

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

CLAUDIA CAROLINE TEIXEIRA BARBIERI

**REVESTIMENTOS HÍBRIDOS AMBIENTALMENTE
FAVORÁVEIS À BASE DE ÓLEOS VEGETAIS PARA
PROTEÇÃO DE SUPERFÍCIES METÁLICAS**

Porto Alegre, 2008

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

CLAUDIA CAROLINE TEIXEIRA BARBIERI

**REVESTIMENTOS HÍBRIDOS AMBIENTALMENTE
FAVORÁVEIS À BASE DE ÓLEOS VEGETAIS PARA PROTEÇÃO
DE SUPERFÍCIES METÁLICAS**

Trabalho de conclusão de curso apresentado junto à atividade de ensino “Projeto Tecnológico” do Curso de Química Industrial, como requisito parcial para a obtenção do grau de Químico Industrial.

Profª. Dra. Maria Augusta de Luca

Orientadora

Porto Alegre, 2008



"Mau será o dia do homem quando ele se tornar absolutamente satisfeito com a vida que está levando, quando não estiver mais eternamente batendo nas portas de sua alma um enorme desejo de fazer algo maior."

Phillips Brooks

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, pela vida.

Aos meus pais, por terem me proporcionado meios para eu chegar até este ponto da minha formação acadêmica.

À UFRGS, por ter me oferecido um ensino superior de qualidade.

À Professora Dra. Maria Augusta de Luca, por sua atenciosa e competente orientação na elaboração deste Projeto Tecnológico e também pela confiança em mim depositada.

À mestranda Denize Maria Bechi, por sua ajuda e amizade.

À Professora Dra. Marcia Martinelli, por ter estado à disposição para esclarecimentos.

Aos meus amigos e colegas, que me presentaram com seu apoio e momentos de descontração.

A todas as pessoas que direta ou indiretamente colaboraram na realização deste trabalho.

SUMÁRIO

LISTA DE ABREVIATURAS.....	6
1. INTRODUÇÃO.....	7
2. MOTIVAÇÃO.....	8
2.1. Corrosão.....	8
2.2. Cromatização.....	10
2.3. Legislação Ambiental.....	11
3. ALTERNATIVAS DE RECOBRIMENTO: SITUAÇÃO ATUAL.....	12
3.1. Galvanoplastia.....	12
3.2. Anodização.....	12
3.3. Pintura.....	13
3.4. Polímeros.....	13
3.5. Inibidores Voláteis de Corrosão.....	14
3.6. Deposição a plasma por arco transferido (PTA).....	14
4. OBJETIVO.....	15
5. PROPOSTA TECNOLÓGICA.....	16
6. FILMES BASEADOS EM ÓLEOS VEGETAIS.....	17
6.1. Materiais híbridos orgânico-inorgânicos.....	17
6.2. Processo sol-gel.....	18
6.3. Filmes híbridos à base de óleos vegetais.....	21
6.3.1. Óleos vegetais.....	21
6.3.2. Precursores inorgânicos.....	22
6.3.3. Estado da arte.....	24
6.3.4. Patentes.....	39
7. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS ENCONTRADOS NA LITERATURA.....	42
8. CONCLUSÃO.....	44
9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	45

LISTA DE ABREVIATURAS

AFM: Microscopia de força atômica
APTES: 3-Aminopropiltriétoxissilano
CLO: Ciclohexeno derivado do óleo de linhaça
DCCA: Agentes químicos controladores de secagem
DI: Índice secativo
DSC: Calorimetria exploratória diferencial
ECLO: Ciclohexeno epoxidado derivado do óleo de linhaça
ECO: Óleo de mamona epoxidado
EDS: Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X
ELO: Óleo de linhaça epoxidado
ENLO: Óleo de linhaça norbornil epoxidado
GPC: Cromatografia de permeação em gel
GPTMS: 3-Glicidoxipropiltrimetoxissilano
MAPTMS: Metacriloxipropiltrimetoxissilano
MPTES: Metacriloxipropiltriétoxissilano
NMR: Ressonância magnética nuclear
PFOA: Ácido perfluorooctanoico
PhTES: Feniltetraétoxissilano
TEOS: Tetraétoxissilano
TFC: Tetraétoxissilano funcionalizado com caprolactona
Tg: Temperatura de transição vítrea
TIA: Bis(2-4, pentanodionato)
TIP: Tetraisopropóxido de titânio
TMOS: Tetrametoxissilano
VOC: Conteúdo de orgânicos voláteis
VTES: Viniltriétoxissilano
ZRP: Tetra-n-propóxido de zircônio

1. INTRODUÇÃO

Dos parafusos às complexas naves espaciais, o tratamento de superfícies metálicas merece, a cada dia, mais destaque pelo desempenho que garante aos produtos e materiais, aumentando sua vida útil, protegendo contra agressões ambientais e ampliando as opções de uso pela estética que proporciona.

Atualmente ouve-se falar muito a respeito de prejuízos provocados por corrosão de materiais, principalmente na indústria do petróleo. Nos EUA, o maior campo de petróleo teve sua produção paralisada por motivos de deterioração interna por corrosão dos oleodutos de produção, o que provocou perdas incalculáveis.

O desenvolvimento de novos materiais para recobrimento ambientalmente favoráveis e oriundos de fontes renováveis é um tema de pesquisa que tem apresentado grandes avanços.

Materiais híbridos orgânico-inorgânicos possuem propriedades intermediárias às dos materiais orgânicos e inorgânicos e por esta razão têm sido bastante estudados nos últimos anos.

Nos trabalhos envolvendo óleos vegetais como precursores orgânicos, a adição de compostos inorgânicos aumenta a dureza do material, uma vez que os filmes obtidos apenas com óleos curados são moles, oferecendo pouca resistência ao risco. A literatura apresenta a preparação de filmes híbridos a partir de óleos de soja, linhaça, girassol e mamona, entre outros, fazendo uso de diferentes precursores inorgânicos.

O recobrimento de superfícies com filmes de óleos vegetais tem sido objeto de estudo visando à obtenção materiais ambientalmente favoráveis para proteção à corrosão.

2. MOTIVAÇÃO

O presente trabalho teve como motivação o grande interesse por processos alternativos aos tradicionais para revestimento e proteção de superfícies metálicas. Estes processos devem ser ao mesmo tempo eficientes e favoráveis ao meio ambiente, visto que a questão ambiental é uma necessidade e não mais um luxo para as grandes indústrias.

2.1. Corrosão

Tudo que for exposto ao meio ambiente está sujeito a uma ação corrosiva. O ar, o vento, a chuva, a umidade, a salinidade exercem uma ação sobre os elementos em contato com estes fatores. O ferro é um dos elementos que mais sofrem a agressão gerada por estes fatores, se oxida formando um filme de óxido de ferro, o qual não possui características protetoras. Existem outros metais que se recobrem com camadas de óxidos, as quais lhe oferecem determinada proteção. O alumínio, por exemplo, é envolvido por uma camada protetora e aderente¹.

O fenômeno da corrosão pode ser caracterizado como a destruição do metal através de uma ação mecânica, química ou eletroquímica que, uma vez iniciada, tende a continuar com progressiva intensidade, levando a rápida deterioração do metal. É um processo químico de transferência de elétrons, onde o metal atua como redutor, cedendo elétrons que são recebidos por uma substância, o oxidante, que existe no meio corrosivo.

Os prejuízos causados pela corrosão dos metais constituem uma notável evasão de recursos para a indústria. O aumento dos custos decorre não só da necessidade de substituir peças danificadas, mas também dos danos causados por contaminação, paradas desnecessárias e perda de rendimento. Além disso, existem os fatores psicológicos decorrentes da suspeita de insegurança em equipamentos, que minam a produtividade do pessoal.

Mais objetivamente, podem-se citar como perdas diretas e indiretas que podem resultar de um ataque corrosivo:

- a) Quebra de equipamento e prejuízos a isto associados Por exemplo: um recipiente com tinta cai e mancha o ambiente porque o cabo da ponte rolante soltou devido à quebra de um parafuso inadequado para o ambiente de trabalho. Este exemplo sugere possibilidades de conseqüências por vezes trágicas.
- b) Substituição prematura de equipamentos com reflexos no custo industrial.
- c) Necessidade de projetos superdimensionados para suportar os efeitos da corrosão. Ex: aumento nas espessuras, diâmetros, etc.
- d) Paralisação inesperada do equipamento causando transtornos no planejamento de produção.
- e) Perda de um produto. Ex: se a tubulação de um sistema hidráulico desenvolve um vazamento devido à corrosão induzida, contaminando o produto.
- f) Perda de eficiência. Ex: produtos gerados pela corrosão diminuem a velocidade de transferência de calor em um sistema de resfriamento.

Algumas destas perdas indiretas podem custar mais que a diferença de preço entre um material que teria um desempenho satisfatório e outro que não. Portanto, é importante considerar o potencial de perdas indiretas devido à corrosão quando for feita a seleção do material a ser aplicado.

A corrosão também constitui um significativo risco de segurança quando a falha ocorre em partes críticas de um meio de transporte. Além dos aspectos econômicos e de segurança, a corrosão é importante do ponto de vista de conservação de recursos de materiais. Os problemas decorrentes da corrosão podem ser minimizados, usando-se técnicas de revestimento superficial protetor, que aumentam a vida útil dos equipamentos².

De maneira geral, o estudo de processos corrosivos tem como objetivo principal conhecer e caracterizar os diversos meios agressivos que são responsáveis pelas reações químicas e eletroquímicas causadas em materiais de elevada importância industrial para,

em uma etapa subsequente, reduzir os efeitos com agentes antioxidantes, denominados inibidores de corrosão.

Os processos reacionais que geram a corrosão são geralmente espontâneos e transformam, constantemente, as características físicas e químicas de materiais metálicos e não-metálicos, interferindo, conseqüentemente, em sua estrutura, durabilidade e desempenho³.

2.2. Cromatização

A cromatização é um tipo de galvanoplastia. Esta palavra tem sua origem no cientista italiano Luigi Galvani (1737 - 1798) e é uma das várias aplicações da eletrólise. A galvanoplastia trata-se de um processo no qual uma peça metálica recebe um revestimento com outro metal. Dependendo do material depositado na peça, a fim de revesti-la, tem-se a niquelação, a cromatização, a douração, a prateação, etc.

O cromo está presente na natureza comumente em dois estados de oxidação, Cr(III) e Cr(VI), sendo os compostos de cromo (VI) relatados como sendo de 10 a 100 vezes mais tóxicos do que aqueles de Cr(III). Adicionalmente, o Cr(III) é facilmente adsorvido ou precipitado na forma de hidróxidos, portanto sua redução para estado trivalente serve para imobilizá-lo. São várias as fontes geradoras de efluentes contendo Cr(VI), tais como as indústrias de cromatização, eletrônica, metalúrgica, madeira e couro, para citar algumas⁴.

A aplicação de cromo como revestimento tem por objetivos aumentar a vida útil de peças, protegendo-as da corrosão, embelezando-as e melhorando propriedades superficiais como resistência, espessura e dureza. O cromo é utilizado como revestimento quando se deseja associar resistência à corrosão e diminuir as taxas de desgaste⁵.

Contudo, são conhecidos os efeitos danosos do íon cromato, que pode vir a ser gerado no processo de cromatização. Os compostos de cromo (VI) penetram através das membranas biológicas e são reduzidos para cromo (III) causando danos à estrutura celular. Neste caso também ocorre um aumento na concentração de cromo (III) acima do normal, causando um desequilíbrio e transformando o cromo (III) em tóxico. Estes compostos são geralmente irritantes e corrosivos e as partes mais atingidas são a pele e

o sistema respiratório, podendo causar ulcerações e até mesmo perfuração no septo nasal. A intoxicação torna-se mais séria quando há adsorção pelo trato intestinal.

O cromo também é tóxico para a vida aquática, dependendo das espécies, tempo de exposição e de fatores ambientais como temperatura, pH, oxigênio dissolvido e dureza da água. Logo, tem-se buscado tratamentos de superfície alternativos à cromatização, que ofereçam proteção e ao mesmo tempo sejam ambientalmente favoráveis.

2.3. Legislação Ambiental

A Portaria do Ministério da Saúde 518/2004 estabelece a norma de qualidade da água para consumo humano. No que se refere ao cromo, o padrão de potabilidade tem como valor máximo permitido a concentração de 0,05 mg/L⁶.

A Resolução CONAMA N° 357, de 17 de março de 2005 dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes. O padrão de qualidade de águas doces, salinas e salobras aceita até 0,05 mg/L de cromo total⁷.

A Resolução CONAMA N° 396, de 03 de abril de 2008 dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento das águas subterrâneas. Nela, há uma lista de parâmetros com maior probabilidade de ocorrência em águas subterrâneas, seus respectivos valores máximos permitidos para cada um dos usos considerados como preponderantes e os limites de quantificação praticáveis considerados como aceitáveis para a aplicação dessa Resolução. Para o cromo total, ou seja, Cr(III) + Cr(VI), tem-se que em águas para fins de consumo humano o valor máximo permitido é 50 µg/L, enquanto que nas águas para fins de dessedentação de animais é 1000 µg/L, nas águas para irrigação 100 µg/L e nas águas de recreação, 50 µg/L. O limite de quantificação praticável é 10 µg/L⁸.

A Resolução CONAMA N° 397 de 03 de abril de 2008 complementa a N° 357, discriminando as concentrações máximas permitidas de Cr(VI) e Cr(III). O valor máximo aceitável de cromo hexavalente é 0,1 mg/L, enquanto que o de cromo trivalente é 1,0 mg/L⁹.

3. ALTERNATIVAS DE RECOBRIMENTO: SITUAÇÃO ATUAL

Os revestimentos protetores, além de constituírem uma importante forma de prevenção à corrosão metálica, principalmente a atmosférica, podem melhorar consideravelmente as propriedades físico-químicas das superfícies. Os revestimentos mais comuns são os de cobre, níquel e cromo. Quando aplicados sobre uma superfície metálica, têm como objetivo proteger o substrato da corrosão e devem ser contínuos, livres de defeitos como poros e trincas e quimicamente inertes ou resistentes ao meio de trabalho¹⁰. Dentre os vários métodos alternativos para revestimento, destacam-se os seguintes:

3.1. Galvanoplastia

Conforme mencionado, galvanoplastia consiste no recobrimento de uma superfície metálica com uma fina camada de outro metal. Uma vez preparada a superfície, a peça estará apta a receber a camada de revestimento, cujo metal a galvanizar irá depender das características necessárias a sua futura utilização. Para tanto, existem diversos tipos de banho de galvanoplastia específicos para cada metal de revestimento. Embora existam vários tipos de revestimentos possíveis, os mais utilizados nas galvanoplastias nacionais são o cromo, o níquel, o zinco, o cádmio e o cobre.

Especial atenção deve ser dada aos efeitos que os despejos líquidos industriais provenientes da galvanoplastia podem causar ao meio ambiente, tendo-se em conta a enorme variedade de substâncias potencialmente tóxicas nele contidas, como por exemplo, o Cr(VI). Se esses efluentes não forem devidamente removidos, poderão resultar em problemas ecológicos irreversíveis que comprometerão não só a geração atual como o futuro das novas gerações.

3.2. Anodização

Anodização é a formação de uma camada protetora superficial de óxido de alumínio sobre uma superfície de alumínio. É um método bastante aceito e bem definido para produzir uma película decorativa e protetora de alta qualidade em alumínio e suas ligas específicas, cobrindo uma ampla gama de aplicações, algumas das quais bastante específicas, tais como camada protetora para refletores e capacitores

eletrolíticos, anodização brilhante para frisos, anodização técnica (dura) para peças que estão sujeitas ao desgaste por abrasão e anodização para fins arquitetônicos (janelas, portas, fachadas, etc) na construção civil.

A anodização é um processo cujos parâmetros químicos e eletroquímicos podem ser mantidos sob controle. Entretanto, quando esse controle é feito de modo inadequado, ocorrem defeitos no acabamento da superfície prejudiciais à sua aparência, resultando em um mau desempenho da camada anódica final.

3.3. Pintura

A pintura é um processo onde os princípios de química e de eletricidade integram-se de forma harmônica. O processo depende fundamentalmente do pré-tratamento químico que irá garantir, através de uma camada de conversão sobre a superfície do metal, a perfeita aderência da tinta nesse substrato.

Novas tecnologias permitiriam a fabricação de tintas especiais de elevadas durabilidade e resistência às intempéries, suportadas por rígidas normas de qualidade internacionais, permitindo acabamentos de extrema beleza decorativa com altíssimo nível de qualidade para a aplicação em segmentos de mercado como construção civil, móveis, utensílios domésticos, etc¹¹.

3.4. Polímeros

Poliuretanas têm sido empregadas como revestimento, bem como Teflon[®], polietileno, polipropileno, nylon e ABS. Dentre os polímeros mais utilizados estão as poliolefinas, que possuem fácil processamento, baixo preço e baixa absorção de água. Porém, devido à inércia química há fraca interação com outros materiais como o vidro, os metais e a maioria dos polímeros. No caso do polietileno, essa dificuldade é contornada pela modificação química do material.

No entanto, o uso de polímeros em revestimentos tem limitações em algumas aplicações, como sua baixa resistência a riscos, pouca adesão a substratos metálicos e alta permeabilidade. Assim, várias formas de contornar esses problemas foram desenvolvidas, como a mistura e a modificação de polímeros. Outra maneira de superar tais limitações é a utilização de polímeros de alta performance e de compósitos. A mistura de alumínio ao polímero minimiza a porosidade, aumentando o desempenho¹².

3.5. Inibidores Voláteis de Corrosão

Os inibidores voláteis de corrosão usualmente são compostos por sais derivados de aminas que adsorvem na superfície metálica, inibindo a corrosão do material metálico. O sal orgânico sublima por convecção e difusão formando uma barreira química protetora. Apesar da vasta aplicação desta classe de inibidores, o estudo sobre a sua eficiência e o mecanismo de ação sobre a superfície metálica ainda é pouco explorado.

Este meio de proteção é principalmente utilizado quando é necessária a proteção contra corrosão de materiais metálicos em embalagens fechadas nos processos de armazenamento e transporte, sem o uso de óleos protetores ou graxas. Uma vantagem dos inibidores voláteis de corrosão é que o metal a ser protegido pode apresentar qualquer formato (superfícies lisas, ranhuras, orifícios, etc), pois como se trata de uma fase vapor a condensação se dá em qualquer localização da superfície metálica, fato impossível com outros tipos de protetores como os oleosos ou graxos¹³.

3.6. Deposição a plasma por arco transferido (PTA)

Entre todos os processos de endurecimento superficial por deposição, os que se baseiam na utilização do plasma ainda são os menos empregados, mas são especialmente convenientes porque permitem a deposição de materiais de elevada resistência ao desgaste na forma de pó.

A técnica utiliza como fonte primária de energia o arco elétrico entre um eletrodo não-consumível de tungstênio encapsulado e a peça. A energia do arco elétrico faz com que um gás inerte se dissocie e se ionize em um bocal, liberando esta energia no momento em que as partículas se deionizam e se recombinaem no bico da tocha. Esta energia provoca o aquecimento e a fusão do material do revestimento na forma de pó e do substrato¹⁴.

4. OBJETIVO

Este trabalho tem como objetivo o estudo de alternativas para recobrimentos protetores para superfícies metálicas envolvendo óleos vegetais, que são materiais ambientalmente favoráveis e provenientes de fontes renováveis. Após uma breve abordagem dos problemas ambientais inerentes ao processo de cromatização para proteção de metais, é feita uma revisão bibliográfica teórica e de trabalhos já publicados na área. Uma pesquisa de patentes existentes na área de revestimentos à base de óleos vegetais e uma comparação entre as características obtidas com diferentes precursores também são realizadas.

5. PROPOSTA TECNOLÓGICA

Neste projeto tecnológico propõe-se um processo alternativo à tradicional cromatização para revestimento e proteção à corrosão em superfícies metálicas. Este processo alternativo é a utilização de filmes híbridos orgânico-inorgânicos à base de óleos vegetais, que além de proporcionarem a proteção desejada, contribuem para minimizar os efeitos nocivos da geração do íon cromato no processo de cromatização.

6. FILMES BASEADOS EM ÓLEOS VEGETAIS

O recobrimento de superfícies com filmes de óleos vegetais tem sido tema de pesquisa visando à obtenção materiais ambientalmente favoráveis para proteção à corrosão. Nos trabalhos envolvendo óleos vegetais como precursores orgânicos, a inclusão de compostos inorgânicos aumenta a dureza do material, uma vez que os filmes obtidos apenas de óleos curados são moles, o que oferece pouca resistência ao risco¹⁵.

O grande problema em adicionar um material inorgânico a um orgânico consiste em serem necessárias temperaturas elevadas para fundir o inorgânico, porém essas altas temperaturas acarretam a decomposição do material orgânico. Dessa forma, o método sol-gel surgiu como uma opção bastante válida e funcional para a obtenção de híbridos orgânico-inorgânicos. Tal método será descrito no decorrer deste estudo.

6.1. *Materiais híbridos orgânico-inorgânicos*

As mais recentes tecnologias requerem materiais com combinação de propriedades que não são encontradas nos materiais convencionais¹⁶. Estes materiais são preparados pela mistura de componentes orgânicos e inorgânicos que, normalmente, apresentam propriedades intermediárias, resultando em um único material com propriedades diferenciadas daquelas que lhe deram origem¹⁷.

A possibilidade de combinar as propriedades de compostos orgânicos e inorgânicos em um único material com propriedades únicas e performances específicas é um velho desafio que teve início com o começo da era industrial. Alguns dos mais velhos e famosos materiais orgânico-inorgânicos são oriundos da indústria de tintas, onde pigmentos inorgânicos, como TiO_2 , são suspensos em misturas orgânicas como solventes e surfactantes¹⁸.

De um modo geral, esses materiais podem ser preparados de três modos: pela incorporação apenas física dos constituintes, através de ligações químicas entre os componentes e ainda uma terceira classe de materiais híbridos, baseada na combinação dos dois tipos de interação descritos acima. No segundo caso, destacam-se os híbridos que apresentam ligações covalentes entre o componente orgânico e o inorgânico.

Os termos compósitos e híbridos orgânico-inorgânicos têm sido inadvertidamente empregados na literatura como sinônimos. Compósitos são materiais constituídos por uma mistura de dois ou mais componentes ou fases distintas, usualmente combinados em escala macroscópica, os quais devem estar presentes em proporções razoáveis (> 5%). Deste modo, compósito e híbrido diferem entre si nas dimensões e na dispersão de seus componentes. Além disso, um compósito não é, necessariamente, constituído por componentes orgânicos e inorgânicos¹⁶.

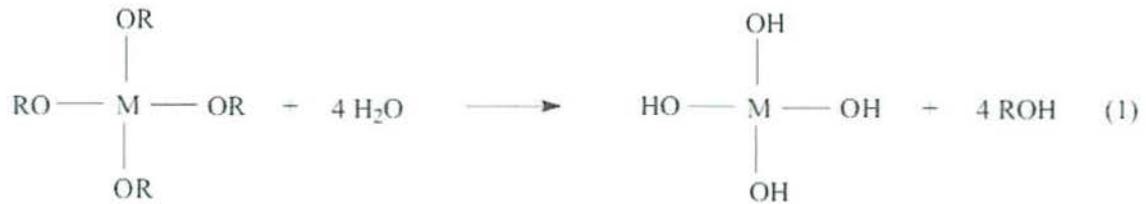
As propriedades mecânicas, coesivas, adesivas, elétricas, óticas, fotoquímicas, catalíticas e magnéticas desses novos materiais híbridos são muitas vezes uma combinação sinérgica ou totalmente nova em relação aos seus componentes individuais. Além disso, a possibilidade de controlar a forma, morfologia e estrutura das fases em escala nanométrica constitui uma vantagem adicional¹⁹.

A natureza da interface dos materiais híbridos orgânico-inorgânicos tem sido empregada recentemente para dividir esses materiais em duas classes distintas. Na Classe I, os compostos orgânico e inorgânico são misturados e há somente ligações fracas (hidrogênio ou Van der Waals) dando coesão a toda a estrutura. Na classe II, as duas fases são ligadas por ligações químicas fortes (covalente ou íon-covalente)¹⁸.

6.2. Processo sol-gel

Independentemente da estratégia utilizada na preparação de um híbrido, o processo sol-gel é, indiscutivelmente, o mais empregado. O sol é constituído de uma suspensão de partículas coloidais (dimensão entre 1 e 1000 nm) em um líquido²⁰ e o gel é formado pela estrutura rígida de partículas coloidais (gel coloidal) ou por cadeias poliméricas (gel polimérico) que imobilizam a fase líquida nos seus interstícios²¹.

A química do processo sol-gel é baseada nas reações de hidrólise e condensação de precursores moleculares. Os precursores mais versáteis e utilizados neste tipo de síntese são os alcóxidos metálicos, $M(OR)_n$ (R = metil, etil, propil, isopropil, butil, terc-butil, etc.). A alta eletrofilicidade do grupo alcóxido (-OR) faz com que o átomo metálico seja suscetível a ataques nucleofílicos. A etapa de hidrólise de um alcóxido gera um hidróxido metálico, M-OH (equação 1).



Esta reação é oriunda de uma adição nucleofílica de grupos OH da água ao átomo do metal. A segunda etapa do processo sol-gel consiste na condensação das espécies M-OH, levando à formação de ligações -M-O-M- (equação 2).



Este é um processo complexo, que pode ser conduzido por dois mecanismos distintos, de acordo com as condições experimentais:

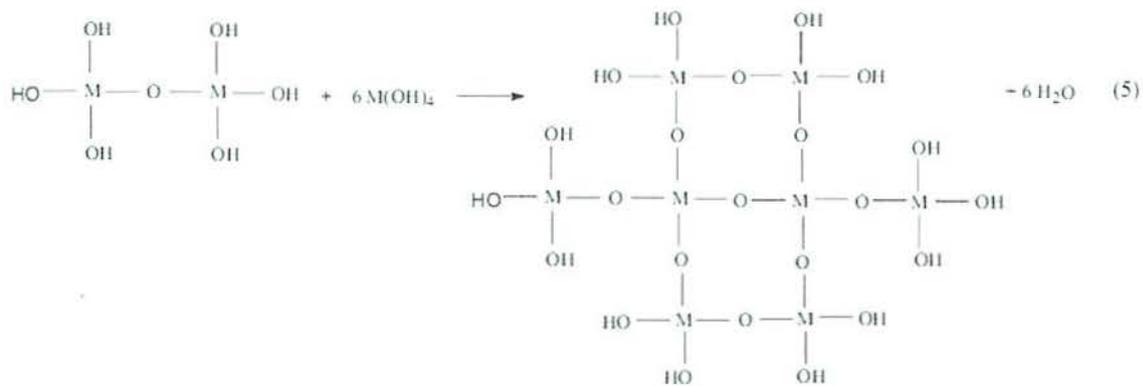
i) alcoxilação, onde ocorre a reação da espécie M-OH recém-formada com moléculas do precursor alcóxido, com eliminação de uma molécula de álcool (equação 3):



ii) oxilação, onde duas moléculas M-OH reagem entre si, eliminando uma molécula de água (equação 4):



A ocorrência de vários estágios de condensação produz reações de policondensação, que levam à formação de uma rede (MO)_n. A água e o álcool expelidos na reação permanecem nos poros desta rede (equação 5)²²:



Na Figura 1 é apresentado um esquema ilustrando as regiões orgânica e inorgânica e a mistura destas formando o híbrido.

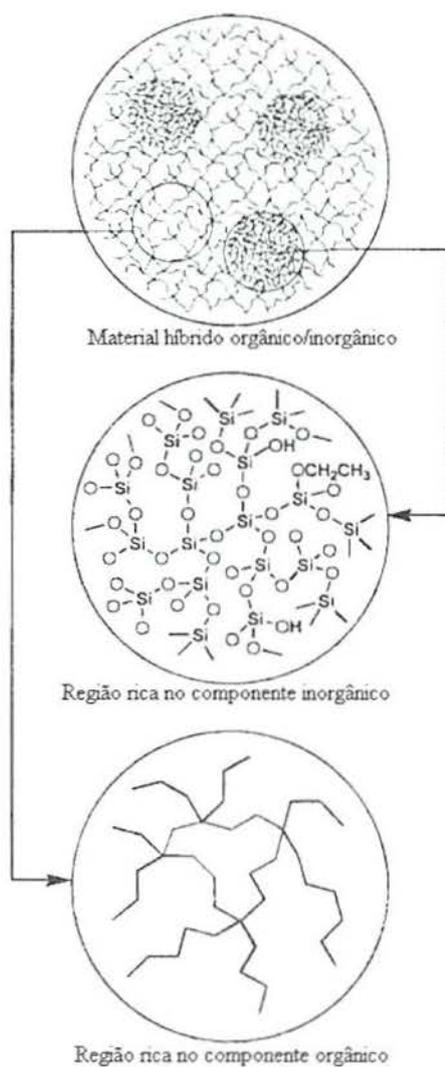


Figura 1: Modelo estrutural teórico de um material híbrido orgânico inorgânico obtido via método sol-gel²³.

O processo sol-gel é relativamente complexo, envolvendo diversas variáveis, como tempo e temperatura da reação, natureza do catalisador, concentração de reagentes, etc. Estas variáveis determinam as características finais dos materiais, incluindo a porcentagem de hidrólise e condensação de grupos reativos, densidade de reticulação e homogeneidade do produto. Além disso, aditivos químicos podem ser usados para melhorar o processo e obter materiais com melhores propriedades. Tais aditivos podem ser agentes estabilizantes ou agentes químicos controladores de secagem, DCCA (*Drying Control Chemical Additives*), que em muitos casos permitem a obtenção do produto na forma de um monolito livre de trincas^{24,25}.

A natureza do catalisador, ácida ou básica, influencia fortemente a cinética de reação, assim como a estrutura final do gel²⁶. Se a hidrólise for catalisada por base, a reação deve se processar através de uma substituição nucleofílica e a velocidade de hidrólise será maior que a velocidade de condensação, levando à formação de cadeias mais ramificadas no início do processo. Se a hidrólise for catalisada por ácido, ocorrerá uma reação eletrofílica e a velocidade da condensação será maior que a da hidrólise, levando à formação de cadeias mais longas e menos ramificadas no início do processo.

6.3. Filmes híbridos à base de óleos vegetais

No desenvolvimento de híbridos é importante a escolha do precursor orgânico e do inorgânico. As propriedades desses materiais ao serem combinadas devem possibilitar a síntese de um novo material com características únicas. No caso dos revestimentos estudados, os precursores orgânicos são óleos vegetais e os precursores inorgânicos são alcóxidos metálicos.

6.3.1. Óleos vegetais

Os óleos vegetais são oriundos de fontes renováveis e naturais. São constituídos de triglicerídeos, compostos da condensação de glicerol e ácidos graxos saturados e insaturados. De acordo com a capacidade de um óleo de formar um filme sobre uma superfície quando exposto ao ar ele é classificado como secativo, semi-secativo ou não secativo. O índice secativo é dado pela expressão:

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

Os ácidos mais importantes presentes nos óleos vegetais são os linoleico e linolênico, pois através deles é determinada a sua facilidade em formar filmes quando expostos ao ar.

São considerados óleos secativos, aqueles cujo índice é maior que 70 (óleos de linhaça, de tungue, de oiticica, de perilla), semi-secativos quando o índice está na faixa de 65-70 (óleos de soja, de girassol, de mamona de cártamo) e não secativos quando o índice é menor que 65 (óleo de coco)²⁷⁻³¹.

Óleos secativos estão entre os mais antigos ligantes usados em tintas e são ainda hoje usados como matéria-prima em resinas alquídicas e ésteres epoxidados. Estes óleos ocorrem naturalmente como triglicerídeos consistindo de uma mistura de ácidos graxos saturado, oleico, linoleico e linolênico. Os óleos secativos reagem com o oxigênio molecular via uma reação de ligação cruzada auto-oxidativa para formar um revestimento²⁷.

Como exemplos de óleos vegetais utilizados para aplicação industrial pode-se citar os de soja, linhaça, girassol, mamona, canola, palma, tungue, semente de uva, e, mais recentemente, os óleos de semente de aveia²⁸, semente de Nahar²⁹ (disponível na Índia) e óleos vegetais nativos da savana brasileira e da região da Amazônia³⁰.

Os óleos vegetais podem ainda ser funcionalizados de modo a se obter maior reatividade ou características diferenciadas. As modificações químicas mais conhecidas são a epoxidação e a hidroxilação.

6.3.2. Precursores inorgânicos

Os precursores inorgânicos mais comuns são os alcóxidos metálicos, que são representados pela fórmula molecular $M(OR)_n$, onde M corresponde ao elemento inorgânico e R ao grupo alquila. As características físicas e químicas desses compostos variam com o tipo de elemento inorgânico e o grupo alquila presente na molécula. Os alcóxidos de silício, germânio e fósforo podem apresentar caráter volátil ou não dependendo do grupo OR ligado. Por sua vez, os alcóxidos de metais alcalinos, alcalinos terrosos e lantanídeos apresentam-se como produtos sólidos poliméricos em função da sua natureza iônica³².

Os alcóxidos metálicos têm como principal propriedade a facilidade em sofrer hidrólise. Isto se deve à forte polarização da ligação M-O, que permite a interação do alcóxido com a molécula de água. Além disso, devido a essa propriedade podem-se obter materiais como filmes finos, fibras, pós, compósitos de óxidos metálicos, através do processo sol-gel, dependendo principalmente da condensação do alcóxido.

Os alcóxidos de boro, de vanádio, de estrôncio e de bário são pouco explorados na obtenção de novos materiais através do processo sol-gel. Os alcóxidos de silício, alumínio, zircônio e titânio são os mais utilizados³³.

Os alcóxidos de silício do tipo Si(OR)₄ mais comuns são os compostos formados a partir do etanol, o tetraetoxissilano (TEOS) e do metanol, o tetrametoxissilano (TMOS)²⁰. As estruturas químicas destes dois alcóxidos são apresentadas na Figura 2.

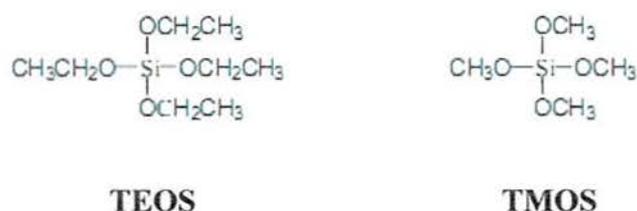


Figura 2: Estruturas dos precursores inorgânicos tetraetoxissilano (TEOS) e tetrametoxissilano (TMOS)

O titânio tem eletronegatividade menor do que a do silício e seus alcóxidos são mais reativos que o correspondente alcóxido de silício. Todos os alcóxidos, exceto o de silício, reagem rapidamente e por isso são necessários aditivos químicos para tornar mais lentas as reações. Isso pode ser feito através da adição de ácidos inorgânicos, β-dicetonas e ácidos carboxílicos entre outros³⁴.

Basicamente, há dois tipos de alcóxidos de silício, os tetraortoalcoxissilanos representados pela fórmula geral Si(OR)₄ e os organoalcoxissilanos que podem ser os R'Si(OR)₃ ou os diorganodialcoxissilanos R'2Si(OR)₂, onde R' representa substituintes orgânicos não hidrolisáveis. Na Figura 3 estão representadas as estruturas dos precursores inorgânicos 3-glicidoxipropiltrimetoxissilano (GPTMS),

metacriloxipropiltrimetoxissilano (MAPTMS), viniltriethoxissilano (VTES), metacriloxipropiltrimetoxissilano (MPTES), feniltetraethoxissilano (PhTES) e 3-aminopropiltriethoxissilano (APTES).

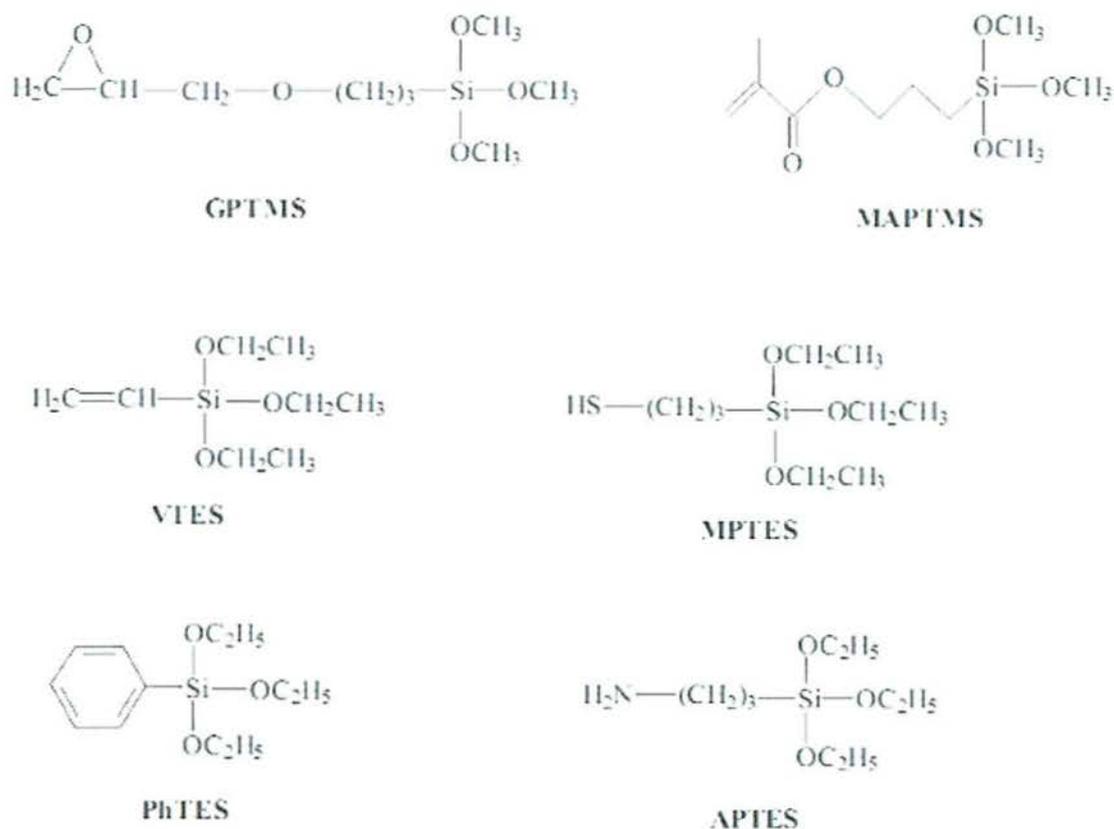


Figura 3: Estruturas de alguns precursores do tipo organoalcoxissilanos utilizados na síntese de híbridos via sol-gel³⁵.

6.3.3. Estado da Arte

O melhoramento das propriedades mecânicas dos revestimentos à base de óleos de grãos teve início usando um método via híbrido orgânico-inorgânico em 1994 por Soucek e colaboradores³⁶. Estes híbridos foram baseados em óleos secativos como a fase orgânica e tetraisopropóxido de titânio (TIP), tetra-n-propóxido de zircônio (ZRP) e diisopropóxido diacetilacetato de titânio ($\text{Ti}(\text{O-}i\text{-Pr})_2(\text{acac})_2$) como a fase inorgânica. Filmes com propriedades ótimas foram alcançados utilizando 5-10% em massa de precursor sol-gel. Em adição às excelentes propriedades mecânicas, excelente

resistência à corrosão também foi observada. O maior obstáculo para este trabalho foi a intensa rampa de cura usada.

Para reduzir as condições de cura, foram produzidos *ceramers* com resinas alquídicas e secativos convencionais como fase orgânica³⁷. *Ceramers* são materiais híbridos orgânico-inorgânicos que podem ser sintetizados pela incorporação de polímeros orgânicos a redes de sílica gerada *in situ* via processo sol-gel. O nome *ceramer* tem sua origem na fusão das palavras *ceramic* e *polymer*. O trabalho mostrou que diisopropóxido de titânio, bis(2-4, pentanodionato) (TIA) e ZRP reduziram a atividade secativa a baixas concentrações de precursor sol-gel. Isto resultou em uma redução na intensidade da cura. Em maiores concentrações, os precursores inorgânicos agem como secantes, apesar de não serem muito eficientes. Foi também proposto que a densidade de ligações cruzadas aumenta com o acréscimo de precursor sol-gel.

Foram também investigados os efeitos do precursor alcóxido de titânio na cinética da reação de cura auto-oxidativa do óleo de linhaça e comparados estes efeitos aos secantes tradicionais³⁷. Zircônio e manganês foram os secantes convencionais utilizados. A inclusão de zircônio e manganês reduziu a temperatura da reação exotérmica para o óleo de linhaça. Os alcóxidos de titânio produziram resultados similares àqueles de zircônio. Embora os alcóxidos de titânio tenham a habilidade de catalisar a ligação cruzada oxidativa de óleos secativos, o TEOS não age como um catalisador para a ligação cruzada.

Filmes de óleo de linhaça com os precursores inorgânicos TIP - $\text{Ti}(\text{O-}i\text{-Pr})_4$, diisopropóxido diacetilacetato de titânio - $\text{Ti}(\text{O-}i\text{-Pr})_2(\text{acac})_2$ e ZRP - $\text{Zr}(\text{O-}n\text{-Pr})_4$ foram sintetizados³⁸. Acetato diidratado de zinco ($\text{Zn}(\text{Ac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) foi incorporado ao filme como um agente anticorrosivo. Os revestimentos com alcóxidos de zircônio apresentaram propriedades mecânicas excessivamente pobres e como resultado não continuaram sendo estudados. A presença de ($\text{Zn}(\text{Ac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) com alcóxidos de titânio aumentou a dureza e a resistência ao impacto, enquanto manteve superiores adesão e flexibilidade. O melhor balanço entre dureza e flexibilidade foi obtido com revestimentos híbridos à base de óleo de linhaça contendo 0,5% em massa de ($\text{Zn}(\text{Ac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e 5% de TIP. Além disso, baixas concentrações de TIP: ZRP (1:1) aumentam seletivamente a dureza do filme. As medidas eletroquímicas sugerem que a

adição de alcóxidos metálicos a óleo de linhaça aumente a resistência dos revestimentos à corrosão.

Duas resinas alquídicas baseadas em óleos vegetais usando óleo de linhaça ou óleo de girassol e os precursores inorgânicos TIP, TIA e ZRP foram preparadas³⁹. Os precursores foram misturados sob atmosfera de argônio para eliminar as reações de hidrólise e condensação antes dos filmes serem moldados. Os precursores inorgânicos foram usados de 1 a 25% em massa. Os revestimentos produzidos foram ópticamente transparentes com cor amarela leve, a qual depende do tipo e da quantidade de precursor sol-gel utilizada. O precursor TIP forneceu filmes com as melhores propriedades sem prejudicar a flexibilidade. Revestimentos de resina alquídica baseada em óleo de linhaça exibiram desempenhos superiores aos de resina alquídica baseada em óleo de girassol. A adesão foi reduzida em altas concentrações de precursor inorgânico (10-25%) para ambos os sistemas. A adesão não se opondo, o *ceramer* produzido teve suas propriedades de tensão e dureza melhoradas sem perder flexibilidade ou resistência ao impacto.

Revestimentos híbridos orgânico-inorgânicos usando óleo de linhaça e girassol com o precursor sol-gel TEOS foram sintetizados⁴⁰. Ácido clorídrico foi empregado para catalisar as reações sol-gel. Os efeitos da concentração de HCl na morfologia e distribuição da fase inorgânica foram investigados. A catálise ácida teve um efeito na morfologia e propriedades termomecânicas dos materiais híbridos orgânico-inorgânicos baseados em óleos secativos. Usando 3% de HCl em TEOS/óleo de linhaça produziram-se regiões inorgânicas no filme de óleo com diâmetro da ordem de 140 µm e concentrações de sílica maiores que 12 vezes comparado ao restante da amostra. Para as mesmas condições catalíticas, os materiais baseados em óleo de linhaça exibiram melhores propriedades mecânicas que os baseados em óleo de girassol. A resistência à tensão e módulo geralmente aumentaram com a concentração de ácido. A tensão máxima foi obtida com 1% em massa de HCl. A máxima resistência à fratura foi observada em um híbrido de óleo de linhaça contendo 0,25% de HCl. O melhor balanço de propriedades foi também obtido para este material.

Os efeitos do tipo de precursor sol-gel e/ou concentração nas propriedades térmicas e viscoelásticas de revestimentos híbridos à base de óleo de linhaça foram

estudados⁴¹. Dois precursores sol-gel foram utilizados, TIP e ZRP e foi adicionado $\text{Zn}(\text{Ac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. A razão de TIP:ZRP 5:3 aumenta seletivamente a dureza do filme, a resistência ao impacto, a resistência à tensão e o módulo de tensão. A presença de $\text{Zn}(\text{Ac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ com TIP no óleo de linhaça favorece o aumento da dureza, da resistência ao impacto e das propriedades de tensão enquanto mantém as superiores adesão e flexibilidade. A adição de 10% de TIP e 1% de $\text{Zn}(\text{Ac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ no óleo de linhaça aumentou significativamente o módulo de tensão, a temperatura de transição vítrea (T_g) e a densidade de ligações cruzadas. Um aumento da composição de precursor inorgânico aumenta a resistência dos revestimentos com respeito à degradação a altas temperaturas. A separação de fases entre os domínios orgânicos e inorgânicos foi observada em revestimentos contendo um alcóxido metálico apenas. Porém, a mistura dos alcóxidos promoveu filmes mais homogêneos.

O benefício da resistência à fratura foi investigado⁴² para otimizar formulações de revestimentos e os efeitos da concentração de precursor sol-gel na resistência à fratura e na taxa de energia de relaxação de revestimentos híbridos à base de resinas alquídicas de óleo de linhaça, de óleo de girassol e de uma resina alquídica comercial. Os precursores sol-gel utilizados foram o ZRP, TIP e TIA. Para o ZRP na resina alquídica de óleo de soja e TIP na resina alquídica de óleo de girassol, a mesma concentração de precursor sol-gel maximizou as propriedades de tensão e fratura. No caso da resina alquídica de óleo de linhaça com TIA, as propriedades de tensão foram maximizadas com 25% e as de fratura com 5% e 25%. As propriedades de tensão foram maximizadas com 25% de TIP e as de fratura com 10 e 25% de TIP para a resina alquídica de óleo de linhaça. Já para a de óleo de girassol com ZRP, as propriedades de tensão foram maximizadas com 25% e as de fratura com 10 e 25%. As propriedades de tensão foram maximizadas com 10 e 25% de TIA e as de fratura, com 5 e 25% de TIA para a resina alquídica de óleo de girassol. Para a comercial com TIA, as propriedades de tensão foram maximizadas a 1, 5 e 25% e as de fratura a 10 e 25%. As propriedades de tensão foram maximizadas com 5, 10 e 25% de TIP para a resina comercial. Para a resina comercial com ZRP, as propriedades de tensão foram maximizadas a 5, 15 e 25% e as de fratura a 1 e 25%.

A cura através de luz UV de revestimentos híbridos obtidos via sol-gel tem sido reportada, mas os dados de cinética desse tipo de material são limitados. Já que a

fotopolimerização oferece muitas vantagens, como cura rápida, alta eficiência de energia e baixo conteúdo de orgânicos voláteis (VOC), ela tem sido um foco contínuo na pesquisa de revestimentos. Como a pressão para redução dos VOC e dos produtos químicos à base de petróleo continua aumentando, as vantagens dos revestimentos derivados de biomateriais curáveis por UV tem se tornado muito atrativa.

Óleos vegetais epoxidados derivados de biomateriais são uma classe de epóxidos usada por revestimentos curáveis por UV catiônico. Contudo, o grupo epóxido tem uma baixa reatividade comparada à dos epóxidos cicloalifáticos. Pesquisas têm sido aperfeiçoadas para melhorar a reatividade do óleo de linhaça epoxidado pela introdução de uma funcionalidade epóxi cicloalifática dentro da molécula do óleo. Foi referenciado que o ciclohexeno epoxidado derivado do óleo de linhaça (ECLO) aumenta a velocidade de cura.

A cinética de cura e propriedades de revestimentos de materiais híbridos orgânico-inorgânicos com ECLO dopado com oligômeros de TEOS foi investigada⁴¹. Os filmes apresentaram altas dureza, resistência à tensão e módulo de tensão, resistência à fratura, densidade de ligações cruzadas, estabilidade térmica e resistência à abrasão quando comparado ao filme orgânico de ECLO. Contudo, exibiram baixa resistência ao impacto comparado com o filme de ECLO puro. A imagem de microscopia de força atômica (AFM) mostrou que as partículas inorgânicas (sílica) tiveram uma ampla distribuição de tamanho, indo de 75 a 984 nm. A melhoria nas propriedades físicas foi atribuída à distribuição e conectividade da fase de óxido de silício preparada *in situ* dentro da fase orgânica. Um ótimo balanço de propriedades de tensão, resistência à fratura, dureza, adesão, resistência à abrasão e resistência ao impacto foi alcançado com 15% de oligômeros de TEOS. É sugerido que os oligômeros de TEOS aumentam a velocidade de cura da fase orgânica e funcionam como um diluente reativo.

Revestimentos híbridos orgânico-inorgânicos à base de óleo de linhaça curáveis por UV foram produzidos e estatisticamente avaliados para a elucidação das variáveis dependentes e otimização das propriedades físicas do revestimento⁴⁴. Três precursores inorgânicos (TEOS funcionalizado com caprolactona – TFC, TEOS funcionalizado com oligoéster de hidroxila terminal e TIP) foram formulados com óleo de linhaça epoxidado e o filme curado por UV formando um revestimento. As formulações ricas

em TEOS combinado com TFC foram significativamente mais resistentes ao risco e ao solvente que as ricas em TIP. Isto geralmente é devido ao aumento da ligação entre os domínios inorgânico e orgânico. Precursores silicatos podem ser usados para compensar a perda de propriedades do revestimento com baixas concentrações de TIP, enquanto mantêm as qualidades de absorção de UV de óxidos de titânio. Os revestimentos híbridos também apresentaram resistência à deformação rápida, mantendo a dureza.

Há vários tipos de epóxidos utilizados em revestimentos curáveis por UV catiônico. Os três tipos principais são o silicone contendo epóxido, óleos vegetais epoxidados (de soja ou linhaça) e cicloalifáticos. Há relativamente poucos monômeros polimerizáveis cationicamente e oligômeros disponíveis para revestimentos curáveis por UV, os quais contam apenas 8% de todos os revestimentos curados por UV na indústria⁴⁵.

Epóxidos cicloalifáticos proporcionam revestimentos com velocidade de cura maior, excelente resistência às intempéries, resistência à abrasão e ao risco e total adesão a uma variedade de substratos, bem como boa dureza. A rápida velocidade de cura dos epóxidos cicloalifáticos é devido à sua tensão de anel quando comparada aos epóxidos acíclicos⁴⁶.

Pesquisadores da corporação Cargill modificaram óleo de linhaça pela reação com ciclopentadieno a altas temperaturas para formar um produto comercial parcialmente norbornilado, o Dilulin[®], no qual somente 2-5% das ligações duplas foram modificadas por este processo⁴⁷. Foi desenvolvido em outro estudo um novo processo para aumentar a percentagem de grupos norbornil nos óleos de linhaça norbornil epoxidados (ENLO) usando óleo de soja norbornilado para revestimentos curáveis por UV⁴⁸. Mais recentemente^{49,50}, foi estudado o efeito de diluentes para a polimerização catiônica do ENLO e preparados revestimentos híbridos orgânico-inorgânicos utilizando ENLO com oligômeros de TEOS.

A reação do precursor inorgânico TIP com um óleo de linhaça epoxidado (ELO) foi processada⁵¹. Utilizando um foto-iniciador catiônico super-ácido, o hexafluoroantimonato detriarilsulfona, ambas as fases (ELO e TIP) foram curadas simultaneamente. A exposição à umidade foi controlada com sucesso antes e durante o processo de cura. A primeira tentativa de cura por UV com o precursor sol-gel de titânio

falhou como uma consequência da reação prematura do sol-gel com a água. Foi descoberto que uma formação mínima de ligações metal-oxo absorveu a luz UV impedindo a cura da fase orgânica. Após a irradiação com UV, os filmes foram expostos a condições de umidade relativamente altas. O trabalho forneceu um método para formar oxo-clusters de titânio de tamanho menor que 2 nm sem aglomerações mensuráveis. Esta foi a primeira vez que um precursor sol-gel de titânio foi foto-curado para formar um filme híbrido bloqueador/absorvente de UV. As redes contínuas orgânica-inorgânicas mantêm o desempenho físico, aumentam a dureza e a claridade ótica (luz visível). Compósitos amorfos que são transparentes na luz visível e bloqueiam luz UV podem apresentar uma gama de aplicações como filtros UV para aplicações óticas. Além disso, o controle do tamanho dos oxo-clusters pode levar à exploração de propriedades fotônicas extremas do TiO_2 .

As vantagens oferecidas pelos óleos vegetais cicloalifáticos e epoxidados pela síntese de novos epóxidos cicloalifáticos estruturados à base de óleo de linhaça foram combinadas⁵². Óleo de linhaça foi derivado com 1,3-butadieno via uma reação Diels-Alder. A cicloadição resultante foi então epoxidada usando um sistema peróxido de hidrogênio/fosfato quaternário tetrakis(diperoxotungstênio). Os ciclohexenos derivados do óleo de linhaça (CLO) e do óleo de linhaça epoxidado (ECLO) foram caracterizados. Os resultados de GPC, NMR e espectrometria de massas indicaram que o 1,3-butadieno foi adicionado à cadeia de óleo de linhaça e elevou em 10% a conversão de ligações duplas do óleo de linhaça a estruturas ciclohexila. Na homopolimerização do 1,3-butadieno uma mínima oligomerização de óleo de linhaça foi observada. O IR em tempo real e o foto-DSC mostraram que o ECLO tinha uma velocidade de cura levemente maior que a do ELO.

Um compósito híbrido orgânico-inorgânico foi desenvolvido para aplicação como revestimento altamente hidrofóbico pela mistura de óleo de linhaça com partículas de dióxido de titânio octilsilila hidrofóbico possuindo um diâmetro de 35 nm ($\text{OSI-TiO}_2\text{-35}$) em silicone volátil⁵³. A razão de peso de óleo de linhaça com $\text{OSI-TiO}_2\text{-35}$ foi variada de 2:8 a 8:2. Um agente de revestimento altamente hidrofóbico utilizando óleo de linhaça e nanopartículas não tinha sido desenvolvido até este trabalho. O produto desenvolvido neste estudo não conteve qualquer composto químico fluorado, uma vez que influências desfavoráveis de alguns grupos destes (muitas vezes utilizados

em agentes de revestimentos altamente hidrofóbicos) como o ácido perfluorooctanóico (PFOA) em humanos e animais têm sido reportadas. Secagem, evaporação do silicone volátil e calcinação foram empregadas para produzir uma superfície sólida. Todas as superfícies foram hidrofóbicas e seus ângulos de contato foram muito menores que os do sistema calcinado usado como controle. A temperatura de 500 °C foi alta o bastante para queimar o óleo de linhaça. Todos os grupos hidrofóbicos então desapareceram e a superfície foi transformada em um compósito de SiO₂-TiO₂ que exibiu propriedades fortemente hidrofóbicas. Os compósitos híbridos orgânico-inorgânicos desenvolvidos neste estudo são apropriados para revestimentos de alta hidrofobicidade. Além do mais, são livres de flúor e podem ser aplicados como revestimentos auto-limpantes, anti-poeira e anti-contaminantes.

Tipicamente, o óleo de soja contém menor nível de ácido linolênico do que o óleo de linhaça. Como consequência, sua reatividade é comparativamente mais baixa e é freqüentemente denominado um óleo semi-secativo. Esta menor reatividade acarreta a necessidade de melhorias na dureza, resistência química e durabilidade após a formulação do revestimento⁵⁴.

Vários métodos químicos têm sido empregados na modificação de óleo de soja para superar essas deficiências. Dentre eles, a epoxidação é um dos mais amplamente utilizados. As duplas ligações insaturadas dos ácidos graxos reagem com peróxido para proporcionar grupos oxirano. Estes podem reagir com uma variedade de compostos com um hidrogênio ativo, incluindo álcool, amina e ácido carboxílico⁵⁵.

Óleo de soja epoxidado foi usado para preparar revestimentos híbridos⁵⁵. A composição química para os revestimentos foi variada pela modificação da razão alcóxido metálico para óleo. Os três precursores sol-gel TIP, TIA e ZRP foram usados em 5, 10 e 15% de carga. Os óleos de soja epoxidados possuem a vantagem de um grupo hidroxila latente incorporado no interior dos triglicerídeos. Acredita-se que este grupo latente poderia proporcionar melhor interação entre as fases orgânica e inorgânica. Comparado com os revestimentos de óleo de linhaça e girassol, os de óleo de soja apresentaram melhores flexibilidade e resistência ao impacto, embora mantivessem boa dureza. Foi proposto que a epoxidação do óleo secativo inibe a quebra da cadeia (β -cisão). As formulações baseadas em TIA e ZRP mantiveram a maior parte

da resistência ao impacto, considerando que os revestimentos com TIP perderam-na quase totalmente. Os revestimentos com o precursor sol-gel menos reativo (TIA) apresentaram a menor dureza, enquanto os com TIP apresentaram a maior dureza. Para os filmes de TIA o módulo de tensão aumenta com a quantidade de TIP. Para os revestimentos com ZRP, o módulo de tensão seguiu uma tendência similar à dos produzidos com TIA. Entretanto, para os revestimentos com TIP uma tendência diferente foi observada: o módulo inicialmente aumentou com o aumento da concentração de TIP e então decresceu com 15% desse precursor.

Um longo programa de pesquisa dos sistemas de revestimento com óleo de soja soprado para melhorar a reatividade deste óleo foi realizado⁵⁶. No processo de sopragem o óleo é mecanicamente agitado enquanto oxigênio é borbulhado a temperaturas elevadas. Foram desenvolvidos revestimentos baseados em óleo de soja soprado com boa resistência à corrosão em ligas de alumínio. Os precursores inorgânicos TIP, TIA e ZRP foram utilizados como fase inorgânica e o óleo de soja soprado como a fase orgânica. Um bom balanço de propriedades dos revestimentos pôde ser obtido pela variação da composição dos parâmetros de formulação. O óleo de soja puro tem uma baixa aderência com o substrato metálico. Para os revestimentos híbridos, a adesão aumentou de 160 a 212% com a adição do precursor inorgânico. Similarmente aos revestimentos à base de silicone, a ligação química entre a camada de sol-gel e o substrato de alumínio do tipo Ti-O-Al ou Zr-O-Al pode ser formada através da condensação de Ti-OH ou Zr-OH e Al-OH, produzindo excelente adesão para os revestimentos. A formação de camadas de sol-gel densas e bem aderidas dentro do filme pode bloquear o transporte das espécies químicas da reação de corrosão, principalmente incluindo água e oxigênio, para a interface revestimento-substrato e limitar a taxa de corrosão.

Misturas de TIP e ZRP foram incorporadas em revestimentos de óleo de soja soprado⁵⁷. Isto resultou em um óxido metálico misturado com a fase inorgânica dos revestimentos, que recobriram superfícies de alumínio. O TIP foi também usado em combinação com acetato de zinco diidratado $((\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}\cdot 2\text{H}_2\text{O})$ e fosfato de zinco $(\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2)$, os quais atuaram como agentes anticorrosivos. Um efeito sinérgico favorável foi obtido pelo uso de mistura de óxidos metálicos como fase inorgânica de revestimentos híbridos orgânico-inorgânicos. Este efeito sinérgico foi observado no

módulo de tensão, na resistência à fratura e na taxa de energia de relaxação para igual percentual em peso de misturas de TIP e ZRP. O sinergismo melhorou as propriedades em 500%. A espectroscopia de UV indicou que o acetato de zinco diidratado e o fosfato de zinco reagiram ou interagiram com a fase inorgânica dos revestimentos híbridos. Baixas concentrações de um precursor sol-gel sozinho maximizaram a resistência ao impacto e adesão. Altas concentrações de um precursor sozinho favoreceram a dureza. A flexibilidade aumentou quando uma baixa concentração de acetato de zinco diidratado ou fosfato de zinco esteve presente com uma também baixa concentração de TIP. Misturas de TIP e $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ melhoraram a resistência à tensão e a tensão à quebra. O módulo de tensão foi melhorado com uma mistura de TIP e ZRP, assim como a resistência à fratura e a taxa de energia de relaxação. A baixa concentração de $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ com TIP proporcionou a maior densidade de ligações cruzadas. O melhor balanço entre força e dureza foi obtido com misturas de TIP e ZRP.

Foi preparada uma nova geração de revestimentos de alto desempenho à base de óleo de soja soprado e precursores sol-gel⁵⁸. Uma temperatura inicial relativamente alta (135 °C) foi usada para acelerar o processo de sopragem pela destruição dos iniciadores peróxido. As concentrações de ácido graxos livres e água, bem como a viscosidade, cresceram significativamente como uma função do valor do fluxo de oxigênio e do tempo. A gelificação do filme foi determinada principalmente pela concentração de água e ácido graxo livre. Uma taxa de oxigênio de 1,5 mL/s por aproximadamente 50 h resultou em um óleo soprado com um bom balanço de estabilidade e desempenho. Como ambos aumentaram, o tempo de gel diminuiu. A inclusão do sol-gel dentro do óleo aumentou significativamente a resistência à tensão, o módulo de tensão e a dureza, mas diminuiu a resistência ao impacto. O melhor revestimento foi o produzido com 10% de TIP e 15% de TIA.

Óleos de soja hidroxilados foram sintetizados para serem utilizados como precursores orgânicos na preparação de filmes híbridos com TEOS⁵⁹. O objetivo foi obter um precursor orgânico contendo grupos OH que pudesse condensar com o TEOS, formando o híbrido. Os filmes foram preparados a partir de diferentes óleos de soja hidroxilados e TEOS. Foi sintetizado também um filme híbrido a partir de óleo de soja epoxidado e TEOS adicionando o ácido de Lewis $\text{BF}_3\cdot\text{Et}_2\text{O}$ à reação. A finalidade da preparação deste filme foi promover a abertura dos grupos epóxido *in situ* e comparar

suas propriedades finais com às dos filmes anteriormente mencionados. Os revestimentos obtidos foram amarelos, transparentes e macroscopicamente homogêneos, apresentando excelente adesão à superfícies metálicas. A propriedade que variou mais em função do tipo de óleo de soja hidroxilado usado foi a dureza. Os filmes foram mais fortemente influenciados pela quantidade de grupos OH do que pela funcionalidade disponível (epóxido, grupos OH primários e secundários). O melhor sistema foi um híbrido de poliol de óleo de soja formilado e TEOS, tendo o menor coeficiente de inchamento (o que indica que a presença de produto de hidrólise do precursor inorgânico produz redes mais fechadas), adesão muito boa à superfície de alumínio e boa dureza. Tais propriedades podem ser atribuídas à efetiva incorporação de silício.

O óleo de mamona tem sido usado em tintas, revestimentos e tintas de impressão há vários anos e tem um número relativo de vantagens como um material bruto. O óleo de mamona é obtido a partir de fontes naturalmente renováveis. Como está prontamente disponível, é relativamente barato e ambientalmente favorável.⁶⁰

Devido à sua composição única, o óleo de mamona é um óleo versátil. O seu componente mais importante é o ácido 12-hidroxo-9-*cis*-octadecenoico, também chamado de ácido ricinoleico, que representa 90% de sua composição de ácidos graxos. A química vasta do óleo de mamona é atribuída a sua estrutura (uma ligação dupla C=C e um grupo -OH por cadeia de ácido graxo), o que faz deste óleo um bom material de partida para uma extensa variedade de aplicações como lubrificantes, revestimentos, nylon e intermediários orgânicos para várias indústrias.⁶¹

As hidroxilas funcionais do óleo de mamona foram transformadas em β -cetoésteres pela reação com *t*-butil acetoacetato⁶⁰. A reação foi relativamente rápida e processada para alto rendimento sob condições brandas. O β -cetoéster resultante produziu filmes curados quando reagiu com aminas multifuncionais. Os filmes curados a altas temperaturas tiveram melhores propriedades que os curados à temperatura ambiente. No entanto, a temperatura ambiente desenvolveria algumas propriedades nos filmes, as quais poderiam fazer o óleo de mamona acetoacetilado útil em algumas aplicações onde o alto desempenho não é requerido e o aquecimento dos substratos é impraticável. A necessidade de uma alta resistência ao solvente é mais provável devido

Foram sintetizados filmes híbridos orgânico-inorgânicos a partir de óleo de mamona epoxidado, GPTMS e TEOS em diferentes proporções, com o objetivo de avaliar o efeito dos diferentes precursores inorgânicos⁶⁴. Os filmes apresentaram-se macroscopicamente homogêneos, amarelos e transparentes, como se pode observar na Figura 4a.

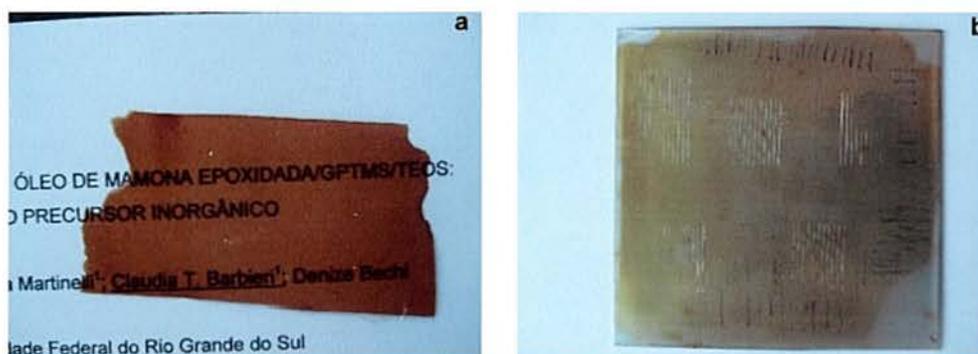


Figura 4: a) Exemplo de filme híbrido óleo epoxidado/GPTMS. b) Filme híbrido depositado sobre placa de alumínio no qual foram realizados ensaios de adesão e dureza

Os filmes tiveram adesão total em placas de alumínio. A figura 4b apresenta uma placa de alumínio recoberta na qual foram realizados os testes de adesão. A resistência ao risco aumentou com a quantidade de precursores inorgânicos adicionada. A espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS) indicou a incorporação de silício no filme híbrido. Os resíduos da análise térmica apresentaram-se brancos conforme o esperado para a sílica pura e foram proporcionais à concentração de precursor inorgânico adicionado. Houve a formação de redes mais fechadas com o acréscimo da concentração dos precursores inorgânicos, evidenciando o efeito similar de ambos os precursores na reticulação. A caracterização por DSC exibiu temperaturas de transição vítrea distintas para os filmes híbridos, indicando a formação efetiva de novos compostos.

Óleo de mamona hidroxilado e TIP em diferentes proporções (5%, 10% e 15%) foram empregados para a síntese de revestimentos híbridos via método sol-gel⁶⁵. Os filmes foram curados em placas de Teflon[®] e alumínio e se apresentaram macro e

microscopicamente homogêneos. A coloração se tornou mais escura com o aumento da proporção de precursor inorgânico, além de ter sido observada uma redução na elasticidade. A adesão foi máxima independente da composição do filme enquanto a dureza aumentou com a concentração de precursor inorgânico. A análise termogravimétrica (TGA) mostrou um aumento no resíduo com o acréscimo de TIP, conforme esperado. A calorimetria exploratória diferencial (DSC) indicou que a Tg é proporcional à concentração de TIP, evidenciando um incremento no grau de reticulação. Na Figura 5 têm-se fotos das amostras que sofreram ensaio de corrosão.

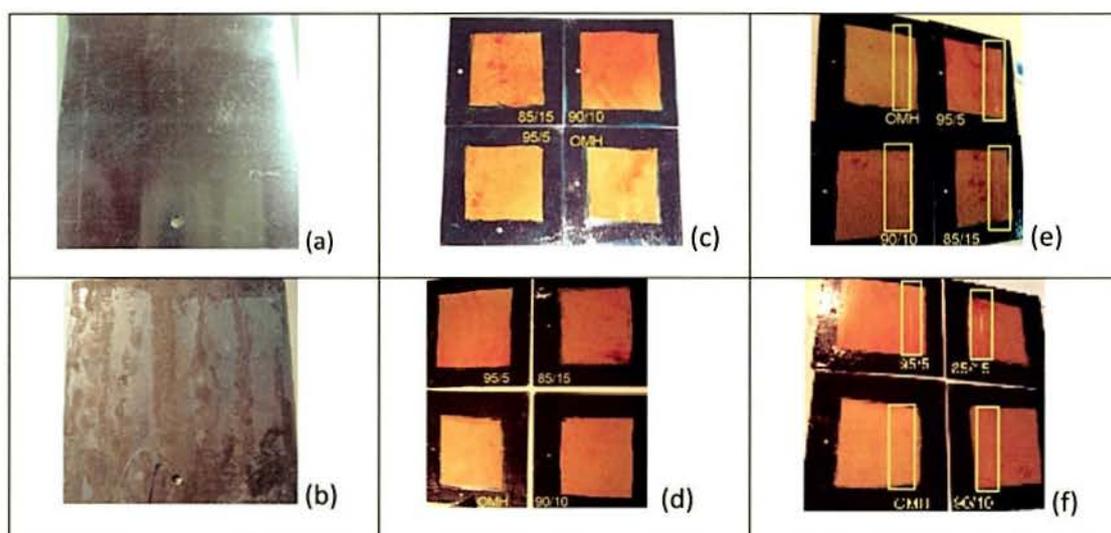


Figura 5: Ensaio de corrosão. (a) placa de alumínio não recoberta antes da exposição; (b) placa não recoberta após 192 h de exposição na câmara salina; (c) placa recoberta com filmes antes; (d) após 312 h de exposição; (e) com filmes riscados com lâmina antes; (f) com filmes riscados observados após 192 h.

Observa-se que os filmes híbridos se mantiveram intactos e sem sinais de migração subcutânea de corrosão (Figura 5 c, d, e, f) pelo período de 600 h, quando foi encerrado o tratamento. Uma placa de alumínio não recoberta (Figura 5 a, b) teve sinais severos de corrosão branca, sendo que o processo corrosivo iniciou-se já nas primeiras 24 h.

Foram produzidos filmes híbridos empregando óleo de mamona epoxidado e os precursores inorgânicos GPTMS e TEOS em proporções variadas, ocorrendo as hidrólises *in situ*⁶⁶. Após a reação, as misturas obtidas foram depositadas sobre placas de Teflon[®] e de alumínio e curadas sob aquecimento. Os filmes apresentaram-se macroscopicamente homogêneos e transparentes. O DSC revelou para os filmes híbridos temperaturas de transição vítrea diferentes da do filme de óleo de mamona apenas, o que indica a formação de novos compostos. Os resíduos do TGA apresentaram massa proporcional à quantidade de precursor adicionada. O inchamento em solvente mostrou redes mais fechadas. Todos os filmes aderiram 100% às placas de alumínio e a dureza variou de acordo com o tipo e a proporção de precursor inorgânico. Na Figura 6 é possível visualizar os filmes de óleo apenas e filmes híbridos típicos após 700 h de exposição à câmara salina no ensaio de proteção à corrosão. Observa-se que o filme de óleo epoxidado puro apresentou sinais de corrosão neste período, o que não ocorreu com os filmes híbridos.



Figura 6: Placas de alumínio revestidas com os filmes híbridos após o ensaio de proteção à corrosão.

Híbridos com propriedades sinérgicas elevadas a partir do óleo de mamona epoxidado, APTES e TIP como precursores inorgânicos foram produzidos⁶⁷. Os filmes

foram preparados sob atmosfera inerte de argônio. Uma reação monitorada por NMR ^1H mostrou que a ligação do grupamento amino do APTES no óleo realmente ocorre, o que foi observado através da diminuição do pico do grupo epóxido no espectro de NMR ^1H . As amostras foram homogêneas microscopicamente em aumentos de até 5000 vezes. Os filmes apresentaram adesão máxima e a dureza aumentou com o acréscimo do precursor inorgânico, independente de sua proporção. Ensaios de tração mecânica revelaram que a deformação diminuiu com o acréscimo de TIP.

6.3.4. Patentes

A pesquisa de patentes de revestimentos à base de óleos vegetais para a proteção de superfícies metálicas resultou em somente duas patentes encontradas, o que pode ser atribuído ao fato deste tema ser relativamente recente. As patentes em questão são descritas a seguir. A segunda delas é bem resumida, pois o documento original está na linguagem japonesa e só foi obtido um breve resumo em inglês.

Patente Americana

United States Patent - 6,096,437

Data: 01 de agosto de 2000.

Inventores: Mark D. Soucek e Chad R. Wold.

A presente invenção relatou a composição de precursores para formar um revestimento *ceramer* que pôde ser utilizado para revestimentos que exibiram valores relativamente moderados de tensão de ruptura. A composição de precursor incluiu: (i) óleo insaturado e (ii) precursor sol-gel, que incluiu uma mistura de no mínimo duas espécies diferentes de precursores sol-gel. Os precursores sol-gel tipicamente incluíram duas espécies com diferentes átomos metálicos, ou seja, uma mistura que conteve no mínimo um precursor sol-gel de titânio e no mínimo um precursor sol-gel de zircônio.

Misturando os precursores sol-gel, como os alcóxidos metálicos, com um óleo insaturado, como o de linhaça, foi possível melhorar as propriedades mecânicas dos revestimentos resultantes em relação aos revestimentos de óleos insaturados puros. Por exemplo, a presença de TIP e ZRP em baixas concentrações aumentou a dureza do filme, a resistência ao impacto, a resistência à tensão e módulo de tensão de revestimentos à base de óleo de linhaça. A inclusão de uma mistura de TIP e ZRP também aumentou a dureza ao lápis de um revestimento à base de óleo enquanto

manteve as propriedades desejadas de flexibilidade e adesão. Além disso, a espectroscopia de impedância eletroquímica sugeriu que a adição de alcóxidos metálicos a um óleo insaturado como o de linhaça pode aumentar dramaticamente as propriedades anticorrosivas do revestimento.

A invenção também relacionou a artigos que possuem no mínimo uma superfície revestida com um híbrido formado a partir da presente composição de revestimento. Substratos típicos que podem ser recobertos com os híbridos mencionados incluem metais, óxidos metálicos e materiais cerâmicos. Após a aplicação da composição do revestimento ao substrato para formar um filme da espessura desejada, o filme tipicamente é curado para formar um revestimento híbrido pelo aquecimento a uma temperatura relativamente baixa. Por exemplo, os revestimentos de Ti/Zr/óleo de linhaça descritos aqui podem ser curados por aquecimento progressivo até aproximadamente 200-250 °C.

Patente Japonesa

JP2004331804

Data: 25 de novembro de 2004.

Inventores: Uyama Hiroshi e Kobayashi Shiro

A patente teve por objetivos fornecer uma composição para a obtenção de uma resina epoxy contendo propriedades favoráveis pela cura de um óleo natural epoxidado, proporcionar um método a partir da composição e uma resina epóxi a partir do método.

A composição do revestimento compreendeu um óleo natural epoxidado ou um derivado deste e um composto de silício de estrutura-gaiola como o da estrutura mostrada na Figura 7, onde no mínimo um X é um grupo contendo um grupo epóxi, os outros sendo cada um H, um grupo alquil, um aril ou um alquilaril.

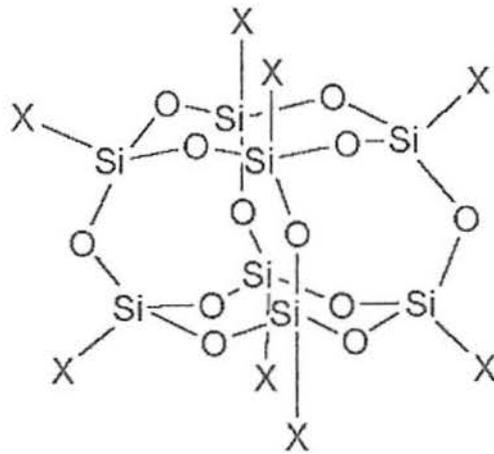


Figura 7: Estrutura de composto de silício em gaiola.

As resinas epóxi obtidas apresentaram excelentes propriedades, incluindo dureza, que pode ser modificada através da composição. Estas resinas possuíram alto desempenho para utilização como filmes para revestimentos.

7. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS ENCONTRADOS NA LITERATURA

A partir dos resultados experimentais encontrados, percebe-se que o TEOS não age como um catalisador para a reação de ligação cruzada oxidativa de óleos secativos, ao contrário dos alcóxidos de titânio. Os filmes preparados com alcóxidos de zircônio tiveram propriedades mecânicas extremamente pobres, porém baixas concentrações de TIP:ZRP aumentaram seletivamente a dureza dos filmes. O TIP é um precursor inorgânico que permite a preparação de filmes sem prejudicar a sua flexibilidade.

Comparando-se os revestimentos à base de óleo de girassol e linhaça, observa-se que os à base de óleo de linhaça apresentaram melhores desempenhos. Vale aqui lembrar que a primeira publicação envolvendo óleo vegetal como aplicação em revestimento híbrido foi justamente com este óleo, em 1994, de autoria de Soucek e colaboradores.

Um fato interessante foi que a mistura de dois alcóxidos metálicos levou à formação de filmes mais homogêneos no caso do óleo de linhaça ser o precursor orgânico, ao passo que a utilização de apenas um alcóxido promoveu a separação das fases orgânica e inorgânica.

A crescente pressão pela redução da emissão de compostos orgânicos voláteis e produtos químicos à base de petróleo levou à pesquisa por biomateriais que possam ser curados através de luz ultravioleta. Porém, o problema de haver poucos oligômeros curáveis via UV é um empecilho para uma aplicação deste método em grande escala.

A rápida velocidade de cura dos epóxidos cicloalifáticos se deve à sua tensão de anel quando comparada aos epóxidos acíclicos. Por esta razão uma forma bastante utilizada de aumentar a reatividade de óleos vegetais é a sua epoxidação.

Apesar de o óleo de soja ser menos reativo que o de linhaça, proporcionou filmes híbridos mais flexíveis e resistentes ao impacto que os de linhaça e de girassol. Maneiras de melhorar a reatividade do óleo de soja são a soproagem e a epoxidação.

Comparando-se os precursores inorgânicos apresentados nos trabalhos publicados, tem-se que o menos reativo de todos é o TIA, que também promoveu a menor dureza dos filmes. Já o TIP é o que formou filmes mais duros embora menos

resistentes ao impacto que os com TIA e ZRP. O melhor balanço de propriedades de força e dureza foi obtido com TIP e ZRP.

Também foi possível perceber que baixas concentrações de um precursor sol-gel sozinho maximizaram a adesão e a resistência ao impacto, enquanto que altas concentrações favoreceram a dureza.

Outra forma de melhorar a reatividade de óleos vegetais é através da hidroxilação. Isto é devido ao OH destes óleos ser capaz de condensar com o precursor inorgânico, formando híbridos.

O óleo de mamona foi pouco estudado até o momento, tendo sido encontradas publicações provenientes apenas do Brasil. Apesar disso, os revestimentos empregando-o na forma epoxidada se mostraram bastante satisfatórios para a aplicação de proteção de superfícies metálicas. A adesão foi sempre máxima e a dureza foi proporcional à concentração de precursores inorgânicos, além de os resultados de ensaios de proteção à corrosão terem sido indicativos de sua eficiência anticorrosiva.

8. CONCLUSÃO

A utilização de óleos vegetais como precursores orgânicos na síntese de filmes híbridos orgânico-inorgânicos via método sol-gel mostrou-se bastante válida. Estes filmes apresentaram propriedades mecânicas adequadas para a aplicação como revestimentos protetores de superfícies metálicas. O que se tem buscado são revestimentos com qualidades como altas dureza, flexibilidade, resistência ao impacto, resistência a processos corrosivos e que sejam, ao mesmo tempo, ambientalmente favoráveis e provenientes de fontes renováveis.

O óleo de linhaça foi o mais bem estudado até o momento, enquanto que o de mamona foi o menos estudado. Contudo, o óleo de mamona epoxidado tem mostrado bons resultados experimentais. Por isto, conclui-se que o óleo de mamona deve ser mais estudado para a produção de filmes híbridos, visto que em nosso país há uma grande quantidade do mesmo.

Dados recentes⁷⁰ indicam que a tonelada do óleo de mamona custa aproximadamente o dobro da tonelada do óleo de soja, o que seria uma desvantagem econômica a sua utilização. Porém deve-se levar em conta a composição única do óleo de mamona, que possui 90 % de ácido ricinoleico, garantindo uma grande versatilidade ao mesmo.

Quanto aos precursores inorgânicos, imagina-se que uma combinação de TEOS/GPTMS ou TEOS/TIP em baixas proporções seja capaz de formar filmes à base de óleo de mamona epoxidado ou hidroxilado com desejáveis propriedades mecânicas. Acredita-se que filmes produzidos com óleo de mamona epoxidada e TEOS/ZRP sejam revestimentos possíveis e viáveis, porém a literatura não apresenta trabalhos neste sentido até o momento.

Por fim, cabe dizer que independentemente do tipo de óleo ou precursores que se queira empregar, a síntese de revestimentos à base de óleos vegetais deve ser encorajada, visto que traz vantagens tanto operacionais quanto ambientais, minimizando os danos causados pela eliminação de espécies tóxicas como o íon cromato, que são inerentes aos tradicionais métodos de proteção à corrosão.

9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Pasqualini, A. Dissertação de mestrado “Estudo de caso aplicado à galvanoplastia”. Florianópolis (SC). 2004.
2. Site <http://www.engefac.com.br/entendendo.html> (consultado em 23/09/2008).
3. Rossi, C. G. F. T., Scatena, H. Jr. e Maciel, M. A. M. Estudo comparativo da eficiência da difenilcarbazida e do óleo de coco saponificado microemulsionados na inibição da corrosão de aço carbono. *Quim. Nova*, 30, nº 5, 2007.
4. Santos-Júnior, D. S., Ruotolo L. A. M. e Gubulin J. C. Influência do pH e da corrente elétrica no processo de redução de Cr(VI) utilizando-se eletrodos porosos de carbono vítreo reticulado modificados ou não com polímero condutor. VI Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica. Campinas (SP). 2005.
5. Morillas, D. J. Dissertação de mestrado “Aplicação de dissolução anódica para avaliação de descontinuidades em revestimentos de cromo duro”. Curitiba (PR). 2005.
6. Brasil. Ministério da Saúde. Secretaria de Vigilância em Saúde. Coordenação-Geral de Vigilância em Saúde Ambiental. Portaria MS n.º 518/2004 / Ministério da Saúde, Secretaria de Vigilância em Saúde, Coordenação Geral de Vigilância em Saúde Ambiental – Brasília: Editora do Ministério da Saúde, 2005.
7. RESOLUÇÃO CONAMA Nº 357, DE 17 DE MARÇO DE 2005.
8. RESOLUÇÃO CONAMA Nº 396, DE 03 DE ABRIL DE 2008.
9. RESOLUÇÃO CONAMA Nº 397, DE 03 DE ABRIL DE 2008.
10. Anjos, G. V. M., Sydenstricker, T. H. D., Amico, S. C. e Paredes, R. S. C. Proteção de dutos e tubulações industriais contra meios corrosivos através da utilização de revestimentos Al/polímeros. 2º Congresso Brasileiro de Engenharia de Fabricação. Uberlândia (MG). 2003.
11. Barbosa, L. K. Trabalho de conclusão “Estudo sobre o tratamento anticorrosivo ao alumínio”. Porto Alegre (RS). 2005.

12. Silva, L. A. S., Sathler, L. e Paes, M. T. P. Alguns resultados de avaliação da resistência à corrosão de revestimentos comerciais alternativos ao cádmio. 22º Congresso Brasileiro de Corrosão. Salvador (BA). 2002.
13. Genovez, M. C., Pinto, E. M. e Ângelo, A. C. D. Estudo da influência do grupo amino como inibidor de corrosão para o aço VC1020. 22º Congresso Brasileiro de Corrosão. Salvador (BA). 2002.
14. Tigrinho, J. J. Tese de mestrado "Superfícies enriquecidas por carbonetos de tungstênio depositados a plasma por arco transferido". Curitiba (PR). 2005.
15. Luca, M. A., Martinelli, M., Barbieri, C. C. T. e Bechi, D. M. Recobrimentos híbridos óleo de mamona epoxidado/GPTMS/TEOS: efeito do precursor inorgânico. XII Congresso Latino Americano de Óleos e Gorduras. Florianópolis (SC). 2007.
16. José, N. M. e Prado, L. A. S. Materiais híbridos orgânico-inorgânicos: preparação e algumas aplicações. *Quim. Nova*, 28, nº 2, 281-288, 2005.
17. Saegusa, T. Organic-inorganic polymers hybrids. *Pure and Applied Chemistry*, 67, nº 12, 1965-1970, 1995.
18. Judeinstein, P., Sanchez, C. Hybrid organic-inorganic materials: A land of multi-disciplinarity. *Journal of Material Chemistry*, 6, 511, 1996.
19. MacLachlan, M. J., Manners I., Ozin, G. A. New (Inter)Faces: Polymers and inorganic materials. *Advanced Materials*, 12, 675-681, 2000.
20. Brinker, C. J. and Scherer, G. W. *Sol-Gel Science, the Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. Academic San Diego, cap. 2, 1990.
21. Hiratsuka, R. S., Santilli, C. V. e Pulcinelli, S. H. Sol-gel process - physicochemical aspects. *Quim. Nova*, 18, 171-180, 1995.
22. Tiboni, A. Tese de mestrado "Utilização de vidros porosos como armazenadores e liberadores de feromônios de insetos visando controle de pragas na agricultura". Curitiba (PR). 2007.

23. Ballard, R. L., Williams, J. P., Njus, J. M., Kiland, B. R., Soucek, M. D. Inorganic-organic hybrid coatings with mixed metal oxides. *European Polymer Journal* 37, 381-398, 2001.
24. Hench, L. L., West, J. K. The sol-gel process. *Chem. Rev.* 90, 33, 1990.
25. Sanchez, C., Livage, J., Henry, M., Babonneau, F. Chemical Modification of Alkoxide Precursors. *J. Non-Cryst. Solids*, 100, 65, 1988.
26. Sanchez, C., Ribot, F. Design of hybrid organic-inorganic materials synthesized via sol-gel chemistry. *New J. Chem.*, 18, 1007, 1994.
27. Fazenda, J. M. R. *Tintas e Vernizes*. Abrafati, São Paulo, 238, 1990.
28. Piazza, G. J., Foglia, T. A. Preparation of fatty amide polyols via epoxidation of vegetable oil amides by oat seed peroxygenase. *J. Am. Oil. Chem. Soc.*, 82, 481, 2005.
29. Dutta, N., Karak, N., Dolui, S. K. Synthesis and characterization of polyester resins based Nahar seed oil. *Prog. Org. Coat.*, 49, 146, 2004.
30. Abreu, F. R., Lima, D. G., Hamu, E. H., Wolf, C., Suarez, P. A. Z. Utilization of metal complexes as catalysts in the transesterification of Brazilian vegetable oils. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 209, 29, 2004.
31. Derksen, J. T. P., Cuperus, F. P., Kolster, P. Renewable resources in coatings technology: a review. *Progress in Organic Coatings* 27, 45-53, 1996.
32. Bradley, D. C., Mehrotra, R. C., Gaur, D. P., *Metal Alkoxides*. Academic Press, New York, 1978.
33. Brasil, M. C. Tese de doutorado "Filmes híbridos orgânico-inorgânicos a partir de óleo de soja funcionalizado". Porto Alegre (RS). 2006.
34. Jordens, K. Tese de doutorado "Hybrid Inorganic-Organic Materials: New Poly(propylene oxide) Based Ceramers, Abrasion Resistant Sol-Gel Coatings for Metals, and Epoxy-Clay Nanocomposites". Blacksburg (Virginia). 1999.
35. Schottner, G., Hybrid sol-gel-derived polymers: applications of multifunctional materials. *Chem. Mater.*, 13, 3422, 2001.

36. Tuman, S. J., Soucek, M. D. Novel inorganic/organic coatings based on linseed oil and sunflower oil with sol gel precursors, *J. Coat. Technol.* 68 (854), 73-81, 1996.
37. Tuman, S. J., Chamberlain, D., Scholsky, K. M., Soucek, M. D., Differential scanning calorimetry study of linseed oil cured with metal catalysts. *Prog. Org. Coat.* 28, 251, 1996.
38. Wold, C. R., Soucek, M. D. Mixed Metal Oxide Inorganic/Organic Ceramer Coatings. Abstracts of papers of the American Chemical Society, 213, 205, 1997.
39. Sailer, R. A., Wegner, R. J., Hurtt, G. J., Janson, J. E., Soucek, M. D. Linseed and Sunflower Oil Alkyd Ceramers. *Progress in Organic Coatings* 33, 117-125, 1998.
40. Ballard, R. L., Tuman, S. J., Fouquette, D. J., Stegmiller, W., Soucek, M. D. Effects of an Acid Catalyst on the Inorganic Domain of Inorganic-Organic Hybrid Materials *Chem. Mater.*, 11, 726-735, 1999.
41. Wold, C. R., Soucek, M. D. Viscoelastic and thermal properties of linseed oil-based ceramers coatings. *Macromol. Chem. Phys.* 201, 382-392, 2000.
42. Sailer, R. A., Larson, B., Soucek, M. D. Fracture toughness of inorganic-organic hybrid coatings. *J. Coat. Technol.* 73, i913, 107, 2001.
44. Soucek, M. D., Johnson, A. H., Wegner, J. M. Ternary evaluation of UV-curable seed oil inorganic/organic coatings using experimental design. *Progress in Organic Coatings*, 51, 300-311, 2004.
45. Gu, H. Ren, K., Martin, D., Marino, T., Neckers, D. C. Cationic UV-cured coatings containing epoxidized soybean oil initiated by new onium salts containing tetrakis(pentafluorophenyl) gallate anion. *J. Coat. Technol.*, 74, 49, 2002.
46. Crivello, J. V., Lam, J. H. W. Epoxy resin chemistry. *ACS Symp. Ser.* 1979, 114, 1
47. US 5,288,805 (2000), inv.: R. Dharma
48. Chen, J., Soucek, M. D. Synthesis and photopolymerization of norbornyl epoxidized linseed oil. *Polymer*, 43, 5379, 2002.

49. Zong, Z., Soucek, M. D. Cationic photopolymerization of epoxynorbornane linseed oils: the effect of diluents. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 41, 3440, 2003.
50. Zong, Z., Soucek, M. D. UV-curable organic-inorganic hybrid film coatings based on epoxidized cyclohexene derivatized linseed oil. *Polym. Mater. Sci. Eng.*, 89, 761, 2003.
51. Soucek, M. D., Johnson, A. H., Meemken, L. E., Wegner, J. M. Preparation of nano-sized UV-absorbing titanium-oxo-clusters via a photo-curing ceramer process. *Polym. Adv. Technol.*, 16, 257-261, 2005.
52. Zou, K., Soucek, M. D. UV-Curable cycloaliphatic epoxide based on modified linseed oil: synthesis, characterization and kinetics. *Macromol. Chem Phys.*, 206, 967-975, 2005.
53. Kuroda, A., Joly, P., Shibata, N., Takeshige, H., Asakura, K. An organic-inorganic hybrid composite as a coating agent. *J. Am. Oil Soc.*, 85, 549-553, 2008.
54. Powers, P. O. Heat Bodying of Drying Oils. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 27, 468-472, 1950.
55. Teng, G., Soucek, M. D. Epoxidized Soybean Oil-Based Ceramer Coatings. *J. Am. Oil Soc.*, 77, n° 4, 2000.
56. Teng, G., Li, Junping, He, Lingyun, Soucek, M. D. Blown oil ceramer coatings for corrosion protection. *Polymer Preprints*, 42 n°2, 201, 2001.
57. Ballard, R. L., Williams, J. P., Njus, J. M., Kiland, B. R., Soucek, M. D. Inorganic-organic hybrid coatings with mixed metal oxides. *European Polymer Journal* 37, 381-398, 2001.
58. Teng, G., Wegner, J. R., Hurtt, G. J., Soucek, M. D. Novel inorganic/organic hybrid materials based on blown soybean oil with sol-gel precursors. *Progress in Organic Coatings* 42, 29-37, 2001.
59. Brasil, M. C., Gerbase, A. E., Luca, M. A., Gregório, J. R. Organic-inorganic hybrid films based on hydroxylated soybean oils. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 84, 289-295, 2007.

60. Trevino, A. S., Trumbo, D. L. Acetoacetylated castor oil in coatings applications. *Progress in Organic Coatings* 44, 49-54, 2002.
61. Gunstone, F. D. Basic oleochemical products and new industrial oils, in *oleochemistry manufacture and applications*. Gunstone, F. D. and Hamilton, R. J., Sheffield Academic Press, Sheffield, 13-14, 2001.
62. Luca, M. A., Martinelli, M., Jacobi, M. M., Becker, P. L., Ferrão, M. F. Ceramer coatings from castor oil or epoxidized castor oil and tetraethoxysilane. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 83, nº 2, 147-151, 2006.
63. Azambuja, D. S., Luca, M. A., Martinelli, M., Jacobi, M. M. Fraga, V. F., Correa, P. S. 17º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais. Foz do Iguaçu (PR). 2006.
64. Luca, M. A., Martinelli, M., Barbieri, C. C. T., Bechi, D. M. XII Congresso Latino-Americano de Óleos e Gorduras. Florianópolis (SC). 2007.
65. Filmes híbridos baseados em óleo de mamona hidroxilado e TIP. Bechi, D. M., Martinelli, M., Luca, M. A., Nörr, D. C., Barbieri, C. C. T. XII Congresso Latino-Americano de Óleos e Gorduras. Florianópolis (SC). 2007.
66. Luca, M. A., Martinelli, M., Barbieri, C. C. T., Bechi, D. M. Recobrimentos à base de óleo de mamona. 31ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. Águas de Lindóia (SP). 2008.
67. Bechi, D. M., Luca, M. A., Martinelli, M., Beuter Jr, N., Borba, L. Síntese de filmes híbridos baseados em óleo de mamona epoxidado/APTES/TIP. 31ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. Águas de Lindóia (SP). 2008.
68. US 6,096,437 (2000), inv.: M. D. Soucek e C. R. Wold.
69. JP 2004331804 (2004), inv.: U. Hiroshi e K. Shiro
70. Jornal "Gazeta Mercantil" de 14 de julho de 2008. São Paulo (SP).