

Copyright 2016, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2016, em Búzios/RJ no mês de maio de 2016.

As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

## LEGENDA:

### **Avaliação da resistência à corrosão de filmes híbridos de diferentes oligômeros poliédricos de silsesquioxano (POSS) incorporados na resina epóxi aplicados em aço carbono 1010**

Marielen Longhi<sup>a</sup>, Vinícios Pistor<sup>b</sup>, Lucas Zini<sup>c</sup>, Sandra Kunst<sup>d</sup>, Ademir Zattera<sup>e</sup>

#### **Abstract**

The carbon steel is one of the most industrially used alloys due to its mechanical properties. However, one of the problems is the vulnerability of the steel in the corrosion process, which provides many researches about this topic. Organic coatings are one of the alternatives used to minimize the corrosion. The epoxy resin is one of the most applied matrices in manufacturing coatings, due to its mechanical properties, thermal stability and processing stability. In this context, the aim of this work is to analyze the mechanical and electrochemical behavior of a film of epoxy resin with nanoparticles of two different polyhedral oligomeric silsesquioxanes (POSS) at 5% (w/w), Glycidylisobutyl-POSS and Glycidyl-POSS, applied on substrates of steel SAE 1010. The samples were analyzed about the mechanical behavior through flexibility and impact resistance tests, besides the physical chemical characterization of contact angle and electrochemical characterization through open circuit potential (OCP) measurements and electrochemical impedance spectroscopy (EIE). The specimens containing POSSmono presented satisfactory mechanical results, having a higher flexibility than the others. The results showed that POSSmono has more corrosion resistance.

**Keywords:** epoxy, POSS, corrosion.

#### **Resumo**

O aço carbono é uma das ligas mais utilizadas industrialmente devido às suas propriedades mecânicas. Entretanto, um dos problemas é a vulnerabilidade do aço ao processo corrosivo, o que fomenta diversas pesquisas sobre o assunto. Os revestimentos orgânicos são umas das alternativas utilizadas para minimizar a corrosão. A resina epóxi é uma das matrizes mais empregadas na produção de revestimentos, devido às suas propriedades mecânicas, estabilidade térmica e estabilidade de processamento. Neste contexto, o objetivo do presente estudo é analisar o comportamento mecânico e eletroquímico de um filme de resina epoxídica com nanopartículas de dois diferentes oligômeros poliédricos de silsesquioxano (POSS) em

<sup>a</sup> Pós-graduada, Engenheira Química – Universidade de Caxias do Sul

<sup>b</sup> Mestre, Tecnólogo em Polímeros – Universidade Federal do Rio Grande do Sul

<sup>c</sup> Graduando em Engenharia Química – Universidade de Caxias do Sul

<sup>d</sup> Doutora, Engenheira Industrial Química – Universidade de Caxias do Sul

<sup>e</sup> Doutor, Engenheiro Químico – Universidade de Caxias do Sul

5% (m/m), Glicidilisobutil-POSS e Glicidil-POSS, aplicados em substratos de aço SAE 1010. As amostras foram analisadas quanto ao comportamento mecânico através de ensaios de flexibilidade e resistência ao impacto, além do ensaio de caracterização físico-química de ângulo de contato e caracterização eletroquímica através de Potencial de Circuito Aberto (OCP) e Espectroscopia Impedância Eletroquímica (EIE). As amostras contendo POSSmono apresentaram resultados mecânicos satisfatórios, tendo uma flexibilidade superior às demais. Resultados preliminares mostraram que o POSSmono é mais resistente ao meio corrosivo.

**Palavras-chave:** epóxi, POSS, corrosão.

## **Introdução**

---

Os revestimentos orgânicos foram utilizados, durante um longo período de tempo, apenas com o intuito de melhorar o aspecto estético dos materiais. O quesito proteção à corrosão tornou-se importante com a introdução das tintas e vernizes em países da América do Norte e da Europa, onde as condições climáticas eram mais severas. Assim, as formulações de tintas tornaram-se mais complexas, e atualmente os revestimentos também têm por finalidade conferir ou incrementar propriedades antiderrapante, isolante, condutora, ignífuga, entre outras (1-3).

A resina epóxi é uma das matrizes mais empregadas na produção de revestimentos. Destaca-se no grupo dos materiais termorrígidos devido às propriedades mecânicas, facilidade de processamento e estabilidade térmica (3-5). Entre as principais aplicações para as resinas epóxi destacam-se o uso em revestimentos orgânicos (1-4), compósitos poliméricos, encapsulantes e adesivos industriais (6).

Entretanto, propriedades como rigidez, resistência à tração e temperatura têm sido sistematicamente modificadas mediante o uso de diferentes materiais, como argilominerais, compostos halogenados e, mais recentemente, de oligômeros poliédricos de silsesquioxano (POSS), aplicados em diversas matrizes, especialmente as poliméricas com o objetivo de melhorar a resistência à corrosão (6,7). Os materiais obtidos após esta etapa de modificação são conhecidos como compósitos, constituindo sistemas de dois ou mais materiais.

No que diz respeito à adição de POSS à resina epóxi, observa-se um melhoramento de suas propriedades mecânicas de impacto e flexibilidade, além de se obter maior resistência à termoxidação e um aumento significativo nos valores de temperatura de transição vítrea do material (6,8). Fato este que foi possível devido à nanotecnologia que permite a modificação de resinas poliméricas utilizando-se baixos percentuais em massa de cargas.

No entanto, poucos estudos investigaram a aplicação de revestimentos epoxídicos modificados com a incorporação de POSS na proteção à corrosão de substratos metálicos. Nesse sentido, o objetivo do presente estudo é avaliar o comportamento da adição de dois oligômeros poliédricos de silsesquioxano – POSS (Glicidilisobutil-POSS e Glicidil-POSS), analisando-se duas diferentes concentrações 2,5% e 5% (m/m), dispersos em resina epoxídica, e avaliar quanto ao comportamento mecânico e eletroquímico quando aplicados em aço carbono de baixa liga.

## **Metodologia**

---

Os materiais utilizados nesta pesquisa são: resina epóxi diglicidil éter de bisfenol-A (DGEBA), Araldite GY-260, o agente de reticulação poliamina cicloalifática modificada

Aradur 2963BR, sendo ambos adquiridos com a empresa Huntsman Advanced Materials, os oligômeros poliédricos de silsesquioxano Glicidil-POSS (POSSocta) e Glicidilisobutil-POSS (POSSmono), todos adquiridos da empresa Hybrid Plastics™. Para a aplicação do revestimento foram empregados painéis de aço carbono de baixa liga, com dimensões de 70 mm x 120 mm x 0,65 mm, lixados manualmente com lixas de diferentes granulometrias (#320, #400, #600). Os POSS foram incorporados na resina com teor de 5% (m/m) em um béquer imerso em banho de gelo para o controle da temperatura durante a dispersão via sonificação. O POSS foi dispersado na resina epóxi com um sonificador Vibracells da Sonics, modelo VC505, com 40% de amplitude. A dispersão foi realizada durante 15 minutos, realizando-se pausas de 5 minutos a cada 3 minutos sonificados para evitar aumentos bruscos de temperaturas durante a sonificação. A aplicação dos revestimentos foi realizada via arraste sobre as chapas de aço com o auxílio de um aplicador de barras modelo PA-5556 Bar Film Applicator fornecido pela empresa BYK Gardner. Em seguida, as amostras foram curadas à temperatura de 140 °C por 1 hora.

O teste de flexibilidade do revestimento aplicado ao aço carbono foi realizado seguindo o método do mandril cônico descrito na norma ASTM D522-93a, empregando o equipamento Gardner Conical Mandrel da BYK Gardner. O ensaio de resistência dos revestimentos orgânicos quanto à deformação rápida foi realizado conforme norma ASTM D2794, empregando-se um equipamento Heavy-Duty Impact Tester da BYK Gardner, utilizando uma força de impacto 1 kg/50 cm.

A hidrofobicidade das amostras foi avaliada por medição do ângulo de contato pelo método da gota séssil, usando equipamento desenvolvido pelo LPQM – Laboratório de Pesquisa em Química de Materiais da Universidade de Caxias do Sul. O ângulo de contato foi determinado pelo Software SurfTens.

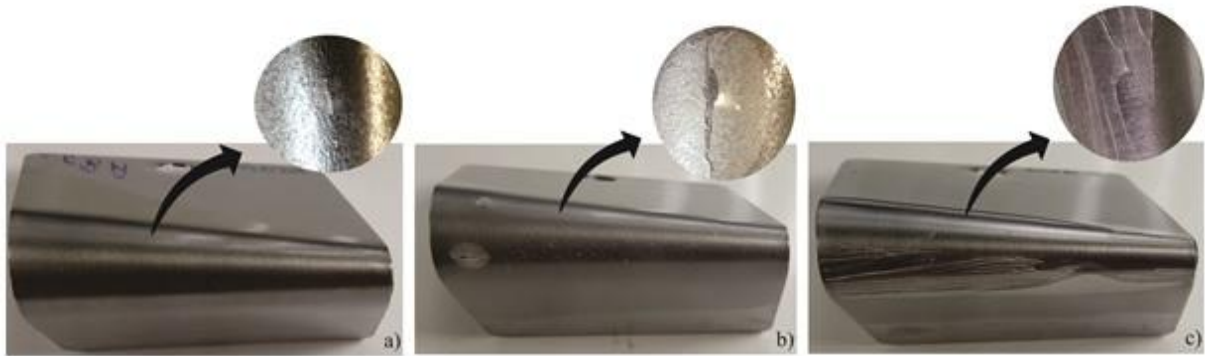
O monitoramento de potencial de circuito aberto dos corpos de prova revestidos foi feito por 1 hm com o uso de uma solução de NaCl 3,5% (m/V) à temperatura ambiente e aeração natural, empregando-se um potenciostato/galvanostato IviumStat da Ivium Technologies, auxiliado pelo software IviumSoft e um sistema de dois eletrodos. As medidas de EIE foram realizadas com uma área de ensaio 0,739 cm<sup>2</sup> da amostra em uma solução de 3,5% (m/v) de NaCl. Os dados de EIE foram obtidos empregando-se um potenciostato/galvanostato IviumStat da Ivium Technologies, auxiliado pelo software IviumSoft e um sistema de três eletrodos. Os parâmetros utilizados foram uma faixa de frequência de 100 kHz a 10 mHz e uma amplitude de perturbação senoidal de 10 mV em torno do potencial de corrosão.

## **Resultados e discussão**

---

### **Flexibilidade**

Os ensaios de flexibilidade são ilustrados na Figura 1, pode se observar que a amostra contendo POSSocta foi o sistema que se apresentou mais quebradiço entre os demais, observou-se fissuras aliadas ao deslocamento quase que total do filme. A amostra contendo apenas DGEBA, mostrou-se flexível apresentando apenas uma pequena fissura, bem como a amostra contendo POSSmono, que também apresentou uma pequena fissura no filme.



**Figura 1: Ensaio de Flexibilidade para as amostras: a)DGEBA, b)DGEBA/POSSmono, c)DGEBA/POSSocta**

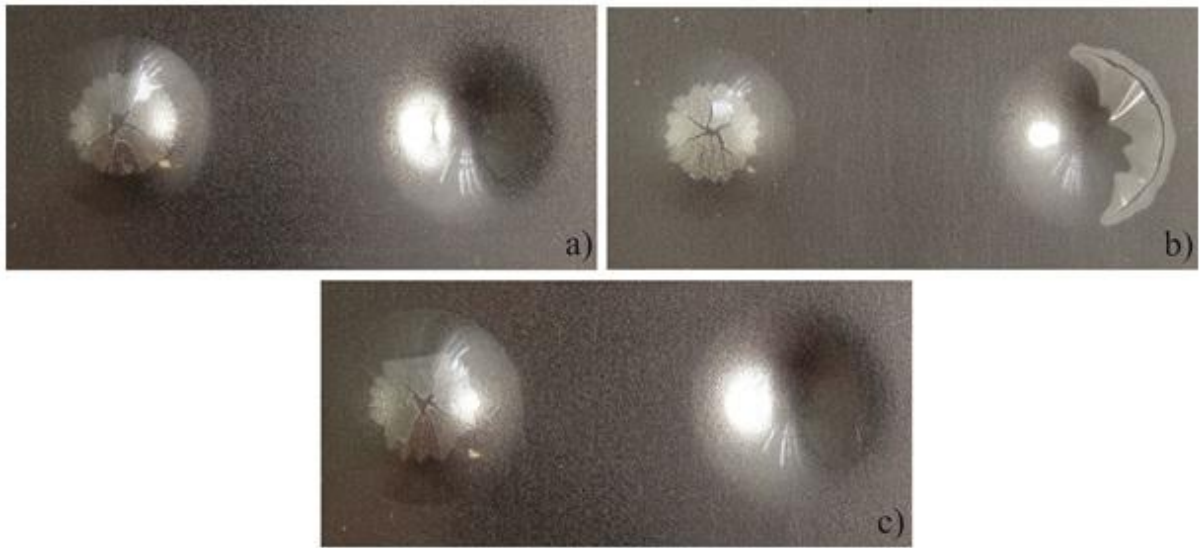
Estes resultados demonstram que, possivelmente, tem-se um aumento da dureza do filme de acordo com a funcionalidade do POSS adicionado, comparando a amostra contendo POSS monofuncional com a amostra contendo POSS octafuncional tem-se uma diferença significativa na flexibilidade do filme aplicado ao substrato metálico. Em relação à amostra contendo apenas resina, a adição do POSS torna o filme menos flexível, independente da funcionalidade.

Conforme Mirabedini e Kiamanesh (9), a adição de partículas reduz a dissipação de energia mediante a aplicação de uma força externa, além da possibilidade de formar agregados e a dificuldade de dispersão. Este aumento da dureza no sistema contendo POSSocta, pode estar associado, possivelmente, ao movimento das cadeias da resina epóxi ter sido restringido pela presença da nanogaiola de POSSocta e a formação de aglomerados, devido a elevada funcionalidade, ocasionando uma maior resistência à deformação e, conseqüentemente, uma maior dureza (10-12).

Em contrapartida, o sistema contendo POSSmono, apresentou-se mais flexível quando comparado a amostra contendo POSSocta, possivelmente pela monofuncionalidade, o que proporciona maior mobilidade das cadeias poliméricas e conseqüentemente uma dispersão eficiente obtendo-se um filme mais homogêneo (11,13,14).

### **Resistencia ao Impacto**

O ensaio de resistência ao impacto avaliou qualitativamente o comportamento dos revestimentos, a fim de avaliar o aspecto visual do impacto. Todos os painéis de aço apresentaram deslocamento na aplicação reversa da força, enquanto que na aplicação direta, alguns painéis não demonstraram fissuras. A Figura 2 mostra os ensaios de resistência ao impacto para as amostras contendo POSSmono e POSSocta, além da amostra da resina pura, DGEBA.



**Figura 2: Imagens após Resistência ao Impacto das amostras: a) DGEBA, b) DGEBA/POSSmono  
c) DGEBA/POSSocta**

Todos os sistemas apresentaram fissuras, as placas com filme contendo POSSmono demonstraram uma grande região afetada; apresentaram rachaduras onde foram puncionadas, com descolamento do revestimento no entorno. Com o aumento da funcionalidade do POSS para octafuncional, os painéis mostraram um comportamento similar ao da resina pura observando-se um revestimento menos quebradiço.

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

Alguns autores justificam um melhoramento nas propriedades mecânicas devido a formação de ligações cruzadas com as cadeias poliméricas da resina epóxi, a alta funcionalidade do POSSocta dificulta a mobilidade das cadeias, tendo-se possivelmente, espaços livres, bem como a formação de aglomerados o que torna o filme mais rígido (6,11,12). Pistor et al. destacam também que o aumento da concentração de POSS, independente da funcionalidade torna o nanocompósito menos flexível (11).

### **Ângulo de Contato**

As imagens da análise de ângulo de contato, bem como as médias dos ângulos e desvio padrão, são ilustradas na Figura 3. A adição de POSSmono aumentou a hidrofobicidade do revestimento em relação ao POSSocta e a DGEBA. Foi evidenciado um aumento expressivo nos valores de ângulo de contato para o sistema contendo POSSmono, superiores à  $90^\circ$ , o contrário ocorre com as amostras contendo POSSocta, este apresentou valores de ângulo de contato inferiores à  $50^\circ$ , demonstrando um caráter hidrofílico do revestimento.




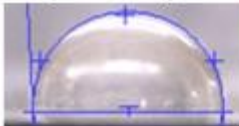





DGEBA_1		DGEBA_2		DGEBA_3	
Média	Desvio	Média	Desvio	Média	Desvio
65,31°	1,85	67,06°	1,73	62,37°	1,59
					
POSSmono_1		POSSmono_2		POSSmono_3	
Média	Desvio	Média	Desvio	Média	Desvio
91,7°	1,30	91,84°	1,26	103,06°	1,08
					
POSSocta_1		POSSocta_2		POSSocta_3	
Média	Desvio	Média	Desvio	Média	Desvio
49,33	0,82	49,51	1,26	46,70	1,65
					

Figura 3: Imagens do ângulo de contato da resina e respectivos nanocompósitos

A hidrofobicidade que um revestimento promove indica a capacidade de proteção anticorrosiva, sendo, deste modo, proporcional ao ângulo de contato do líquido com a superfície do revestimento (15).

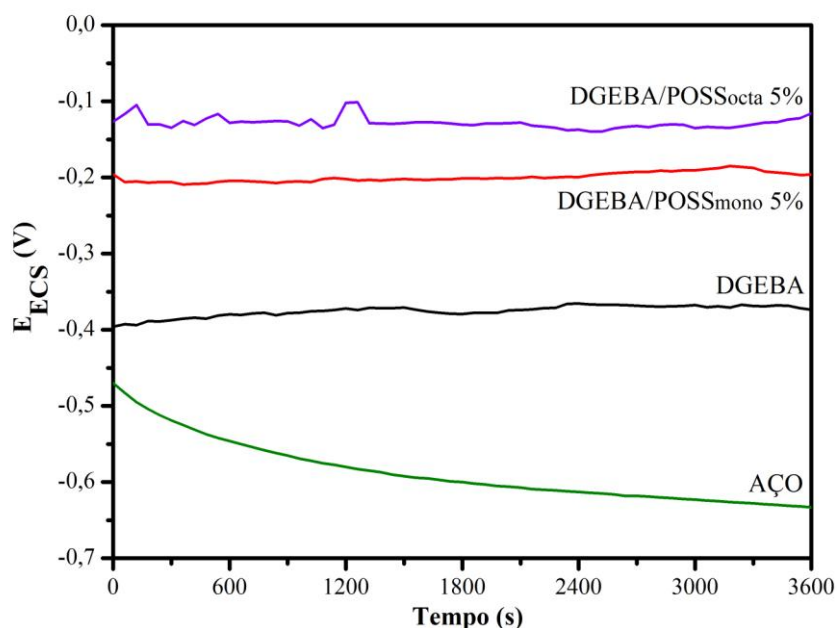
Possivelmente a fina dispersão do POSSmono, promove uma barreira de silício na superfície o que aumenta a tensão superficial e torna a superfície mais hidrofóbica. Zeng et al. (16) destacam que com a incorporação de POSS na resina epóxi, tem-se um aumento da concentração de silício na superfície do revestimento o que favorece uma força repulsiva da água deixando a superfície mais hidrofóbica ao comparada com a resina pura (17).

Os valores de ângulo de contato obtidos para o sistema contendo POSSmono são equivalentes aos demais resultados eletroquímicos que demonstraram uma maior resistência à corrosão destas amostras em relação às demais. O contrário ocorre com o POSSocta que apresentou um caráter mais hidrofílico em relação aos demais sistemas, hipoteticamente, a formação de aglomerados torna o revestimento mais vulnerável à corrosão, uma vez que aumenta o volume livre e não se tem a formação de um sistema barreira eficiente. Longhi et al. (14) destacam a formação de aglomerados no que diz respeito a dispersão de POSSocta em resina epóxi, além de que uma dispersão eficiente para o POSSmono.

Também é possível relacionar os resultados de ângulo de contato com a rugosidade superficial do filme, sendo que a rugosidade influencia diretamente na tensão superficial, além da composição química do revestimento na interação com as moléculas de água (18).

### Monitoramento de Potencial de Circuito Aberto (OCP)

De acordo com a análise de potencial de circuito aberto, sendo as curvas ilustradas na Figura 4, nas primeiras horas de imersão, os dois sistemas contendo POSS\_mono e POSS\_octa apresentaram potenciais mais nobres em relação às demais amostras.



**Figura 4: Monitoramento de potencial de circuito aberto para o aço carbono sem revestimento, e revestido com DGEBA e respectivos nanocompósitos**

Este bom desempenho do sistema POSS\_mono nas primeiras horas de imersão pode estar associado ao crosslinking apresentando um sistema altamente reticulado. Um comportamento similar foi observado para o sistema contendo POSS\_octa e hipoteticamente está associado aos aglomerados que formam uma barreira de sílica, além da dureza do filme que o torna menos permeável nas primeiras horas de imersão, entretanto, a amostra de DGEBA demonstrou potenciais mais baixos sendo superior apenas ao aço carbono sem revestimento, demonstrando que a incorporação do POSS influenciou no efeito barreira do revestimento (19, 20).

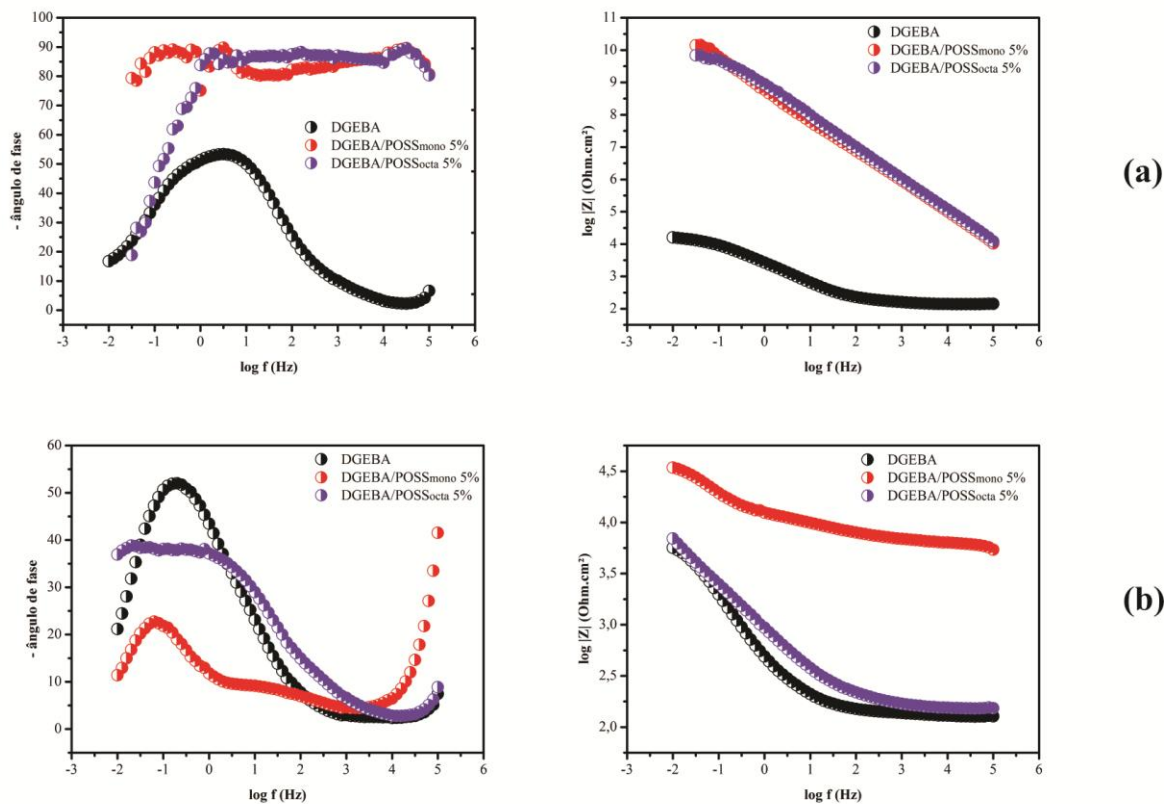
Todos os sistemas apresentaram uma estabilidade nos valores de potencial e também foram superiores ao do aço carbono sem revestimento devido à presença de um filme barreira entre o eletrólito e o substrato, o que impede a ação corrosiva. Assim, nas primeiras horas de imersão, os íons do eletrólito não conseguem permear no filme devido à alta densidade de crosslinking (20, 21).

Entretanto, existe alguma diferença entre o sistema DGEBA e os sistemas contendo POSSmono e POSSocta. Isso pode estar relacionado a fenômenos de superfície que acontecem sobre o revestimento, como a formação da dupla camada elétrica e efeitos de adsorção (21).

### **Espectroscopia Impedância Eletroquímica (EIE).**

A espectroscopia de impedância eletroquímica tem sido o método mais utilizado para estudos de deterioração e processos corrosivos nos sistemas metal/revestimento. EIE é um método não destrutivo, e fornece vários parâmetros do sistema como à capacitância e a resistência do filme. Além disso, pode obter informações sobre os processos de difusão e transferência de carga que estejam ocorrendo na interface metal/revestimento (22).

Pode ser visualizado o comportamento das amostras na Figura 5 que representa os gráficos de Bode para 14 semanas de imersão (a), 22 semanas de imersão (b).



**Figura 5: Diagramas de Bode para 14 semanas (a) e 22 semanas (b)**

Pela análise espectroscopia de impedância eletroquímica, pelas curvas de Bode obtidas, observa-se que os sistemas contendo POSS, em quatorze semanas de imersão, apresentaram um patamar em alta frequência associado a proteção barreira dos revestimentos, este tipo de sistema está associado a um sistema ideal de proteção.

Entretanto para a DGEBA apresentou um fenômeno em média frequência associado a permeabilidade do eletrólito no filme, o ângulo de 50 graus indica que o eletrólito tem alta permeabilidade para um sistema bicomponente epóxi. Estes resultados comprovam o que pode ser visualizado na curva referente ao log de z, que mostrou que todos sistemas com adição de POSS apresentaram uma ordem de grandeza de cinco vezes maior de resistência em relação à epóxi o que indica o bom desempenho dos revestimentos contendo POSS.

Em vinte e duas semanas de imersão, os fenômenos em alta frequência para o sistema DGEBA/POSSmono, entretanto no que diz respeito a amostra contendo POSSocta, não há mais o fenômeno em alta frequência, e deixa de existir um patamar associado ao filme barreira, esta fase se caracteriza pela absorção de eletrólito através do revestimento, depois um patamar é alcançado, provavelmente quando o filme já está saturado pelo eletrólito (23, 24). Observa-se concomitante a este fato, um fenômeno em média frequência associado a permeabilidade do eletrólito, o que indica que este sistema não suporta longos períodos de imersão o que já era esperado pelas características do filme tais como a hidrofiliçidade observada na análise de ângulo de contato, além da dureza e a dispersão não eficiente observada na literatura (11, 14).



Já na amostra contendo apenas resina epóxi, houve um deslocamento do fenômeno de média para baixa frequência, hipoteticamente este fato indica que o sistema já apresenta fissuras ou pontos que permitem a permeação total do eletrólito tendo transferência de carga do metal. Para log de z somatório das resistências observa-se que o sistema mono permanece inalterada com o tempo de imersão, o que demonstra um bom desempenho deste revestimento se comparado com a resina pura e o sistema contendo POSSocta.

Alguns autores observaram que ligações do tipo C-O-C são enfraquecidas pela ligação de hidrogênio e quando um revestimento do tipo barreira é atacado por mais moléculas de água ou afetado por calor os grupos éteres podem ser rompidos, e conseqüentemente a facilitação da penetração das moléculas de água (25, 26).

## Conclusões

Constata-se, através dos ensaios de flexibilidade, que a amostra contendo apenas DGEBA e a amostra contendo POSSmono foram as que obtiveram melhor desempenho. Para valores de ângulo de contato, o sistema contendo POSSmono demonstrou uma maior hidrofobicidade em relação às demais.

Conforme a análise de potencial de circuito aberto, os dois sistemas contendo POSS\_mono e POSS\_octa apresentaram potenciais satisfatórios, visto que estes valores foram nobres em relação às demais amostras e todos sistemas estudados apresentaram uma estabilidade nos valores de potencial, que também foram superiores ao do aço carbono sem revestimento.

Pela análise espectroscopia de impedância eletroquímica, entende-se os sistemas contendo POSSmono, por apresentarem um patamar em alta frequência, sugerem proteção barreira dos revestimentos.

É plausível salientar assim, que o comportamento mecânico e eletroquímico de um filme de resina epoxídica com as nanopartículas de POSSmono, apresenta caráter protetivo quando aplicado em substratos de aço SAE 1010.

## Referências bibliográficas

- (1) FAZENDA, J. M. R. **Tintas: ciência e tecnologia**. 4. ed. São Paulo: Blucher, 2009. 1124 p.
- (2) POPOV, B. N. Chapter 13 - Organic Coatings. **Corrosion Engineering**, p. 557-579, 2015.
- (3) ESPOSITO, L.H., RAMOS, J.A., KORTABERRIA, G. Dispersion of carbon nanotubes in nanostructured epoxy systems for coating application. **Progress in Organic Coatings**, v. 77, p. 1452-1458, 2014.
- (4) HODGKIN, J.H.; SIMON, G.P.; VARLEY, R.J. Thermoplastic Toughening of Epoxy Resins: a Critical Review. **Polymers for Advanced Technologies**, v. 9, 1998.
- (5) KANNAN, R. Y.; SALACINSKI, H.J.; EDIRISINGHE, M. J.; HAMILTON, G.; SEIFALIAN, A. M. Polyhedral oligomeric silsesquioxane-polyurethane nanocomposite microvessels for an artificial capillary bed. **Biomaterials**, v. 27, p. 4618-4626, 2006.
- (6) PISTOR, V.; PUZISKI, L.; ZATTERA, A. J. Influence of different concentrations of glycidylisobutyl-POSS on the glass transition of cured epoxy resin. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 132, p. 41453, 2014.

- 
- (7) CALLISTER, W. D. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 8. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012. 817 p.
  - (8) PISTOR, V.; SOARES, B. G.; MAULER, R. S. Influence of different concentrations of N-phenylaminopropyl e POSS on the thermodynamic fragility of the cured epoxy resin. **Polymer**, v. 54, p. 2292-2298, 2013.
  - (9) MIRABEDINI, S. M.; Kiamanesh, A. The effect of micro and nano-sized particles on mechanical and adhesion properties of a clear polyester powder coating. **Progress in Organic Coatings**, v. 76, p. 1625-1632, 2013.
  - (10) PISTOR, V.; ORNAGHI, F. G.; ORNAGHI, H. L.; ZATTERA, A. J. Dynamic mechanical characterization of epoxy/epoxycyclohexyl-POSS nanocomposites. **Materials Science and Engineering A**, v. 532, p. 339-345, 2012.
  - (11) PISTOR, V.; PUZISKI, L.; ZATTERA, A. J. Effect of glycidylisobutyl-POSS on the thermal degradation of the epoxy resin. **Journal of Materials Science**, v. 50, p. 3697-3705, 2015.
  - (12) GHERMEZCHESHME, H.; MOHSENI, M.; YAHYAEI, H. Use of nanoindentation and nanoscratch experiments to reveal the mechanical behavior of POSS containing polyurethane nanocomposite coatings: The role of functionality. **Tribology International**, v. 88, p. 66-75, 2015.
  - (13) RAGOSTA, G.; MUSTO, P.; ABBATE, M.; SCARINZI, G. Reactivity, viscoelastic behaviour and mechanical performances of hybrid systems based on epoxy resins and reactive polyhedral oligosilsesquioxanes. **Polymer**, v. 50, p. 5518-5532, 2009.
  - (14) LONGHI, M.; PISTOR, V.; ZINI, L. P.; KUNST, S. R.; ZATTERA, A. J. Influence of the Functionality of Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane – POSS Containing Glycidyl Groups on the Dispersion and Interaction with Epoxy Nanocomposites. **Polymer Composites**. In press.
  - (15) GAMA, Renata de Oliveira. **Controle do comportamento hidrofílico/hidrofóbico de polímeros naturais biodegradáveis através da decoração de superfícies com nano e microcomponentes**. 2014. 110 p. Tese (Doutorado). Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2014.
  - (16) ZENG, K.; WANG, L.; ZHENG, S. Nanostructures and surface hydrophobicity of epoxy thermosets containing hepta(3,3,3-trifluoropropyl) polyhedral oligomeric silsesquioxane-capped poly(hydroxyether of bisphenol A) telechelics. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 363, p. 250-260, 2011.
  - (17) ZUCCHI, I. A.; GALANTE, M. J.; WILLIAMS, R. J. J. Surface energies of linear and cross-linked polymers based on isobornyl methacrylate and methacryl-heptaisobutyl POSS. **European Polymer Journal**, v. 45, p. 325-331, 2009.
  - (18) COUTINHO, Murilo Pereira. **Influência da morfologia da superfície na molhabilidade do titânio comercialmente puro**. 2007. 84 p. Dissertação (Mestrado). Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2007.
  - (19) CARDOSO, S.P. et al. **Química Nova**, 2005, 28 (5), 756-760.
  - (20) PÉREZ, C., COLLAZO, A., IZQUIERDO, M., et al., Characterization of the barrier properties of different paint systems. Part I. Experimental set – up and ideal Fickian diffusion, **Progress in organic coatings**. 36, 102-108, 1999.
  - (21) WOLYNEC, S., **Técnicas Eletroquímicas em Corrosão**, 1 ed., Brasil, Edusp, 2003.
  - (22) PACHECO, L.G. **Análise de viabilidade de implantação da técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica para controle de processos de tratamento de superfície no setor aeroespacial**. Dissertação (mestrado em engenharia) – Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo, 2007.

- (23) PEN. C. L, LACABANNE. C, PÉBÈRE. N, Characterisation of Water-based Coatings by Electrochemical Impedance Spectroscopy, **Progress in Organic Coatings**. 46, 77-83, 2003.
- (24) DEFLORIAN. F, FEDRIZZI. L, ROSSIS, et al, “Organic Coating capacitance measurement by EIS: ideal and actual trends”, **Electrochimica Acta**, 44, 4243-4249, 1999.
- (25) XU. Y, YAN. C, DING. J, et al, “Water Vapour in the Coatings of alkyd and Polyurethane Varnish”, **Progress in Organic Coatings**, 45, 331-339, 2002.