

Universidade Estadual Paulista
"Júlio de Mesquita Filho"
UNESP

**Desenvolvimento de sistemas multifuncionais baseados em
híbridos orgânico-inorgânicos dopados**

Fábio Cesar dos Santos
Dissertação de Mestrado

Orientador: Peter Hammer
Co-Orientador: Celso Valentim Santilli

Araraquara 2014

Fábio Cesar dos Santos

**Desenvolvimento de sistemas multifuncionais baseados em
híbridos orgânico-inorgânicos dopados**

Dissertação apresentada ao Instituto de
Química da Universidade Estadual
Paulista "Júlio de Mesquita Filho",
Campus de Araraquara, para obtenção
do título de Mestre em Química (Área
de Concentração: Físico-Química).

Orientador: Peter Hammer

Co-Orientador: Celso Valentin Santilli

Araraquara 2014

Dados Curriculares
Fábio Cesar dos Santos

1. DADOS PESSOAIS

Nascimento: 01 de Novembro de 1989

Nacionalidade: Brasileiro

Naturalidade: Pereira Barreto - SP

Estado Civil: Solteiro

Filiação: Fernando Diniz dos Santos e Aparecida Regina Cesar dos Santos

Endereço: Rua José Marques Pinheiro Filho, 1065, Araraquara/SP

E-mail: santos.fabioc@gmail.com

2. FORMAÇÃO ACADÊMICA

2.1 Licenciatura Plena em Química

Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" - Concluído em
Dezembro de 2011.

2.2 Ensino Médio

Escola Técnica Estadual Sylvio de Mattos Carvalho. Matão/SP. Concluído em
Dezembro de 2006.

3. PRODUÇÃO CIENTÍFICA NO PERÍODO

3.1 Trabalhos publicados e submetidos a periódicos

HAMMER, P.; SANTOS, F. C. D.; CERRUTTI, B. M.; PULCINELLI, S. H.;
SANTILLI, C. V. Carbon nanotube-reinforced siloxane-PMMA hybrid coatings
with high corrosion resistance. **Progress in Organic Coatings**, v. 76, n. 4,
p. 601-608, 2013.

HAMMER, P.; SANTOS, F. C. D.; CERRUTTI, B. M.; PULCINELLI, S. H.;
SANTILLI, C. V. Highly corrosion resistant siloxane-polymethyl methacrylate
hybrid coatings. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 63, n. 2,
p. 266-274, 2012.

HAMMER, P.; SANTOS, F. C. D.; CERRUTTI, B. M.; PULCINELLI, S. H.;
SANTILLI, C. V. Corrosion resistant coatings based on organic-inorganic
hybrids reinforced by carbon nanotubes. In: RAZAVI, R. S. Recent Researches
in Corrosion Evaluation and Protection. ed. Rijeka: InTech, 2012. v. p. 117-142.

3.2 Resumos publicados em congressos científicos no período:

Apresentação Oral no **XII Encontro da SBPMat**, 2013. Highly corrosion resistant organic-inorganic hybrid coatings prepared by the sol-gel process.

Apresentação de Pôster no **XVII International Sol-Gel conference**, 2013.
HIGHLY CORROSION RESISTANT ORGANIC-INORGANIC HYBRID
COATINGS PREPARED BY AN OPTIMIZED SOL-GEL PROCESS.

Apresentação de Pôster no **HybridMaterials 2013**, 2013. Improved corrosion resistance of organic-inorganic hybrid coatings prepared by an optimized sol-gel process.

Apresentação de Pôster no **XI Encontro da SBPMat**, 2012. Influence of alcohol content on the hydrolysis and polycondensation of the siloxane phase of corrosion resistant organic-inorganic hybrid coatings.

"O único tirano que aceito neste mundo é a voz silenciosa dentro de mim,
a consciência."

Mahatma Gandhi

À meus pais Fernando e Regina
e minha irmã e irmão Fernanda e Fernando por
serem minha fonte de inspiração.

Agradecimentos

À Deus por ser a fonte da vida e refúgio na dificuldade.

À meus pais Fernando e Regina pelo apoio e dedicação durante toda minha vida; Por serem o exemplo de tudo que me ensinaram; Por acreditarem em mim e sempre sacrificar muitas coisas para em nome de meu estudo.

À minha irmã e meu irmão (Fer e Nandinho) por me incentivarem mesmo quando cada um tem uma opinião diferente. Espero que tenhamos bons momentos por muitos anos.

A toda minha família pelo apoio e ajuda.

Ao professor Peter que com toda a paciência (ou não...risadas) me mostrou uma nova forma de pensar. Sua orientação fez a diferença.

Ao professor Celso por toda a ajuda e disposição em responder perguntas "meio bobas" e pela co-orientação e a professora Sandra pelas conversas e dicas.

Aos professores Sadao e Assis pela ajuda com a parte eletroquímica.

Às professoras Marie-Joëlle, Marie Gressier e Viviane Turq do CIRIMAT pela orientação durante o estágio em Toulouse e a professora Sandrine por toda a disposição durante os dias em Clermont-Ferrand.

Aos amigos Mateus e Victor (Coelho) pela ajuda no início do trabalho.

Aos amigos de laboratório do GFQM que me proporcionaram bons momentos, Nalva, Aline, Celso, Douglas, Ana, Mayte, Bianca, Wellington, Marlon, Leandro, Lauri, Danúbia, Bruno, Shayene, Rodolfo, Andressa, Helen, Gustavo, Rodrigo, Yani, Ricardo e em especial a Samarah que muito me ajudou durante todo o mestrado.

Aos amigos do CIRIMAT, Miguel, Noé, Léo, Luiza, Adriana, Alex e principalmente ao Coti, pois além da boa amizade, me ajudou muito com o trabalho. Quase uma orientação Coti.

Aos amigos (os clássicos de 2007) pelo apoio contínuo, Douglas, Neura (Laís), Lívia, Carol, Tita, Jovetta, Pedrinho. Em especial a Neura que muito me escutou e ajudou nestes últimos tempos.

A todos da pós-graduação pela ajuda com minhas inúmeras dúvidas e ao pessoal da Biblioteca por toda ajuda e amizade desde a graduação.

A toda a comunidade do IQ pela assistência.

A FAPESP pelo apoio financeiro ao projeto e pela bolsa concedida.

E a todos que contribuíram com o trabalho de forma direta ou indireta e também a amizade nos corredores do IQ.

Resumo

Revestimentos ambientalmente compatíveis híbridos orgânico-inorgânicos para proteção contra a corrosão de superfícies metálicas são alternativas aos métodos baseados em passivação que utilizam cromatos. Neste contexto, revestimentos híbridos foram preparados utilizando o processo sol-gel a partir da polimerização radicalar entre o metacrilato de metila (MMA) e o 3-metacriloxipropiltrimetoxisilano (MPTS) seguido pela etapa de hidrólise e policondensação ácida dos silanos tetraetoxisilano (TEOS) e 3-metacriloxipropiltrimetoxisilano (MPTS). Para investigar a efetividade das reações de hidrólise/condensação e propriedades estruturais resultantes, revestimentos foram preparados com diferentes proporções Etanol para água ($0 < \text{Etanol}/\text{H}_2\text{O} < 1$) para uma razão orgânico/inorgânico constante (MMA/TEOS = 4). As propriedades estruturais dos revestimentos com espessura de ~ 2 μm depositados sobre substratos de aço carbono por dip-coating, foram correlacionadas com sua eficiência anticorrosiva. Ressonância magnética nuclear, espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raios-X, termogravimetria e testes de nanoscratch foram utilizados para estudar as propriedades estruturais e adesão filme/substrato. Espectroscopia de impedância eletroquímica e curvas de polarização foram conduzidos para elucidar a resistência contra a corrosão das amostras revestidas após longos períodos de exposição ao meio salino (NaCl 3,5%) e salino/ácido (pH 1). Os resultados das análises estruturais mostraram que para uma razão intermediária Etanol/ H_2O , a reatividade dos grupos silanóis durante as reações de hidrólise e condensação resulta em uma alta conectividade da rede inorgânica ($> 83\%$) da rede híbrida, que abriga eficientemente a fase orgânica e assim fornece uma densa estrutura compósita com alta estabilidade térmica. Os teste de nanoscratch mostraram que os revestimentos possuem ótima adesão ao aço e baixa rugosidade. Os ensaios eletroquímicos revelaram que a amostra com razão Etanol/ H_2O igual a 0.2, possui a maior resistência contra a corrosão, de até $10 \text{ G}\Omega$ e densidade de corrente $< 10^{-12} \text{ A}$, valores aproximadamente 5 ordens de grandeza maior que o aço carbono não revestido. A alta performance da amostra não apresentou mudança mais de 190 dias em meio salino e mais de 105 dias em meio salino/ácido.

Palavras-chave: Híbridos orgânico-inorgânicos. Processo sol-gel. Caracterização estrutural. Proteção contra corrosão.

Abstract

Environmentally compliant organic-inorganic hybrid coatings for efficient corrosion protection of metallic surfaces are alternatives to the current methods based on chromate passivation. In this context hybrids coatings were prepared using the sol-gel process from the radical polymerization of methyl methacrylate (MMA) and 3-(Trimethoxysilyl)propyl methacrylate (MPTS) followed by the step of acidic hydrolysis and polycondensation of the silanes tetraethoxysilane (TEOS) and 3-(Trimethoxysilyl)propyl methacrylate (MPTS). To investigate the effectiveness of the hydrolysis/polycondensation process and the resulting structural properties, coatings were prepared with different ethanol to water proportions ($0 < \text{Ethanol}/\text{H}_2\text{O} < 1$) for constant organic to inorganic phase ratio ($\text{MMA}/\text{TEOS} = 4$). The structural properties of $\sim 2 \mu\text{m}$ thick films, deposited onto carbon steel substrates by dip-coating, were correlated with their anti corrosion efficiency. Nuclear magnetic resonance, X-ray photoelectron spectroscopy, thermogravimetry and nanoscratch test were used to study the structural properties and adhesion on steel. Electrochemical impedance spectroscopy and potentiodynamic polarization curves were carried out to evaluate the corrosion resistance of the coated samples after long-term exposure in standard saline (3,5%) and saline/acid (pH 1) environments. The results of structural analysis showed that in a intermediate Ethanol/ H_2O range the enhanced reactivity of alkoxy groups during the hydrolysis process results in a high connectivity (>83%) of the hybrid network, which harbors efficiently the completely polymerized organic phase and thus provides a dense composite structure with high thermal stability. The nanoscratch test showed that the coatings have a very good adhesion to steel and low surface roughness. The electrochemical measurements showed that the sample with ethanol to H_2O ratio of 0.2, has the highest corrosion resistance of up to $10 \text{ G}\Omega$ and current densities $< 10^{-12} \text{ A}$, being about 5 orders of magnitude higher than that of bare carbon steel. The high performance of the sample remaining unchanged after exposure of more than 190 days in saline solution and more than 105 days in acidic environment.

Keywords: Organic-inorganic hybrids. Sol-gel process. structural characterization. Corrosion protection.

Lista de figuras	Pag.
Figura 1: Diferentes formas de materiais híbridos que podem ser obtidos via PSG.	18
Figura 2: Esquema das cinco etapas envolvidas na formação do filme por dip-coating.	19
Figura 3: Filme híbrido exposto a ambiente agressivo (salino/ácido) com a presença de fase inorgânica (a) e sem a presença de fase inorgânica (b).	25
Figura 4: Estruturas moleculares dos componentes envolvidos na síntese.	27
Figura 5: a) Imagem de substrato de aço carbono recoberto com híbrido Siloxano-PMMA e b) topografia da superfície do filme obtida por AFM.	34
Figura 6: Curvas de a) TG e b) DTG para os híbridos siloxano-PMMA preparados utilizando diferentes proporções de etanol variando de 0 até 1.	36
Figura 7: Regiões do PMMA onde ocorre as quebras de ligações durante a degradação da fase polimérica.	36
Figura 8: Espectroscopia UV-Vis para os filmes não suportados com razão Etanol/Água = 0.0, 0.5 e 1 antes e após irradiação UV.	38
Figura 9: a) Espectros de RMN de ^{29}Si para os híbridos preparados com razão fixa de MMA/MPTS = 4 e Etanol/Água = 0.0, 0.5 e 1.0; b) Estrutura das moléculas de TEOS e MPTS e a nomenclatura segundo os sinais de RMN.	39
Figura 10: Espectros de ^{13}C para os híbridos preparados com diferente conteúdo de etanol.	40
Figura 11: a) Espectros XPS de C 1s, O 1s e Si 2p ajustados, obtidos para 3 diferentes razões de etanol/água: 0.0, 0.5 e 1.0. b) Esquema ilustrativo dos grupos funcionais do híbrido identificados por XPS.	42
Figura 12: Correlação linear para a) Energia de ligação do pico Si-O (Si 2p) versus os componentes O-Si (O 1s) e b) grau de condensação (C_d) obtido por RMN versus energia de ligação do pico do Si-O (Si 2p) obtido por XPS para as amostras com diferentes proporções etanol/água.	43
Figura 13: Esquema dos resultados obtidos por <i>scratch</i> .	44
Figura 14: Ensaio de <i>nanoscratch</i> para as amostras a) E00 b) E05 c) E1.	45
Figura 15: Dados de nanoindentação para as amostras E01 e E1.	46

Figura 16: Trilha e bola de aço após o ensaio de desgaste.	47
Figura 17: Coeficiente de atrito para todos os revestimentos e superfície do substrato de aço.	47
Figura 18: Gráfico de a) Nyquist (Zimag vs. Zreal), b) $\log Z $ e c) ângulo de fase, do aço não revestido e do aço recoberto com os filmes híbridos preparados com diferentes proporções etanol/água, após contato com a solução de NaCl 3,5% por 1 dia.	49
Figura 19: Circuito elétrico equivalente ajustado para a amostra M4E05.	50
Figura 20: Amostra M4E05 e o respectivo ajuste com EEC.	50
Figura 21: Gráfico de a) Nyquist (Zimag vs. Zreal), b) $\log Z $ e c) ângulo de fase do aço recoberto com o revestimento híbrido M4E02, mantido em contato com a solução de (1) NaCl 3,5% até 196 dias e (2) 0,05 mol L ⁻¹ NaCl e 0,05 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄ (pH 1) até 105 dias.	52
Figura 22: Curvas de polarização para o aço sem revestimento e com revestimento M4E05 em meio NaCl 3.5 %.	53
Figura 23: Curvas de a) TG e b) DTG para os híbridos dopados e a amostra não dopada.	55
Figura 24: Espectros RMN de ²⁹ Si para o híbrido sem dopagem e para as amostras dopadas: M4Ce_01, M4Ce_05 e M4Ce_5.	56
Figura 25: Correlação linear para o grau de condensação (C _d) obtido por RMN versus energia de ligação do pico do Si-O (Si 2p) obtido por XPS para as amostras com adição de diferentes concentração de Ce(IV).	57
Figura 26: Espectros de XPS Ce 3d para as amostras M4Ce_5, M4Ce_1 e M4Ce_05.	58
Figura 27: Relação entre redução de Ce (IV), grau de condensação e a concentração de cério nas amostras.	59
Figura 28: Gráfico de a) Nyquist (Zimag vs. Zreal), b) $\log Z $ e c) ângulo de fase, do aço não revestido e do aço recoberto com os filmes híbridos preparados com e sem adição de cério (IV), após contato com a solução de NaCl 3,5% por 1 dia.	61
Figura 29: Gráfico de a) Nyquist (Zimag vs. Zreal), b) $\log Z $ e c) ângulo de fase, do aço não revestido e do aço recoberto com os filmes híbridos preparados com adição de cério (IV), após contato com a solução de NaCl 3,5% em função do tempo.	62

Lista de Tabelas	Pag.
Tabela 1: Grau de condensação (C_d) obtido por RMN.	42
Tabela 2: Cargas críticas para os eventos observados por <i>nanoscratch</i> .	45
Tabela 3: Coeficiente de atrito para todos os revestimentos e superfície do substrato de aço.	48
Tabela 4: Valores ajustados para os elementos do circuito elétrico.	50
Tabela 5: Composição nominal Ce/Si; concentração e grau de redução do íon Ce (IV) obtidos por XPS. Grau de condensação obtido por RMN com variação da concentração de cério.	57

Lista de abreviaturas e siglas

AFM	Microscopia de força atômica
Ag	Prata
AgCl	Cloreto de prata
Al	Alumínio
BPO	Peróxido de benzoíla
C	Carbono
CAN	Nitrato de cério e amônio
CaO	Óxido de cálcio
C _D	grau de policondensação
Ce	Cério
Ce(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	Nitrato de cério hexahidratado
Ce(OH) ₃	Hidróxido de cério III
Cl ⁻	Cloreto
cm	centímetro
CPS	Contagem por segundo
Cr	Cromo
Cr ₂ O ₃	Óxido de cromo (III)
E _B	Energia de ligação
E _{corr}	Potencial de corrosão
EIS	Espectroscopia de impedância eletroquímica
E _{OC}	Potencial de circuito aberto
Eu (III)	Európio (III)
eV	elétron volt
F	Faraday
Fe	Ferro
Fig.	Figura
g	grama
GPTMS	3-glicidoxipropil trimetoxi silano
h	hora
H ₂ O	Água
H ₂ SO ₄	Ácido sulfúrico
HEMA	2-hidroxietil metacrilato
HNO ₃	Ácido nítrico
Hz	hertz
i	corrente elétrica
KCl	Cloreto de potássio
L	litro
MeO _x	Óxido de metal
min.	minuto
MMA	Metacrilato de metila
(NH ₄) ₂ Ce(NO ₃) ₆	Nitrato de cério e amônio
MPTS	3-metacriloxipropil trimetoxi silano
MTES	Metiltrietoxi silano
Na ₂ SO ₄	Sulfato de sódio
NaCl	Cloreto de sódio
NaOH	Hidróxido de sódio
nm	nanômetro
Ormosil	Silanos organicamente modificados
P	Fósforo

P_2O_5	Pentóxido de fósforo
PMMA	Poli(metacrilato de metila)
ppm	Partes por milhão
PSG	Processo sol-gel
s	segundo
SiO_2	Óxido de silício
TEOS	Tetraetoxi silano
TG	Análise termogravimétrica
TMOS	Tetrametoxi silano
TMS	Tetrametil silano
TPOZ	Tetrapropóxido de zircônio
V	volt
XPS	Espectroscopia de fotoelétrons induzida por raios X
Z	Impedância
ZrO_2	Zircônia
μm	micrômetro
Δ	Delta

Sumário

1. Introdução	16
1.1 Híbridos orgânico-inorgânicos.....	16
1.2 Híbridos modificados.....	20
1.3 Aço Carbono	21
1.4 Corrosão	22
1.5 Revestimentos híbridos.....	23
2. Objetivos	26
3. Parte experimental	27
3.1 Preparação dos híbridos	27
3.2 Preparação dos substratos e deposição dos revestimentos	28
3.3 Técnicas de caracterização (análise estrutural e ensaios eletroquímicos)..	29
3.3.1 Microscopia de força atômica (AFM).....	29
3.3.2 Análise termogravimétrica (TG).....	29
3.3.3 Ressonância de magnética nuclear (RMN).....	29
3.3.4 Espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raios-X (XPS)	30
3.3.5 UV-Vis (Envelhecimento acelerado).....	30
3.3.6 Teste de adesão e dureza (Nanoscratchtest / Nanoindentação)	31
3.3.7 Desgaste e coeficiente de atrito (Medidas tribológicas)	32
3.3.8 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS).....	32
3.3.9 Curvas de polarização.....	33
4. Resultados e discussão	34
4.1 Análise estrutural - Híbridos não modificados	34
4.2 Propriedades mecânicas.....	44
4.3 Ensaios eletroquímicos - Híbridos não modificados.....	48
4.4 Análise estrutural - Híbridos modificados.....	54
4.5 Ensaios eletroquímicos - Híbridos modificados.....	60
5. Conclusão	63
6. Perspectivas.....	64
Referências	65

1. Introdução

O progresso científico e tecnológico proporcionou desde maior conforto, até maior qualidade de vida, sendo que o uso de materiais como metais, plásticos e vidros tiveram papel significativo em todos os cenários. Conforme a sociedade evolui, novas necessidades são criadas e os tradicionais materiais utilizados até então, não são mais as soluções adequadas para muitos problemas atuais. Consequentemente procuram-se novas soluções ambientalmente corretas que combinem diferentes formas de materiais para modelar características específicas para diversas aplicações tecnológicas. Assim, a combinação de diferentes classes de materiais tornou possível grande avanço em diversas áreas da científicas e tecnológicas. Materiais compósitos são o resultado da combinação de ao menos duas fases diferentes, sendo uma contínua e outra dispersa. Se uma destas fases está em escala nanométrica, passa-se a usar o termo nanocompósito. Compósitos formados pela combinação de materiais orgânicos e inorgânicos se destacam devido sua grande versatilidade, sendo que suas aplicações estão diretamente relacionadas a forma de preparação.

1.1 Híbridos orgânico-inorgânicos

Compostos híbridos orgânico-inorgânicos fazem parte de uma classe de materiais obtidos pela combinação de componentes com características distintas (orgânicas e inorgânicas), para produzir um novo material, dotado de propriedades inusitadas que não sejam apenas a somatória das propriedades individuais das partes, mas sim um novo material com características únicas e que tenham várias aplicações em diversas áreas da ciência. Os híbridos orgânico-inorgânicos combinam as propriedades de processabilidade, flexibilidade e hidrofobicidade dos compostos poliméricos com a estabilidade térmica e química dos materiais cerâmicos. Tal combinação origina excelentes propriedades mecânicas, óticas e térmicas destes novos materiais, permitindo sua aplicação em sistemas de liberação de fármacos, dispositivos óticos e

elétricos, catálise, sistemas fotocromicos, revestimentos protetores, entre outros [1-5].

A preparação dos híbridos pode ser feita por diferentes rotas, resultando em materiais que contemplam interações físicas ou a formação de ligações químicas entre os seus constituintes. Podemos assim classificar os híbridos orgânico-inorgânicos em duas classes:

Classe I: Quando os componentes orgânico e inorgânico possuem apenas ligações fracas, ou seja, interações intermoleculares (ligações de hidrogênio, dipolo-dipolo, dipolo-induzido, etc).

Classe II: Quando os componentes orgânico e inorgânico formam ligações covalentes entre si.

A metodologia mais utilizada para a síntese dos materiais híbridos é o processo sol-gel (PSG), o qual não exige altas temperaturas, ou condições extremas, e fornece um material homogêneo e com elevado grau de pureza. O sol constitui-se de partículas coloidais (da ordem de 1 à 1000 nm) suspensas em um líquido. O gel é formado pelas estruturas rígidas que se formam após as reações de hidrólise e condensação, que ocorrem através de dois mecanismos, oxidação e oxolação) [2,6].

A formação do híbrido de classe II se dá quando o componente orgânico é inserido na estrutura do componente inorgânico através das ligações covalentes. A química do processo sol-gel baseia-se nas reações de hidrólise e policondensação, a partir de alcóxidos inorgânicos [6]. Sabe-se que os materiais inorgânicos a base de sílica preparados pela rota sol-gel possuem propriedades tais como, alta dureza, elevada estabilidade térmica e alta porosidade. Assim a inserção de um componente orgânico nos poros do material inorgânico, produz um material denso, relativamente duro e resistente (característica inorgânica), não quebradiço, ou seja, um pouco maleável (característica orgânica). Assim o material híbrido em diferentes formas torna-se adequado à diversas aplicações, como visto na Figura 1 [4,7].

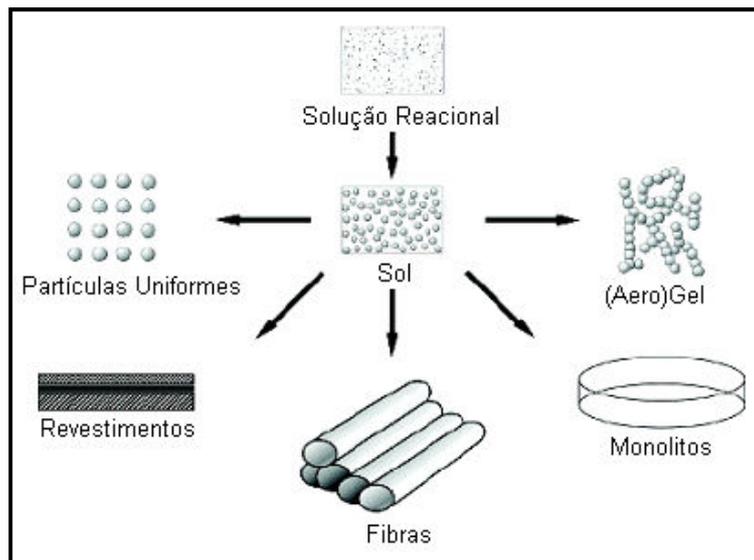


Figura 1: Diferentes formas de materiais híbridos que podem ser obtidos via PSG [8].

No que tange a deposição de revestimentos híbridos sobre diferentes substratos, o processo de dip-coating destaca-se por ser uma técnica simples e de baixo custo, onde é possível controlar a espessura dos filmes pelo ajuste da velocidade de emersão do substrato. Durante o movimento de retirada, a suspensão é arrastada com o substrato, causando um aumento na área de evaporação e na taxa de secagem, o que leva primeiramente, à formação de uma camada de gel. Com o prosseguimento da secagem uma camada sólida é formada. Desse modo, esse processo pode ser dividido nas cinco etapas ilustradas na Figura 2: imersão, emersão, deposição, drenagem e evaporação.

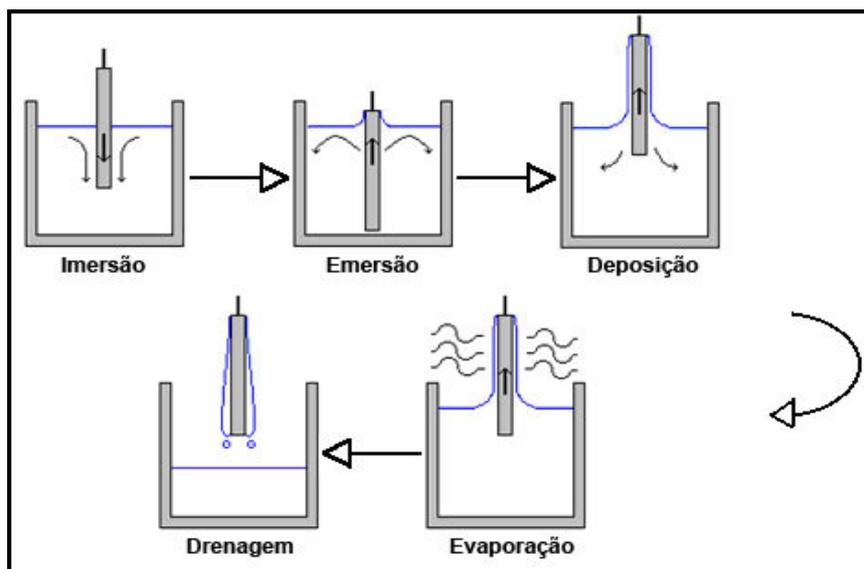


Figura 2: Esquema das cinco etapas envolvidas na formação do filme por dip-coating [9].

Atualmente uma família muito pesquisada de materiais híbridos (inclusive em nosso grupo de pesquisa) são os que fazem parte do sistema siloxano-PMMA (poli – metil-metacrilato), combinando uma rede inorgânica extensa e ramificada (grupos siloxano) com cadeias poliméricas altamente polimerizadas (PMMA), resultando em um material denso que pode agir (em formato de filme) de forma eficiente contra a difusão de espécies que atuam na corrosão de superfícies metálicas [10-12].

Dentro desta área diferentes trabalhos se destacam por estudar parâmetros que podem modificar eficientemente a estrutura híbrida e conseqüentemente as propriedades.

Liu e colaboradores investigaram a influência na proporção TEOS/GPTMS. As propriedades anti-corrosivas deste revestimento foram testadas em substratos de alumínio 2024 e a proporção de TEOS para os melhores resultados eletroquímicos variou entre 15 e 20% [13].

Lopez e colaboradores desenvolveram uma técnica de revestimentos híbridos bicamadas sobre aço inoxidável AISI 316L, depositados por dip-coating. Basicamente o revestimento é formado por duas camadas distintas,

com propriedades complementares, sendo a primeira, de maior aderência, composta de um sol híbrido de TEOS e metiltrietoxissilano (MTES) e a segunda, de maior caráter hidrofóbico, composta por outro sol híbrido a base de TEOS, 2-hidroxietil metacrilato (HEMA) e 3-metacriloxipropiltrimetoxissilano (MPTS). Os resultados apresentados revelaram a formação de um filme espesso e poroso, formado por duas redes interligadas (uma orgânica e outra inorgânica). Testes de imersão foram realizados em fluido similar ao do corpo humano, a temperatura de 37 °C por períodos de 1, 10 e 30 dias e mostraram que o revestimento atua como barreira na difusão de íons que agem no processo de corrosão [14]. Em outro trabalho publicado por Lopez e colaboradores, os autores utilizaram da mesma metodologia de síntese e deposição do híbrido bicamadas, descrito anteriormente, adicionando partículas bioativas baseadas no sistema $\text{SiO}_2\text{-CaO-P}_2\text{O}_5$, ao sol formado por TEOS, HEMA e MPTS. Por se tratar de revestimentos aplicados a ligas metálicas com finalidades ortopédicas/odontológicas, como o aço AISI 316L, Lopez e colaboradores mostraram que os filmes híbridos contendo estas biopartículas auxiliam no processo de união entre o material metálico implantado e a estrutura óssea, evitando a rejeição e o surgimento de corrosão localizada [15].

1.2 Híbridos modificados

De outro grande interesse são as pesquisas sobre modificação destas estruturas híbridas pela incorporação de diferentes constituintes como nanotubos de carbono e terras raras (Cério, Európio). A modificação dos híbridos pode contribuir para melhorar propriedades como resistência mecânica, transporte elétrico e térmico (características provenientes dos nanotubos de carbono) [16-19]. Pode-se também preparar materiais para bio-marcação luminescente, área na qual o európio é largamente estudado em associação a ligantes orgânicos (efeito antena) que funcionam como grupos que transferem portadores para níveis do íon Eu (III) sob emissão de luz numa determinada faixa do espectro [20].

Há também diversos estudos sobre o aumento do caráter passivante de revestimentos híbridos pela adição de espécies que possam atuar como inibidores de corrosão. Nesse sentido, o cério IV e III tem se mostrado eficiente por satisfazer algumas exigências básicas esperadas de um inibidor de corrosão como, por exemplo, aumentar o grau de policondensação da rede amorfa, formar óxidos e hidróxidos insolúveis de baixa toxicidade, além de ser de fácil aquisição e manuseio [21]. Os efeitos de íons cério na estrutura do híbrido depositados por dip-coating já foi investigado por vários autores [21-23], inclusive em nosso grupo por HAMMER e colaboradores [24], onde mostrou-se a partir de resultados da ressonância magnética nuclear (RMN) e espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raios X (XPS), o papel ativo do Ce (IV) na densificação do filme, ou seja, a formação de radicais na redução do Ce (IV) na presença de etanol que aumenta a conectividade da rede siloxana resultando em maior proteção contra a corrosão.

CAMBON e colaboradores mostraram que a inclusão de íons Ce (III) em híbridos do sistema GPTMS/Al(O₅Bu)₃ contribuiu fortemente para o aumento do caráter hidrofóbico dos revestimentos e isso refletiu no aumento da proteção contra a corrosão do aço inoxidável martensítico CX13VD em meio salino NaCl (0.1 mol L⁻¹) + Na₂SO₄ (0.04 mol L⁻¹) [25].

1.3 Aço Carbono

Aço comum em contraste a aço inoxidável, que possui elevadas concentrações de cromo (Cr) e níquel (Ni), é uma liga metálica composta basicamente de ferro e carbono, mas podem-se encontrar também outros elementos residuais do processo de fabricação, como enxofre (S) e fósforo(P). O aço comum pode ser classificado de três diferentes formas: baixo, médio ou alto carbono, cada qual sendo denominada de acordo com a concentração de carbono presente que varia de 0,008 à 2%. Outros elementos, como o manganês e o silício, participam igualmente do ajuste do nível de resistência do aço [26].

De acordo com o aumento de carbono na estrutura do aço, este torna-se mais duro e resistente a tratamentos térmicos. Entretanto, com a aquisição das propriedades acima, este torna-se menos dúctil e soldável.

O aço de baixa liga de carbono A1010 (C=0,05-0,15%, Mn=0,3-0,6%, P=0,04% max e S=0,05% max) foi escolhido como substrato por ser uma liga que combina propriedades, como por exemplo, maleabilidade e ductilidade além de sua fabricação ser de baixo custo e possuir inúmeras aplicações funcionais, tais como chapas automobilísticas, perfis estruturais, placas para produção de tubos, construção civil e pontes. Entretanto, a corrosão continua sendo o grande empecilho quando se trata da durabilidade destes materiais que sofrem corrosão acentuada ao entrar em contato com umidade atmosférica e mais ainda com baixas quantidades de íons cloretos e soluções ácidas em geral [27].

1.4 Corrosão

Os processos de modificação de materiais pela ação do meio ambiente causando sua deterioração são comumente chamados de corrosão. Este fenômeno pode causar piora do aspecto visual e até mesmo comprometimento de uma estrutura (perca de segurança de uma construção por exemplo). A oxidação dos metais é o principal exemplo para se descrever a corrosão, mas vários outros materiais também são suscetíveis a estes fenômenos. O clássico exemplo de corrosão é a presença da ferrugem em superfícies metálicas (Ferro principalmente) [28].

Os metais tem a tendência termodinâmica de sofrer modificações que o levam do estado "metal puro" (Me^0) para o estado oxidado (MeO_x).

Partindo do ponto de vista econômico, as perdas com reposição de peças deterioradas pela corrosão alcançam valores extremamente altos. Estima-se que 30% do aço produzido no mundo seja utilizado para substituir essas peças deterioradas [29].

A corrosão pode ocorrer por diferentes caminhos, os principais são:

Corrosão uniforme: Se desenvolve por toda a extensão da superfície, ocasionando perda uniforme da espessura.

Corrosão em frestas: Quando ocorre um ataque em cavidades, frestas, e outros espaços onde se acumula o agente corrosivo.

Corrosão por pite: Quando ocorre um ataque localizado em uma área limitada, apresentando uma perfuração pontual, enquanto as regiões vizinhas permanecem inalteradas. Esse é um caso típico de peças metálicas imersas em meio salino (água do mar), a forma mais esperada nos testes de corrosão do aço carbono e das amostras revestidas com híbridos.

Corrosão intergranular: Ocorre ataques ao redor de “grãos” (carbeto com alto teor de cromo), pois estas regiões vizinhas a estes grãos tem um teor de cromo abaixo de 12%, teor mínimo que confere a proteção contra a corrosão.

1.5 Revestimentos híbridos

Um antigo método de proteção de certos grupos de materiais metálicos é baseado na passivação da superfície por cromatos. Reações de oxi-redução promovem a formação de óxidos de cromo termodinamicamente estáveis. Esta camada passiva é capaz de impedir a difusão de espécies que atuam no processo de corrosão. Entretanto a espécie Cr(VI), é altamente tóxica, sendo um agente carcinogênico, provocando grandes danos à saúde humana e ao meio ambiente [25,30].

Atualmente, países e grandes blocos econômicos proíbem o uso deste sistema de proteção contra a corrosão. A União Européia é um exemplo, há diretrizes (sobre fim dos veículos antigos) banindo o uso de compostos danosos a saúde como o cromo hexavalente, desde julho de 2007 (Diretriz 2000/53/EC). Uma outra diretiva Européia "WEEE" (Waste electrical and electronic equipment) que trata sobre o lixo eletrônico também bane o cromo hexavalente desde julho de 2006, por este se tratar de um composto danoso a saúde.

Neste contexto, o desenvolvimento de novos materiais que atuem como barreira de difusão contra espécies agressivas tem sido amplamente investigados, motivados principalmente pela necessidade de substituir os inibidores de corrosão a base de cromo. Para esta finalidade, diferentes tipos de revestimentos tem sido desenvolvidos, tanto orgânicos (tintas), como inorgânicos (revestimentos cerâmicos ou de conversão como a anodização) ou até mesmo uma combinação entre compostos orgânicos e inorgânicos. Entretanto, filmes com componentes puramente orgânicos deixam a desejar devido à baixa estabilidade térmica e a pobre adesão em superfícies metálicas (Figura 3). Já os com constituintes apenas inorgânicos apresentam limitações, tais como, micro rachaduras, porosidade, estresse interno e conseqüentemente limitações de espessura. Contudo, o desenvolvimento de materiais híbridos orgânico-inorgânicos, depositados em vários tipos de substratos, inclusive metálicos, tem aumentado na última década e os resultados obtidos são promissores [12,31,32].

Assim, materiais híbridos orgânico-inorgânicos têm sido amplamente estudados a fim de servir como revestimentos protetores contra a corrosão, abrangendo os mais variados tipos de ligas metálicas. Vários aspectos têm favorecido a utilização destes materiais, dentre os quais podemos destacar as condições brandas de síntese proporcionadas pela metodologia sol-gel, os baixos custos da preparação, a compatibilidade ambiental e também as condições de tratamento térmico aplicados para cura destes revestimentos, os quais não exigem temperaturas muito elevadas. Uma variedade de composições incluindo híbridos do sistema metacrilato-siloxano e ZrO_2 -PMMA, tem sido enumeradas por apresentar melhoras na resistência em ligas de aço inoxidável contra oxidação e corrosão sob condições ácidas e na presença de elevadas concentrações de íons Cl^- [16,33-35].

Estudos recentes conduzidos em nosso grupo tem mostrado que revestimentos siloxano-polimetilmetacrilato com estrutura inorgânica altamente conectada contribui para abrigar a fase polimérica e aumentar a estabilidade térmica e mecânica do filme, além de da excelente adesão ao substrato metálico [35]. A fase polimérica ligada covalentemente ao esqueleto de sílica

sela hermeticamente a estrutura e provê um caráter hidrofóbico ao revestimento. Resultados de ensaios eletroquímicos confirmaram uma excelente performance anticorrosiva para revestimentos com fração intermediária de fase polimérica (MMA/TEOS = 4) depositados sobre aço carbono (A1010) [35]. Outro aspecto interessante é o fato de que a presença de dopantes (tal como Ce IV) na estrutura híbrida atuam como inibidores de corrosão, aumentando a impedância para valores acima de $10^9 \Omega \text{ cm}^{-2}$. Isto pode ser correlacionado a dois efeitos: uma reação redox ($\text{Ce IV} \leftrightarrow \text{Ce III}$) aprimora o processo de policondensação que leva ao aumento da conectividade da rede inorgânica, e a formação de óxidos/hidróxidos de cério em regiões afetadas do filme por processos corrosivos (chamado “self-healing”) [31,35].



Figura 3: Filme híbrido exposto a ambiente agressivo (salino/ácido) com a presença de fase inorgânica (a) e sem a presença de fase inorgânica (b).

2. Objetivos

Geral

Preparar, caracterizar e otimizar revestimentos híbridos orgânico-inorgânicos para proteção contra a corrosão.

Específicos

Estudar as propriedades estruturais dos híbridos e correlacionar com a eficiência contra a corrosão fornecida pelos filmes.

Investigar o efeito de dopantes na matriz híbrida e o impacto causado nas propriedades estruturais e desempenho eletroquímico.

3. Parte experimental

Todos os reagentes foram utilizados como recebidos e estão disponíveis comercialmente: tetraetoxissilano (TEOS, Sigma-Aldrich), 3-metacriloxipropiltrimetoxissilano (MPTS, Sigma-Aldrich), metacrilato de metila (MMA, Sigma-Aldrich), etanol (Sigma-Aldrich), tetrahidrofurano (THF, Sigma-Aldrich), peróxido de benzoíla (BPO, Sigma-Aldrich) e nitrato de cério e amônio ($[(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$, Mallinckrodt). O MMA foi previamente destilado para remoção do inibidor de polimerização (hidroquinona) e possíveis impurezas.

3.1 Preparação dos híbridos

A síntese do híbrido foi realizada via PSG, dividida em 2 etapas: (1) preparação do componente orgânico e (2) preparação do componente inorgânico. A primeira etapa foi a polimerização em THF do monômero (MMA) e do alcóxido modificado com um grupo metacrilato (MPTS) utilizando o iniciador térmico (BPO). A reação se processou a temperatura e agitação constante (2 h / 70 °C). Durante a reação de polimerização foi iniciada a reação de hidrólise e condensação do alcóxido de silício (TEOS) para a formação do componente inorgânico do híbrido. Para a hidrólise do alcóxido foi adicionada água acidificada a pH 1 com ácido nítrico em meio etanólico. A reação ocorreu sob temperatura e agitação constante em recipiente fechado. Ao fim das reações de polimerização e de hidrólise/condensação os componentes orgânico e inorgânico foram misturados até total homogeneização do sistema.

O MPTS é um alcóxido de silício modificado que possui um grupo metacrilato, apto a atuar como agente acoplador entre o componente orgânico PMMA (MMA polimerizado) e o componente inorgânico TEOS. As estruturas moleculares do MMA, MPTS e TEOS são mostradas na Figura 4.

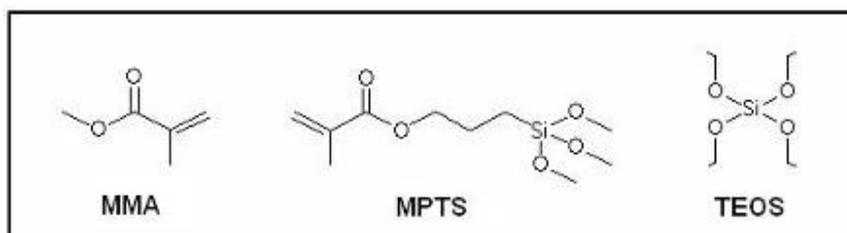


Figura 4: Estruturas moleculares dos componentes envolvidos na síntese.

Ao final da síntese obteve-se um sol homogêneo e transparente a partir do qual foi realizada a deposição de filmes por dip-coating.

Foram preparados híbridos com as seguintes razões molares: Etanol/H₂O igual a 0.0; 0.1; 0.2; 0.5; 0.7 e 1 (nomeados respectivamente como M4E00, M4E01, M4E02, M4E05, M4E07 e M4E1), afim de estudar o efeito do etanol durante a hidrólise do precursor inorgânico, as razões molares H₂O/Si = 3,5 ; MMA/MPTS = 4; BPO/MMA = 0,01 e TEOS/MPTS = 2,0 foram mantidas constantes.

Foram preparados híbridos também com adição de íons cério (IV) na seguinte proporção molar (%): Ce/Si igual a 0.1; 0.2; 0.3; 0.5; 1 e 5 (nomeados respectivamente como M4Ce_01, M4 Ce_02, M4 Ce_03, M4 Ce_05, M4 Ce_1 e Ce_5), afim de estudar o efeito da dopagem com o íon na rede híbrida. As razões molares H₂O/Si = 3,5; Etanol/H₂O = 0.5; MMA/MPTS = 4 ; BPO/MMA = 0,01 e TEOS/MPTS = 2,0 foram mantidas constantes.

3.2 Preparação dos substratos e deposição dos revestimentos

Os substratos de aço carbono A1010 foram cortados e retificados com as seguintes medidas: 2,5 x 2,5 x 0,4 cm. A superfície de cada peça foi polida com lixas d'água de granulometria 100, 320, 600 e 1500 nesta seqüência e sendo posteriormente lavada com isopropanol em banho ultra-sônico por 10 min e seca sob fluxo de nitrogênio. Este procedimento possibilitou a obtenção de uma superfície reproduzível e isenta de defeitos.

A deposição dos filmes híbridos foi realizada pelo processo dip-coating utilizando um controlador microprocessado (Microquímica - MQCTL2000MP), a uma taxa otimizada de 14 cm min⁻¹, com imersão de 1 min e secagem ao ar por 10 min, a temperatura ambiente. Este procedimento foi realizado por três vezes para cada amostra. Em seguida, os substratos revestidos foram submetidos a 60 °C por 24 h utilizando uma estufa com controlador eletrônico de temperatura. Em seguida as amostras foram submetidos a outro tratamento térmico a 160 °C por 3 h na mufla.

O tratamento térmico a 60 °C e a 160 °C são realizados para garantir a total polimerização dos componentes orgânicos e densificar o filme.

3.3 Técnicas de caracterização (análise estrutural e ensaios eletroquímicos)

3.3.1 Microscopia de força atômica (AFM)

As medidas de AFM foram utilizadas para examinar as características morfológicas dos filmes em escala nanométrica antes dos ensaios de corrosão. Para tanto foi utilizado o equipamento Agilent 5500 series. Foi utilizado o modo "tapping" com um cantilever de silício.

3.3.2 Análise termogravimétrica (TG)

Para avaliar a estabilidade térmica, curvas termogravimétricas dos híbridos foram obtidas utilizando-se um equipamento TA Instruments SDT Q600 (IQ/UNESP). Para a realização dos experimentos foram utilizadas as seguintes condições: atmosfera de nitrogênio com fluxo contínuo de 70 mL min⁻¹, massa da amostra de 5mg em cadinho de alumina, variação da temperatura entre de 25 e 600 °C com taxa de aquecimento de 5 °C min⁻¹.

3.3.3 Ressonância de magnética nuclear (RMN)

A análise estrutural por RMN, instalada no IQ/UNESP, possibilita a identificação da estrutura das ligações químicas locais e em particular a determinação do grau de policondensação da fase inorgânica e do grau da polimerização da fase orgânica. As medidas no estado sólido foram realizadas nas amostras híbridas com um espectrômetro Varian Inova (IQ/UNESP) operando a 300 MHz e 7,05 T, utilizando frequências de Larmor de 59,59 Hz e 75,42 Hz para ²⁹Si e ¹³C respectivamente. Os espectros foram obtidos utilizando transformada de Fourier dos decaimentos livres de indução (freeinductiondecays - FID), seguindo um pulso de excitação única $\pi/2$ com

tempo de relaxação de 2 s. Durante a obtenção do espectro, Tetrametilsilano (TMS) foi utilizado como padrão externo.

3.3.4 Espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raios-X (XPS)

As análises foram realizadas usando o equipamento UNI-SPECS UHV Surface Analysis System (LEFE - IQ/UNESP). Para excitação dos fotoelétrons foi utilizada a radiação Mg K α ($h\nu = 1253,6$ eV). Os espectros de alta resolução foram medidos com uma energia de passagem do analisador de 10 eV. O fundo inelástico dos picos de fotoemissão de C 1s, O 1s, Si 2p e Ce 3d foi subtraído utilizando o método de Shirley. A composição da região superficial (< 5 nm) foi determinada a partir da razão das intensidades dos picos corrigidos pelos fatores de sensibilidade de orbitais dos elementos correspondentes. Na análise a estrutura das ligações químicas os espectros foram deconvoluídos utilizando funções Pseudo-Voigt com combinações Gaussianas e Lorentzianas. XPS foi utilizado para estudar a estrutura local do elementos do híbrido e a partir da análise quantitativa dos elementos determinada a proporção entre a fase orgânica e inorgânica.

3.3.5 UV-Vis (Envelhecimento acelerado)

O experimento de envelhecimento acelerado é utilizado para se estudar a fotodegradação de materiais. Os filmes não suportados foram irradiados com radiação UV de 300 nm em uma unidade SEPAP 12/24. A câmara de exposição consiste de um reator cúbico equipado com 4 lâmpadas de mercúrio (Novalamp RVC 400 W) situadas verticalmente nos cantos da câmara. Comprimento de onda abaixo de 300 nm são filtrados por um vidro especial que recobre as lâmpadas. As amostras são fixadas em um suporte giratório (carrossel) de situado no centro da câmara. Neste experimento a temperatura da superfície das amostras foi mantida constante a 60 °C.

3.3.6 Teste de adesão e dureza (Nanoscratch test / Nanoindentação)

A técnica de scratch (risco), utilizada para avaliar a adesão do filme à superfície metálica, é baseada em aplicar um risco na superfície do revestimento com uma ponta de diamante. A força aplicada aumenta progressivamente de pequenas até altas cargas. Com aumento da carga é possível identificar diferentes fenômenos como deformação plástica, formação de trincas ou delaminação do filme (descolamento do filme).

A medida de scratch fornece perfis de penetração do cantilever no filme (P_d), força tangencial (F_t) sobre o cantilever (resposta do filme) e penetração residual como função da distância percorrida sobre o filme (R_d). Com estes dados é possível avaliar a adesão para diferentes formulações do revestimento investigando as diferentes respostas mecânicas em função da força aplicada ao longo da trilha do risco.

Testes de nanoscratch foram realizados utilizando um NanoscratchTester CSM com ponta de diamante com geometria cônica/esférica. Os testes de scratch foram conduzidos com progressivo incremento da força normal de 0,3 a 100 mN. Após o teste do risco, as mudanças na trilha feita foram visualizadas com um microscópio ótico para determinar as cargas críticas (força aplicada que causa deformações no filme).

A nanoindentação fornece informações sobre importantes propriedades como dureza do filme. Uma pequena força (mN) é aplicada por uma ponta de diamante à superfície do revestimento, e as curvas de força em função da penetração (carga e descarga) é usada como um parâmetro para calcular o módulo de Young e a dureza a partir do perfil de carga-descarga.

Nanoindentação foi realizada apenas para algumas amostras escolhidas utilizando um Ultra-nanoindentationtester CSM com força máxima aplicada por uma ponta de diamante (Berkovit) de 500 mN em 4 diferentes regiões e com tempo de contato de 60 segundos.

3.3.7 Desgaste e coeficiente de atrito (Medidas tribológicas)

Para determinar o coeficiente de atrito o ensaio é conduzido com uma pequena esfera que pode ser de diferentes materiais (alumina, aço...) deslizando sobre a superfície do revestimento. O pino com a bola oscila periodicamente em um movimento senoidal, formando uma trilha de desgaste. A partir da determinação do volume de material removido é possível determinar a taxa de desgaste do revestimento.

As propriedades tribológicas das amostras foram investigadas utilizando um tribômetro CSM (*ball on plate*) com uma contra-face de aço (100C6 carbon steel) durante 500 ciclos (6 m) e carga de 1 N.

Todos testes mecânicos foram realizados durante os estágio na França, no Institut Carnot, sob supervisão da professora Marie-Joelle Menu.

3.3.8 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS)

Ensaio eletroquímicos por EIS contribuem para avaliar os mecanismos de ataque das espécies agressivas a superfície do revestimento. Por se tratar de uma técnica não destrutiva, os ensaios podem ser conduzidos por longos períodos de tempo. É possível obter informações como resistência contra a transferência de carga, difusão de espécies e capacitância do eletrólito na superfície analisada. As medidas de EIS foram realizadas a 25 °C utilizando-se 80 mL de uma solução aquosa neutra de NaCl 3,5% e uma outra solução salina/ácida de 0,05 mol L⁻¹ NaCl e 0,05 mol L⁻¹ H₂SO₄ (pH 1), aplicando uma perturbação senoidal de potencial de 10 mV_{RMS} após verificado por 30 min a estabilidade do potencial de circuito aberto E_{oc}. A frequência foi variada entre 100 kHz e 5 mHz, utilizando um Potenciostato/ Galvanostato EG&G PRINCETON APPLIED RESEARCH modelo 273 A e um módulo de impedância SOLARTRON SI 1260.

3.3.9 Curvas de polarização

A resistência à corrosão de amostras de aço com e sem revestimentos foram avaliadas por medidas eletroquímicas realizadas em soluções aquosas de NaCl 3,5% a 25 °C com 80 mL de solução. As curvas de polarização foram obtidas variando o sobrepotencial de -150 mV a +1000 mV em relação E_{OC} com velocidade de varredura igual à $0,167 \text{ mV s}^{-1}$, usando um Potenciostato/Galvanostato EG&G Parc-273 A. As curvas foram analisadas apenas em forma qualitativa partir do perfis da densidade de corrente em função do potencial aplicado.

4. Resultados e discussão

4.1 Análise estrutural - Híbridos não modificados

As imagens representativas dos revestimentos siloxano-PMMA (Figura 5) mostram que os filmes são transparentes e possuem superfície muito pouco rugosa ($R_{RMS} = 0.3 \text{ nm}$, verificadas por AFM). A espessura dos filmes, determinadas por perfilometria, varia entre 2 - 3 μm .

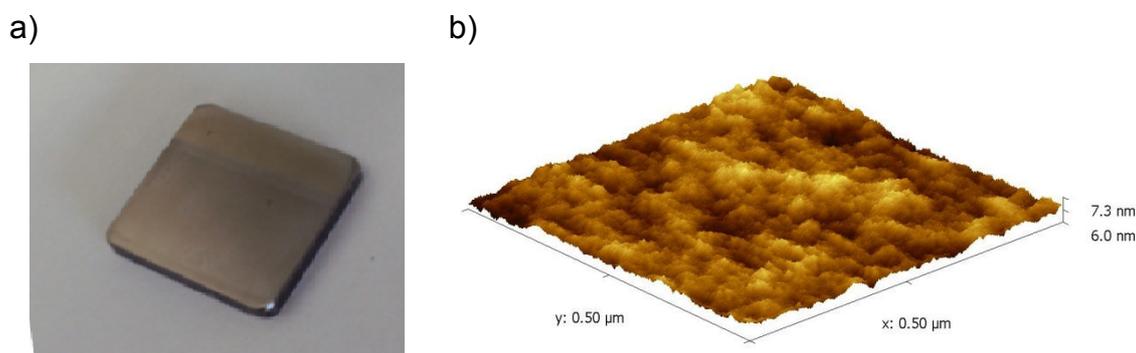
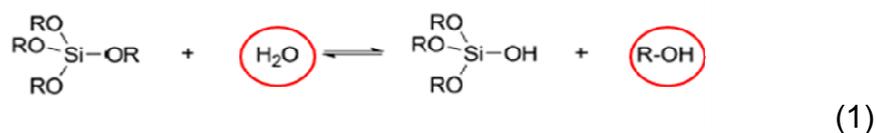


Figura 5: a) Imagem de substrato de aço carbono recoberto com híbrido Siloxano-PMMA e b) topografia da superfície do filme obtida por AFM.

Durante as reações de hidrólise e condensação dos alcóxidos de silício, água e etanol são consumidos e formados em diferentes etapas do processo. Nesta parte do trabalho foi analisado qual o papel do etanol como solvente nas reações da fase inorgânica. O acréscimo de álcool na reação de hidrólise desloca o equilíbrio químico no sentido oposto ao da reação, pois o TEOS também libera etanol durante a hidrólise. Desta forma, para otimizar a reação seríamos conduzidos a retirar este solvente do meio reacional, pois assim o equilíbrio químico seria deslocado para a direita (Eq. 1 e 2). Por outro lado, TEOS e água formam um sistema bifásico (polar e apolar) e deste modo, torna-se interessante o acréscimo de pequenos volumes de etanol, pois este atua como um agente miscibilizador, sendo a ponte inicial entre a água (polar) e o TEOS (apolar). Conseqüentemente, espera-se a partir deste estudo determinar a correta proporção de etanol a ser adicionada no sistema reacional para otimizar a formação da estrutura híbrida altamente compacta.

Hidrólise:



Condensação:



As curvas de TG e DTG (Figura 6) indicam diferentes eventos de degradação referentes aos estágios de decomposição da cadeia polimérica seguida da desidratação dos grupos silanóis remanescentes.

Os eventos de decomposição da fase orgânica são observados em duas faixas de temperaturas (200 - 320 °C e de 350 - 400 °C). HIRATA e colaboradores mostrou que o PMMA se decompõe por despolimerização, e os mecanismos podem ser divididos em 3 etapas (a) quebra das ligações cabeça-cabeça; (b) despolimerização pelas insaturações vinil nas pontas das cadeias; e (c) cisão randômica da cadeia polimérica restante. Os eventos (a) e (b) ocorrem nas temperaturas entre 200 - 320 °C, enquanto o evento (c) possui um máximo entre 350 - 400 °C [36]. Há um quarto evento (d) acima de 400 °C, que é referente a desidratação de silanóis, presentes na estrutura siloxana [37] (Figura 7).

Na serie de amostras estudadas, observa-se um sutil aumento na temperatura do evento de degradação (a) para as amostras com proporção intermediária de etanol. É interessante notar que a amostra M4E05 e M4E07 possuem também a menor intensidade do primeiro pico de degradação (a), o que indica a existência de um material termicamente mais estável, onde o polímero permanece protegido pela maior dispersão de sílica pelo material. A

estabilidade térmica do material é um reflexo direto da estrutura química proporcionada pelo sinergismo entre a fase orgânica e inorgânica, e estas características serão apresentadas a seguir.

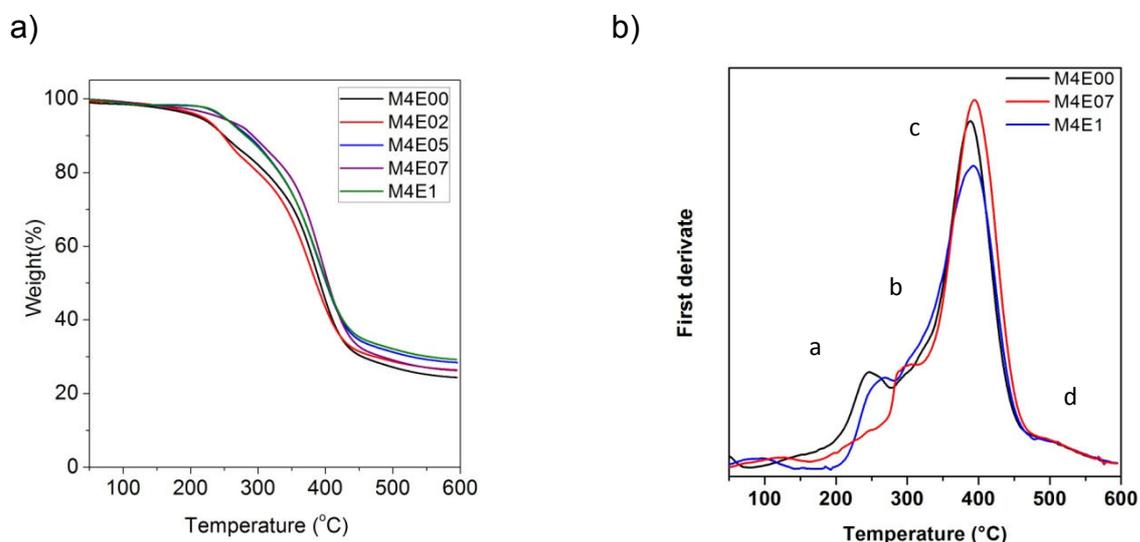


Figura 6: Curvas de a) TG e b) DTG para os híbridos siloxano-PMMA preparados utilizando diferentes proporções de etanol variando de 0 até 1.

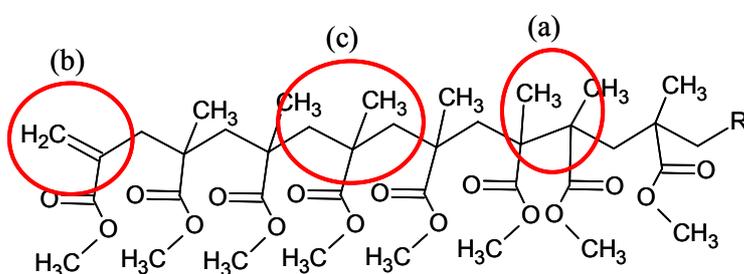


Figura 7: Regiões do PMMA onde ocorre as quebras de ligações durante a degradação da fase polimérica.

Neste sentido as amostras estudadas neste trabalho estão de acordo com os dados de HIRATA, e indicam fenômenos claros de decomposição da cadeia polimérica. Os primeiros eventos de degradação podem apresentar curvas sobrepostas e assim, menores rampas de temperatura vs. tempo devem

ser utilizadas para se obter dados com melhor separação entre eventos térmicos.

Para uma avaliação complementar da estabilidade estrutural, os filmes não suportados foram expostos à radiação UV ($h\nu = 300$ nm) e analisados por espectroscopia UV-Vis e FTIR-ATR antes e após 100 horas de irradiação. Os dados de UV-Vis apresentados na Figura 8 mostram que os híbridos após a exposição UV sofreram mudanças estruturais, evidenciados pelo aparecimento de um pico de absorção centrado em 340 nm. A formação da densidade de estados na banda proibida do PMMA pode ser relacionada com mudanças estruturais observados a partir de dados obtidos por FTIR-ATR (não apresentados) que mostraram a mudança na proporção dos grupos funcionais C=O/C=C, sendo que há um aumento nesta razão (C=O/C=C), ou seja, há uma diminuição de grupos C=C (que sobraram como resíduo por uma polimerização não completa), que estão sendo quebrados para formação de novos radicais na cadeia polimérica. Este fato indica de forma clara que os filmes possuem resíduos de radicais que aceleram os processos de degradação quando comparado com a degradação de PMMA comercial.

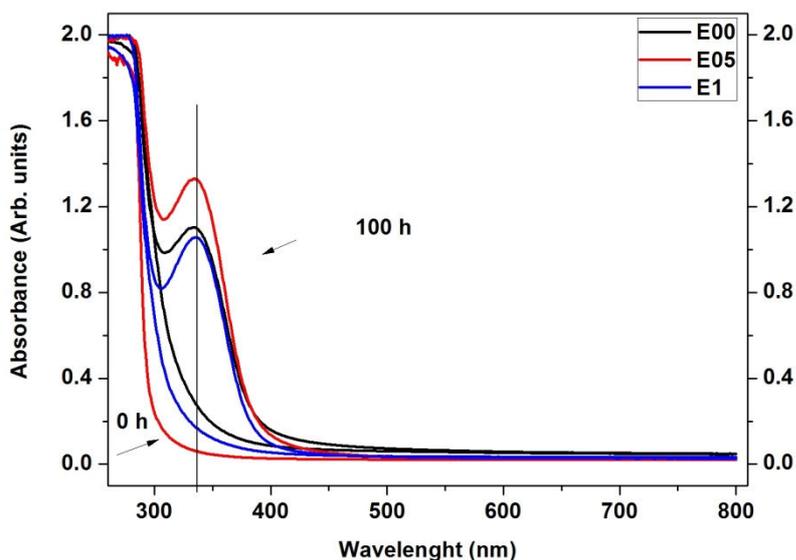


Figura 8: Espectroscopia UV-Vis para os filmes não suportados com razão Etanol/Água = 0.0, 0.5 e 1 antes e após irradiação UV.

Os espectros de RMN de ^{29}Si dos híbridos, foram obtidos utilizando pós de filmes finos triturados. Nos espectros ajustados (Figura 9) são observados sinais de silício em diferentes ambientes químicos. O espectro pode ser diferenciado em dois grupos, relacionados com os precursores TEOS e MPTS (Figura 9b), sendo que o silício oriundo do TEOS pode ser tetra coordenado por ligações -O-Si, enquanto no MPTS pode no máximo ser tri coordenado com grupos -O-Si. Quanto maior o número de ligações Si-O-Si, maior é a conectividade da rede inorgânica (maior o grau de policondensação) [38].

Cada ligação condensada Si-O-Si que é formada a partir da unidade Si-OH, induz um deslocamento químico de 8-9 ppm nos sinais identificados pelo RMN. Isso significa que quando uma unidade de silanol sofre a primeira reação de condensação, o sinal T0 ou Q0 (sem ligação com outro silício por ponte de oxigênio) deve diminuir e observa-se então o aparecimento de um sinal T1 ou Q1 (uma ligação com outros átomos de silício por uma ponte com o oxigênio). O mesmo raciocínio é válido para as próximas espécies T_j ou Q_j [39,40].

Os sinais de ressonância mostram picos em -50, -58 e -67 ppm, atribuídos respectivamente as espécies T1 ($-\text{CH}_2\text{-Si}(\text{OSi})(\text{OR})_2$, R = H or CH_3), T2 ($-\text{CH}_2\text{-Si}(\text{OSi})_2(\text{OR})$, R = H or CH_3) e T3 ($-\text{CH}_2\text{-Si}(\text{OSi})_3$) relacionados com produto de policondensação de MPTS e três picos em cerca de -92, -101 e -110 ppm, que correspondem a espécies Q2 ($\text{Si}(\text{OSi})_2(\text{OR})_2$), Q3 ($\text{Si}(\text{OSi})_3(\text{OR})$) e Q4 ($\text{Si}(\text{OSi})_4$) devido à condensação hidrolítica de TEOS.

A partir da soma das áreas das espécies T_j e Q_j , pode-se calcular a proporção $\Sigma Q_j / \Sigma T_j$ das espécies. Esta relação representa a razão TEOS/MPTS que foi utilizada para se preparar as diferentes amostras híbridas. A razão encontrada de $\Sigma Q_j / \Sigma T_j = 2$ está de acordo com a composição inicial dos precursores TEOS e MPTS.

O grau da policondensação da rede híbrida, o chamado grau de policondensação pode ser determinado a partir das áreas integradas dos picos individuais utilizando a equação:

$$C_d = [(T_1 + 2T_2 + 3T_3)/3 + (Q_1 + 2Q_2 + 3Q_3 + 4Q_4)/4] \times 100. \quad (3)$$

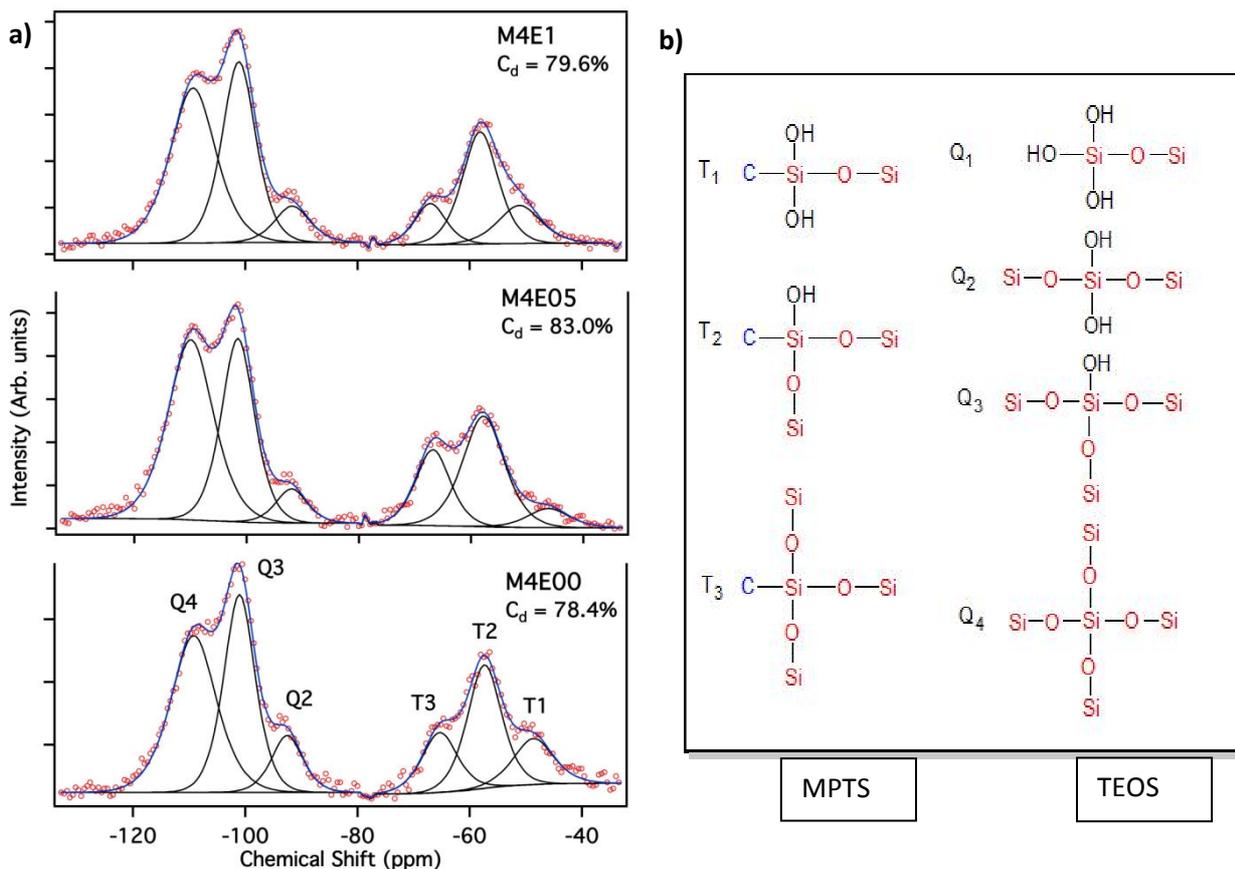


Figura 9: a) Espectros de RMN de ^{29}Si para os híbridos preparados com razão fixa de MMA/MPTS = 4 e Etanol/Água = 0.0, 0.5 e 1.0; b) Estrutura das moléculas de TEOS e MPTS e a nomenclatura segundo os sinais de RMN.

A partir da Eq. 3 foi calculado o grau de condensação (C_d) para as amostras híbridas mostrando para a amostra com proporção de etanol intermediária (M4E05) maior conectividade ($\sim 83\%$) da rede inorgânica (maior número de ligações Si-O-Si, ou seja, mais átomos de silício hidrolisaram e condensaram durante as reações em presença de água com catalisador ácido e etanol como solvente). Quanto maior o valor de " C_d ", mais ramificada e rígida será a estrutura, e como uma consequência direta, melhor a fase orgânica do híbrido (PMMA-MPTS) estará confinada dentro desta densa estrutura. Assim o material final será mais compacto e proporcionará um melhor efeito barreira contra a difusão de íons agressivos ou quaisquer espécies que possam deteriorar a superfície metálica a ser protegida. ZHENG e Li destacam a

importância de alta conectividade da rede inorgânica a formação de estrutura "de esqueleto" que resulta em maior estabilidade do revestimento híbrido [32].

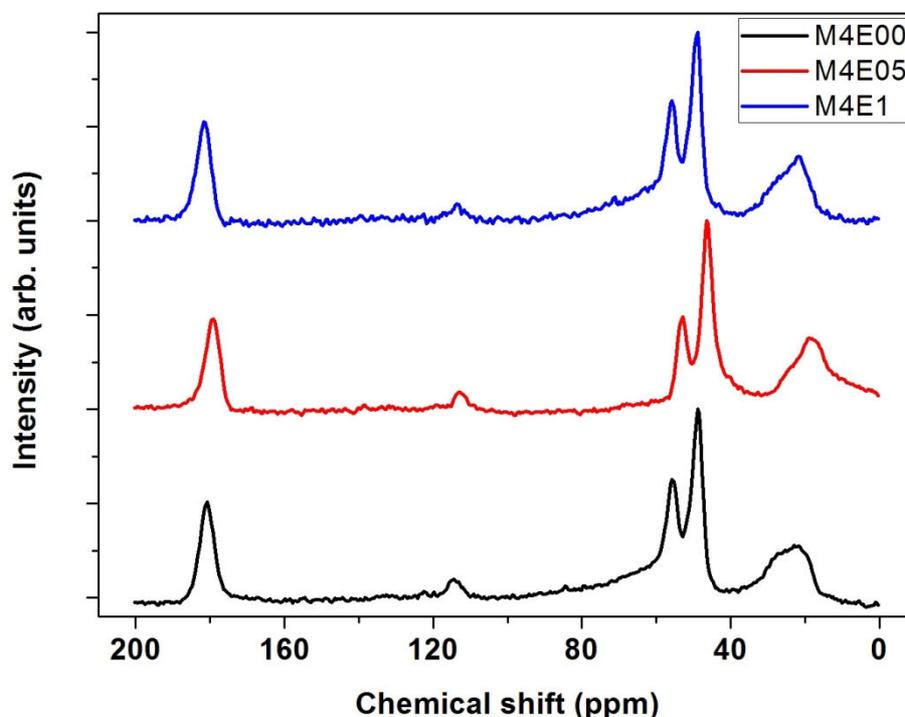


Figura 10: Espectros de ^{13}C para os híbridos preparados com diferente conteúdo de etanol.

A polimerização dos grupos metacrilato (MMA e MPTS) foi confirmada utilizando RMN ^{13}C (Figura 10). A formação da cadeia polimérica é evidenciada pela presença de sinais de carbono quaternário (b') ligado a um grupo C=O (c') e um grupo CH_2 (a'). A ausência de sinais em 125 ppm (a) e 137 ppm (b), que se referem ao grupo vinil, indicam polimerização da fase orgânica presente no filme híbrido [41].

A influência da proporção entre etanol e água nas reações de hidrólise e condensação, e conseqüente formação da estrutura das ligações químicas tanto na fase inorgânica quanto na fase polimérica foi investigada pela deconvolução dos espectros de alta resolução do C 1s, O 1s e Si 2p.

Os espectros ajustados de XPS para carbono, oxigênio e silício das amostras com diferentes razões etanol/água mostram os componentes dos

respectivos ambientes químicos (Figura 11). Como esperado, os espectros do C 1s da fase polimérica correspondem a carbonos em 4 diferentes ambientes químicos, sem mudança da fase orgânica, pois é mantida a proporção entre as intensidades das componentes $\underline{\text{C}}\text{-C} : \underline{\text{C}}\text{-COO} : \underline{\text{C}}\text{-O} : \text{O}\underline{\text{C}}=\text{O}$ em 2.5 : 1 : 1 : 1 (*carbono hidrocarboneto : carbono hidrocarboneto ligado a carbono éster : carbono éter : carbono éster*). É importante também lembrar que a fase orgânica foi mantida constante para todas amostras estudadas.

Os espectros ajustados do O 1s mostram 3 diferentes ambientes químicos, sendo eles $\underline{\text{O}}=\text{C}$, $\underline{\text{O}}\text{-Si}$, $\underline{\text{O}}\text{-C}=\text{O}$ em ordem crescente de energia de ligação. Os espectros Si 2p são representados pela componente associada a ligação $\underline{\text{Si}}\text{-O}$.

Nos espectros de O 1s e Si 2p observa-se um deslocamento dos sinais correspondentes a ligação Si-O. Para a amostra com conteúdo intermediário de etanol, há um aumento para maiores energias de ligação (O 1s e Si 2p), indicando uma estrutura inorgânica mais oxidada.

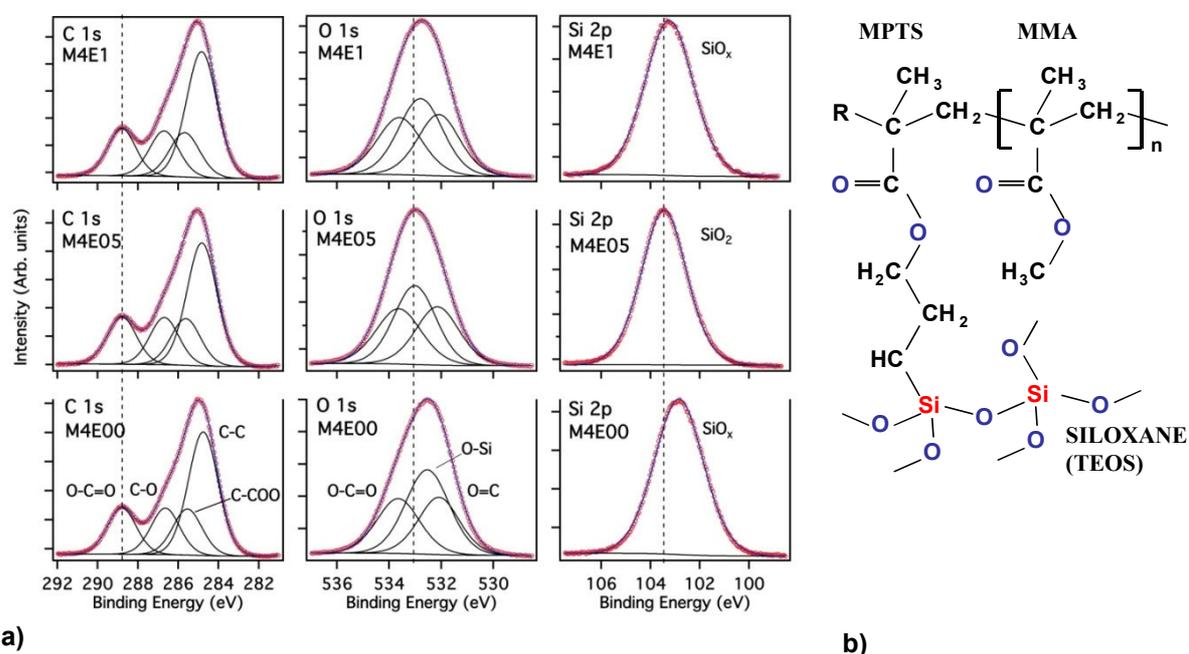


Figura 11: a) Espectros XPS de C 1s, O 1s e Si 2p ajustados, obtidos para 3 diferentes razões de etanol/água: 0.0, 0.5 e 1.0. b) Esquema ilustrativo dos grupos funcionais do híbrido identificados por XPS.

Observando-se os espectros de Si 2p para as 3 amostras apresentadas, nota-se claramente um aumento da energia de ligação, indicando uma mudança estrutural quando se utiliza proporções intermediárias de etanol como solvente para as reações de hidrólise e condensação. Essa mudança produz uma rede inorgânica mais ramificada, em outras palavras, sílica de maior qualidade é formada, lembrando que a energia de ligação da sílica estequiométrica (SiO₂) é 103.5±0,1 eV, mesmo valor obtido para o Si 2p na amostra M4E05. Uma diferença de quase 1 eV entre as amostras M4E00 e M4E05 e um pouco menor entre a M4E05 e M4E1, indica de forma clara a importância da quantidade do solvente na reação de hidrólise e condensação da fase inorgânica.

Tanto a falta, como o excesso de etanol produz um material final com vacância de oxigênios. Isso pode ser explicado utilizando-se equações do equilíbrio químico durante as reações de hidrólise e condensação (Eq. 1 e 2). Sem a adição de etanol, a reação entre TEOS (hidrofóbico/apolar) e água (polar) é limitada pela separação de fases, o que dificulta a formação dos grupos hidrolisados que seriam aptos a condensar (formando a rede Si-O-Si). Com excesso de etanol, a mesma reação é limitada pelo fato de já haver etanol no meio e o equilíbrio ser deslocado para formação de reagentes e não de produtos.

Tabela1: Grau de condensação (C_d) obtido por RMN.

	M4E00	M4E01	M4E02	M4E05	M4E07	M4E1
Cd (%)	78.4	78.5	82.0	83.0	79.2	79.6

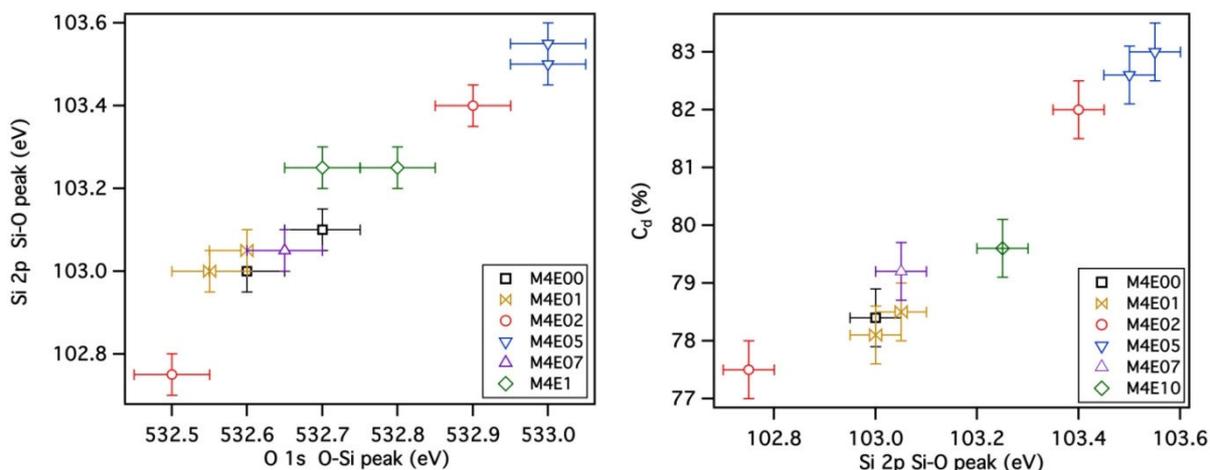


Figura 12: Correlação linear para a) Energia de ligação do pico Si-O (Si 2p) versus os componentes O-Si (O 1s) e b) grau de condensação (C_d) obtido por RMN versus energia de ligação do pico do Si-O (Si 2p) obtido por XPS para as amostras com diferentes proporções etanol/água.

Como esperado, a Figura 12a mostra uma relação linear entre a energia de ligação dos grupos Si-O dos espectros Si 2p e O 1s, com maiores E_b observados para amostras com intermediário conteúdo de etanol.

O mais importante, na comparação dos dados de XPS e RMN foi achada uma relação linear entre energia de ligação do Si 2p (Si-O) e o grau de policondensação da rede inorgânica, C_d (Fig. 12b). De fato, as amostras com maior energia de ligação possuem a sílica mais estequiométrica, e isso está de acordo com os dados de RMN, onde obteve-se a rede inorgânica mais interconectada. A correlação encontrada entre os dados de XPS e RMN pode ser utilizada para avaliar por XPS em uma forma mais rápida (horas ao invés de dias) o grau da conectividade da rede inorgânica de materiais híbridos orgânico-inorgânicos.

4.2 Propriedades mecânicas

Para os filmes estudados, uma das informações mais importantes foi obter com a técnica de *scratch-test* é a adesão do filme ao substrato de aço.

Caso as curvas Pd (penetração do cantilever), Rd (penetração residual) e Ft (força tangencial) apresentem um grande e repentino aumento, provavelmente este evento indica a delaminação do filme [42]. Outras vezes, mesmo que não sejam visualizadas grandes mudanças nas curvas dos gráficos, as imagens de microscopia da trilha percorrida pela ponta podem mostrar quais eventos ocorreram no filme.

A Figura 13 mostra um esquema geral dos eventos que ocorrem no filme durante o aumento da carga na ponta no decorrer da trilha de *scratch*.

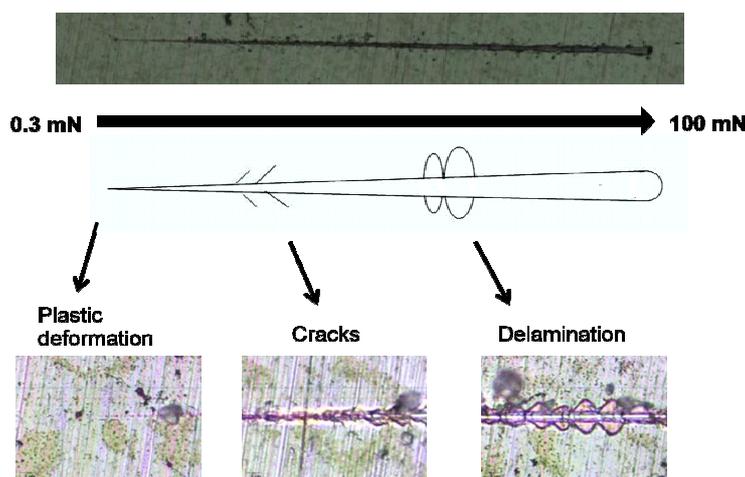


Figura 13: Esquema dos resultados obtidos por *scratch*.

Na Figura 14 são mostrados dados de *nanoscratch*, onde pode-se observar 3 curvas, correspondentes a Pd - penetração da ponta de diamante, Rd - profundidade residual obtido pela diferença entre uma varredura antes e após o ensaio de *scratch*, Ft - força tangencial medida na ponta (resposta do filme quando submetido a uma força de contato com a ponta de diamante).

Para as amostras apresentadas na Figura 14, nota-se um comportamento semelhante dos filmes, o que indica que os filmes preparados não mostram grandes mudanças de dureza ou módulo elástico. É importante notar também que as amostras M4E00 e M4E1 possuem grande oscilação

medida pela força tangencial (F_t), quando comparadas com a amostra M4E05. Isso pode indicar a formação de estruturas um pouco mais frágeis que as amostras com proporção intermediária de etanol.

O mais importante é ressaltar o fato de que nenhum dos filmes estudados apresentou delaminação, ou seja, em todos os casos foram preparados revestimentos com alta adesão filme/substrato.

A Tabela 1 apresenta os valores das cargas críticas para as amostras M4E00, M4E01 e M4E1.

Tabela 2: Cargas críticas para os eventos observados por *nanoscratch*.

Cargas críticas (mN)	M4E00	M4E05	M4E1
Deformação plástica	1.7±0.6	1.0±0.9	0.3±0.1
Trincas	21.8±0.6	19.5±0.2	17.5±1.2
Delaminação	-	-	-

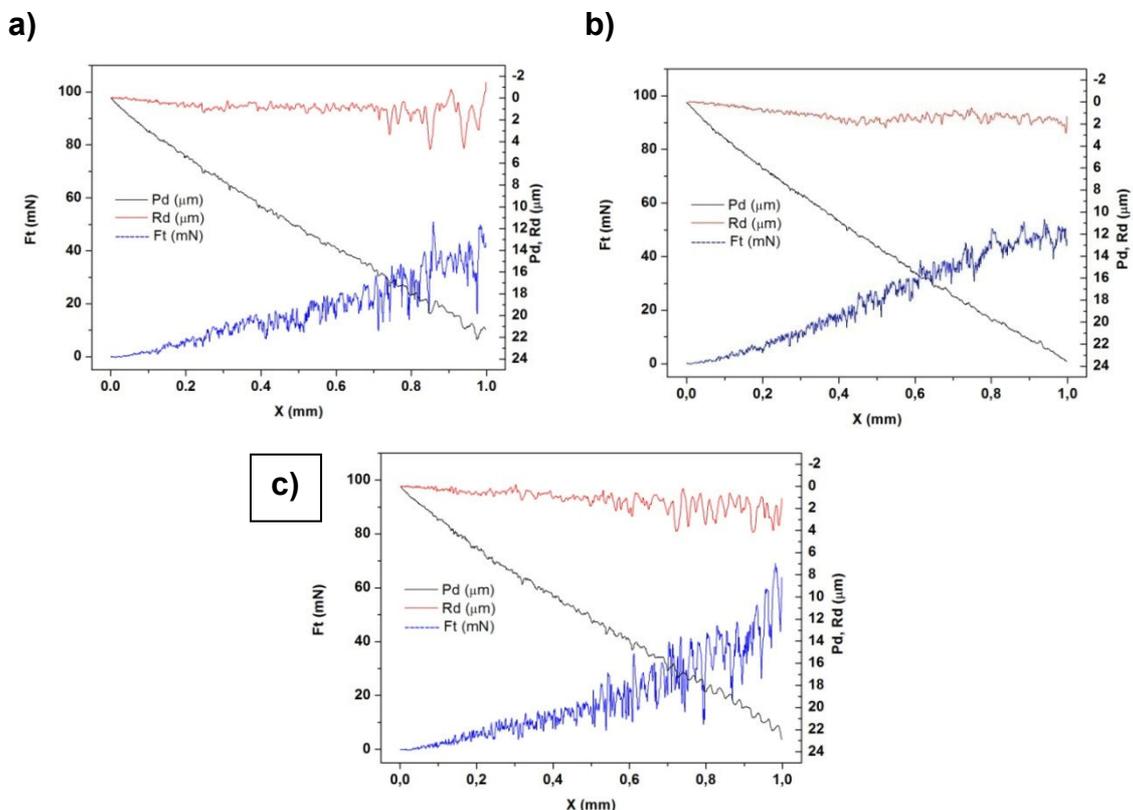
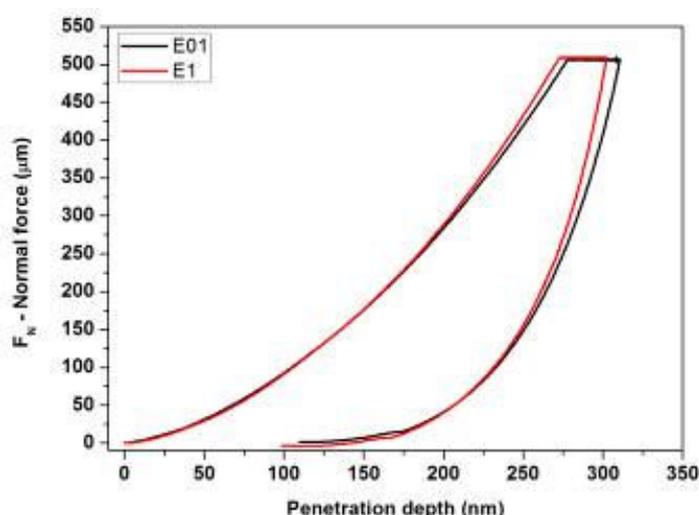


Figura 14: Ensaio de *nanoscratch* para as amostras a) E00 b) E05 c) E1.

A Figura 15 mostra os dados de nanoindentação para as amostras M4E01 e M4E1, onde pode-se notar que o módulo de Young (resistência à deformação) dos revestimentos preparados é muito mais próximo dos valores reportados para o PMMA (1.8 - 3.1 GPa) do que para a sílica (75 GPa). Isto vale também para a dureza com valores para SiO₂ (~8 GPa) bem acima dos determinados para os híbridos. Estes valores estão de acordo, pois a composição dos híbridos preparados é de aproximadamente 60% carbono (grupos metacrilatos), ou seja, deve haver predominância das propriedades do PMMA no material final.



	E01	E1
Dureza (MPa)	311.0 ±5.0	321.3 ±5.6
Módulo Young (GPa)	5.4 ±0.1	6.3 ±0.1
Dureza (Vickers)	28.8 ±0.5	29.8 ±0.5

Figura 15: Dados de nanoindentação para as amostras E01 e E1.

Para aplicações reais, os materiais devem ser capazes de resistir a situações de atrito, onde em muitos casos uma contra face é um componente metálico. Desta forma, uma bola de aço foi utilizada como contra face para determinar o coeficiente de atrito dos revestimentos.

Três diferentes tipos de comportamento foram observados durante os ensaios tribológicos: Desgaste superficial, desgaste + descolamento pontual e total descolamento do filme.

A Figura 17 e Tabela 2 mostram a dependência do valor final do coeficiente de atrito (μ) para todos os revestimentos. Para todas as amostras os

valores são relativamente elevados ($\mu = 0,6$) e similares com máxima diferença de μ entre as amostras e aço de 0,15.

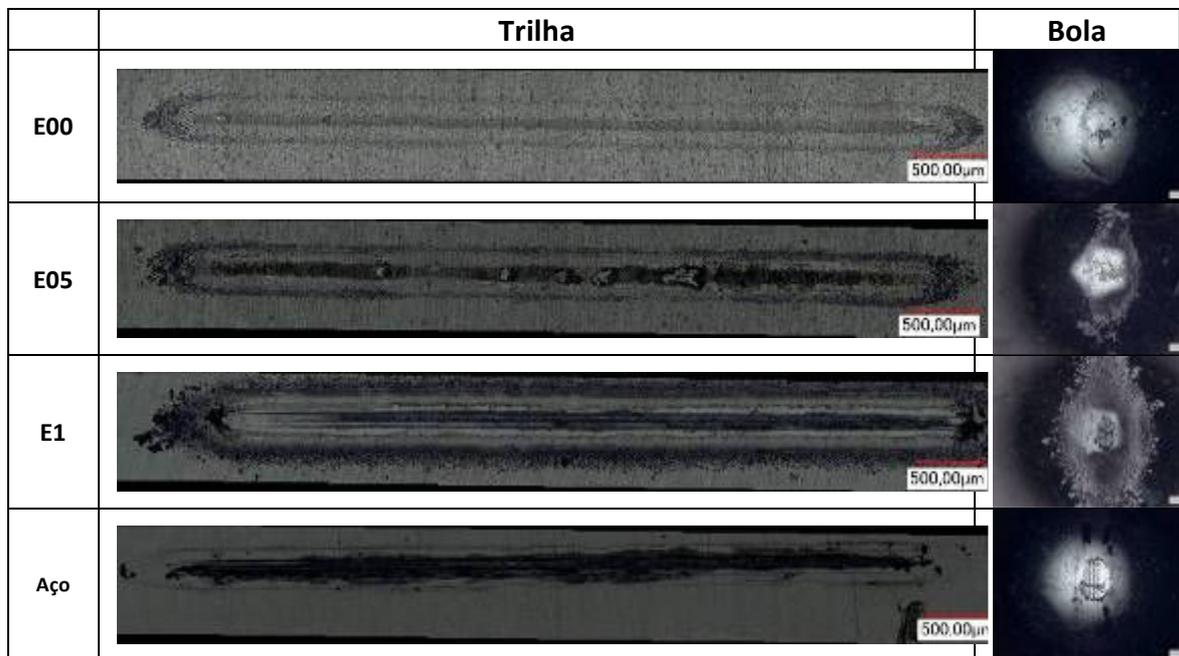


Figura 16: Trilha e bola de aço após o ensaio de desgaste.

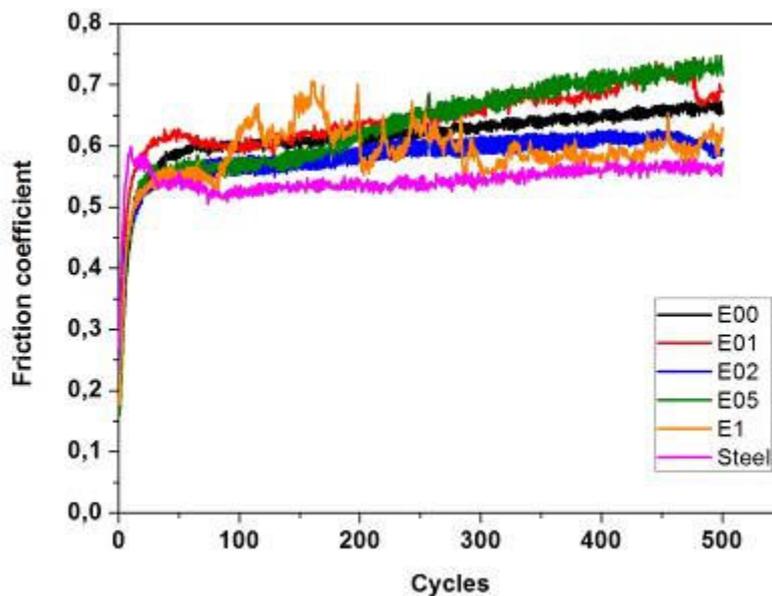


Figura 17: Coeficiente de atrito para todos os revestimentos e superfície do substrato de aço.

Tabela 3: Coeficiente de atrito para todos os revestimentos e superfície do substrato de aço.

Amostra	E00	E01	E02	E05	E1	Aço
Coeficiente de atrito	0.67 ±0.01	0.67 ±0.04	0.62 ±0.02	0.72 ±0.02	0.60 ±0.02	0.57 ±0.02

4.3 Ensaios eletroquímicos - Híbridos não modificados

O comportamento eletroquímico dos revestimentos híbridos preparados utilizando diferentes razões etanol/água foi estudado utilizando espectroscopia de impedância eletroquímica. As curvas foram registradas a partir de 1 dia de exposição contínua e em função do tempo em meio salino e salino/ácido.

A Figura 18 mostra os gráficos do plano complexo (Nyquist) e Bode ($\log |Z|$ e Φ versus $\log f$) para o aço carbono e os revestimentos híbridos M4E00, M4E02, M4E05, M4E07 e M4E1. É possível observar que, comparado ao aço sem revestimento, as amostras com filmes híbridos possuem impedância aproximadamente 5 ordens de grandeza maiores, com valores para a amostra M4E02 de $5 \text{ G}\Omega \text{ cm}^2$ em meio salino com $0.6 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaCl}$ (3.5 %). É interessante notar que todas as amostras exceto a M4E1, possuem no gráfico do ângulo de fase uma banda larga que deve ser composta por diferentes constantes de tempo, sendo que o valor do ângulo de fase inicia em altas frequência (100 kHz) e se estende até 10 Hz. Os valores de fase acima de $\Phi = 80^\circ$ mostram um comportamento, por ao menos 3 décadas, como um capacitor quase ideal ($\Phi = -90^\circ$), indicando alto desempenho no bloqueio de espécies corrosivas para o interior do revestimento.

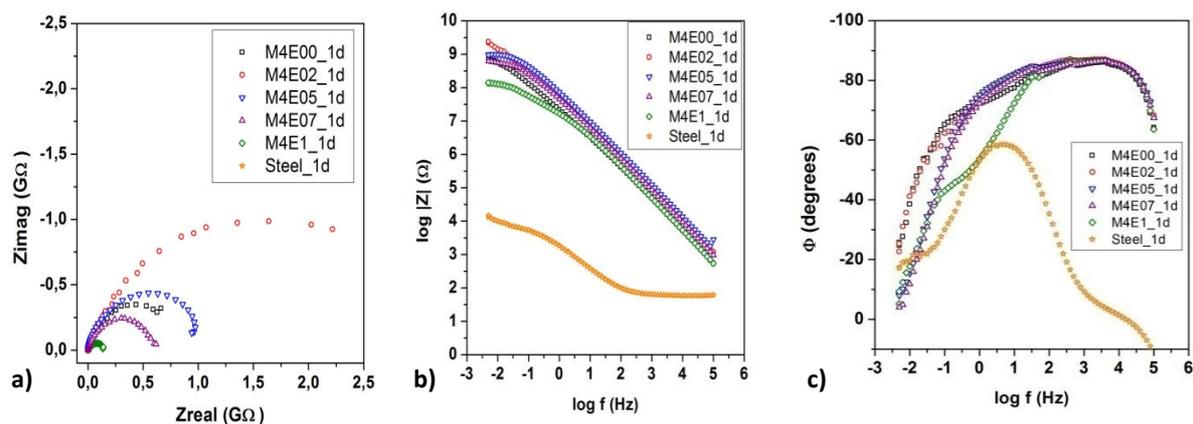


Figura 18: Gráfico de a) Nyquist (Zimag vs. Zreal), b) $\log |Z|$ e c) ângulo de fase, do aço não revestido e do aço recoberto com os filmes híbridos preparados com diferentes proporções etanol/água, após contato com a solução de NaCl 3,5% por 1 dia.

Para tentar entender melhor os fenômenos que ocorrem na superfície do revestimento quando exposto a um agente agressivo, a curva de impedância da amostra M4E05 foi ajustada utilizando um circuito elétrico equivalente (Figura 19).

Os pares R1/CPE1 e R2/CPE2 estão em cascata, e representam respectivamente a resposta em alta e baixa frequência do revestimento. No circuito, CPE1 e CPE2 correspondem a elementos de fase constante constituídos por componentes de admitância (CPE-T) e um expoente (CPE-P). O valor de CPE-P igual a 1 corresponde a resposta de capacitor ideal. Para CPE-P igual a 0.5, a resposta é relacionada a difusão pelos poros do filme. Para valores entre $0.5 < \text{CPE-P} < 1$, são associadas características do revestimento como rugosidade e distribuição de corrente não homogênea [23,43,44]. De acordo com o aumento do valor de R1 para R2 (observado nos ajustes), R1 pode ser associado a resistência a transferência de carga da superfície do revestimento híbrido, enquanto R2 é associado a resposta do filme próximo da região da interface filme/substrato.

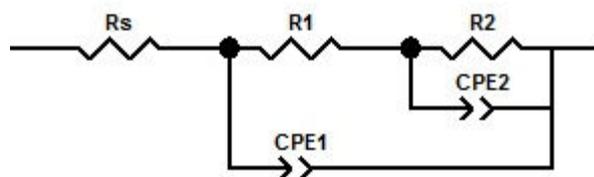


Figura 19: Circuito elétrico equivalente ajustado para a amostra M4E05.

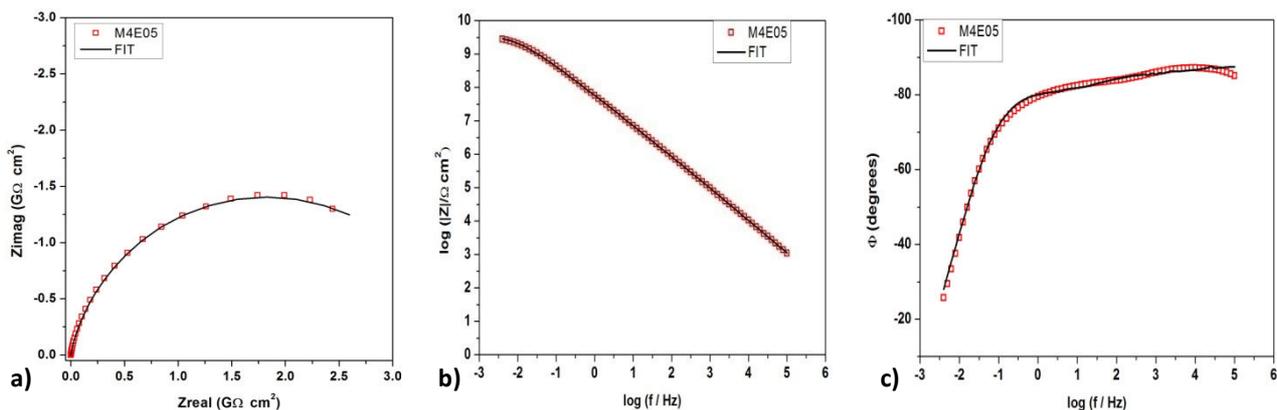


Figura 20: Amostra M4E05 e o respectivo ajuste com EEC.

Tabela 4: Valores ajustados para os elementos do circuito elétrico.

Elemento	Valores ajustados
R_{sol} ($\Omega \text{ cm}^2$)	50 (2.3) ^a
R_1 ($M\Omega \text{ cm}^2$)	2.4 (24)
R_2 ($G\Omega \text{ cm}^2$)	3.8 (1.1)
CPE2-T ($\text{nF cm}^{-2} \text{s}^{(\alpha-1)}$)	1.5 (3.1)
CPE2-P	0.72 (0.8)
CPE1-T ($\text{nF cm}^{-2} \text{s}^{(\alpha-1)}$)	2.03 (2.2)
CPE1-P	0.97 (0.20)
^a Erros dados em porcentagem (%)	

Um ponto importante que deve ser considerado durante o estudo eletroquímico de revestimentos, é o desempenho em função do tempo de exposição ao meio agressivo, pois em muitos casos, as espécies do eletrólito não são capazes de penetrar o filme inicialmente, mas no meio prazo podem degradar o filme e alcançar a superfície metálica. Muitos revestimentos mesmo

sendo hidrofóbicos, possuem falhas estruturais, ou um baixo nível de porosidade, os quais são suficientes para permitir a difusão do agente corrosivo em poucos dias ou semanas, dependendo da concentração ou tipo do eletrólito.

Uma forma de acelerar a degradação do revestimento metálico é diminuir o pH do meio, pois no geral, óxidos são solúveis em meio ácido e desta forma um filme superficial não podem se repassivar (camada passiva de óxidos e hidróxidos estáveis), pois nestes pH's baixos são continuamente dissolvidos (observa-se formação de hidrogênio gasoso).

No caso de revestimentos híbridos, a acidez do meio pode estimular a degradação do filme de acordo com a interação dos grupos funcionais com o íon H^+ , pois há constante protonação dos grupos reativos presentes no filme. Desta forma, alguns desafios para a produção de um revestimento resistente a um meio agressivo (como ácido), é preparar um material compacto e com menor área superficial possível. Diversos tipos de revestimentos híbridos orgânico-inorgânicos são frágeis a grandes quantidades de íons cloreto ou meios ácidos [37,45,46].

Neste contexto o revestimento híbrido M4E02 foi analisado em função do tempo com as amostras imersas continuamente no meio agressivo até o momento em que seu comportamento caísse drasticamente em meio salino ou salino/ácido. Previamente a amostra M4E05 foi estudada em função do tempo em meio salino, e estava mantendo o comportamento inicial até 66 dias após de imersão salina NaCl 3,5%.

Como se observa na Figura 21 a amostra M4E02 manteve seu comportamento praticamente inalterado por 196 dias (quase 7 meses) em meio salino NaCl 3,5% e em meio salino/ácido $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ NaCl e $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ H_2SO_4 (pH 1) o período até a queda na impedância foi de 105 dias (quase 4 meses).

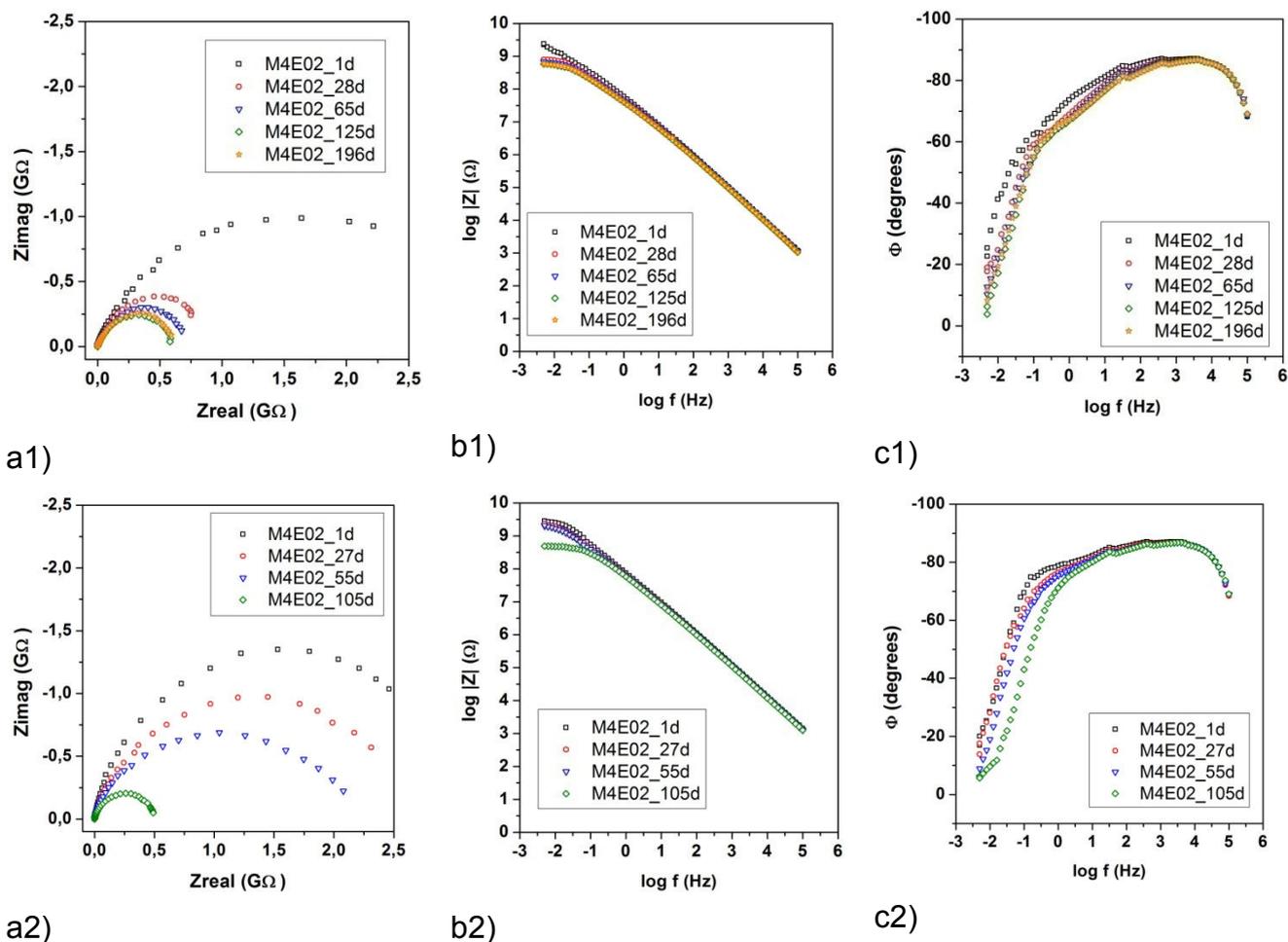


Figura 21: Gráfico de a) Nyquist (Zimag vs. Zreal), b) $\log |Z|$ e c) ângulo de fase do aço recoberto com o revestimento híbrido M4E02, mantido em contato com a solução de (1) NaCl 3,5% até 196 dias e (2) $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ NaCl e $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ H_2SO_4 (pH 1) até 105 dias.

A partir dos testes eletroquímicos, a performance contra corrosão em meio salino e salino/ácido pode ser estabelecida na seguinte ordem: M4E02 > M4E05 > M4E00 \approx M4E07 > M4E1 \gg Aço. Este comportamento pode ser relacionado com a alta conectividade da rede inorgânica para as amostras com proporção etanol/água intermediária, como sugerido pelos resultados de XPS e RMN.

O comportamento eletroquímico das amostras preparadas é visivelmente resultado de um sinergismo das fases orgânica e inorgânica, onde além da soma de boas propriedades, obtêm-se um novo material que pode ser

manipulado de acordo com a aplicação final que se deseja. É importante mencionar que a maioria dos revestimentos híbridos reportados na literatura possuem desempenho anticorrosivo abaixo deste, onde um revestimento mantém suas propriedades passivantes intactas (impedância $> 10^9 \Omega \text{ cm}^2$) por tanto tempo (7 meses em NaCl 3,5 % e 4 meses em $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ NaCl e $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ H_2SO_4 (pH 1)).

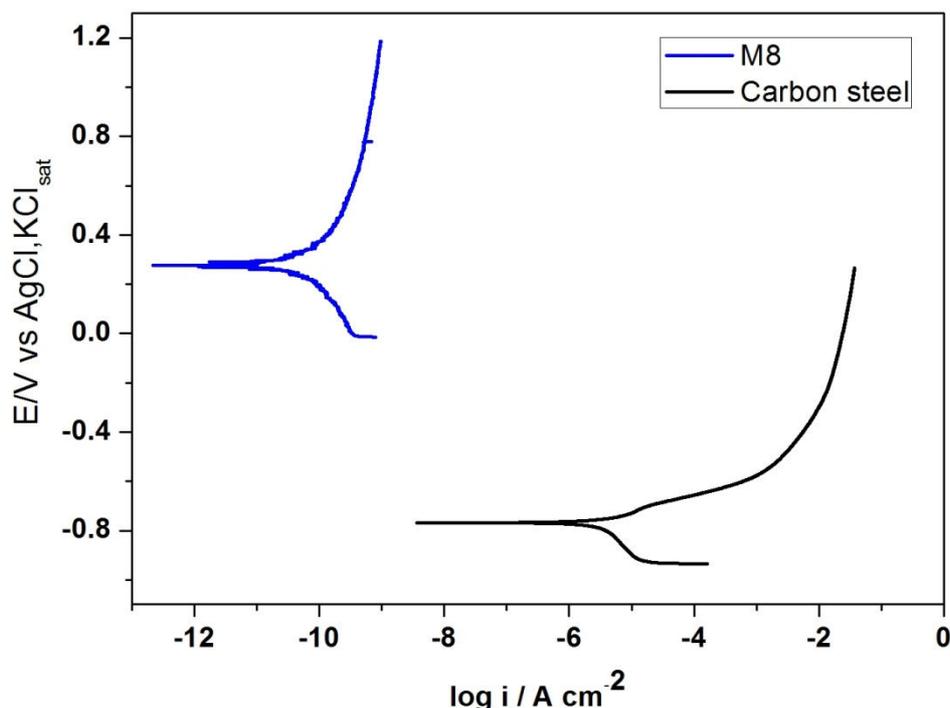


Figura 22: Curvas de polarização para o aço sem revestimento e com revestimento M4E05 em meio NaCl 3.5 %.

A curva de sobrepotencial do filme híbrido M4E05 e do aço sem recobrimento (Figura 22) é outra maneira de visualizar de forma clara a grande resistência a corrosão do filme, onde verifica-se uma diminuição da densidade de corrente de aproximadamente 5 ordens de grandeza, com valores para o revestimento de $10^{-10} \text{ A cm}^{-2}$.

4.4 Análise estrutural - Híbridos modificados

Após análise das amostras da série etanol foi escolhida a M4E05 para modificação utilizando íons cério (IV). A razão etanol/água escolhida propiciou a formação de uma rede híbrida com esqueleto de sílica ramificada e com alta conectividade da rede inorgânica, o qual resulta em boa estabilidade térmica e resistência a corrosão.

A espessura dos revestimentos híbridos aumentou de cerca de 0,5 μm com a adição de cério em relação a amostra de referência M4E05, provavelmente devido ao ligeiro aumento de viscosidade observado para as soluções precursoras com maior concentração do dopante. *(Para diminuir o tamanho dos nomes após incluir a parte referente ao cério, a amostra utilizada para dopagem com cério foi M4E05 e será chamada de M4.)*

As curvas de TG e DTG para os híbridos preparados com acréscimo na fração de cério são mostradas na Figura 23. As curvas de DTG indicam a existência de 4 eventos de degradação, sendo os 3 primeiros para a decomposição da fase polimérica e o quarto para a desidratação dos grupos silanóis restantes no material (parte 1 do trabalho).

É interessante notar que para baixos níveis de dopagem observa-se uma evidente redução da intensidade dos estágios iniciais de degradação (*a* e *b*). Os dados indicam assim, a existência de uma concentração ótima de cério próxima da razão Ce/Si = 0.1%, onde a dopagem contribui para uma mudança estrutural que significativamente aumenta a estabilidade térmica do híbrido.

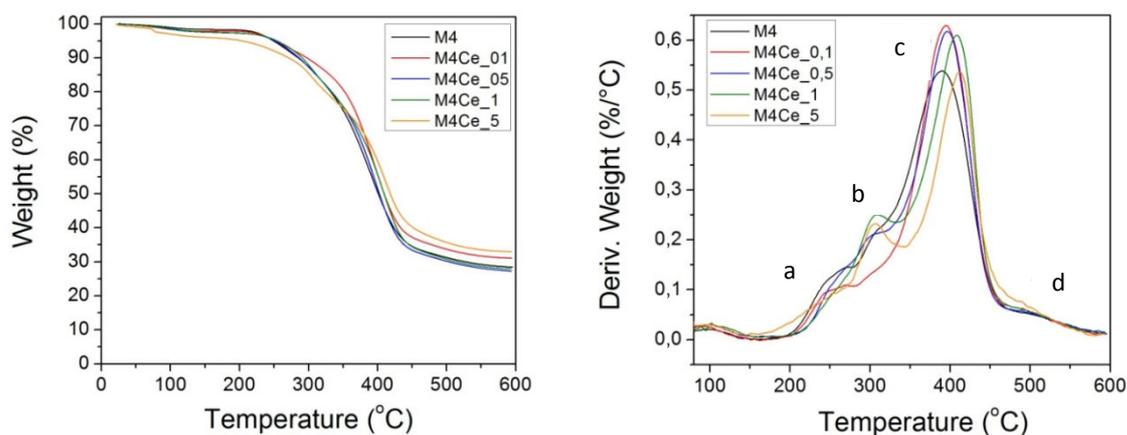


Figura 23: Curvas de a) TG e b) DTG para os híbridos dopados e a amostra não dopada.

A Figura 24 mostra os espectros de RMN de ^{29}Si para as amostras preparadas com baixo teor de Ce(IV) de razão molar Ce/Si de 0% (M4), 0.1% (M4Ce_01), 0.5% (M4Ce_05) e 5% (M4Ce_5). Não houve mudança significativa na posição dos sinais observados, sendo que apenas a proporção entre eles foi alterada. É importante verificar por RMN se há mudança na rede inorgânica, pois diversos trabalhos presentes na literatura indicam diferentes fenômenos causados pela presença de cério em revestimentos híbridos, entre eles, aumento da polimerização do PMMA, aumento da conectividade da rede inorgânica e precipitação na forma de óxido ou hidróxido de cério em regiões onde houve falhas no filme "self-healing" [23].

A partir dos espectros ajustados calculou-se o grau de condensação para amostras contendo íons cério (Tabela 4 e Figura 24). Os resultados mostram que o maior C_d , de aproximadamente 87% foi obtido para a amostra com menor concentração de cério. Por outro lado, a amostra com menor C_d é aquela com maior concentração do íon Ce(IV) no híbrido, ou seja, mesmo que o íon contribua para aumentar a conectividade da fase inorgânica (com baixa concentração de dopante), altas concentrações comprometem a formação da rede inorgânica. Resultados de XPS mostram a presença de nitrogênio (N 1s) na forma do íon nitrato (NO_3^- 407.5 eV) e amônio (NH_4^+ 399.2 eV) para altas concentrações de cério no híbrido e isso indica a presença do sal original

$[(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$, mostrando que altos níveis de dopagem podem afetar negativamente a estrutura do material.

Um nova componente no material que possui grande sinergismo na formação das fases orgânica e inorgânica, pode de fato desestabilizar a estrutura química que foi otimizada anteriormente apenas com parâmetros como proporção orgânico/inorgânico, concentração de iniciador térmico de polimerização ou quantidade de água para hidrólise, etc.

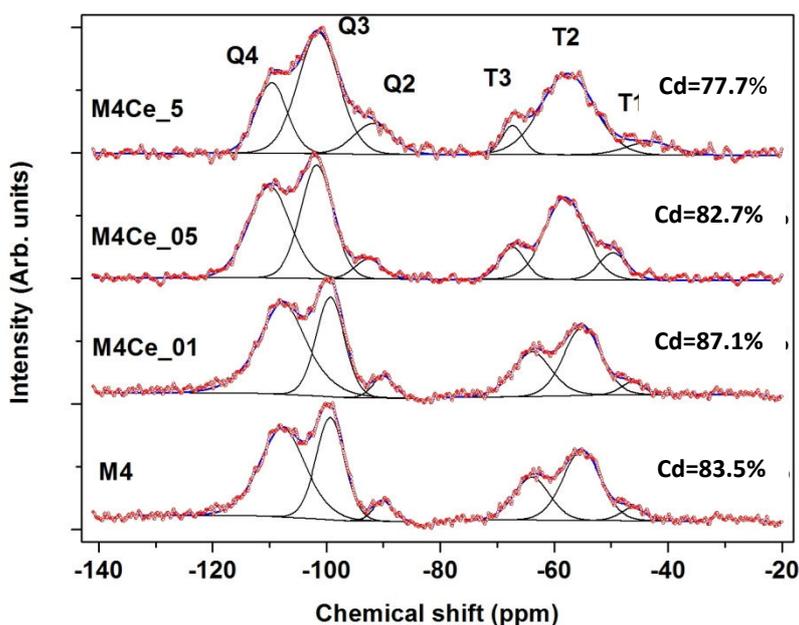


Figura 24: Espectros RMN de ^{29}Si para o híbrido sem dopagem e para as amostras dopadas: M4Ce_01, M4Ce_05 e M4Ce_5.

Apenas parte das amostras dopadas com cério foi caracterizada por XPS e RMN. Num estudo mais detalhado, que abrange 8 diferentes concentrações de Ce(IV), foram realizadas até a presente data apenas as análises de XPS. Os resultados parciais foram incluídos na Tabela 3 e serão discutidos em seguida. Resultados preliminares, mostrados na Figura 25, (Tabela 4) indica a correlação linear entre dados XPS e RMN do gráfico C_d vs. E_B (Si 2p). Claramente existe um efeito de mudança da matriz híbrida pela dopagem com cério.

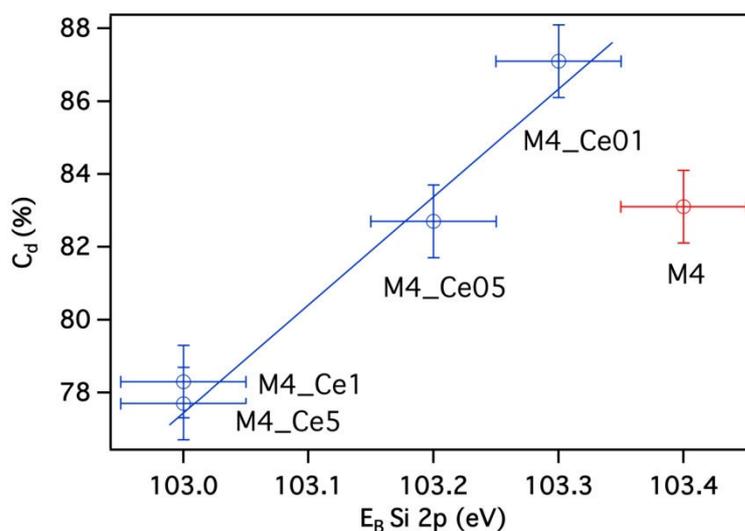


Figura 25: Correlação linear para o grau de condensação (C_d) obtido por RMN versus energia de ligação do pico do Si-O (Si 2p) obtido por XPS para as amostras com adição de diferentes concentração de Ce(IV).

Tabela 5: Composição nominal Ce/Si; concentração e grau de redução do íon Ce (IV) obtidos por XPS. Grau de condensação obtido por RMN com variação da concentração de cério.

	Filme ref.	Filmes dopados - Ce(IV)			
	M4	M4Ce_01	M4Ce_05	M4Ce_1	M4Ce_5
Concentração de cério XPS (at.%) *	0.0	***	0.2	-	1.6
Grau de condensação RMN C_d (%)**	83.1	87.1	82.1	78.3	77.7
Grau de redução de Ce (IV), XPS R_d (%) ⁺	-	***	42.1	-	57.8
Concentração de cério XPS (at.%) **	-	***	0.1	0.2	1.5
Grau de redução de Ce(IV), RMN R_d (%)**	-	***	37.2	48.5	60.4
E_b (eV) Si-O, XPS Si 2p	103.5	103.3	103.2	103.0	103.0

*Erro: $\pm 5\%$; **Erro: $\pm 0.5\%$; ***Abaixo do limite de detecção; ⁺Erro: $\pm 2\%$; ⁺⁺Nova série de amostras modificados com Ce(IV), ⁺⁺⁺Erro: $\pm 0,1$ eV

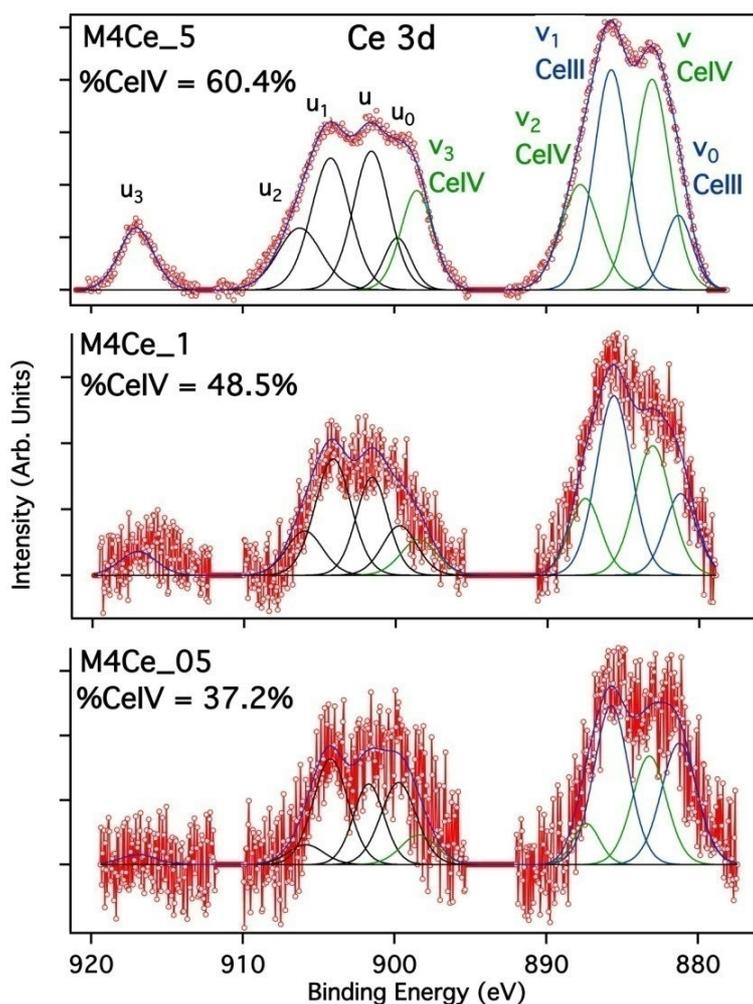


Figura 26: Espectros de XPS Ce 3d para as amostras M4Ce_5, M4Ce_1 e M4Ce_05.

A influência na estrutura das ligações químicas dos híbridos pela adição de Ce (IV) foi investigada pela deconvolução dos espectros Ce 3d para determinar a razão entre os estados de oxidação Ce(IV)/Ce(III) e assim o grau de redução de Ce(IV): $R_d = I_{Ce(IV)} / (I_{Ce(IV)} + I_{Ce(III)})$, indicativo do poder oxidante do íon Ce(IV) na criação de radicais durante os processos de condensação. A Figura 26 mostra espectros de Ce 3d para as amostras M4Ce_05; M4Ce_1 e M4Ce_5. Não foi possível estudar amostras com menor nível de dopagem por se encontrar abaixo do limite de detecção.

As análises mostram que quanto maior a concentração de cério nos híbridos, menor fração de íons de Ce (IV) são reduzidos para íon Ce (III). Essa

informação sugere que o grau de condensação (Cd) acompanha o grau de redução do Ce (IV), ou seja, quanto menos Ce (IV) é adicionado no híbrido, mais o íon se reduz para a forma Ce (III), confirmado assim a atividade do íon no processo sol-gel durante a formação da estrutura híbrida altamente conectada. A partir da combinação dos dados XPS atuais com os resultados de RMN, pode-se sugerir que pequenas quantidades do íon Ce (IV) presentes nas reações de hidrólise e condensação contribuem durante sua redução para o aumento da conectividade da rede inorgânica. Estes resultados relacionando o grau de redução do íon Ce (IV) e o grau de condensação (Cd) estão mostrados na Figura 27. Outro resultado, mostrado na Tabela 4, que indica a mudança estrutural pelo aumento do teor de íons de cério é o sistemático deslocamento da energia de ligação do pico de Si 2p para menores valores, indicando a formação de sílica sub-estequiométrica.

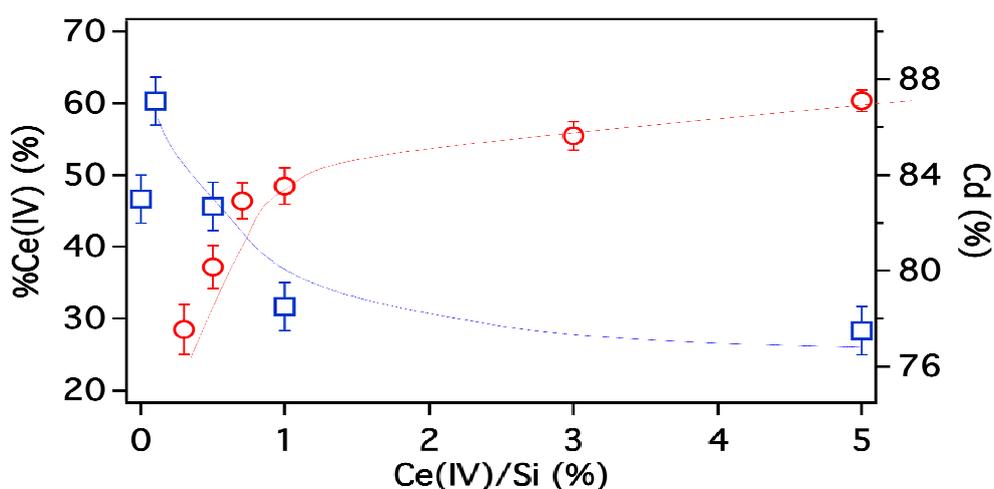


Figura 27: Relação entre redução de Ce (IV), grau de condensação e a concentração de cério nas amostras.

Após concluir a caracterização estrutural dos híbridos modificados com o íon cério (IV), sugerindo a estrutura mais favorável para baixos conteúdos de Ce, foi conduzido a avaliação da performance eletroquímica dos revestimentos frente a meio salino NaCl 3.5%.

4.5 Ensaios eletroquímicos - Híbridos modificados

O comportamento eletroquímico dos revestimentos híbridos contendo 3 diferentes concentrações de cério (M4, M4Ce_01, M4Ce_02, M4Ce_03) foi investigado utilizando espectroscopia de impedância eletroquímica para 1 dia e em função do tempo para as amostras M4Ce_02 e M4Ce_03.

A Figura 28 mostra a amostra referência e as dopadas com as 3 menores concentrações de cério propostas. Todas as amostras apresentam impedância acima de $10^8 \Omega \text{ cm}^2$, o que representa quase 5 ordens de grandeza maior que o aço base sem recobrimento. Observa-se um banda larga que deve ser composta por diferentes constantes de tempo muito próximas com valores acima de 80° por uma extensa faixa de frequências. Porém, comparando com a referência, observa-se que todas as concentrações do íon adicionadas ao híbrido não contribuíram para aumento da impedância, mas para uma pequena diminuição por toda a faixa de frequência estudada.

Como mostrou-se na análise estrutural dos híbridos modificados, grandes quantidades do sal de cério podem introduzir falhas na rede híbrida impedindo a formação do híbrido, mas para as amostras com baixa dopagem esperava-se apenas obter efeitos aumento da conectividade da rede inorgânica e aumento da polimerização [23,31].

As medidas de XPS do Si 2p indicaram a formação de sílica ligeiramente sub-estequiométrica mesmo para a amostra M4Ce_01 (Si 2p - 103.32 eV) quando comparada a amostra M4 (Si 2p - 103.5 eV). Este efeito ainda está sendo estudado com novas medidas de XPS e com as medidas de RMN das réplicas das amostras dopadas.

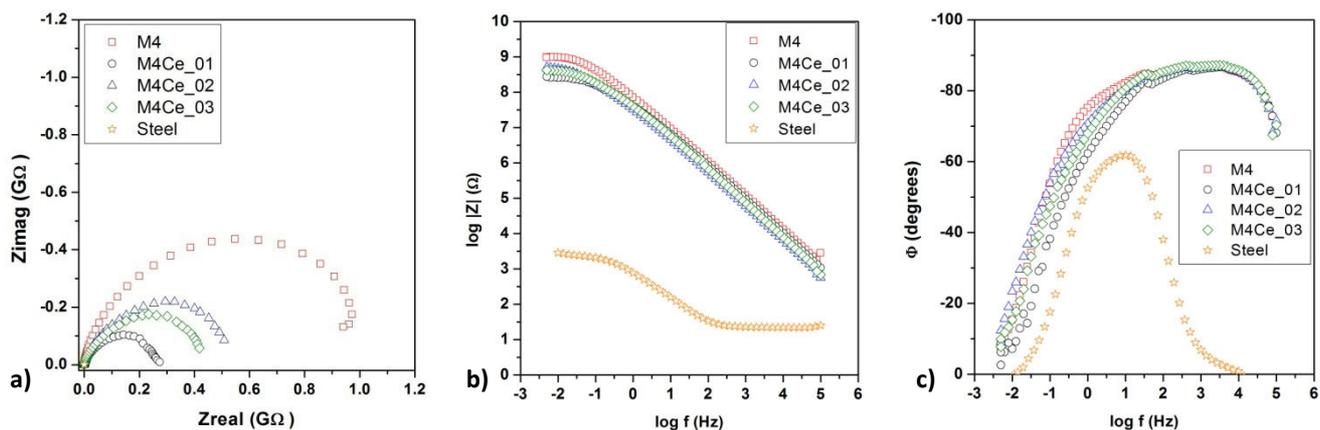


Figura 28: Gráfico de a) Nyquist (Zimag vs. Zreal), b) $\log |Z|$ e c) ângulo de fase, do aço não revestido e do aço recoberto com os filmes híbridos preparados com e sem adição de cério (IV), após contato com a solução de NaCl 3,5% por 1 dia.

A amostra M4Ce_02 foi estudada em função tempo no meio salino (Figura 29), e mostra a queda acentuada na impedância após 15 e 18 dias respectivamente.

Comparados a revestimentos híbridos preparados por outros autores [47], as amostras deste estudo apresentam ótimos resultados, mas comparados aos melhores resultados obtidos apenas com otimização da matriz híbrida, a dopagem com cério proposta neste trabalho, considerando os resultados atuais, ainda não se mostrou tão eficiente. Estão em andamento outras maneiras de adicionar o íon cério de forma a obter melhores resultados estruturais e eletroquímicos.

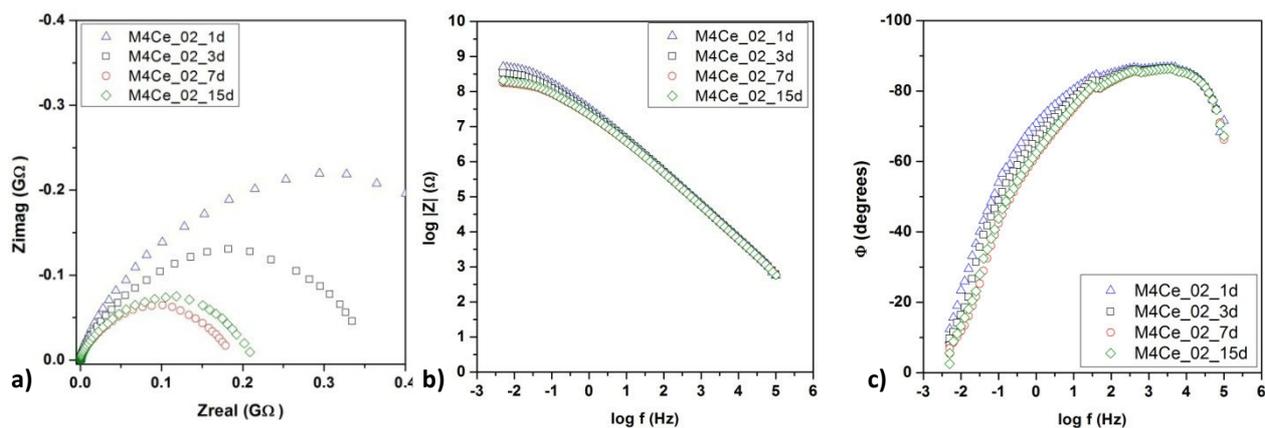


Figura 29: Gráfico de a) Nyquist (Zimag vs. Zreal), b) $\log |Z|$ e c) ângulo de fase, do aço não revestido e do aço recoberto com os filmes híbridos preparados com adição de cério (IV), após contato com a solução de NaCl 3,5% em função do tempo.

5. Conclusão

Foram preparados revestimentos transparentes com baixa rugosidade e livre de defeitos baseados no sistema siloxano-PMMA. Estudou-se a influência da quantidade de etanol nas reações de hidrólise e condensação, assim como os efeitos estruturais e performance eletroquímica produzidos. Os resultados de RMN mostraram alta conectividade da rede inorgânica com valores de até 83% para a amostra com conteúdo intermediário de etanol. Foi identificada uma correlação entre os dados de RMN e de XPS, onde o aumento da energia de ligação do Si 2p cresce linearmente com o aumento da policondensação da rede. A estabilidade térmica dos híbridos é maior para as amostras com proporções intermediárias de etanol/água. Os resultados eletroquímicos mostraram excelente resistência a corrosão para todos os revestimentos preparados, com destaque para a amostra M4E02 que manteve desempenho intacto por 196 dias em meio salino e 105 dias em meio salino/ácido.

Foi também estudado o efeito do íon Ce (IV) como dopante, e obteve-se aumento da estabilidade térmica para baixos níveis de dopagem. Por outro lado, grandes quantidades do sal quando adicionados ao híbrido introduzem falhas na formação da rede inorgânica, apresentando menor policondensação e diminuição da energia de ligação para o Si 2p. A incorporação de Ce(IV) no revestimento contribuiu para ligeira diminuir a impedância do filme no meio salino, quando comparado com a amostra referência.

Com base nos resultados obtidos, os revestimentos híbridos siloxano-PMMA podem ser considerados como candidatos promissores para proteção ambientalmente correta contra a corrosão de superfícies metálicas.

6. Perspectivas

Relacionar os dados estruturais aos dados de SAXS já existentes para as amostras com variação da razão etanol/água e Ce/Si.

Modelar em mais detalhe o mecanismo de ataque eletroquímico utilizando circuitos elétricos equivalentes para os revestimentos.

Iniciar novo estudo sobre os parâmetros que mais tem impacto nas propriedades dos revestimentos.

Estudar os mecanismos de ação dos íons cério na matriz híbrida (efeitos estruturais e eletroquímicos) e do efeito *self-healing*.

Referências

- 1 SARMENTO, V. H. V. **Estrutura e propriedades de materiais híbridos siloxano-PMMA preparados pelo processo sol-gel**. 2005. 168 f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2005.
- 2 JOSÉ, N. M.; PRADO, L. A. S. D. A. Materiais híbridos orgânico-inorgânicos: preparação e algumas aplicações. **Química Nova**, v. 28, n. 2, p. 281-288, 2005.
- 3 MOLINA, E. F.; MARCAL, L.; PEREIRA DE CARVALHO, H. W.; NASSAR, E. J.; CIUFFI, K. J. Tri-ureasil gel as a multifunctional organic-inorganic hybrid matrix. **Polymer Chemistry**, v. 4, n. 5, p. 1575-1582, 2013.
- 4 SANCHEZ, C.; ROZES, L.; RIBOT, F.; LABERTY-ROBERT, C.; GROSSO, D.; SASSOYE, C.; BOISSIERE, C.; NICOLE, L. "Chimie douce": a land of opportunities for the designed construction of functional inorganic and hybrid organic-inorganic nanomaterials. **Comptes Rendus Chimie**, v. 13, n. 1/2, p. 3-39, 2010.
- 5 SANCHEZ, C.; SOLER-ILLIA, G. J. D. A. A.; RIBOT, F.; GROSSO, D. Design of functional nano-structured materials through the use of controlled hybrid organic-inorganic interfaces. **Comptes Rendus Chimie**, v. 6, n. 8/10, p. 1131-1151, 2003.
- 6 BRINKER, C. J.; SCHERER, G. W. **Sol-gel science, the physics and chemistry of sol-gel processing**. New York: Academic Press, 1990.
- 7 SANCHEZ, C.; LEBEAU, B. Optical properties of functional hybrid organic-inorganic nanocomposites. In: BUSCHOW, K. H. J.; CAHN, R. W.; MERTON, C. F.; BERNARD, I.; EDWARD, J. K.; SUBHASH, M.; PATRICK, V. **Encyclopedia of materials: science and technology**. 2nd ed. Oxford: Elsevier, 2004. v. p. 1-5.
- 8 SCHOTTNER, G. Hybrid sol-gel-derived polymers: applications of multifunctional materials. **Chemistry of Materials**, v. 13, n. 10, p. 3422-3435, 2001.
- 9 SANHUEZA, C. S. S. **Preparação e estudo de filmes finos híbridos sílica-PMMA para proteção contra corrosão em vidros de borossilicato**. 2000. 35 f. Monografia (Bacharelado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2000.
- 10 MAMMERI, F.; LE BOURHIS, E.; ROZES, L.; SANCHEZ, C. Elaboration and mechanical characterization of nanocomposites thin films: Part I: Determination of the mechanical properties of thin films prepared by *in situ* polymerisation of tetraethoxysilane in poly(methyl methacrylate). **Journal of the European Ceramic Society**, v. 26, n. 3, p. 259-266, 2006.

- 11 MAMMERI, F.; ROZES, L.; BOURHIS, E. L.; SANCHEZ, C. Elaboration and mechanical characterization of nanocomposites thin films: Part II. Correlation between structure and mechanical properties of SiO₂-PMMA hybrid materials. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 26, n. 3, p. 267-272, 2006.
- 12 SCHIAVETTO, M. G. **Desenvolvimento de revestimentos híbridos do sistema siloxano-PMMA com aplicações anticorrosivas**. 2009. 109 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2009.
- 13 LIU, Y.; SUN, D.; YOU, H.; CHUNG, J. S. Corrosion resistance properties of organic-inorganic hybrid coatings on 2024 aluminum alloy. **Applied Surface Science**, v. 246, n. 1/3, p. 82-89, 2005.
- 14 LÓPEZ, D. A.; ROSERO-NAVARRO, N. C.; BALLARRE, J.; DURÁN, A.; APARICIO, M.; CERÉ, S. Multilayer silica-methacrylate hybrid coatings prepared by sol-gel on stainless steel 316L: electrochemical evaluation. **Surface and Coatings Technology**, v. 202, n. 10, p. 2194-2201, 2008.
- 15 BALLARRE, J.; LÓPEZ, D. A.; ROSERO, N. C.; DURÁN, A.; APARICIO, M.; CERÉ, S. M. Electrochemical evaluation of multilayer silica-metacrylate hybrid sol-gel coatings containing bioactive particles on surgical grade stainless steel. **Surface and Coatings Technology**, v. 203, n. 1/2, p. 80-86, 2008.
- 16 HAMMER, P.; SANTOS, F. C. D.; CERRUTTI, B. M.; PULCINELLI, S. H.; SANTILLI, C. V. Corrosion resistant coatings based on organic-inorganic hybrids reinforced by carbon nanotubes. In: RAZAVI, R. S. **Recent researches in corrosion evaluation and protection**. Rijeka: InTech, 2012. p. 117-142.
- 17 HAN, Z.; FINA, A. Thermal conductivity of carbon nanotubes and their polymer nanocomposites: a review. **Progress in Polymer Science**, v. 36, n. 7, p. 914-944, 2011.
- 18 XIONG, J.; ZHENG, Z.; QIN, X.; LI, M.; LI, H.; WANG, X. The thermal and mechanical properties of a polyurethane/multi-walled carbon nanotube composite. **Carbon**, v. 44, n. 13, p. 2701-2707, 2006.
- 19 XIONG, J.; ZHENG, Z.; SONG, W.; ZHOU, D.; WANG, X. Microstructure and properties of polyurethane nanocomposites reinforced with methylene-bis-ortho-chloroanilline-grafted multi-walled carbon nanotubes. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 39, n. 5, p. 904-910, 2008.
- 20 GARCIA-TORRES, J.; BOSCH-JIMENEZ, P.; TORRALBA-CALLEJA, E.; KENNEDY, M.; AHMED, H.; DORAN, J.; GUTIERREZ-TAUSTE, D.; BAUTISTA, L.; DELLA PIRRIERA, M. Modulating the photoluminescence of europium-based emitting polymers: influence of the matrix on the photophysical properties. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 275, p. 103-113, 2014.

- 21 PEPE, A.; APARICIO, M.; CERÉ, S.; DURÁN, A. Preparation and characterization of cerium doped silica sol-gel coatings on glass and aluminum substrates. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 348, n. p. 162-171, 2004.
- 22 SUEGAMA, P. H.; MELO, H. G. de; BENEDETTI, A. V.; AOKI, I. V. Influence of cerium (IV) ions on the mechanism of organosilane polymerization and on the improvement of its barrier properties. **Electrochimica Acta**, v. 54, n. 9, p. 2655-2662, 2009.
- 23 SUEGAMA, P. H.; SARMENTO, V. H. V.; MONTEMOR, M. F.; BENEDETTI, A. V.; MELO, H. G. de; AOKI, I. V.; SANTILLI, C. V. Effect of cerium (IV) ions on the anticorrosion properties of siloxane-poly(methyl methacrylate) based film applied on tin coated steel. **Electrochimica Acta**, v. 55, n. 18, p. 5100-5109, 2010.
- 24 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.
- 25 CAMBON, J. B.; ANSART, F.; BONINO, J. P.; TURQ, V. Effect of cerium concentration on corrosion resistance and polymerization of hybrid sol-gel coating on martensitic stainless steel. **Progress in Organic Coatings**, v. 75, n. 4, p. 486-493, 2012.
- 26 BOSE, S. Substrate alloys. In: _____ . **High temperature coatings**. Burlington: Butterworth-Heinemann, 2007. p. 17-27.
- 27 SHIBAEVA, T. V.; LAURINAVICHYTE, V. K.; TSIRLINA, G. A.; ARSENKIN, A. M.; GRIGOROVICH, K. V. The effect of microstructure and non-metallic inclusions on corrosion behavior of low carbon steel in chloride containing solutions. **Corrosion Science**, v. 80, n. p. 299-308, 2014.
- 28 MERÇON, F.; GUIMARÃES, P. I. C.; MAINIER, F. B. Corrosão: um exemplo usual de fenômeno químico. **Química Nova na Escola**, v. 1, n. 19, p. 11-14, 2004.
- 29 GENTIL, V. **Corrosão**. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 1996.
- 30 LEFEBVRE, Y.; PEZERAT, H. Production of activated species of oxygen during the chromate(VI)- ascorbate reaction: Implication in carcinogenesis. **Chemical Research in Toxicology**, v. 5, n. 4, p. 461-463, 1992.
- 31 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.

32 ZHENG, S.; LI, J. Inorganic–organic sol gel hybrid coatings for corrosion protection of metals. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 54, n. 2, p. 174-187, 2010.

33 MESSADDEQ, S. H.; PULCINELLI, S. H.; SANTILLI, C. V.; GUASTALDI, A. C.; MESSADDEQ, Y. Microstructure and corrosion resistance of inorganic–organic (ZrO₂–PMMA) hybrid coating on stainless steel. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 247, n. 1/3, p. 164-170, 1999.

34 METROKE, T. L.; KACHURINA, O.; KNOBBE, E. T. Spectroscopic and corrosion resistance characterization of GLYMO–TEOS Ormosil coatings for aluminum alloy corrosion inhibition. **Progress in Organic Coatings**, v. 44, n. 4, p. 295-305, 2002.

35 HAMMER, P.; SANTOS, F. C. dos; CERRUTTI, B. M.; PULCINELLI, S. H.; SANTILLI, C. V. Highly corrosion resistant siloxane-polymethyl methacrylate hybrid coatings. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 63, n. 2, p. 266-274, 2012.

36 HIRATA, T.; KASHIWAGI, T.; BROWN, J. E. Thermal and oxidative degradation of poly(methyl methacrylate): weight loss. **Macromolecules**, v. 18, n. 7, p. 1410-1418, 1985.

37 SARMENTO, V. H. V.; SCHIAVETTO, M. G.; HAMMER, P.; BENEDETTI, A. V.; FUGIVARA, C. S.; SUEGAMA, P. H.; PULCINELLI, S. H.; SANTILLI, C. V. Corrosion protection of stainless steel by polysiloxane hybrid coatings prepared using the sol–gel process. **Surface and Coatings Technology**, v. 204, n. 16/17, p. 2689-2701, 2010.

38 SASSI, Z.; BUREAU, J. C.; BAKKALI, A. Spectroscopic study of TMOS–TMSM–MMA gels: previously identification of the networks inside the hybrid material. **Vibrational Spectroscopy**, v. 28, n. 2, p. 299-318, 2002.

39 FEUILLADE, M.; CROUTXÉ-BARGHORN, C.; CARRÉ, C. Investigation of inorganic network formation in photopatternable hybrid sol–gel films by ²⁹Si liquid NMR. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 352, n. 4, p. 334-341, 2006.

40 KOMORI, Y.; NAKASHIMA, H.; HAYASHI, S.; SUGAHARA, Y. Silicon-29 cross-polarization/magic-angle-spinning NMR study of inorganic–organic hybrids: homogeneity of sol–gel derived hybrid gels. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 351, n. 2, p. 97-103, 2005.

41 ZANOTTO, A.; LUYT, A. S.; SPINELLA, A.; CAPONETTI, E. Improvement of interaction in and properties of PMMA-MWNT nanocomposites through microwave assisted acid treatment of MWNT. **European Polymer Journal**, v. 49, n. 1, p. 61-69, 2013.

42 CERTHOUX, E.; ANSART, F.; TURQ, V.; BONINO, J. P.; SOBRINO, J. M.; GARCIA, J.; REBY, J. New sol-gel formulations to increase the barrier effect of a protective coating against the corrosion of steels. **Progress in Organic Coatings**, v. 76, n. 1, p. 165-172, 2013.

43 CAI, M.; PARK, S. M. Oxidation of zinc in alkaline solutions studied by electrochemical impedance spectroscopy. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 143, n. 12, p. 3895-3902, 1996.

44 LEVIE, R. D. Fractals and rough electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 281, n. 1/2, p. 1-21, 1990.

45 SANTANA, I.; PEPE, A.; JIMENEZ-PIQUE, E.; PELLICE, S.; CERÉ, S. Silica-based hybrid coatings for corrosion protection of carbon steel. Part I: effect of pretreatment with phosphoric acid. **Surface and Coatings Technology**, v. 236, p. 476-484, 2013.

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

47 PEPE, A.; APARICIO, M.; CERÉ, S.; DURÁN, A. Preparation and characterization of cerium doped silica sol-gel coatings on glass and aluminum substrates. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 348, n. p. 162-171, 2004.