

RESSALVA

Atendendo solicitação do(a) autor(a), o texto completo desta dissertação será disponibilizado somente a partir de 06/03/2022.

**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA
FILHO” INSTITUTO DE QUÍMICA
GRUPO DE FÍSICO-QUÍMICA DE MATERIAIS (GFQM)**

MAYARA CARLA UVIDA

**HÍBRIDOS ORGÂNICO-INORGÂNICOS PARA APLICAÇÕES
ANTICORROSIVAS NA CONSTRUÇÃO CIVIL**

ARARAQUARA

2020

MAYARA CARLA UVIDA

**HÍBRIDOS ORGÂNICO-INORGÂNICOS PARA APLICAÇÕES
ANTICORROSIVAS NA CONSTRUÇÃO CIVIL**

Dissertação apresentada ao Instituto de
Química da Universidade Estadual Paulista
“Júlio de Mesquita Filho”, Câmpus de
Araraquara, para obtenção do título de Mestre
em Química

Área de Concentração: Físico-Química

Orientador: Prof. Dr. Peter Hammer

Araraquara

2020

FICHA CATALOGRÁFICA

U94h Uvida, Mayara Carla
Híbridos orgânico-inorgânicos para aplicações anticorrosivas na construção civil / Mayara Carla Uvida. – Araraquara : [s.n.], 2020
94 f. : il.

Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química
Orientador: Peter Hammer

1. Nanocompósitos (Materiais). 2. Processo sol-gel. 3. Concreto armado. 4. Revestimentos protetores. 5. Aço carbono. I. Título.

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO: "HÍBRIDOS ORGÂNICO-INORGÂNICOS PARA APLICAÇÕES ANTICORROSIVAS NA CONSTRUÇÃO CIVIL"

AUTORA: MAYARA CARLA UVIDA

ORIENTADOR: PETER HAMMER

Aprovada como parte das exigências para obtenção do Título de Mestra em QUÍMICA, pela Comissão Examinadora:



Prof. Dr. PETER HAMMER

Departamento de Físico-Química / Instituto de Química - UNESP - Araraquara



Prof. Dr. ASSIS VICENTE BENEDETTI

Departamento de Físico-Química / Instituto de Química - UNESP - Araraquara



Prof. Dr. GERMANO TREMILOSI FILHO

Departamento de Físico-Química / Universidade de São Paulo - USP - São Carlos

Araraquara, 06 de março de 2020

DADOS CURRICULARES

1. IDENTIFICAÇÃO

Nome: Mayara Carla Uvida

Nome em citações bibliográficas: UVIDA, M. C.; UVIDA, M.; UVIDA, MAYARA C.

Data de nascimento: 29/03/1994

Nacionalidade: Brasileira

Naturalidade: Catanduva -SP

Filiação: Ivani Rodrigues Uvida e Valdecir de Jesus Uvida Lourençon

E-mail: mayarauvida@gmail.com

Currículo Lattes: <http://lattes.cnpq.br/3462493100242185>

2. FORMAÇÃO ACADÊMICA

2.1 Ensino Médio

Escola Técnica Estadual “Elias Nechar” , Catanduva – SP. Concluído em 2011.

2.2 Ensino Técnico

Técnico em Química, Eixo tecnológico: Produção Industrial, Escola Técnica Estadual “Elias Nechar” (ETEC), Catanduva – SP. Concluído em 2011.

2.3 Ensino Superior

Licenciatura em Química, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” (UNESP), Instituto de Química, Araraquara – SP. Concluído em 2017.

3. ATUAÇÃO PROFISSIONAL

3.1 Estágio

Centro de Monitoramento e Pesquisa da Qualidade de Combustíveis, Biocombustíveis, Petróleo e Derivados (CEMPEQC) – Instituto de Química/ UNESP, Araraquara – SP. Período: 2012-2014.

3.2 Iniciação Científica

Bolsista PIBIC-CNPq, Grupo de Físico-Química de Materiais (GFQM). Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” (UNESP), Instituto de Química, Araraquara – SP. Projeto: Preparação de Filmes Híbridos Siloxano-PMMA para Proteção de Materiais Metálicos Contra Corrosão. Orientador: Prof. Dr. Peter Hammer. Período: 2015- 2017.

4. PRODUÇÃO CIENTÍFICA

4.1 Artigos publicados em periódicos

TORRICO, R.F.A.O.; HARB, S. V.; TRENTIN, A.; UVIDA, M. C.; PULCINELLI, S. H.; SANTILLI, C. V.; HAMMER, P. Structure and properties of epoxy-siloxane-silica nanocomposite coatings for corrosion protection. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 513, p. 617-628, 2018.

TRENTIN, A.; HARB, S. V.; UVIDA, M. C.; PULCINELLI, S. H.; SANTILLI, C. V.; MARCOEN, K.; PLETINCX, S.; TERRYN, H.; HAUFFMAN, T.; HAMMER, P. Dual Role of Lithium on the Structure and Self-Healing Ability of PMMA-Silica Coatings on AA7075 Alloy. *ACS Applied Materials & Interfaces*, v. 11, p. 40629-40641, 2019.

HARB, S. V.; TRENTIN, A.; UVIDA, M. C.; MAGNANI, M.; PULCINELLI, S. H.; SANTILLI, C. V.; HAMMER, P. A comparative study on PMMA-TiO₂ and PMMA-ZrO₂ protective coatings. *Progress in Organic Coatings*, v. 140, n. 105477, 2020.

HARB, S. V.; UVIDA, M. C.; TRENTIN, A.; LOBO, A. O.; WEBSTER, T. J.; ULCINELLI, S. H.; SANTILLI, C. V.; HAMMER, P. PMMA-silica nanocomposite coating: Effective corrosion protection and biocompatibility for a Ti6Al4V alloy. *Materials Science and Engineering: C*, n. 110713, 2020.

4.2 Capítulos de livros

HARB, S. V.; TRENTIN, A.; UVIDA, M. C.; HAMMER, P. Advanced organic nanocomposite coatings for effective corrosion protection. In: RAJENDRAN, S.; NGUYEN, T. A.; KAKOOEI, S.; YEGANEH, M.; LI, Y. (Eds) Corrosion Protection at the Nanoscale. 1ed.: Elsevier, 2020, pp. 315-343.

5. PARTICIPAÇÃO EM EVENTOS CIENTÍFICOS

XXII Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, 2019.

XV Evento de Educação em Química, 2017.

XXIX Congresso de Iniciação Científica da UNESP (1ª Fase), 2017.

XXIX Congresso de Iniciação Científica da UNESP (2ª Fase), 2017.

46ª Semana da Química e 1ª Semana da Engenharia Química, 2016.

Encontro de Docentes (ENDOC) - Inovação no Ensino, 2016.

VI Congresso Farmacêutico da UNESP e II Jornada de Engenharia de Bioprocessos e Biotecnologia, 2016.

XXVIII Congresso de Iniciação Científica da UNESP (1ª Fase).

45ª Semana da Química, 2015.

XXVII Congresso de Iniciação Científica da UNESP (1ª Fase).

XI Evento de Educação em Química, 2013.

XLIII Semana da Química, 2013.

II Congresso Paulista de Extensão e I Congresso de Extensão Universitária da Unifesp, 2012.

Dedico esse trabalho à minha família e principalmente aos meus pais, que sempre acreditaram no meu potencial, compreenderam todos os momentos de ausência e reconheceram sempre a importância da educação. Obrigado por fazerem o possível e o impossível por mim, com todo amor do mundo.

AGRADECIMENTOS

À minha família, pelo incentivo e carinho em todos os momentos.

Aos meus pais pelos esforços, amor, compreensão e apoio incondicional em todos os momentos da vida, principalmente, nos últimos sete anos na universidade.

Ao Ranilson, pela dedicação e disposição para ajudar direta ou indiretamente, pelos momentos de companheirismo, carinho, amor e pela compreensão aos momentos de ausência.

Ao Prof. Peter pela oportunidade de realizar este trabalho, pelas conversas, ensinamentos, dedicação e por sua orientação.

Aos professores Celso Santilli e Sandra Pulcinelli pela colaboração científica.

A todos os membros do Grupo de Físico-Química de Materiais por todo auxílio com as técnicas de caracterização, experimentos e discussão dos resultados do trabalho, em especial, a Samarah Harb, Andressa Trentin, Vitor Benaglia, Mariana Selvaggio e Thiago Carneiro.

Aos amigos antigos, e aos novos amigos que a universidade proporcionou, por compartilharem momentos incríveis comigo e tornarem os momentos da vida mais agradáveis e descontraídos.

A todos os funcionários do Instituto de Química da UNESP Araraquara, por todo apoio e por proporcionarem o ambiente propício para o desenvolvimento do trabalho.

Ao INCT Tecnologias Ecoeficientes Avançadas em Produtos Cimentícios (CEMtec) pela bolsa concedida, por toda contribuição e oportunidade.

A agência de fomento, Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo financiamento durante todo o período do Mestrado, processo n° 88887.136401/2017-00, Código de Financiamento 001.

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

(Marie Curie)

RESUMO

A corrosão do aço de reforço é a principal causa de falha de estruturas de concreto armado e, na ausência de manutenção preventiva, resulta em tragédias e implicações financeiras, sociais e ambientais. O alto valor de pH da solução de poro do concreto ($\text{pH} \pm 14$) contribui para a formação de uma fina camada de óxido passivo na superfície do vergalhão de aço, no entanto, íons agressivos como cloretos podem permear essa barreira. Para superar esses problemas, novos materiais nanocompósitos à base de híbridos orgânico-inorgânicos, combinando polímeros e materiais cerâmicos em uma única fase, mostraram-se promissores como revestimentos anticorrosivos. Nesse contexto, os revestimentos à base de PMMA (polimetacrilato de metila)-sílica e epóxi-sílica foram preparados combinando a metodologia sol-gel (policondensação hidrolítica de organosilanos) e polimerização radicalar de monômeros/ reação de cura da fase orgânica. A influência das diferentes proporções de iniciador térmico (BPO, peróxido de benzoíla/MMA, metacrilato de metila) e do agente de cura (DETA, dietiltriamina/DGEBA, poli (bisfenol-A-co-epicloridrina)) nas propriedades estruturais e de barreira de longo prazo foram investigadas para os dois sistemas híbridos. Os resultados da análise estrutural confirmaram a formação do híbrido PMMA-sílica, depositado em substratos aço de reforço no formato de disco por *dip-coating*. Os revestimentos com espessura entre 13-15 μm , possuem uma estabilidade térmica de até 260 ° C, elevada adesão a superfície metálica (>13 MPa), e morfologia homogênea e ausente de poros. As medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) em solução de NaCl 3,5% mostraram uma excelente resistência à corrosão com módulo de impedância a baixa frequência de até 100 $\text{G}\Omega \text{ cm}^2$, com uma durabilidade superior a 250 dias, enquanto resistência à corrosão semelhante, mas com vida útil inferior foram obtidas em solução de poros de concreto simulado alcalina (SCPS1) e carbonatada (SCPS2). O revestimento preparado com razão intermediária de BPO/MMA = 0,05 depositado por *dip-coating* na superfície tridimensional das barras de aço de reforço apresentou uma excelente resistência à corrosão e módulo de impedância a baixa frequência, após 4 h de imersão, de $\sim 3 \text{ G}\Omega \text{ cm}^2$ em solução de NaCl 3,5% e SCPS2 com durabilidade de 14 dias, e $\sim 90 \text{ M}\Omega \text{ cm}^2$ em solução SCPS1 e durabilidade de 7 dias. Híbridos epóxi-sílica resultaram em revestimentos homogêneos, transparentes, ligeiramente hidrofóbicos, com boa adesão (>8 MPa), espessuras entre 8-12 μm , estabilidade térmica de até 328° C, e alta resistência à corrosão. Para a melhor formulação, valores de módulo de impedância de $\sim 1 \text{ G}\Omega \text{ cm}^2$ e durabilidade de várias semanas foram obtidas nas soluções estudadas.

PALAVRAS-CHAVE: Nanocompósitos (Materiais), Processo sol-gel, Concreto armado, Revestimentos protetores, Aço carbono

ABSTRACT

Corrosion of reinforcing steel is the principal cause of failure of reinforced concrete structures and, in the absence of preventive maintenance, results in tragedies and financial, social and environmental implications. The high pH value of the concrete pore solution ($\text{pH} \approx 14$) contributes to the formation of a thin passive oxide layer on the surface of steel rebar, however, aggressive ions such as chlorides can permeate this barrier. To overcome these problems novel nanocomposite materials based on organic-inorganic hybrids have been developed to protect effectively reinforcing steel, combining polymers and ceramic materials in a single phase. In this context, coatings based on PMMA (methyl polymethacrylate)-silica and epoxy-silica were prepared by combining the sol-gel methodology (hydrolytic polycondensation of organosilanes) and radical monomer polymerization/curing reaction of the organic phase. The influence of different proportions of the thermal initiator (BPO, benzoyl peroxide / MMA, methyl methacrylate) and the curing agent (DETA, diethyltriamine / DGEBA, poly (bisphenol-A-co-epichlorohydrin)) in the structural and long-term barrier properties was investigated for the both hybrid systems. The results of the structural analysis confirmed the formation of the PMMA-silica hybrids, deposited by dip-coating on reinforcing steel substrates in form of discs. The coatings have a thickness between 13-15 μm , thermal stability up to 260 $^{\circ}\text{C}$, high adhesion to the surface metallic ($> 13 \text{ MPa}$), and homogeneous morphology without defects or pores. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) measurements in 3.5% NaCl solution showed excellent corrosion resistance to with a low-frequency impedance modulus of up to 100 $\text{G}\Omega \text{ cm}^2$ and a durability greater than 250 days, while similar corrosion resistance but somewhat lower lifetime was obtained in simulated alkaline (SCPS1) and carbonated (SCPS2) concrete pore solution. Coatings with the intermediate ratio $\text{BPO/MMA} = 0,05$ deposited by dip-coating on the three-dimensional surface of the reinforcing steel bars showed excellent corrosion resistance with a low-frequency impedance modulus after 4 h of immersion of $\sim 3 \text{ G}\Omega \text{ cm}^2$ in 3.5% NaCl and SCPS2 solution with durability 14 days, and $\sim 90 \text{ M}\Omega \text{ cm}^2$ in SCPS1 solution, and durability of 7 days. Epoxy-silica hybrids resulted homogeneous, transparent, slightly hydrophobic coatings, with good adhesion ($> 8 \text{ MPa}$), thicknesses between 8-12 μm , thermal stability up to 328 $^{\circ}\text{C}$ and high resistance to corrosion. For the best formulation impedance modulus values of $\sim 1 \text{ G}\Omega \text{ cm}^2$ and several weeks of durability were achieved for the studied solutions.

KEYWORDS: Nanocomposites (Materials), Sol-gel process, Steel-reinforced concrete, Protective coatings, Carbon steel

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1.(a) Estruturas representativas de híbridos orgânico-inorgânico classe I e classe II, e (b) Estrutura molecular de agentes de acoplamento entre as fases orgânica e inorgânica.	19
Figura 2. (a) Principais etapas para obtenção de materiais pelo processo sol-gel, e (b) Reações genéricas envolvidas na obtenção de materiais híbridos orgânico-inorgânicos pelo processo sol-gel.	20
Figura 3. Reação de polimerização radicalar para a formação do PMMA utilizando peróxido de benzoíla (BPO) e o monômero metacrilato de metila (MMA).	22
Figura 4. Formação de um polímero reticulado termoendurecido por reação de agentes de cura, contendo grupos funcionais de amina, com o anel epóxi da resina.	23
Figura 5. Fotos do antes e depois do colapso da ponte em Gênova, na Itália [Renascença/Reuters].	25
Figura 6. Ilustração esquemática da corrosão na interface aço-concreto com reação anódica (cinza) e catódica (azul).	26
Figura 7. Gráfico de barras de publicações científicas de 1990 a 2020, encontradas na base de dados Scopus usando as palavras-chave “Organic-Inorganic Hybrid” e “Organic-Inorganic Coatings”.	29
Figura 8. Estruturas moleculares dos precursores empregados na síntese do híbrido PMMA-sílica.	33
Figura 9. Estruturas moleculares dos precursores empregados na síntese do híbrido epóxi-sílica.	34
Figura 10. Etapas do processo de síntese para os híbridos PMMA-sílica e epóxi-sílica.	36
Figura 11. Esquema da célula eletroquímica utilizada nas medidas de EIS.	42
Figura 12. Espectros de FTIR de híbridos PMMA-sílica preparados com diferentes proporções de iniciador térmico (BPO).	44
Figura 13. Curvas de TG e DTG dos híbridos PMMA-sílica preparados com diferentes proporções de iniciador térmico (BPO) em: (a) atmosfera inerte (N ₂), (b) atmosfera oxidativa de ar, e (c) estrutura molecular do PMMA destacando o segmento cabeça-cabeça (T ₁), insaturação terminal (T ₂), e segmento cabeça-cauda (T ₃).	46
Figura 14. Mecanismo de despolimerização do PMMA através da transferência de radical para o final da cadeia de vinil do polímero [Adaptado de Manring e colaboradores [58].	47
Figura 15. (a) Gráficos da intensidade de espalhamento SAXS de híbridos preparados com diferentes proporções BPO/MMA, (b) Representação estrutural de híbridos PMMA-sílica, e (c) Estrutura representativa da distribuição dos nanodomínios de sílica na matriz polimérica.	49
Figura 16. (a) Imagens representativas do aço de reforço não revestido e revestido com híbrido PMMA-sílica, e do filme híbrido não suportado (monolito), (b) Micrografia óptica dos filmes	

híbridos depositados no substrato de aço de reforço, e (c) Imagem topográfica 3D de AFM dos revestimentos depositados em aço de reforço.	50
Figura 17. Gráficos de Nyquist e de Bode do módulo da impedância e ângulo de fase em função da frequência para o aço de reforço após 1 dia de imersão nas soluções de poro de concreto simulado (SCPS1 e SCPS2) e em solução NaCl 3,5%, 25 °C.	52
Figura 18. (a) Gráficos de Nyquist e de Bode do módulo da impedância e ângulo de fase em função da frequência para os revestimentos híbridos PMMA-sílica preparados com diferentes proporções de iniciador térmico (BPO), após 1 dia de imersão em solução NaCl 3,5%, 25 °C; (b-d) Circuitos elétricos equivalentes usados para ajustar os dados EIS.....	53
Figura 19. Gráficos de Nyquist e de Bode do módulo da impedância e ângulo de fase em função da frequência para os revestimentos híbridos PMMA-sílica preparados com diferentes proporções de iniciador térmico (BPO) imersos em NaCl 3,5%: (a) B0.05 (BPO/MMA= 0,05) e (b) B0.1 (BPO/MMA= 0,1).	56
Figura 20. Gráficos de Nyquist e de Bode do módulo da impedância e ângulo de fase em função da frequência para os revestimentos híbridos PMMA-sílica preparados com diferentes proporções de iniciador térmico (BPO), após 1 dia de imersão em solução SCPS1 (pH ≈ 14), 25 °C.	59
Figura 21. Gráficos de Nyquist e de Bode do módulo da impedância e ângulo de fase em função da frequência para os revestimentos híbridos PMMA-sílica preparados com diferentes proporções de iniciador térmico (BPO) imersos em solução SCPS1 (pH ≈ 14): (a) B0.05 (BPO/MMA= 0,05) e (b) B0.1 (BPO/MMA= 0,1).	60
Figura 22. Curvas de polarização para o aço de reforço não revestido e revestimentos híbridos preparados com diferentes proporções de iniciador térmico (BPO) após 5 horas de imersão em solução SCPS1 (pH ≈ 14).	61
Figura 23. Gráficos de Nyquist e de Bode do módulo da impedância e ângulo de fase em função da frequência para os revestimentos híbridos PMMA-sílica preparados com diferentes proporções de iniciador térmico (BPO), após 1 dia de imersão em solução SCPS2 (pH ≈ 8), 25 °C.	62
Figura 24. Gráficos de Nyquist e de Bode do módulo da impedância e ângulo de fase em função da frequência para os revestimentos híbridos PMMA-sílica preparados com diferentes proporções de iniciador térmico (BPO) imersos em solução SCPS2 (pH ≈ 8): (a) B0.025 (BPO/MMA= 0,025), (b) B0.05 (BPO/MMA= 0,05) e (c) B0.1 (BPO/MMA= 0,1).	63
Figura 25. Espectros de FTIR de híbridos epóxi-sílica preparados com diferentes proporções de agente de cura (DETA).	68
Figura 26. Curvas de TG e DTG dos híbridos epóxi-sílica preparados com diferentes proporções de agente de cura (DETA) (a) Atmosfera inerte (N ₂), (b) Atmosfera oxidativa de ar, e (c) Mecanismo de decomposição térmica da estrutura híbrida, em que R representa a ligação com a resina epóxi DGEBA.	70

Figura 27. (a) Gráficos da intensidade de espalhamento SAXS de híbridos preparados com diferentes proporções de agente de cura (DETA) ajustadas de acordo com o modelo de Guinier-Porod (linhas pretas), (b) Estrutura representativa da distribuição dos nanodomínios de sílica e sua geometria na matriz epoxídica.	72
Figura 28. (a) Imagens representativas do aço de reforço não revestido e revestido com híbrido epóxi-sílica, e do filme híbrido não suportado (monolito), (b) Micrografia óptica dos filmes híbridos depositados no substrato de aço de reforço, e (c) Imagem topográfica 3D de AFM dos revestimentos depositados em aço de reforço.	73
Figura 29. Gráficos de Nyquist e de Bode do módulo da impedância e ângulo de fase em função da frequência para os revestimentos híbridos epóxi-sílica preparados com diferentes proporções de agente de cura (DETA) em função do tempo de imersão em solução de NaCl 3,5%, 25 °C: (a) D2.4, (b) D3.2 e (c) D4.8.	75
Figura 30. Gráficos de Nyquist e de Bode do módulo da impedância e ângulo de fase em função da frequência para os revestimentos híbridos epóxi-sílica preparados com diferentes proporções de agente de cura (DETA) em função do tempo de imersão em solução SCPS1 (pH ≈ 14), 25 °C: (a) D2.4, (b) D3.2 e (c) D4.8.	76
Figura 31. Gráficos de Nyquist e de Bode do módulo da impedância e ângulo de fase em função da frequência para os revestimentos híbridos epóxi-sílica preparados com diferentes proporções de agente de cura (DETA) em função do tempo de imersão em solução SCPS2 (pH ≈ 8), 25 °C: (a) D2.4, (b) D3.2 e (c) D4.8.	77
Figura 32. Parâmetros variados para o híbrido PMMA-sílica_B0.05. Os parâmetros em verde foram os que resultaram em revestimentos com melhor eficiência anticorrosiva.	81
Figura 33. Micrografias ópticas do aço de reforço antes do tratamento ácido.	82
Figura 34. Micrografias ópticas do aço de reforço após o tratamento ácido.	83
Figura 35. Aço de reforço não revestido e revestido com o híbrido PMMA-sílica_B0.05.	84
Figura 36. Gráficos de Bode do módulo da impedância em função da frequência para os revestimentos híbridos PMMA-sílica com a proporção BPO/PMMA = 0,05 depositados sob as barras de aço de reforço em função do tempo de imersão (a) em solução salina de NaCl 3,5%, (b) solução poro de concreto simulado SCPS1 (pH ≈ 14), e (c) solução poro de concreto simulado SCPS2 (pH ≈ 8).	85

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Composição e pH das soluções de poro de concreto simulado.	41
Tabela 2. Propriedades e parâmetros característicos da degradação térmica dos híbridos PMMA-sílica.	48
Tabela 3. Propriedades dos híbridos de PMMA-sílica: distância de correlação (d) determinada por SAXS; força de adesão ao substrato medida pelo teste de <i>pull-off</i> ; ângulo de contato com a água; espessura do filme obtida por interferometria óptica; rugosidade da superfície (R_{rms}) extraída por AFM; percentual de porosidade e densidade obtidos por picnometria.	51
Tabela 4. Módulo de impedância em baixa frequência (4 mHz) após 1, 35 e 250 dias de imersão em solução salina de NaCl 3,5%, razão $ Z _{lf} 1d / Z _{lf} 35d$, e tempo de vida, obtidos por EIS.	54
Tabela 5. Parâmetros extraídos pelo ajuste dos dados do EIS para os revestimentos híbridos PMMA-sílica após 1 dia de imersão usando os circuitos elétricos equivalentes apresentados na Figura 18b-d.	54
Tabela 6. Propriedades de revestimentos anticorrosivos aplicados na proteção de superfícies metálicas.	57
Tabela 7. Módulo de impedância em baixa frequência (4 mHz) após 1 e 7 dias de imersão em solução alcalina SCPS1, razão $ Z _{lf} 1d / Z _{lf} 7d$, e tempo de vida, obtidos por EIS; Densidade de corrente resultante da intersecção das ramificações anódica e catódica (i) e o potencial correspondente (E) obtidos das curvas de polarização.	59
Tabela 8. Módulo de impedância em baixa frequência (4 mHz) após 1, 35 e 100 dias de imersão em solução SCPS2 (pH \approx 8); razão $ Z _{lf} 1d / Z _{lf} 35d$; e tempo de vida, obtidos por EIS.	62
Tabela 9. Propriedades de revestimentos anticorrosivos aplicados na proteção de superfícies metálicas.	65
Tabela 10. Propriedades e parâmetros característicos da degradação térmica dos híbridos epóxi-sílica.	71
Tabela 11. Propriedades dos híbridos de epóxi-sílica: coeficiente de Porod (α), variável de dimensão para forma (s) e raio de giro (R_g) determinados por SAXS; força de adesão ao substrato medida pelo teste de <i>pull-off</i> ; rugosidade da superfície (R_{rms}) extraída por AFM ângulo de contato com a água; espessura do filme obtida por interferometria óptica; percentual de porosidade e densidade obtidos por picnometria.	72
Tabela 12. Módulo de impedância em baixa frequência (4 mHz) após 1, 7, 60 e 70 dias de imersão em solução salina de NaCl 3,5% e soluções de poro de concreto simulado (SCPS1 e SCPS2) obtidos por EIS.	78
Tabela 13. Propriedades de revestimentos anticorrosivos a base de epóxi aplicados na proteção de superfícies metálicas em soluções de poro de concreto simulado.	79
Tabela 14. Propriedades de revestimentos anticorrosivos a base de epóxi aplicados na proteção de superfícies metálicas.	80

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AFM	Microscopia de força atômica
APTES	3-Aminopropiltriétoxisilano
APTMS	Aminopropiltrimetóxisilano
BPA	Bisfenol A
BPO	Peróxido de benzoíla
cm	Centímetro
CCCs	Revestimentos de conversão química baseados em cromato
CNTs	Nanotubos de carbono
DETA	Dietilenotriamina
DGEBA	Éter diglicídico de bisfenol A ou poli (bisfenol-A-co-epicloridrina)
EIS	Espectroscopia de impedância eletroquímica
EEC	<i>Electrical equivalent circuits</i>
FTIR/ATR	Espectroscopia vibracional na região do Infravermelho com transformada de Fourier
GO	Óxido de grafeno
GPTMS	(3-glicidoxipropil) trimetóxisilano
Φ	Ângulo de fase
Hz	Hertz
HDL	Hidróxido duplo lamelar
HDGS	Aço galvanizado a quente
HEMA	2-Hidroxietilmetacrilato
L	Litro
min	Minuto
mm	Milímetro
MMA	Metacrilato de metila
MPTS	3-Metacriloxipropiltrimetóxisilano
MTES	Metiltriétoxisilano
nm	Nanômetro
OIH	Híbridos orgânico-inorgânicos
ORMOSILS	Silicatos organicamente modificados

PAB	Ácido aminobenzóico
pH	Potencial hidrogeniônico
PIB	Produto interno bruto
PMMA	Poli(metacrilato de metila)
PTFE	Politetrafluoroetileno
PU	Poliuretano
RC	Concreto armado
R_g	Raio de giro
RMS	<i>Root mean square</i>
R_{rms}	Rugosidade RMS
SAXS	Espalhamento de Raios-X a baixos ângulos
SCPS	Solução de poro de concreto simulado
SiO ₂	Dióxido de silício
TEOS	Tetraetilortossilicato
TGA	Análise termogravimétrica
THF	Tetrahidrofurano
TMOS	Tetrametilortossilicato
TMSPh	Tris (trimetilsilil) fosfato
u.a.	Unidade arbitrária
Z	Impedância
$ Z _{lf}$	Módulo de impedância a baixa frequência
μm	Micrometro
μF	Microfarad
Ω	Ohm
θ	Ângulo de contato
$^{\circ}\text{C}$	Graus Celsius

Sumário

1.1 Híbridos orgânico-inorgânicos	18
1.2 Híbridos PMMA-sílica e Epóxi-sílica	20
1.3 Desafios da corrosão no contexto da construção civil e métodos de proteção	24
1.3.1 Revestimentos híbridos orgânico-inorgânicos	27
2. OBJETIVOS	31
2.1 Objetivo geral	31
2.2 Objetivos específicos	31
3. METODOLOGIA	31
3.1 Síntese de híbridos PMMA-sílica e Epóxi-sílica	31
3.2 Técnicas de caracterização	36
3.2.1 Espectroscopia vibracional na região do Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR/ATR)	37
3.2.2 Espalhamento de Raios-X a baixo ângulo (SAXS)	37
3.2.3 Análise termogravimétrica (TGA)	38
3.2.4 Microscopia óptica	39
3.2.5 Microscopia de força atômica (AFM)	39
3.2.6 Molhabilidade	39
3.2.7 Espessura	39
3.2.8 Adesão	40
3.2.9 Porosidade	40
3.2.10 Ensaio eletroquímico	41
3.2.10.1 Solução de poro de concreto simulado (SCPS - <i>Simulated Concrete Pore Solutions</i>)	41
3.2.10.2 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS)	42
3.2.10.3 Curvas de polarização	43
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	43
4.1 PMMA-sílica	43
4.1.1 Conclusões parciais	66
4.2 Epóxi-sílica	66
4.2.1 Conclusões parciais	80
4.3 Revestimentos híbridos PMMA-sílica em vergalhões de aço de reforço	81
5. CONCLUSÕES	86
6. PERSPECTIVAS FUTURAS	87
REFERÊNCIAS	88

1.1 Híbridos orgânico-inorgânicos

As tecnologias recentes destacam compósitos provenientes de combinações de materiais convencionais com diferentes propriedades. Individualmente um número reduzido de materiais orgânicos ou inorgânicos englobam todas as propriedades físicas e mecânicas necessárias para uma determinada aplicação. Neste contexto, os híbridos orgânico-inorgânicos (OIH – *organic-inorganic hybrid*) surgem como uma alternativa para obtenção de novos materiais multifuncionais.

Os híbridos orgânico-inorgânicos representam uma classe de materiais constituídos pela combinação de componentes orgânicos (epóxi, poli(metacrilato de metila), poliuretana, polímeros naturais etc.) e inorgânicos (SiO_2 , CeO_2 , TiO_2 , ZrO_2 etc.) dispersos em escala molecular ou nanométrica que, normalmente, apresentam propriedades complementares [1]. Desse modo, os materiais híbridos combinam a processabilidade e a flexibilidade dos polímeros orgânicos com a estabilidade térmica, mecânica e química dos materiais cerâmicos.

No contexto histórico, os primeiros materiais constituídos de componentes orgânicos e inorgânicos tiveram origem na indústria de tintas, em que pigmentos inorgânicos eram adicionados em misturas orgânicas. Porém, o termo “*híbrido orgânico-inorgânico*” começou a ser empregado nos últimos 30 anos, com o desenvolvimento dos silicatos organicamente modificados (ORMOSILS) [2].

Os híbridos podem ser classificados em duas categorias quanto à força de interação entre as fases orgânica e inorgânica: *classe I*, em que as fases interagem por meio de ligações de hidrogênio, forças de van der Waals ou ligações iônicas, e *classe II* (Figura 1), que possuem ligações covalentes entre as fases [2]. No último, moléculas bifuncionais denominadas de acopladoras são fundamentais, pois provém as ligações entre a componente orgânica e inorgânica por meio dos grupos acrilato, epóxi, siloxano, entre outros, e melhoram a dispersão da fase inorgânica. Alguns exemplos de moléculas acopladoras de monômeros acrilato contendo grupos funcionais silanos ou hidroxilas terminais estão apresentadas na Figura 1 como, o 3-metacriloxipropiltrimetoxissilano (MPTS), (3-glicidoxipropil) trimetoxissilano (GPTMS), 3-Aminopropiltriethoxissilano (APTES) e 2-hidroxietilmetacrilato (HEMA).

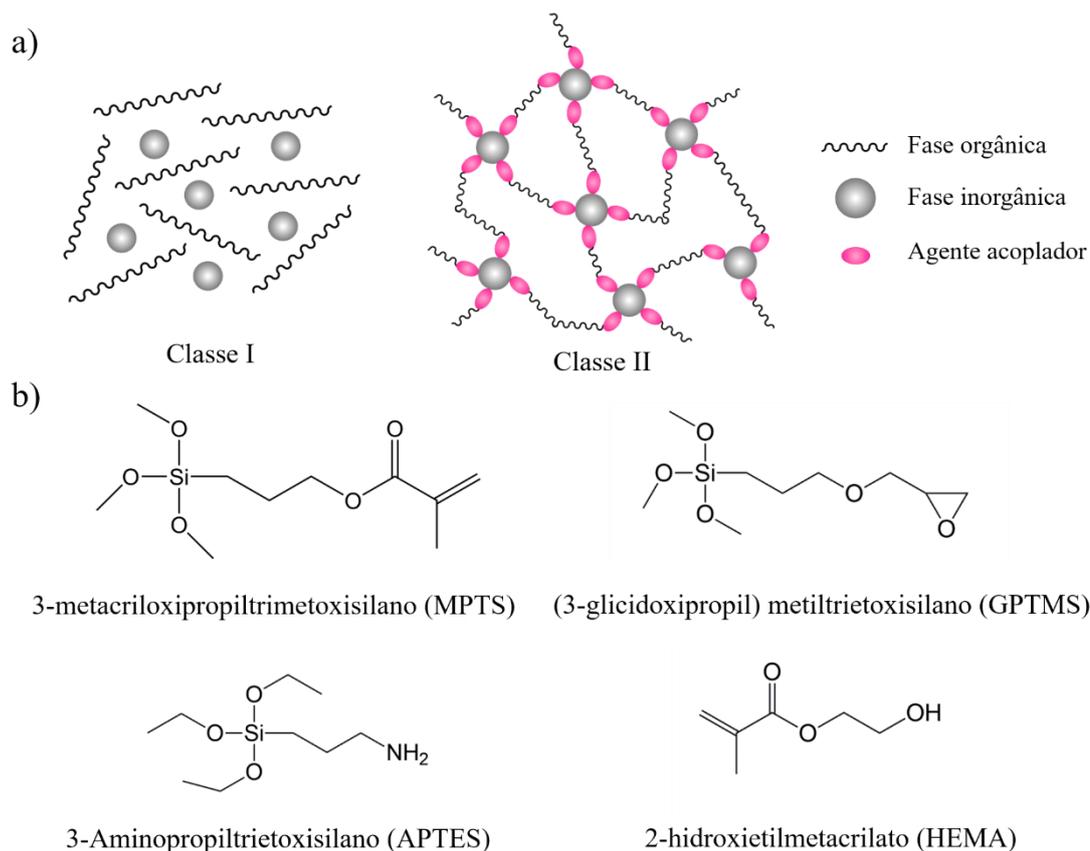


Figura 1.(a) Estruturas representativas de híbridos orgânico-inorgânico classe I e classe II, e (b) Estrutura molecular de agentes de acoplamento entre as fases orgânica e inorgânica.

O processo sol-gel (Figura 2a) é a metodologia comumente utilizada na síntese de híbridos, em que as reações de hidrólise e condensação do precursor transformam o sol (uma suspensão de partículas coloidais em um líquido) em um gel, constituído por uma rede rígida tridimensional interconectada contendo o solvente intercalado. Nas reações químicas da hidrólise e condensação, envolvidas no processo sol-gel (Figura 2b), são utilizados principalmente precursores alcóxidos metálicos devido a sua alta reatividade com água. O alcóxido mais empregado é o tetraetilortossilicato (TEOS – $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$) [3].

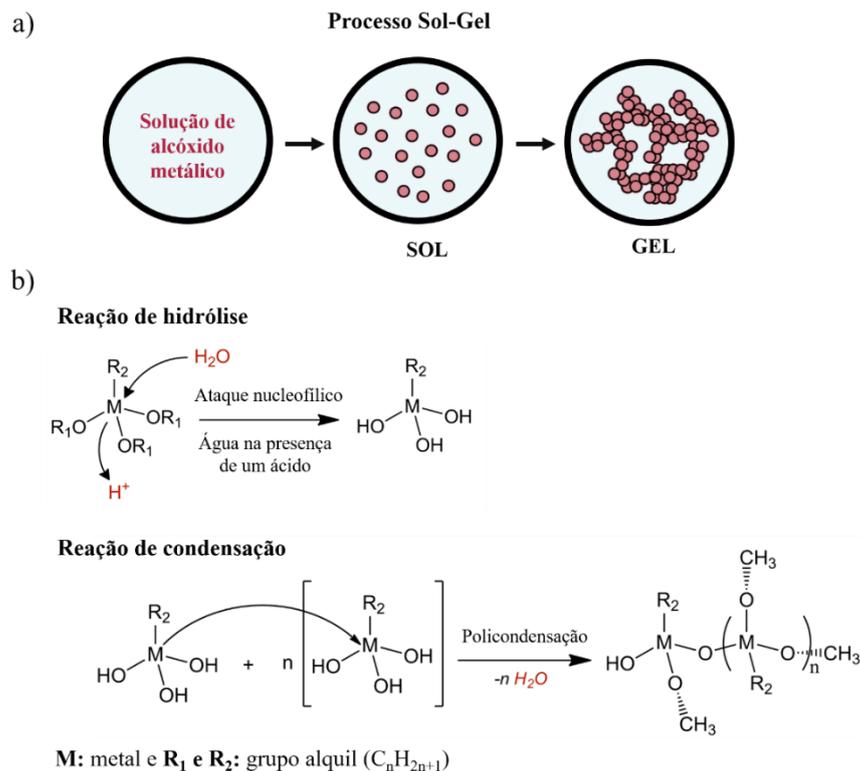


Figura 2. (a) Principais etapas para obtenção de materiais pelo processo sol-gel, e (b) Reações genéricas envolvidas na obtenção de materiais híbridos orgânico-inorgânicos pelo processo sol-gel.

A diversidade de combinações entre componentes orgânicos e inorgânicos e o uso do processo sol-gel na obtenção dos híbridos permite a síntese de materiais homogêneos, com elevado grau de pureza sem a necessidade de altas temperaturas ou condições extremas, em conjunto com o controle da estrutura e das propriedades funcionais. Essa versatilidade resultou em aplicações dos materiais orgânico-inorgânicos em diferentes campos como, catálise, (bio)sensores, microeletrônica, biomateriais, sistemas de liberação de fármacos, células a combustível, revestimentos protetores, entre outros [4].

1.2 Híbridos PMMA-sílica e Epóxi-sílica

O poli(metacrilato de metila) (PMMA) também conhecido como Plexiglas® é um dos polímeros acrílicos mais importantes. O PMMA é um polímero termoplástico amorfo, transparente, incolor, com elevada resistência ao impacto, resistência à luz UV, resistência a riscos, e apresenta condições favoráveis de processamento [5]. Essas características tornaram o PMMA um polímero amplamente utilizado nas áreas de síntese de novos materiais, dispositivos

ópticos, componentes eletrônicos e biomédicos, nanotecnologia, tintas, revestimentos e objetos de uso geral na construção, eletrodomésticos, automóveis, móveis, entre outros [5].

O PMMA pode ser obtido por uma variedade de mecanismos de polimerização, sendo o mais comum a polimerização radicalar do monômero metacrilato de metila (MMA), como mostrado na Figura 3. Os radicais livres podem ser produzidos por irradiação UV, decomposição térmica ou fotoquímica de agentes como os peróxidos orgânicos, como o peróxido de benzoíla (BPO). A presença de um elétron não emparelhado nos radicais livres gera um centro altamente reativo, que está propenso a ganhar um elétron através da quebra da ligação dupla em outra molécula para a abstração do elétron a fim de formar um par de elétrons. A quebra da ligação dupla pelos radicais livres provenientes da decomposição térmica do iniciador resulta na formação de outro radical livre e a reação de polimerização se propaga por adições sucessivas de monômero, e termina quando dois radicais formam uma ligação cessando o crescimento da cadeia polimérica [6].

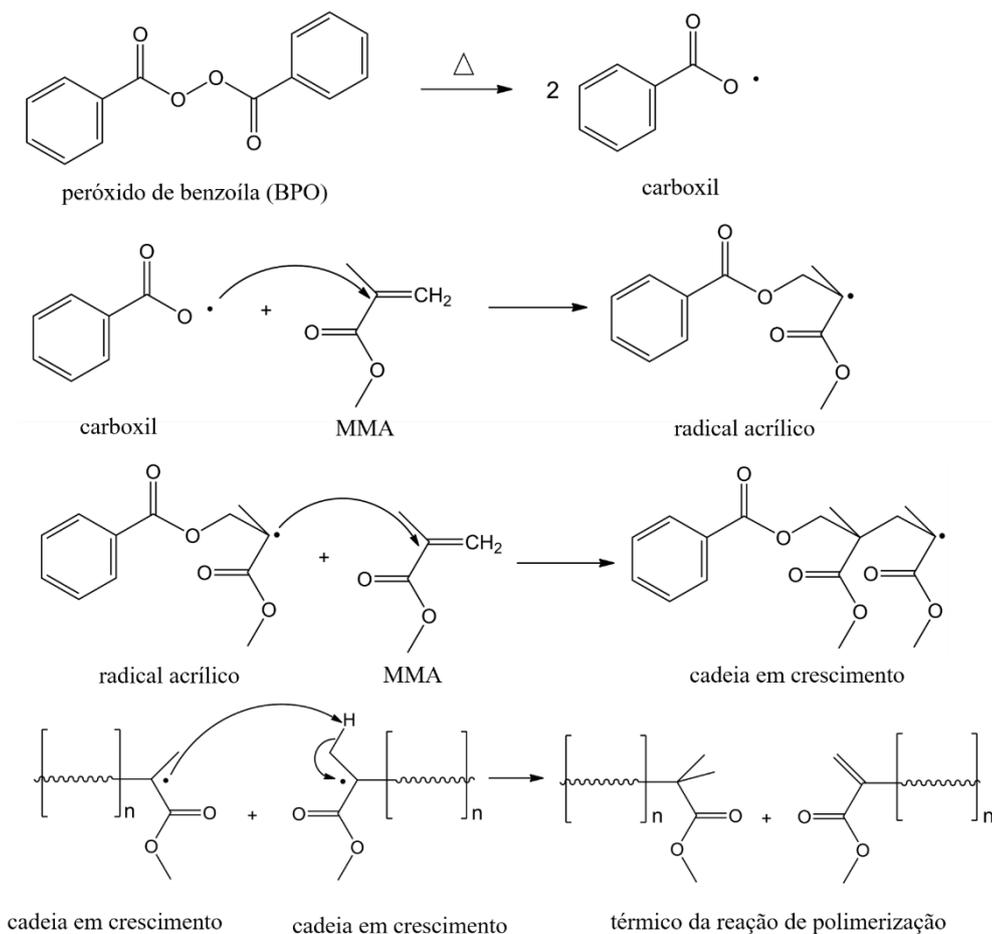


Figura 3. Reação de polimerização radicalar para a formação do PMMA utilizando peróxido de benzoíla (BPO) e o monômero metacrilato de metila (MMA).

Embora apresentem propriedades interessantes os sistemas acrílicos também possuem limitações, como baixa estabilidade térmica e resistência mecânica, intumescimento das cadeias polimérica e baixa adesão em superfícies devido à ausência de ligações covalentes com o substrato, principalmente, em tintas e revestimentos [7,8]. No entanto, essas desvantagens podem ser superadas pela incorporação de componentes inorgânicos na matriz polimérica, melhorando as propriedades químicas, mecânicas e proporcionando novas características aos materiais híbridos [9,10].

As resinas epóxi são polímeros termoendurecidos com grupos funcionais epóxi em sua estrutura conhecido como oxirano (éter cíclico), que conferem reatividade a essa família de materiais. Existe uma diversidade de resinas epóxi disponíveis comercialmente, no entanto, as comumente utilizadas são as glicidílicas obtidas a partir de reações com compostos de bisfenol,

como o bisfenol A (BPA), com a epiclorigrina (nome IUPAC: 2- (clorometil) oxirano)) resultando na formação do éter diglicídico de bisfenol A ou DGEBA [11].

A formação da rede tridimensional de epóxi pode ocorrer à temperatura ambiente ou a temperaturas elevadas, dependendo da natureza do agente de cura. Os agentes de cura mais usados são moléculas contendo nitrogênio com funcionalidade igual ou superior a três ($f \geq 3$), por exemplo, poliaminas e seus derivados. A funcionalidade é o número de sítios de ligação disponíveis, como $f = 5$ para a molécula de dietilenotriamina (DETA) [11]. As reações de cura ocorrem por ataque nucleofílico do tipo SN_2 dos elétrons do nitrogênio ao carbono menos substituído do anel oxirano, resultando em sua abertura e formação de um grupo OH (Figura 4). O nitrogênio da amina secundária formada, apesar de menos reativo, ataca outro anel epóxi, formando cadeias poliméricas reticuladas e melhorando substancialmente a estabilidade térmica, mecânica e química desses materiais [11].

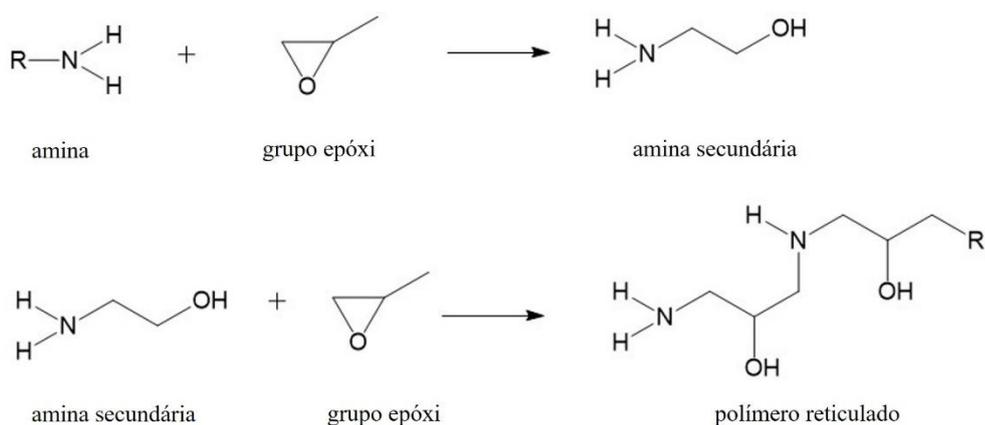


Figura 4. Formação de um polímero reticulado termoendurecido por reação de agentes de cura, contendo grupos funcionais de amina, com o anel epóxi da resina.

As resinas epóxi altamente reticuladas são rígidas e quebradiças o que limita seu uso em muitas aplicações, no entanto, a incorporação de componentes orgânicos e inorgânicos pode melhorar suas propriedades e possibilitar uma ampla variedade de aplicações, incluindo, revestimentos, adesivos, ferramentas industriais, indústria aeroespacial, materiais eletrônicos e sistemas biomédicos [12].

O dióxido de silício, SiO₂, é o material mais abundante na terra com alta estabilidade química e térmica, resistência mecânica, elevada dureza, resistência a abrasão, fácil rota sintética, baixa toxicidade, adesão à superfícies metálicas e excelente biocompatibilidade,

propriedades que tornam um nanocompósitos PMMA-SiO₂ e Epóxi-SiO₂ promissor em várias aplicações [13–15], especialmente, em revestimentos anticorrosivos para superfícies metálicas [16–24].

Desse modo, as propriedades dos nanocompósitos poliméricos (PMMA e epóxi) à base de sílica dependem de fatores como estrutura química do monômero, tipo e proporção dos constituintes, natureza e quantidade do agente de polimerização/cura, propriedades intrínsecas de cada material, acoplamento entre as fases, e o sinergismo entre os componentes responsáveis pela conectividade geral da estrutura final [1,25].

1.3 Desafios da corrosão no contexto da construção civil e métodos de proteção

Em nosso dia a dia utilizamos diferentes tipos de materiais metálicos em sua forma pura ou modificada, as ligas metálicas. Dentre os materiais metálicos mais utilizados está o ferro e suas ligas (aço), que são economicamente viáveis devido ao seu baixo custo na obtenção dos elementos constituintes até a fabricação. No entanto, os metais e as ligas metálicas estão susceptíveis à corrosão e sua estabilidade depende da disponibilidade de oxigênio, contato com íons altamente reativos, como o ânion cloreto, e o pH do ambiente ao qual está exposto [26].

A corrosão pode ser definida, de modo geral, como um processo resultante da ação do meio (ataque eletroquímico, químico ou eletrolítico) a um determinado material, causando sua deterioração e levando a alterações irreversíveis visualmente e estruturalmente, que interferem nas propriedades do material, como por exemplo, a resistência mecânica [27]. A corrosão dos metais é geralmente uma reação eletroquímica, em que no ânodo uma reação de oxidação libera elétrons, que são consumidos na reação de redução no cátodo, transformando o metal em seu minério natural (óxidos e hidróxidos).

Na construção civil, a utilização do aço ocorre em estruturas de concreto armado em conjunto com produtos cimentícios. O concreto reforçado com aço denominado de concreto armado (RC - *reinforced concrete*) é um material de baixo custo e matérias-primas de fácil disponibilidade. Entretanto, a vida útil das estruturas de concreto armado é limitada pelo processo de corrosão, ou seja, a sua durabilidade está relacionada à capacidade da camada de concreto impossibilitar ou limitar o transporte de umidade ou a entrada de substâncias agressivas para que não haja contato com o reforço de aço presente no interior da estrutura [26]. A incorporação de aditivos e inibidores para melhorar o desempenho do concreto contribuem

para obtenção de um material, em que a difusão das espécies corrosivas através da estrutura porosa é lenta, porém facilitada na presença de fissuras [26,28].

Os custos diretos com a corrosão atingem cerca de 3-4% do produto interno bruto (PIB) dos países, nos EUA são gastos cerca de US\$ 276 bilhões anuais, e no Canadá o custo para reparação de todas as estruturas de concreto armado afetadas pela deterioração da corrosão é de aproximadamente US\$ 74 bilhões [26,29]. No entanto, a realização de manutenção preventivas é negligenciada e as infraestruturas tornam-se vulneráveis resultando em tragédias como a queda da ponte construída na década de 1960 na cidade Gênova (Itália) em 2018 (Figura 5), que resultou na morte de aproximadamente 40 pessoas e investimentos milionários na recuperação dos danos.



Figura 5. Fotos do antes e depois do colapso da ponte em Gênova, na Itália [Renascença/Reuters].

Em geral, são dois os fatores que causam a corrosão do reforço no concreto armado (Figura 6): a carbonatação e a presença de íons cloreto. A carbonatação tem início na superfície com a difusão de CO_2 através dos poros de concreto, resultando na queda do pH da solução de poros, afetando a estabilidade do filme passivo formado na superfície do vergalhão de aço tornando-o susceptível à corrosão. Além disso, podem ocorrer reações entre CO_2 dissolvido na solução de poros com os hidróxidos presentes (NaOH , KOH e Ca(OH)_2) formando carbonatos, como o CaCO_3 insolúvel, que preenche os poros tornando o concreto menos permeável ao longo do tempo [26,30]. A presença de cloretos também é prejudicial à durabilidade das estruturas de RC. Sua incorporação pode ocorrer como parte da mistura de concreto pelo uso de CaCl_2 para endurecimento, ou pela penetração de água contendo cloreto (por exemplo água do mar). Seus principais efeitos negativos são: i) redução da solubilidade do Ca(OH)_2 e conseqüentemente o pH da solução de poros; ii) aumento do teor de umidade devido a presença de sais

higroscópicos; iii) aumento da concentração de íons Cl^- . Isto leva a destruição local do filme passivo do aço causando a corrosão por pite (corrosão localizada profunda). Conseqüentemente, para aumentar a vida útil das estruturas de RC, algumas medidas são empregadas, com destaque para o uso de aço galvanizado e revestimentos a base de resinas epóxi [28].

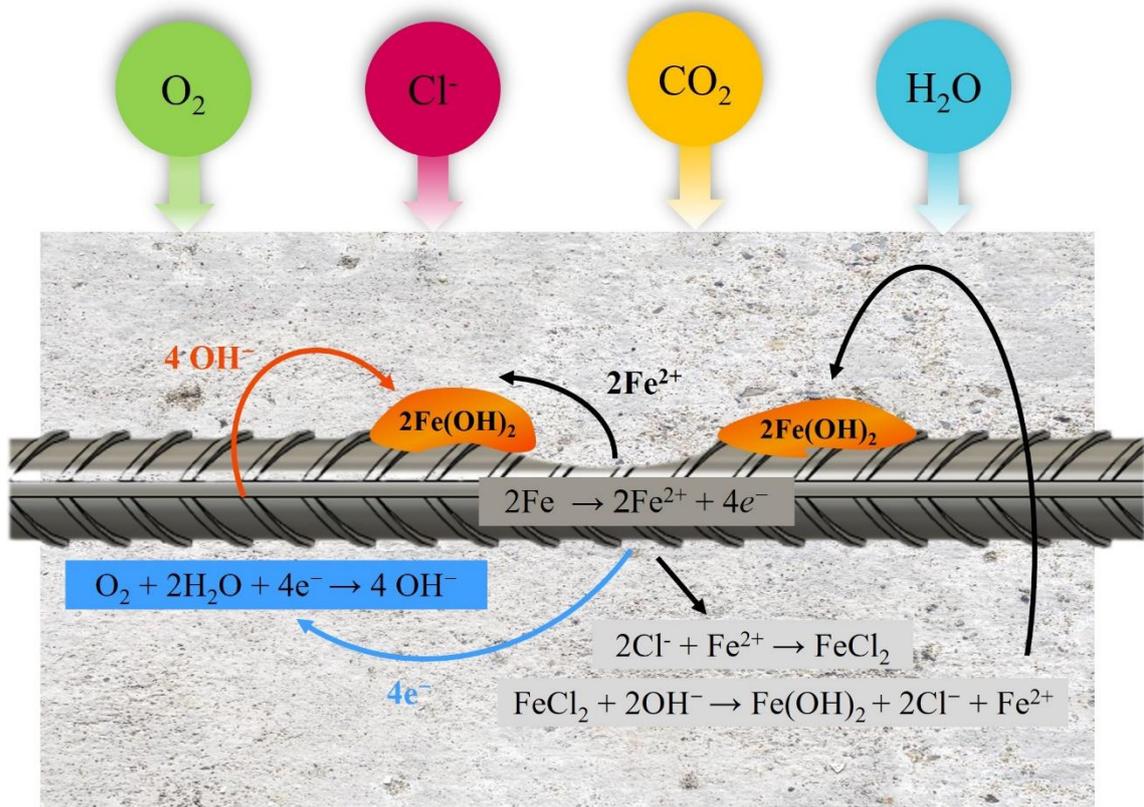


Figura 6. Ilustração esquemática da corrosão na interface aço-concreto com reação anódica (cinza) e catódica (azul).

O uso do aço galvanizado a quente (HDGS - *hot dip galvanized steel*) em ambiente de concreto fresco ainda é discutível com prós e contras na comunidade científica. Em relação às vantagens, tem-se: uma maior resistência aos cloretos quando comparado ao aço carbono não revestido; o efeito de proteção galvânica da camada de zinco que atua como cátodo sacrificial; produtos da corrosão menos volumosos que os óxidos de ferro, não afetando a interface cimento/reforço, e resistência a ambientes contendo carbonatos devido a formação de $\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$ [15,28,31,32]. No entanto, outros estudos apontam as desvantagens do uso de HDGS em ambientes altamente alcalinos e saturado de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, como o concreto fresco ($\text{pH} \geq 12,5$), em que o zinco é oxidado e a evolução de hidrogênio ocorre no meio, resultando no aumento da porosidade da pasta de cimento na interface e reduzindo a interação do aço de

reforço revestido com o concreto [15,32]. Desse modo, tem-se que o processo de corrosão do HDGS pode ocasionar o consumo total da camada de zinco ou formação de uma camada passiva. Dentre as alternativas para superar as desvantagens do aço galvanizado, tem-se a aplicação de revestimentos de conversão química baseados em cromato (CCCs - *Chromate conversion coatings*) ou aumento do teor de cromato do cimento. Entretanto, o cromato contém cromo hexavalente que é cancerígeno com seu uso regulamentado por leis ambientais, resultando em uma limitação da quantidade de Cr (VI) e na redução do uso de CCCs [33].

O uso de revestimentos epóxi também é alternativa para prolongar o tempo de vida útil de uma estrutura RC assim como o HDGS. No entanto, uso desses revestimentos na construção civil ocorre em uma escala limitada por apresentarem algumas desvantagens como, sensibilidade a danos mecânicos, defeitos durante o processo de deposição ou falhas nas dobras das barras, e redução na adesão do aço de reforço revestido com o concreto. Várias pesquisas mostraram que 6,5-25% das falhas em estruturas de RC utilizando aço de reforço revestido com epóxi, podem ser atribuídas a aderência do aço ao concreto [34,35].

Nessa temática, é evidente que a corrosão traz prejuízos econômicos, sociais e ambientais, e, portanto, é necessário o incentivo em estudos que buscam métodos de proteção contra a corrosão, econômicos e ambientalmente compatível, sem comprometer as propriedades estruturais do concreto armado.

1.3.1 Revestimentos híbridos orgânico-inorgânicos

Vários métodos de proteção foram desenvolvidos como alternativas para superar os problemas causados pela corrosão dos metais, incluindo o uso de: novas ligas metálicas com maior resistência à corrosão; inibidores de corrosão, substâncias como fosfatos, silicatos, entre outros, que por uma combinação de mecanismos reduzem a corrosão; proteção catódica, pelo uso de metais de sacrifícios; camada de conversão para a produção de uma superfície metálica resistente como, fosfatização, cromatização e anodização; e revestimentos protetores, que atuam como barreira física entre a superfície metálica e o meio de exposição [36].

Neste contexto, os revestimentos protetores apresentam diversas vantagens como, custos de produção relativamente baixos, compatibilidade ambiental e elevado desempenho como barreira à difusão de espécies agressivas. Assim, diferentes tipos de revestimentos protetores para o recobrimento de superfícies metálicas têm sido desenvolvidos, tanto orgânicos, como inorgânicos, e mais recentemente híbridos orgânico-inorgânicos. Revestimentos orgânicos são

compostos de materiais como epóxi, PMMA, poliuretano (PU), e outros, apresentam facilidade de aplicação em diversas geometrias e superfícies, e sua estrutura densa e homogênea fornece alta resistência a corrosão, entretanto, os revestimentos puramente poliméricos apresentam limitações quanto a estabilidade térmica, resistência mecânica e adesão em superfícies metálicas[36]. Os revestimentos inorgânicos compreendem as cerâmicas (sílica, titânia, zircônia, alumina), entre outros, e embora forneçam boa proteção em comparação aos substratos não revestidos, exibem limitações como porosidade residual, micro rachaduras induzidas pelo estresse interno, que afetam o desempenho como barreira protetora [37].

Considerando as desvantagens dos revestimentos orgânicos e inorgânicos, a combinação de ambos materiais como híbridos orgânico-inorgânicos tem se mostrado um método promissor para a proteção contra corrosão de superfícies metálicas [36]. A diversidade de combinações das fases resultou no desenvolvimento de um novo campo de pesquisa na ciência de materiais.

Pesquisas em bases de dados como o Scopus, utilizando os termos “*Organic-Inorganic Hybrid*” e “*Organic-Inorganic Coatings*” para busca em palavras-chaves, retornaram 2244 artigos científicos publicados desde 1994 para os revestimentos híbridos. O gráfico da Figura 7 mostra que entre 2014-2019 as publicações aumentaram por um fator 57 comparado com o período 1990-1995, ou seja, o equivalente a 20% das pesquisas de materiais híbridos orgânico-inorgânicos está direcionado para o desenvolvimento de revestimentos híbridos orgânico-inorgânicos.

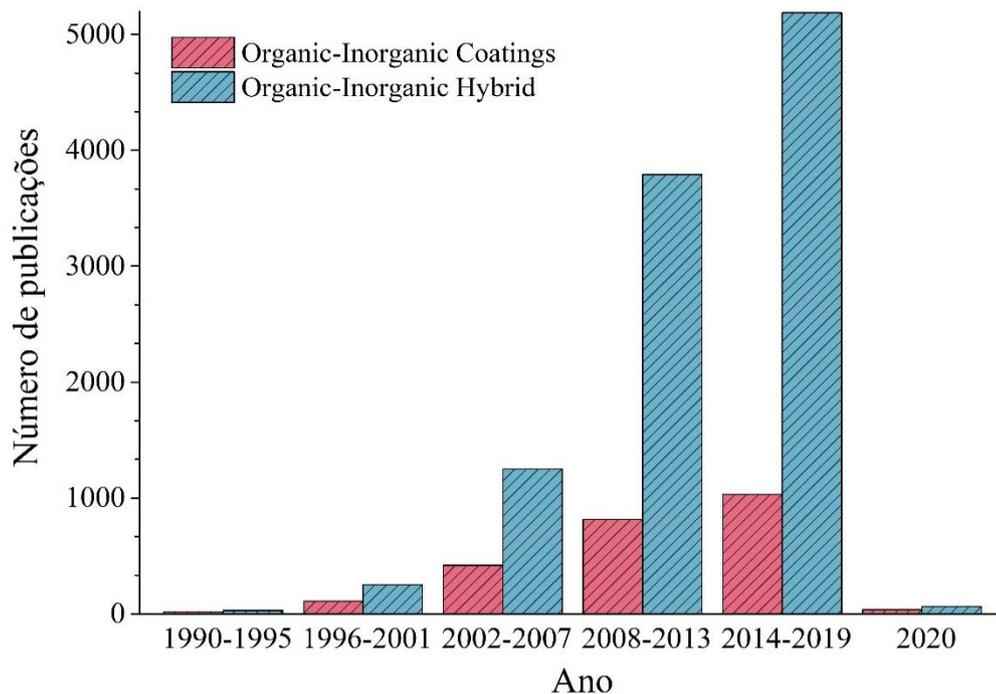


Figura 7. Gráfico de barras de publicações científicas de 1990 a 2020, encontradas na base de dados Scopus usando as palavras-chave “Organic-Inorganic Hybrid” e “Organic-Inorganic Coatings”.

As formulações mais aplicadas no preparo dos revestimentos híbridos anticorrosivos de alto desempenho são baseadas em epóxi-sílica e acrílico-sílica, além dos de poliuretano-sílica, em menor extensão. De acordo com a revisão bibliográfica relatada por Harb et al. [36] excelente desempenho e a durabilidade são obtidos para filmes com espessura entre 2-20 μm , reduzindo os custos de material quando comparados aos sistemas de revestimentos convencionais, tendo tipicamente espessuras entre 50 e 200 μm .

Revestimentos híbridos PMMA-sílica de *classe II* com espessura de apenas $\sim 2 \mu\text{m}$ sintetizados por Dos Santos et al. [38] para proteção de aço carbono apresentaram excelente desempenho anticorrosivo em exposição a soluções salinas/ácidas (0,05 mol L⁻¹ NaCl + 0,05 mol L⁻¹ H₂SO₄ e NaCl 3,5%) por aproximadamente 100 dias com valores de módulo de impedância a baixas frequências na ordem G Ω cm², relacionada com uma estrutura reticulada densa com alta conectividade entre os nanodomínios de sílica e cadeias poliméricas, que constituem a matriz do material. Outros resultados promissores foram obtidos para revestimentos PMMA-SiO₂ de alto desempenho com estabilidade a longo prazo [19,39,40] e resistência à corrosão de até 10 G Ω cm² sob substratos de aço carbono e Al2024 e durabilidade superior a 500 dias em solução de NaCl 3,5% [17,36], e para os híbridos modificados com

aditivos como, íons lítio [41], nanopartículas de CeO_2 [20], lignina [21], nanotubos de carbono ou óxido de grafeno [16], entre outros.

Os resultados reportados para revestimentos híbridos epóxi-sílica de *classe II* demonstram que diferentes formulações, aplicadas sobre ligas distintas, são capazes de fornecer boa proteção contra a corrosão em ambientes agressivos como a solução salina de NaCl 3,5%, com valores para o módulo de impedância a baixas frequências de $1 \text{ G}\Omega \text{ cm}^2$ e 42 dias de durabilidade na proteção do aço carbono A1010 [18] e até $10 \text{ G}\Omega \text{ cm}^2$ e 31 dias de durabilidade na proteção da liga de magnésio AZ31 [42]. Outra classe de revestimentos de alto desempenho foi preparada por Brisciotti et al., que mostraram revestimentos epóxi-sílica depositados em liga de magnésio AZ31 preparados com variações nos tipos de organosilanos em solução de NaCl 0,05 M, com valores para o módulo de impedância a baixas frequências de $10 \text{ G}\Omega \text{ cm}^2$ por 29 dias [22]. Uma grande variedade de agentes modificantes foram usados no preparo de revestimentos epóxi com alta eficiência de proteção contra corrosão de diferentes superfícies metálicas, como tetrassulfeto [43], nano recipientes cerâmicos carregados com inibidor de corrosão [24], nanopartículas de CeO_2 [44], colágeno/quitosana [45], entre outros.

No contexto da aplicação de revestimentos híbridos orgânico-inorgânicos sob aço de reforço, pesquisas recentes demonstraram o seu caráter protetor. Criado et al. [46] mostraram o desempenho anticorrosivo de $\sim 100 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ (módulo de impedância a baixa frequência) e durabilidade de 30 dias para revestimentos híbridos combinando diferentes organosilanos precursores como, 3-metacriloxipropiltrimetoxissilano (MPTS) e metiltrietoxissilano (MTES); a alcóxidos de silício, como TEOS e tetrametilortossilicato (TMOS), sob aço carbono expostos à solução de poro de concreto simulado (SCPS) saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ contendo 3% de NaCl (pH 12-13), e em um estudo complementar [47], utilizou solução sintética com carbonatos (NaHCO_3 e Na_2CO_3) com $\text{pH} \approx 8$. Figueira et al. estudaram o desempenho de híbridos ureasilicatos sob de aço galvanizado a quente (HDGS) obtido a partir do corte de chapas comerciais, com desempenho anticorrosivo (módulo de impedância a baixa frequência) de $\sim 100 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ em diferentes ambientes como (a) SCPS contendo KOH e $\text{Ca}(\text{OH})_2$ com $\text{pH} \approx 13.2$ [32], (b) SCPS de KOH e $\text{Ca}(\text{OH})_2$ contaminada com íons cloreto com pH 12,5-13,9 [48], e (c) em substratos embutidos em corpos de prova de cimento com $\text{pH} \approx 12,74$ para a suspensão de argamassa fresca [28].

De um modo geral, os resultados descritos demonstram que um processo de preparo relativamente simples produz filmes orgânico-inorgânicos com alta eficiência anticorrosiva na proteção de diferentes materiais metálicos em soluções salino/ácidas, e do ponto de vista

5. CONCLUSÕES

Os revestimentos híbridos PMMA-sílica e epóxi-sílica mostram alta eficiência anticorrosiva quando submetidos a elevadas concentrações de íons cloreto e soluções de poro de concreto simulado (SCPS1, pH \approx 14, e SCPS2, pH \approx 8). Os resultados mostram a importância da distribuição uniforme de nanodomínios de sílica na contração da fase orgânica para obtenção de uma estrutura densa e na adesão entre o filme e o aço de reforço, enquanto a fase polimérica contribui na formação de filmes herméticos, homogêneos e hidrofóbicos, que funcionam como barreira de proteção contra a corrosão. O desenvolvimento de revestimentos híbridos orgânico-inorgânicos eficientes na proteção de superfícies metálicas contra corrosão tem como pré-requisito primordial a otimização das condições de síntese e, conseqüentemente das propriedades estruturais.

Híbridos PMMA-sílica depositados no aço de reforço por *dip-coating* foram preparados variando-se a razão entre o iniciador térmico de polimerização para o monômero metacrilato de metila (BPO/MMA) entre 0,025 – 0,1, em conjunto com o solvente de síntese verde, o isopropanol. Revestimentos com espessura entre 13 – 15 μ m apresentaram adesão ao substrato de aço de reforço superior a 13 MPa, estabilidade térmica de até 260 °C, nanodomínios de sílica com um espaçamento de \sim 3 nm, rugosidade da superfície de 0,4 – 2,2 nm, e excelente proteção anticorrosiva. O revestimento híbrido de PMMA-sílica com melhor desempenho anticorrosivo em termos da resistência anticorrosiva e durabilidade foi o obtido para a razão intermediária de BPO/MMA, B0.05, com excelente resistência à corrosão e módulo de impedância a baixa frequência de \sim 100 G Ω cm² em solução de NaCl 3,5% e SCPS2, com durabilidade de mais que 250 dias, e \sim 0,5 G Ω cm² em solução SCPS1. Os resultados eletroquímicos e estruturais sugerem que os revestimentos de PMMA-sílica representam uma alternativa promissora e ambientalmente compatível para proteção anticorrosiva.

Híbridos epóxi-sílica obtidos pela variação da proporção molar entre o agente de cura (DETA) e a resina polimérica de epóxi (DGEBA) foram depositados sobre pastilhas de aço de reforço por *dip-coating*. Os revestimentos produzidos são homogêneos, transparentes, ligeiramente hidrofóbicos, com boa adesão ao aço de reforço (>8 MPa), espessuras entre 8 – 12 μ m, e estabilidade térmica de até 328° C. A nanoestrutura de sílica do híbrido é composta por nanodomínios de sílica com rugosidade na interface e tamanho médio de aproximadamente 10 nm. A proporção intermediária de DETA/DGEBA, amostra D3.2, resultou em um revestimento híbrido de epóxi-sílica com melhor desempenho anticorrosivo em solução salina de NaCl 3,5%

com módulo de impedância em baixas frequências de $\sim 1 \text{ G}\Omega \text{ cm}^2$, com durabilidade de mais que 70 dias. Enquanto que para as soluções de poro de concreto simulado o revestimento preparado com a maior proporção de DETA, D4.8, apresentou módulo de impedância a baixa frequência de $\sim 60 \text{ M}\Omega \text{ cm}^2$ (SPCS1) e $\sim 2 \text{ G}\Omega \text{ cm}^2$ (SCPS2), indicativo de uma barreira protetora com alta resistência à corrosão e durabilidade de várias semanas.

Os resultados eletroquímicos obtidos para o revestimento B0.05 depositado em barras de aço de reforço após 4 h de imersão indicam uma excelente resistência à corrosão e módulo de impedância a baixa frequência de $\sim 3 \text{ G}\Omega \text{ cm}^2$ em soluções de NaCl 3,5% e SCPS2, e $\sim 90 \text{ M}\Omega \text{ cm}^2$ em solução SCPS1. Os resultados demonstram que os revestimentos apresentam um elevado desempenho anticorrosivo quando depositados em superfícies 3D e a redução na durabilidade e eficiência no período de 7 dias, estão associadas a superfície complexa do aço de reforço e o método de deposição, *dip-coating*. A superfície do aço de reforço apresenta complicações para a deposição dos revestimentos tanto em relação ao seu perfil como torções, rugosidade e ranhuras, quanto em relação à presença de impurezas de óxidos e hidróxidos de ferro. Em conjunto com esses fatores, o método de deposição por imersão pode contribuir para a formação de uma estrutura híbrida não homogênea após a secagem e tratamento térmico, resultando em defeitos que atuam como caminhos de percolação para os eletrólitos no revestimento.

REFERÊNCIAS

- [1] P. Judeinstein, C. Sanchez, Hybrid organic–inorganic materials: a land of multidisciplinary, *J. Mater. Chem.* 6 (1996) 511–525. doi:10.1039/JM9960600511.
- [2] R. B. Figueira, C. J. R. Silva, E. V. Pereira, Organic–inorganic hybrid sol–gel coatings for metal corrosion protection: a review of recent progress, *J. Coatings Technol. Res.* 12 (2014) 1–35. doi:10.1007/s11998-014-9595-6.
- [3] C. J. Brinker, G. W. Scherer, *Sol-Gel Science: The physics and chemistry of sol–gel processing*, 1 st, Academic Press, San Diego, 1990. doi:10.1016/B978-0-08-057103-4.50005-2.
- [4] C. Sanchez, P. Belleville, M. Popall, L. Nicole, Applications of advanced hybrid organic–inorganic nanomaterials: from laboratory to market, *Chem. Soc. Rev.* 40 (2011) 696–753.
- [5] U. Ali, K. J. B. A. Karim, N. A. Buang, A Review of the properties and wpplications of poly (methyl methacrylate) (PMMA), *Polym. Rev.* 55 (2015) 678–705. doi:10.1080/15583724.2015.1031377.
- [6] T. W. G. Solomons, C. B. Fryhle, S. A. Snyder, Radical reactions, in: *Org. Chem.*, 11th ed., Wiley, 2013: p. 1240.
- [7] C. Duval-Terrié, L. Lebrun, Polymerization and characterization of PMMA. Polymer chemistry laboratory experiments for undergraduate students, *J. Chem. Educ.* 83 (2006) 443-446. doi:10.1021/ed083p443.
- [8] P. A. Sørensen, S. Kiil, K. Dam-Johansen, C. E. Weinell, Anticorrosive coatings: a review, *J. Coatings Technol. Res.* 6 (2009) 135–176. doi:10.1007/s11998-008-9144-2.
- [9] Z. H. Huang, K. Y. Qiu, Preparation and thermal property of poly(methyl methacrylate)/silicate hybrid materials by the in-situ sol-gel process, *Polym. Bull.* 35 (1995) 607–613. doi:10.1007/BF00324115.
- [10] H. Wang, P. Xu, W. Zhong, L. Shen, Q. Du, Transparent poly(methyl methacrylate)/silica/zirconia nanocomposites with excellent thermal stabilities, *Polym.*

- Degrad. Stab. 87 (2005) 319–327. doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2004.08.015.
- [11] K. Hodd, 37 - Epoxy resins, in: G. Allen, J. C. Bevington (Eds.), Pergamon, Amsterdam, 1989: pp. 667–699. doi: 10.1016/B978-0-08-096701-1.00178-6.
- [12] F. L. Jin, X. Li, S. J. Park, Synthesis and application of epoxy resins: A review, *J. Ind. Eng. Chem.* 29 (2015) 1–11. doi: 10.1016/j.jiec.2015.03.026.
- [13] P. Trejo Garcia, R. Palomino-Merino, J. Cruz, J. Espinosa, R. Aceves, E. Moreno-Barbosa, O. Moreno, Luminescent properties of Eu³⁺ doped hybrid SiO₂-PMMA material for photonic applications, *Micromachines.* 9 (2018) 441: 1-10. doi:10.3390/mi9090441.
- [14] J. Sun, E. K. Akdogan, L. C. Klein, A. Safari, Characterization and optical properties of sol-gel processed PMMA/SiO₂ hybrid monoliths, *J. Non. Cryst. Solids.* 353 (2007) 2807–2812. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2007.05.158.
- [15] P. Pokorný, P. Tej, M. Kouřil, Evaluation of the impact of corrosion of hot-dip galvanized reinforcement on bond strength with concrete – A review, *Constr. Build. Mater.* 132 (2017) 271–289. doi:10.1016/j.conbuildmat.2016.11.096.
- [16] S. V. Harb, S. H. Pulcinelli, C. V. Santilli, K. M. Knowles, P. Hammer, A comparative study on graphene oxide and carbon nanotube reinforcement of PMMA-siloxane-silica anticorrosive coatings, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 8 (2016) 16339–16350. doi:10.1021/acsami.6b04780.
- [17] A. Trentin, A. de L. Gasparini, F. A. Faria, S. V. Harb, F. C. dos Santos, S. H. Pulcinelli, C. V. Santilli, P. Hammer, Barrier properties of high performance PMMA-silica anticorrosion coatings, *Prog. Org. Coatings.* 138 (2020) 105398: 1-13. doi: 10.1016/j.porgcoat.2019.105398.
- [18] R. F. A. O. Torrico, S. V. Harb, A. Trentin, M. C. Uvida, S. H. Pulcinelli, C. V. Santilli, P. Hammer, Structure and properties of epoxy-siloxane-silica nanocomposite coatings for corrosion protection, *J. Colloid Interface Sci.* 513 (2018) 617–628. doi:10.1016/j.jcis.2017.11.069.
- [19] F. Dos Santos, S. V. Harb, M. J. Menu, V. Turq, S. H. Pulcinelli, C. V. Santilli, P. Hammer, On the structure of high performance anticorrosive PMMA-siloxane-silica hybrid coatings, *RSC Adv.* 5 (2015) 106754–106763. doi:10.1039/C5RA20885H.
- [20] S. V. Harb, F. C. dos Santos, B. L. Caetano, S. H. Pulcinelli, C. V. Santilli, P. Hammer, Structural properties of cerium doped siloxane-PMMA hybrid coatings with high anticorrosive performance, *RSC Adv.* 5 (2015) 15414–15424. doi:10.1039/C4RA15974H.
- [21] S. V. Harb, B. M. Cerrutti, S. H. Pulcinelli, C. V. Santilli, P. Hammer, Siloxane-PMMA hybrid anti-corrosion coatings reinforced by lignin, *Surf. Coatings Technol.* 275 (2015) 9–16. doi:10.1016/j.surfcoat.2015.05.002.
- [22] F. Brusciotti, D. V. Snihirova, H. Xue, M. F. Montemor, S. V. Lamaka, M. G. S. Ferreira, Hybrid epoxy-silane coatings for improved corrosion protection of Mg alloy, *Corros. Sci.* 67 (2013) 82–90. doi:10.1016/j.corsci.2012.10.013.
- [23] L. M. Calado, M. G. Taryba, M. J. Carnezim, M. F. Montemor, Self-healing ceria-

- modified coating for corrosion protection of AZ31 magnesium alloy, *Corros. Sci.* 142 (2018) 12–21. doi:10.1016/j.corsci.2018.06.013.
- [24] I. Kartsonakis, E. Athanasopoulou, D. Snihirova, B. Martins, M. Koklioti, M. F. Montemor, G. Kordas, C. A. Charitidis, Multifunctional epoxy coatings combining a mixture of traps and inhibitor loaded nanocontainers for corrosion protection of AA2024-T3, *Corros. Sci.* 85 (2014) 147-159. doi:10.1016/j.corsci.2014.04.009.
- [25] M. Faustini, L. Nicole, E. Ruiz-Hitzky, C. Sanchez, History of organic–inorganic hybrid materials: prehistory, art, science, and advanced applications, *Adv. Funct. Mater.* 28 (2018) 1704158: 1-30. doi:10.1002/adfm.201704158.
- [26] C. M. Hansson, An introduction to corrosion of engineering materials, in: A. Poursaei (Ed.), *Corros. Steel Concr. Struct.*, Woodhead Publishing, Oxford, 2016: pp. 3–18. doi:10.1016/B978-1-78242-381-2.00001-8.
- [27] F. Merçon, P. I. C. Guimarães, F. B. Mainier, Corrosão: Um exemplo usual de fenômeno químico, *Química Nov. Na Esc.* 19 (2004) 11–14. <http://qnesc.s bq.org.br/online/qnesc19/a04.pdf>.
- [28] R. B. Figueira, C. J. R. Silva, E. V. Pereira, Hybrid sol-gel coatings for corrosion protection of hot-dip galvanized steel in alkaline medium, *Surf. Coatings Technol.* 265 (2015) 191–204. doi:10.1016/j.surfcoat.2015.01.034.
- [29] X. Pei, M. Noël, M. Green, A. Fam, G. Shier, Cementitious coatings for improved corrosion resistance of steel reinforcement, *Surf. Coatings Technol.* 315 (2017) 188–195. doi:10.1016/j.surfcoat.2017.02.036.
- [30] H. Verbruggen, H. Terryn, I. De Graeve, Inhibitor evaluation in different simulated concrete pore solution for the protection of steel rebars, *Constr. Build. Mater.* 124 (2016) 887–896. doi:10.1016/j.conbuildmat.2016.07.115.
- [31] S. R. Yeomans, Galvanized steel in concrete: an overview, in: S. Yeomans (Ed.), *Galvaniz. Steel Reinf. Concr.*, Elsevier Science, Amsterdam, 2004: pp. 1–289. doi:10.1016/B978-008044511-3/50016-5.
- [32] R. B. Figueira, C. J. R. Silva, E. V. Pereira, Hot-dip galvanized steel dip-coated with ureasilicate hybrid in simulated concrete pore solution: Assessment of coating morphology and corrosion protection efficiency, *Prog. Org. Coatings.* 88 (2015) 245–255. doi:10.1016/j.porgcoat.2015.07.008.
- [33] R. Figueira, I. Fontinha, C. Silva, E. Pereira, Hybrid sol-gel coatings: smart and green materials for corrosion mitigation, *Coatings.* 6 (2016) 12: 1-19. doi:10.3390/coatings6010012.
- [34] D. B. McDonald, Corrosion of epoxy-coated steel in concrete, in: A. Poursaei (Ed.), *Corros. Steel Concr. Struct.*, Woodhead Publishing, Oxford, 2016: pp. 87–110. doi:10.1016/B978-1-78242-381-2.00005-5.
- [35] K. Kobayashi, K. Takewaka, Experimental studies on epoxy coated reinforcing steel for corrosion protection, *Int. J. Cem. Compos. Light. Concr.* 6 (1984) 99–116. doi:10.1016/0262-5075(84)90039-3.
- [36] S. V. Harb, A. Trentin, R. F. O. Torrico, S. H. Pulcinelli, C. V. Santilli, P. Hammer,

- Organic-inorganic hybrid coatings for corrosion protection of metallic surfaces, in: G. C. C. Giudice (Ed.), *New Technol. Prot. Coatings*, Intech, Rijeka, 2017: pp. 19–51. doi:10.5772/67909.
- [37] C. L. Eggen, P. M. McAfee, Y. Jin, Y. S. Lin, Surface roughness and chemical properties of porous inorganic films, *Thin Solid Films*. 591 (2015) 111–118. doi:10.1016/j.tsf.2015.08.012.
- [38] P. Hammer, F. C. dos Santos, B. M. Cerrutti, S. H. Pulcinelli, C. V. Santilli, Highly corrosion resistant siloxane-polymethyl methacrylate hybrid coatings, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 63 (2012) 266–274. doi:10.1007/s10971-011-2672-8.
- [39] P. Hammer, M. G. Schiavetto, F. C. dos Santos, A. V. Benedetti, S. H. Pulcinelli, C. V. Santilli, Improvement of the corrosion resistance of polysiloxane hybrid coatings by cerium doping, *J. Non. Cryst. Solids*. 356 (2010) 2606–2612. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2010.05.013.
- [40] S. Ammar, K. Ramesh, B. Vengadaesvaran, S. Ramesh, A. K. Arof, A novel coating material that uses nano-sized SiO₂ particles to intensify hydrophobicity and corrosion protection properties, *Electrochim. Acta*. 220 (2016) 417–426. doi:10.1016/j.electacta.2016.10.099.
- [41] A. Trentin, S. V. Harb, M. C. Uvida, S. H. Pulcinelli, C. V. Santilli, K. Marcoen, S. Pletincx, H. Terry, T. Hauffman, P. Hammer, Dual Role of Lithium on the structure and self-healing ability of PMMA-silica coatings on AA7075 alloy, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 11 (2019) 40629–40641. doi:10.1021/acsami.9b13839.
- [42] S. V. Lamaka, H. B. Xue, N. N. A. H. Meis, A. C. C. Esteves, M. G. S. Ferreira, Fault-tolerant hybrid epoxy-silane coating for corrosion protection of magnesium alloy AZ31, *Prog. Org. Coatings*. 80 (2015) 98–105. doi:10.1016/j.porgcoat.2014.11.024.
- [43] M. Abdolah Zadeh, S. van der Zwaag, S. J. Garcia, Adhesion and long-term barrier restoration of intrinsic self-healing hybrid sol–gel coatings, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 8 (2016) 4126–4136. doi:10.1021/acsami.5b11867.
- [44] L. M. Calado, M. G. Taryba, M. J. Carmezim, M. F. Montemor, Self-healing ceria-modified coating for corrosion protection of AZ31 magnesium alloy, *Corros. Sci.* 142 (2018) 12–21. doi:10.1016/j.corsci.2018.06.013.
- [45] L. C. Córdoba, A. Marques, M. Taryba, T. Coradin, M. F. Montemor, Hybrid coatings with collagen and chitosan for improved bioactivity of Mg alloys, *Surf. Coatings Technol.* 341 (2018) 103–113. doi:10.1016/j.surfcoat.2017.08.062.
- [46] M. Criado, I. Sobrados, J. Sanz, J. M. Bastidas, Steel protection using sol–gel coatings in simulated concrete pore solution contaminated with chloride, *Surf. Coatings Technol.* 258 (2014) 485–494. doi:10.1016/j.surfcoat.2014.08.051.
- [47] M. Criado, I. Sobrados, J. M. Bastidas, J. Sanz, Steel corrosion in simulated carbonated concrete pore solution its protection using sol-gel coatings, *Prog. Org. Coatings*. 88 (2015) 228–236. doi:10.1016/j.porgcoat.2015.06.002.
- [48] R. B. Figueira, E. Callone, C. J. R. Silva, E. V. Pereira, S. Dirè, Hybrid coatings enriched with tetraethoxysilane for corrosion mitigation of hot-dip galvanized steel in chloride contaminated simulated concrete pore solutions, *Mater. (Basel, Switzerland)*. 10 (2017)

306: 1-21. doi:10.3390/ma10030306.

- [49] B. Hammouda, A new Guinier–Porod model, *J. Appl. Crystallogr.* 43 (2010) 716-719. doi:10.1107/S0021889810015773.
- [50] A. P. Luz, S. Ribeiro, V. C. Pandolfelli, Artigo revisão: uso da molhabilidade na investigação do comportamento de corrosão de materiais refratários, *Cerâmica.* 54 (2008) 174–183. doi:10.1590/S0366-69132008000200007.
- [51] P. A. Webb, Volume and density determinations for particle technologists, 2001. https://www.micromeritics.com/Repository/Files/Volume_and_Density_determinations_for_Particle_Technologists.pdf.
- [52] M. Moreno, W. Morris, M. G. Alvarez, G. S. Duffó, Corrosion of reinforcing steel in simulated concrete pore solutions: Effect of carbonation and chloride content, *Corros. Sci.* 46 (2004) 2681–2699. doi:10.1016/j.corsci.2004.03.013.
- [53] J. Williamson, O. B. Isgor, The effect of simulated concrete pore solution composition and chlorides on the electronic properties of passive films on carbon steel rebar, *Corros. Sci.* 106 (2016) 82–95. doi:10.1016/j.corsci.2016.01.027.
- [54] Y. Seguí Femenias, U. Angst, F. Caruso, B. Elsener, Ag/AgCl ion-selective electrodes in neutral and alkaline environments containing interfering ions, *Mater. Struct.* 49 (2016) 2637–2651. doi:10.1617/s11527-015-0673-8.
- [55] M. Stern, A. L. Geary, Electrochemical polarization I. A theoretical analysis of the shape of polarization curves, *J. Electrochem. Soc.* 104 (1957) 56–63. doi: 10.1149/1.2428496.
- [56] S. R. Kunst, L. V. R. Beltrami, H. R. P. Cardoso, J. A. Santana, V. H. V. Sarmiento, I. L. Müller, C. de F. Malfatti, Characterization of siloxane-poly(methyl methacrylate) hybrid films obtained on a tinplate substrate modified by the addition of organic and inorganic acids, *Mater. Res.* 18 (2015) 151–163. doi:10.1590/1516-1439.299514.
- [57] S. Aarthi, S. Ramalingam, S. Periandy, K. S. Kannan, Molecular structure-associated pharmacodynamic investigation on benzoyl peroxide using spectroscopic and quantum computational tools, *J. Taibah Univ. Sci.* (2018) 1–19. doi:10.1080/16583655.2018.1451116.
- [58] G. Odian, Radical chain polymerization, in: *Princ. Polym.*, 4th ed., John Wiley & Sons, 2004: pp. 148–349. doi:10.1016/0168-3659(92)90108-4.
- [59] L. E. Manring, Thermal degradation of poly(methyl methacrylate). 2. Vinyl-terminated polymer, *Macromolecules.* 22 (1989) 2673–2677. doi:10.1021/ma00196a024.
- [60] M. Criado, I. Sobrados, J. Sanz, Polymerization of hybrid organic–inorganic materials from several silicon compounds followed by TGA/DTA, FTIR and NMR techniques, *Prog. Org. Coatings.* 77 (2014) 880–891. doi:10.1016/j.porgcoat.2014.01.019.
- [61] Y. T. Wang, T. C. Chang, Y. S. Hong, H. B. Chen, Effect of the interfacial structure on the thermal stability of poly(methyl methacrylate)–silica hybrids, *Thermochim. Acta.* 397 (2003) 219–226. doi:10.1016/S0040-6031(02)00327-1.
- [62] S. Ray, R. P. Cooney, Chapter 9 - Thermal degradation of polymer and polymer composites, in: M. Kutz (Ed.), William Andrew Publishing, 2018: pp. 185–206. doi: 10.1016/B978-0-323-52472-8.00009-5.

- [63] S. R. Kunst, H. R. P. Cardoso, C. T. Oliveira, J. A. Santana, V. H. V. Sarmento, I. L. Muller, C. F. Malfatti, Corrosion resistance of siloxane–poly(methyl methacrylate) hybrid films modified with acetic acid on tin plate substrates: Influence of tetraethoxysilane addition, *Appl. Surf. Sci.* 298 (2014) 1–11. doi:10.1016/j.apsusc.2013.09.182.
- [64] J. S. Gandhi, S. Singh, W. J. van Ooij, P. Puomi, Evidence for formation of metallo-siloxane bonds by comparison of dip-coated and electrodeposited silane films, *J. Adhes. Sci. Technol.* 20 (2006) 1741–1768. doi:10.1163/156856106779024481.
- [65] Y. Ma, X. Cao, X. Feng, Y. Ma, H. Zou, Fabrication of super-hydrophobic film from PMMA with intrinsic water contact angle below 90°, *Polymer (Guildf)*. 48 (2007) 7455–7460. doi: 10.1016/j.polymer.2007.10.038.
- [66] G. Bierwagen, L. He, J. Li, L. Ellingson, D.E. Tallman, Studies of a new accelerated evaluation method for coating corrosion resistance — thermal cycling testing, *Prog. Org. Coatings*. 39 (2000) 67–78. doi:10.1016/S0300-9440(00)00106-5.
- [67] J. Mosa, N. C. Rosero-Navarro, M. Aparicio, Active corrosion inhibition of mild steel by environmentally-friendly Ce-doped organic–inorganic sol–gel coatings, *RSC Adv.* 6 (2016) 39577–39586. doi:10.1039/C5RA26094A.
- [68] R. B. Figueira, C. J. R. Silva, E. V. Pereira, Ureasilicate hybrid coatings for corrosion protection of galvanized steel in chloride-contaminated simulated concrete pore solution, *J. Electrochem. Soc.* 162 (2015) C666–C676. doi:10.1149/2.0661512jes.
- [69] R. B. Figueira, C. J. R. Silva, E. V. Pereira, Hybrid sol–gel coatings for corrosion protection of galvanized steel in simulated concrete pore solution, *J. Coatings Technol. Res.* 13 (2016) 355–373. doi:10.1007/s11998-015-9751-7.
- [70] R. B. Figueira, C. J. R. Silva, E. V. Pereira, Influence of experimental parameters Using the dip-coating method on the barrier performance of hybrid sol-gel coatings in strong alkaline environments, *Coatings*. 5 (2015) 124–141. doi:10.3390/coatings5020124.
- [71] C. Zhang, X. Mi, J. Tian, J. Zhang, T. Xu, Supported ionic liquid silica as curing agent for epoxy composites with improved mechanical and thermal properties, *polymers*. 9 (2017) 478: 1-11. doi:10.3390/polym9100478.
- [72] G. Nikolic, S. Zlatkovic, M. Cakic, S. Cakic, C. Lacnjevac, Z. Rajic, Fast fourier transform IR characterization of epoxy GY systems crosslinked with aliphatic and cycloaliphatic EH polyamine adducts, *Sensors*. 10 (2010) 684–696. doi:10.3390/s100100684.
- [73] M. G. González, Applications of FTIR on epoxy resins - Identification, monitoring the curing process, phase separation and water uptake, in: J.C. Cabanelas (Ed.), IntechOpen, Rijeka, 2012: pp. 261-284. doi:10.5772/36323.
- [74] V. Bellenger, E. Fontaine, A. Fleishmann, J. Saporito, J. Verdu, Thermogravimetric study of amine cross-linked epoxies, *Polym. Degrad. Stab.* 9 (1984) 195–208. doi: 10.1016/0141-3910(84)90049-1.
- [75] D. Puglia, L. B. Manfredi, A. Vazquez, J. M. Kenny, Thermal degradation and fire resistance of epoxy–amine–phenolic blends, *Polym. Degrad. Stab.* 73 (2001) 521–527. doi: 10.1016/S0141-3910(01)00157-4.

- [76] C. J. T. Landry, B. K. Coltrain, J. A. Wesson, N. Zumbulyadis, J. L. Lippert, In situ polymerization of tetraethoxysilane in polymers: chemical nature of the interactions, *Polymer (Guildf)*. 33 (1992) 1496–1506. doi: 10.1016/0032-3861(92)90127-I.
- [77] N. Grassie, M. I. Guy, N. H. Tennent, Degradation of epoxy polymers: Part 4—Thermal degradation of bisphenol-A diglycidyl ether cured with ethylene diamine, *Polym. Degrad. Stab.* 14 (1986) 125–137. doi: 10.1016/0141-3910(86)90011-X.
- [78] X. Cui, Y. Gao, S. Zhong, Z. Zheng, Y. Cheng, H. Wang, Synthesis and surface properties of semi-interpenetrating fluorine-containing polyacrylate and epoxy resin networks, *J. Polym. Res.* 19 (2012) 9832: 1-7. doi:10.1007/s10965-012-9832-6.
- [79] N. Hameed, S. Thomas, R. Abraham, S. Thomas, Morphology and contact angle studies of poly(styrene-co-acrylonitrile) modified epoxy resin blends and their glass fibre reinforced composites, *Express Polym. Lett.* 1 (2007) 345–355. doi:10.3144/expresspolymlett.2007.49.
- [80] Y. Mei, J. Xu, L. Jiang, Q. Tan, Enhancing corrosion resistance of epoxy coating on steel reinforcement by aminobenzoate intercalated layered double hydroxides, *Prog. Org. Coatings*. 134 (2019) 288–296. doi: 10.1016/j.porgcoat.2019.05.023.
- [81] Y. Cubides, H. Castaneda, Corrosion protection mechanisms of carbon nanotube and zinc-rich epoxy primers on carbon steel in simulated concrete pore solutions in the presence of chloride ions, *Corros. Sci.* 109 (2016) 145–161. doi: 10.1016/j.corsci.2016.03.023.
- [82] J. Yang, C. Blawert, S. V. Lamaka, D. Snihirova, X. Lu, S. Di, M.L. Zheludkevich, Corrosion protection properties of inhibitor containing hybrid PEO-epoxy coating on magnesium, *Corros. Sci.* 140 (2018) 99–110. doi:10.1016/j.corsci.2018.06.014.