

**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA**  
**“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”**  
**INSTITUTO DE QUÍMICA**  
**DEPARTAMENTO DE FÍSICO-QUÍMICA**

MARIANA SELVAGGIO RODRIGUES

**DESENVOLVIMENTO DE REVESTIMENTOS HÍBRIDOS  
ANTICORROSIVOS PMMA-CeO<sub>2</sub> COM PROPRIEDADE *SELF-  
HEALING***

ARARAQUARA

2019

MARIANA SELVAGGIO RODRIGUES

DESENVOLVIMENTO DE REVESTIMENTOS HÍBRIDOS  
ANTICORROSIVOS PMMA-CeO<sub>2</sub> COM PROPRIEDADE  
*SELF-HEALING*

Trabalho de Conclusão de Curso  
apresentado ao Instituto de Química  
de Araraquara da Universidade  
Estadual Paulista para obtenção do  
título de Bacharel em Engenharia  
Química

Orientador: Prof. Dr. Peter Hammer

ARARAQUARA

2019

MARIANA SELVAGGIO RODRIGUES

DESENVOLVIMENTO DE REVESTIMENTOS HÍBRIDOS  
ANTICORROSIVOS PMMA-CeO<sub>2</sub> COM PROPRIEDADE  
SELF-HEALING

Trabalho de Conclusão de Curso  
apresentado ao Instituto de Química  
de Araraquara da Universidade  
Estadual Paulista para obtenção do  
título de Bacharel em Engenharia  
Química

Araraquara, 09 de dezembro de 2019

BANCA EXAMINADORA

---

Prof. Dr. Peter Hammer  
Instituto de Química – UNESP, Araraquara

---

Profa. Dra. Maria Angélica Martins Costa  
Instituto de Química – UNESP, Araraquara

---

Prof. Dr. Cecílio Sadao Fugivara  
Instituto de Química – UNESP, Araraquara

*Aos meus pais, José e Silvana*

# AGRADECIMENTOS

À minha família, por todo o amor e incentivo durante os anos de curso.

Ao Prof. Dr. Peter Hammer, pelos ensinamentos, orientação e oportunidades de conhecimento.

À Dra. Samarah Harb por todo o conhecimento passado.

A todos os colegas do Grupo de Físico-Química de Materiais, que me ajudaram a cada etapa e tornaram o dia-a-dia mais alegre.

Às minhas amigas de república, pelo companheirismo e suporte durante todos o curso e por serem a minha família em Araraquara.

A todos os meus amigos, por todas as lembranças inesquecíveis e todo o crescimento em conjunto.

À toda comunidade do Instituto de Química pela assistência.

Ao CNPq, CAPES e FAPESP pelo apoio financeiro.

*“Eu estou entre aqueles que pensam  
que a ciência tem grande beleza.”*

Marie Curie

## RESUMO

Híbridos orgânico-inorgânicos constituem uma nova classe de materiais considerados como alternativa ambientalmente compatível para substituir revestimentos anticorrosivos à base de cromatos, atualmente banidos pela alta toxicidade do cromo hexavalente. Neste contexto, nanocompósitos híbridos à base de poli(metacrilato de metila) (PMMA) e nanopartículas de  $\text{CeO}_2$ , sintetizados pelo processo sol-gel, foram desenvolvidos a fim de obter revestimentos anticorrosivos de alta performance, com elevada estabilidade térmica e habilidade de inibição ativa da corrosão pela propriedade de autorregeneração (*self-healing*). Inicialmente foi realizada a síntese das nanopartículas de  $\text{CeO}_2$  pela reação de LiOH com  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , variando-se a proporção molar entre estes reagentes, e em seguida foi realizada a polimerização radicalar do monômero metacrilato de metila (MMA) com o agente acoplador 2-hidroxietil metacrilato (HEMA), para obtenção de híbridos PMMA- $\text{CeO}_2$ . Os materiais sintetizados foram depositados por dip-coating sobre substratos de aço carbono A1020 e liga de alumínio AA7075, e formaram filmes homogêneos e sem presença de poros ou trincas. A técnica de espalhamento de luz dinâmico (DLS) foi utilizada para o estudo da formação das nanopartículas de óxido de cério, enquanto que os revestimentos PMMA- $\text{CeO}_2$  foram caracterizados por medidas de espessura, microscopia óptica, microscopia de força atômica (AFM), análise termogravimétrica (TGA) e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS). Os resultados mostraram que a utilização de menor quantidade de LiOH leva a formação de menores nanopartículas de  $\text{CeO}_2$  (~5 nm), melhor estabilidade térmica (219 °C) e excelente desempenho anticorrosivo, com módulo de impedância de 10  $\text{G}\Omega \text{ cm}^2$  e 100  $\text{G}\Omega \text{ cm}^2$  para os revestimentos depositados em alumínio e aço, respectivamente.

**Palavras chave:** self-healing, revestimento anticorrosivo, híbrido orgânico-inorgânico, processo sol-gel

## ABSTRACT

Organic-inorganic hybrids are a new class of materials considered as an environmentally compatible alternative to replace chromate-based anticorrosive coatings, currently banned by the high toxicity of hexavalent chromium. In this context, hybrid nanocomposites based on poly(methyl methacrylate) (PMMA) and CeO<sub>2</sub> nanoparticles, synthesized by the sol-gel process, were developed in order to obtain high performance anti-corrosion coatings with high thermal stability and ability to actively inhibit corrosion by the self-healing property. Initially, the synthesis of the CeO<sub>2</sub> nanoparticles was performed by the reaction between LiOH and Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, varying the molar ratio of these reagents, and then the radical polymerization of methyl methacrylate (MMA) monomer and the coupling agent 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA) was performed to obtain PMMA-CeO<sub>2</sub> hybrids. The synthesized materials were deposited by dip-coating on A1020 carbon steel and AA7075 aluminum alloy substrates, and yielded homogeneous films without pores or cracks. Dynamic light scattering (DLS) was used to study the formation of cerium oxide nanoparticles, while the PMMA-CeO<sub>2</sub> coatings were characterized by thickness measurements, optical microscopy, atomic force microscopy (AFM), thermogravimetric analysis (TGA) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The results showed that lower amount of LiOH leads to the formation of smaller CeO<sub>2</sub> nanoparticles (~5nm), improved thermal stability (219 °C) and excellent anticorrosive performance, with 10 GΩ cm<sup>2</sup> and 100 GΩ cm<sup>2</sup> impedance modulus for aluminum and steel deposited coatings, respectively.

**Key words:** self-healing, anticorrosive coating, organic-inorganic hybrid, sol-gel process



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Estruturas representativas dos híbridos de classe I e II. ....	16
Figura 2 - Estruturas moleculares dos compostos utilizados na síntese (MMA e HEMA) e estrutura do híbrido PMMA-CeO <sub>2</sub> . ....	18
Figura 3 - Síntese de nanopartículas de CeO <sub>2</sub> . ....	19
Figura 4 - Fluxograma da síntese do híbrido PMMA-CeO <sub>2</sub> . ....	21
Figura 5 - Curvas DLS das fases inorgânicas nas proporções 1Li1Ce, 2Li1Ce, 3Li1Ce, 4Li1Ce. ....	23
Figura 6 - Imagens 2D de AFM, obtidas dos híbridos PMMA-CeO <sub>2</sub> depositados sobre aço carbono. Fonte: A autora (2019). ....	24
Figura 7 - Microscopia ótica do substrato de aço carbono (A1020) e alumínio (AA7075) antes da deposição do híbrido com aumento de 10x. ....	25
Figura 8 - Microscopia ótica do substrato de aço carbono após deposição dos híbridos 1Li1Ce, 2Li1Ce, 3Li1Ce e 4Li1Ce com aumento de 10x. ....	26
Figura 9 - Microscopia ótica do substrato de alumínio após deposição dos híbridos 1Li1Ce, 2Li1Ce, 3Li1Ce e 4Li1Ce com aumento de 10x. ....	26
Figura 10 - Curvas TG e DTG dos híbridos CeO <sub>2</sub> , sob atmosfera de nitrogênio. ....	27
Figura 11 - Gráficos Bode do módulo de impedância vs. frequência do revestimento 1Li1Ce em aço carbono e em alumínio em função do tempo de imersão em solução de NaCl 3,5%. ....	28
Figura 12 - Gráficos Bode do módulo de impedância vs. frequência do revestimento 2Li1Ce em aço carbono e em alumínio em função do tempo de imersão em NaCl 3,5%. ....	29
Figura 13 - Gráficos Bode do módulo de impedância vs. frequência do revestimento 3Li1Ce em aço carbono e em alumínio em função do tempo de imersão em NaCl 3,5%. ....	30
Figura 14 - Gráficos Bode do módulo de impedância vs. frequência do revestimento 4Li1Ce em aço carbono e em alumínio em função do tempo de imersão em NaCl 3,5%. ....	31

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Massa dos reagentes utilizados para síntese das nanopartículas de CeO<sub>2</sub>. ..... 19

Tabela 2 - Espessura dos revestimentos, obtido por interferometria óptica; estabilidade térmica e porcentagem de resíduo a 800 °C obtidos por TGA..... 25

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AFM	Microscopia de força atômica
Ag	Prata
AgCl	Cloreto de prata
BPO	Peróxido de benzoíla
Ce	Cério
Cr	Cromo
Cu	Cobre
D	Coeficiente de difusão translacional
$d_H$	Tamanho hidrodinâmico
DLS	Espalhamento de luz dinâmico
DTG	Primeira derivada da curva TG
EIS	Espectroscopia de impedância eletroquímica
eV	Elétron volt
Fe	Ferro
g	Gramas
h	Hora
HEMA	2-hidroxietil metacrilato
Hz	Hertz
K	Constante de Boltzmann
KCl	Cloreto de potássio
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
Mg	Magnésio
Mn	Manganês
min	Minutos
mm	Milímetro
MMA	Metacrilato de metila
NaCl	Cloreto de sódio
Ni	Níquel
nm	Nanômetro
O	Oxigênio

P	Fósforo
PMMA	Poli(metacrilato de metila)
RMS	Root mean square
S	Enxofre
Si	Silício
T	Temperatura
TGA	Análise termogravimétrica
wt%	Porcentagem em massa
Z	Impedância
Zn	Zinco
$\eta$	viscosidade do dispersante
$\Omega$	Ohm
°C	Graus Celsius

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	13
1.1 Ligas metálicas.....	13
1.1.1 Aço carbono .....	13
1.1.2 Liga de alumínio .....	14
1.2 Nanocompósitos híbridos orgânico-inorgânicos.....	14
1.3 Revestimentos híbridos PMMA-CeO <sub>2</sub> .....	16
2 OBJETIVOS .....	17
3 MATERIAL E MÉTODOS .....	17
3.1 Reagentes .....	17
3.2 Preparação dos substratos .....	18
3.3 Síntese das nanopartículas inorgânicas .....	19
3.4 Síntese dos nanocompósitos.....	20
3.5 Técnicas de caracterização .....	21
3.5.1 Espalhamento de luz dinâmico (DLS) .....	21
3.5.2 Medidas de espessura .....	21
3.5.3 Microscopia óptica.....	21
3.5.4 Microscopia de força atômica (AFM).....	22
3.5.5 Análise termogravimétrica (TGA) .....	22
3.5.6 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS).....	22
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	23
4.1 Caracterização estrutural.....	23
4.2 Caracterização térmica .....	27
4.3 Eficiência anticorrosiva .....	28
5 CONCLUSÕES.....	31
REFERÊNCIAS.....	33

## 1. INTRODUÇÃO

### 1.1 Ligas metálicas

Materiais como o ferro, alumínio, cobre e magnésio e suas ligas têm aplicações marítimas, aeronáuticas, domésticas, industriais e em patrimônios culturais. As características físicas intrínsecas destes materiais como, por exemplo, rigidez e alta resistência térmica, os tornam extremamente úteis. Entretanto, os materiais metálicos sofrem processos corrosivos, principalmente em ambientes que apresentam condições agressivas como presença de cloreto, ácidos e bases (WANG e BIERWAGEN, 2009). A tendência do metal sofrer corrosão e se converter na sua forma original é muito preocupante no meio industrial pois não só causa grandes perdas econômicas como também acidentes devido a falha de componentes críticas (WANG e BIERWAGEN, 2009; HARB et al., 2016). Portanto, muitos recursos são gastos para reparos ou trocas de equipamentos e eliminação de resíduos perigosos.

#### 1.1.1 Aço carbono

O aço carbono A1020 foi escolhido como substrato por ser uma liga que combina propriedades como alta dureza, alta tenacidade, baixa resistência e alta flexibilidade, além de sua fabricação ser de baixo custo e possuir inúmeras aplicações funcionais, como chapas automobilísticas, perfis estruturais, placas para produção de tubos, construção civil etc (CALLISTER, 2008). O aço carbono tem um desempenho muito bom em atmosferas secas e rurais, mas a taxa de corrosão aumenta drasticamente em ambientes úmidos ou industriais salinos, levando à corrosão do metal (COPPERMETAL AÇOS E METAIS, 2009; TRUFFAULT et al., 2015).

Quando exposto em solução aquosa, os defeitos do aço são atacados e ocorre uma reação anódica, resultando na formação de íons de ferro e elétrons livres. Esses elétrons são então conduzidos através do filme de óxido para participar de uma reação catódica na superfície do filme. Essa reação requer a presença de oxigênio dissolvido no eletrólito e resulta na formação de íons hidroxila. Os íons hidroxila reagem com os íons ferrosos produzidos pela reação anódica para formar hidróxido ferroso, que é então convertido em um óxido hidratado chamado "ferrugem". Se o pH da solução em contato com o aço for baixo, por exemplo, um ácido diluído, o filme de óxido de superfície será

removido e a reação catódica será diferente. O gás hidrogênio será liberado à medida que a dissolução gradual do aço ocorrer. Com ácidos oxidantes, várias reações catódicas alternativas podem ocorrer. Em todos os casos de corrosão, a reação anódica não pode prosseguir isoladamente da reação catódica e se a reação puder ser limitada ou interrompida, ocorrerá menos ou nenhuma corrosão (AHMAD, 2006).

### 1.1.2 Liga de alumínio

O alumínio AA7075 embora apresente resistência a corrosão maior que o aço carbono, também sofre processo corrosivo em ambientes agressivos e necessita de proteção adicional. Esta liga possui resistência comparável às chapas de aço tendo apenas um terço do seu peso, e, portanto, é utilizada sob os mais elevados esforços mecânicos em indústria aeronáutica, militar, máquinas, equipamentos e moldes para injeção de plástico e estruturas. Dados publicados mostram que as taxas de corrosão do alumínio são muito baixas quando o pH da corrente química está entre aproximadamente 4 e 7, mas as taxas de corrosão são muito altas quando o pH está abaixo de 4 ou acima de 7 (TAIT, 2012).

O mecanismo de corrosão no alumínio não é muito diferente dos aços. Na reação anódica ocorre a formação de íons de alumínio e elétrons livres enquanto na reação catódica esses elétrons reagem com oxigênio e água para formar íons hidroxila. Os cátions de alumínio atraem os ânions cloreto podendo resultar na formação de  $\text{AlOHCl}^-$  e  $\text{H}^+$ . A reação continua e o meio continua a se acidificar, o hidrogênio favorece a formação de  $\text{AlCl}_3$ , formado pela reação entre os íons de alumínio e cloreto. Então, o  $\text{AlCl}_3$  formado com água e precipita  $\text{Al}(\text{OH})_3$  (AHMAD, 2006). Da mesma forma que no aço, impedindo a reação anódica, pode-se diminuir ou interromper a corrosão do substrato.

## 1.2 Nanocompósitos híbridos orgânico-inorgânicos

Existem diversas maneiras de se retardar o efeito corrosivo, como a utilização de ligas mais resistentes a corrosão, uso de inibidores, aplicação de tintas e revestimentos protetores, entre outros (GENTIL, 1989). A proteção dos metais utilizando revestimentos mostrou-se promissora por ser um método barato, com fácil aplicação, eficiente e de longa durabilidade (HARB et al., 2016).

No entanto, camadas puramente orgânicas apresentam baixa estabilidade térmica e pobre adesão em metais, enquanto filmes puramente inorgânicos apresentam micro rachaduras, porosidade residual, estresse interno e conseqüentemente limitações de espessura ( $<1 \mu\text{m}$ ) (HARB et al., 2017). Sendo assim, revestimentos híbridos orgânico-inorgânicos, como por exemplo PMMA-sílica e epóxi-sílica, vem se destacando nos últimos anos por suas propriedades, como alta estabilidade térmica, resistência mecânica, forte adesão a substratos metálicos e principalmente excelente eficiência anticorrosiva (HARB et al., 2017).

Híbridos são materiais constituídos por componentes orgânicos e inorgânicos dispersos em níveis moleculares ou nanométricos e são utilizados na produção de novos materiais multifuncionais com diversas aplicações como revestimentos anticorrosivos, pigmentos, biossensores, retardantes de chamas, células solares/de combustível, selantes, produtos dentais, entre outros (JOSE e PRADO, 2005; SANCHEZ et al., 2011). Sua produção na indústria começou nos anos 40 com a adição de pigmentos inorgânicos em solventes orgânicos, mas foi na década de 80 que o desenvolvimento desses materiais foi mais frutífero; alguns compostos inclusive já foram patenteados por empresas como Dupont, Dow Corning, 3M etc. (SANCHEZ et al., 2011).

A vasta gama de aplicações se deve a possibilidade de combinação das propriedades dos compostos cerâmicos como alta estabilidade mecânica, térmica e química, com a processabilidade e flexibilidade dos polímeros orgânicos. A interação dos materiais é feita justamente para promover a melhora do material pois não apenas se soma suas características individuais, mas também se promove propriedades diferentes pela sinergia de seus componentes originais (JOSE e PRADO, 2005; JUDENSTEIN e SANCHEZ, 1996).

Os híbridos são divididos em duas classes, sendo os de classe I quando as partes orgânica e inorgânica possuem interações através de pontes de hidrogênio, forças de van der Waals ou ligações iônicas (ligações fracas) e os de classe II quando as duas partes formam ligações covalentes (Figura 1) (JOSE e PRADO, 2005).



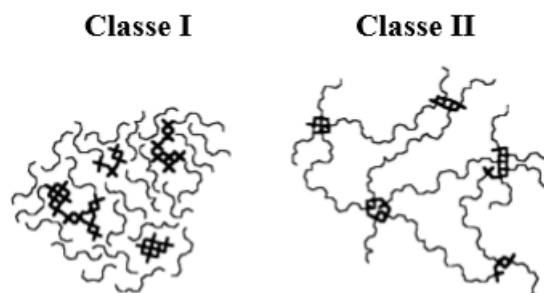


Figura 1- Estruturas representativas dos híbridos de classe I e II.

Fonte: Adaptado de Judeinstein (1996).

O processo sol-gel é a metodologia mais utilizada na preparação de um híbrido por ser economicamente viável e nas condições brandas além de fornecer um material homogêneo, com alto grau de pureza e possibilita o controle do tamanho da partícula (NAZERI et al., 1997). Esse método é eficiente também porque sua temperatura de operação é baixa, geralmente a temperatura ambiente, o que evita volatilização e degradação térmica, é possível produzir filmes finos e revestimentos sem utilização de usinagem ou fusão já que são utilizados precursores líquidos e não é necessária a etapa de lavagem pois os compostos utilizados não vêm com impurezas. De maneira geral o procedimento ocorre da seguinte forma: (a) hidrólise e (b) condensação e polimerização do precursor, tipicamente alcóxido de metal, para formar cadeias e partículas, (c) crescimento das partículas, (d) aglomeração e formação de redes que se estendem por todo o meio líquido resultando em espessamento, que forma um gel (WANG e BIERWAGEN, 2009).

### 1.3 Revestimentos híbridos PMMA-CeO<sub>2</sub>

O poli(metacrilato de metila) (PMMA), mais conhecido como acrílico ou Pexiglas®, é um polímero termoplástico rígido utilizado na composição dos híbridos orgânico-inorgânicos pois tem baixo custo, é atóxico, transparente e incolor, apresenta simplicidade de deposição, estrutura densa e homogênea e, conseqüentemente, alta resistência à corrosão em ambientes agressivos. Ele é amplamente utilizado como lentes ópticas, tintas e revestimentos protetores, fibras ópticas e como alternativa ao vidro em janelas bem como em uma variedade de eletrodomésticos. No entanto, sua falta de estabilidade térmica,

resistência mecânica e adesão a superfícies metálicas pode resultar em sérias restrições à estabilidade a longo prazo (HARB et al., 2017).

Registros envolvendo óxido de cério foram divulgados com indicativos de melhorias na resistência à oxidação de ligas metálicas (NAZERI et al., 1997), todavia, o cério tem sido mais frequentemente utilizado em revestimentos anticorrosivos, uma vez que atua como excelente inibidor de corrosão devido ao efeito de auto-cura (*self-healing*), que consiste na formação de óxidos e hidróxidos insolúveis em defeitos oriundos da corrosão (GENTIL, 1989; HARB et al., 2015). Resultados prévios envolvendo os efeitos de íons Ce na estrutura de híbridos mostraram o papel ativo do Ce (IV) também na densificação do filme de PMMA-SiO<sub>2</sub> pela formação de radicais na redução do Ce (IV) aumentando a conectividade da rede siloxano e o grau de polimerização da fase orgânica, resultando assim em maior proteção contra a corrosão (HARB et al., 2015; HAMMER et al., 2010).

Embora a incorporação de sais cério em revestimentos inorgânicos, orgânicos e híbridos seja uma estratégia comum para a inibição ativa da corrosão de ligas metálicas, a utilização de nanopartículas de óxido de cério foi pouco explorada. Em um trabalho recente do grupo, foi mostrado que adição de nanopartículas de cério em uma matriz de PMMA leva a obtenção de revestimentos anticorrosivos de alta performance, e com propriedade de *self-healing* (HARB et al., 2019).

## 2 OBJETIVOS

Este projeto teve por objetivo sintetizar pelo processo sol-gel revestimentos anticorrosivos híbridos orgânico-inorgânicos de PMMA-CeO<sub>2</sub> depositados sobre aço carbono A1020 e ligas de alumínio AA7075 e analisar a influência da proporção entre nitrato de cério e hidróxido de lítio na formação das nanopartículas de CeO<sub>2</sub> e nas propriedades estruturais, térmicas e eletroquímicas do revestimento de PMMA-CeO<sub>2</sub>.

## 3 MATERIAL E MÉTODOS

### 3.1 Reagentes

Os reagentes utilizados foram: nitrato de cério hexahidratado (Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O), hidróxido de lítio (LiOH), 2-hidroxietil metacrilato (HEMA),

metacrilato de metila (MMA), etanol e peróxido de benzoíla (BPO). A destilação do MMA foi feita previamente a fim de se remover o inibidor de polimerização (hidroquinona) e demais impurezas. O HEMA foi utilizado como agente acoplador entre a fase orgânica (MMA polimerizado) e a fases inorgânica, e o BPO foi utilizado como iniciador térmico da polimerização. Alguns reagentes e a estrutura final do híbrido formado têm suas estruturas moleculares representadas na Figura 2.

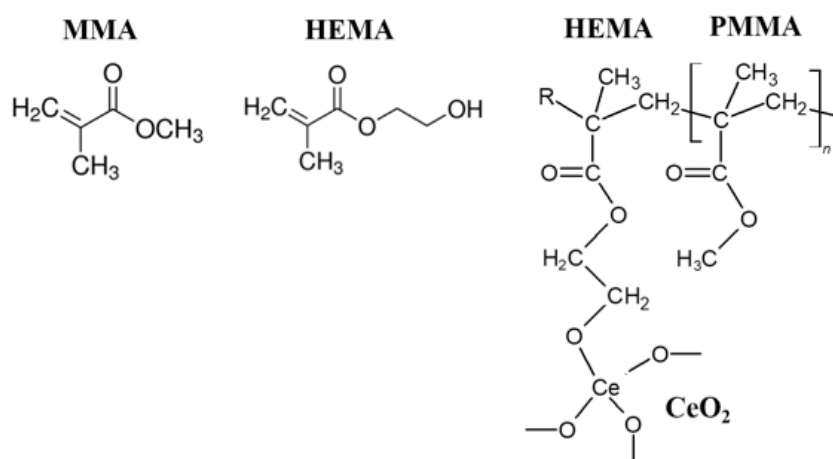


Figura 2 - Estruturas moleculares dos compostos utilizados na síntese (MMA e HEMA) e estrutura do híbrido PMMA-CeO<sub>2</sub>.

Fonte: Adaptado de Tetz e Jorgensen (2015).

### 3.2 Preparação dos substratos

Antes da deposição dos híbridos, as barras de aço carbono e de alumínio foram cortadas com tamanho de 2,5 cm x 2,5 cm x 0,3 mm. Os substratos foram então retificados, lixados com lixas d'água grão 100, 320, 600 e 1500, lavados com isopropanol em banho de ultrassom por 10 min e secos sob fluxo de nitrogênio. A barra de aço carbono A1020 (composição: 0,210 wt.%, Mn = 0,480 wt.%, Si = 0,140 wt.%, P = 0,013 wt.%, S = 0,015 wt.%, com balanço de Fe) e a barra de liga de alumínio 7075 (composição: 0,3 wt.% Mn, 0,09 wt.% Si, 0,24 wt.% Cr, 0,05 wt.% Ni, 1,48 wt.% Cu, 2,6 wt.% Mg, 0,37 wt.% Fe, 5,64 wt.% Zn, 0,2 wt.% Ti, com balanço de Al) foram compradas da empresa GGD Metals.

### 3.3 Síntese das nanopartículas inorgânicas

A síntese das nanopartículas de  $\text{CeO}_2$  ilustrada na Figura 3 foi iniciada com a dissolução de 1,086 g do sal  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  em 5 ml de etanol anidro. Em paralelo, certa quantidade de  $\text{LiOH}$  foi pesada, a massa utilizada foi de acordo com a proporção molar de cério e lítio desejada (Tabela 1), e dissolvida em 6 mL de etanol anidro. Ambas as soluções foram colocadas por 10 min no ultrassom para auxiliar na dissolução.

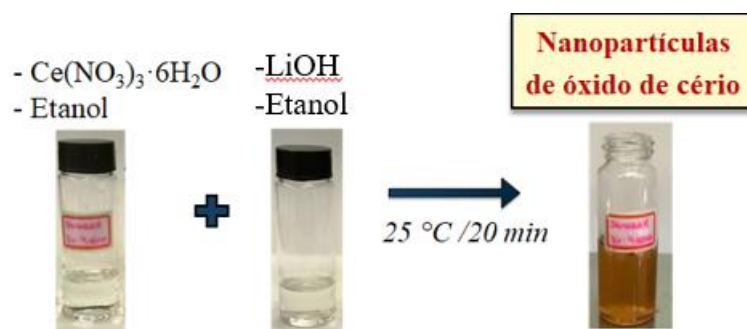


Figura 3 - Síntese de nanopartículas de  $\text{CeO}_2$ .

Fonte: A autora (2019).

Tabela 1 - Massa dos reagentes utilizados para síntese das nanopartículas de  $\text{CeO}_2$ .

Amostra	Proporção Li:Ce	Massa $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (g)	Massa LiOH (g)
1Li1Ce	1:1	1,086	0,03
2Li1Ce	2:1	1,086	0,06
3Li1Ce	3:1	1,086	0,09
4Li1Ce	4:1	1,086	0,12

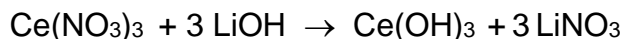
Fonte: A autora (2019).

Após a dissolução completa de cada reagente, as soluções foram misturadas com o gotejamento da solução de lítio na de cério, sob agitação, e mantida em agitação por 20 minutos, resultando em  $\text{Ce}(\text{OH})_3$  que após condensação forma nanopartículas de  $\text{CeO}_2$ . Pode-se observar uma mudança na coloração da solução de incolor para laranja, que corresponde a oxidação de  $\text{Ce}^{3+}$  para  $\text{Ce}^{4+}$  (TRUFFAULT et AL., 2015; AKLALOUCH et al., 2014).

Em seguida foram adicionados 0,607 mL de HEMA e deixado agitar por mais 1 h. Os grupos hidroxilas do  $\text{Ce}(\text{OH})_3$  remanescentes foram condensados

com os grupos OH do HEMA, formando ligações covalentes entre as nanopartículas de CeO<sub>2</sub> e o acoplador (AKLALOUCH et al., 2014).

As reações que ocorrem na síntese da fase inorgânica estão descritas a seguir:



### 3.4 Síntese dos nanocompósitos

A segunda etapa da síntese consistiu na adição da fase inorgânica preparada previamente com o MMA (monômero) e com o BPO (iniciador térmico da polimerização) num balão de fundo redondo, o qual foi deixado em refluxo e sob agitação a 80 °C por 1 h e 30 min (Figura 4). A razão molar BPO/MMA igual a 0,05 e a proporção molar 1Ce:2HEMA:25MMA foram respeitadas pois são parâmetros já estudados e otimizados anteriormente pelo grupo.

Após esse período, o balão foi retirado do banho de aquecimento e esperou-se 5 minutos para que ele esfriasse. Então, o híbrido sintetizado foi utilizado para a deposição dos filmes sobre aço carbono A1020 e alumínio AA7075 pelo processo de *dip-coating*, com velocidade de imersão de 300 cm min<sup>-1</sup>, tempo de imersão de 30 s e tempo de secagem entre as 3 imersões de 5 minutos. As soluções restantes dos híbridos foram colocadas em potes de Teflon que foram levados juntamente com os substratos revestidos para tratamento térmico. A cura térmica aplicada para todas as amostras garantiu um alto grau de polimerização da estrutura formada e evaporação do solvente. As amostras foram submetidas a 60 °C numa estufa por um período de 24 h, depois submetidas a 80 °C na estufa durante 24 h, então a 100 °C durante 24 h e por fim a 160 °C durante 3 h.

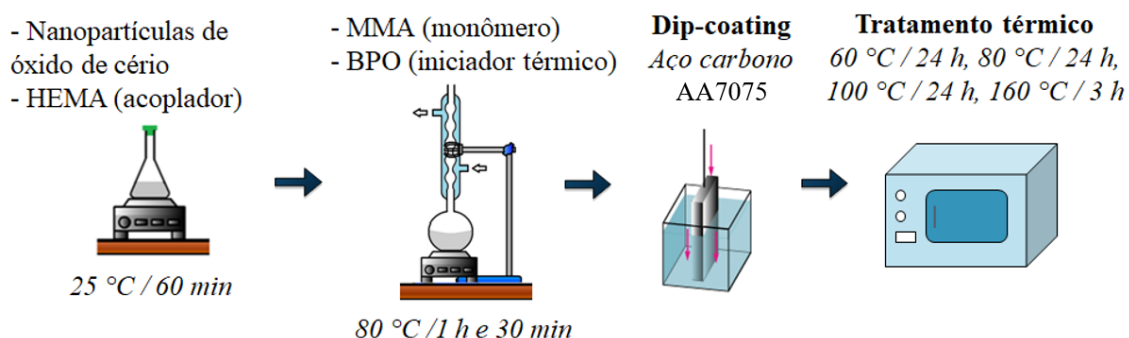


Figura 4 - Fluxograma da síntese do híbrido PMMA-CeO<sub>2</sub>.

Fonte: Adaptado de Harb (2019).

### 3.5 Técnicas de caracterização

#### 3.5.1 Espalhamento de luz dinâmico (DLS)

O tamanho hidrodinâmico  $d_H$  das partículas da fase inorgânica dispersa em etanol a 25°C foi determinado por espalhamento de luz dinâmico (DLS) utilizando o equipamento ZetaSizer Nano (Malvern, UK). A equação de Stokes-Einstein (Equação 1) foi utilizada para calcular os tamanhos hidrodinâmicos  $d_H$  das partículas a partir dos coeficientes de difusão translacional ( $D$ ), dado pelo equipamento, determinados:

$$d_H = \frac{kT}{3\pi\eta D} \quad (1)$$

Onde  $k$  representa a constante de Boltzmann ( $1,38064852 \times 10^{-23} \text{ m}^2 \text{ kg s}^{-2} \text{ K}^{-1}$ ),  $T$  a temperatura (298,25 K),  $\eta$  a viscosidade do dispersante ( $1,1 \times 10^{-3} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) e  $D$  o coeficiente de difusão translacional.

#### 3.5.2 Medidas de espessura

A espessura dos revestimentos é um importante parâmetro para avaliar o desempenho anticorrosivo do material e foi medida utilizando um sistema de interferência óptica (Filmetrics F3-CS), instalado no GFQM (IQ/UNESP).

#### 3.5.3 Microscopia óptica

Microscopia óptica foi realizada para avaliar a uniformidade dos revestimentos, utilizando um microscópio óptico Kozo, modelo XJM900, instalado no GFQM (IQ/UNESP).

#### 3.5.4 Microscopia de força atômica (AFM)

Microscopia de força atômica foi utilizada para avaliar a morfologia da superfície dos revestimentos depositados sobre aço carbono. Foi utilizado um microscópio de força atômica, Keysight, modelo 5500 (instalado no GFQM do IQ/UNESP), no modo contato intermitente. Imagens 2D com área de  $5 \mu\text{m}^2$  foram utilizadas para visualização do tamanho das partículas de  $\text{CeO}_2$  incorporadas na matriz de PMMA, e a partir de imagens com  $1 \mu\text{m}^2$  foram obtidas as rugosidades RMS (*root means square*) dos filmes, utilizando o software Gwyddion.

#### 3.5.5 Análise termogravimétrica (TGA)

Para o estudo da estabilidade térmica do material e da proporção entre fase orgânica e inorgânica em função dos parâmetros de preparação, foram realizadas medidas de TGA em um equipamento TA Instruments SDT Q600, com as condições experimentais: atmosfera de nitrogênio, massa da amostra de aproximadamente 7 mg em cadinho de alumina, variação da temperatura entre 25 e 800 °C, e taxa de aquecimento de  $5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ .

#### 3.5.6 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS)

A análise da eficiência anticorrosiva foi realizada por EIS em função do tempo de imersão em meio salino. As medidas foram realizadas em cada substrato uma vez por semana a 25 °C utilizando-se uma célula eletroquímica com 80 mL de uma solução aquosa neutra de NaCl 3,5% aplicando-se uma perturbação senoidal de potencial de  $10 \text{ mV}_{\text{rms}}$  após verificar o valor do potencial de circuito aberto por 5 min. Foram utilizados três eletrodos, o substrato metálico revestido com filme híbrido como eletrodo de trabalho ( $1 \text{ cm}^2$ ), um eletrodo  $\text{Ag|AgCl|KCl}_{\text{sat}}$  como referência, e uma rede de platina como contra-eletrodo. Um fio de platina foi conectado ao capacitor e ao eletrodo de referência para diminuir ruído da análise. A frequência de varredura foi de 10 kHz a 5 mHz, utilizando-se o potenciostato Gamry Reference 600, instalado no GFQM (IQ/UNESP).

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Caracterização estrutural

Inicialmente a técnica de espalhamento de luz foi utilizada para analisar a influência da proporção entre nitrato de cério e hidróxido de lítio na formação das nanopartículas de  $\text{CeO}_2$ . Uma vez que a intensidade do sinal está diretamente relacionada com a quantidade de partículas em suspensão, assim como sua concentração, tem-se que a curva de distribuição de tamanhos com o máximo marcando a maior quantidade de partículas (Figura 5).

A partir das curvas de DLS, foi possível observar que quanto maior a quantidade de hidróxido de lítio, maior é o tamanho das partículas de  $\text{CeO}_2$  na fase inorgânica. Para a proporção de 1Li:1Ce as partículas apresentaram tamanho hidrodinâmico,  $d_H$  igual a 5,2 nm e para a proporção 4Li:1Ce  $d_H$  igual a 40 nm. Como apresentado nas equações de formação da fase inorgânica, a adição de hidróxido de lítio favorece a formação de hidróxido de cério, e por consequência, a formação de óxido de cério, e, portanto, as partículas crescem de tamanho mais rapidamente quando em presença de maior quantidade de hidróxido de lítio.

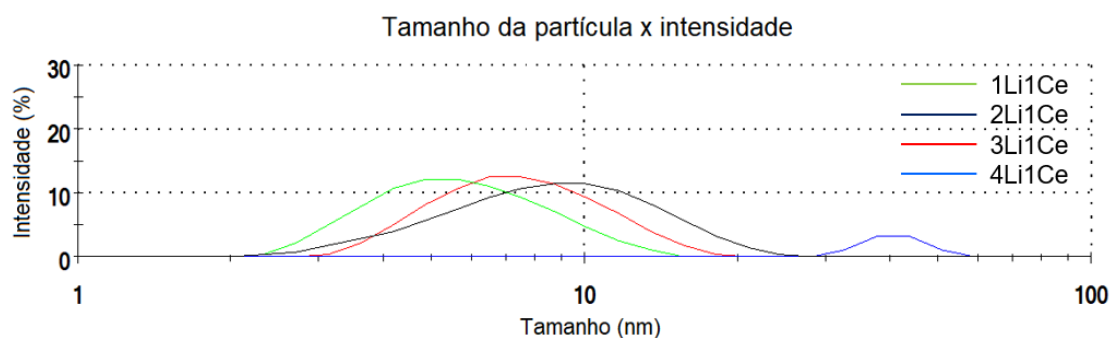


Figura 5 - Curvas DLS das fases inorgânicas nas proporções 1Li1Ce, 2Li1Ce, 3Li1Ce, 4Li1Ce.

Fonte: A autora (2019).

As partículas de  $\text{CeO}_2$  incorporadas na matriz de PMMA podem ser observadas nas imagens 2D de AFM (Figura 6), que também mostraram uma tendência para maiores partículas de  $\text{CeO}_2$  (pontos amarelados) com aumento da quantidade de hidróxido de lítio. As partículas de  $\text{CeO}_2$  são esféricas e homogeneamente distribuídas pelo filme. Outras características importantes a serem notadas são a ausência de trincas e poros, essenciais para um bom revestimento contra corrosão. Além da informação sobre a morfologia do filme,



a técnica de AFM fornece a rugosidade, com valores entre 0,7-6,9 nm (Tabela 2). Quanto menor a proporção molar de hidróxido de lítio, menor a rugosidade do filme, e, portanto, mais liso (Tabela 2).

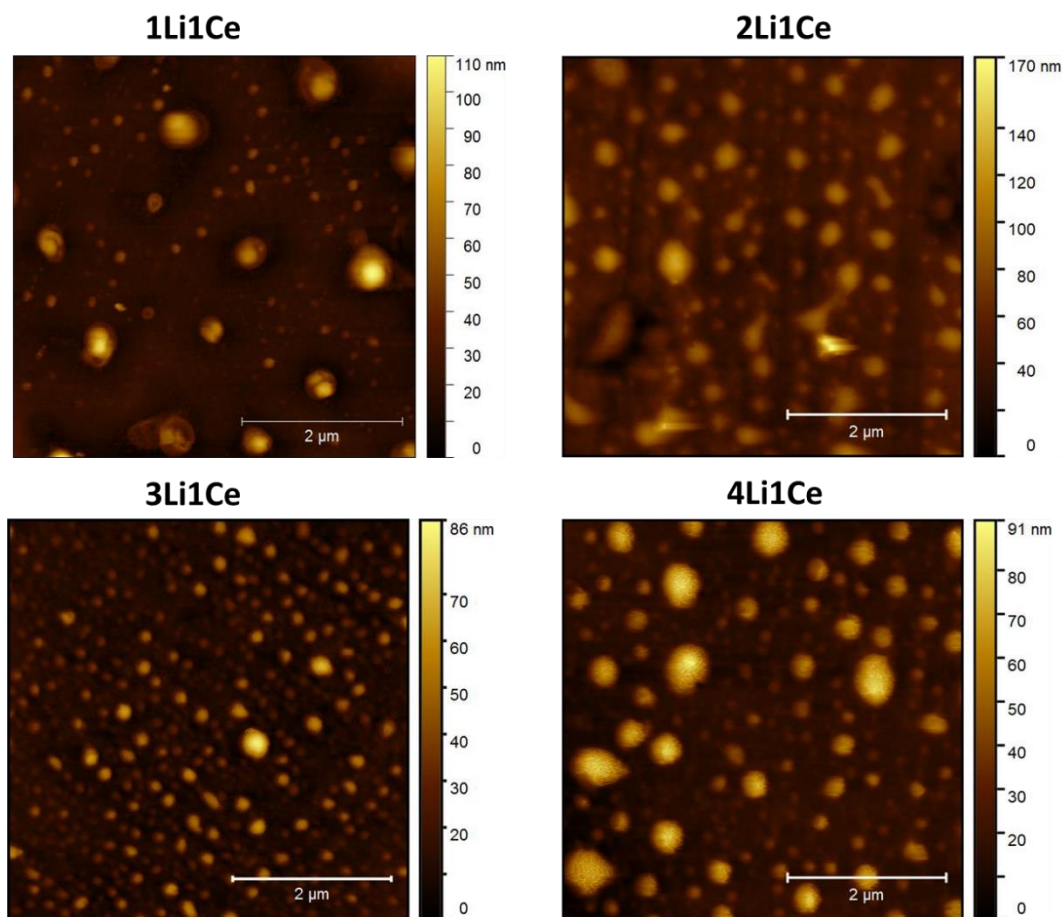


Figura 6 - Imagens 2D de AFM, obtidas dos híbridos PMMA-CeO<sub>2</sub> depositados sobre aço carbono.

Fonte: A autora (2019).

Tabela 2 - Espessura dos revestimentos, obtido por interferometria óptica; estabilidade térmica e porcentagem de resíduo a 800 °C obtidos por TGA.

<b>Amostra</b>	<b>Espessura (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b>Rugosidade RMS (nm)</b>	<b>Estabilidade térmica (<math>^{\circ}\text{C}</math>)</b>	<b>Resíduo a 800 <math>^{\circ}\text{C}</math> (%)</b>
1Li1Ce	17	0,7	219	19
2Li1Ce	20	5,4	219	12
3Li1Ce	20	6,9	218	15
4Li1Ce	20	6,3	211	10

Fonte: A autora (2019).

Os filmes PMMA-CeO<sub>2</sub> apresentaram espessura entre 17-20  $\mu\text{m}$ , como apresentado na Tabela 2, tanto nos filmes depositados sobre aço carbono quanto alumínio, isso permite a comparação direta das propriedades de barreira eletroquímica que escalam com a espessura.

Imagens da microscopia ótica foram obtidas tanto para os substratos antes da deposição (Figura 7) quanto após a deposição dos filmes (Figuras 8 e 9). A partir das micrografias óticas, foi observado que todos os filmes são homogêneos, sem rachaduras ou defeitos micrométricos assim como visto em Harb et al. (2016).

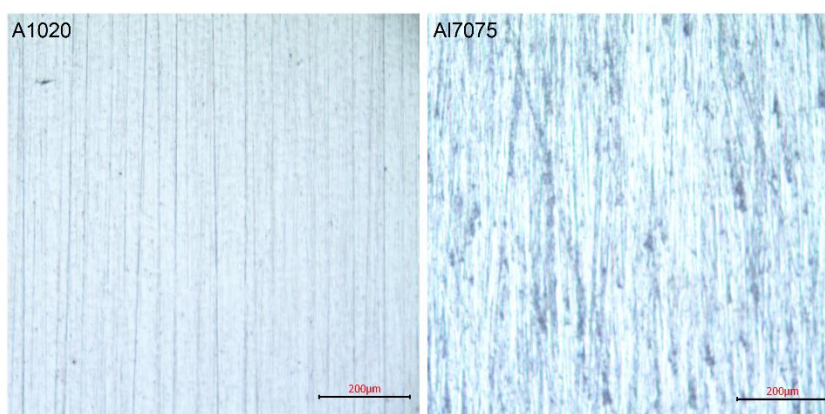


Figura 7 - Microscopia ótica do substrato de aço carbono (A1020) e alumínio (AA7075) antes da deposição do híbrido com aumento de 10x.

Fonte: A autora (2019).

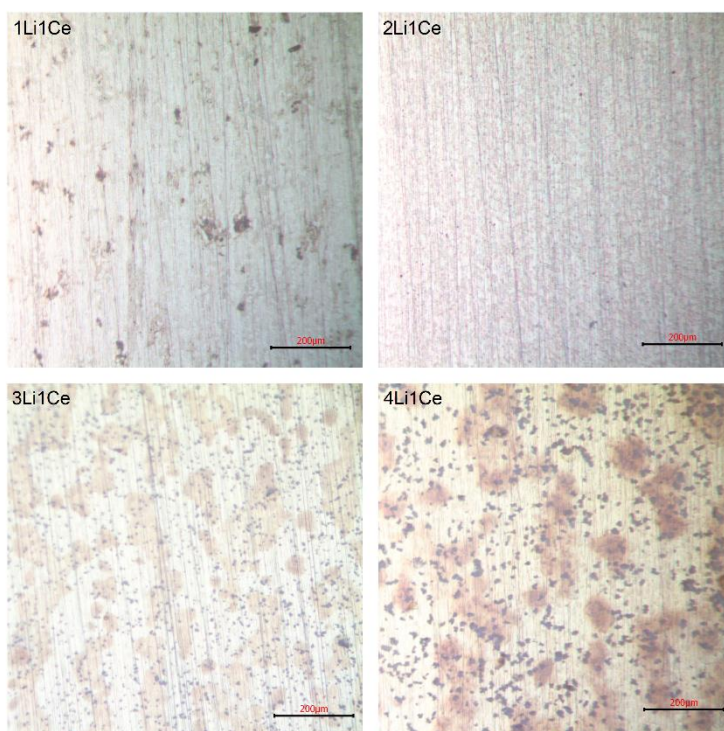


Figura 8 - Microscopia ótica do substrato de aço carbono após deposição dos híbridos 1Li1Ce, 2Li1Ce, 3Li1Ce e 4Li1Ce com aumento de 10x.

Fonte: A autora (2019).

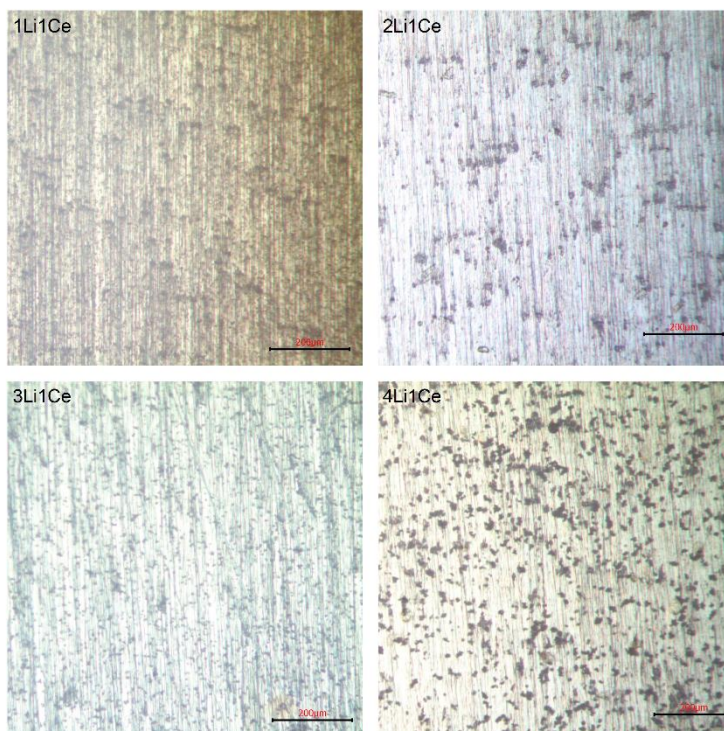


Figura 9 - Microscopia ótica do substrato de alumínio após deposição dos híbridos 1Li1Ce, 2Li1Ce, 3Li1Ce e 4Li1Ce com aumento de 10x.

Fonte: A autora (2019).

## 4.2 Caracterização térmica

As curvas TG e DTG estão representadas na Figura 10. É possível observar o efeito da variação da quantidade de hidróxido de lítio na estabilidade térmica (5% de perda de massa inicial) e na composição do resíduo, formado pela fase inorgânica (Tabela 2). Com o aumento da quantidade de hidróxido de lítio ocorreu uma ligeira diminuição da estabilidade térmica de 219 °C (amostra 1Li1Ce) para 211 °C (amostra 4Li1Ce) e da porcentagem de resíduo de 19% (amostra 1Li1Ce) para 10% (amostra 4Li1Ce). A formação de partículas maiores com aumento da quantidade de lítio, desfavorece a formação de um híbrido com estrutura compacta e homogênea em escala nanométrica, ou quase molecular, como é o caso do híbrido 1Li1Ce, e, portanto, ocorre a diminuição da estabilidade térmica, que é um indicativo da conectividade do material. As grandes partículas de CeO<sub>2</sub> podem também dificultar a rápida evaporação de monômeros não polimerizados no tratamento térmico, e com isso ocorre um aumento da quantidade de fase polimérica, como observado para os híbridos sintetizados com maiores quantidade de hidróxido de lítio.

Outra característica a ser notada na curva DTG é o deslocamento do pico máximo de decomposição do PMMA de 370 °C (amostras 4Li1Ce e 3Li1Ce) para 390°C (amostras 2Li1Ce e 1Li1Ce), confirmando a melhora da estabilidade térmica para os híbridos sintetizados com menor quantidade de hidróxido de lítio. Estes picos apresentam valores similares aos vistos em HARB et al., (2015), onde também existe boa estabilidade térmica.

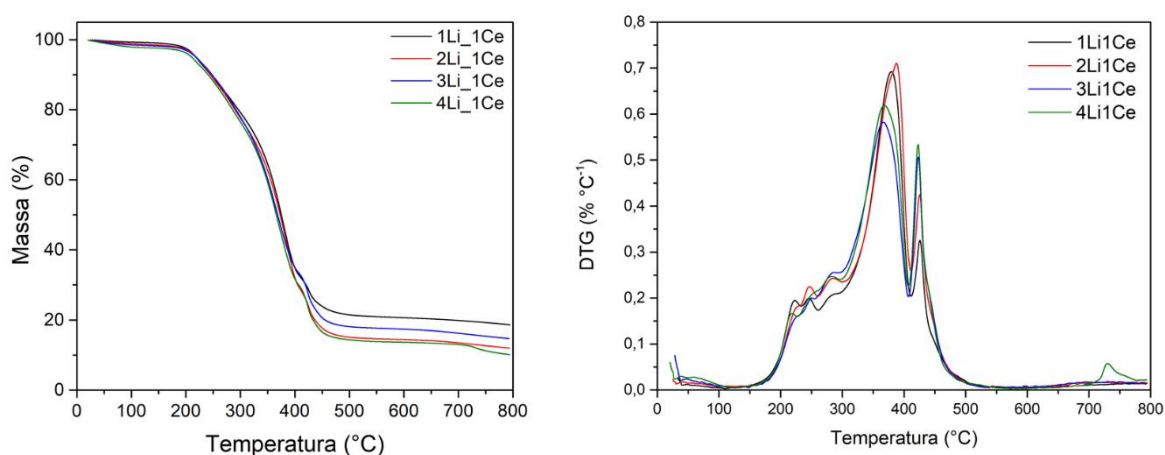


Figura 10 - Curvas TG e DTG dos híbridos CeO<sub>2</sub>, sob atmosfera de nitrogênio.

Fonte: A autora (2019).



### 4.3 Eficiência anticorrosiva

Os híbridos preparados na proporção 1Li1Ce tiveram os melhores resultados em termos da resistência à corrosão, com módulo de impedância à baixa frequência (5 mHz) de até  $100 \text{ G}\Omega \text{ cm}^2$ , 7 ordens de grandeza maior que do aço ou alumínio não revestidos, e longa durabilidade, com valores praticamente inalterados mesmo após 8 meses de imersão em solução salina. Observa-se que no início do oitavo mês houve queda de aproximadamente uma grandeza no valor do módulo de impedância para filme sobre AA7075, entretanto houve posterior recuperação por uma ordem de grandeza. Este comportamento é típico de materiais com propriedade de *self-healing*, que possuem a habilidade de recuperar a proteção anticorrosiva do filme (Figura 11). Como as medidas foram semanais, para melhor visualização do gráfico foram escolhidas as curvas que melhor representaram o comportamento dos filmes.

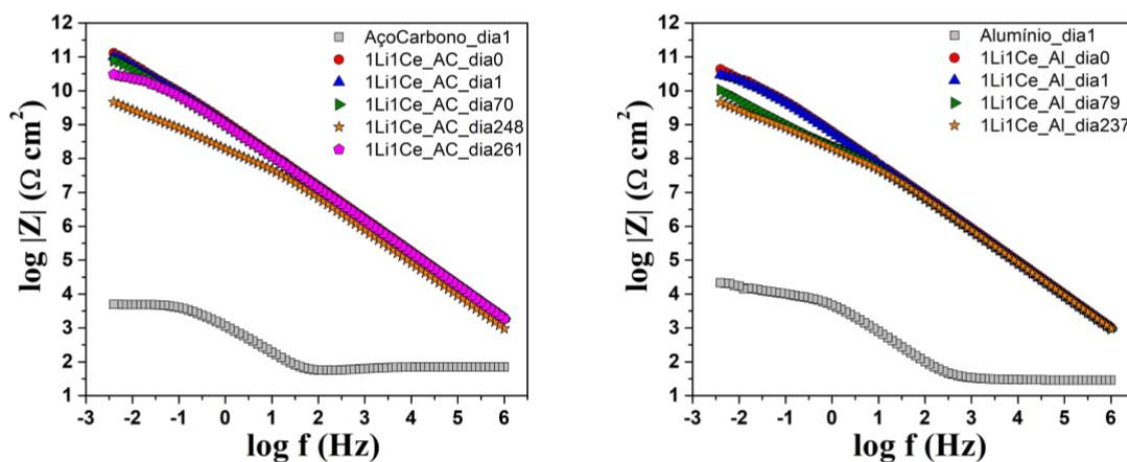


Figura 11 - Gráficos Bode do módulo de impedância vs. frequência do revestimento 1Li1Ce em aço carbono e em alumínio em função do tempo de imersão em solução de NaCl 3,5%.

Fonte: A autora (2019).

Os híbridos de proporção 2Li1Ce mostrados na Figura 12 também apresentaram altos valores de resistência a corrosão, porém após 30 dias houve queda significativa de 4 ordens de grandeza para o revestimento depositado em aço e após 70 dias houve queda de 2 ordens de grandeza para o depositado em alumínio. Embora o filme depositado no substrato de aço tenha apresentado

comportamento *self-healing*, o efeito anticorrosivo da amostra voltou ao seu valor mais baixo após 80 dias.

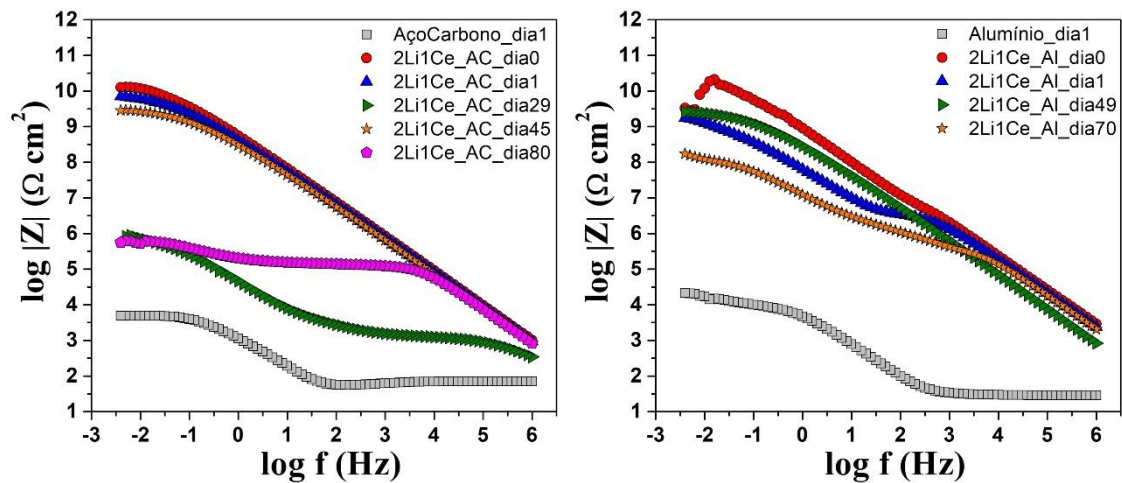


Figura 12 - Gráficos Bode do módulo de impedância vs. frequência do revestimento 2Li1Ce em aço carbono e em alumínio em função do tempo de imersão em NaCl 3,5%.

Fonte: A autora (2019).

O híbrido de proporção 3Li1Ce depositado em aço carbono apresentou um módulo de impedância de  $50 \text{ M}\Omega \text{ cm}^2$  no primeiro dia imerso em solução salina (dia 0), e após 1 e 7 dias o módulo de impedância permaneceu crescente, aumentando em até 1 ordem de grandeza, devido ao comportamento *self-healing*.

Já o híbrido depositado em alumínio apresentou no início um módulo de impedância de  $500 \text{ G}\Omega \text{ cm}^2$ , superando os valores das amostras de 1Li1Ce, mas após aproximadamente um mês houve uma queda de 4 ordens de grandeza em seu valor, como mostrado na Figura 13. Entretanto, a partir do dia 28 o módulo de impedância mostrou um aumento de 1 ordem de grandeza e se manteve estável nos 5 meses seguintes, sendo assim observado comportamento *self-healing*, aumentando significativamente o tempo da vida útil do revestimento e assim da componente metálica.

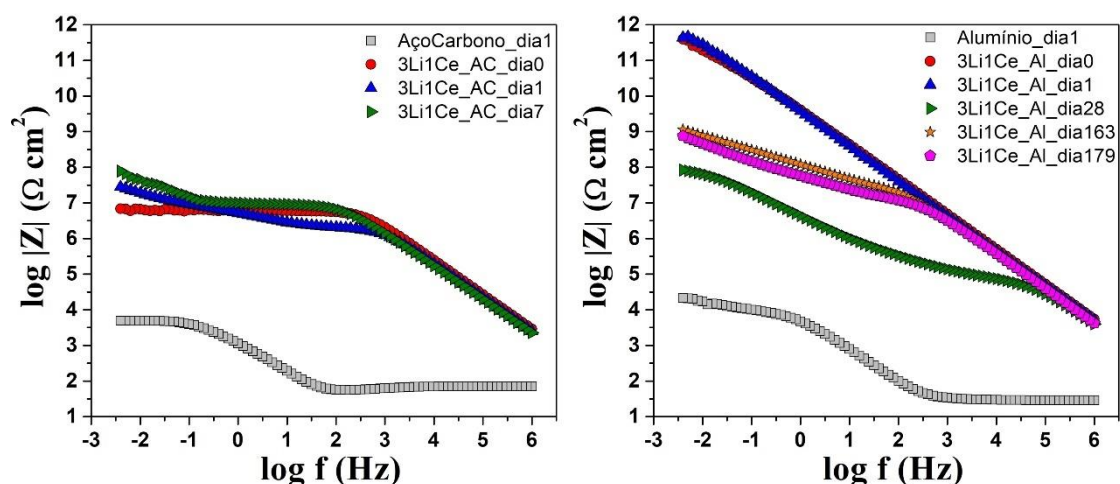


Figura 13 - Gráficos Bode do módulo de impedância vs. frequência do revestimento 3Li1Ce em aço carbono e em alumínio em função do tempo de imersão em NaCl 3,5%.

Fonte: A autora (2019).

As amostras com proporção 4Li1Ce apresentaram comportamentos diferentes para o aço carbono e para o alumínio como visto na Figura 14. O híbrido depositado sobre o substrato de aço apresentou valor de módulo de impedância igual a  $40 \text{ M}\Omega \text{ cm}^2$  na primeira medida, mas logo no dia seguinte seu valor caiu, e ocorreu formação de produtos de corrosão. Já o híbrido 4Li1Ce depositado sobre alumínio teve um valor de impedância inicial de  $3 \text{ M}\Omega \text{ cm}^2$ , mais baixo em relação ao substrato de aço, mas sua estabilidade foi maior e após 39 dias foi observado um comportamento de *self-healing*. A partir desse período, o valor do módulo de impedância se manteve estável.

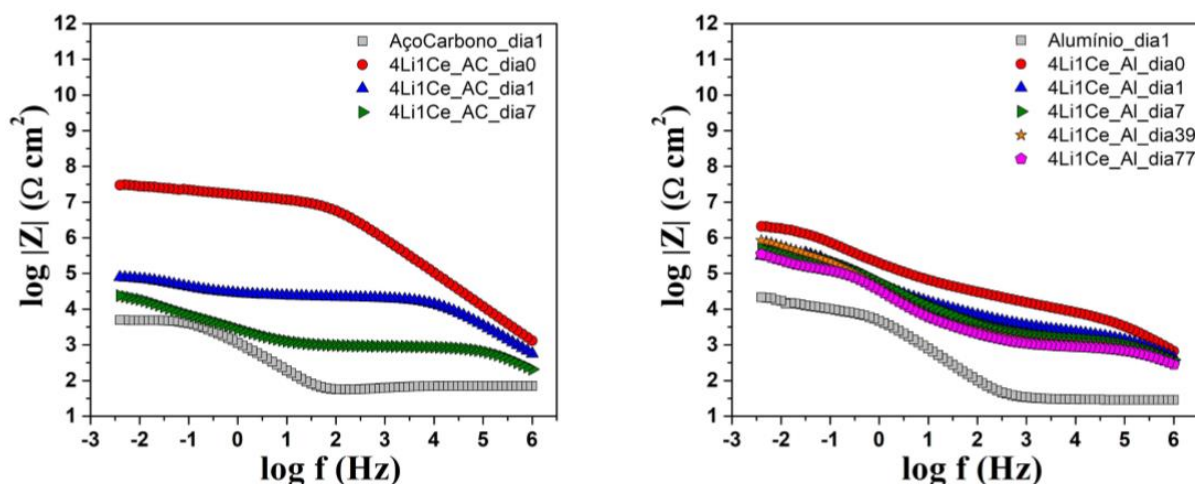


Figura 14 - Gráficos Bode do módulo de impedância vs. frequência do revestimento 4Li1Ce em aço carbono e em alumínio em função do tempo de imersão em NaCl 3,5%.

Fonte: A autora (2019).

Comparando-se as amostras medidas nesse trabalho com amostras de PMMA-sílica-Ce (HARB et al., 2019; HARB et al., 2015), PMMA-sílica e epóxi-sílica (HARB et al., 2017) foi possível observar que as amostras de PMMA-CeO<sub>2</sub> 1Li1Ce permanecem estáveis por um maior período (8 meses) sem demonstrar grandes quedas no valor do módulo de impedância e que o *self-healing* se mostra muito promissor pois está presente na maioria das amostras em contrapartida de menor durabilidade e ausência de comportamento *self-healing* nas amostras vistas na literatura.

Existem duas situações ótimas para os revestimentos: a primeira é a que o módulo de impedância se apresenta com valor de impedância maior que 10<sup>8</sup> Ω cm<sup>2</sup> e a segunda em que há comportamento *self-healing*. A situação ideal é a que apresenta uma combinação de ambos os casos, como na amostra 3Li1Ce.

## 5 CONCLUSÕES

O aumento da quantidade de hidróxido de lítio em relação à quantidade de nitrato de cério levou à formação de nanopartículas de CeO<sub>2</sub> maiores, sendo as nanopartículas na proporção de 4Li1Ce cerca de 8 vezes maior que as de 1Li1Ce, por sua vez influenciaram nas propriedades térmicas e anticorrosivas do híbrido PMMA-CeO<sub>2</sub>.



Os revestimentos PMMA-CeO<sub>2</sub> foram homogêneos, sem rachaduras, com boa estabilidade térmica (219 °C), rugosidade variável (0,7-6,9 nm) e excelente resistência à corrosão.

O híbrido sintetizado na proporção 1Li1Ce apresentou a melhor eficiência anticorrosiva, com módulo de impedância de até 100 GΩ cm<sup>2</sup>, praticamente inalterado por mais de 8 meses imerso em solução salina. E, assim como os híbridos 3Li1Ce e 4Li1Ce, apresentou comportamento *self-healing* com aumento do valor do módulo de impedância após um período de queda, um fenômeno essencial para extensão da vida útil de componentes metálicos.

## REFERÊNCIAS

- AHMAD, Zaki. Selection of materials for corrosive environment. **Principles Of Corrosion Engineering And Corrosion Control**, p.479-549, 2006.
- AKLALOUCHE, M.; CALLEJA, A.; GRANADOS, X.; RICART, S.; BOFFA, V.; RICCI, F.; OBRADORS, X. Hybrid sol-gel layers containing CeO<sub>2</sub> nanoparticles as UV-protection of plastic lenses for concentrated photovoltaics. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 120, p. 175182, 2014.
- CALLISTER, W. D. Jr. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008. 705 p.
- COPPERMETAL AÇOS E METAIS (São Paulo). **Informações Técnicas Alumínio 7075-T651**. 2009. Disponível em: <[https://www.coppermetal.com.br/pdf/aluminio/info-tec-copp\\_alumi7075.pdf](https://www.coppermetal.com.br/pdf/aluminio/info-tec-copp_alumi7075.pdf)>. Acesso em: 16 set. 2019.
- GENTIL, V. **Corrosão**. 3. ed. Rio de Janeiro: José Olympio, 1989. 453 p.
- HAMMER, P.; SCHIAVETTO, M. G.; SANTOS, F. C. dos; BENEDETTI, A. V.; PULCINELLI, S. H.; SANTILLI, C. V. Improvement of the corrosion resistance of polysiloxane hybrid coatings by cerium doping. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 356, n. 44/49, p. 2606-2612, 2010.
- HARB, S. V. **Desenvolvimento de híbridos PMMA-(TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> e CeO<sub>2</sub>) multifuncionais**. 2019. Tese (Doutorado) - Curso de Química, Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", Araraquara, 2019.
- HARB, S. V.; PULCINELLI, S. H.; SANTILLI, C. V.; KNOWLES, K. M.; HAMMER, P. A Comparative Study on Graphene Oxide and Carbon Nanotube Reinforcement of PMMA-Siloxane-Silica Anticorrosive Coatings. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 5, p. 16339-16350, 2016.
- HARB, S. V.; SANTOS, F. C. dos; CAETANO, B. L.; PULCINELLI, S. H.; SANTILLI, C. V.; HAMMER, P. Structural properties of cerium doped siloxane-PMMA hybrid coatings with high anticorrosive performance. **RSC Advances**, v. 5, p. 15414-15424, 2015.
- HARB, S. V.; TRENTIN, A.; PULCINELLI, S. H.; SANTILLI, C. V.; HAMMER, P. Organic-inorganic hybrid coatings for corrosion protection of metallic surfaces. **New Technologies in Protective Coatings**. 1ed.: InTech, 2017, p. 19-51.

- HARB, S. V.; TRENTIN, A.; SOUZA, T. A. C.; MAGNANI, M.; PULCINELLI, S. H.; SANTILLI, C. V.; HAMMER, P. Effective corrosion protection by eco-friendly self-healing PMMA-cerium oxide coatings. **Chemical Engineering Journal**, p.123219-123240, 2019.
- JOSE, N. M.; PRADO, L. A. S. D. A. Materiais híbridos orgânico-inorgânicos: preparação e algumas aplicações. **Química Nova**, v. 28, p. 281-288, 2005.
- JUDEINSTEIN, P.; SANCHEZ, C. Hybrid organic-inorganic materials: a land of multidisciplinary. **Journal of Materials Chemistry**, v. 6, n. 4, p. 511-525, 1996.
- NAZERI, A.; TRZASKOMA-PAULETTE, P. P.; BAUER, D. Synthesis and properties of cerium and titanium oxide thin coatings for corrosion protection of 304 stainless steel. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 10, n. 3, p. 317-331, 1997.
- SANCHEZ, C.; BELLEVILLE, P.; POPALL, M.; NICOLE, L. Applications of advanced hybrid organic–inorganic nanomaterials: from laboratory to market. **Chemical Society Reviews**, v. 40, p. 696-753, 2011.
- TAIT, W. S. Corrosion Prevention and Control of Chemical Processing Equipment. **Handbook Of Environmental Degradation Of Materials**, p.863-886, 2012.
- TETZ, M.; JORGENSEN, M. R. New Hydrophobic IOL Materials and Understanding the Science of Glistenings. **Current Eye Research**, v. 40, n. 10, p.969-981, 2015.
- TRUFFAULT, L.; MAGNANI, M.; HAMMER, P.; SANTILLI, C. V.; PULCINELLI, S. H. Structural and optical features of ureasiloxane-polyethylene oxide hybrids containing CeO<sub>2</sub> nanoparticles. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 471, p. 73-80, 2015.
- WANG, D.; BIERWAGEN, G. P. Sol–gel coatings on metals for corrosion protection. **Progress in organic coatings**, n. 64, v. 4, p. 327-338, 2009