**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS**

FÁBIO AUGUSTO DE SOUZA FERREIRA

Desenvolvimento de materiais híbridos baseados em poliimida

São Carlos
2014

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS**

FÁBIO AUGUSTO DE SOUZA FERREIRA

Desenvolvimento de materiais híbridos baseados em poliimida

Versão Corrigida
Original na Unidade

Tese apresentada a Escola de Engenharia de São Carlos, da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Ciências.

Área de concentração: Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais.

Orientador: Prof. **Dr. Ubirajara Pereira Rodrigues Filho**

São Carlos
2014

AUTORIZO A REPRODUÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO,
POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS
DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

F383d Ferreira, Fábio Augusto de Souza
Desenvolvimento de materiais híbridos baseados em
poliimida / Fábio Augusto de Souza Ferreira; orientador
Ubirajara Pereira Rodrigues Filho. São Carlos, 2014.

Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação
Interunidades em Ciências e Engenharia de Materiais e
Área de Concentração em Desenvolvimento Caracterização
e Aplicação de Materiais -- Escola de Engenharia de São
Carlos; Instituto de Física de São Carlos; Instituto de
Química de São Carlos, da Universidade de São Paulo,
2014.

1. Poliimida. 2. ORMOSIL. 3. HPW. 4. Materiais
híbridos. 5. Revestimento anticorrosivo. 6. Materiais
dielétricos. I. Título.

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidato: Bacharel **FÁBIO AUGUSTO DE SOUZA FERREIRA.**

Título da tese: "Desenvolvimento de materiais híbridos baseados em polimido".

Data da defesa: 10/07/2014.

Comissão Julgadora:

Resultado:

Prof. Associado **Ubirajara Pereira Rodrigues Filho**
(Orientador)
(Instituto de Química de São Carlos/IQSC)

aprovado

Prof. Titular **Hellmut Eckert**
(Instituto de Física de São Carlos/IFSC)

aprovado

Prof. Dr. **Miguel Jafelicci Junior**
(Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho"/UNESP-
Araraquara)

aprovado

Prof. Dr. **Dante Luis Chinaglia**
(Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho"/UNESP-Rio Claro)

aprovado

Prof. Dr. **Massao Ionashiro**
(Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho"/UNESP-
Araraquara)

aprovado

Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia
de Materiais:

Prof. Titular **Waldek Wladimir Bose Filho**

Presidente da Comissão de Pós-Graduação:
Prof. Associado **Paulo César Lima Segantine**

Dedico este trabalho com todo o meu amor e respeito aos meus pais Aloysio e Carmen pelos ensinamentos, força e amor incondicional.

Agradecimentos

Novamente e sempre, agradeço aos meus pais, Aloysio e Carmen, meu porto seguro, e a todos os meus familiares em especial a minha avó Ursulina, a minha tia Olga, minha tia Elizabeth, minha tia Benes e meu tio Soares. Amo muito vocês!

Ao professor Dr. Ubirajara Pereira Rodrigues Filho, pela oportunidade, orientação, discussões científicas, por confiar no meu trabalho e, principalmente, pela preocupação com a formação de seus alunos.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq, processo: 142910/2010-4) pela concessão de bolsa de doutorado e apoio financeiro no país.

Ao Programa de Pós-graduação, a secretaria de pós-graduação, o setor de convênios, e a todos os funcionários da oficina mecânica, elétrica e vidraria, pela solicitude e trabalho bem feito. Além dos técnicos de laboratório José Augusto (Guto), Mauro, Gabriel e Valdecir pelas conversas e ajuda na execução de diversos experimentos.

Ao Grupo de Crescimento de Cristais e Materiais Cerâmicos (GCCMC), a Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA), ao Grupo de Polímeros Prof. Bernhard Gross, ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), ao Prof. Dr. José Fabián Schneider, ao Dr. Marcos Oliveira e ao Dr. Marcelo de Assumpção Pereira da Silva pela colaboração em diversos experimentos sem os quais a conclusão dessa tese não seria possível.

Aos amigos do Grupo de Química de Materiais Híbridos e Inorgânicos (GQMatHI) pelo companheirismo, respeito, discussões científicas, “horas do café” e momentos de descontração ao longo desses anos que tornaram o desenvolvimento do trabalho mais leve.

Aos amigos da universidade e de fora dela, em especial: Erenilson, (Gugu), Erivaldo (Teko), Anderson Nascimento (Bolacha), Anderson Oliveira (Carequinha), João Paulo, Luis Flávio (Baixinho), Flávio (Ortobom), Marcio Gomes (Nariz), Dionísio (Dio), Stênio (Gordinho), Patrick (Carismático), Denilson (Pra frente), Ricardo (Gordo), Daniel Komatsu (Koxonha), Daniel Cantane (Scooby), Liliane (Lili), Vinícius (Níciu), Herbert (Perereca), Rafael Nagao (Nagao), Flávio Nikkuni (Koxó), Tonimar (Tonilindo) e Fernanda (Fer).

A Vanessa, minha esposa, minha melhor amiga e meu amor. E a toda a família dela pelo apoio e carinho.

E a todos os demais que colaboraram de alguma forma para eu chegar até aqui, seja com discussões científicas, momentos de descontração, ensinamentos, palavras de conforto, carinho e apoio, os meus sinceros agradecimentos.

“Vamo que vamo garoto!”

Sr. Roberto (Zelador)

RESUMO

FERREIRA, F. A. S. **Desenvolvimento de materiais híbridos baseados em poliimida**. 2014. 124 f. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2014.

Nesse trabalho são discutidos os resultados a respeito de materiais híbridos baseados na poliimida, PI, obtida por reações de policondensação entre a diamina 4,4'-Oxidianilina (ODA) e o dianidrido 4,4'-Oxidiftálico (ODPA), seguida de imidização térmica. O estudo foca na influência do tempo de tratamento (1, 15 e 60 min) e na temperatura de decomposição térmica (500 °C) sobre as propriedades da PI. Os experimentos foram realizados sob fluxo de Argônio e os materiais obtidos apresentam características intermediárias entre PI e materiais carbonáceos. Dados de Nanoindentação (NI) revelaram aumento de até 50 % de dureza para os filmes tratados por 60 min. ODPA e ODA serviu ainda de base para a preparação do revestimento híbrido contendo ORMOSIL gerado *in situ* por catálise ácida via processo sol-gel a partir do (3-aminopropil)trietóxissilano (APTES) e Tetraetil Ortossilicato (TEOS). O revestimento obtido é homogêneo e tem boa interação com o substrato (aço inoxidável 316 L). A polarização potenciodinâmica revelou uma proteção elevada tanto em solução de NaCl 3,5 % em massa quanto em H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹, em relação ao aço sem revestimento, com densidade de corrente da ordem de 10⁻⁹ A cm⁻², na faixa de -700 a 500 mV *vs* Ag/AgCl. Por fim, filmes híbridos baseados em ODPA, ODA, APTES e TEOS, adicionados de Ácido Fosfotungstico (HPW) foram preparados e avaliados por Espectroscopia na região do Infravermelho com Transformada de Fourier e Ressonância Magnética Nuclear de Silício e Fósforo (²⁹Si e ³¹P MAS NMR) que confirmaram a formação da PI e da rede ORMOSIL, bem como revelam que a estrutura do HPW permaneceu intacta após o processo de síntese. Mapeamentos realizados por Micro-fluorescência de Raios X assistida por Luz Síncrotron (μ-XRF) mostram uma boa dispersão da fase inorgânica (ORMOSIL e HPW) na orgânica (POO), e todos os materiais são termicamente estáveis até aproximadamente 500 °C, de acordo com as curvas obtidas por Termogravimetria (TGA). Outras técnicas de caracterização também foram usadas para uma investigação mais detalhada dos materiais.

Palavras-chave: Poliimida. ORMOSIL. HPW. Materiais híbridos. Revestimento anticorrosivo. Materiais dielétricos.

ABSTRACT

FERREIRA, F. A. S. **Development of hybrid materials based on polyimide**. 2014. 124 f. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2014.

In this thesis are presented the results and considerations related to several hybrid materials derived from the polyimide, PI, obtained by polycondensation reactions between 4,4'-Oxydianiline (ODA) and 4,4'-Oxydiphthalic (ODA), followed by thermal imidization. The study focuses on the effect of thermal treatment time (1, 15 and 60 min) and the temperature of beginning of thermal decomposition (773 K) on the properties of PI. The experiments were performed under Argon flow, and the materials presented intermingled properties of PI and carbonaceous materials. The hardness, evaluated by Nanoindentation (NI), reached an increase of 50 % for POO films treated for 60 min. POO was also used for the preparation of the hybrid coating containing ORMOSIL obtained *in situ* by acid catalysis via sol-gel process from (3-aminopropyl)triethoxysilane (APTES) and Tetraethyl Orthosilicate (TEOS). The coating is homogeneous and present a good interaction with the substrate (316L stainless steel). Data of potentiodynamic polarization revealed a high protection both under NaCl 3.5 wt% and H₂SO₄ 0.5 mol L⁻¹ solutions related to the neat substrate, with current density of order 10⁻⁹ A cm⁻², in range potential of -700 to 500 mV vs Ag/AgCl. Finally, hybrid films were prepared based on ODPA, ODA, APTES and TEOS, in addition to Phosphotungstic Acid (HPW). The characteristics of all materials were evaluated by Fourier Transform Infrared Spectroscopy in Middle and Near Infrared region (FTMIR and FTNIR), and Magic Angle Spinning-Nuclear Magnetic Resonance of Silicon 29 and Phosphorus 31 (²⁹Si and ³¹P MAS NMR) which confirmed the ORMOSIL network formation, as well as revealed that the HPW structure remained intact after the synthesis process. Mapping performed by Assisted Synchrotron Light X-ray Micro Fluorescence (μ-XRF) the good dispersion of the inorganic phase (ORMOSIL and HPW) in the organic phase (POO). All materials are thermally stable up to 773 K, according to Thermogravimetric Analysis (TGA). Other techniques of characterization were also used to further investigation of the materials.

Keywords: Polyimide. ORMOSIL. HPW. Hybrid materials. Anticorrosive coating. Dielectric materials.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Resumo da história dos materiais ao longo dos anos.....	33
Figura 2 - Materiais híbridos e sua relação com as diversas áreas do conhecimento humano.....	35
Figura 3 – Representação dos grupos funcionais característicos do a) PAA e b) PI.....	37
Figura 4 - Mecanismo geral de reação do método em duas etapas utilizado na síntese de poliimidas.....	38
Figura 5 - Representação da estrutura do poli(4,4'-oxidifenileno-piromelitimida), Kapton TM	39
Figura 6 - Representação da formação de um CTC intra e intermolecular em PI.	41
Figura 7 - Representações de alguns dos diferentes tipos de materiais híbridos. <i>Classe I</i> : a) Blendas, b) Redes inter-penetrantes; <i>Classe II</i> : c) Partículas, clusters inorgânicos ligados covalentemente a uma matriz polimérica orgânica, d) Polímeros orgânicos e inorgânicos ligados covalentemente.....	44
Figura 8 - Tipos de alcóxissilanos organicamente modificados encontrados. a) Modificador de rede, b) Funcionalizador de rede, c) Formador de rede.....	45
Figura 9 - Esquema de reações e representação do processo sol-gel.....	47
Figura 10 - Diferenças no mecanismo de reação do processo sol-gel de acordo com o tipo de catalisador usado para a hidrólise e condensação dos alcóxidos de silício, e a característica dos produtos formados.....	48

Figura 11 - Esquema do processo de corrosão que ocorre em metais em contato com eletrólito.....	51
Figura 12 - Representação do procedimento de medida da taxa de corrosão por extrapolação.....	52
Figura 13 - Esquema do comportamento da polarização potenciodinâmica.....	53
Figura 14 - Representação da corrosão a) uniforme, e b) alveolar (<i>pitting</i>).....	54
Figura 15 - Representação esquemática da estrutura de isômeros a dos heteropoliânions do tipo Keggin, $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$, enfatizando a posição dos íons O^{2-} , dos íons M (W, V, Mo) e dos heteroíons X (P, As, Sb, Fe, Cr, etc.) e das tríades M_3O_3	59
Figura 16 - Esquema do processo de decomposição térmica do ácido fosfotungstico (HPW).....	61
Figura 17 - Representação geral do procedimento de síntese e do ciclo térmico de tratamento usado no preparo dos filmes de POO.....	70
Figura 18 - Descrição do procedimento de tratamento térmico usado na carbonização dos filmes de POO.....	71
Figura 19 - Esquema geral de preparação dos revestimentos híbridos anticorrosivos.....	72
Figura 20 - Esquema geral de preparação dos filmes híbridos autossuportados de PI-ORMOSIL-HPW.....	73
Figura 21 – Esquema de preparação dos filmes híbridos PI-ORMOSIL-HPW....	85

Figura 22 - Espectros de ATR-FTIR obtidos para PAA, aqui representado por OO, e POO.....	86
Figura 23 - Curvas termogravimétricas obtidas para PAA (OO) e POO com suas respectivas derivadas das curvas.....	87
Figura 24 - Isoterma obtida para POO tratado a 500 °C por 15 minutos (P500-15).....	89
Figura 25 - Espectro de EPR obtido para POO e P500-15. A foto inserida é referente ao polímero termicamente tratado (P500-15).....	90
Figura 26 - Espectros de FTNIR obtidos para os filmes POO tratados termicamente a 500 °C em diferentes temperaturas.....	91
Figura 27 - Representação do processo e decomposição térmica sofrido por POO a 500 °C em atmosfera de Argônio.....	92
Figura 28 - Curvas DSC obtidas para POO e P500-15 em atmosfera de Argônio.....	93
Figura 29 - Padrões de difração de raios X obtidos para POO, P500-15 e P500-60 em ângulo rasante e modo 2θ	94
Figura 30 - Padrões de difração de raios X obtidos por WAXS para POO e P500-15.....	95
Figura 31 - Representação da possível estrutura molecular das cadeias dos filmes PI.....	96
Figura 32 - Micrografias obtidas por SEM do topo para: a) POO, b) P500-1, c) P500-15, d) P500-60; e da fratura: e) POO, f) P500-1, g) P500-15, h) P500-60...	97

Figura 33 - Imagens de AFM obtidas em modo tapping para POO e P500-60.....	98
Figura 34 - Dureza (esquerda) e Módulo Young (direita) versus a profundidade de indentação medido para POO e seus filmes termicamente tratados.....	99
Figura 35 - Permissividade elétrica obtida em função da frequência e da temperatura para POO e os materiais carbonizados.....	99
Figura 36 - Representação da estrutura da PI carbonizada baseado no modelo de microcapacitor.....	101
Figura 37 - Fotografias tiradas do processo de preparação dos revestimentos: a) deposição da solução híbrida de PAA sobre os substratos de aço inoxidável 316L limpos, b) Pré tratamento térmico, c) Substrato sem revestimento (1) e após revestimento (2).....	105
Figura 38 - Espectro de R-FTIR obtido para o revestimento PAT.....	106
Figura 39 - a) Micrografia obtida por SEM para o revestimento PAT; mapeamento obtido por EDX para a camada K _a do b) carbono, c) oxigênio e d) silício.....	107
Figura 40 - Imagens de a) altura e b) fase, obtidas por AFM para PAT.....	107
Figura 41 - Espectros na região do infravermelho médio obtidos por T-FTMIR para POA.....	108
Figura 42 - Curva termogravimétrica, e sua respectiva derivada, obtida para PAT em atmosfera de ar sintético.....	109
Figura 43 - Propriedades mecânicas do revestimento PAT obtidas por nanoindentação: a) Dureza e b) Módulo de Elasticidade.....	110

Figura 44 - Representação dos campos de força mecânicas que atuam sobre uma superfície durante a penetração da ponta nos experimentos de nanoindentação.....	111
Figura 45 - Avaliação da adesão do revestimento PAT através de nanorrisco, com diferentes cargas aplicadas.....	111
Figura 46 - Curvas potenciodinâmicas obtidas o aço inoxidável 316 L, sem revestimento (em preto) e revestido com PAT (em azul), em solução aquosa de NaCl 3,5 % em massa.....	112
Figura 47 - Imagens de micrografias obtidas por SEM para o revestimento polarizado em solução de NaCl 3,5 % em massa. a) Filme protetor após um processo ciclo normal de polarização; b), c) e d) Filme mantido sobre Filme polarizado e mantido em potencial de 2 V por 15 min em diferentes ampliações.....	113
Figura 48 - Curvas potenciodinâmicas obtidas o aço inoxidável 316 L, sem revestimento (em preto) e revestido com PAT (em azul), em solução aquosa de ácido sulfúrico 0,5 mol l ⁻¹	113
Figura 49 - Imagens de micrografias obtidas por SEM para o revestimento polarizado em solução de NaCl 3,5 % em massa. a) Filme protetor após um processo ciclo normal de polarização; b), c) e d) Filme mantido sobre Filme polarizado e mantido em potencial de 2 V por 15 min em diferentes ampliações.....	114
Figura 50 – Ângulo de contato obtido para a) aço 316L e b) revestimento de PAT.....	114
Figura 51 - Fotografias tiradas de a) Filme POO e b) Filme PATH2.....	118

Figura 52 - Espectros obtidos na região do infravermelho médio para os materiais híbridos.....	119
Figura 53 - Espectros obtidos na região do infravermelho médio para os materiais híbridos.....	120
Figura 54 - Intensidades de espalhamento WAXS obtidas para os filmes híbridos com representação da estrutura POOS.....	121
Figura 55 - Espectros de NMR obtidos para o núcleo de ^{31}P do HPW presente nos filmes híbridos.....	122
Figura 56 - Espectros de XANES obtidos para a borda L_3 do tungstênio do HPW presente no filme de PATH2 e HPW (referência), indicando a retenção da estrutura Keggin após a imobilização.....	122
Figura 57 - Espectros de NMR obtidos para o núcleo de ^{29}Si da rede ORMOSIL formada nos filmes híbridos com a respectiva representação dos diferentes sinais encontrados para o silício.....	123
Figura 58 – Micrografias obtidas para os filmes híbridos por SEM para o topo a) PATH1, b) PATH2, c) PATH3, e para a fratura d) PATH1, e) PATH2, e f) PATH3.....	124
Figura 59 – Mapeamento dos filmes híbridos a,c) PATH1 e b,d) PATH3 obtidos por μ -XRF usando as linhas de emissão do Si e W.....	125
Figura 60 – Imagens obtidas por AFM comparando a morfologia de a) POO, b) PAT e c) PATH2.....	126
Figura 61 – Micrografias obtidas para PATH3 a) antes e b) após o tratamento térmico de imidização.....	126

Figura 62 – Curvas termogravimétricas obtidas para os filmes híbridos.....	127
Figura 63 – Derivada das curvas termogravimétricas obtidas para os filmes híbridos.....	128
Figura 64 – Espectros de absorção na região do UV-Vis obtidos para os filmes híbridos contendo uma comparação entre POO, PAT e PATH2.....	129
Figura 65 – Permissividade em função da temperatura para os filmes do sistema PI-ORMOSIL-HPW.....	129
Figura 66 – Desenho esquemático da possível estrutura encontrada para o sistema híbrido PI-ORMOSIL-HPW.....	130

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Descrição dos materiais obtidos.....	88
Tabela 2 - Informações gerais dos filmes híbridos obtidos para o sistema PI-ORMOSIL-HPW, além dos dados de POO e PAT.....	117

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ODPA – Dianidrido 4,4'-oxidiftálico

ODA – 4,4'-Oxidianilina

PAA – Poli(ácido âmico)

PI – Poliimida

POO – Poliimida obtida a partir de ODPA e ODA

APTES – (3-aminopropil)trietóxissilano

TEOS – Tetraetil Ortossilicato

XRD - Difractometria de Raios X (*X-ray Diffraction*)

EDX - Energia Dispersiva de Raios X (*Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*)

FTIR - Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier

NMR – Ressonância Magnética Nuclear (*Nuclear Magnetic Resonance*)

SEM – Microscopia Eletrônica de Varredura (*Scanning Electron Microscopy*)

μ-XRF – Microfluorescência de Raios X

TGA - Análise Termogravimétrica

PAT – Poliimida baseada e POO contendo ORMOSIL (TEOS e APTES)

POA – Poliimida obtida a partir de OPDA e APTES

XANES – Absorção de Raios X perto da zona de borda (*X-ray Absorption Near Edge Structure*)

HPW – Ácido Fosfotungstico

BSU – Unidade Básica Estrutural (*Basic Structural Unit*)

DMAc – Dimetilacetamida

AFM – Microscopia de Força Atômica (*Atomic Force Microscopy*)

ATR-FTMIR – Espectroscopia na região do Infravermelho Médio em modo de Reflectância Externa (*Middle Fourier Transform Infrared in Attenuated Total Reflectance Spectroscopy*)

R-FTMIR – Espectroscopia na região do Infravermelho Médio em modo de Reflectância Interna (*Middle Fourier Transform Infrared with Internal Reflectance Spectroscopy*)

T-FTNIR – Espectroscopia na região do Infravermelho Próximo em modo de Transmissão (*Near Fourier Transform Infrared in Transmission mode Spectroscopy*)

WAXS – Espalhamento de Raios X em Alto Ângulo (*Wide-angle X-ray Scattering*)

T_g – Temperatura de transição vítrea (*Glass transition temperature*)

DPPH – Di(fenil)-(2,4,6-trinitrofenil)iminoazanio

SUMÁRIO

Capítulo 1 Fundamentação Teórica.....	31
1.1 ASPECTOS GERAIS.....	33
1.2 POLIIMIDA.....	36
1.2.1 Metodologia de síntese em duas etapas.....	37
1.2.2 Considerações sobre o processo de síntese e relação estrutura-propriedade.....	39
1.2.3 Carbonização de poliimidas.....	41
1.3 MATERIAIS HÍBRIDOS.....	43
1.3.1 Processo sol-gel.....	46
1.4 CORROSÃO.....	49
1.4.1 Eletroquímica e corrosão.....	49
1.4.2 Tipos de corrosão.....	54
1.4.3 Aço inoxidável.....	55
1.4.4 Revestimentos protetores.....	56
1.5 POLIOXOMETALATOS.....	58
Capítulo 2 Objetivos.....	63
Capítulo 3 Materiais e Métodos.....	67
3.1 REAGENTES.....	69
3.2 SÍNTESE DOS MATERIAIS.....	69
3.2.1 Síntese da poli(4,4'-oxidianilina oxidiftaliimida) e procedimento de carbonização.....	69
3.2.2 Preparação dos revestimentos híbridos anticorrosivos de POO-ORMOSIL.....	71
3.2.3 Síntese dos filmes híbridos autossuportados de POO-ORMOSIL-HPW.....	72
3.3 CARACTERIZAÇÃO.....	73
3.3.1 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier.....	74
3.3.2 Análise térmica.....	74
3.3.3 Ressonância paramagnética de elétrons.....	75
3.3.4 Cristalinidade.....	75
3.3.5 Morfologia.....	75
3.3.6 Molhabilidade.....	76
3.3.7 Nanoindentação.....	76

3.3.8 Caracterização elétrica.....	77
3.3.9 Ressonância magnética nuclear.....	77
3.3.10 Absorção de raios X perto da zona de borda.....	78
3.3.11 Fluorescência de raios X.....	78
Capítulo 4 Resultado e Discussões.....	81
4.1 POLIIMIDAS.....	83
4.1.1 Obtenção de POO.....	85
4.1.2 Processo de Carbonização.....	88
4.1.2.1 Cristalinidade.....	93
4.1.2.2 Morfologia.....	96
4.1.2.3 Propriedades Mecânicas.....	98
4.1.2.4 Caracterização elétrica.....	99
4.2 REVESTIMENTO ANTICORROSIVO.....	103
4.2.1 Preparação dos revestimentos híbridos anticorrosivos de PI-ORMOSIL.....	105
4.2.2 Homogeneidade do revestimento.....	106
4.2.3 Estabilidade térmica.....	108
4.2.4 Propriedades mecânicas.....	109
4.2.5 Resistência à corrosão.....	111
4.3 Poliimida-ORMOSOL-HPW.....	115
4.3.1 Preparação dos filmes híbridos PI-ORMOSIL-HPW.....	117
4.3.2 Cristalinidade.....	121
4.3.3 Estrutura local.....	121
4.3.4 Morfologia e homogeneidade.....	123
4.3.5 Estabilidade térmica.....	126
4.3.6 Absorção na região do UV-Vis.....	128
Capítulo 5 Conclusões.....	131
5.1 Filmes PI-Carbono.....	133
5.2 Revestimentos contra a Corrosão.....	133
5.3 Filmes híbridos.....	134
5.4 Perspectivas Futuras.....	135
REFERÊNCIAS.....	137

– Capítulo 1 –

Fundamentação Teórica

1.1 ASPECTOS GERAIS

Fazendo uma busca pela história da civilização observa-se que seu progresso foi fortemente impulsionado pela habilidade do homem em manipular os materiais transformando-os em ferramentas úteis. Na pré-história o homem empregava e algumas vezes, processava rochas e outras matérias primas de origem natural, seja orgânica ou inorgânica, para transformá-las em utensílios para obtenção de comida e proteção. Posteriormente, o homem aprendeu a extrair e a manipular os metais o que propiciou um progresso significativo da sociedade. Desde então, o uso de materiais foi tornando-se cada vez mais enraizado no cotidiano humano, e sua contribuição é tão importante que várias eras da humanidade foram denominadas com o nome dos materiais que decidiram as condições de vida daquele tempo. (ASKELAND, D. R.; FULAY, P. P.; WRIGHT, 2010; CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, 2010; DOBRZAŃSKI, 2006; RAO, 2014; VAN VLACK, 1984). Um resumo da história dos materiais é apresentado na Figura 1.

Figura 1 – Resumo da história dos materiais ao longo dos anos.

Fonte: Autoria própria.

Trens, automóveis, aviões, telefones, aparelhos de televisão, computadores e outros itens da vida moderna foram possíveis graças aos avanços na compreensão e manipulação da matéria, e cada vez mais a qualidade de vida e segurança econômica e militar depende da capacidade de sintetizar e processar materiais de forma eficiente e integrá-los em tecnologias

de manufatura economicamente viáveis e ecologicamente seguras, visando um desenvolvimento sustentável (DOBRZAŃSKI, 2006; HAHN, 1994; KELLY, 1999).

O desenvolvimento de materiais requer o conhecimento e controle sobre seus blocos constituintes: átomos, moléculas, arranjos cristalinos e não cristalinos, bem como sobre suas propriedades mecânicas, térmicas, elétricas, magnéticas, óticas, etc. Sendo assim, a área de ciência e engenharia dos materiais ganha destaque, não somente por ser interdisciplinar por natureza, baseada nos fundamentos de química, física e, mais recentemente, biologia, mas também por investigar formas de seleção, processamento e manufatura de diversos tipos de materiais (ASKELAND, D. R.; FULAY, P. P.; WRIGHT, 2010; CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, 2010; VAN VLACK, 1984).

Os avanços na pesquisa em materiais podem ser acompanhados através dos laureados com o prêmio Nobel por trabalhos na área de: *novos materiais*: cerâmicas supercondutoras (1987), fulerenos (1996), polímeros condutores e heteroestruturas supercondutoras (2000), fibras óticas e sensores de CCD (2009), grafeno (2010) e quasicristais (2011); *fenômenos relacionados a materiais*: condensado de Bose-Einstein (2001) e magnetorresistência gigante (2007); *teoria de materiais*: física de cristais líquidos e polímeros (1991) e teoria do funcional da densidade (1998); e *técnicas de caracterização de materiais*: microscopia eletrônica de varredura por tunelamento e microscopia eletrônica de transmissão (1986), ressonância magnética nuclear de alta resolução (1991), difração de nêutrons (1994), espectroscopia de femtossegundos (1999) e espectroscopia de precisão baseada em laser (2005) (RAO, 2014).

Grande parte dos avanços no desenvolvimento de materiais se deve também, ao advento da modelagem computacional aliada as avançadas técnicas de caracterização que permitiram um conhecimento e controle mais profundo sobre a matéria e suas propriedades, o que deu origem aos materiais denominados inteligentes, multifuncionais e biomiméticos, já com aplicação na área da saúde, construção civil, telecomunicações, bens de consumo, transporte, lazer e conforto (GIBSON, 2010; KAMALISARVESTANI et al., 2013; SHEN et al., 2014). Nas universidades e centros de pesquisa em todo o mundo, principalmente nos países desenvolvidos, as agências de fomento vêm investindo grandes porções de seu orçamento em pesquisa em materiais de alto desempenho, fácil processabilidade, com elevada durabilidade e baixo custo (KELLY, 1999).

É importante notar que de uma forma geral, e cada vez mais, nenhum material é usado sozinho, sendo muitos deles obtidos na forma de compósito. Um compósito pode ser definido como uma mistura de dois ou mais constituintes, ou fases, presentes em proporções de mais de 5 % em massa, cuja combinação gera um material com propriedades diferentes da de seus

constituintes. Maior será o controle sobre as propriedades do produto final, quanto maior for à sinergia entre os constituintes, o que está intimamente relacionado à interface entre os mesmos (MATTHEWS, F. L.; RAWLINGS, 1994). Nessa perspectiva, vem aumentando o interesse em uma classe de materiais compósitos denominados híbridos.

A característica fundamental dos materiais híbridos é agregar em um único composto, em nível molecular, as propriedades químicas e físicas de diferentes classes de materiais (JOSÉ, 2005; KICKELBICK, 2007), minimizando, dessa forma, problemas associados à incompatibilidade entre as fases. Assim como a ciência e engenharia dos materiais, a classe dos híbridos também é naturalmente interdisciplinar, como ilustrado na Figura 2. O seu desenvolvimento necessita de conhecimentos básicos de química, física e biologia, para o sucesso efetivo na combinação entre polímeros, cerâmicas e metais; das técnicas de processamento provenientes da engenharia de materiais, e assim por diante. Essa interdisciplinaridade tem possibilitado, ainda que modestamente, suprir as tais demandas por materiais de alto desempenho, durabilidade, baixo custo e fácil processabilidade (SANCHEZ; SHEA; KITAGAWA, 2011).

Figura 2 – Materiais híbridos e sua relação com as diversas áreas do conhecimento humano e a sociedade.

Fonte: Autoria própria.

Poliimidas são de grande interesse na preparação de materiais híbridos de alto desempenho com elevada resistência térmica, mecânica e química. Há bastante literatura

relacionada à síntese desses materiais (INAGAKI; OHTA; HISHIYAMA, 2013; LIAW, D-J.; WANG, K-L.; HUANG, Y-C.; LEE, K-R.; LAI, J-Y.; HA, 2012a), que vem sendo usados na fabricação de dispositivos óticos e fotocrômicos (HASEGAWA; HORIE, 2001), membranas para separação de gases (JOLY, C.; SMAIHI, M.; PORCAR, L.; NOBLE, 1999; LUA; SHEN, 2013; MA, X.; SWAIDAN, R.; TENG, B.; TAN, H.; SALINAS, O.; LITWILLER, E.; HAN, Y.; PINNAU, 2013; SHAO; CHUNG; PRAMODA, 2005; XIAO, Y.; LOW, BEE, T. L.; HOSSEINI, S. S.; CHUNG, T. S.; PAUL, 2009), filmes isolantes (CHEN, H.; XIE, L.; LU, H.; YANG, 2007; LEE, Y-J.; HUANG, J-M.; KUO, S-W. CHANG, 2005; LEU; CHANG; WEI, 2003), revestimentos anticorrosivos (TSENG, I-H.; LIAO, Y-F.; CHIANG, J-C.; TSAI, 2012; WENG, C-J.; HUANG, J-Y.; HUANG, K-Y.; JHUO, Y-S.; TSAI, M-H.; YEH, 2010), entre outros.

O Grupo de Química de Materiais Híbridos e Inorgânicos (GQMatHI) do Instituto de Química de São Carlos (IQSC), sob a orientação do Prof. Dr. Ubirajara Pereira Rodrigues Filho, vem desenvolvendo diversos materiais compósitos ao longo dos anos. Entre eles, membranas para células a combustível (BATTIROLA, 2008; BATTIROLA et al., 2012), filmes fotocrômicos (RODRIGUES-FILHO, 2009), filmes fotoativos (ULLAH, S.; ACUÑA, J. J. S.; PASA, A. A.; BILMES, S. A.; VELA, M. E.; BENITEZ, G.; RODRIGUES-FILHO, 2013), entre outros. Dando continuidade a essa linha de pesquisa, foram preparados materiais híbridos baseados em poliimida, e suas características e propriedades estudadas mediante diversas técnicas de caracterização.

1.2 POLIIMIDAS

Poliimidas (PIs) pertencem a uma classe de polímeros termicamente estáveis e mecanicamente resistentes, com cadeias poliméricas geralmente constituídas por estruturas aromáticas e rígidas, com interações intermoleculares decorrentes da formação de complexos de transferência de carga (CTC) intermolecular provenientes das características elétron aceptoras por parte dos segmentos dianidrido, e elétron doadoras por parte dos segmentos amina. Essas interações resultam em materiais insolúveis, infusíveis e com coloração que varia do amarelo ao alaranjado (LIAW, D-J.; WANG, K-L.; HUANG, Y-C.; LEE, K-R.; LAI, J-Y.; HA, 2012a; SROOG, 1991). Dada a sua importância tecnológica, o foco dessa revisão será voltado para as poliimidas aromáticas.

Marston Bogert foi o primeiro a produzir poliimidas aromáticas em 1908 e, desde então, o interesse tecnológico nessa classe de materiais só aumentou, pois, além das notáveis

propriedades térmicas e mecânicas, elas também apresentam excelentes propriedades isolantes e alta resistência à radiação e solventes. Na década de 1950, pesquisadores da DuPont obtiveram pela primeira vez PI de elevada massa molecular através de um procedimento de síntese em duas etapas, que atualmente é o mais usado para na síntese desses polímeros (GRENIER-LOUSTALOT, M-F.; JOUBERT, F.; GRENIER, 1991; RATTA, 1999; SAZANOV, 1988).

1.2.1 Metodologia de síntese em duas etapas

De acordo com essa metodologia, na etapa 1, temos a reação de condensação entre o dianidrido e a diamina na presença de um solvente polar aprótico, sendo geralmente utilizados a N,N-Dimetilacetamida (DMAc), a N-Metilpirrolidona (NMP) ou a N,N-Dimetilformamida (DMF). O grupo amino da diamina promove um ataque nucleofílico ao carbono do grupo carbonila do dianidrido levando a formação do poli(ácido âmico), PAA, precursor polimérico da PI. Na segunda etapa da reação, o PAA é convertido, geralmente por tratamento térmico, em poliimida. Nessa etapa ocorre a desidratação e fechamento de um anel através de uma reação intramolecular que dá origem ao grupo imida (SAZANOV et al., 1991; SROOG, 1991 GRENIER-LOUSTALOT, M-F.; JOUBERT, F.; GRENIER, 1991). Na Figura 3 estão ilustrados os grupos que caracterizam o poli(ácido âmico), PAA, e a poliimida, PI.

Figura 3 – Representação dos grupos funcionais característicos do a) PAA e b) PI.

Fonte: Autoria própria

O procedimento de imidização térmica é especialmente utilizado quando o produto desejado está na forma de filme autossuportado ou revestimento. Há uma grande discussão na literatura sobre o tratamento térmico adequado para converter totalmente o PAA em PI, sendo mais comum a aplicação de um ciclo de tratamento térmico, com temperatura máxima por

volta dos 300 °C (RATTA, 1999). Na Figura 4 está ilustrado o mecanismo geral de reação da metodologia de síntese em duas etapas.

Figura 4 – Mecanismo geral de reação do método em duas etapas utilizado na síntese de poliimidas.

Fonte: Adaptado de RATTA, V. **Crystallization, morphology, thermal stability and adhesive properties of novel high performance semicrystalline polyimides**. 1999, 297 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Department of Chemical Engineering, Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg, 1999.

Dessa metodologia foi obtido o poli(4,4'-oxidifenileno-piromelitimida), o Kapton®, da DuPont, cuja estrutura está representada na Figura 5, primeira poliimida de importância comercial proveniente da reação entre o dianidrido piromelítico (PDMA) e a diamina 4,4'-Oxydianilina (ODA). Esse polímero permanece estável em uma ampla faixa de temperatura (-260 °C até +400 °C), sendo amplamente aplicados em circuitos impressos flexíveis e aeronaves civis e militares por serem leves e manterem boas propriedades isolantes numa ampla faixa de temperaturas e diferentes atmosferas, bem como ocorre com outras PIs (CHUANG, K. C.; SCHEIMAN, D. A.; FU, J.; CRAWFORD, 1999; LIAW, D-J.; WANG, K-L.; HUANG, Y-C.; LEE, K-R.; LAI, J-Y.; HA, 2012b; MENG, X.; HUANG, Y.; YU, H.; LV, 2007), demonstrando a sua grande importância tecnológica.

Figura 5 – Representação da estrutura do poli(4,4'-oxidifenileno-piromelitimida), Kapton®.

Fonte: Autoria própria.

1.2.2 Considerações sobre o processo de síntese e relação estrutura-propriedade

A reação de formação do PAA é reversível e exotérmica, sendo favorecida em baixas temperaturas, porém, uma vez que em temperatura ambiente o equilíbrio da reação já se encontra bastante deslocado para os produtos, uma diminuição na temperatura não surte efeito significativo sobre a reação. O solvente também apresenta um papel importante durante o processo de imidização, uma vez que seu efeito plasticizante aumenta a mobilidade dos grupos funcionais reagentes possibilitando uma conformação favorável para a imidização. Além disso, os solventes normalmente utilizados são bases de Lewis e, portanto, se ligam fortemente aos grupos carboxílicos via a formação de um par ácido-base, cujo caráter é exotérmico, constituindo uma força motriz importante para a reação. Uma vez que todo o processo reacional é complexo, uma expressão simples para a cinética da reação não é frequentemente possível, pois envolvem uma série de reações e mudanças dinâmicas na taxa de difusão, mobilidade das cadeias, solvatação, acidez, etc (RATTA, 1999).

Embora que ainda subjetiva, há uma relação entre a estrutura das moléculas precursoras e as propriedades finais da poliimida obtida. Tamai e colaboradores (TARNAI, S.; YAMAGUCHI, A.; OHTA, 1996) e Hsiao e Chen (HSIAO; CHEN, 2002) estudaram o efeito das ligações éter na estrutura de diaminas precursoras, sobre as propriedades das PIs e observaram que a flexibilidade da cadeia proporcionada por eles, diminui a temperatura de transição vítrea (T_g) e a habilidade para cristalizar durante a formação da PI. O mesmo comportamento também é observado para os dianidridos, porém com efeito menor. Isso se deve ao fato das cadeias PAAs apresentarem mobilidade térmica elevada necessitando de menor energia para mudar de conformação dificultando assim, a interação cadeia-cadeia e a formação de complexos de transferência de carga (CTC), o que resulta em uma menor

densidade de empacotamento e uma agregação aleatória das cadeias (KANG et al., 1998; PAN et al., 2008).

Embora os Complexos de Transferência de Carga (CTC) formados nas PI são classificados como fracos, em comparação com outros sistemas, por não promoverem processos de separação de carga, exceto em estado excitado, eles apresentam grande efeito sobre diversas propriedades desses materiais, especialmente sobre suas propriedades óticas e fotoquímicas como descrito detalhadamente por Hasegawa e Horie (HASEGAWA; HORIE, 2001).

Pode-se definir um CTC como uma associação entre duas ou mais moléculas, ou entre diferentes partes de uma macromolécula, na qual uma fração da carga eletrônica é transferida entre as entidades moleculares. A molécula, ou fração molecular, da qual a carga é transferida é chamada de elétron doadora e a espécie que recebe a carga elétrica é denominada elétron aceptora (BENESI; HILDEBRAND, 1949; HASEGAWA; HORIE, 2001). O conceito de CTC foi primeiramente aplicado para PIs por Kotov e colaboradores (KOTOV, B.V.; GORDINA, T.A.; VOISHCHEV, V.S.; KOLNINOV, O.V.; PRAVEDNIKOV, 1977) e, posteriormente, Fryd relacionou a formação de CTC como uma das razões para a elevada T_g das PIs, observando que quanto maior a força da CTC, maior a T_g .

Na Figura 6 está representada uma forma idealizada de uma CTC, com a interação entre os grupos dianidrido e amina. Esse tipo de interação também tem sido observado como uma interação do tipo ácido-base de Lewis. O alinhamento dos segmentos das cadeias poliméricas ocorre apenas em algumas unidades e representam regiões denominadas de “Empacotamento de camada preferencial”, no qual as partes dianidrido e diamina de uma cadeia estão correspondentemente empacotadas ao lado das partes dianidrido e diamina da outra cadeia em virtude da atração eletrostática resultante que estabiliza o CTC, favorecendo a cristalização do material (HASEGAWA; HORIE, 2001).

Figura 6 – Representação da formação de um CTC intra e intermolecular em PI.

Fonte: Adaptado de RATTA, V. **Crystallization, morphology, thermal stability and adhesive properties of novel high performance semicrystalline polyimides**. 1999, 297 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Department of Chemical Engineering, Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg, 1999.

Dentre as inúmeras possíveis aplicações, uma que vem despertando grande interesse, é a do uso desses materiais como matéria prima para a obtenção de membranas de carbono para, por exemplo, purificação de gases com potencial energético (KIM; PARK; LEE, 2005a), e obtenção de filmes condutores provenientes de processos de carbonização e grafitação (INAGAKI et al., 1991). Novamente o Kapton® foi um dos primeiros a serem estudados para essas finalidades, e desde então, inúmeros trabalhos vem sendo realizados para o desenvolvimento desses tipos de materiais (BARSEMA et al., 2004; LUA; SU, 2009a; NAKAJIMA; HORINO, 1989; TAKEICHI et al., 1998). Para tanto, um conhecimento maior da estabilidade térmica das PIs e do seu processo de decomposição térmica ainda se faz necessário.

1.2.3 Carbonização de poliimidas

Dentre os diversos métodos, a pirólise ainda é o processo mais usado na carbonização de polímeros e o seu estudo possibilita o desenvolvimento de uma forma mais adequada de membranas de carbono para separação de gases, superfícies condutoras de elétrons para dispositivos microeletrônicos, etc (DINETZ, S. F.; BIRD, E. J.; WAGNER, R. L.;

FOUNTAIN III, 2002; HATORI, H.; YAMADA, Y.; SHIRAIISHI, M.; YOSHIHARA, M.; KIMURA, 1996; LUA; SU, 2006a, 2006b).

Procedimentos de carbonização são geralmente realizados na faixa de temperatura de 500-1000 °C sob vácuo ou atmosfera inerte. Esse processo remove a maioria dos heteroátomos, originalmente presentes nas cadeias poliméricas, provenientes de grupos funcionais contendo oxigênio, nitrogênio, enxofre, etc, que são liberados na forma de compostos voláteis como monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO₂), água (H₂O, na forma de vapor), nitrogênio (N₂), ácido sulfídrico (H₂S), etc. Posteriormente grupos CH alifáticos são removidos, o que leva ao rearranjo da estrutura molecular do polímero, a qual pode desenvolver estruturas do tipo grafite, dependendo das condições do tratamento térmico e da natureza do material de partida (LUA; SU, 2006b).

Contribuições importantes e detalhadas a respeito do mecanismo de carbonização foram dadas por Lewis (LEWIS, 1982), Bourgerette e Oberlin (BOURGERETTE; OBERLIN, 1992), e Sazanov et al. (SAZANOV et al., 1991). Os materiais carbonáceos são inicialmente compostos de pequenos blocos, denominados unidades estruturais básicas (*basic structural units*, BSU), arranjos em diferentes configurações. Estima-se que cada BSU contém cerca de 10 a 20 anéis fundidos e, à medida que a temperatura aumenta, eles aumentam de tamanho e vão ficando cada vez mais próximos uns dos outros se orientando naturalmente entre si, face a face, até que começam a coalescer. O processo prossegue até o desenvolvimento da estrutura de grafite, cuja qualidade depende da estrutura molecular do polímero precursor e das condições do tratamento térmico.

Lua e Su (LUA; SU, 2009a) estudaram a conversão de Kapton®100HN em membranas de carbono. Os materiais obtidos apresentam grande melhora na seletividade para os sistemas O₂/N₂ e CO₂/CH₄. Shao e colaboradores (SHAO; CHUNG; PRAMODA, 2005) observaram grandes mudanças nas propriedades físico-químicas da poliimida 6FDA-dureno termicamente decomposta em diferentes razões de aquecimento na temperatura de começo desse processo, por volta de 500 °C. As membranas obtidas com razão de aquecimento de 1 °C/min apresentaram melhor performance para gases leves (H₂, He e CO₂) do que as obtidas com 3 °C/min.

A aplicação das poliimidas na área aeroespacial também sofre um grande avanço com o seu tratamento térmico. A natureza isolante da PI causa acúmulo eletrostático na superfície levando a um aquecimento local, levando a sua degradação prematura (DINETZ et al., 2002). O desenvolvimento de estruturas condutoras de carbono diminui esse problema por aumentar a condutividade térmica e elétrica (NAKAJIMA; HORINO, 1989).

Grafeno e seus derivados devido a boa condutividade elétrica e térmica vêm se tornando cada vez mais agentes de reforço importantes nos materiais poliméricos (HUANG et al., 2011; KUILLA et al., 2010). Heo e Chang (HEO; CHANG, 2013) verificaram uma melhora na condutividade térmica de compósitos baseados em poliimidas pela incorporação de 1 a 3 % em massa de folhas de grafeno funcionalizadas. Esses dados podem ser melhorados, entretanto, assim como em qualquer compósito, a eficiência do sistema polímero-grafeno depende de uma boa dispersão entre as fases, que pode ser alcançada se, ao invés de adicionado, o grafeno, ou estruturas do tipo grafeno, forem geradas *in situ*, propiciando uma mistura em nível molecular, como ocorre nos materiais denominados híbridos.

1.3 MATERIAIS HÍBRIDOS

Material híbrido é um material constituído por dois ou mais componentes geralmente de natureza orgânica e inorgânica misturados em nível molecular, sendo pelo menos um dos componentes gerado *in situ*, durante o processo de síntese (KICKELBICK, 2007). Os materiais híbridos constituem uma classe especial dentro dos materiais compósitos e podem ainda ser classificados em duas classes.

A Classe I é composta por materiais que apresentam apenas interações dipolares entre as duas fases (ex. van der Waals). Como exemplo, podemos citar partículas inorgânicas aprisionadas em polímeros orgânicos, ou vice-versa, Figura 7a; e uma rede orgânica e uma inorgânica que se interpenetram formando as chamadas redes inter-penetrantes (*Interpenetrating networks* (IPN)), Figura 7b. Os materiais pertencentes à Classe II são aqueles que apresentam ligações químicas entre as duas fases (covalente e iônica), como por exemplo um cluster, Figura 7c, ou um polímero inorgânico, Figura 7d, ligado covalentemente a um polímero orgânico. Há pesquisadores ainda que definem uma terceira classe, constituída pela junção das classes I e II.

Figura 7 – Representações de alguns dos diferentes tipos de materiais híbridos. *Classe I*: a) Blendas, b) Redes inter-penetrantes; *Classe II*: c) Partículas, clusters inorgânicos ligados covalentemente a uma matriz polimérica orgânica, d) Polímeros orgânicos e inorgânicos ligados covalentemente.

Fonte: KICKELBICK, G. **Hybrid materials : synthesis, characterization, and applications**. Weinheim: Wiley-VCH, 2007. p. 498.

Entre os precursores mais utilizados para a síntese de materiais híbridos se encontram os alcóxidos de silício, ou, como também são chamados, alcóxissilanos. A introdução de grupos orgânicos funcionais em moléculas de alcóxissilanos deu origem a classe de silicatos organicamente modificados (*Organically Modified Silicate*, ORMOSIL) (SCHMIDT, 1985), materiais intrinsecamente híbridos. Esses materiais são extremamente versáteis e cinética e termodinamicamente estáveis tanto em meio fortemente ácido quanto levemente básico. Além disso, apresentam a porosidade necessária para abrigar enzimas, catalisadores, compostos fotocromáticos, etc., com efetiva retenção de suas propriedades (JOSÉ, 2005; MACKENZIE; BESCHER, 1998; PERRIN, 2011; RODRIGUES-FILHO, 2009). A classe mais simples de ORMOSIL é formado por precursores do tipo $\text{RSi}(\text{OCH}_3)_3$, os denominados trialcóxissilanos, no qual R é um grupo orgânico terminal (MACKENZIE; BESCHER, 1998). O número de ligações que um monômero pode formar é chamado de funcionalidade, f . Moléculas de alcóxissilanos típicas são bifuncionais ($f=2$), trifuncionais ($f=3$), ou tetrafuncionais ($f=4$). Monômeros com $f=2$ formam cadeias lineares ou anéis, enquanto que os com $f>2$ podem formar ligações cruzadas originando uma estrutura tridimensional (BRINKER, C. J.; SCHERER, G. W.).

Quando o alcóxissilano possui um grupo funcional orgânico que modifica a rede silicato (ex. feniltrialcóxissilano) ele é conhecido como *modificador de rede*, Figura 8a. Se a parte orgânica apresentar um grupo funcional reativo como é o caso do grupo amino presente na molécula de (3-aminopropil)trietóxissilano, passa a ser considerado um *funcionalizador de rede*, Figura 8b. E se o alcóxissilano estiver bi ou trifuncionalizando um segmento orgânico, o segmento orgânico torna-se parte constituinte da estrutural principal do ORMOSIL formado, sendo, portanto, um *formador de rede*, Figura 8c (KICKELBICK, 2007). Para mais informações veja a seção 1.3.1.

Figura 8 – Tipos de alcóxissilanos organicamente modificados encontrados. a) Modificador de rede, b) Funcionalizador de rede, c) Formador de rede.

Fonte: KICKELBICK, G. **Hybrid materials: synthesis, characterization, and applications**. Weinheim: Wiley-VCH, 2007. p. 498.

Há uma grande discussão sobre o uso dos termos material híbrido e nanocompósito, não havendo, de fato, uma divisão definida entre as duas classes. O termo nanocompósito é geralmente usado quando unidades estruturais discretas, como nanobastões de ouro, nanotubos de carbono, partículas de argila, etc, apresentando pelo menos uma das suas

dimensões na faixa entre 1-100 nm, estão incorporadas em uma matriz polimérica orgânica, ou vice-versa (LENG, J.; LAU, A. K. T.). O termo material híbrido, por sua vez, é frequentemente usado se a parte inorgânica, ou orgânica, é formada *in situ* por precursores moleculares (KICKELBICK, 2007), de modo que suas propriedades podem ser ajustadas em escalar molecular, constituindo umas das grandes vantagens de se utilizar os materiais híbridos.

Quando mais hidrofobicidade é desejada para um material, a quantidade de um componente molecular hidrofóbico pode ser aumentada (SO; KIM; LEE, 2010). Interações fracas são desejáveis quando a mobilidade de um dos componentes reflete uma propriedade alvo, como é o caso dos polímeros condutores iônicos, nos quais o íon inorgânico (geralmente o Li^+) tem que migrar através da matriz polimérica (SOUZA, P. H.; BIANCHI, R. F.; DAHMOUCHE, K.; JUDEINSTEIN, P.; FARIA, R. M.; BONAGAMBA, 2001).

Outra grande vantagem de se usar materiais híbridos consiste no fato de poderem ser facilmente preparados em temperaturas relativamente baixas. Dentre as diversas estratégias para a obtenção de materiais híbridos orgânico-inorgânicos, o processo sol-gel tem sido o mais utilizado, particularmente o realizado na presença de polímeros orgânicos em solução.

1.3.1 Processo sol-gel

Um coloide é uma dispersão na qual uma das fases é tão pequena ($\sim 1\text{-}1000$ nm) que as forças gravitacionais são negligenciáveis e as interações são dominadas por forças de curto alcance, como van der Waals. Um *sol* é uma suspensão coloidal de partículas sólidas em um líquido. O processo sol-gel envolve, primeiramente, a preparação de um sol gerado a partir de um elemento metálico ou metaloide coordenado por ligantes, usualmente, alcóxidos (obtidos pela remoção do próton do grupo hidroxila de alcoóis). Alcóxidos metálicos são membros da família dos compostos metalorgânicos, como é o caso do Tetraetil Ortossilicato (TEOS) um dos mais usados na preparação vidros silicatos. Eles reagem prontamente com a água numa reação de hidrólise, ou seja, formando produtos contendo íons hidroxila ligados ao átomo metálico ou metaloide. As moléculas hidrolisadas se ligam através de reações de condensação, da qual ocorre a liberação de moléculas menores, tais como água e álcool. Esse processo continua formando moléculas cada vez maiores via polimerização, até que o sol começa a se transformar em *gel* em um processo denominado *gelificação*. Um gel é uma rede coloidal ou rede polimérica não fluídica contendo ligações covalentes intercruzadas na qual a parte sólida é o meio de dispersão. A secagem do gel leva a formação de um xerogel (ou um

aerogel, se o solvente for removido em condições supercríticas) (BRINKER, C. J.; SCHERER, G. W.). Na Figura 9, estão descritas as equações de hidrólise e condensação e uma representação geral do processo sol-gel.

Figura 9 – Esquema de reações e representação do processo sol-gel.

Fonte: Adaptado de KICKELBICK, G. **Hybrid materials : synthesis, characterization, and applications**. Weinheim: Wiley-VCH, 2007. p. 498.

O interesse no processo sol-gel começou em meados de 1800 com Ebelman e Graham em seus estudos com sílica gel. Eles observaram que a hidrólise do TEOS em meio ácido formava silicato (SiO_2) vítreo (HENCH, L. L.; WEST, 1990). Desde então esse processo vem sendo cada vez mais utilizado na produção de materiais de alta tecnologia derivados de silicatos obtidos a partir de alcóxissilanos, com controle de composição, custo acessível e praticidade (PAGLIARO, 2009; TRIPATHI; KANDIMALLA; JU, 2006).

De um modo geral, o processo sol-gel é complexo, compreendendo diversas variáveis tais como tempo e temperatura de reação, tipo do catalisador, concentração dos reagentes,

etc., que determinam as características finais do material (BRINKER, C. J.; SCHERER, G. W.). Dependendo do catalisador utilizado, um mecanismo de reação diferente é obtido. Catalisadores de natureza ácida, devido a fatores cinéticos, produzem estruturas mais lineares e mais fáceis de dispersar em matrizes poliméricas, enquanto que os catalisadores básicos favorecem a formação de estruturas altamente condensadas e densas (KICKELBICK, 2007). A diferença entre os dois mecanismos é ilustrada na Figura 10.

Figura 10 – Diferenças no mecanismo de reação do processo sol-gel de acordo com o tipo de catalisador usado para a hidrólise e condensação dos alcóxidos de silício, e a característica dos produtos formados.

Fonte: Adaptado de KICKELBICK, G. **Hybrid materials: synthesis, characterization, and applications**. Weinheim: Wiley-VCH, 2007. p. 498.

Pelo fato de ser compatível com diversos solventes, o processo sol-gel é um dos mais utilizados na síntese de materiais híbridos orgânico-inorgânicos. Em matrizes polares, tais como acrílicas, poliimidas, poliamidas, poli(vinil acetato) e poli(vinil álcool), os grupos carbonila e hidroxilas presentes podem formar ligações de hidrogênio com os grupos silanóis (Si-OH) da rede silicato, favorecendo a compatibilidade. Além disso, tanto a fase orgânica quanto a inorgânica podem ser geradas *in situ* promovendo uma mistura em nível molecular como já relatado anteriormente e, conseqüentemente, uma melhor dispersão (HENCH, L. L.; WEST, 1990; JOSÉ, 2005; KICKELBICK, 2007). Son e colaboradores (SON et al., 2008) observaram uma maior compatibilidade entre poliimida e silicato pelo uso de (3-aminopropil)trietóxisilano, APTES. O grupo amino, presente na estrutura do APTES, atua como um agente compatibilizante pelo fato de poder realizar um ataque nucleofílico à carboxila terminal das moléculas de PAA durante a etapa 1, diminuindo a separação de fase.

Híbridos contendo silanos são de interesse, entre outras coisas, por melhorarem a adesão em substratos ou estruturas metálicas e as propriedades selantes, bem como para a modificação de superfícies. Dessa forma, uma aplicação de destaque é na área de revestimentos anticorrosivos, justificada pelos enormes danos financeiros e ambientais causados pelos diversos processos de corrosão todos os anos (PAGLIARO, 2009).

1.4 CORROSÃO

Em termos científicos a corrosão de metais pode ser definida, genericamente, como um processo natural de deterioração que converte metais em seus estados termodinamicamente mais estáveis, geralmente na forma de óxidos (JONES, 1992; SILVA, 1981).

Basicamente, todos os processos de corrosão metálica envolvem transferência de cargas elétricas em solução aquosa ou em ambientes úmidos (JONES, 1992; MARCUS, 1995), apresentando, portanto, uma natureza eletroquímica.

1.4.1 Eletroquímica e corrosão

Quando um íon metálico M é mergulhado em uma solução aquosa de seus íons, um sistema de natureza eletroquímica é estabelecido, conforme descrito pela Semi-reação 1.

O metal sofre oxidação e durante esse processo libera elétrons. Esse tipo de reação é definido como reação anódica e o número de elétrons produzidos é equivalente à carga do íon metálico formado. Como exemplo de reações anódicas temos as seguintes semi-reações:

Em meio ácido os elétrons gerados são consumidos na redução dos íons hidrogênio (Equação 5). Outro exemplo de reação com consumo de elétrons é o da redução dos íons

metálicos em solução, sendo um dos exemplos mais importantes a redução dos íons férricos em ferrosos (Equação 6).

Esses tipos de reações são definidos como reações catódicas. Outros exemplos de reações catódicas incluem a redução de oxigênio em meio neutro (Equação 7) e em meio ácido (Equação 8), e a redução da água (Equação 9).

Todos os processos de corrosão em meio aquoso envolvem reações anódicas e catódicas, cada uma com seu potencial de reação e densidade de corrente (JONES, 1992). Na Figura 11, estão esquematizadas as reações anódicas e catódicas que ocorrem na superfície de um ácido inoxidável em solução ácida.

Figura 11 – Esquema do processo de corrosão que ocorre em metais em contato com eletrólito.

Fonte: Adaptado de JONES, D. A. **Principles and prevention of corrosion**. New York: Macmillan Publishing Company, 1992. p. 568.

Considerando as Semi-reações 1 e 5, se a Semi-reação 5 é favorecida, há um grande desprendimento de hidrogênio molecular, o que sugere um acúmulo de carga negativa na interface metal/solução. Ou seja, a reação catódica não ocorre rápida o suficiente para consumir os elétrons disponíveis, de modo que o metal torna-se polarizado negativamente, apresentando o processo de polarização catódica. Analogamente, se há um acúmulo de cargas positivas na interface metal/solução temos uma polarização anódica. Quanto maior a polarização anódica, maior a tendência de o metal sofrer dissolução, ou seja, sofrer corrosão (JONES, 1992).

Estabelecido o processo de corrosão, na ausência de polarização externa, o metal em contato com o ambiente eletrolítico oxidante irá atingir espontaneamente um estado estacionário no qual o potencial das semi-reações anódicas e catódicas estão em equilíbrio, a esse potencial é dado o nome de potencial de corrosão (E_{corr}). Nesse potencial, a densidade de corrente da semi-reação anódica é igual à densidade de corrente de corrosão (i_{corr}). O potencial de corrosão é referido como um potencial misto visto que é uma combinação ou mistura de potenciais das diversas semi-reações que ocorrem durante o processo de corrosão. As bases para a teoria do potencial misto são atribuídas a Wagner e Traud (JONES, 1992; MARCUS, 1995).

Assim como E_{corr} , a densidade de corrente de corrosão, i_{corr} , é proveniente das diversas reações anódicas e catódicas que acontecem na interface metal/solução, de modo que não pode ser determinada diretamente. Uma forma de medi-la é através de uma curva de polarização, representada na Figura 12, obtida experimentalmente pela varredura do potencial em uma determinada faixa, e leitura da corrente correspondente em cada ponto. Essa curva apresenta segmentos lineares cuja extrapolação, partindo das regiões *anódica e catódica*, levam a um ponto de intercruzamento conhecido como região de Tafel (curva de Tafel). Partindo desse ponto, seguindo paralelamente em relação ao eixo da densidade de corrente, sentido ao eixo do potencial, obtém-se E_{corr} , enquanto que a extrapolação a partir do ponto seguindo paralelamente em relação ao eixo do potencial, sentido ao eixo da densidade de corrente, obtém-se i_{corr} (JONES, 1992; MARCUS, 1995).

Figura 12 – Representação do procedimento de medida da taxa de corrosão por extrapolação.

Fonte: Adaptado JONES, D. A. **Principles and prevention of corrosion**. New York: Macmillan Publishing Company, 1992. p. 568.

Certos metais apresentam uma diminuição na densidade de corrente a partir de determinado potencial devido à formação de uma camada protetora, conhecida como camada passivamente, como pode ser visualizado na curva de polarização representada na Figura 13. Partindo de A o sistema encontra-se no domínio das reações catódicas que prosseguem até que em B atinge-se o potencial de corrosão e o sistema passa então para o domínio das reações anódicas, numa região denominada zona ativa, na qual a corrosão ocorre levando a um aumento na densidade de corrente. Entretanto, quando o sistema alcança o ponto C, há uma queda na densidade de corrente, atribuída ao começo da formação da camada passivante. O potencial registrado nesse ponto é denominado potencial de passivação (E_p). Uma vez em D a camada passivante se encontra completamente formada e a densidade de corrente segue praticamente indiferente ao aumento do potencial. A faixa de D até E denomina-se zona passiva. A partir de E começa a quebra do filme protetor, e o potencial nesse ponto é chamado de potencial de quebra ou transpassivação (E_t). Potenciais mais positivos que E_t , na presença de íons agressivos como os cloretos (Cl^-), levam ao desenvolvimento de processos corrosivos do tipo alveolar ou *pitting*, como são mais conhecidos, os quais geram cavidades na superfície metálica que quando aumentam, elevam a densidade de corrente até o ponto em que a estrutura metálica falha (JONES, 1992). Esse tipo de corrosão será discutido com mais detalhes na seção 1.4.2.

Figura 13 – Esquema do comportamento da polarização potenciodinâmica.

Fonte: Adaptado de JONES, D. A. **Principles and prevention of corrosion**. New York: Macmillan Publishing Company, 1992. p. 568.

Sendo assim, a passivação fornece uma resistência à corrosão para o metal, superior à que ele exibiria se o fenômeno não ocorresse. Exemplos de metais que sofrem esse processo são o ferro, cromo, titânio e níquel. A camada protetora formada é constituída principalmente por óxidos, com espessura da ordem de 2 a 5 nm, sendo, portanto, invisível. Além disso, ela é insolúvel e não porosa. O valor da proteção depende da homogeneidade do recobrimento da superfície metálica, aderência e compatibilidade estrutural com o metal base, bem como de condições específicas para se autorregenerar caso se rompa ou seja removida.

Há ainda o que se chama de passivação física ou pseudo-passivação, decorrente do isolamento físico do metal do meio corrosivo pela interposição de uma camada de agentes inibidores (SILVA, 1981), discutida com mais detalhes na seção 1.4.4.

1.4.2 Tipos de corrosão

A classificação de um determinado processo corrosivo baseia-se na aparência do metal corroído e no meio em que ele se encontra. Dentre os diversos tipos, será dado enfoque a corrosão uniforme e a alveolar (*pitting*), representadas na Figura 14.

Figura 14 – Representação da corrosão a) uniforme, e b) alveolar (*pitting*).

Fonte: Adaptado JONES, D. A. **Principles and prevention of corrosion**. New York: Macmillan Publishing Company, 1992. p. 568.

Corrosão uniforme é o termo mais usado para descrever o ataque de grandes áreas da superfície metálica, sendo a penetração média relativamente igual em todos os pontos. É a forma mais comum e atenuada, sendo que suas características variam com a natureza do material bem como com o tipo de contaminante. O material torna-se mais fino à medida que é corroído até o ponto em que ocorre a falha. Esse processo pode ser observado em aços inoxidáveis quando submetidos a meios fortemente ácidos e alcalinos.

Corrosões por ataques localizados, de modo geral, são complexas, intensas e perigosas. A corrosão alveolar ou, como é mais conhecida, *pitting*, levam a formação de cavidades com profundidade muito maior do que o diâmetro observado na superfície metálica, que são frequentemente muito pequenos e facilmente escondidos por qualquer impureza (JONES, 1992; SEDRIKS, 1996).

A extensão da área corroída é difícil de medir quantitativamente por causa do número, forma e profundidade variável das cavidades. Há diversas teorias tentando definir as causas da corrosão por *pitting*. Pelo lado cinético, as teorias explicam esse fenômeno em função da quebra da camada passivante pela competição de adsorção entre os íons cloreto, por exemplo, e oxigênio, enquanto o que concerne à termodinâmica, o *pitting* ocorre quando o potencial de

reação dos íons cloreto se encontra em equilíbrio com o dos óxidos (JONES, 1992; MARCUS, 1995; SILVA, 1981).

Ânions de sais fortes (cloretos, sulfatos, brometos, etc.), penetram na camada de óxido passivante levando a corrosão. Eles tendem a migrar massivamente para as cavidades formadas para balancear o excesso de carga positiva, porém, como não interagem com os íons hidrogênios, isso leva a formação de uma zona de acidificação localizada que ataca intensamente o metal. Quanto mais íons metálicos são liberados, mais íons hidrogênios são produzidos (JONES, 1992; MARCUS, 1995; SILVA, 1981). Trata-se então de um processo autossustentado que se acelera com o tempo. Além disso, a presença dos ânions ocasiona uma dissolução ainda maior do metal pela formação de aquacomplexos do tipo $[M(OH_2)_{6-x}A_x]^y$ (A = ânion, y = carga do complexo). Esse é o motivo pelo qual íons como os cloretos são chamados de agressivos, comprometendo estruturas de aços inoxidáveis em ambientes marinhos.

1.4.3 Aço inoxidável

Aços inoxidáveis apresentam grande importância tecnológica e econômica, representando a base para a construção de equipamentos resistentes a corrosão em muitas das grandes indústrias, particularmente na química, de petróleo e de energia. Eles são ligas de ferro contendo um mínimo de aproximadamente 11% em massa de cromo, podendo chegar próximo a 30%. O cromo previne a formação de ferrugem pela formação de uma camada passiva de cromato, justificando a popular designação “inoxidável”. Há mais de 180 diferentes ligas de aço inoxidável, que além do cromo apresentam outros elementos. Por exemplo, níquel, nitrogênio e molibdênio são adicionados para resistência à corrosão; carbono, molibdênio, nitrogênio, titânio, alumínio, e cobre para resistência mecânica; enxofre e selênio para usinabilidade; e níquel para maleabilidade e resistência (SEDRIKS, 1996).

Os aços inoxidáveis podem ser divididos em três grupos de acordo com a estrutura: austenítica (cúbica de face centrada, CFC), ferrítica (cúbica de corpo centrado, CCC), e martensítica (cúbica ou tetragonal de corpo centrado, CCC ou TCC). O Instituto de Aço e Ferro Americano (*American Iron and Steel institute*, AISI) designa os aços inoxidáveis através de três números. Os aços austeníticos são designados por números da série 200 e 300, sendo os da série 300 os mais produzidos (SEDRIKS, 1996).

Os aços inoxidáveis da série AISI 316 estão entre os mais usados na indústria devido a sua elevada resistência mecânica e química. Essa característica está relacionada à presença de molibdênio e baixo teor de carbono menor ou igual a 0,03 % em massa o que diminui o ataque em regiões de contorno de grão após soldagem ou exposição a temperaturas elevadas. Porém, mesmo com sua elevada resistência, a sua aplicação em ambientes marinhos ainda é um desafio pela ocorrência de corrosão local como *pitting*, devido aos íons cloreto que, levam a falha prematura do material (SEDRIKS, 1996). Em virtude disso, muitos estudos têm sido realizados sobre a corrosão do aço 316, especialmente em ambiente salino (ATASHIN; PAKSHIR; YAZDANI, 2011; BOLTON; REDINGTON, 1983; DAWSON; FERREIRA, 1986; STOYCHEV et al., 2002).

Embora o uso de metais seja antigo, remontado os primórdios da civilização, o estudo de sua corrosão é recente e foi motivada principalmente pelo desenvolvimento industrial. As indústrias de construção civil, aeroespacial, naval e automobilística gastam bilhões, todos os anos, com reposição de peças, equipamentos e prevenção da corrosão (SILVA, 1981), valor esse que é repassado para o consumidor que acaba sendo o maior prejudicado. Dessa forma, grandes esforços têm sido feitos nas últimas décadas para a obtenção de revestimentos protetores.

1.4.4 Revestimentos protetores

O mecanismo geral de proteção de uma superfície é baseado na interposição de uma barreira física contínua entre a superfície a ser protegida e o meio corrosivo. Os materiais usados para a proteção são diversos e diferem muito entre si na origem e na capacidade de proteção. Entretanto, de um modo geral, eles devem atender as seguintes exigências (SILVA, 1981):

- Serem quimicamente inertes ou significativamente resistentes ao meio em que vão atuar.
- Apresentarem impermeabilidade à água, sais e gases.
- Serem aderentes à superfície metálica.
- Apresentar propriedades tais como dureza, resistência ao atrito, isolamento elétrico e/ou térmico, brilho, etc., além de, se possível, agregar um aspecto visual agradável à peça.
- Apresentar uniformidade no recobrimento e na espessura.
- Serem facilmente processáveis e viáveis economicamente.

As tintas orgânicas são os materiais mais largamente empregados na proteção dos metais contra a corrosão. Automóveis, refrigeradores, máquinas de lavar, etc., consomem

quantidades enormes desses revestimentos, assim como as grandes estruturas metálicas e navios que são pintados regularmente. Só a ponte George Washington em New York consome cerca de 110 toneladas anuais de tintas para sua proteção. Entenda genericamente por tinta, qualquer composição pigmentada, pastosa ou líquida que, aplicada em finas camadas sobre uma superfície, venha formar uma película sólida e aderente (SILVA, 1981). Armelin e colaboradores apresentaram diferentes formulações de tintas orgânicas baseadas em polímeros condutores para aplicações em ambientes marinhos (ARMELIN et al., 2007).

O mecanismo completo pelo qual os revestimentos orgânicos protegem a superfície metálica ainda não está completamente compreendido, porém, de um modo geral, eles atuam como uma barreira física contínua, aderente, quimicamente inerte e impermeável contra a sorção e transporte de espécies corrosivas carregadas (H^+ , Cl^- , etc.) e neutras (água, O_2 , etc.); além de permitir a modificação da aparência e cor da peça tratada para fins decorativos (BELLUCCI et al., 1992; CONRADI et al., 2012; GONZÁLEZ; SAIDMAN, 2011; HUTTUNEN-SAARIVIRTA et al., 2011; KHALED; AMIN, 2009; MENG et al., 2014).

Huttunen-Saarivirta e colaboradores (HUTTUNEN-SAARIVIRTA et al., 2011) mostraram o efeito de proteção anticorrosiva de revestimentos de poliimida sobre aço galvanizado em meio de NaCl. Bellucci e colaboradores (BELLUCCI et al., 1992) também verificaram a eficiência protetoras das PIs sobre ferro e alumínio e observou que em meios úmidos e aquosos elas são suscetíveis a hidrólise do anel imida que ocasiona a falha do revestimento após um tempo moderado. De uma forma geral, apesar de todos os avanços, os revestimentos orgânicos ainda apresentam problemas como permeabilidade e estabilidade química frente a ambientes agressivos, como relatado por Morcillo (MORCILLO, 1999), o que tem aumentado o interesse na incorporação de compostos inorgânicos a esses revestimentos, de modo a superar essas desvantagens.

Silicatos organicamente modificados (Organically Modified Silicates, ORMOSILs) fornecem excelente adesão em diversos substratos metálicos pelo estabelecimento de ligações do tipo M-O-Si (M=metal) e vem sendo utilizados como barreiras eficientes contra a difusão de gases e umidade. Uma vez que eles não podem ser reduzidos ou oxidados, a menos que contenham grupos funcionais com atividade eletroquímica, assume-se que eles, assim como os revestimentos orgânicos, atuam primariamente como barreiras físicas contra ambientes agressivos (PAGLIARO, 2009). Zand e colaboradores obtiveram bons revestimentos com proteção adicional frente à corrosão do aço 316L em presença de solução de NaCl 3,5 % em massa (ZANDI ZAND; VERBEKEN; ADRIAENS, 2011). Tiwari e colaboradores também

observaram um efeito positivo contra a corrosão, na proteção das ligas de alumínio 6061-T6 expostas a solução de sulfato de sódio Na_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ (TIWARI; ZHU; HIHARA, 2008).

Considerando as características e propriedades das PI e dos ORMOSIL e seu grande potencial para aplicação como revestimentos anticorrosivos, há poucos estudos voltados para o desenvolvimento desses materiais, sendo que a maioria dos trabalhos estão relacionados para PI-Argila (YEH; CHANG, 2008). Além disso, o sistema PI-ORMOSIL vem sendo objeto de estudo para o desenvolvimento de materiais dielétricos (HUANG et al., 2005; KRIPOTOU et al., 2003; LEU; CHANG; WEI, 2003; WANG; WANG; WANG, 2013). As aplicações nessa área podem tornar-se mais promissoras ainda pela adição de polioxometalatos. Suppes et al. desenvolveram supercapacitores baseados e polioxometalatos operando em eletrólito aquoso (SUPPES; CAMERON; FREUND, 2010).

1.5 POLIOXOMETALATOS

Polioxometalatos (POM) ou poliânions são moléculas compostas por oxigênio e metais de transição cujos íons metálicos majoritários, chamados de *addenda*, são elementos do bloco d com estados de oxidação elevados, que formam estruturas poliédricas com os íons oxigênio (O^{2-}). Os POMs são divididos em isopoliânions e heteropoliânions, de acordo com a ausência ou presença de um cátion, ou heteroátomo, diferente dos da *addenda*, no interior da sua estrutura (KATSOULIS, 1998; LÓPEZ et al., 2012; RODRIGUES-FILHO, 2009).

O primeiro poliânion reportado foi preparado por Berzelius em 1826, o fosfomolibdato $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$. A estrutura de um composto similar, $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$, foi determinada aproximadamente 100 anos mais tarde por Keggin (KEGGIN, 1934), utilizando difração de raios X pelo método de monocristal. A complexidade e beleza dessa nova estrutura fez com que o nome Keggin fosse adotado para esse e para os demais heteropoliânions com fórmula mínima $[\text{XM}_{12}\text{O}_{40}]^{n-}$. Na fórmula, X pode ser P^{5+} , Si^{4+} , B^{3+} , etc., enquanto que M é geralmente W^{6+} ou Mo^{6+} (CLARK; HALL, 1976).

A estrutura mais comum dos compostos do tipo Keggin, Figura 15, tem simetria global T_d com 12 octaedros MO_6 arranjados em quatro grupos de três octaedros constituindo tríades, M_3O_{13} , que compartilham vértices entre si e com o tetraedro central XO_4 . Esses isômeros são chamados de isômeros α e há também os β . São identificados quatro tipos de íons oxigênio na estrutura: O_a que faz a ponte entre o heteroátomo X e os octaedros; O_t que está no ápice externo dos octaedros da superfície do heteropoliânion e cuja distância de

ligação com M é mais curta; O_{2c1} que faz a ponte entre dois M na mesma tríade; e O_{2c2} que faz a ponte entre dois M de tríades distintas (RODRIGUES-FILHO, 2009).

Figura 15 – Representação esquemática da estrutura de isômeros a dos heteropoliânions do tipo Keggin, $[XM_{12}O_{40}]^n$, enfatizando a posição dos íons O^{2-} , dos íons M (W, V, Mo) e dos heteroíons X (P, As, Sb, Fe, Cr, etc.) e das tríades M_3O_3 .

Fonte: Extraído de RODRIGUES-FILHO, U. P. **Filmes Híbridos e Metalorgânicos**. [s.l.] Universidade de São Paulo, 2009.

Heteropoliânions na forma ácida são chamados de heteropoliácidos (HPAs) se comportando como ácidos de Arrhenius em água e ácidos de Bronsted-Lowry no estado sólido ou em soluções não-aquosas, podendo ser extremamente fortes. O HPA mais comumente utilizado é o ácido funfostungstico, $H_3PW_{12}O_{40}$, (HPW). Heteropoliácidos geralmente apresentam diversos graus de hidratação (CUI et al., 2007; SPIRLET; BUSING, 1978), sem alterar seus parâmetros estruturais. As quatro estruturas cristalinas conhecidas para os diferentes graus de hidratação do HPW são: a) Cúbica com 29 moléculas de água, b) Ortorrômica com 21 moléculas de água, c) Triclínica com 12 moléculas de água, d) Cúbica com 6 moléculas de água. A presença de várias estruturas cristalinas para os diversos graus de hidratação afeta as propriedades do HPW. No estado sólido e desidratado o HPW apresenta $H_0 = -8,2$, para o HPW.5H₂O H_0 é igual a -5,6 e no HPW.24H₂O a função de acidez é igual a -3,0, ou seja, a hidratação leva a uma queda na acidez, que pode ser entendida como uma mudança na base de Brönsted responsável pela doação. Enquanto no HPW desidratado o próton está ligado diretamente ao O_t , nas espécies hidratadas ocorre a formação de espécies $H_5O_2^+$ onde o próton está ligado à água, ou seja, bases diferentes tem energia de

desprotonação distintas ($\text{EDP}_{\text{H}_2\text{O}} = 1600 \text{ kJ.mol}^{-1}$, $\text{EDP}_{\text{HPW}} = 1080 \text{ kJ.mol}^{-1}$ (SMITH; PATRICK, 2004). HPAs sofrem hidrólise parcial conforme o meio se torna menos ácido com perda de um grupo MO^{n+} gerando estruturas lacunares que para estabilizar o sistema por meio de relaxação estrutura (DRAGO et al., 1997).

Além de elevada acidez o estrutura do HPW apresenta elevada estabilidade térmica. São 4 as etapas de transformação térmica do $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 29\text{H}_2\text{O}$ (Figura 16). As três primeiras etapas a 25°C , $40\text{-}60^\circ\text{C}$, e $180\text{-}350^\circ\text{C}$ levam a perda de moléculas de água de cristalização acompanhadas por mudanças na simetria das células unitárias das respectivas redes cristalinas. Na quarta etapa, a partir de 550°C , observa-se a decomposição do HPW em pentóxido de fósforo (P_2O_5) e óxidos de tungstênio (WO_x) (MICEK-ILNICKA, 2009).

A aplicação do HPW nem sempre é favorável devido a sua área superficial pequena e solubilidade elevada em água e solventes orgânicos que provocam o seu lixiviamento. Para contornar esse problema, o HPW é geralmente suportado em carvão ativado, resina de troca iônica, SiO_2 ou ZrO_2 para aplicações em estado sólido (MICEK-ILNICKA, 2009; WU et al., 1996).

Figura 16 – Esquema do processo de decomposição térmica do ácido fosfotungstico (HPW).

Fonte: Adaptado de MICEK-ILNICKA, A. The role of water in the catalysis on solid heteropolyacids. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 308, n. 1-2, p. 1-14, 4 ago. 2009.

Algumas das áreas de aplicações encontradas para o HPW são: catálise, revestimentos resistentes a corrosão, membranas condutoras, fotocromismo e eletrocromismo, optoeletrônica, fotossensitividade, membranas para uso como eletrodos seletivos, sensor de gas, células eletroquímicas, capacitores, condutores eletrônicos, medicina, entre outros (Ã et al., 2001; BHURE et al., 2008; LÓPEZ et al., 2012; MAVER et al., 2008; YAMADA; HONMA, 2006).

– Capítulo 2 –

Objetivos

O objetivo principal do trabalho é desenvolver materiais híbridos com potencial tecnológico baseados em poliimida através de métodos simples e reprodutíveis para aplicação em:

- Membranas do tipo PI-Carbono amorfo para uso em processos de purificação e separação de gases.
- Revestimentos anticorrosivos com elevada resistência formadas a partir de PI-ORMOSIL.
- Filmes autossuportados para uso em dispositivos do tipo células a combustível, e como dielétricos, obtidas a partir de PI-ORMOSIL-HPW.

Além disso, tem-se como meta a aquisição de conhecimentos fundamentais sobre a relação estrutura-propriedade dessas classes de materiais.

– Capítulo 3 –

Materiais e Métodos

3.1 REAGENTES

Para a síntese dos diferentes materiais híbridos foram utilizados: Dianidrido 4,4'-oxidiftálico (ODPA, Sigma-Aldrich, 97 %), 4,4'-Oxidianilina (ODA, Sigma-Aldrich, 98 %), (3-aminopropil)trietóxissilano (APTES, Sigma-Aldrich, 99 %), Tetraetil ortossilicato (TEOS, Sigma-Aldrich, 98 %), Ácido fosfotungstico hidratado (HPW, Sigma-Aldrich), Ácido clorídrico (HCl, J. T. Baker, 36-38 %) e N,N-Dimetilacetamida (DMAc, VETEC, 99%). Todos os compostos foram utilizados como adquiridos, exceto a DMAc que foi usada após pernoite em peneiras moleculares com poros de 3 Å.

3.2 SÍNTESE DOS MATERIAIS

3.2.1 Síntese da poli(4,4'-oxidianilina oxidiftalimida) e procedimento de carbonização

Para a síntese de poli(4,4'-oxidianilina oxidiftalimida), POO, primeiramente 1,5 mmol de ODA foram dissolvidos em 8 mL de DMAc sob agitação magnética. A solução formada foram adicionados 1,5 mmol de ODPA seguido de mais 2,5 mL de DMAc, que foi usado para adicionar ao meio reacional o restante de ODPA que ficou no recipiente de pesagem, e a reação ocorreu sob atmosfera de nitrogênio (N₂). A síntese prosseguiu por 130 min e ao PAA formado foram adicionados mais 2 mL de DMAc. A reação continuou por mais 20 min quando então a agitação foi desligada. Todo o processo reacional ocorreu em temperatura média de 25 °C. Quatro moldes de Teflon (com 10 cm de diâmetro cada) previamente limpos e secos foram preenchidos com 3 mL cada de solução de PAA e levados para uma estufa pré-aquecida a 60 °C para evaporação de maior parte do solvente, por 15 horas. Após esse período foram obtidos filmes de PAA autossuportados que foram cortados e imidizados em um forno tubular através de um ciclo térmico de tratamento sob fluxo de Argônio para a obtenção dos filmes de POO. As amostras tratadas apresentavam espessura média de 100 µm. Um esquema do procedimento de síntese, incluindo o ciclo de tratamento térmico utilizado encontra-se ilustrada na Figura 17.

Figura 17 – Representação geral do procedimento de síntese e do ciclo térmico de tratamento usado no preparo dos filmes de POO.

Fonte: Autoria própria.

Para o processo de carbonização parcial, pedaços de aproximadamente 8 cm² de filmes de POO com cerca de 100 µm de espessura foram suportados em placas de alumina e tratados termicamente em atmosfera de Argônio conforme descrito no esquema apresentado na Figura 18.

Figura 18 – Descrição do procedimento de tratamento térmico usado na carbonização dos filmes de POO.

Fonte: Autoria própria.

3.2.2 Preparação dos revestimentos híbridos anticorrosivos de POO-ORMOSIL

Seguindo basicamente o mesmo procedimento e quantidades descritos na seção 3.2.1, O ODA (1,5 mmol) foi dissolvido em 8 mL de DMAc sob agitação seguido da adição de uma quantidade estequiométrica de ODPA e mais 2,5 mL de DMAc dando início a formação do PAA híbrido. Após 120 min, foram adicionados 84,1 μL de APTES seguido pela adição de 345 μL de TEOS. Passados 10 minutos foram adicionados 306 μL de HCl 0,1 M para catalisar as reações de hidrólise e condensação dos alcóxissilanos, e 5 minutos depois, mais 2 mL de DMAc. A reação prosseguiu por mais 15 minutos e a agitação foi então desligada. Todo o procedimento de síntese também foi realizado em atmosfera de N_2 e temperatura de 25 °C.

Substratos de aço inoxidável 316 L de 1 cm^2 foram polidos com lixas d'água n. 220, 600, 800, 1200 e 1500, e alumina (Al_2O_3) com granulometrias de 0,3 e 0,05 μm . Posteriormente foram limpos por ultrassonicação em acetona e água destilada por 15 min cada, e secos sob fluxo de nitrogênio (N_2).

Os revestimentos foram obtidos por deposição (método *casting*) de 25 μL de solução de PAA híbrida sobre os substratos de 316L previamente limpos e secos. A evaporação do solvente, e formação do revestimento de PAA híbrido sobre o substrato, ocorreu a 70 °C por 20 minutos em uma chapa de aquecimento. Posteriormente, os substratos revestidos foram levados para um forno tubular no qual se aplicou o mesmo ciclo térmico de tratamento descrito na Figura 17. Um esquema geral do procedimento de preparação dos revestimentos híbridos anticorrosivos é ilustrado na Figura 19.

Figura 19 – Esquema geral de preparação dos revestimentos híbridos anticorrosivos.

Fonte: Autoria própria.

3.2.3 Síntese dos filmes híbridos autossuportados de POO-ORMOSIL-HPW

Filmes híbridos autossuportados de POO-ORMOSIL-HPW foram obtidos mediante o procedimento descrito na seção 3.2.2, exceto que ao invés de HCl foram utilizados $43\text{ }\mu\text{mol}$ de HPW dissolvidos em 2 mL de DMAC após 130 min de reação. A reação prosseguiu por

mais 20 min, a agitação foi desligada e 12 mL da solução foram igualmente separadas em quatro moldes de Teflon que foram então termicamente tratados conforme o procedimento descrito na seção 3.2.1, exceto que não foram carbonizados. O esquema geral de síntese está ilustrado na Figura 20. Foram preparados filmes com diferentes quantidades de ORMOSIL.

Figura 20 – Esquema geral de preparação dos filmes híbridos autossuportados de PI-ORMOSIL-HPW.

Fonte: Autoria própria.

3.3 CARACTERIZAÇÃO

3.3.1 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier

No decorrer do projeto foram utilizadas três configurações experimentais diferentes para o estudo dos materiais híbridos, conforme descritos abaixo.

Espectroscopia na região do Infravermelho Médio em modo de Refletância Total Atenuada (*Middle Fourier Transform Infrared with Attenuated Total Reflectance mode*, ATR-FTMIR) foi realizada em um espectrômetro da SHIMADZU modelo IRAffinity-1 provido de janela de seleneto de zinco, na faixa de 4000 a 650 cm^{-1} com resolução espectral de 4 cm^{-1} .

Espectroscopia na região do Infravermelho Próximo em modo de Transmissão (*Near Fourier Transform Infrared in Transmission mode*, T-FTNIR) foi realizada em um espectrômetro da Perkin Elmer modelo Spectrum 100N, na faixa de 10000 a 4000 cm^{-1} com resolução espectral de 8 cm^{-1} usando ar como branco. As amostras foram ensanduichadas entre dois discos de fluoreto de cálcio (CaF_2).

Espectroscopia na região do Infravermelho Médio em modo de Refletância Interna (*Middle Fourier Transform Infrared with Internal Reflectance*, R-FTMIR) foi realizada em um espectrômetro da Thermo Nicolet modelo Nexus 470, na faixa de 4000 a 650 cm^{-1} com resolução espectral de 4 cm^{-1} .

Todos os experimentos foram realizados em temperatura ambiente ($\sim 25^\circ\text{C}$), com 128 varreduras. Ar atmosférico foi usado como branco nos experimentos de ATR-FTMIR e T-FTNIR; e a superfície polida do aço 316L nos experimentos de R-FTMIR.

3.3.2 Análise térmica

Curvas Termogravimétricas (*Thermogravimetric Analysis*, TGA) foram obtidas em um equipamento da SHIMADZU, modelo TG-50A, na faixa de 25 a 980 $^\circ\text{C}$ com razão de aquecimento de 10 $^\circ\text{C}/\text{min}$, usando cadinho de platina.

Calorimetria Exploratória Diferencial (*Differential Scanning Calorimetry*, DSC) foi realizada em um calorímetro da TA Instruments, modelo DSC-2910, na faixa de temperatura de 25 a 600 $^\circ\text{C}$, razão de aquecimento de 5 $^\circ\text{C}/\text{min}$, utilizando aproximadamente 15 mg de massa da amostra e cadinho de platina. Um segundo cadinho de platina, vazio, foi usado como referência. Eventos térmicos como a temperatura de transição vítrea (*Glass transition temperature*, T_g) foram obtidos pelo método da tangente.

Os experimentos foram realizados sob fluxo de ar sintético e de Argônio.

3.3.3 Ressonância paramagnética de elétrons

Espectros de Ressonância Paramagnética de Elétrons (*Electron Paramagnetic Resonance*, EPR) foram obtidos em nitrogênio líquido (77 K) em um equipamento da Bruker, modelo EMXplus operando em banda X com frequência de aproximadamente 9 GHz, acoplado a uma cavidade cilíndrica com frequência de modulação de 100 kHz e velocidade de varredura do campo de 1 Gauss. O valor de g do di(fenil)-(2,4,6-trinitrofenil)iminoazanio (DPPH) foi usado na calibração do equipamento, sendo o sinal/ruído otimizado por um campo fraco (*weak pitch*).

3.3.4 Cristalinidade

Experimentos de Difração de Raios X (*X-ray Diffraction*, XRD) foram realizados em um difratômetro da Rigaku, modelo Rotaflex RU-200, dotado de uma fonte de anodo rotatório de raios X operando com radiação K_{α} do cobre (K_{α} Cu = 1,54 Å), a 30 mA e 40 kV. O equipamento conta ainda com um monocromador de grafite, filtro de Níquel e detector do tipo 1D. Os dados foram obtidos na faixa de 3° a 60°, com taxa de aquisição de 0,3°/min em modo 2 θ / θ e modo θ , com ângulo de incidência em 2°. Em virtude da faixa de varredura utilizada, não foi realizada a rotação das amostras para eliminação do efeito de textura.

Experimentos de Espalhamento de Raios X em Alto Ângulo (*Wide-angle X-ray Scattering*, WAXS) foram realizados no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) em Campinas, SP (Proposta: GAR-14024), em um equipamento de bancada de anodo rotatório operando com K_{α} Cu, detector de Si(Li), e tempo de coleta de 120 s. O gerador de raios X é um Ultrax18 e o sistema de detecção da Marresearch, modelo mar345. As amostras foram posicionadas a 150 mm do detector e o ângulo a 0° com a normal. As imagens obtidas foram processadas usando o algoritmo de calibração do programa, o FIT2D.

3.3.5 Morfologia

Microscopia de Varredura Eletrônica (*Scanning Electron Microscopy*, SEM) foi realizada em um microscópio ZEISS, modelo LEO 440, operando com feixe de elétrons de 20 kV, calibrado com Cobalto (Co), e detector de SiLi, da Pentaflét. As amostras foram

previamente recobertas com ouro usando um metalizador da BAL-TEC, modelo MED 020, e as imagens obtidas via detetor de elétrons secundários a 1 Pa (105 bar). Espectros obtidos por Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (*Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy*, EDS) foram obtidos em um analisador da EDX Link Analytical, modelo Isis System Series 200, acoplado ao LEO 440, com detector da Oxford Instruments, janela ultrafina ATW II de resolução de 133 eV à 5,9 keV, corrente de 2,82 A, distância focal de 25 mm, corrente da sonda de 950 pA e tempo morto de 30 %.

Imagens de Microscopia de Força Atômica (AFM) foram adquiridas em modo *tapping* em um microscópio da Bruker, modelo Dimension Icon®, com precisão de 0,1 nm no eixo Z, utilizando uma ponta de silício cristalino da OTESP. Todos os experimentos foram realizados sob ar atmosférico. A espessura dos revestimentos híbridos anticorrosivos foi determinada pela metodologia descrita por Lobo e colaboradores (LOBO et al., 1999). A rugosidade dos filmes foi avaliada através dos dados de R_a , que foi calculado a partir da média aritmética dos valores absolutos dos desvios de altura medidos a partir do plano médio da superfície (Equação 10), no qual Z_j é a média das alturas absolutas e N é o número de pontos (alturas) analisados.

$$R_a = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N |Z_j| \quad (10)$$

3.3.6 Molhabilidade

A molhabilidade dos materiais foi avaliada em um equipamento ótico para medidas de ângulo de contato e tensão superficial da KSV Instruments, modelo CAM 200. Os experimentos foram realizados com água deionizada e temperatura ambiente, e o ajuste dos parâmetros e obtenção das imagens foram feitos através do programa KSV Contact Angle Measurement System. Para uma mesma amostra foram realizados cinco gotejamentos em pontos diferentes, e o valor de ângulo de cada gota foi baseado na média aritmética de cinco fotos obtidas a 1 *frame*/segundo para a gota após contato com a superfície.

3.3.7 Nanoindentação

Nanoindentação foi realizada em equipamento da MTS Instruments, modelo Nanoindenter®XP. Nas análises, 10 cargas de 50 mN (5 gf) foram aplicadas utilizando uma ponta do tipo Berkovich, da Micro Star, de diamante na formato de pirâmide de três lados com tamanho na faixa de 50-100 nm. As amostras foram coladas no suporte do equipamento com parafina. No mesmo equipamento também foram realizados os testes de nanorrisco (*nanoscratch*), utilizando cargas de 20, 100 e 400 mN. Os perfis da superfície foram monitorados antes, durante e depois da realização dos riscos. Para cada carga aplicada foram feitos três riscos, cada um com comprimento total de 419 μm , incluindo a região de pré- e pós-varredura, separados 400 μm um do outro.

3.3.8 Caracterização elétrica

Experimentos de Espectroscopia de Impedância (EI) foram realizados em um analisador de impedância da Solartron, modelo SI 1260, acoplado a um forno, na faixa de frequência de 0,1 Hz a 1 MHz, com tensão alternada de 1 V, na faixa de temperatura de 25 a 150 °C. Todo o processo foi controlado por computador usando o programa Smart para coleta de dados. Para evitar a interferência da água nos resultados, os filmes foram aquecidos até 150 °C e resfriados até a temperatura ambiente (~25 °C), e logo em seguida foram então avaliados.

Experimentos eletroquímicos para a obtenção das curvas de polarização (curvas de Tafel) foram realizados em uma célula de três eletrodos, acoplada a uma potenciostato da Metrohm, modelo Autolab PGSTAT 30. O ajuste de parâmetros e aquisição dos dados foi feito através do programa GPES. No sistema em análise, os substratos com e sem revestimento foram usados como eletrodos de trabalho e testados em solução 3,5 % em massa de cloreto de sódio (NaCl) e em 0,5 M de ácido sulfúrico (H_2SO_4). Um eletrodo de platina foi usado como contra-eletrodo e um eletrodo saturado de Ag/AgCl como referência. Os experimentos foram conduzidos na faixa entre -700 mV e 2 V para 3,5 % em massa de NaCl, e entre -700 e 700 mV para 0,5 M H_2SO_4 , ambos com velocidade de varredura de 1 mV s^{-1} e após 60 min de contato das amostras com a solução.

3.3.9 Ressonância magnética nuclear

Ressonância Magnética Nuclear com Ângulo Mágico de Rotação (*Magnetic Nuclear Resonance in Magic Angle Spinning mode*, MAS-NMR) foi realizada para os núcleos de fósforo 31 (^{31}P) e silício 29 (^{29}Si), em estado sólido e em temperatura ambiente, utilizando-se de um espectrômetro INOVA da Varian UNITY de 400 MHz com campo magnético de 9,4 Tesla. As amostras foram picotadas em pedaços menores do que 1 mm^2 , dispersas em brometo de potássio (KBr) e introduzidas em um rotor de zircônia de 7 mm de diâmetro. O ângulo mágico usado foi de $54,7^\circ$ e a velocidade de rotação de 5 KHz, e os espectros foram obtidos com tempo de repetição de 100 s e com pulsos de $\pi/2$ de $3,5\text{ }\mu\text{s}$ para ^{29}Si , e $4\text{ }\mu\text{s}$ para ^{31}P . Cerca de 800 espectros foram coletados para cada amostra. Os deslocamentos químicos para ^{29}Si e ^{31}P foram referenciados, respectivamente, com Kaolin (-91,5 ppm, relativo ao TMS) e ácido fosfórico 85 % (0 ppm).

3.3.10 Absorção de raios X perto da zona de borda

Experimentos de Absorção de Raios X Perto da Zona da Borda (*X-ray Absorption Near Edge Structure*, XANES) foram realizados na borda L3 do tungstênio (W) nas instalações do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron em Campinas na linha XAFS1 (Projeto: XAFS1-15185). Os espectros de XANES dos filmes autossuportados foram coletados em modo fluorescência, enquanto que o espectro do HPW (usado como referência dissolvido e pastilhado em nitreto de boro) foi coletado em modo transmissão. Os espectros foram obtidos na faixa de 10100-10500 eV, com passo de 0,5 eV, usando um monocromador de cristal duplo de silício, Si(111).

3.3.11 Fluorescência de raios X

Análises de Fluorescência de Raios X foram realizadas em um espectrômetro de bancada da PANanalytical, modelo MiniPal4, em modo de energia dispersiva. A determinação semiquantitativa da quantidade de silício e tungstênio nos filmes foi realizada usando o pacote de análise padrão da Omnian, também da PANanalytical. Todos os espectros foram adquiridos em temperatura ambiente por um período de 840 segundos.

Experimentos de Microfluorescência de Raios X (μ -XRF) foram realizados no LNLS na linha XRF (Projeto: XAFS1-14257), com o seguinte arranjo experimental: a fonte (anel de armazenamento) com fluxo na faixa de $3,9 \cdot 10^{10}$ - $2,31 \cdot 10^{11}$ fótons/s, um sistema de microfocalização consistindo de três motores (para movimento nas direções x, y e z), dois

espelhos elípticos não planares não elípticos, um microscópio e um detector de energia dispersiva de raios X resfriado por gás nitrogênio, $N_{2(g)}$. O microfeixe elíptico tinha as seguintes dimensões: 18 μm (eixo maior) e 9 μm (eixo menor). O mapeamento elementar obtido por uma matriz 21x21 (441 pontos) foi medido em modo zigzag, com tempo de medida de 5 segundos por ponto. As imagens foram tratadas com o programa PyMca versão 4.6.2.

– Capítulo 4 –

Resultados e Discussão

4.1 Poliimida-Carbono

4.1 OBTENÇÃO DE POO

Os filmes de POO foram obtidos por meio de reações de policondensação seguido de moldagem (*casting*) e tratamento térmico. A solução precursora de PAA apresentava viscosidade maior do que a do solvente puro utilizado (DMAc) e coloração levemente amarelada, assim como os filmes de PAA obtidos após o pré-tratamento térmico para remoção de maior parte do solvente. Fotos obtidas do processo de síntese e dos filmes PAA e POO estão apresentadas na Figura 21.

Figura 21 – a) Solução de PAA em preparação; b) Pré-tratamento térmico; c) Filme de PAA formado após pré-tratamento térmico; d) Filme de PAA (esquerda) ao lado do filme de POO formado (direita).

Fonte: Autoria própria.

A conversão de PAA em POO foi avaliada por ATR-FTMIR e os espectros estão apresentados na Figura 22.

Figura 22 – Espectros de ATR-FTIR obtidos para PAA, aqui representado por OO, e POO.

Antes do tratamento térmico as bandas de absorção características de grupos amida e ácido carboxílico do poli(ácido âmico) são observados em $2900\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$ (deformação axial da ligação N–H do grupo amida), 1652 cm^{-1} (deformação axial da ligação –CO– da carbonila do grupo amida), na faixa de $1560\text{--}1520\text{ cm}^{-1}$ designado como a deformação angular da ligação C–N–H da ligação amida. Após tratamento térmico, as bandas de absorção características das poliimidas aparecem em 1778 e 1711 cm^{-1} atribuídas à deformação axial simétrica (em fase) da ligação –CO– e à deformação axial simétrica (em fase) da ligação –CO–, ambos da carbonila do grupo imida. Também foi observada uma banda em 1364 cm^{-1} atribuída a deformação axial da ligação –CN– do anel imida. Além disso, foram atribuídas as bandas características dos anéis aromáticos que aparecem na faixa de $1520\text{--}1420\text{ cm}^{-1}$ relacionadas aos modos de vibração uniforme dos anéis aromáticos denominadas “modo respiração”, e em 1596 cm^{-1} correspondente a deformação axial da ligação –C=C– do anel. Essas bandas são observadas tanto no poli(ácido âmico), OO, quanto na poliimida, POO. Por fim, as bandas observadas acima de 3500 cm^{-1} foram associadas à água adsorvida no filme POO. As bandas observadas já foram reportadas em outros trabalhos da literatura, como (SNYDER et al., 1989), (SHIN, T. J.; LEE, B.; YOUN, H. S.; LEE, K-B.; REE, 2001) e (DIAHAM, S.; LOCATELLI, M. L.; LEBEY, T.; MALEC, 2011) que fizeram estudos detalhados do processo de imidização utilizando FTIR e análise térmica.

A imidização térmica do filme seco de PAA e a decomposição térmica de POO foi avaliada por análise térmica em Argônio. As curvas termogravimétricas e a derivada das curvas estão plotadas na Figura 23.

Figure 23 – Curvas termogravimétricas obtidas para PAA (OO) e POO em Argônio com suas respectivas derivadas das curvas.

Seguindo a linha amarela, como descrito em outros trabalhos (SHIN, T. J.; LEE, B.; YOUN, H. S.; LEE, K-B.; REE, 2001; TSIMPRIS; MAYHAN, 1972), a conversão de poli(ácido âmico) em poliimida acontece basicamente em três etapas de perda de massa abaixo de 300 °C. A etapa 1 ocorreu abaixo de 120 °C envolvendo uma perda de massa relativamente pequena e admite-se ser associada com a dessorção de moléculas de DMAc ligadas via ligação de hidrogênio aos grupos amida e ácido carboxílico presente nas cadeias de OO. A etapa 2 ocorre na faixa de temperatura de 130-200 °C e envolve uma grande perda de massa relacionada a dessorção do restante de DMAc complexada e liberação de água como subproduto dos anéis imida da reação intramolecular entre os grupos ácido carboxílico e amida localizados em posição orto, com um mínimo em 166 °C, como revelado no gráfico $d(\text{massa})/dT$, indicando que a maior taxa de perda de massa ocorre nessa temperatura. A etapa 3 ocorre na faixa de 200-315 °C, sobreposta com a etapa 2, e revela outra pequena perda de massa resultante da continuidade da desidratação das cadeias OO, ainda em processo de

imidização. Além das três etapas, outra perda de massa significativa aparece em temperatura elevada com um máximo por volta de 572 °C, devido a decomposição das cadeias poliméricas da poliimida. Agora, seguindo a linha azul correspondente a análise térmica do POO, não é observado significativa perda de massa abaixo de 530 °C, tomada como a temperatura de decomposição (T_d), quando 5 % de massa do material foi perdido. Isso confirma o sucesso do tratamento térmico de imidização aplicado. A partir de 530 °C, o material começa a se decompor com maior perda de massa também observada por volta de 572 °C. A partir desses dados também se pode concluir que sob atmosfera oxidativa, o POO é completamente decomposto por volta de 657 °C com um pico intenso na derivada da curva, enquanto a decomposição ainda prossegue em elevadas temperaturas na presença de atmosfera inerte.

4.2 PROCESSO DE CARBONIZAÇÃO

Após a imidização, os filmes foram tratados termicamente mediante procedimento descrito na seção 3.2.1. A relação de todos os materiais obtidos com sua respectiva identificação se encontra na Tabela 1.

Tabela 1 – Descrição dos materiais obtidos.

Sigla dos materiais	Descrição
PAA	Filme na forma de poli(ácido âmico)
POO	PAA após a imidização
P500-1	POO tratado a 500 °C por 1 min
P500-15	POO tratado a 500 °C por 15 min
P500-60	POO tratado a 500 °C por 60 min

A decomposição térmica de poliimidas vem sendo tema de profundo estudo ao longo dos anos, principalmente no que se refere ao Kapton®. De um modo geral, a decomposição de um polímero sólido está associada com a seguinte reação:

no qual A é o polímero em estado sólido, B é o produto de decomposição térmica sólido e C é o gás liberado durante o tratamento térmico.

Lua et al. estudaram o processo de carbonização da poliimida Kapton®100HN e seus dados revelaram principalmente a liberação de CO e CO₂ como produtos gasosos na faixa de

500-650 °C. Os dados apontam para o início da clivagem homolítica da ligação C–N do anel imida. Uma vez que a 500 °C a decomposição térmica de PI encontra-se no começo, o filme ainda possui certas propriedades do material não-carbonizado, sendo, portanto, um estado intermediário entre polímero e carbono, como sugerido por Barsema et al (BARSEMA et al., 2004).

O processo de início de carbonização também foi acompanhado por TGA através de um processo isotermal (Figura 24). O tratamento térmico de POO a 500 °C por 15 minutos apresentou uma perda de massa de 1,7 % até ~ 110 °C que foi atribuída à saída de água adsorvida. Posteriormente, mais 5,1 % de massa foram perdidas já em decorrência do processo de decomposição térmica do POO a 500 °C.

Figura 24 – Isoterma obtida para POO tratado a 500 °C por 15 minutos (P500-15).

Com o tratamento térmico, muitos radicais livres foram produzidos, como confirmado pelos resultados de EPR apresentados na Figura 25, de modo que de fato a carbonização térmica do POO segue um processo radicalar derivado, provavelmente, a ruptura dos anéis imida. A distância pico a pico observada, 4,3 Gauss, é muito larga para pertencer a radicais isolados, sendo devido a presença de radicais sobre o carbono, oxigênio ou nitrogênio.

Portanto, eles podem estar na forma de clusters e formando domínios muito provavelmente nas regiões carbonizadas do filme, tal como observado na foto de P500-15 inserida na Figura 25. Tal distância pico a pico larga é característica de interações dipolo-dipolo fortes que ocorrem devido a curta distância entre os radicais. A imagem também indica que a carbonização ocorre no interior do material, uma vez que os pontos carbonizados estão defocados na imagem, ou seja, no interior do filme.

Figura 25 – Espectro de EPR obtido para POO e P500-15. A foto inserida é referente ao polímero termicamente tratado (P500-15).

Dados obtidos por FTNIR (Figura 26) revelam ainda que além da decomposição do anel imida, é provável que esteja ocorrendo a decomposição térmica dos anéis aromáticos pela quebra das ligações C–H. Por volta de $6250\text{--}5555\text{ cm}^{-1}$ é atribuído ao primeiro sobretom da deformação axial da ligação C–H do anel aromático, e a banda observado em $7520\text{--}6410\text{ cm}^{-1}$ é relacionada a banda de combinação da deformação axial da ligação C–H e deformação do anel, e, por fim, em $9010\text{--}8335\text{ cm}^{-1}$ que é segundo sobretom da deformação axial da ligação C–H (RAO, 1963; YEN, C-T.; CHEN, 2003).

Figura 26 – Espectros de FTNIR obtidos para os filmes POO tratados termicamente a $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ em diferentes temperaturas.

A partir dos dados obtidos e da literatura (SAZANOV et al., 1991) (RUETTE et al., 1993), foi proposto um modelo simplificado do processo de decomposição térmica sofrido por POO tratado em atmosfera de Argônio na temperatura de 500 °C com diferentes tempos de tratamento. O modelo encontra-se ilustrado na Figura 27 na qual estão ilustradas a formação de radicais e consequente rearranjo molecular para a formação das BSU.

Figura 27 – Representação do processo e decomposição térmica sofrido por POO a 500 °C em atmosfera de Argônio.

Mais informações sobre a estabilidade térmica dos filmes de PI obtidos foram obtidas por meio de DSC (Figura 28). Abaixo de 77 °C é observado um pico endotérmico relacionado ao processo de perda de massa da água adsorvida no material. Na curva em vermelho, relativa a POO, é observada em 254 °C e 292 °C dois característicos deslocamentos na direção da endotermia indicando dois processos de transição vítrea. Baseado nos estudos de Yilgör (BURGAZ; YURTSEVER; YILGO, 2000) e Liu (LIU et al., 2011), a ocorrência do evento em temperatura mais elevada pode ser atribuída a ligações de hidrogênio feitas por grupos tetrácidos terminais de cadeia, ou seja, regiões na qual os grupos dianidrido não reagiram.

Uma vez que os são novamente convertidos em anidrido pelo tratamento térmico a 500 °C, o deslocamento desaparece. Isso implica que a T_g de POO é, portanto, 254 °C. Como o sinal referente a T_g ainda é observado para P500-15, isso indica que o material realmente trata-se de um filme em estado intermediário entre polímero e material carbonáceo.

Figura 28 – Curvas DSC obtidas para POO e P500-15 em atmosfera de Argônio.

4.2.1 Cristalinidade

As características estruturais dos materiais foram avaliadas por técnicas de difração de raios X em função do tempo de tratamento térmico, e os respectivos espectros de difração estão apresentados na Figura 29. Três picos largos foram identificados centrados em $2\theta = 11,8^\circ$, $20,5^\circ$ (22° para os filmes termicamente tratados), sendo o sinal mais intenso, e em $44,7^\circ$. O padrão observado para POO revela uma natureza basicamente não cristalina, enquanto que os filmes tratados termicamente apresentam uma característica semicristalina que aumenta com o tempo de tratamento térmico.

Figura 29 – Padrões de difração de raios X obtidos para POO, P500-15 e P500-60 em ângulo razante e modo 2θ .

Valores de espaçamento, d , foram obtidos pela equação de Bragg (Equação 12) no qual o comprimento de onda utilizado foi $1,54 \text{ \AA}$ e θ é o ângulo de difração.

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (12)$$

Mediante os dados obtidos e baseando-se nos estudos realizados por Ojeda e Martin (OJEDA; MARTIN, 1993), justifica-se a cristalinidade observada para os filmes termicamente tratados como sendo devida a formação de uma estrutura do tipo lamela. O pico em $11,8^\circ$, com valor de $d = 7,5 \text{ \AA}$, pode ser atribuído à distância entre lamelas adjacentes. O deslocamento do pico de $20,5^\circ$ do POO para 22° para P500-15 e P500-60, que reflete em uma diminuição de $4,3 \text{ \AA}$ para $4,1 \text{ \AA}$ no valor de d , significa uma diminuição na distância média entre camadas de uma mesma lamela decorrente do tratamento térmico. Por fim, o pico centrado em $2\theta = 43,8^\circ$, cujo valor de d é $2,1 \text{ \AA}$, é atribuído à distância entre as cadeias poliméricas. A presença do pico por volta dos 44° torna-se mais evidente nos difratogramas obtidos por WAXS para POO e P500-15 (Figura 30), que apresenta uma pequena variação na posição dos picos em relação a Figura 29.

Figura 30 – Padrões de difração de raios X obtidos por WAXS para POO e P500-15.

Esses dados estão de acordo ainda com outros estudos encontrados na literatura (KIM; PARK; LEE, 2005b; LUA; SU, 2009b), exceto que o pico em $2\theta = 43,8^\circ$, é normalmente atribuído à distância carbono-carbono de planos de grafite ou de BSUs (precursores de estruturas do tipo grafite), que estariam se ordenando e empacotando, como relatado nos estudos de Seehra e Pavlovic (SEEHRA; PAVLOVIC, 1993). Entretanto, como esse sinal também é observado para POO, isso implicaria que o polímero sem tratamento térmico já apresentaria a formação desse tipo de estrutura, o que não há qualquer evidência experimental para isso, de modo que a hipótese de desenvolvimento de estruturas do tipo lamelas é mais plausível, sendo reforçada pelos dados obtidos por Kang (KANG et al., 1998) e Pan (PAN et al., 2008), embora não se possa descartar a presença concomitante das BSU nos materiais carbonizados. Dessa forma, uma representação dos possíveis arranjos moleculares das cadeias PI nos materiais obtidos está ilustrada na Figura 31.

Figura 31 – Representação da possível estrutura molecular das cadeias dos filmes PI.

O fato dos espectros de XRD terem sido obtidos em dois arranjos experimentais, ângulo rasante e varredura normal, possibilita ainda dizer que a superfície dos filmes apresenta uma organização estrutural maior do que volume. Essa informação, de certa forma, reforça a hipótese de uma queima interna do material, como indicado por microscopia ótica, pois o material carbonáceo originado por tratamento térmico é basicamente de natureza semicristalina até aproximadamente $1000 \text{ }^{\circ}\text{C}$, segundo Seehra (SEEHRA; PAVLOVIC, 1993).

4.2.2 Morfologia

Imagens dos materiais obtidas por SEM estão apresentadas na Figura 32. Pode-se observar que os filmes POO mesmo tratados termicamente por tempo mais tempo, como é o caso de P500-60, não apresentam mudança significativa de morfologia, ou sinal de densificação, pela análise das imagens da seção transversal.

Figura 32 – Micrografias obtidas por SEM do topo para: a) POO, b) P500-1, c) P500-15, d) P500-60; e da fratura: e) POO, f) P500-1, g) P500-15, h) P500-60.

O mesmo efeito foi observado nas imagens obtidas por AFM em modo tapping (Figura 33), nas quais não se observam mudanças significativas, exceto por um pequeno

aumento na rugosidade, de acordo com os dados de R_a (Rugosidade Média) que passou de 0,221 nm para 0,233 nm, evidenciado por um aumento no número de picos.

Figura 33 – Imagens de AFM obtidas em modo tapping para a) POO e b) P500-60.

4.2.3 Propriedades Mecânicas

As propriedades mecânicas dos materiais foram avaliadas por nanoindentação, a partir do qual foram obtidas informações sobre a dureza (Figura 34a) e o módulo de elasticidade (Figura 34b) em função da profundidade de penetração.

Uma mesma tendência é observada para todos os filmes. Tanto a dureza quanto o módulo de elasticidade diminuem com o aumento da profundidade de penetração, indicando uma superfície mais rígida, provavelmente devido a fortes ligações intermoleculares entre as cadeias decorrentes de arranjos moleculares ordenados, de acordo com os dados obtidos por XRD e WAXS. Além disso, superficialmente os materiais apresentam basicamente a mesma dureza, e vão divergindo a medida que a profundidade de penetração aumenta. Isso indica que não há mudanças significativas na superfície dos filmes, o que está de acordo com os dados de AFM, porém, ocorrem mudanças expressivas no volume (bulk) no qual a diferença de dureza, por exemplo, chega a 70 MPa entre POO e P500-60, relativo a um aumento de 50 %.

Figura 34 – Dureza (esquerda) e Módulo Young (direita) versus a profundidade de indentação medido para POO e seus filmes termicamente tratados.

4.2.4 Caracterização elétrica

Mudanças nas propriedades físicas do sistema híbrido PI-Carbono também foram avaliadas através da permissividade elétrica, medida em função da frequência e da temperatura (Figura 35).

Figura 35 – Permissividade elétrica relativa obtida em função da frequência e da temperatura para POO e os materiais carbonizados.

Observa-se um aumento na permissividade elétrica decorrente do tratamento térmico dos filmes POO. Além disso, P500-15 e P500-60 apresenta uma dependência com a temperatura até por volta dos 60 °C, a partir da qual a permissividade se mantém constante, ao passo que para POO a permissividade é constante para toda a faixa de temperatura do experimento. Bowler et al (LI et al., 2011) relacionou essa dependência com processo de relaxação sofridos pela estrutura PI resultante de torções dos anéis fenileno ligados ao grupo imida. Para o caso dos POO tratados termicamente, esses processos de relaxação poderiam estar relacionados também a torções nos anéis ou mesmo rearranjos das BSU que estariam se orientando dentro do material.

Liu e colaboradores (LIU et al., 2014) estudaram a influência da introdução de grafeno em compósitos PI-BaTiO₃ e observaram que a introdução de até 1,1 % em volume de grafeno acarreta um aumento enorme da permissividade dielétrica. Mediante esses dados eles propuseram um modelo de microcapacitor, no qual o grafeno atua como um microeletrodo enquanto o BaTiO₃ juntamente com a matriz PI são os dielétricos. Com a polarização do material, cargas são geradas e acumuladas nesses microcapacitores. Sendo assim, baseando-se nos estudos realizados por Bowler (LI et al., 2011) e Liu (LIU et al., 2014), um modelo análogo foi proposto (que serve como complemento ao modelo proposto na seção 4.2.1) para explicar o comportamento da permissividade do sistema POO-Carbono e está representado na Figura 36. Entretanto, ao invés de folhas de grafeno, os eletrodos seriam constituídos por BSU homogeneamente dispersos ao longo da matriz POO (que atuaria como o eletrólito sólido) formando uma rede de microcapacitores. Esses materiais poderiam servir como base para a produção de supercapacitores, entre outros materiais com elevada permissividade dielétrica (ZHAN et al., 2012).

4.2 Revestimento anticorrosivo

4.2.1 Preparação dos revestimentos híbridos anticorrosivos de PI-ORMOSIL

Revestimentos híbridos de PI-ORMOSIL foram preparados por meio de reações de policondensação e processo sol-gel, sendo o ORMOSIL gerado *in situ* por meio de catálise ácida. Uma vez obtida a solução de PAA híbrida, esta foi depositada sobre os substratos do aço inoxidável 316L previamente limpos e secos que posteriormente foram termicamente tratados para a obtenção da PI híbrida. Fotografias da etapa de deposição e formação dos revestimentos estão apresentadas na Figura 37.

Figura 37 – Fotografias tiradas do processo de preparação dos revestimentos: a) deposição da solução híbrida de PAA sobre os substratos de aço inoxidável 316L limpos, b) Pré tratamento térmico, c) Substrato sem revestimento (1) e após revestimento (2).

A quantidade de alcóxissilanos (TEOS e APTES) utilizados para a formação da rede ORMOSIL foram calculadas em relação à massa total dos precursores de POO (ODPA + ODA), dessa forma, a rede ORMOSIL foi gerada utilizando 10 % em massa de APTES e 40 % em massa de TEOS. Ao sistema PI-ORMOSIL formado foi dado o nome de **PAT**.

A conversão de PAA em PAT foi avaliada por R-FTMIR (Figura 38). As bandas características dos grupos imida foram observadas em 1777 cm^{-1} (deformação axial assimétrica da ligação C=O), 1726 cm^{-1} (deformação axial simétrica da ligação C=O) e 1385 cm^{-1} (deformação axial da ligação C–N). A banda de absorção em 1650 cm^{-1} referente ao grupo amida do PAA não foi observada, indicando um processo de imidização completa. Com relação às bandas de absorção características dos produtos de hidrólise e condensação dos alcóxissilanos, uma banda de pequena intensidade foi observada na faixa entre $3600\text{--}3400\text{ cm}^{-1}$ relativa a deformação axial da ligação O–H dos grupos silanóis, bem como uma

outra intensa na faixa entre 1150-1050 cm^{-1} proveniente da ligação siloxano (Si-O-Si) (AHMAD et al., 2009), indicando a formação da rede ORMOSIL nos revestimentos híbridos.

Figura 38 – Espectro de R-FTIR obtido para o revestimento PAT.

4.2.2 Homogeneidade do revestimento

Na Figura 39a é apresentada uma imagem de micrografia obtida por SEM para o revestimento PAT. Não se observa aglomerados ou segregação de fase, e o mapeamento realizado por EDX (Figuras 39b-d) na mesma região mostra que o silício está homogeneamente distribuído ao longo do material, dessa forma pode-se dizer que há uma boa compatibilidade entre a fase orgânica e inorgânica.

Figura 39 – a) Micrografia obtida por SEM para o revestimento PAT; mapeamento obtido por EDX para a camada K α do b) carbono, c) oxigênio e d) silício.

Uma investigação mais detalhada da superfície foi realizada por AFM em modo *tapping* e a imagem por altura (Figura 40a) revelou uma superfície coberta por protuberâncias, porém, em escalas nanométricas que rendem uma rugosidade média (R_a) ao filme de 1,4 nm. As imagens de fase (Figura 40b), também não revelam qualquer sinal de segregação de fase nessa escala. A técnica de AFM foi utilizada ainda para determinar a espessura do filme, o qual é da ordem de $4,9 \pm 0,03 \mu\text{m}$.

Figura 40 – Imagens de a) altura e b) fase, obtidas por AFM para o revestimento PAT.

A boa compatibilidade verificada em PAT pode ser atribuída ao uso do APTES, que, como já reportado na literatura (LUA; SHEN, 2013; SON et al., 2008), atua como um agente

compatibilizante pela possibilidade do grupo amino atacar um grupo carboxílico ou dianidrido de final de cadeia do PAA estabelecendo uma ligação covalente entre a PI e a rede tridimensional do ORMOSIL, o que leva a formação de um verdadeiro material híbrido classe II no qual as fases orgânicas e inorgânicas formam uma rede interpenetrante (IPN) (KICKELBICK, 2007; PAGLIARO, 2009). A fim de investigar a possibilidade de formação desse tipo de ligação, foi realizada uma síntese somente entre o dianidrido ODPA e o alcóxissilano APTES, que substituiu a diamina ODA. O procedimento adotado foi o mesmo descrito na seção 3.2.2 e o produto da síntese foi denominado de **POA**. A formação da PI após tratamento térmico foi avaliada por T-FTMIR (Figura 41) e o resultado foi comparado com POO e PAT. De acordo com os dados, de fato ocorre a formação da ligação imida comprovada pela presença das bandas características desse grupo, a qual é observada na mesma região nos espectros de PAT e POO. Portanto, é possível que a mesma ligação também ocorra em PAT levando ao desenvolvimento de um híbrido classe II.

Figura 41 – Espectros na região do infravermelho médio obtidos por T-FTMIR para POA.

4.2.3 Estabilidade térmica

Na Figura 42 está apresentada a curva de perda de massa em função da temperatura e sua respectiva derivada, obtida para PAT em atmosfera de ar sintético. O material demonstra-se termicamente estável até aproximadamente 490 °C, estabelecida como a temperatura de decomposição térmica (T_d), na qual o material perde 5 % de sua massa, de modo que o procedimento de síntese utilizado para POO também é eficiente para a síntese de híbridos do tipo PI-ORMOSIL.

Em uma análise mais detalhada na derivada da curva, pode-se observar que o processo de decomposição térmica de PAT começa por volta de 400 °C. Essa pequena perda de massa pode ser atribuída a perda de água decorrente de processos posteriores de condensação da rede ORMOSIL. A partir de 490 °C, a perda de massa detectada torna-se mais significativa devido à oxidação dos grupos aminopropil livres na estrutura do material (PEÑA-ALONSO; RUBIO; RUBIO, 2005), seguido do início do processo de decomposição térmica da PI, identificado pela presença de um ombro em torno de 550 °C, concomitantemente com o desprendimento de unidades oligoméricas de ORMOSIL ou mesmo de PI-ORMOSIL ligadas quimicamente, o que justificaria a massa residual menor do que a esperada de sílica (~ 40 % em massa). Entretanto, apesar de PAT apresentar um valor de T_d menor em relação à POO, de um modo geral, pode-se dizer que esse material é mais estável termo-oxidativamente, uma vez que a perda de massa ocorre em etapas e não abruptamente, como no caso de POO. Um comportamento similar foi observado por Khalil et al (KHALIL; SAEED; AHMAD, 2007) que atribuíram o aumento na estabilidade térmica como resultado da formação de uma barreira física mais eficiente contra a difusão de oxigênio no material, e o transporte de calor pela formação da estrutura ORMOSIL.

Figura 42 – Curva termogravimétrica, e sua respectiva derivada, obtida para PAT em atmosfera de ar sintético.

4.2.4 Propriedades mecânicas

Na Figura 43 estão apresentados os dados de dureza e módulo de elasticidade (módulo Young), obtidos por nanoindentação, para o revestimento de PAT. Assim como nos dados de dureza obtidos para POO, observa-se uma diminuição da dureza do material a medida que a

profundidade de penetração aumenta, indicando uma superfície mais rígida e possivelmente mais densa, o que poderia dificultar o processo difusional dos eletrólitos aumentando a resistência a corrosão.

Figura 43 – Propriedades mecânicas do revestimento PAT obtidas por nanoindentação: a) Dureza e b) Módulo de Elasticidade.

O súbito aumento nos valores de dureza e modo de elasticidade é devido a influência do substrato. Conforme representado na Figura 44, uma zona de deformação plástica, correspondente à dureza, estende-se imediatamente abaixo do penetrador em direção ao volume (*bulk*) da amostra e é rodeado por uma zona larga de deformação elástica (MICHLER, G. H.; BALTA-CALLEJA, 2005). Para amostras finas, uma penetração de cerca de 10 % em relação à espessura total do filme já é suficiente para a zona de deformação plástica apresentar uma contribuição do substrato. É por esse motivo que o revestimento de PAT com espessura de aproximadamente 5 μm apresenta um aumento de dureza quando a profundidade de penetração atinge cerca de 500 nm. Como a área da região elástica é maior, penetrações menores do que 5 % já influenciam nos valores de módulo de elasticidade obtido, sendo, portanto, são mais sensíveis ao efeito do substrato (OLIVER, 2004).

Figura 44 – Representação dos campos de força mecânica que atuam sobre uma superfície durante a penetração da ponta nos experimentos de nanoindentação.

A adesão dos filmes foi avaliada por testes de nanorrisco (Figura 45). Uma carga crescente foi aplicada sobre o revestimento que só foi removido após a aplicação de uma carga de 4 N (408 gf), quando a ponta finalmente encosta no substrato, no caso, o aço inoxidável 316L. Pela imagem dos filmes após o risco pode-se observar que não há delaminação ou formação de um rasgo, mas sim, o filme é arrastado pela ponta, indicando uma boa adesão com o substrato, provavelmente devido ao estabelecimento de ligações do tipo Fe–O–Si.

Figura 45 – Avaliação da adesão do revestimento PAT através de nanorrisco, com diferentes cargas aplicadas.

4.2.5 Resistência à corrosão

Na Figura 46 estão apresentadas as curvas potenciodinâmicas obtidas para o aço 316L com e sem revestimento, na presença de solução de NaCl 3,5 % em massa ($0,6 \text{ mol L}^{-1}$).

Figura 46 – Curvas potenciodinâmicas obtidas o aço inoxidável 316 L, sem revestimento (em preto) e revestido com PAT (em azul), em solução aquosa de NaCl 3,5 % em massa.

A curva potenciodinâmica para o aço inoxidável 316L revestido com PAT em solução salina apresenta uma passivação eficiente do eletrodo numa janela de potencial que chega até 1,8 V, fornecendo uma elevada proteção contra a corrosão. Somente na varredura reversa é que há o aparecimento de uma corrente capacitiva resultante da difusão do eletrólito no filme (Figura 47a) que ocorre concomitantemente com o rompimento do mesmo em potenciais elevados (Figura 47b-d) levando ao aparecimento do potencial de corrosão em aproximadamente -250 mV e -300 mV e, conseqüentemente dos produtos de corrosão na forma de aglomerados na região de rompimento do filme.

Figura 47 – Imagens de micrografias obtidas por SEM para o revestimento polarizado em solução de NaCl 3,5 % em massa. a) Filme protetor após um processo ciclo normal de polarização; b), c) e d) Filme mantido sobre Filme polarizado e mantido em potencial de 2 V por 15 min em diferentes ampliações.

Em solução ácida, embora seja observado na Figura 48 um potencial levemente maior para o aço revestido em relação ao eletrodo sem proteção, -298 mV e -300 mV respectivamente, o metal revestido fornece uma densidade de corrente menor (10^{-8} A cm $^{-2}$) quando comparada ao metal sem revestimento (10^{-4} A cm $^{-2}$), revelando um mecanismo eficiente de passivação também em meio ácido. Dessa forma, o revestimento PAT pode ser considerado promissor para a proteção de superfícies metálicas em ambientes agressivos.

Figura 48 – Curvas potenciodinâmicas obtidas o aço inoxidável 316 L, sem revestimento (em preto) e revestido com PAT (em azul), em solução aquosa de ácido sulfúrico 0,5 mol L $^{-1}$.

Imagens obtidas por SEM dos eletrodos revestidos depois de polarizados apresentam características circulares largas (Figura 49). Ampliações desses círculos possibilitam observar uma estrutura do tipo esponja indicando um ataque seletivo sobre o revestimento que pode ser atribuído ao fato do meio ácido poder atuar como um catalisador para a reação de hidrólise da poliimida resultando em sua dissolução parcial.

Figura 49 – Imagens de micrografias obtidas por SEM para o revestimento polarizado em solução de NaCl 3,5 % em massa. a) Filme protetor após um processo ciclo normal de polarização; b), c) e d) Filme mantido sobre Filme polarizado e mantido em potencial de 2 V por 15 min em diferentes ampliações.

Uma das razões para a elevada eficiência do revestimento se deve a menor molhabilidade do material, em relação ao substrato (Figura 50), levando a uma menor interação com o eletrólito.

Figura 50 – Ângulo de contato obtido para a) aço 316L e b) revestimento de PAT.

4.3 Poliimida-ORMOSIL-HPW

4.3.1 PREPARAÇÃO DOS FILMES HÍBRIDOS PI-ORMOSIL-HPW

Para o sistema híbrido PI-ORMOSIL-HPW foram obtidos filmes autossustentados pela combinação de reações de policondensação e processo sol-gel, no qual a estrutura ORMOSIL, assim como na síntese de PAT, foi gerada *in situ* por meio de catálise ácida utilizando o HPW. A água presente na estrutura no nanocluster (~11,5 % em massa, cerca de 1 HPW/21 H₂O), foi determinada por titulação Karl Fischer e propiciou o início do processo de hidrólise e condensação do TEOS e APTES que foi concluída utilizando a água liberada durante a reação de imidização. O uso de uma quantidade estequiométrica de água, ou menor, aumenta a compatibilidade entre as fases orgânica e inorgânica por evitar a formação de grandes aglomerados de silicato, conforme já relatado por Jiang e colaboradores (JIANG, L.; WANG, W.; WEI, X.; WU, D.; JIN, 2007). Na Tabela 2 são apresentadas as formulações dos materiais preparados com seus respectivos códigos.

Tabela 2 – Informações gerais dos filmes híbridos obtidos para o sistema PI-ORMOSIL-HPW, além dos dados de POO e PAT.

Códigos	Constituintes (% em massa)			Características		
	TEOS	APTES	HPW			
POO	-	-	-	Flexível	Amarelo	Transparente
PAT**	40	10	-	Flexível	Amarelo	Transparente
PATH1	10	2,5	12,5	Flexível	Amarelo	Transparente
PATH2	40	10	12,5	Flexível	Caramelo	Transparente
PATH3	60	15	12,5	Flexível	Vermelho caramelado	Transparente/Opaco

*A cálculo das composições foram baseados nas massas totais dos precursores poliméricos da poliimida (ODPA + ODA).

**PAT foi hidrolisado com HCl 0,1 M.

Todos os filmes obtidos são flexíveis e a medida que a quantidade de ORMOSIL aumenta, a cor varia de amarelo para vermelho caramelado, tornando-se mais opacas em concentrações igual ou maiores do que 50 % em massa de alcóxissilano. Na Figura 51, são apresentadas fotografias obtidas para POO e PATH2. Observem o aspecto brilhoso da superfície dos filmes e a variação de coloração.

Figura 51 – Fotografias tiradas de a) Filme POO e b) Filme PATH2.

Para esse sistema, a formação da rede ORMOSIL tem a função de auxiliar na fixação do HPW na estrutura dos filmes evitando o seu lixiviamento, especialmente pelo caráter básico dos grupos amino livres do APTES que podem formar um par iônico com o HPW [$(\equiv\text{NH}_3^+(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})^{3-})$]. A escolha do HPW foi devida a sua maior acidez e estabilidade térmica, que poderia levar a formação de um material condutor protônico para aplicação em dispositivos do tipo célula a combustível operando em temperaturas acima dos 100 °C (CUI et al., 2007). A concentração de HPW foi mantida constante a fim de se estudar o efeito dispersante da estrutura silicato.

Espectros de T-FTMIR obtidos para os filmes (Figura 52) confirmam a formação da poliimida pela presença de suas bandas características em 1777, 1711 e 1364 cm^{-1} , relacionadas à deformação axial assimétrica da ligação C=O, à deformação simétrica da ligação C=O e a deformação axial da ligação C–N da imida, respectivamente. Não foram observadas bandas características para PAA. O ombro assimétrico em 1031 cm^{-1} foi atribuído à deformação axial assimétrica da ligação siloxano (Si–O–Si), indicando a formação do ORMOSIL. As bandas do HPW aparecem em 977 cm^{-1} (deformação axial assimétrica do acoplamento entre P–O e W–O_t) e 895 cm^{-1} (deformação axial assimétrica da ligação W–O_{b1}–W e W–O_{b2}–W), indicando a preservação da estrutura do ácido após o processo de síntese. Outras bandas características de sílica e HPW não foram atribuídas devido a sobreposição com as bandas da poliimida.

Figura 52 – Espectros obtidos na região do infravermelho médio para os materiais híbridos.

Uma vez que os espectros obtidos em modo ATR refletem somente alguns micrometros de espessura dos filmes, para obter mais informações estruturais também foram obtidos espectros por T-FTNIR (Figura 53). Por meio de T-FTNIR foi possível observar bandas de sobreposição e de combinação características dos grupos amino em 6825 (sobretom da deformação axial assimétrica da ligação NH_2), 6650 (sobretom da deformação axial simétrica da ligação NH_2) e em 5060 cm^{-1} (banda de combinação da ligação NH_2). A observação dessas bandas indica a presença de grupos amino livres. A banda em 7098 cm^{-1} foi atribuída à primeira banda de sobretom da deformação axial da ligação O–H dos grupos silanóis, bem como da água.

Figura 53 – Espectros obtidos na região do infravermelho médio para os materiais híbridos.

4.3.2 CRISTALINIDADE

As intensidades do espalhamento obtidas por WAXS, Figura 54, revelam picos em 7,5°, 19,9° e 31° (na forma de um ombro), correspondente a espaçamentos d na ordem de 11, 4,5 e 2,9 Å, respectivamente. Perrin et al (PERRIN, 2011) observaram picos nessa região estudando silsesquioxanos oligoméricos polidrais (*Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes*, POOSs) e os atribuíram como sendo distâncias entre “gaiolas” de POOS (d_1), plano diagonal da “gaiola” (d_2) e a distância entre as duas faces Si_4O_4 da “gaiola” (d_3), respectivamente, como ilustrado na Figura 53. Os picos estão sobrepostos em um halo amorfo, indicando uma natureza semicristalina.

Figura 54 – Intensidades de espalhamento WAXS obtidas para os filmes híbridos com representação da estrutura POOS.

4.3.3 ESTRUTURA LOCAL

Espectros de NMR em estado sólido obtidos para os núcleos de ^{31}P (Figura 55) mostraram um pico em -15,8 ppm, correspondente a coordenação tetraedral do PO_4 na unidade Keggin. Esse deslocamento indica que a estrutura molecular do HPW continua preservada dentro dos filmes e ainda, que se encontra solvatada por moléculas de água (BHURE et al., 2008; DELEPLANQUE et al., 2009; KIM; SHUL; HAN, 2006). Era esperada uma interação com a rede ORMOSIL pela protonação dos grupos silanóis ou aminos formando grupos $\equiv\text{SiOH}_2^+$ e $\equiv\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_3^+$, constituindo, dessa forma, um par iônico com $(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})^{3-}$. Contudo, nenhum deslocamento menor do que -15,5 ppm foi observado. Essayem et al (ESSAYEM et al., 2000) investigaram a desidratação térmica da estrutura do HPW. De acordo com os dados obtidos por eles, amostras tratadas até 400 °C reidratam completamente após 48 h de exposição em atmosfera aberta reestabelecendo os picos na faixa de -15,0 a -15,5 ppm.

Figura 55 – Espectros de NMR obtidos para o núcleo de ^{31}P do HPW presente nos filmes híbridos.

Informações complementares foram obtidas pela comparação entre a região da borda do W-L₃ no espectro de XANES de PATH2 com a do HPW em *bulk* (Figura 56). Os dados não mostram deslocamentos significativos em posição, apenas em amplitude, confirmando a ausência de alterações geométricas ou eletrônicas na estrutura do ácido imobilizado no material. É interessante notar ainda que a região pós-borda de absorção nos dois espectros é praticamente idêntica. Bandas nessa região estão relacionadas a processos de espalhamento entre o foto do átomo emissor com a sua vizinhança na rede cristalina. Dessa forma, pode-se inferir que o HPW encontra-se num estado cristalino similar ao do cristal hidratado corroborando com os dados de ^{31}P NMR. Além disso, como a intensidade das bandas de fluorescência é menor para o HPW disperso no híbrido, isso implica na presença de nanocristais ou uma organização paracristalina.

Figura 56 – Espectros de XANES obtidos para a borda L₃ do tungstênio do HPW presente no filme de PATH2 e HPW (referência), indicando a retenção da estrutura Keggin após a imobilização.

Estudos de ^{29}Si MAS NMR também foram realizadas para investigar a natureza da rede ORMOSIL formada (Figura 57). Um pico largo é observado no espectro abrangendo a região de T^2 , T^3 , Q^2 , Q^3 e Q^4 . Os sinais de T^3 e Q^4 representam regiões de silicato completamente condensadas, enquanto os demais sinais revelam a presença de grupos silanóis, como também observado por Ahmad et al. (AHMAD et al., 2009), que indicaram que a polaridade desses grupos melhora a compatibilidade entre a rede silicato e a matriz poliimida, uma vez que ela também é polar, e também auxilia na reabsorção da água perdida pela estrutura do HPW durante o tratamento térmico. O alargamento dos picos também pode ser associado à presença dos diversos ângulos encontrados para a ligação siloxano (Si-O-Si).

Figura 57 – Espectros de NMR obtidos para o núcleo de ^{29}Si da rede ORMOSIL formada nos filmes híbridos com a respectiva representação dos diferentes sinais encontrados para o silício.

4.3.4 MORFOLOGIA E HOMOGENEIDADE

Imagens obtidas por SEM (Figura 58) revelam que os filmes híbridos obtidos em geral são lisos, densos e com espessura média de 100 μm . Não são observadas partículas soltas no material, nem mesmo na análise das imagens em seção transversal, apenas a formação de protuberâncias, que aumentam com a quantidade de silicato (AHMAD et al., 2009; MUSTO et al., 2004). Das imagens em seção transversal observa-se ainda que os todos os filmes são densos.

Figura 58 – Micrografias obtidas para os filmes híbridos por SEM para o topo a) PATH1, b) PATH2, c) PATH3, e para a fratura d) PATH1, e) PATH2, e f) PATH3.

Além disso, através de imagens de mapeamento por μ -XRF (Figura 59) é possível observar uma distribuição homogênea tanto de silício (Si, $K_{\alpha 1}=1.74$, $K_{\alpha 2}=1.829$) quanto de tungstênio (W, $L_{\alpha}=8.396$, $L_{\beta 1}=9.671$, $L_{\beta 2}=9.96$, $M_{\alpha}=1.775$, $M_{\beta}=1.835$), de modo que tanto a rede ORMOSIL e o HPW encontram-se dispersos ao longo de todo tanto em PATH1 quanto em PATH3, confirmando a boa compatibilidade entre as fases inorgânica e orgânica. Porém, uma análise um pouco mais detalhada das imagens, observa-se uma sutil diminuição na homogeneidade da rede ORMOSIL e uma homogeneidade maior do HPW, indicando uma influência da quantidade de ORMOSIL sobre a dispersão do HPW.

Figura 59 – Mapeamento dos filmes híbridos a-b) PATH1 e c-d) PATH3 obtidos por μ -XRF usando as linhas de emissão do Si e W.

Informações complementares sobre a morfologia foram obtidas por AFM, apresentadas na Figura 60. Nas imagens de altura de POO, PAT e PATH2, observa-se que no geral todos apresentam uma rugosidade média (R_a) baixa (0,221 nm, 0,593 nm e 0,593 nm, respectivamente). Entretanto, fazendo uma comparação entre eles, o filme autossuportado de PAA apresenta um valor maior de R_a . Isso pode ser associado à quantidade de água utilizada no processo de hidrólise e condensação dos alcóxissilanos na formação desse filme. Enquanto na síntese de PATH2, entre outras coisas, utilizou-se apenas a água presente na estrutura do HPW e a liberada durante a etapa de imidização, para PAT foi adicionada uma quantidade estequiométrica de água para a etapa inicial de hidrólise além da liberada durante a imidização, o que levou a um filme com protuberâncias maiores e, conseqüentemente, mais rugoso.

Figura 60 – Imagens obtidas por AFM comparando a morfologia de a) POO, b) PAT e c) PATH2.

Imagens obtidas por SEM (Figura 61) mostram que a formação dos aglomerados só ocorre efetivamente após o tratamento térmico para o sistema PI-ORMOSIL-HPW

Figura 61 – Micrografias obtidas para PATH3 a) antes e b) após o tratamento térmico de imidização.

4.3.5 ESTABILIDADE TÉRMICA

Na Figura 62 estão apresentadas as curvas de estabilidade térmica obtidas para os diversos materiais sintetizados. Todos apresentam perda de massa menor do que 5% até aproximadamente 500 °C, confirmando a eficiência do procedimento de tratamento térmico adotado, bem como a formação da rede ORMOSIL e a introdução do HPW o que não afetou significativamente a estabilidade térmica dos materiais, em comparação com POO, ou seja, os componentes adicionados encontram-se, de fato, em sinergia com a matriz PI, de modo que o procedimento de síntese utilizado para a obtenção dos híbridos também foi adequada.

Figura 62 – Curvas termogravimétricas obtidas para os filmes híbridos.

Pelas derivadas das curvas (Figura 63) observa-se que a perda de massa dos materiais ocorre em etapas. Primeiramente, abaixo de T_d , há uma pequena perda de massa, abaixo de 100 °C atribuída à água adsorvida nos filmes. O fato de a água ser eliminada em temperatura maior nos materiais híbridos se deve a ligações de hidrogênio realizadas entre a água e os grupos silanóis. Posteriormente, um pequeno pico centrado em 370 °C foi atribuído a reações adicionais de hidrólise e condensação da estrutura ORMOSIL, e também a perda de água pela estrutura do HPW. A partir de 500 °C inicia-se o processo de decomposição térmica dos materiais pela clivagem dos grupos imida e das ligações C–H dos anéis aromáticos, bem com a decomposição da parte orgânica da rede ORMOSIL proveniente das moléculas precursoras de APTES. A partir dessa temperatura, o HPW começa também a se decompor em seus lacunares, de modo que a massa residual é constituída basicamente por dióxido de silício (SiO_2), dióxido de tungstênio (W_xO_y) e óxidos de fósforo (P_xO_y).

Figura 63 – Derivada das curvas termogravimétricas obtidas para os filmes híbridos.

4.3.6 ABSORÇÃO NA REGIÃO DO UV-Vis

A formação dos híbridos promoveu um deslocamento para o vermelho (*red shift*), em relação a POO, com a introdução e o aumento da quantidade de sílica. O comprimento de onda do *cut off* da borda de absorção foi deslocada de 400 para 500 nm (Figura 64) que pode estar relacionado ao espalhamento Rayleigh da luz pelas partículas de ORMOSIL ou os aglomerados das cadeias poliimida dentro dos filmes. O HPW apresenta três bandas de transição sendo uma em 264 nm (atribuída a transição de carga do oxigênio para o tungstênio) e outras duas relacionadas a transições d-d provenientes de uma transferência de carga do tipo intervalência metal-metal (*metal-metal Intervalence Charge Transfer*, IVCT), $W^{5+} \rightarrow W^{6+}$, que acontecem respectivamente em 492 e 756 nm (P; HUI-ZHANG; SONG, 1997). Entretanto, não há evidência da presença dessas bandas, que provavelmente foram mascaradas pela absorção da matriz PI. Portanto, o *red shift* observado é atribuído basicamente à presença de partículas de silicato e aglomerados de POO atuando como centros espalhadores.

Figura 64 – Espectros de absorção na região do UV-Vis obtidos para os filmes híbridos contendo uma comparação entre POO, PAT e PATH2.

Por fim, foi avaliada a dependência da permissividade elétrica relativa com a temperatura para os filmes do sistema PI-ORMOSIL-HPW (Figura 65). Observa-se um aumento na permissividade dos materiais em relação a POO, pela formação da rede ORMOSIL. Além disso, uma comparação entre POO, PAT e PATH2, revela uma influência do HPW no aumento da capacidade dielétrica dos filmes híbridos.

Figura 65 – Permissividade relativa em função da temperatura para os filmes do sistema PI-ORMOSIL-HPW.

Dessa forma, baseado em todas as caracterizações e considerações realizadas a respeito dos filmes do sistema PI-ORMOSIL-HPW, um modelo foi proposto para ilustrar a possível estrutura encontrada para esses materiais (Figura 66).

Figura 66 – Desenho esquemático da possível estrutura encontrada para o sistema híbrido PI-ORMOSIL-HPW.

– Capítulo V –

Conclusões

Uma vez que o trabalho apresenta a síntese e caracterização de diferentes materiais baseados na poliimida POO, serão feitas conclusões parciais a respeito de cada sistema.

5.1 Filmes PI-Carbono

A síntese da poliimida POO foi obtida com sucesso por meio de reações de policondensação seguido de tratamento térmico. A combinação das técnicas de FTIR e TGA confirmou a completa conversão de PAA em POO e eficiência do ciclo de imidização térmica adotado. Posteriormente os filmes obtidos foram parcialmente carbonizados em diferentes tempos de tratamento térmico e a influência em suas propriedades foi avaliada. Observou-se que mesmo em uma temperatura de início do processo de carbonização (POO), 500 °C, foi suficiente para aumentar a dureza do material em até 70 MPa, bem como propiciou um aumento da permissividade elétrica, relacionada ao desenvolvimento de unidades estruturais básicas (BSUs) precursoras da estrutura grafite. O estudo em temperaturas baixas de carbonização é de interesse pelo fato de que nessa faixa o material obtido apresenta as características dos materiais carbonáceos ao passo que mantém a maior parte das propriedades originais do polímero. Isso possibilita um controle na preparação de membranas híbridas PI-Carbono para purificação de gases, e serve de suporte para o desenvolvimento de materiais dielétricos do tipo supercapacitores, por exemplo.

5.2 Revestimento contra a Corrosão

Utilizando a poliimida POO como matriz, foram preparados materiais híbridos do tipo PI-ORMOSIL para serem utilizados como revestimentos anticorrosivos. Foram obtidos revestimentos homogêneos com baixa rugosidade pela incorporação geração de uma rede ORMOSIL *in situ* através de processo sol-gel utilizando TEOS e APTES como precursores da fase inorgânica. Os dados extraídos das curvas potenciodinâmicas revelaram uma proteção elevada do aço inoxidável 316L utilizado como substrato tanto no que se refere ao potencial de corrosão quanto à densidade de corrente, de modo que os filmes protetores atuam como uma barreira eficiente contra eletrólitos agressivos como Cl^- e H^+ . Uma vez que o método de fabricação é simples, reprodutível e fácil de depositar sobre a superfície metálica, acredita-se que o material obtido tem um potencial para ser aplicado em larga escala com apelo comercial para uso como revestimentos de alto desempenho para ambientes agressivos.

5.3 Filmes híbridos

Filmes autossuportados de materiais híbridos baseados em PI-ORMOSIL contendo HPW foram preparados através de reações de policondensação e processo sol-gel. Os estudos por FTIR e NMR confirmaram a formação da rede ORMOSIL, dispersa na matriz poliimida, bem como, revelaram que a estrutura do HPW foi preservada após todo o processo de síntese em concordância com os dados de XANES. Foi verificado ainda que o uso do APTES como agente de acoplamento favoreceu a boa compatibilidade entre as fases orgânica e inorgânica evitando a formação de regiões segregadas. Os filmes obtidos apresentam coloração variando do mostarda ao vermelho caramelado à medida que a quantidade de ORMOSIL aumenta no material. Esse efeito foi atribuído ao fenômeno de espalhamento Rayleigh decorrente de partículas de silicato e/ou POO presentes nos filmes que levaram a um deslocamento para o vermelho (*red shift*). Todos os filmes são densos e estáveis termicamente até 500 °C, e uma melhor dispersão do HPW foram obtidas, pelo aumento na quantidade de ORMOSIL na amostra, segundo os dados de XRF.

Como considerações finais, tem-se que o desenvolvimento de materiais passa por um processo de escolha adequada dos reagentes e ajuste do processo de síntese e processamento para o devido controle das propriedades desejadas, bem como um estudo sistemático de suas propriedades e correlação com sua estrutura a fim de extrair o maior potencial possível do produto obtido e, para tanto, faz-se necessário o uso de diversas técnicas de caracterização, bem como conhecimentos um conhecimento interdisciplinar.

5.4 PERSPECTIVAS

Visto o potencial tecnológico dos materiais e a necessidade cada vez maior de materiais de alto desempenho, sugere-se como continuidade para esse trabalho:

- Determinar o grau de hidratação dos filmes utilizando o método Karl-Fischer.
 - Utilizar a espectroscopia de UV-Vis para verificar o lixiviamento do HPW.
 - Realizar experimentos de espectroscopia de impedância para obter mais informações sobre o comportamento os revestimento híbridos de PAT.
 - Testar o revestimento de PAT em outros eletrólitos e a dependência do seu efeito protetor em função da temperatura.
 - Explorar a técnica de Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) e ângulo de contato, método gota, usando diversos líquidos para obter a energia de superfície.
 - Realizar experimentos de permeabilidade a gases com os filmes PI-Carbono e verificar a seletividade para a purificação de hidrogênio (H_2), por exemplo.
 - Utilizar a espectroscopia de impedância dielétrica e outras técnicas de caracterização elétrica para investigar o potencial dos materiais PI-Carbono e PI-ORMOSIL-HPW como dielétricos para capacitores e filmes dielétricos em circuitos elétricos.
 - Estudar em maior detalhe o mecanismo de decomposição térmica.
-

REFERÊNCIAS

- AHMAD, Z. et al. Synthesis and characterization of chemically cross-linked polyimide-siloxane hybrid films. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 355, n. 8, p. 507–517, abr. 2009.
- ARAUJO, M. R.; NAVEIRO, R. M. Desenvolvimento de novos materiais e novos produtos na indústria automobilística. In: ENCONTRO NACIONAL DE ENGENHARIA DE PRODUÇÃO, 10., 2000, Rio de Janeiro. **Anais...** Rio de Janeiro: ABREPO, 2000.
- ARMELIN, E. et al. Marine paint formulations: Conducting polymers as anticorrosive additives. **Progress in Organic Coatings**, v. 59, n. 1, p. 46–52, abr. 2007.
- ASKELAND, D. R.; FULAY, P. P.; WRIGHT, W. J. **The science and engineering of materials**. Stamford: Cengage Learning Inc., 2010.
- ATASHIN, S.; PAKSHIR, M.; YAZDANI, A. Synergistic investigation into the marine parameters' effect on the corrosion rate of AISI 316 stainless steel. **Materials & Design**, v. 32, n. 3, p. 1315–1324, mar. 2011.
- BARSEMA, J. et al. Intermediate polymer to carbon gas separation membranes based on matrimid PI. **Journal of Membrane Science**, v.238, n.1/2, p.93–102, July 2004.
- BATTIROLA, L. C. **Modificação de membranas de Nafion(R) 117 com partículas de Pt e Pt-Ru para aplicação em células a combustível**. 2008. 85 f. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais) - Escola de Engenharia de São Carlos, Instituto de Física de São Carlos, Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2008.
- BATTIROLA, L. C. et al. **Estruturas grafitizadas e nanocompósitos a base de poli(imida)/argila organomodificada: síntese, caracterizações e aplicações**. 2012. 150 f. Tese (Doutorado em Físico-Química) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2012.
- BELLUCCI, F. et al. A study of corrosion initiation on polyimide coatings. **Corrosion Science**, v. 33, n. 8, p. 1203–1226, ago. 1992.
-

BENESI, H. A.; HILDEBRAND, J. H. A Spectrophotometric investigation of the interaction of iodine with aromatic hydrocarbons. **Journal of the American Chemical Society**, v.71, n.8, p.2703–2707, Aug. 1949.

BHURE, M. H. et al. Phosphotungstic acid on silica with modified acid sites as a solid catalyst for selective cleavage of tert-butyldimethylsilyl ethers. **Catalysis Communications**, v. 9, n. 9, p. 1863–1868, maio 2008.

BOLTON, J. D.; REDINGTON, M. L. The effects of saline aqueous corrosion on fatigue crack growth rates in 316 grade stainless steels. **International Journal of Fatigue**, v. 5, n. 3, p. 155–163, jul. 1983.

BOURGERETTE, C.; OBERLIN, A. Structural and textural changes from polyimide kapton to graphite: part I - optical microscopy and transmission electron microscopy. **Journal of Materials Research**, v.7, n.5, p.1158–1173, 1992.

BRINKER, C. J.; SCHERER, G. W. **BRINKER, C. J.; SCHERER, G. W. Sol-gel science : the physics and chemistry of sol-gel processing. London: Academic Press Inc., 1990. 908 p. [s.l: s.n.]. p. 908.**

BURGAZ, E.; YURTSEVER, E.; YILGO, E. Comparison of hydrogen bonding in polydimethylsiloxane and polyether based urethane and urea copolymers. v. 41, p. 849–857, 2000.

CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Materials science and engineering an introduction.** Hoboken: John Wiley, 2010.

CHEN, H. et al. Ultra-low-k polyimide hybrid films via copolymerization of polyimide and polyoxometalates. **Journal of Materials Chemistry**, v.17, n.13, p.1258–1261, 2007.

CHUANG, K. C. Synthesis and characterization of polyimides with ether linkages. **Journal of Polymer Science - part A: polymer chemistry**, v.37, n.14, p.2559–2567, July, 1999.

CLARK, B. Y. C. J.; HALL, D. Dodecamolybdophosphoric Acid circa 30-Hydrate o (w). v. 2, n. 1973, p. 1973–1975, 1976.

CONRADI, M. et al. Effect of silica/PVC composite coatings on steel-substrate corrosion protection. **Progress in Organic Coatings**, v. 75, n. 4, p. 392–397, dez. 2012.

CUI, Z. et al. Polyelectrolyte complexes of chitosan and phosphotungstic acid as proton-conducting membranes for direct methanol fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 167, n. 1, p. 94–99, maio 2007.

DAWSON, J. L.; FERREIRA, M. G. S. Crevice corrosion on 316 stainless steel in 3 % sodium chloride solution. **Corrosion Science**, v.26, n.12, p.1027–1040, 1986.

DELEPLANQUE, J. et al. ^1H and ^{31}P solid-state NMR of trimethylphosphine adsorbed on heteropolytungstate supported on silica. **Applied Surface Science**, v.255, n.9, p. 4897–4901, February, 2009.

CHUANG, K. C. Synthesis and characterization of polyimides with ether linkages. **Journal of Polymer Science - part A: polymer chemistry**, v.37, n.14, p.2559–2567, July, 1999.

DINETZ, S. F. et al. A Comparative study of the gaseous products generated by thermal and ultra-violet laser pyrolyses of the polyimide PMDA-ODA. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v.63, n.2, p.241–249, 2002.

DINETZ, S. F.; BIRD, E. J.; WAGNER, R. L.; FOUNTAIN III, A. W. A comparative study of the gaseous products generated by thermal and ultra-violet laser pyrolyses of the polyimide PMDA-ODA. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 63, n. 2, p. 241–249, 2002.

DOBRZAŃSKI, L. A. Significance of materials science for the future development of societies. **Journal of Materials Processing Technology**, v.175, n.1/3, p.133–148, June 2006.

DRAGO, R. S. et al. An Acidity Scale for Brønsted Acids Including $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$. v. 7863, n. c, p. 7702–7710, 1997.

ESSAYEM, N. et al. Characterization of protonic sites in $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ and $\text{Cs}_{1.9}\text{H}_{1.1}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$: a solid-state ^1H , ^2H , ^{31}P MAS-NMR and inelastic neutron scattering study on samples prepared under standard reaction conditions. v. 195, p. 109–122, 2000.

GIBSON, R. F. A review of recent research on mechanics of multifunctional composite materials and structures. **Composite Structures**, v. 92, n. 12, p. 2793–2810, nov. 2010.

GONZÁLEZ, M. B.; SAIDMAN, S. B. Electrodeposition of polypyrrole on 316L stainless steel for corrosion prevention. **Corrosion Science**, v. 53, n. 1, p. 276–282, jan. 2011.

GRENIER-LOUSTALOT, M. F.; JOUBERT, F.; GRENIER, P. Synthesis, mechanisms, kinetics and characterization of polyamic acid and polyetherimides. **Makromolekulare Chemie: macromolecular symposia**, v.42/43, n.1, p.345–353, Mar. 1991.

HAHN, S. Os Papéis da ciência dos materiais e da engenharia para uma sociedade sustentável. **Estudos Avançados**, v.8, n.20, p.36–42, abr. 1994.

HAN, Y. H. et al. Sol–gel-derived organic–inorganic hybrid materials. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v.353, n.3, p.313–320, Mar. 2007.

HASEGAWA, M.; HORIE, K. Photophysics, photochemistry, and optical properties of polyimides. **Progress in Polymer Science**, v.26, n.2, p.259–335, Mar. 2001.

HATORI, H. et al. The Mechanism of polyimide pyrolysis in the early stage. **Carbon**, v.34, n.2, p.201–208, Jan. 1996.

HENCH, L. L.; WEST, J. K. The Sol-gel process. **Chemical Reviews**, v.90, n.1, p.33–72, Jan. 1990.

HEO, C.; CHANG, J.-H. Polyimide nanocomposites based on functionalized graphene sheets: Morphologies, thermal properties, and electrical and thermal conductivities. **Solid State Sciences**, v. 24, p. 6–14, out. 2013.

HSIAO, S. H.; CHEN, Y. J. Structure–property study of polyimides derived from PMDA and BPDA dianhydrides with structurally different diamines. **European Polymer Journal**, v.38, n.4, p.815–828, Apr. 2002.

HUANG, J. et al. Cubic silsesquioxane-polyimide nanocomposites with improved thermomechanical and dielectric properties. **Acta Materialia**, v. 53, n. 8, p. 2395–2404, maio 2005.

HUANG, X. et al. Graphene-based materials: synthesis, characterization, properties, and applications. **Small (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)**, v. 7, n. 14, p. 1876–902, 18 jul. 2011.

HUTTUNEN-SAARIVIRTA, E. et al. Corrosion protection of galvanized steel by polyimide coatings: EIS and SEM investigations. **Progress in Organic Coatings**, v. 72, n. 3, p. 269–278, nov. 2011.

INAGAKI, M. et al. Carbonization and graphitization polyimide films NOVAX. p. 1239–1243, 1991.

INAGAKI, M.; OHTA, N.; HISHIYAMA, Y. Aromatic polyimides as carbon precursors. **Carbon**, v.61, p.1–21, Sept. 2013.

JIANG, L. et al. Effects of water on the preparation, morphology, and properties of polyimide/silica nanocomposite films prepared by sol–gel process. **Journal of Applied Polymer Science**, v.104, n.3, p.1579–1586, May 2007.

JOLY, C. et al. Polyimide–silica composite materials: how does silica influence their microstructure and gas permeation properties?. **Chemistry of Materials**, v.11, n.9, p.2331–2338, Sept. 1999.

JONES, D. A. **Principles and prevention of corrosion**. New York: Macmillan Publishing Company, 1992. p. 568.

JOSÉ, N. M. Materiais híbridos orgânico-inorgânicos: preparação e algumas aplicações. **Química Nova**, v.28, n.2, p.281–288, 2005.

KAMALISARVESTANI, M. et al. Performance, materials and coating technologies of thermochromic thin films on smart windows. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 26, p. 353–364, out. 2013.

KANG, J. W. et al. Structure–property relationships of polyimides: a molecular simulation approach. **Polymer**, v. 39, n. 26, p. 7079–7087, dez. 1998.

KATSOULIS, D. E. A Survey of Applications of Polyoxometalates. **Chemical reviews**, v. 98, n. 1, p. 359–388, 5 fev. 1998.

KEGGIN, J. F. The Structure and Formula of 12-Phosphotungstic Acid. **Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, v. 144, n. 851, p. 75–100, 1 mar. 1934.

KELLY, A. The Modern place of materials science and engineering. **Materials Science and Engineering A**, v.272, n.1, p.1–4, Nov. 1999.

KICKELBICK, G. **Introduction to hybrid materials**. Weinheim: Wiley-VCH Verlag, 2007.

KHALED, K. F.; AMIN, M. A. Corrosion monitoring of mild steel in sulphuric acid solutions in presence of some thiazole derivatives – Molecular dynamics, chemical and electrochemical studies. **Corrosion Science**, v. 51, n. 9, p. 1964–1975, set. 2009.

KHALIL, M.; SAEED, S.; AHMAD, Z. Mechanical and Thermal Properties of Polyimide / Silica Hybrids with Imide-Modified Silica Network Structures. 2007.

KICKELBICK, G. **Hybrid materials: synthesis, characterization, and applications**. Weinheim: Wiley-VCH, 2007. p. 498

KIM, H.-J.; SHUL, Y.-G.; HAN, H. Synthesis of heteropolyacid (H₃PW₁₂O₄₀)/SiO₂ nanoparticles and their catalytic properties. **Applied Catalysis A: General**, v. 299, p. 46–51, jan. 2006.

KIM, Y.; PARK, H.; LEE, Y. Preparation and characterization of carbon molecular sieve membranes derived from BTDA–ODA polyimide and their gas separation properties. **Journal of Membrane Science**, v.255, n.1/2, p.265–273, June 2005.

KIM, Y.; PARK, H.; LEE, Y. Preparation and characterization of carbon molecular sieve membranes derived from BTDA–ODA polyimide and their gas separation properties. **Journal of Membrane Science**, v. 255, n. 1-2, p. 265–273, 15 jun. 2005b.

KOTOV, B.V.; GORDINA, T.A.; VOISHCHEV, V.S.; KOLNINOV, O.V.; PRAVEDNIKOV, A. N. Aromatic polyimides as charge transfer complexes. **Polymer Science U.S.S.R.**, v. 19, n. 3, p. 711–716, jan. 1977.

KOTOV, B.V. et al. Aromatic polyimides as charge transfer complexes. **Polymer Science U.S.S.R.**, v.19, n.3, p.711–716, Jan. 1977.

KRIPOTOU, S. et al. Dielectric studies of molecular mobility in hybrid polyimide–poly(dimethylsiloxane) networks. **Polymer**, v. 44, n. 9, p. 2781–2791, abr. 2003.

KUILLA, T. et al. Recent advances in graphene based polymer composites. **Progress in Polymer Science**, v. 35, n. 11, p. 1350–1375, nov. 2010.

LEE, Y. J. et al. Low-dielectric, nanoporous polyimide films prepared from PEO–POSS nanoparticles. **Polymer**, v.46, n.23, p.10056–10065, nov. 2005.

LENG, J.; LAU, A. K. T. **Multifunctional polymer nanocomposites**. New York: [s.n.]. p. 452.

LEU, C.; CHANG, Y.; WEI, K. Polyimide-side-chain tethered polyhedral oligomeric silsesquioxane nanocomposites for low-dielectric film applications. **Chemistry of Materials**, v.15, n.22, p.3721–3727, 2003.

LEWIS, I. C. Chemistry of carbonization. **Carbon**, v.30, n.6, p.519–529, 1982.

LI, L. et al. Influence of thermal degradation and saline exposure on dielectric permittivity of polyimide. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 72, n. 7, p. 875–881, jul. 2011.

LIAW, D. J. et al. Advanced polyimide materials: syntheses, physical properties and applications. **Progress in Polymer Science**, v.37, n.7, p.907–974, July 2012.

LIAW, D-J.; WANG, K-L.; HUANG, Y-C.; LEE, K-R.; LAI, J-Y.; HA, C.-S. Advanced polyimide materials: syntheses, physical properties and applications. **Progress in Polymer Science**, v. 37, n. 7, p. 907–974, jul. 2012b.

LIU, J. et al. Enhanced dielectric permittivity of a flexible three-phase polyimide–graphene–BaTiO₃ composite material. **Materials Letters**, v. 124, p. 117–119, jun. 2014.

LIU, X. et al. Effect of tetraacid on the properties of ODPA/4,4'-ODA polyimide foams. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 119, n. 6, p. 3253–3263, 15 mar. 2011.

LOBO, R. F. M. et al. In situ thickness measurements of ultra-thin multilayer polymer films by atomic force microscopy. **Nanotechnology**, v. 10, n. 4, p. 389–393, 1 dez. 1999.

LÓPEZ, X. et al. Structure, properties and reactivity of polyoxometalates: a theoretical perspective. **Chemical Society reviews**, v. 41, n. 22, p. 7537–71, 21 nov. 2012.

LUA, A. C.; SHEN, Y. Preparation and characterization of polyimide–silica composite membranes and their derived carbon–silica composite membranes for gas separation. **Chemical Engineering Journal**, v.220, p.441–451, Mar. 2013.

LUA, A. C.; SU, J. Isothermal and non-isothermal pyrolysis kinetics of Kapton® polyimide. **Polymer Degradation and Stability**, v.91, n.1, p.144–153, Jan. 2006a.

LUA, A. C.; SU, J. Effects of carbonisation on pore evolution and gas permeation properties of carbon membranes from Kapton® polyimide. **Carbon**, v. 44, n. 14, p. 2964–2972, nov. 2006b.

LUA, A. C.; SU, J. Structural Changes and Development of Transport Properties During the Conversion of a Polyimide Membrane to a Carbon Membrane. n. 1, 2009a.

LUA, A. C.; SU, J. Structural changes and development of transport properties during the conversion of a polyimide membrane to a carbon membrane. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 113, n. 1, p. 235–242, 5 jul. 2009b.

MA, X. et al. Carbon molecular sieve gas separation membranes based on an intrinsically microporous polyimide precursor. **Carbon**, v.62, p.88–96, Oct. 2013.

MACKENZIE, J. D.; BESCHER, E. P. Structures , properties and potential applications of ormosils. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v.13, n.1/3, p.371–377, 1998.

MARCUS, P. **Corrosion mechanisms in theory and practice**. New York: Marcel Dekker Inc., 1995. p. 642.

MATTHEWS, F. L.; RAWLINGS, R. D. **Composite materials: engineering and science**. London: Chapman & Hall, 1994.

MAVER, K. et al. Dynamic studies of Ormosil membranes. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 354, n. 2-9, p. 680–687, jan. 2008.

MENG, G. et al. Effect of Cl⁻ on the Properties of the Passive Films Formed on 316L Stainless Steel in Acidic Solution. **Journal of Materials Science & Technology**, v. 30, n. 3, p. 253–258, mar. 2014.

MENG, X. et al. Thermal degradation kinetics of polyimide containing 2,6-benzobisoxazole units. **Polymer Degradation and Stability**, v.92, n.6, p.962–967, June 2007.

MICEK-ILNICKA, A. The role of water in the catalysis on solid heteropolyacids. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 308, n. 1-2, p. 1–14, 4 ago. 2009.

MICHLER, G. H.; BALTA-CALLEJA, F. J. **Mechanical properties of polymers based on structure and morphology**. London: CRC Press, 2005. p. 758.

MORCILLO, M. Soluble salts: their effect on premature degradation of anticorrosive paints. **Progress in Organic Coatings**, v. 36, n. 3, p. 137–147, jul. 1999.

MUSTO, P. et al. Polyimide-silica nanocomposites: spectroscopic, morphological and mechanical investigations. **Polymer**, v. 45, n. 5, p. 1697–1706, mar. 2004.

NAKAJIMA, T.; HORINO, Y. CARBONIZATION OF POLYIMIDE FILM “KAPTON.”v. 21, n. 2, p. 253–257, 1989.

OJEDA, J. R.; MARTIN, D. C. High-resolution microscopy of PMDA-ODA polyimide single crystals. **Macromolecules**, v.26, n.24, p.6557–6565, Nov. 1993.

OLIVER, W. C. Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation : Advances in understanding and refinements to methodology. **Journal of Materials Research**, v. 19, n. 1, p. 3–20, 2004.

P, L. I.; HUI-ZHANG, L. I. U.; SONG, J. I. N. Photochemical Synthesis and Magnetic Property Investigation of a Mixed - valence 11 - Tungstophosphate. p. 241–244, 1997.

PAGLIARO, M. **Silica-based materials for advanced chemical applications**. Cambridge: RSC Publishing, 2009. p. 192

PAN, R. et al. Study on the relationship of chemical structure and order aggregation ability of polyimides: A molecular simulation approach. **Computational Materials Science**, v. 44, n. 2, p. 439–442, dez. 2008.

PEÑA-ALONSO, R.; RUBIO, F.; RUBIO, J. The Role of γ -Aminopropyltriethoxysilane (γ -APS) on Thermal Stability of TEOS-PDMS Ormosils. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 36, n. 1, p. 77–85, out. 2005.

PERRIN, F. X.; NGUYEN, T. B. V.; MARGAILLAN, A. Linear and branched alkyl substituted octakis(dimethylsiloxy)octasilsesquioxanes: WAXS and thermal properties. **European Polymer Journal**, v.47, n.7, p.1370–1382, July 2011.

RAMA RAO, P. Recent progress in the development of materials. **Current Opinion in Chemical Engineering**, v.3, p.13–17, Feb. 2014.

RAO, C. N. R. **Chemical applications of infrared spectroscopy**. New York: Academic Press, 1963.

RATTA, V. **Crystallization, morphology, thermal stability and adhesive properties of novel high performance semicrystalline polyimides**. 1999. 297 f. Thesis (PhD.) - Department of Chemical Engineering, Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg, 1999.

RODRIGUES-FILHO, U. P. **Filmes híbridos e metalo-orgânicos**. 2009. 165 f. Tese (Livre Docência) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.

RUETTE, F. et al. Chemistry of carbonization—I. A theoretical study of free radical formation from starting materials. **Carbon**, v. 31, n. 4, p. 645–650, jan. 1993.

SANCHEZ, C.; SHEA, K. J.; KITAGAWA, S. Hybrid materials themed issue. n. 2, 2011.

SAZANOV, Y. N. Thermoanalytical investigation of high-temperature transformations of polyimides. **Journal of Thermal Analysis**, v.34, n.4, p.1117–1139, July 1988.

SAZANOV, Y. N. et al. Mechanism of polycondensation of polyimides. **Acta Polymerica**, v.42, n.2/3, p.119–125, 1991.

SCHMIDT, H. New type of non-crystalline solids between inorganic and organic materials. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v.73, n.1/3, p.681–691, Aug. 1985.

SEDRIKS, A. J. **Corrosion of stainless steels**. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1996. p. 437.

SEEHRA, M. S.; PAVLOVIC, A. S. X-Ray diffraction, thermal expansion, electrical conductivity, and optical microscopy studies of coal-based graphites. **Carbon**, v.31, n.4, p.557–564, Jan. 1993.

SHAO, L.; CHUNG, T. S.; PRAMODA, K. P. The Evolution of physicochemical and transport properties of 6FDA-durene toward carbon membranes; from polymer, intermediate to carbon. **Microporous and Mesoporous Materials**, v.84, n.1-3, p.59–68, Sept. 2005.

SHEN, Y. et al. Biomimetic membranes: A review. **Journal of Membrane Science**, v. 454, p. 359–381, mar. 2014.

SHIN, T. J. et al. Time-resolved synchrotron x-ray diffraction and infrared spectroscopic studies of imidization and structural evolution in a microscaled film of PMDA-3,4'-ODA poly(amic acid). **Langmuir**, v.17, n.25, p.7842–7850, Dec. 2001.

SILVA, P. F. **Introdução à corrosão e proteção das superfícies metálicas**. Belo Horizonte: Imprensa Universitária da UFMG, 1981. p. 360.

SMITH, B. J.; PATRICK, V. A. Quantitative Determination of Aqueous Dodecatungstophosphoric Acid Speciation by NMR Spectroscopy. **Australian Journal of Chemistry**, v. 57, n. 3, p. 261, 2004.

SNYDER, R. W. et al. FTIR studies of polyimides: thermal curing. **Macromolecules**, v.22, n.11, p.4166–4172, Nov. 1989.

SO, S. Y.; KIM, S. C.; LEE, S. Y. Effect of silane hydrophilicity on membrane transport properties of in-situ hybrid Nafion/organically modified silicate proton conductors for DMFC applications. **Solid State Ionics**, v.181, n.15-16, p.714–718, June 2010.

SON, M. et al. Microstructure and properties of polyamideimide/silica hybrids compatibilized with 3-aminopropyltriethoxysilane. **European Polymer Journal**, v. 44, n. 7, p. 2236–2243, jul. 2008.

SOUZA, P. H. et al. Solid-state NMR, ionic conductivity, and thermal studies of lithium-doped siloxane–poly(propylene glycol) organic–inorganic nanocomposites. **Chemistry of Materials**, v.13, n.10, p.3685–3692, out. 2001.

SPIRLET, M. R.; BUSING, W. R. Dodecatungstophosphoric acid-21-water by neutron diffraction. **Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry**, v. 34, n. 3, p. 907–910, 15 mar. 1978.

SROOG, C. E. Polyimides. **Progress in Polymer Science**, v.16, n.4, p.561–694, 1991.

ŠTANGAR, U. L. et al. Organic-Inorganic Sol-Gel Hybrids with Ionic Properties. **Monatshefte fuer Chemie/Chemical Monthly**, v. 132, n. 1, p. 103–112, 30 jan. 2001.

STOYCHEV, D. et al. Chemical composition and corrosion resistance of passive chromate films formed on stainless steels 316 L and 1.4301. **Materials Chemistry and Physics**, v. 73, n. 2-3, p. 252–258, jan. 2002.

SUPPES, G. M.; CAMERON, C. G.; FREUND, M. S. A Polypyrrole/Phosphomolybdic Acid|Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/Phosphotungstic Acid Asymmetric Supercapacitor. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 157, n. 9, p. A1030, 2010.

TAKEICHI, T. et al. Carbonization and graphitization of Kapton-type polyimide films prepared from polyamide alkyl ester. **Carbon**, v. 36, n. 1-2, p. 117–122, jan. 1998.

TARNAI, S.; YAMAGUCHI, A.; OHTA, M. Melt processible polyimides and their chemical structures. **Polymer**, v.37, n.16, p.3683–3692, 1996.

TIWARI, A.; ZHU, J.; HIHARA, L. H. The development of low-temperature hardening silicone ceramer coatings for the corrosion protection of metals. **Surface and Coatings Technology**, v. 202, n. 19, p. 4620–4635, jun. 2008.

TRIPATHI, V. S.; KANDIMALLA, V. B.; JU, H. Preparation of ormosil and its applications in the immobilizing biomolecules. **Sensors and Actuators B: chemical**, v.114, n.2, p.1071–1082, Apr. 2006.

TSENG, I-H. et al. Transparent polyimide/graphene oxide nanocomposite with improved moisture barrier property. **Materials Chemistry and Physics**, v.136, n.1, p.247–253, Sept. 2012.

TSIMPRIS, C. W.; MAYHAN, K. G. Thermal analysis of a poly(amic acid)-polyimide system. **Thermochimica Acta**, v.5, n.2, p.133–145, Dec. 1972.

ULLAH, S. et al. Photoactive layer-by-layer films of cellulose phosphate and titanium dioxide containing phosphotungstic acid. **Applied Surface Science**, v.277, p.111–120, July 2013.

VAN VLACK, L. H. **Princípios de ciência e tecnologia dos materiais**. Rio de Janeiro: Campus, 1984.

WANG, Q.; WANG, C.; WANG, T. Controllable low dielectric porous polyimide films templated by silica microspheres: microstructure, formation mechanism, and properties. **Journal of colloid and interface science**, v. 389, n. 1, p. 99–105, 1 jan. 2013.

WENG, C. J. et al. Advanced anticorrosive coatings prepared from electroactive polyimide–TiO₂ hybrid nanocomposite materials. **Electrochimica Acta**, v.55, n.28, p.8430–8438, Dec. 2010.

WU, Y. et al. Heterogenization of Heteropolyacids : A General Discussion on the Preparation of Supported Acid Catalysts. n. 1971, p. 2546–2560, 1996.

XIAO, Y. et al. The Strategies of molecular architecture and modification of polyimide-based membranes for CO₂ removal from natural gas - a review. **Progress in Polymer Science**, v.34, n.6, p.561–580, June 2009.

YAMADA, M.; HONMA, I. Heteropolyacid-encapsulated self-assembled materials for anhydrous proton-conducting electrolytes. **The journal of physical chemistry. B**, v. 110, n. 41, p. 20486–90, 19 out. 2006.

YEH, J.-M.; CHANG, K.-C. Polymer/layered silicate nanocomposite anticorrosive coatings. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 14, n. 3, p. 275–291, maio 2008.

YEN, C. T.; CHEN, W. C. Effects of molecular structures on the near-infrared optical properties of polyimide derivatives and their corresponding optical waveguides. **Macromolecules**, v.36, n.9, p.3315–3319, May 2003.

ZANDI ZAND, R.; VERBEKEN, K.; ADRIAENS, A. The corrosion resistance of 316L stainless steel coated with a silane hybrid nanocomposite coating. **Progress in Organic Coatings**, v. 72, n. 4, p. 709–715, dez. 2011.

ZHAN, Y. et al. Nitrile functionalized graphene for poly(arylene ether nitrile) nanocomposite films with enhanced dielectric permittivity. **Materials Letters**, v. 78, p. 88–91, jul. 2012.