de contato para a água das amostras preparadas com óleo de soja oxidado por 24h e 48h permaneceu constante no valor de $92^\circ \pm 6^\circ$ independentemente da quantidade de APTMS. Para o n-hexadecano o valor do ângulo de contato aumentou de $15^\circ \pm 2^\circ$ para $20^\circ \pm 2^\circ$, com o aumento da razão de NH_2 na formulação das amostras com óleo oxidado por 24 h. Isso sugere um aumento no caráter hidrofílico destes revestimentos. Para os revestimentos com óleo oxidado por 48 h praticamente não há diferença no valor do ângulo de contato do n-hexadecano.

Tabela 14: Valores de ângulo de contato para as amostras sintetizadas com óleo de soja oxidado durante 24 h.

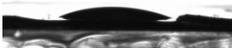
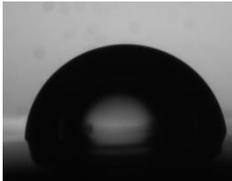
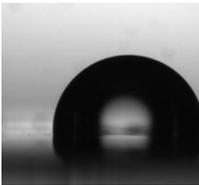
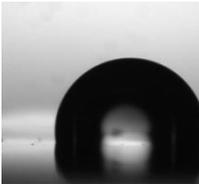
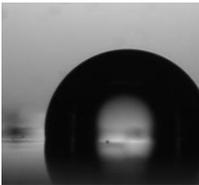
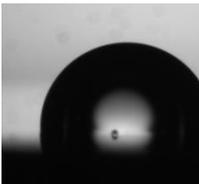
Óleo de Soja Oxidado - 24 h				
Razão de NCO/OH/NH ₂	Ângulo de contato estático (θ , em graus)		Fotos	
	Água	n-Hexadecano	Gota de água	Gota de n-Hexadecano
1,2/1/0	91 ± 2	15 ± 2		
1,2/0,6/0,4	100 ± 2	21 ± 2		
1,2/0,5/0,5	78 ± 4	20 ± 2		
1,2/0,3/0,7	94 ± 3	22 ± 3		

Tabela 15: Valores de ângulo de contato para as amostras sintetizadas com óleo de soja oxidado durante 48 h.

Óleo de Soja Oxidado - 48 h				
Razão de NCO/OH/NH ₂	Ângulo de contato estático (θ , em graus)		Fotos	
	Água	n-Hexadecano	Gota de água	Gota de n-Hexadecano
1,2/1/0	93 ± 2	18 ± 2		
1,2/0,6/0,4	94 ± 2	19 ± 2		
1,2/0,5/0,5	95 ± 2	20 ± 2		
1,2/0,3/0,7	91 ± 2	20 ± 2		

Ghosal e colaboradores [61] observaram um aumento no caráter hidrofóbico com um aumento da quantidade de tetraetilortosilicato (TEOS) nos revestimentos híbridos preparados com poliols, obtido a partir da reação de transesterificação catalisada do óleo de soja. Eles atribuíram esse comportamento como um resultado da condensação das ligações $-O-Si-O-$ e um crescimento da rugosidade em escala nanométrica.

Król e Król [116] obtiveram revestimentos de poliuretanos hidrofílicos variando o tipo do isocianato (MDI ou IPDI), do poliols policaprolactona diol (PCL) ou poli(adipato de etileno) diol (PEA), bem como a massa molar do poliols (600–2000 g mol⁻¹). Segundo os

autores, a polaridade de poliuretanos lineares é afetada pelas interações de longo alcance (interações polares e não polares), que resultam da presença de ligações de hidrogênio.

Pergal e colaboradores [117] prepararam duas séries de poliuretanos a partir de dois tipos de polidimetilsiloxano (PDMS) (terminado em hidroxipropil etoxi (EO-PDMS) e em hidroxipropil (HP-PDMS)) como segmento flexível, e de 4,4-metilenodifenilo diisocianato (MDI) como segmento rígido. Os resultados mostram que a superfície possui caráter anfifílica, ou seja, característica hidrofóbica devido a presença de (PDMS) e hidrofílica devido aos grupos uretanos.

Diferentemente dos trabalhos citados acima, Jena e colaboradores [106] obtiveram revestimentos híbridos hidrofóbicos de poliuretano-ureia, variando a quantidade de SiO₂ na formulação dos revestimentos. Os demais precursores foram 4,4-diciclohexilmetano diisocianato (H₁₂MDI), 3-aminopropil trietoxisilano (APTES) e tetraetilortosilicato (TEOS).

Nessa tese, o silano não condensado e os grupos formados através da reação entre o APTMS e isocianato, contribuíram para o crescimento do caráter hidrofílico dos revestimentos com óleo oxidado por 24 h. Isso se deve ao caráter mais hidrofílico do grupo ureia formado, e também pela contribuição dos possíveis grupos silanol e -Si-O-Si. Estes acabam por contribuir no aumento da densidade de ligação de hidrogênio, e por consequência influenciam na polaridade do revestimento [8, 41, 118].

A Figura 41 apresenta os termogramas de DSC relativos ao segundo ciclo de aquecimento das amostras sintetizadas com óleo de soja oxidado durante 24 h (Figura 41a) e 48 h (Figura 41b). Um único evento térmico evidente pode ser observado que é relativo a fusão do óleo de soja em aproximadamente 0°C. Este evento já havia sido observado na análise de DSC do óleo de soja (Figura 25). A literatura também relata que poliuretanos de fontes renováveis preparados com derivados de ácidos graxos, apresentam temperatura de fusão na mesma faixa de temperatura. Isso tem sido atribuído a cristalização de cadeias laterais nos carbonos 8-9 dos ácidos graxos [48, 119].

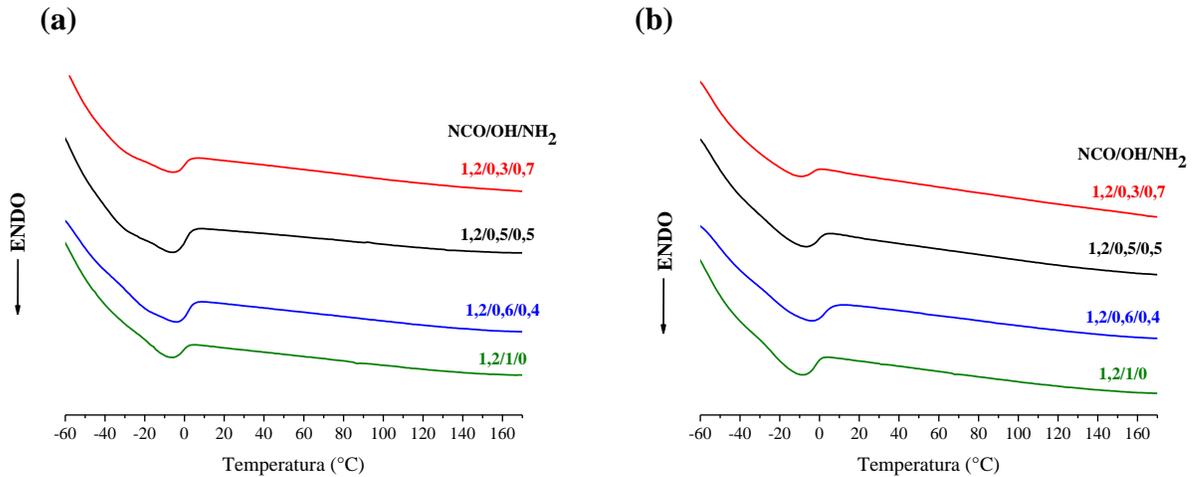


Figura 41: Termogramas de DSC do segundo ciclo de aquecimento das amostras sintetizadas (NCO/OH/NH₂) com óleo de soja oxidado durante: (a) 24 h e (b) 48 h.

6.3. Aplicação dos revestimentos em substratos metálicos

Esta seção trata sobre a aplicação dos revestimentos em substratos metálicos. Nela serão apresentados e discutidos os resultados de GDOES, propriedades mecânicas e ensaio de névoa salina. Os revestimentos apresentaram uma espessura média de $13 \pm 5 \mu\text{m}$. Na Figura 42 são apresentados os perfis químicos em tempo de erosão para revestimentos híbridos que foram preparados com óleo de soja oxidado durante 48h. As intensidades de sinais qualitativos dos elementos químicos foram normalizados utilizando a intensidade relativa do nitrogênio, devido à distribuição uniforme do elemento em todo revestimento (grupos uretano e ureia). As amostras preparadas com óleo oxidado durante 24 horas também apresentaram perfis semelhantes. Considerando que a superfície da amostra foi bombardeada por íons de argônio em uma taxa constante, pode-se considerar que os elementos que foram detectados primeiro estão mais próximos da superfície. Sendo assim, o material híbrido, apresenta uma maior concentração de silício na superfície do revestimento, a qual é provavelmente uma consequência da reação de polimerização rápida e evaporação do solvente. Subsequentemente, a concentração de silício tende a permanecer constante ao longo do revestimento em direção ao substrato.

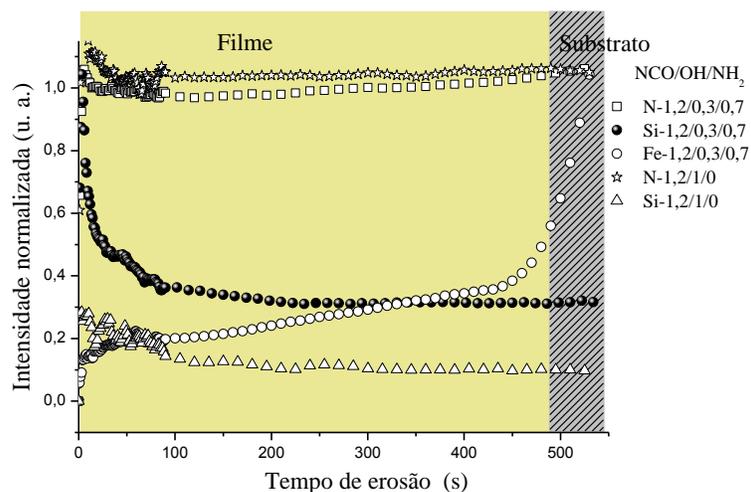


Figura 42: Perfis de concentração dos elementos químicos para N, Si e Fe ao longo dos revestimentos preparados com óleo oxidado por 48h.

Os resultados dos testes mecânicos dos revestimentos híbridos aplicados a substratos metálicos são apresentados na Tabela 16, onde percebe-se que os revestimentos apresentaram uma boa adesão nos substratos metálicos, devido à presença de novos grupos polares, como -Si-O, -OH, -C=O, éster, uretano, ureia. Esses grupos, melhoram a interação química entre aço-revestimento. Os resultados encontrados nesse trabalho são semelhantes aos observados na literatura para materiais poliuretanos híbridos [26, 61, 120]. Para todos os revestimentos a remoção de material foi inferior a 5%, caracterizando-se 5B, conforme a norma ASTM-D3359 (Tabela 7).

Os revestimentos de fontes renováveis preparados neste trabalho foram aprovados nos testes de flexibilidade e resistência ao impacto segundo as normas da ASTM D522/D522M e D2794 (Seções 5.6.4.2 e 5.6.4.3), independente do tipo de poliols ou quantidade de aminosilano utilizado na formulação. A melhora na flexibilidade e resistência ao impacto são atribuídas a não regularidade das cadeias de polióis obtidos por oxidação [16], que não é capaz de formar uma rede 3D com elevada densidade de “ligações cruzadas”.

Tabela 16: Propriedades mecânicas dos revestimentos híbridos aplicados a substratos metálicos

NCO/OH/NH ₂	Poliol	Teste de adesão	Resistência ao impacto	Flexibilidade (Mandril cônico)
1,2/1/0	Óleo oxidado por 24h	5B	aprovado	aprovado
1,2/0,3/0,7		5B	aprovado	aprovado
1,2/1/0	Óleo oxidado por 48h	5B	aprovado	aprovado
1,2/0,3/0,7		5B	aprovado	aprovado

Os testes de névoa salina foram conduzidos por 120 h. As fotografias das placas metálicas após 48 e 120 h são mostradas nas Figura 43 e Figura 44.



Figura 43: Revestimentos de poliuretano-ureia, após 48 h de teste em névoa salina. Para as razões de (NCO/OH/NH₂): (a) 1,2/1/0 e (b) 1,2/0,3/0,7 preparados com óleo oxidado durante 24 h; (c) 1,2/1/0 e (d) 1,2/0,3/0,7 preparados com óleo oxidado durante 48 h.

As amostras sem APTMS mostraram uma melhor resistência à corrosão, quando comparado com materiais híbridos. Esta tendência ocorre devido ao efeito repelente da espécie que inicia as reações de hidrólise no revestimento [61]. Outra consideração importante é causada pela morfologia devido a reação de amina e isocianato, o que leva a uma separação de fases. Este resultado ocorre devido à taxa relativa de formação de grupos ureia ser muito mais rápida do que a taxa de formação de uretano (Tabela 2). Assim, a fase rica em silício atua como um iniciador para a reação de corrosão do metal, como pode ser visto na inspeção visual das amostras após 48 h de ensaio.

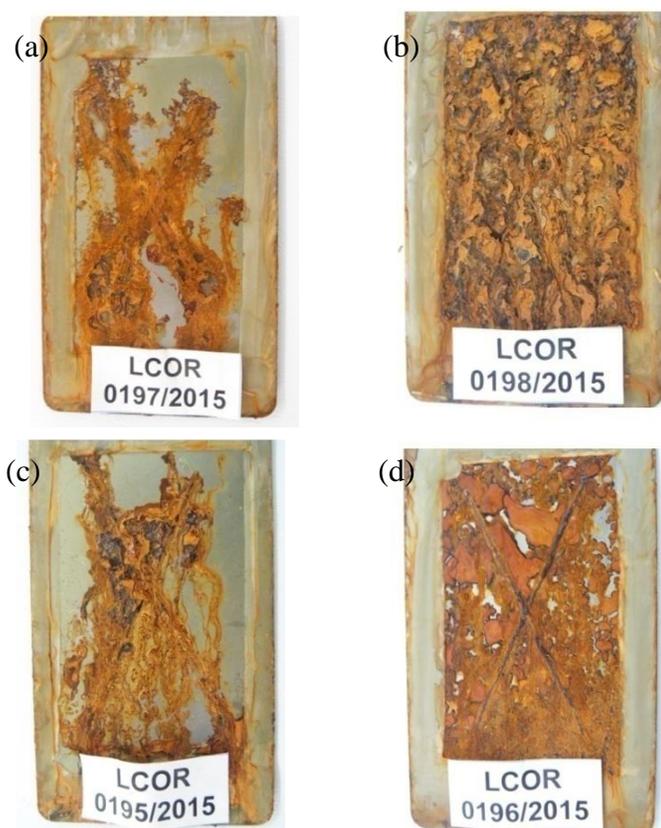


Figura 44: Revestimentos de poliuretano-ureia, após 120 h de teste em névoa salina. Para as razões de (NCO/OH/NH₂): (a) 1,2/1/0 e (b) 1,2/0,3/0,7 preparados com óleo oxidado durante 24 h; (c) 1,2/1/0 e (d) 1,2/0,3/0,7 preparados com óleo oxidado durante 48 h.

7. CONCLUSÕES

Nesse trabalho foram preparados polióis a partir do óleo de soja oxidado durante 24 e 48 h. Posteriormente foram produzidos revestimentos de poliuretano-ureia utilizando os polióis de óleo de soja, com diferentes quantidades de aminosilano. Os revestimentos obtidos foram aplicados em superfícies metálicas (aço SAE 1006) e foram avaliadas as propriedades mecânicas, o perfil dos elementos e a resistência à corrosão.

A oxidação do óleo de soja resultou na formação de grupos hidroxila, que foram identificados por meio das técnicas espectroscópicas FTIR e RMN de ^1H . Esses grupos formados são originados pelo consumo de duplas ligações dos ácidos graxos e resultam em um poliol com maior grau de polidispersão. Com o aumento do tempo de oxidação, a polidispersão passou de 1,12, para o óleo de soja puro, para 6,29 para amostra oxidada por 48 h devido às reações radicalares. Além disso, o aumento do tempo de oxidação também gera um poliol com maior funcionalidade e contribui para o alargamento da temperatura de fusão, assim como o aumento da massa molar, da viscosidade e do índice de hidroxila. A rota utilizada para produção de poliol permitiu obter um material que pode ser utilizado na preparação de polímeros, visto que apresenta baixo índice de acidez e funcionalidade adequada.

Em relação aos revestimentos de poliuretano-ureia, em todas as proporções foram obtidos materiais com características sólidas. A rota de obtenção dos revestimentos foi adequada, uma vez que não foram observados indícios de grupos NCO livres após a reação de polimerização. A formação do poliuretano-ureia pode ser confirmada pelas bandas em torno de 3500 cm^{-1} correspondente às vibrações do grupo NH, e em 1463, 2922 e 2855 cm^{-1} as bandas geradas pelas vibrações dos hidrocarbonetos alifáticos. Em todos os materiais também foram observados bandas provenientes do óleo de soja.

A rede híbrida formada apresentou os deslocamentos químicos em -41, -49, -59 e -68 ppm, que, revelam a formação das estruturas T^0 , T^1 , T^2 e T^3 respectivamente. Essas intensidades são independentes da quantidade de aminosilano, ou tempo de oxidação do óleo de soja. Em termos de comportamento médio da rede híbrida é possível inferir que a

maior quantidade é formada por estruturas do tipo T¹ e T² correspondendo a ~28% e ~40% respectivamente. Entretanto, a quantidade de estruturas não condensadas foi de ~18% (T⁰) e totalmente condensadas em torno de ~14% (T³). Além disso, a adição de aminosilano contribui para o aumento do teor de gel, devido à contribuição das ligações Si-O-Si na reticulação do material, conforme mostrado nos resultados de FTIR e RMN de ²⁹Si. O teor de gel é maior para as amostras produzidas com óleo de soja oxidado durante 48 h. Isso ocorre pelo fato das moléculas de poliols serem ligadas por meio de reações radiculares, e portanto, uma maior quantidade de material torna-se insolúvel.

Em relação a estrutura dos revestimentos produzidos, os mesmos apresentam características de material amorfo como mostra o pico largo em $2\theta = 19,3^\circ$ na análise de DRX. Entretanto, com o aumento do percentual de APTMS, foi observado o surgimento de picos típicos de materiais cristalinos em $2\theta = 31,30^\circ$; $34,00^\circ$ e $35,80^\circ$, que é devido a cristalização do segmento rígido pela formação de uma fase rica de grupos ureia.

Os materiais híbridos de PU-ureia apresentaram domínios de fases separadas, como revelaram as análises de SAXS. O ajuste dos dados experimentais indicam que os domínios rígidos têm formato esférico e estão dispersos de modo homogêneo. As distribuições de tamanho dos domínios rígidos podem ser descritas com base em uma distribuição log-normal, todas as amostras apresentaram tamanhos de domínio rígido entre 1 e 6 nm. Também é observada uma tendência de redução do tamanho médio no domínio rígido com um aumento do teor de alcóxido silano.

A adição de APTMS resultou na formação de uma estrutura com fases separadas. As amostras produzidas com óleo oxidado por 48 h apresentaram domínios mais esféricos ~10 μm de fases ricas em silício, que pôde ser comprovado pelo mapa composicional. A rápida separação de fases ocorre devido à diferença na taxa relativa de formação dos grupos ureia frente aos grupos uretanos.

A fase rica em silício aparentemente está localizada mais próxima da superfície dos revestimentos, isso ocorre devido à elevada taxa de polimerização e evaporação do solvente. Todas as amostras apresentaram comportamento mecânico satisfatório e boa adesão a substratos metálicos devido à presença de grupos polares. Os revestimentos

apresentam maior caráter hidrofóbico que hidrofílico em função da constituição do óleo de soja. Todavia, a fase rica em silício por ser mais polar, não atua como barreira a corrosão ao substrato metálico, mas como agente iniciador da reação de corrosão do metal.

A separação de fase representa um defeito para o material final, uma vez que pode ser a causadora da baixa resistência a corrosão do material híbrido. Portanto, a rota utilizada neste trabalho para a síntese dos revestimentos híbridos, se mostrou ineficaz para a produção de materiais resistentes a corrosão.

Sendo assim, deixo como sugestão para o complemento aos estudos apresentados nesta tese, a mudança de rota utilizada na síntese dos materiais híbridos. Uma rota alternativa pode ser a usada por Allauddin e colaboradores [29], na síntese de revestimentos híbridos a partir de óleo de mamona. Neste trabalho os autores primeiro realizaram a síntese para obter um polioliol híbrido (Figura 14) e posteriormente realizaram a síntese do revestimento híbrido utilizando o polioliol modificado.

8. REFERÊNCIAS

1. Gandini, A., *Polymers from renewable resources: a challenge for the future of macromolecular materials*. *Macromolecules*, 2008. **41**(24): p. 9491-9504.
2. Belgacem, M.N. and Gandini, A., *Monomers, polymers and composites from renewable resources*. 2011: Elsevier.
3. Meier, M.A.R., Metzger, J.O., and Schubert, U.S., *Plant oil renewable resources as green alternatives in polymer science*. *Chemical Society Reviews*, 2007. **36**(11): p. 1788-1802.
4. Bakhshi, H., et al., *Synthesis and characterization of antibacterial polyurethane coatings from quaternary ammonium salts functionalized soybean oil based polyols*. *Materials Science and Engineering: C*, 2013. **33**(1): p. 153-164.
5. Raghavachar, R., et al., *Cationic, thermally cured coatings using epoxidized soybean oil*. *Journal of Coatings Technology*, 2000. **72**(909): p. 125-133.
6. John, J., Bhattacharya, M., and Turner, R.B., *Characterization of polyurethane foams from soybean oil*. *Journal of Applied Polymer Science*, 2002. **86**(12): p. 3097-3107.
7. Oertel, G. and Abele, L., *Polyurethane handbook: chemistry, raw materials, processing, application, properties*. 1985: Hanser Publishers. Distributed in USA by Scientific and Technical Books, Macmillan.
8. Yeganeh, H. and Mehdizadeh, M.R., *Synthesis and properties of isocyanate curable millable polyurethane elastomers based on castor oil as a renewable resource polyol*. *European Polymer Journal*, 2004. **40**(6): p. 1233-1238.
9. Raquez, J.M., et al., *Thermosetting (bio)materials derived from renewable resources: A critical review*. *Progress in Polymer Science*, 2010. **35**(4): p. 487-509.
10. Ionescu, M., Petrović, Z.S., and Wan, X., *Ethoxylated soybean polyols for polyurethanes*. *Journal of Polymers and the Environment*, 2007. **15**(4): p. 237-243.
11. Guo, A., Cho, Y., and Petrović, Z.S., *Structure and properties of halogenated and nonhalogenated soy-based polyols*. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2000. **38**(21): p. 3900-3910.
12. Lu, Y. and Larock, R.C., *Soybean-oil-based waterborne polyurethane dispersions: effects of polyol functionality and hard segment content on properties*. *Biomacromolecules*, 2008. **9**(11): p. 3332-3340.
13. Guo, A., Cho, Y., and Petrović, Z.S., *Structure and properties of halogenated and nonhalogenated soy-based polyols*. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2000. **38**(21): p. 3900-3910.
14. Petrović, Z.S., et al., *Polyurethane networks from polyols obtained by hydroformylation of soybean oil*. *Polymer International*, 2008. **57**(2): p. 275-281.
15. Zlatanić, A., et al., *Effect of structure on properties of polyols and polyurethanes based on different vegetable oils*. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2004. **42**(5): p. 809-819.
16. Ourique, P.A., et al., *Synthesis and characterization of the polyols by air oxidation of soybean oil and its effect on the morphology and dynamic mechanical properties*

- of poly(vinyl chloride) blends. *Journal of Applied Polymer Science*, 2015. **132**(24): p. n/a-n/a.
17. Dai, H., et al., *Synthesis and characterization of the different soy-based polyols by ring opening of epoxidized soybean oil with methanol, 1, 2-ethanediol and 1, 2-propanediol*. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 2009. **86**(3): p. 261-267.
 18. Hou, C.T., *Microbial Oxidation of Unsaturated Fatty Acids*, in *Advances in Applied Microbiology*, L.N. Saul and I.L. Allen, Editors. 1995, Academic Press. p. 1-23.
 19. Fornof, A.R., et al., *Synthesis and characterization of triglyceride-based polyols and tack-free coatings via the air oxidation of soy oil*. *Journal of Applied Polymer Science*, 2006. **102**(1): p. 690-697.
 20. Bianchi, O., et al., *Kinetics of thermo-oxidative degradation of PS-POSS hybrid nanocomposite*. *Polymer Testing*, 2013. **32**(4): p. 794-801.
 21. Bianchi, O., et al., *Reactive melt blending of PS-POSS hybrid nanocomposites*. *Journal of Applied Polymer Science*, 2013. **128**(1): p. 811-827.
 22. Bianchi, O., et al., *Melt crystallization kinetics of polyhedral oligomeric silsesquioxane under non-isothermal conditions*. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2014. **394-395**: p. 29-35.
 23. Martins, J.N., et al., *Effects of POSS addition on Non-isothermal crystallization and morphology of PVDF*. *Journal of Polymer Research*, 2015. **22**(11): p. 1-10.
 24. Witucki, G.L., *A silane primer: chemistry and applications of alkoxy silanes*. *Journal of coatings technology*, 1993. **65**: p. 57-57.
 25. Penso, I., et al., *Preparation and characterization of polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) using domestic microwave oven*. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2015. **428**: p. 82-89.
 26. Chattopadhyay, D.K. and Raju, K.V.S.N., *Structural engineering of polyurethane coatings for high performance applications*. *Progress in Polymer Science*, 2007. **32**(3): p. 352-418.
 27. Tsujimoto, T., Uyama, H., and Kobayashi, S., *Green Nanocomposites from Renewable Resources: Biodegradable Plant Oil-Silica Hybrid Coatings*. *Macromolecular Rapid Communications*, 2003. **24**(12): p. 711-714.
 28. Çolak, S. and Küsefoğlu, S.H., *Synthesis and interfacial properties of aminosilane derivative of acrylated epoxidized soybean oil*. *Journal of Applied Polymer Science*, 2007. **104**(4): p. 2244-2253.
 29. Allauddin, S., Narayan, R., and Raju, K.V.S.N., *Synthesis and Properties of Alkoxysilane Castor Oil and Their Polyurethane/Urea-Silica Hybrid Coating Films*. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2013. **1**(8): p. 910-918.
 30. Fu, C., et al., *Properties of alkoxysilane castor oil synthesized via thiol-ene and its polyurethane/siloxane hybrid coating films*. *Progress in Organic Coatings*, 2014. **77**(8): p. 1241-1248.
 31. Seeni Meera, K.M., et al., *The influence of applied silica nanoparticles on a bio-renewable castor oil based polyurethane nanocomposite and its physicochemical properties*. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2014. **16**(20): p. 9276-9288.

32. Bechi, D.M., et al., *Organic–inorganic coatings based on epoxidized castor oil with APTES/TIP and TEOS/TIP*. *Progress in Organic Coatings*, 2013. **76**(4): p. 736-742.
33. Brasil, M.C., et al., *Organic–Inorganic Hybrid Films Based on Hydroxylated Soybean Oils*. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 2007. **84**(3): p. 289-295.
34. Ionescu, M., *Chemistry and technology of polyols for polyurethanes*. 2005, Shrewsbury: Rapra Technology.
35. Oertel, G., *Polyurethane handbook: chemistry, raw materials, processing application, properties*. 2 ed. 1994, New York Hanser. 688.
36. Szycher, M., *Szycher's Handbook of Polyurethanes*. 2 ed. 2012, New York: CRC Press. 1092.
37. Vilar, W. *Química e Tecnologia dos Poliuretanos*. 2004 [cited 2015 15/12/2015]; Available from: <http://www.poliuretanos.com.br/>.
38. Wong, C.S. and Badri, K.H., *Chemical Analyses of Palm Kernel Oil-Based Polyurethane Prepolymer*. *Materials Sciences and Applications*, 2012. **3**(2): p. 78-86.
39. Coleman, M.M., et al., *Hydrogen bonding in polymers. 4. Infrared temperature studies of a simple polyurethane*. *Macromolecules*, 1986. **19**(8): p. 2149-2157.
40. Ti, Y., Wen, Q., and Chen, D., *Characterization of the hydrogen bond in polyurethane/attapulgit nanocomposites*. *Journal of Applied Polymer Science*, 2016. **133**(9): p. n/a-n/a.
41. Ti, Y. and Chen, D., *Mechanical and dynamic mechanical properties of polyurethane/Fe-octacarboxyl acid phthalocyanine blends*. *Progress in Organic Coatings*, 2013. **76**(1): p. 119-124.
42. Mattia, J. and Painter, P., *A Comparison of Hydrogen Bonding and Order in a Polyurethane and Poly(urethane–urea) and Their Blends with Poly(ethylene glycol)*. *Macromolecules*, 2007. **40**(5): p. 1546-1554.
43. Crawford, D.M., Bass, R.G., and Haas, T.W., *Strain effects on thermal transitions and mechanical properties of thermoplastic polyurethane elastomers*. *Thermochimica Acta*, 1998. **323**(1–2): p. 53-63.
44. Wilkes, G.L. and Emerson, J.A., *Time dependence of small-angle x-ray measurements on segmented polyurethanes following thermal treatment*. *Journal of Applied Physics*, 1976. **47**(10): p. 4261-4264.
45. Petrović, Z.S. and Ferguson, J., *Polyurethane elastomers*. *Progress in Polymer Science*, 1991. **16**(5): p. 695-836.
46. Petrović, Z.S., et al., *Phase structure in segmented polyurethanes having fatty acid-based soft segments*. *Polymer*, 2013. **54**(1): p. 372-380.
47. Ryan, A.J. *Crystallizable Block Copolymers: Earlier Projects*. [cited 2016 10/07/2016]; Available from: www.princeton.edu.
48. Yemul, O.S. and Petrović, Z.S., *Thermoplastic polyurethane elastomers from modified oleic acid*. *Polymer International*, 2014. **63**(10): p. 1771-1776.
49. Bueno-Ferrer, C., et al., *Structure and Morphology of New Bio-Based Thermoplastic Polyurethanes Obtained From Dimeric Fatty Acids*. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2012. **297**(8): p. 777-784.

50. Allauddin, S., et al., *One-pot synthesis and physicochemical properties of high functionality soy polyols and their polyurethane-Urea coatings*. Industrial Crops and Products.
51. Narayan, R., et al., *Synthesis and characterization of crosslinked polyurethane dispersions based on hydroxylated polyesters*. Journal of Applied Polymer Science, 2006. **99**(1): p. 368-380.
52. Karmalm, P., et al., *Network formation by epoxidised soybean oil in plastisol poly(vinyl chloride)*. Polymer Degradation and Stability, 2009. **94**(11): p. 1986-1990.
53. Mallégo, J., Lemaire, J., and Gardette, J.-L., *Drier influence on the curing of linseed oil*. Progress in Organic Coatings, 2000. **39**(2-4): p. 107-113.
54. ASTM-D16, *Standard Terminology for Paint, Related Coatings, Materials, and Applications*. 2014, American Society for Testing and Materials.
55. KICKELBICK, G., *Hybrid materials: synthesis, characterization, and applications*. 2007, Weinheim: Wiley-vch.
56. Schubert, U., Huesing, N., and Lorenz, A., *Hybrid Inorganic-Organic Materials by Sol-Gel Processing of Organofunctional Metal Alkoxides*. Chemistry of Materials, 1995. **7**(11): p. 2010-2027.
57. Schottner, G., *Hybrid Sol-Gel-Derived Polymers: Applications of Multifunctional Materials*. Chemistry of Materials, 2001. **13**(10): p. 3422-3435.
58. Ni, H., et al., *Polyurea/polysiloxane ceramer coatings*. Progress in Organic Coatings, 2000. **38**(2): p. 97-110.
59. Wen, J. and Wilkes, G.L., *Organic/Inorganic Hybrid Network Materials by the Sol-Gel Approach*. Chemistry of Materials, 1996. **8**(8): p. 1667-1681.
60. Brinker, C.J., *Hydrolysis and condensation of silicates: Effects on structure*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1988. **100**(1-3): p. 31-50.
61. Ghosal, A., Rahman, O.U., and Ahmad, S., *High-Performance Soya Polyurethane Networked Silica Hybrid Nanocomposite Coatings*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2015. **54**(51): p. 12770-12787.
62. Ajayan, P.M., Schadler, L.S., and Braun, P.V., *Nanocomposite Science and Technology*. 2006: Wiley.
63. Smallwood, I.M., *Acetone*, in *Handbook of Organic Solvent Properties*, I.M. Smallwood, Editor. 1996, Butterworth-Heinemann: Oxford. p. 171-173.
64. Van Krevelen, D.W., *Properties of polymers*. 3 ed. 1990, New York: Elsevier. 875.
65. ASTM-D1639, *Standard Test Method for Acid Value of Organic Coating Material*. 1990, American Society for Testing and Materials.
66. ASTM-D4274, *Standard Test Methods for Testing Polyurethane Raw Materials: Determination of Hydroxyl Numbers of Polyols*. 2011, American Society for Testing and Materials.
67. ASTM-D2572, *Standard Test Method for Isocyanate Groups in Urethane Materials or Prepolymers*. 2010, American Society for Testing and Materials.
68. ASTM-D2765, *Standard Test Methods for Determination of Gel Content and Swell Ratio of Crosslinked Ethylene Plastics*. 2001, American Society for Testing and Materials.

69. Owens, D.K. and Wendt, R.C., *Estimation of the surface free energy of polymers*. Journal of Applied Polymer Science, 1969. **13**(8): p. 1741-1747.
70. Feigin, L., Svergun, D.I., and Taylor, G.W., *General principles of small-angle diffraction*. 1987: Springer.
71. Glatter, O. and Kratky, O., *Small Angle X-ray Scattering*. 1982: Academic Press.
72. Kohlbrecher, J., *SASfit: A program for fitting simple structural models to small angle scattering data*. Paul Scherrer Institut, Laboratory for Neutron Scattering, 2008.
73. ASTM-B117, *Standard Practice for Operating Salt Spray (Fog) Apparatus*. 2011, American Society for Testing and Materials.
74. ASTM-D7378, *Standard Practice for Measurement of Thickness of Applied Coating Powders to Predict Cured Thickness*. 2010, American Society for Testing and Materials.
75. ASTM-D3359, *Standard Test Methods for Measuring Adhesion by Tape Test*. 2009, American Society for Testing and Materials.
76. ASTM-D522/D522M, *Standard Test Methods for Mandrel Bend Test of Attached Organic Coatings*. 2013, American Society for Testing and Materials.
77. ASTM-D2794, *Standard Test Method for Resistance of Organic Coatings to the Effects of Rapid Deformation (Impact)*. 2010, American Society for Testing and Materials.
78. Kiatsimkul, P.-p., Suppes, G.J., and Sutterlin, W.R., *Production of new soy-based polyols by enzyme hydrolysis of bodied soybean oil*. Industrial Crops and Products, 2007. **25**(2): p. 202-209.
79. Adhvaryu, A. and Erhan, S.Z., *Epoxidized soybean oil as a potential source of high-temperature lubricants*. Industrial Crops and Products, 2002. **15**(3): p. 247-254.
80. kantheti, S., et al., *Synthesis and characterization of triazole rich polyether polyols using click chemistry for highly branched polyurethanes*. Reactive and Functional Polymers, 2013. **73**(12): p. 1597-1605.
81. Setyaningrum, D.L., Riyanto, S., and Rohman, A., *Analysis of corn and soybean oils in red fruit oil using FTIR spectroscopy in combination with partial least square*. International Food Research Journal, 2013. **20**(4): p. 1977-1981.
82. Yoshida, S. and Yoshida, H., *Nondestructive analyses of unsaturated fatty acid species in dietary oils by attenuated total reflectance with Fourier transform IR spectroscopy*. Biopolymers, 2003. **70**(4): p. 604-613.
83. Muik, B., et al., *Direct monitoring of lipid oxidation in edible oils by Fourier transform Raman spectroscopy*. Chemistry and Physics of Lipids, 2005. **134**(2): p. 173-182.
84. Katumba, G., Mwakikunga, B., and Mothibinyane, T., *FTIR and Raman Spectroscopy of Carbon Nanoparticles in SiO₂, ZnO and NiO Matrices*. Nanoscale Research Letters, 2008. **3**(11): p. 421 - 426.
85. Godoy, S., Ferrão, M., and Gerbase, A., *Determination of the Hydroxyl Value of Soybean Polyol by Attenuated Total Reflectance/Fourier Transform Infrared Spectroscopy*. Journal of the American Oil Chemists' Society, 2007. **84**(6): p. 503-508.

86. Miyake, Y., Yokomizo, K., and Matsuzaki, N., *Rapid determination of iodine value by ¹H nuclear magnetic resonance spectroscopy*. Journal of the American Oil Chemists' Society, 1998. **75**(1): p. 15-19.
87. Güler, Ö.K., Güner, F.S., and Erciyes, A.T., *Some empirical equations for oxypolymerization of linseed oil*. Progress in Organic Coatings, 2004. **51**(4): p. 365-371.
88. Choe, E. and Min, D.B., *Chemistry of Deep-Fat Frying Oils*. Journal of Food Science, 2007. **72**(5): p. R77-R86.
89. Odian, G., *Principles of Polymerization*. 4 ed. 2004, Hoboken: John Wiley & Sons, Inc. 812.
90. Wang, T. and Briggs, J., *Rheological and thermal properties of soybean oils with modified FA compositions*. Journal of the American Oil Chemists' Society, 2002. **79**(8): p. 831-836.
91. Metin, S. and Hartel, R.W., *Crystallization of Fats and Oils*, in *Bailey's Industrial Oil and Fat Products*. 2005, John Wiley & Sons, Inc.
92. Domingues, M.A.F., et al., *Advances in Lipids Crystallization Technology*, in *Advanced Topics in Crystallization*. 2015.
93. Geller, D. and Goodrum, J., *Rheology of vegetable oil analogs and triglycerides*. Journal of the American Oil Chemists' Society, 2000. **77**(2): p. 111-114.
94. Santos, J.C.O., Santos, I.M.G., and Souza, A.G., *Effect of heating and cooling on rheological parameters of edible vegetable oils*. Journal of Food Engineering, 2005. **67**(4): p. 401-405.
95. Conceição, M.M., et al., *Rheological Behavior of Castor Oil Biodiesel*. Energy & Fuels, 2005. **19**(5): p. 2185-2188.
96. Shaik, A., Narayan, R., and Raju, K.V.S.N., *Synthesis and properties of siloxane-crosslinked polyurethane-urea/silica hybrid films from castor oil*. Journal of Coatings Technology and Research, 2014. **11**(3): p. 397-407.
97. Valério, A., Araújo, P.H.H., and Sayer, C., *Preparation of poly(urethane-urea) nanoparticles containing açai oil by miniemulsion polymerization*. Polímeros, 2013. **23**: p. 451-455.
98. Lenza, R.F.S. and Vasconcelos, W.L., *Structural evolution of silica sols modified with formamide*. Materials Research, 2001. **4**: p. 175-179.
99. Viart, N., Niznansky, D., and Rehspringer, J.L., *Structural evolution of a formamide modified sol—Spectroscopic study*. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 1997. **8**(1-3): p. 183-187.
100. Ay, F. and Aydinli, A., *Comparative investigation of hydrogen bonding in silicon based PECVD grown dielectrics for optical waveguides*. Optical Materials, 2004. **26**(1): p. 33-46.
101. Luna-López, J.A., et al., *FTIR and photoluminescence of annealed silicon rich oxide films*. Superficies y vacío, 2009. **22**: p. 11-14.
102. Iwamoto, T. and Mackenzie, J.D., *Ormosil coatings of high hardness*. Journal of Materials Science, 1995. **30**(10): p. 2566-2570.

103. Vezir Kahraman, M., et al., *The novel use of organo alkoxy silane for the synthesis of organic–inorganic hybrid coatings*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2006. **352**(21–22): p. 2143-2151.
104. Luan, Z., et al., *Preparation and characterization of (3-aminopropyl)triethoxysilane-modified mesoporous SBA-15 silica molecular sieves*. Microporous and Mesoporous Materials, 2005. **83**(1–3): p. 150-158.
105. Kim, H.K., et al., *Highly Efficient Organic/Inorganic Hybrid Nonlinear Optic Materials via Sol–Gel Process: Synthesis, Optical Properties, and Photobleaching for Channel Waveguides*. Chemistry of Materials, 1999. **11**(3): p. 779-788.
106. Jena, K.K., et al., *Novel hyperbranched waterborne polyurethane-urea/silica hybrid coatings and their characterizations*. Polymer International, 2011. **60**(10): p. 1504-1513.
107. Mishra, A.K., et al., *Hyperbranched polyurethane (HBPU)-urea and HBPU-imide coatings: Effect of chain extender and NCO/OH ratio on their properties*. Progress in Organic Coatings, 2012. **74**(1): p. 134-141.
108. Sardon, H., et al., *Synthesis of room temperature self-curable waterborne hybrid polyurethanes functionalized with (3-aminopropyl)triethoxysilane (APTES)*. Polymer, 2010. **51**(22): p. 5051-5057.
109. Xu, Y., et al., *Morphology and properties of thermoplastic polyurethanes with dangling chains in ricinoleate-based soft segments*. Polymer, 2008. **49**(19): p. 4248-4258.
110. Han, Y., et al., *Improved water resistance, thermal stability, and mechanical properties of waterborne polyurethane nanohybrids reinforced by fumed silica via in situ polymerization*. High Performance Polymers, 2014.
111. Zia, K.M., et al., *XRD studies of polyurethane elastomers based on chitin/1,4-butane diol blends*. Carbohydrate Polymers, 2009. **76**(2): p. 183-187.
112. Lligadas, G., et al., *Polyurethane Networks from Fatty-Acid-Based Aromatic Triols: Synthesis and Characterization*. Biomacromolecules, 2007. **8**(6): p. 1858-1864.
113. Hojabri, L., Kong, X., and Narine, S.S., *Fatty Acid-Derived Diisocyanate and Biobased Polyurethane Produced from Vegetable Oil: Synthesis, Polymerization, and Characterization*. Biomacromolecules, 2009. **10**(4): p. 884-891.
114. Javni, I., et al., *Thermoplastic polyurethanes with controlled morphology based on methylenediphenyldiisocyanate/isosorbide/butanediol hard segments*. Polymer International, 2015. **64**(11): p. 1607-1616.
115. Petrović, Z.S., et al., *Effect of silica nanoparticles on morphology of segmented polyurethanes*. Polymer, 2004. **45**(12): p. 4285-4295.
116. Król, P. and Król, B., *Surface free energy of polyurethane coatings with improved hydrophobicity*. Colloid and Polymer Science, 2012. **290**(10): p. 879-893.
117. Pergal, M.V., et al., *Surface and thermomechanical characterization of polyurethane networks based on poly(dimethylsiloxane) and hyperbranched polyester*. eXPRESS Polymer Letters, 2013. **7**(10): p. 806–820.

118. Ti, Y., Lv, Y., and Chen, D., *The preparation and characterization of Fe-octacarboxyl acid phthalocyanine—polyethylene glycol/polyurethane blends*. Journal of Polymer Research, 2014. **21**(5): p. 1-9.
119. Dunn, R.O., *Crystallization Behavior of Fatty Acid Methyl Esters*. Journal of the American Oil Chemists' Society, 2008. **85**(10): p. 961-972.
120. Gharibi, R., Yousefi, M., and Yeganeh, H., *Synthesis, characterization and assessment of poly(urethane-co-pyrrole)s derived from castor oil as anticorrosion coatings for stainless steel*. Progress in Organic Coatings, 2013. **76**(10): p. 1454-1464.