

ADRIANA DE ARAÚJO ALMEIDA

**Desenvolvimento de híbridos epóxi-sílica modificados com íons cério e lítio para
aplicação como revestimentos anticorrosivos de alto desempenho**

Tese apresentada ao Instituto de Química, Universidade
Estadual Paulista, como parte dos requisitos para
obtenção do título de Doutora em Química

Orientador: Prof. Dr. Celso Valentim Santilli

Co-orientador: Prof. Dr. Peter Hammer

Araraquara

2025

A447d

Almeida, Adriana de Araújo

Desenvolvimento de híbridos epóxi-sílica modificados com íons cério e lítio para aplicação como revestimentos anticorrosivos de alto desempenho / Adriana de Araújo Almeida. -- Araraquara, 2025
122 f. : il.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista (UNESP),
Instituto de Química, Araraquara

Orientador: Celso Valentim Santilli

Coorientador: Peter Hammer

1. Revestimentos protetores. 2. Materiais resistentes a corrosão. 3.
Materiais inteligentes. 4. Resina epóxi. 5. Silica. I. Título.

IMPACTO POTENCIAL DESTA PESQUISA

Os processos corrosivos representam desafios significativos para aplicação de estruturas metálicas em diversos setores industriais (petroquímica, construção civil, naval, automobilística, aeronáutica entre outros) com prejuízos expressivos para reparo e manutenção, além de riscos à segurança pública e danos ambientais. A partir desse contexto, essa pesquisa de doutorado destaca-se com o desenvolvimento de revestimentos anticorrosivos inteligentes para proteção contra a corrosão como alternativa promissora para substituição de métodos convencionais que apresenta toxicidade e baixa durabilidade. Os revestimentos anticorrosivos atuam como uma barreira física, limitando o contato de espécies agressivas com a superfície metálica. Contudo, danos na estrutura dos revestimentos pode comprometer a propriedade de proteção, logo a abordagem adotada nesta pesquisa concentrou-se em explorar sistemas multifuncionais com propriedades ativas, ou seja, com capacidade autorreparadora após danos no revestimento anticorrosivo, reestabelecendo a proteção a longo prazo. Os materiais inteligentes como revestimentos protetores possuem importante relevância no campo da Química dos Materiais, considerando os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS) propostos pela Organização das Nações Unidas, que tem como meta impulsionar a inovação focada nos setores industriais para garantir a durabilidade e segurança de infraestruturas, sendo essencial de maneira indireta na mitigação de acidentes ambientais. Assim, essa tese de doutorado representa a integração da inovação tecnológica, sustentabilidade e econômica.

POTENTIAL IMPACT OF THIS RESEARCH

Corrosive processes represent significant challenges for applying metal structures in various industrial sectors (petrochemicals, civil construction, naval, automotive, aeronautics, among others), with substantial losses for repair and maintenance, in addition to risks to public safety and environmental damage. From this context, this doctoral research stands out with the development of intelligent anticorrosive coatings for corrosion protection as a promising alternative to replace conventional methods that present toxicity and low durability. Anticorrosive coatings act as a physical barrier, limiting the contact of aggressive species with the metal surface. However, damage to the structure of the coatings can compromise the protective property, therefore, the approach adopted in this research focused on exploring multifunctional systems with active properties, that is, with self-repairing capacity after damage to the anticorrosive coating, reestablishing long-term protection. Smart materials as protective coatings have important relevance in the field of Materials Chemistry, considering the Sustainable Development Goals (SDGs) proposed by the United Nations, which aim to promote innovation focused on industrial sectors to ensure the durability and safety of infrastructures, being indirectly essential in mitigating environmental accidents. Thus, this doctoral thesis represents the integration of technological, sustainability, and economic innovation.

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

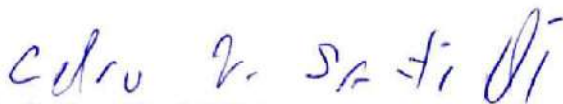
TÍTULO DA TESE: "Desenvolvimento de híbridos epóxi-silica modificados com íons cério e lítio para aplicação como revestimentos anticorrosivos de alto desempenho"

AUTORA: ADRIANA DE ARAUJO ALMEIDA

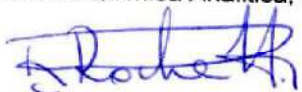
ORIENTADOR: CELSO VALENTIM SANTILLI

COORIENTADOR: PETER HAMMER

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

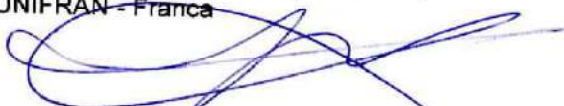


Prof. Dr. CELSO VALENTIM SANTILLI (Participação Presencial)
Departamento de Química Analítica, Físico-Química e Inorgânica / Instituto de Química - UNESP - Araraquara



Prof. Dr. ROMEU CARDOZO ROCHA FILHO (Participação Presencial)
Departamento de Química / Universidade Federal de São Carlos - UFSCar - São Carlos

Prof. Dr. EDUARDO FERREIRA MOLINA (Participação Virtual)
Universidade de Franca - UNIFRAN - Franca



Prof. Dr. RODRIGO FERNANDO COSTA MARQUES (Participação Presencial)
Departamento de Química-Analítica, Físico-Química e Inorgânica / Instituto de Química - UNESP - Araraquara



Prof. Dr. RICARDO FRANCISCO BROCENSCHI (Participação Presencial)
Departamento de Físico-Química / Instituto de Química - UFU - Uberlândia

Araraquara, 25 de abril de 2025

DADOS CURRICULARES

1. IDENTIFICAÇÃO

Nome: Adriana de Araújo Almeida

Nome em citações bibliográficas: ALMEIDA, A. A.

Data de nascimento: 30 de abril de 1993

Nacionalidade: Brasileira

Naturalidade: Capela do Alto Alegre – BA

Estado Civil: Solteira

Filiação: Janeci Santos de Araújo Almeida e Gerson Carlos Almeida

E-mail: adriana.quimica012@gmail.com

2. FORMAÇÃO ACADÊMICA / TITULAÇÃO

2.1. Ensino Superior

Bacharelado em Química com ênfase em Química Tecnológica, Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), São Carlos – SP. Concluído em 2017.

2.2. Mestrado em Química

Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” (UNESP), Instituto de Química, Araraquara – SP. “Desenvolvimento de Nanopartículas de Hidróxidos Duplos Lamelares (HDL) de Mg e Al Intercaladas com Ânions Carbonato para Aplicação em Materiais Cimentícios”. Concluído em 2019.

3. SUPERVISÃO CIENTÍFICA

- Supervisão científica da aluna de graduação Larissa Cabral Lima, bolsista do PIBIC, no projeto de iniciação científica nomeado “Desenvolvimento de nanopartículas de hidróxidos duplos lamelares (HDL) de Mg e Al intercalados com ânions nitratos para aplicações em materiais cimentícios” no período de 15/10/2020 a 05/10/2021.
- Supervisão científica do aluno de graduação Daniel Campos da Paz, bolsista PIBIC, com o projeto intitulado “Desenvolvimento de híbrido epóxi-sílica aplicado como revestimentos para proteção contra corrosão em cordas de instrumentos musicais”. Projeto em andamento desde julho de 2021.

4. ESTÁGIO DOCÊNCIA

- Estágio de docência na disciplina prática “Físico-Química Experimental I” sob supervisão dos professores Celso Valentim Santilli e Rodrigo F. Costa Marques no período de 09/11/2020 a 20/03/2021.
- Monitoria na disciplina prática “Físico-Química Experimental I” sob supervisão dos professores Celso Valentim Santilli e Rodrigo F. Costa Marques no período de 27/09/2021 a 31/01/2022.
- Estágio supervisionado à docência na disciplina prática “Físico-Química Experimental I” sob supervisão do professor Rodrigo F. Costa Marques no período de 08/08/2022 a 19/12/2022.

5. PRODUÇÃO CIENTÍFICA

5.1. Artigos publicados em periódicos

- DOS SANTOS, C. C., ALMEIDA, A. A., PULCINELLI, S. H., SANTILLI, C. V., Relevance of Specific Surface of Mixed Oxide Derived from Layered Double Hydroxides on the Rheological Properties and Porosity of Cement Pastes. ACS Applied Materials & Interfaces, 17, 12987-14740, 2024.
- UVIDA, M. C.; ALMEIDA, A. A.; PULCINELLI, S. H.; SANTILLI, C.V.; HAMMER, P. Structural Properties of Epoxy–Silica Barrier Coatings for Corrosion Protection of Reinforcing Steel. Polymers, 14(17), 3474, 2022.
- ALMEIDA, A. A.; SANTOS, R. M. M.; ALVES ROSA, M. A.; PULCINELLI, S. H.; JOHN, V. M.; SANTILLI, C. V. MgAl-Layered Double Hydroxide Nanoparticles as Smart Nanofillers to Control the Rheological Properties and the Residual Porosity of Cement-Based Materials. ACS Appl. Nano Mater., 6, 7896-7907, 2022.
- SANTOS, A.M; WONG, A.; ALMEIDA, A. A. FATIBELLO-FILHO, O. Simultaneous determination of paracetamol and ciprofloxacin in biological fluid samples using a glassy carbon electrode modified with graphene oxide and nickel oxide nanoparticles. TALANTA, 174, 610-618, 2017.

5.2. Capítulo de livro

- TRENTIN, A., UVIDA, M. C., ALMEIDA, A. A., DE SOUZA, T. A. C., HAMMER, P., Self-healing nanocoatings, In: Nanotechnology in the automotive industry, 1 ed.: Elsevier, 2022, pp.371-396.

6. PARTICIPAÇÃO EM EVENTOS CIENTÍFICOS

- ALMEIDA, A.A.; UVIDA, M.C.; HAMMER, P.; SANTILLI, C.V. Epoxy-silica anticorrosive coatings modified with Ce (III) and Ce (IV) ions with self-healing properties. XXI Brazil MRS Meeting (SBPMat), 2023.
- ALMEIDA, A.A.; SANTOS, C.C.; SANTOS, R.M.M.; BRIOIS, V.; PULCINELLI, S.H.; SANTILLI, C.V. Smart additives based on nanoparticles of mixed oxides derived from LDH in the crystallization of phases formed during cement hydration. Brazil MRS Meeting (SBPMat), 2023.
- ALMEIDA, A. A., UVIDA, M.C.; HAMMER, P.; SANTILLI, C.V. Epoxy-silica hybrid nanocomposites modified with Ce (III) and Ce (IV) ions for corrosion protection. XX Brazil MRS Meeting (SBPMat), 2022.
- ALMEIDA, A.A., UVIDA, M.C.; HAMMER, P.; SANTILLI, C.V. Epoxy-silica nanocomposites applied as corrosion protection coatings on aluminum alloy, XVIII International Small-Angle Scattering Conference (SAS), 2022.
- ALMEIDA, A.A., UVIDA, M.C.; HAMMER, P.; SANTILLI, C.V. Revestimentos epóxi-sílica aplicados para proteção contra corrosão de liga de alumínio. XXIII Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, 2021.
- UVIDA, M.U.; TRENTIN, A.; ALMEIDA, A.A.; SANTILLI, C.V.; HAMMER, P. Propriedades de barreira de revestimentos epóxi-sílica para proteção de aço de reforço contra corrosão. 14ª Semana de Polímeros Professora Eloisa Mano, 2020.
- ALMEIDA, A.A.; ALVES-ROSA, M.A.; SANTOS, R.M.M.; PULCINELLI, S.H.; SANTILLI, C.V. Hidróxidos duplos lamelares (HDL) de MgAl com nitrato como ânion de intercalação para uso em materiais cimentícios. 63º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Bonito, MS, 2019.
- SANTILLI, C.V.; ALMEIDA, A.A.; ALVES-ROSA, M.A.; Hidróxidos duplos lamelares (HDL) de MgAl com aditivos de materiais cimentícios. 63º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Bonito – MS, 2019.

- ALVES-ROSA, M.A.; ALMEIDA, A. A.; SILVA, N.A.; PULCINELLI, S.H.; SANTILLI, C.V. Síntese de nanopartículas de hidróxidos duplos lamelares de MgAl e CaAl em materiais cimentícios, 63º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Bonito – MS, 2019.
- ALMEIDA, A.A.; ALVES-ROSA, M.A.; SANTOS, R. M. M.; PULCINELLI, S.H.; SANTILLI, C.V. MgAl-Layered double hydroxides nanoparticles as an additive for cement-based materials. XX International Sol-Gel Conference, Saint Petersburg – Russian Federation, 2019.
- ALMEIDA, A.A.; ALVES-ROSA, M.A.; SANTOS, R.M.M.; PULCINELLI, S.H.; SANTILLI, C.V. MgAl-layered double hydroxide as smart nanofiller for cement-based materials. 7th International Congress on Ceramics, Foz do Iguaçu – PR, 2018.
- ALMEIDA, A. A.; BROCENSCHI, R. F.; COLEDAM, D.A. C; ROCHA FILHO, R.C.; BIAGGIO, S.R.; BOCCHI, N. Electrochemical determination of norfloxacin in drugs and biological fluids using a cathodically pretreated boron-doped diamond electrode. Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica (SIBEE), Natal – RN, 2017.
- ALMEIDA, A.A.; BROCENSCHI, R.F.; ROCHA FILHO, R.C. Investigação sobre a estabilidade das terminações superficiais de hidrogênio em eletrodos de diamante dopado com boro. Congresso de Iniciação Científica (CIC) da UFSCar, São Carlos – SP, 217.
- ALMEIDA, A.A.; BROCENSCHI, R.F.; ROCHA FILHO, R.C.; BIAGGIO, S.R.; BOCCHI, N. Influence of electrochemical pre-treatments of boron-doped diamond electrodes on their responses for the detection of 17 β -estradiol. Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica (SIBEE), Uberlândia – MG, 2015.
- ALMEIDA, A.A.; BROCENSCHI, R.F.; ROCHA FILHO, R.C. BIAGGIO, S.R.; BOCCHI, N. Estudo e Caracterização Eletroquímica do Estrogênio Natural 17 β -Estradiol Utilizando um Eletrodo de Diamante Dopado com Boro. 67ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira para o Progresso da Ciência (SBPC), São Carlos – SP, 2015.

AGRADECIMENTOS

Este trabalho foi realizado com a colaboração de uma grande quantidade de pessoas, talvez sejam essas as páginas determinantes da minha tese de doutorado. As próximas linhas serão a demonstração do quanto o meu caminho foi cheio de companhia e parcerias. Tenho neste momento a difícil tarefa de nomear as muitas pessoas que me ajudaram de maneira direta e indiretamente ao longo destes anos. E isso significa contar unicamente com a minha memória, que certamente falhará e deixará alguns nomes importantes de fora. Talvez isso seja uma evidência clara do quão sortuda eu sou. E, seja qual for a força que move este universo, agradeço por ser tão generosa comigo.

Obrigada por me presentear com uma família tão especial. Pai, mãe e irmã vocês são o meu tudo. Eu só cheguei até aqui porque vocês, com todo amor, confiaram e proporcionaram todo o suporte e apoio para eu continuar seguindo, mesmo quando eu mesma já não acreditava na minha trajetória. Amo muito vocês!

À minha avó, minhas tias(os) e primas (os) agradeço todo amor e incentivo, que sem compreender totalmente o que tudo isso significa, permaneceram sempre ao meu lado.

À minha irmã de alma, Ká você é uma inspiração, obrigada por me tirar das armadilhas da minha própria mente. Agradeço por seu colo e suas palavras. O mundo seria um lugar melhor se todos tivessem a sorte em ter uma amiga/ guardiã como você.

A ciência também foi gentil ao proporcionar amigos, que para além dos gráficos e artigos, estavam comigo na vida. Mayara, Max, Adriana, Drielly, Lariça, Chubraider, Beatriz vocês são profissionais incríveis e seres humanos ainda mais incríveis. Obrigada pelos cafés, risadas, lágrimas e trocas. Cada um de um jeito único me ensinou demais e garantiu um lugar especial no meu coração.

Aos meus guias e ancestrais, que tiveram suas histórias apagadas e sonhos roubados. Mas que resistiram! Tenho certeza de que sou continuidade de muita luta, com sangue, suor e lágrimas. E, onde quer que os meus pés caminhem sempre lembrarei que: "Eu sou uma, mas não sou só" (Sued Nunes).

Ao Prof. Dr. Celso Valentim Santilli e Prof. Dr. Peter Hammer pela orientação, incentivo e paciência que foram essenciais durante todo este período.

Aos colegas do GFQM e a Prof. Dra. Sandra, pelos momentos importantes de discussão científica, que contribuíram no desenvolvimento da minha pesquisa.

Ao Programa de Pós-Graduação em Química do Instituto de Química da UNESP pela oportunidade.

A todos os funcionários do IQ, especialmente as técnicas Neide, Marina e Danúbia pela atenção e disponibilidade na realização de medidas fundamentais para esta pesquisa.

A todos os órgãos de fomento CAPES, FAPESP e principalmente ao CNPQ pela bolsa concedida (Processo nº 147078/2020-0).

*“Ninguém te avisou
que as mulheres
cujos pés
foram impedidos de correr
dariam à luz filhas com asas.”*

(Ijeoma Umebinyuo)

RESUMO

Revestimentos híbridos orgânico-inorgânicos para a proteção contra a corrosão de metais e de ligas metálicas são alternativas promissoras e viáveis para substituir os métodos convencionais baseados na passivação com cromo hexavalente. A incorporação de inibidores de corrosão ativos confere aos revestimentos híbridos a propriedade de *autorreparo*, ou seja, a capacidade de autorreparo do filme após falhas localizadas. Este doutorado abordou os efeitos da incorporação diferentes porcentagens atômicas dos agentes de autorreparo (Ce(III), Ce(IV), CeO₂ e Li) considerando os seguintes enfoques: formação e estrutura da rede híbrida, eficiência da barreira passiva e ação de autorreparo. Revestimentos baseados em precursores de poli(bisfenol-A-co-epicloridrina), dietiltriamina (DETA), metiltrietoxisilano (GPTMS) e tetraetoxisilano (TEOS) foram aplicados com uma espessura de aproximadamente 10 µm por *dip-coating* em substrato de liga de alumínio AA7075, resultando em forte adesão ao substrato e estabilidade térmica próxima a 300 °C. As propriedades estruturais, morfológicas e físico-químicas dos filmes foram avaliadas empregando diferentes técnicas e demonstraram que razões intermediárias dos precursores de sílica TEOS/GPTMS (1:1,5) favoreceu a formação de uma estrutura altamente reticulado, com excelente resistência à corrosão e módulo de impedância a baixa frequência ($|Z|_{4mHz}$) de até 16 GΩ cm² e vida útil superior a 400 dias. Os revestimentos anticorrosivos com proteção ativa foram desenvolvidos a partir da modificação do híbrido epóxi-sílica com sais de Ce(III), Ce(IV) e Li(I), em que foi observado a propriedade de autorrecuperação a partir das medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) para as amostras com e sem danos intencionais na superfície. Ainda, a resistência a corrosão e a barreira ativa dos filmes modificados foram comprovadas após a exposição dos substratos revestidos a névoa salina por 7 dias. Finalmente, os inibidores de corrosão foram dispersos na matriz polimérica sem a fase inorgânica de sílica. Os resultados alcançados para estas amostras foram surpreendentes, com destaque para adição das esferas de CeO₂, favorecendo valores de $|Z|$ na ordem 10¹⁰ Ω cm². Contudo, a ausência dos domínios de sílica levou a degradação e ao desprendimento dos revestimentos da superfície de liga Al após a exposição a condições de corrosão acelerada.

Palavras-chave: Revestimentos orgânicos-inorgânicos, epóxi-sílica, carbonato de lítio, sais Ce(III) e Ce(IV), CeO₂, autorreparo.

ABSTRACT

Organic-inorganic hybrid coatings for corrosion protection of metals and metal alloys are promising and viable alternatives to replace conventional methods based on hexavalent chromium passivation. Incorporating active corrosion inhibitors confers self-healing properties to the hybrids, i.e., the ability of the film to self-regenerate after localized failures. This doctorate addressed the study of the effects of incorporating different atomic percentages of inhibitor agents (Ce(III), Ce(IV), CeO₂, and Li), considering the following approaches: formation and structure of the hybrid network, efficiency of the passive barrier, and self-healing action. Coatings based on poly(bisphenol-A-co-epichlorohydrin), diethyltriamine (DETA), (3-glycidoxypopyl) trimethoxysilane (GPTMS), and tetraethoxysilane (TEOS) precursors were applied with a thickness of approximately 10 μm by dip-coating on AA7075 aluminum alloy, showing strong adhesion to the substrate and thermal stability close to 300°C. The structural, morphological, and physicochemical properties of the films were evaluated using different techniques and showing that intermediate ratios of the TEOS/GPTMS silica precursors (1:1.5) favored the formation of a highly cross-linked structure, with excellent corrosion resistance and impedance modulus ($|Z|_{4\text{mHz}}$) up to 16 GΩ cm² and service life exceeding 400 days. Anticorrosive coatings with active protection were developed by modifying the epoxy-silica hybrid with Ce(III), Ce(IV), and Li₂CO₃ salts, in which the self-healing property was observed from electrochemical impedance spectroscopy (EIS) measurements for the samples with and without intentional surface damage. Furthermore, the modified films' corrosion resistance and active barrier were evidenced after exposing the coated substrates to salt spray for 7 days. Finally, the corrosion inhibitors were dispersed in the polymer matrix without the inorganic silica phase. The results achieved for these samples were surprising, emphasizing the addition of CeO₂ spheres, favoring $|Z|$ values in the order of 10¹⁰ Ω cm². However, the absence of silica domains led to degradation and detachment of the coatings from the Al surface after exposure to accelerated corrosion conditions.

Keywords: Organic-inorganic coatings, epoxy-silica, lithium carbonate, Ce(III) and Ce(IV) salts, CeO₂, self-healing.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Ilustração dos diferentes tipos de corrosão.	23
Figura 2. Estrutura química do pré-polímero de bisfenol A (DGEBA).	26
Figura 3. Reação geral da cura de resinas epóxi com aminas primárias.	27
Figura 4. Mercado mundial das resinas epóxi. Adaptado ¹⁸	28
Figura 5. Esquema das reações de hidrólise e condensação para obtenção dos materiais híbridos via processo sol-gel, com o Si como elemento formador da rede... 30	
Figura 6. Representação de um material com propriedade de autorreparação.	32
Figura 7. (a) Estrutura química dos precursores e (b) híbrido epóxi-sílica.....	39
Figura 8. Fluxograma do procedimento experimental de síntese para os revestimentos obtidos partir de diferentes modificações.	43
Figura 9. Esquema da célula eletroquímica.....	47
Figura 10. (a) Imagens das soluções precursoras, monólito híbrido epóxi-sílica e do substrato revestido. (b) Micrografias ópticas dos filmes depositados na liga de alumínio (AA7075). (c) Imagens de força atômica em uma área de 1 μm^2 para os diferentes revestimentos.....	50
Figura 11. (a) Espectros de FTIR e (b, c) RAMAN para os híbridos epóxi-sílica da série T.	52
Figura 12. Estrutura molecular do GPTMS e TEOS com nomenclatura T ^j e Q ^j para diferentes as espécies de Si.....	53
Figura 13. Espectros de RMN do ²⁹ Si para as amostras (a) T0.5; (b) T0.7 e (c) T1.5. (d) Esquema ilustrativo dos diferentes ambientes químicos dos átomos de Si para as moléculas de GPTMS (T ^j) e TEOS (Q ^j).	55
Figura 14. (a-d) Espectros de XPS ajustados para Si 2p, C 1s, N 1s e O 1s para as amostras T0, T0.7 e T1.5.....	56
Figura 15. (a-b) Curvas de SAXS para as amostras com diferentes razões de TEOS/GPTMS. (c) Esquema da estrutura do híbrido epóxi-sílica com destaque para os domínios de sílica.	58
Figura 16. (a-b) Perfis de espalhamento SAXS para as amostras com diferentes razões de TEOS/GPTMS. (c) Estrutura do híbrido epóxi-sílica com destaque para os domínios de sílica.	59

- Figura 17. Módulo de impedância e ângulo de fase em função da frequência para diferentes tempos de imersão em solução de $0,6 \text{ molL}^{-1}$ NaCl ($\text{pH} = 7$) do substrato AA7075 revestidos com os filmes: (a) T0; (b) T0.5; (c) T0.7; (d) T1.0 e (e) T1.5. 63
- Figura 18. (a) Circuito elétrico equivalente usado para o ajuste dos dados de EIS da amostra T0.7. (b) Resistência e (c) elemento de fase constante em função do tempo de imersão em solução salina de $0,6 \text{ molL}^{-1}$ NaCl. 65
- Figura 19. Módulo da impedância em função do tempo de imersão em solução NaCl ($\text{pH} = 7$) do substrato AA7075 revestidos com os filmes: EP; T0; T0.5; T0.7; T1.0 e T1.5 modificados com 1at.% de (a) Ce(III) e (b) Ce(IV). 68
- Figura 20. (a) Imagens das soluções precursoras contendo diferentes quantidade de sais de Ce(III) e Ce(IV), (b) monólito híbrido epóxi-sílica modificados, (c) substrato revestido e (d) micrografias de forças atômicas dos filmes depositados na liga de alumínio (AA7075). 69
- Figura 21. Perfis de espalhamento SAXS para os híbridos epóxi-sílica contendo diferentes quantidades de sais de (a) Ce(III) e (b) Ce(IV). 70
- Figura 22. (a-d) Espectros ajustados de XPS para Si 2p, C 1s, O 1s e Ce 3d para o revestimento híbrido contendo 3% Ce(III) e 3% Ce(IV). 71
- Figura 23. Curvas de análise termogravimétrica em atmosfera de N_2 para os híbridos epóxi-sílica contendo sais de (a) Ce(III) e (b) Ce(IV). 72
- Figura 24. Módulo de impedância e ângulo de fase em função da frequência para diferentes tempos de imersão em solução de $0,6 \text{ molL}^{-1}$ NaCl ($\text{pH} = 7$) do substrato AA7075 revestidos híbridos contendo (a) 0,5; (b) 1,0; (c) 3,0 e (d) 5,0% íons de Ce(III). 75
- Figura 25. Módulo de impedância e ângulo de fase em função da frequência para diferentes tempos de imersão em solução de $0,6 \text{ molL}^{-1}$ NaCl ($\text{pH} = 7$) do substrato AA7075 revestido com híbridos contendo (a) 0,5; (b) 1,0; (c) 3,0 e (d) 5,0% íons de Ce(IV). 76
- Figura 26. (a-b) Circuito elétrico equivalente ajustado para os dados de EIS. Resistência em função do tempo de imersão em solução salina de $0,6 \text{ molL}^{-1}$ NaCl para amostra T0.7 com (c) 3 at.% Ce(III) e (d) 0,5 at.% Ce(IV). 78
- Figura 27. Módulo de impedância e ângulo de fase em função da frequência para diferentes tempos de imersão em solução de $0,6 \text{ molL}^{-1}$ NaCl ($\text{pH} = 7$) para as mostras com revestidos riscados contendo (a) 0; (b) 0,5; (c) 1,0; (d) 3,0 e (e) 5,0% íons de Ce(III). 80
- Figura 28. Módulo de impedância e ângulo de fase em função da frequência para diferentes tempos de imersão em solução de $0,6 \text{ molL}^{-1}$ NaCl ($\text{pH} = 7$) para as amostras com revestidos riscados contendo (a) 0,5; (b) 1,0; (c) 3,0 e (d) 5,0% íons de Ce(IV). 81

Figura 29. Micrografias ópticas com aproximação de 10x para a região riscada para os revestimentos (a1) T0.7, (b1) T0.7_3Ce(III) e (c1) T0.7_05Ce(IV). (a2, b2, c2) Imagens após 60 dias do contato com meio salino. (a3, b3, c3) Fotografias dos substratos revestidos com 60 dias de imersão em solução salina.....	82
Figura 30. Fotografias e micrografias (10x) para as amostras com revestimentos contendo diferentes proporções de sais de (a,b) Ce(III) e (c,d) Ce(IV) após ensaio de névoa salina com tempo de exposição de 7 dias.	83
Figura 31. Módulo da impedância para as amostras com revestimentos danificados e contendo diferentes proporções de sais de (a) Ce(III) e (b) Ce(IV) após 0 e 3 dias do ensaio em névoa salina.	83
Figura 32. (a,b) Representação esquemática dos sistemas bicamada desenvolvidos com revestimento epóxi-sílica sem adição de sais de cério e com a modificação do filme. .	84
Figura 33. Módulo de impedância e ângulo de fase em função da frequência para diferentes tempos de imersão em solução de $0,6 \text{ molL}^{-1} \text{ NaCl}$ ($\text{pH} = 7$) para revestimento bicamada contendo (a,b) 3,0% Ce(III) e (c,d) 0,5% Ce(IV).	86
Figura 34. Imagens e micrografias para as amostras recobertas com bicamada com (a,b) 3,0 at% Ce(III) e (c,d) 0,5 at.% Ce(IV) após 7 dias de ensaio de névoa salina.	87
Figura 35. (a) Imagens das soluções precursoras contendo diferentes quantidade de carbonato de lítio e dos (b) monólitos.	89
Figura 36. Curvas de SAXS dos híbrido epóxi-sílica com diferentes proporções de Li_2CO_3	90
Figura 37. Espectros ajustados de XPS para C 1s, O 1s, Si 2p, N 1s e Li 1s para amostra T0.7_2Li.....	91
Figura 38. Curvas de análise termogravimétrica em atmosfera de N_2 para os híbridos epóxi-sílica contendo Li_2CO_3	92
Figura 39. Módulo de impedância e ângulo de fase em função da frequência para diferentes tempos de imersão em solução de $0,6 \text{ molL}^{-1} \text{ NaCl}$ ($\text{pH} = 7$) para revestidos epóxi-sílica contendo (a) 0,5; (b) 1,0 e (d) 2,0% de íons Li.	93
Figura 40. (a1, b1, c1) Módulo de impedância em função da frequência para diferentes tempos de imersão das amostras com o revestimento riscado. Micrografias ópticas das amostras (a2, b2, c2) após risco e (a3, b3, c3) com 40 dias de imersão em solução de $0,6 \text{ molL}^{-1} \text{ NaCl}$ ($\text{pH} = 7$). (a4, b4, c4) Imagens dos substratos danificados depois de 40 dias.....	95
Figura 41. (a) Fotografias e (b) micrografias para revestimentos epóxi-sílica contendo 0,5; 1,0 e 2,0 at% Li após ensaio de névoa salina por um tempo de exposição de 7 dias.	96

- Figura 42. Difratogramas de raios-X para as partículas de (a) CeO_2 e (b) polímero epóxi contendo 3,0% CeO_2 . (a1) Microscopia eletrônica de varredura do pó de CeO_2 98
- Figura 43. Espectros ajustados de XPS para C 1s, O 1s, Si 2p, N 1s e Li 1s para as amostras (a) EP_3Ce(III); (b) EP_3Ce(IV); (c) EP_3 CeO_2 e (d) EP_2Li. 99
- Figura 44. Módulo de impedância e ângulo de fase em função da frequência para amostras com revestimentos epóxi contendo diferentes proporções de (a) Ce(III); (b) Ce(IV); (c) CeO_2 e (d) Li. 103
- Figura 45. Módulo de impedância em função do tempo de imersão em solução salina para amostras de revestimento epóxi com (a) 1,0% Ce(III); (b) 1,0% Ce(IV); (c) 0,5% CeO_2 e (d) 1,0% Li. Com destaque para a recuperação do $|Z|$ indicado pelas setas. 104
- Figura 46. (a) Imagens dos revestimentos epóxi contendo 1% Ce(III); 1% Ce(IV); 0,5% CeO_2 e 1,0% Li após ensaio de névoa salina com tempo de exposição de 7 dias. (b) Microscopia da região do risco antes e (c) após o teste. 105
- Figura 47. Módulo de impedância e ângulo de fase em função da frequência em duplicata para diferentes tempos de imersão em solução de $0,6 \text{ molL}^{-1}$ NaCl (pH = 7) do substrato AA7075 revestidos com os filmes: (a) T0; (b) T0.5; (c) T0.7; (d) T1.0 e (e) T1.5. 119
- Figura 48. Módulo de impedância e ângulo de fase em função da frequência em duplicata para diferentes tempos de imersão em solução de $0,6 \text{ molL}^{-1}$ NaCl (pH = 7) do substrato AA7075 revestidos com os filmes contendo Ce(III): (a) 0,5; (b) 1,0; (c) 3,0 e (d) 5,0 at.%. 121
- Figura 49. Módulo de impedância e ângulo de fase em função da frequência em duplicata para diferentes tempos de imersão em solução de $0,6 \text{ molL}^{-1}$ NaCl (pH = 7) do substrato AA7075 revestidos com os filmes contendo Ce(IV): (a) 0,5; (b) 1,0; (c) 3,0 e (d) 5,0 at.%. 122

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Resultados de revestimentos epóxi contendo inibidores ativos: composição, substrato, espessura, módulo de impedância em baixa frequência ($ Z_{lf} $), tempo de vida e solução eletrolítica.	35
Tabela 2. Nomenclatura adotada para as amostras, variação da razão molar TEOS/GPTMS e proporções molares para os demais reagentes utilizados na síntese dos revestimentos.....	40
Tabela 3. Composição da liga de alumínio AA7075.....	42
Tabela 4. Características dos filmes híbridos epóxi-sílica: espessura obtida por interferometria óptica, força de adesão ao substrato medida pelo teste de pull-off, ângulo de contato, rugosidade de superfície (RMS).	50
Tabela 5. Parâmetros obtidos pelas técnicas de RAMAN e SAXS para os monolitos dos híbridos epóxi-sílica.	55
Tabela 6. Temperatura de estabilidade térmica (T_0), massa residual a 800°C e temperatura de transição vítrea (T_g) para decomposição térmica realizada em diferentes atmosferas.	60
Tabela 7. Módulo de impedância em baixa frequência (~4 mHz) após 1, 7, 30, 60, 100, 200 e 400 dias de imersão das amostras recobertas em solução salina de 0,6 molL ⁻¹ NaCl.	64
Tabela 8. Propriedades dos híbridos epóxi-sílicas contendo diferentes percentagens de Ce(III) e Ce(IV): espessura do filme, força de adesão, ângulo de contato e rugosidade.	71
Tabela 9. Temperatura de estabilidade térmica (T_0) e massa residual a 800°C para decomposição térmica realizada em atmosfera inerte (N ₂) oxidativa (ar).	73
Tabela 10. Módulo de impedância em baixa frequência (~4 mHz) após 1, 7, 30, 60, 100, 200 e 400 dias de imersão da amostra recobertas em solução salina de 0,6 molL ⁻¹ NaCl.	77
Tabela 11. Módulo de impedância em baixa frequência (~4 mHz) após 1, 7, 14, 30, 40 e 60 dias de imersão em solução salina de 0,6 molL ⁻¹ NaCl para amostras com diferentes porcentagens de Ce(III) e Ce(IV) riscadas.	79
Tabela 12. Características dos revestimentos bicamada: espessura do filme e força de adesão ao substrato.	84
Tabela 13. Módulo de impedância em baixa frequência (~4 mHz) após 1, 7, 14, 30, 60 e 100 dias de imersão em solução salina de 0,6 molL ⁻¹ NaCl para revestimentos em bicamada contendo 3,0% Ce(III) e 0,5%Ce(IV).	85

Tabela 14. Características dos híbridos epóxi-sílica contendo diferentes porcentagens de Li_2CO_3 : espessura do filme; força de adesão ao substrato; ângulo de contato; parâmetros R_g , α e s obtidos por SAXS; estabilidade térmica e resíduo a 800 °C determinados por TG sob atmosfera de N_2	92
Tabela 15. Módulo de impedância em baixa frequência (~4 mHz) após 1, 7, 14, 30, 60 e 100 dias de imersão em solução salina de NaCl para revestimentos contendo 0; 0,5; 1,0; 2,0% Li.....	94
Tabela 16. Comparação com revestimentos anticorrosivos a base de epóxi contendo lítio relatados na literatura.....	94
Tabela 17. Características do polímero epóxi contendo diferentes inibidores: espessura do filme; força de adesão ao substrato; ângulo de contato; estabilidade térmica determinada por TG sob atmosfera de N_2 e módulo de impedância em baixa frequência (~4 mHz) após 1 e 100 dias em solução salina.....	100
Tabela 18. Módulo de impedância em baixa frequência (~4 mHz) após 1, 7, 30, 60, 100, 200 e 400 dias de imersão para as duplicatas das amostras recobertas em solução salina de NaCl.	120
Tabela 19. Módulo de impedância em baixa frequência (~4 mHz) após 1, 7, 30 e 60 dias de imersão para as duplicatas das amostras contendo Ce(III) e Ce(IV) em solução salina.....	121
Tabela 20. Módulo de impedância em baixa frequência (~4 mHz) após 1, 7, 30 e 60 dias de imersão para as duplicatas das amostras contendo Ce(III) e Ce(IV) em solução salina.....	122

SUMÁRIO

REVISÃO DA LITERATURA.....	22
1.1. CORROSÃO DE ESTRUTURAS METÁLICAS.....	23
1.2. RESINAS EPÓXI	26
1.3. REVESTIMENTOS HÍBRIDOS ORGÂNICOS-INORGÂNICOS	28
1.4. PROPRIEDADE DE BARREIRA ATIVA PARA PROTEÇÃO CONTRA CORROSÃO	31
OBJETIVOS	36
2.1. OBJETIVO GERAL	37
2.2. Objetivos específicos	37
MATERIAL E MÉTODOS	38
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	39
3.1. Síntese dos nanocompósitos	39
3.1.1. Síntese dos híbridos epóxi-sílica modificados com íons Ce(III), Ce(IV) e Li	40
3.1.2. Síntese do polímero epóxi contendo diferentes aditivos.	41
3.2. Deposição e tratamento térmico	42
3.3. Caracterização Estrutural, morfológica e físico-química	43
3.3.1. Espectroscopia vibracional molecular na região do infravermelho com acessório de reflectância total atenuada (FTIR/ATR)	43
3.3.2. Espectroscopia de espalhamento RAMAN	43
3.3.3. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN)	44
3.3.4. Espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raios-X (XPS)	44
3.3.5. Análise térmica (TGA e DSC)	44
3.3.6. Espalhamento de raios-X a baixo ângulo (SAXS).....	45
3.3.7. Difração de raios X (DRX).....	45
3.3.8. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	45
3.3.9. Ângulo de contato e medida de espessura	45
3.3.10. Teste de adesão	45
3.3.11. Microscopia de força atômica (AFM).....	46

3.3.12. Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS).....	46
3.3.13. Teste de névoa salina	47
RESULTADOS E DISCUSSÃO	48
4.1 EFEITOS DA RAZÃO TEOS/GPTMS NA ESTRUTURA E PROPRIEDADES DOS REVESTIMENTOS EPÓXI-SÍLICA	49
4.1.1 Características estruturais e térmicas dos híbridos epóxi-sílica da série T	49
4.1.2 Proteção contra a corrosão.....	61
4.1.3. Conclusões parciais	65
4.2 REVESTIMENTOS EPÓXI-SÍLICA MODIFICADOS COM SAIS DE CE (III) E CE (IV)	67
4.2.1. Incorporação de sais de cério nos híbridos com diferentes quantidades de sílica	67
4.2.2. Efeitos da incorporação de sais de cério nas características estruturais e térmicas	68
4.2.3. Proteção contra a corrosão	73
4.2.4. Propriedade de autorreparo para amostras riscadas	78
4.2.4.1. Ensaios em névoa salina	82
4.2.5. Sistemas bicamada.....	84
4.2.6. Conclusões parciais	88
4.3. REVESTIMENTOS HÍBRIDOS EPÓXI-SÍLICA MODIFICADOS COM CARBONATO DE LÍTIO ..	89
4.3.1. Caracterização estrutural e térmica	89
4.3.2. Proteção contra a corrosão	92
4.3.3. Autorreparo para amostras riscadas	94
4.3.4 Ensaio em névoa salina	95
4.3.5. Conclusões parciais	96
4.4. REVESTIMENTO EPÓXI MODIFICADO COM CÉRIO E LÍTIO	97
4.4.1.Características estruturais do polímero epóxi modificado	97
4.4.2.Proteção contra a corrosão	101
4.4.3. Conclusões parciais	105
CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	107
ANEXOS.....	118

REVISÃO DA LITERATURA

1.1. CORROSÃO DE ESTRUTURAS METÁLICAS

A corrosão é um dos maiores desafios para aplicação dos materiais metálicos e representa perdas econômicas significativas, além de provocar acidentes e danos ambientais, sendo um risco considerável para a segurança pública¹. A corrosão pode ser compreendida como um processo natural resultado da ação do meio sobre um determinado material, causando a deterioração das propriedades devido a transformações químicas e estruturais tornando-o inapropriado para uso. Para os metais e suas ligas a corrosão leva a conversão para a forma oxidada mais estável (óxidos e hidróxidos) e pode ser acelerada em condições específicas, como umidade, presença de oxigênio, meio salino e ácido².

Fundamentalmente, os processos corrosivos são reações químicas heterogêneas ou eletroquímicas que acontecem na superfície do metal, ou seja, na interface entre o metal e o meio corrosivo³. É possível classificar a corrosão de acordo com a morfologia, por exemplo: corrosão uniforme, em frestas, intergranular e por pite (Figura 1). A corrosão uniforme ocorre em toda a extensão da superfície consequentemente a espessura da região danificada também será uniforme. Na corrosão em fresta tem-se o acúmulo de agentes corrosivos em pequenos espaços, cavidades ou frestas. Para diferentes estruturas metálicas, ligas e tratamentos termomecânicos é observada a corrosão intergranular na região dos contornos de grão. Por fim, a corrosão por pite (ou puntiforme) é caracterizada pelo ataque localizado em uma área limitada, produzindo cavidades com profundidade superior ao orifício de entrada, enquanto as regiões adjacentes permanecem inalteradas⁴.

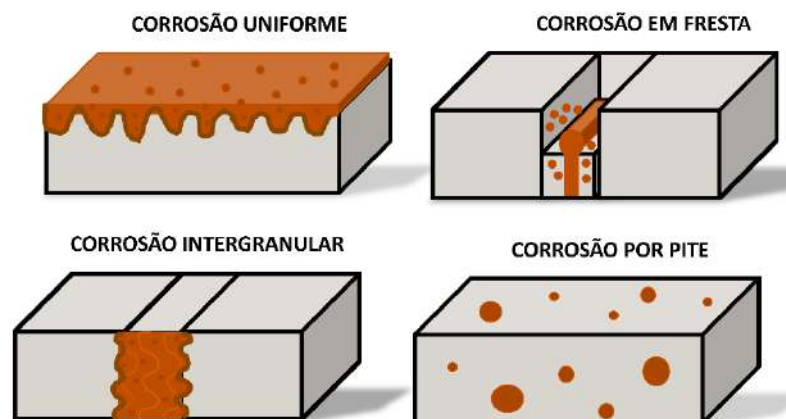
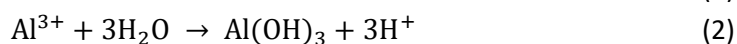


Figura 1. Ilustração dos diferentes tipos de corrosão.

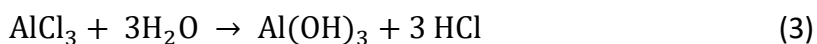
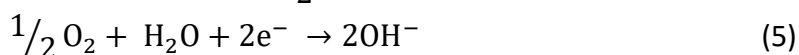
As ligas de alumínio, como Al7XXX, são exemplos de substratos metálicos de grande interesse comercial, sendo amplamente utilizadas em diversos setores, como nas indústrias automotiva e aeronáutica, construção civil entre outros. As muitas possibilidades de aplicação desses materiais estão diretamente associadas as suas características⁵.

Depois do aço as ligas de alumínio representam o segundo o metal mais utilizado, sendo extensivamente empregado nos setores navais, automotivos, aviação e para a fabricação de embalagens. A diversidade de aplicação das ligas de Al pode ser relacionada as suas características, como, baixa densidade, alta resistência mecânica, baixo ponto fusão que favorece a reciclagem e fácil manuseio⁶.

As principais vantagens de aplicações das ligas metálicas são a relação custo-benefício favorável, maior vida útil e a possibilidade de combinar diferentes componentes contribuindo para melhorias nas propriedades físicas e químicas e redução do peso. Entretanto, estes materiais são susceptíveis à corrosão comprometendo sua durabilidade quando expostas a ambientes agressivo. As ligas de Al são protegidas por uma camada de óxido nanométrica, contudo após ruptura desta camada passiva e devido a fatores como pH, teor de cloreto e temperatura, os processos corrosivos são favorecidos. A corrosão por pite no alumínio e suas ligas ocorrem, na maioria dos casos, pela exposição ao cloreto, neste caso os íons Cl^- atacam a camada de óxido natural tornando o metal susceptível à corrosão⁷. Nas regiões anódicas acontecem duas reações principais, levando a redução do pH, conforme reações 1 e 2.



A reação entre os íons Al^{3+} com as espécies de Cl^- leva a formação do AlCl_3 , que ao sofrer hidrólise contribui para redução do pH do meio e precipitação de $\text{Al}(\text{OH})_3$ fora do pite (Reação 3). Nos sítios catódicos as reações de redução prosseguem com a formação de hidroxila, logo nessas regiões o ambiente será alcalino (Reações 4 e 5) ⁷.



A composição das ligas influencia na formação de pites devido a diferenças de reatividade das partículas intermetálicas, de modo que quanto mais distante na série dos elementos maior diferença de potencial. Por exemplo, na liga de alumínio Al7XXX, o Cu é utilizado com a finalidade de melhorar a dureza, porém na corrosão os sítios ricos em Cu favorecem as reações catódicas, ou seja, reações de redução do oxigênio e aumento do pH nas proximidades do pite⁸.

Com intuito de superar os problemas associados à corrosão, diferentes estratégias foram desenvolvidas, as mais comuns são: proteção catódica e anódica; inibidores de corrosão e o uso de revestimentos. A proteção catódica envolve a utilização de um metal de sacrifício, que se comportará como anodo, enquanto o metal a ser protegido atuará como cátodo formando uma pilha artificial e impedindo que a estrutura metálica de interesse seja deteriorada. Esse tipo de proteção é geralmente encontrado em navios, plataformas marítimas, tubulações subterrâneas para transporte de água, petróleo e gás¹.

Já a proteção anódica está relacionada à camada de passivação na superfície metálica formada por meio da aplicação de uma corrente anódica externa. Este método somente pode ser empregado para os metais e ligas capazes de formar óxidos e hidróxidos estáveis⁴.

Os inibidores de corrosão são compostos orgânico ou inorgânico adicionados ao meio corrosivo em pequenas quantidades e são capazes de reduzir o impedir os processos corrosivos a partir de mecanismos distintos. Exemplos de inibidores são os fosfatos, nitrito, óleos naturais entre outros⁹.

Entre os revestimentos anticorrosivos o maior destaque é para a camada de conversão de cromatos, empregado para a proteção de ligas de alumínio usadas principalmente na indústria aeronáutica. Basicamente, a proteção por conversão de cromatos consiste na formação de uma camada de óxido de cromo (Cr_2O_3) sobre a superfície metálica por meio de um banho ácido crômico (H_2CrO_4). Embora eficiente na proteção contra corrosão, a utilização do cromo hexavalente (Cr^{6+}) torna essa metodologia altamente tóxica para os seres humanos e com potenciais riscos de contaminação ao meio ambiente e com isto, a aplicação deste tipo de metodologia já sendo proibida nos Estados Unidos e em países da Europa¹⁰.

Com a finalidade de substituir métodos de proteção anticorrosivos baseados na conversão de cromato, muitas pesquisas vêm sendo realizadas na busca de alternativas ambientalmente compatíveis e inovadores para revestimentos, que atuem como barreiras de proteção eficazes contra a difusão de espécies agressivas. Sob essas perspectivas diferentes tipos de revestimentos protetores estão sendo estudados, compreendendo, os revestimentos, metálicos (galvanização), orgânicos (tintas e resinas poliméricas), inorgânicos (cerâmicos) e híbridos orgânico-inorgânicos¹¹⁻¹³.

1.2. RESINAS EPÓXI

O epóxi é a família polímero termorrígido mais utilizada comercialmente, representando cerca de 70% desse mercado. Por formar uma rede polimérica reticulada são geralmente utilizados em revestimentos, laminados elétricos/eletrônicos, pisos, pavimentos e compósitos de alto desempenho. Estruturalmente, as resinas epóxi são caracterizadas pela presença de anéis oxirano (éter cíclico), o que confere reatividade a esses polímeros¹⁴.

Diversas resinas epóxi encontram-se disponíveis, sendo que as mais utilizadas são as glicídicas, obtidas por meio de reações com compostos de bisfenol, como bisfenol A com a epicloridrina (1-cloropreno-2-óxido) e na presença de um catalisador básico. Nessa reação ocorre a formação do pré-polímero éter diglicidílico de bisfenol A, frequentemente conhecido como DGEBA (Figura 2) cujas propriedades são dependentes do número de unidades repetitivas¹⁵.

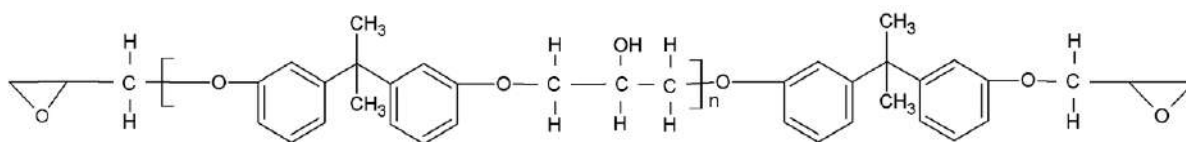


Figura 2. Estrutura química do pré-polímero de bisfenol A (DGEBA).

A rede tridimensional do epóxi pode ser formada tanto à temperatura ambiente quanto em temperaturas elevadas, de acordo com a natureza do agente de cura. O agente de cura promove a reticulação da rede e aumenta expressivamente a estabilidade térmica, mecânica e química das resinas. Uma variedade de agentes de

cura pode promover a reticulação da rede epóxi e as propriedades finais dependem diretamente desses agentes e das condições nas quais as reações ocorrem¹⁶.

Para o sistema a base de bisfenol os agentes mais comuns são moléculas contendo nitrogênio cuja funcionalidade (ou seja, sítios de ligação disponíveis) deve ser igual ou superior a 3 ($f \geq 3$), por exemplo poliaminas e seus derivados. Quando o agente de cura é uma amina primária, o processo inicia-se com o ataque nucleofílico SN2 (substituição nucleofílica bimolecular) do nitrogênio ao carbono menos substituído do anel oxirano, levando a abertura do anel e formação do grupo OH. Posteriormente, o nitrogênio da amina secundária formada ataca novamente outro anel epóxi, resultando um polimérico reticulado com cadeias interligadas (Figura 3)¹⁷.

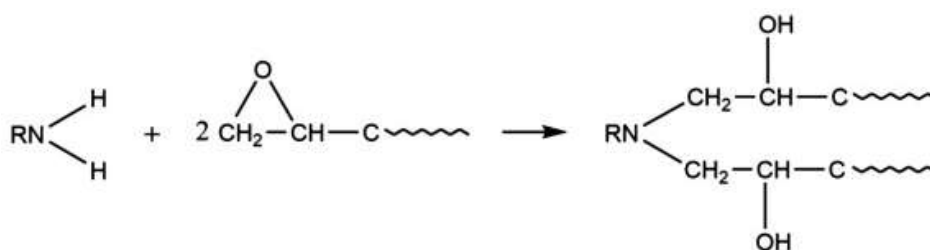


Figura 3. Reação geral da cura de resinas epóxi com aminas primárias.

A aplicação das resinas epóxi como revestimentos protetores representa cerca de 50% da demanda do mercado mundial desses materiais (Figura 4)¹⁸. Isto se justifica pelas características apresentadas pelas resinas epóxi, que incluem: (i) ampla gama de variedade, ou seja, as propriedades podem ser ajustadas conforme a seleção de resinas, agentes de curas e modificadores; (ii) adesão à diferentes substratos, principalmente superfícies metálicas devido aos grupos hidroxilas e éteres presentes na estrutura do epóxi; (iii) elevada resistência a corrosão e (iv) estabilidade térmica e química^{19,20}.

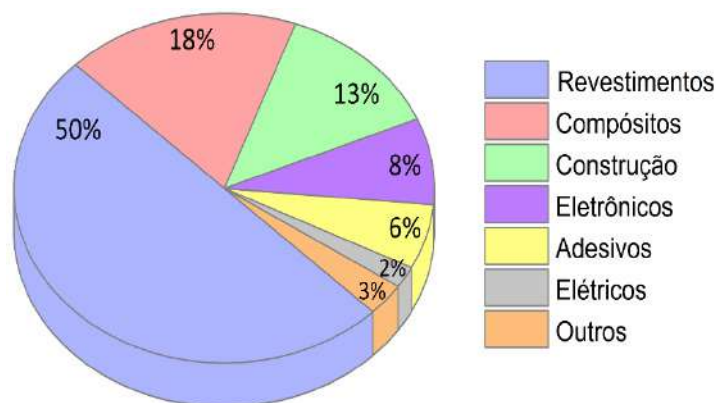


Figura 4. Mercado mundial das resinas epóxi. Adaptado¹⁸

A aplicação como materiais de revestimentos anticorrosivos deve-se a natureza macromolecular do polímero epóxi, o que favorece a cobertura da superfície e como resultado limita a difusão de espécies corrosivas. Os filmes baseados na reticulação do epóxi apresentam espessuras variáveis, que se aproxima a $170 \pm 10 \mu\text{m}$ ²¹. Apesar da importância das resinas epóxi no campo de proteção anticorrosivas, esses materiais apresentam algumas desvantagens, uma vez que são rígidas, quebradiças e possuem baixa resistência a propagação de trincas, o que limita as possibilidades de aplicação²².

Com isto, na literatura diversos trabalhos são relatados com intuito de contornar essas limitações a partir de diferentes estratégias de modificação do epóxi, como a funcionalização do polímero²³ e incorporação de nanopartículas²⁴, componentes e inibidores de corrosão orgânicos²⁵ e inorgânicos²⁶. Destaca-se também o desenvolvimento de revestimentos híbridos orgânico-inorgânico²⁷.

1.3. REVESTIMENTOS HÍBRIDOS ORGÂNICOS-INORGÂNICOS

Para proteção contra a corrosão, uma das maneiras mais interessantes de modificação de revestimentos epóxi consiste em desenvolver híbridos epóxi-sílica. A presença dos siloxanos irá exercer um papel importante de junção inorgânica dos segmentos poliméricos e promover a melhor adesão entre o filme e o substrato metálico, enquanto o epóxi irá selar hermeticamente a estrutura, impedindo a permeação de espécies corrosivas²⁸.

Os híbridos orgânicos-inorgânicos são materiais formados pela combinação de fases convencionais poliméricas e inorgânicas dispersas em escala molecular ou nanométrica, resultando em um nanocompósito multifuncional com propriedades

singulares e com características diferentes dos componentes individuais²⁹. A possibilidade de formar uma rede orgânica-inorgânica altamente interconectada através de ligações entre as fases, possibilita a formação de uma barreira de difusão eficiente³⁰.

A classificação dos híbridos é feita considerando a natureza da interação entre as fases, sendo dividida em três principais grupos. Na classe I os componentes interagem por ligação de hidrogênio, forças de van der Waals ou ligações iônicas, enquanto na classe II as fases orgânicas e inorgânicas são interligadas por meio de ligações covalentes, sendo esses os híbridos mais indicados para aplicação como revestimentos anticorrosivos. Por fim, a classe III é combinação da I e II logo as interações ocorrem por ligações covalente e ligações de hidrogênio. Para promover as ligações covalentes entre as fases é utilizado um agente acoplador (exemplo (3-glicidoxipropil) metiltrietoxissilano – GPTMS) que contém um grupo apto a reagir com as cadeias polimérica e um grupo inorgânico que forma ligações oxigênio-metal-oxigênio^{31,32}.

O processo sol-gel é uma das principais rotas para obtenção dos materiais híbridos, uma vez que apresenta como vantagens: simplicidade, síntese em condições brandas (temperatura e pressão), excelente controle da estequiometria dos precursores, variabilidade de composição, possibilidade de incorporação de diferentes componentes que adiciona propriedades complementares ao material, além de permitir a deposição de revestimentos em substratos com grande área³³. A versatilidade dos processos sol-gel baseado na hidrólise e condensação de alcóxidos metálicos em combinação com polimerização/cura de precursores poliméricos permite a síntese de nanocompósitos híbridos de baixo custo e mínimo impacto ambiental em virtude da diversidade de precursores que podem ser utilizados. Assim é possível obter de maneira simples, materiais multifuncionais, inteligentes e de alto desempenho³⁴.

As reações da hidrólise e policondensação ocorrem em duas etapas. Inicialmente, tem-se a hidrólise de alcóxidos metálicos, produzindo grupos hidroxilas na presença de água. Na segunda etapa ocorre a policondensação dos grupos hidroxilas e dos alcóxidos residuais para a formação de uma rede inorgânica tridimensional com ligações covalentes Si-O-Si, como mostrado na Figura 5 para o exemplo do alcóxido de silício. Nesse caso as reações são catalisadas por ácido ou base que irá influenciar a morfologia do material final. Em resumo, as reações dos alcoxissilanos envolvem a

formação de uma suspensão de partículas coloidais (1-1000 nm), denominada sol. Seguida pela formação de uma estrutura tridimensional (gel) interconectada através de ligações siloxano (Si-O-Si)^{34,35}.

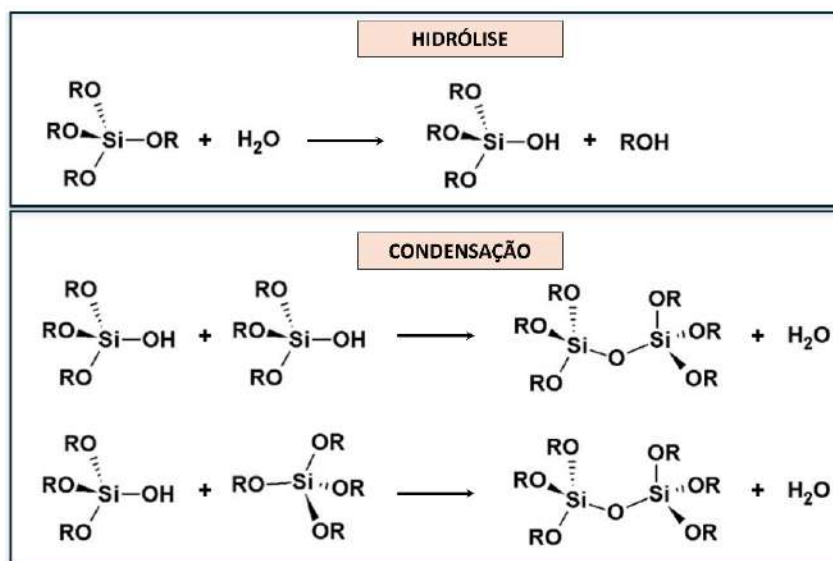


Figura 5. Esquema das reações de hidrólise e condensação para obtenção dos materiais híbridos via processo sol-gel, com o Si como elemento formador da rede.

As condições de síntese e a composição dos nanocompósitos híbridos são determinantes para que os revestimentos apresentem os requisitos necessários para garantir o excelente desempenho na proteção contra corrosão, como: forte adesão ao substrato, ausência de defeitos, baixa porosidade, maior hidrofobicidade que o substrato, entre outros³⁶. Santos *et al.*³⁷ demonstraram que a razão polímero/sílica possui efeito significativo na estabilidade térmica e no desempenho anticorrosivo dos revestimentos a base de polimetilmetacrilato (PMMA) para liga de Al (AA2024). Segundo os autores, a alta estabilidade térmica e melhor proteção contra corrosão pode ser alcançada para uma estrutura híbrida contendo distribuição homogênea de nós de sílica menores e estreitamente espaçados, que favorece maior integração entre as fases. Os resultados obtidos por SAXS, análise térmica (TG) e EIS indicaram uma relação direta entre o tamanho e espaçamento dos nós de sílica e o número de unidades MMA no polímero. Desta maneira com adição progressiva da fase polimérica foi observado o aumento da distância entre os nós dos siloxano, a formação de uma estrutura menos interconectada e menor resistência a corrosão. Com isso, os

pesquisadores concluíram que as melhores propriedades foram obtidas para um ajuste preciso da proporção entre o do componente orgânico e inorgânico³⁷.

Estudo realizado no Grupo de Físico-Química de Materiais (GFQM) do IQ/UNESP demonstra excelente estabilidade térmica, resistência mecânica e eficiência anticorrosiva do revestimento epóxi-sílica em solução salina. Foi constatado que os filmes obtidos apresentaram estrutura altamente reticulada, que resultou em uma barreira com alta resistência a corrosão com impedância a baixa frequência de até 1 GΩcm², alta adesão ao substrato devido a presença da fase sílica na interface revestimento/aço, além da durabilidade de várias semanas em ambiente agressivo³⁸.

O mecanismo de proteção passiva de revestimentos híbridos é importante e muito válido, no entanto com o tempo o substrato revestido torna-se susceptível a ação corrosiva localizada (pites) e danos físicos, como rachaduras e riscos, reduzindo a capacidade de proteção. Para garantir ação contra corrosão a longo prazo, os sistemas de revestimento devem combinar (i) uma barreira passiva densa e eficaz com taxa de permeação baixa e (ii) a proteção ativa das superfícies metálicas utilizando filmes com capacidade de autorreparo após falhas³⁹. A propriedade autorreparo pode ser alcançada com a adição de agentes de autorreparo, tais como carbonato de lítio e íons Ce(IV) e Ce(III)^{40,41}. Com isso, nos últimos anos, o desenvolvimento de revestimentos inteligentes tornou-se um dos principais focos de pesquisa no campo de proteção contra corrosão. Diferentes exemplos reportados na literatura demonstram o aumento da eficiência anticorrosivas de materiais híbridos contendo sais inorgânicos^{42,43}.

1.4. PROPRIEDADE DE BARREIRA ATIVA PARA PROTEÇÃO CONTRA CORROSÃO

A ação autorreparo é a habilidade de um revestimento, em determinado ambiente, reparar zonas danificadas por desgastes químico ou físico por ação de um agente de autorreparo (Figura 6)⁴⁴. Trabalhos reportados na literatura^{45,46,47} e em recentes estudos do grupo GFQM^{40,48} mostraram que existem espécies inibidoras de corrosão, capazes de restaurar os danos no filme por meio de autorreparo e assim mitigar o processo de corrosão. Além da capacidade de recuperar as características iniciais do revestimento é imprescindível que a adição do inibidor não comprometa a adesão,

homogeneidade e integridade inerente ao revestimento, para garantir o alto desempenho anticorrosivo³⁹.

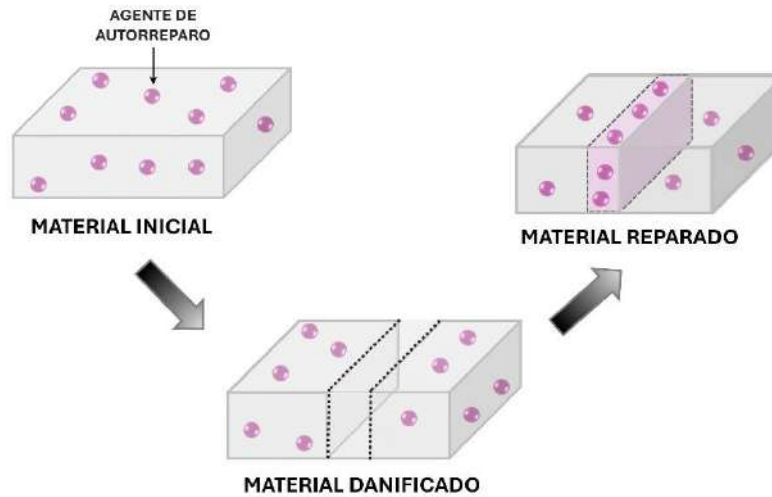


Figura 6. Representação de um material com propriedade de autorreparação.

Inspirado em sistemas biológicos e fenômenos que ocorrem na natureza, como o processo de cicatrização da pele e regeneração das folhas de plantas após danos, o desenvolvimento de materiais inteligentes com a capacidade de autorreparo utiliza-se de diversas estratégias a fim de garantir o restabelecimento de uma dada característica do material em resposta a um defeito, a partir de um conceito focado no gerenciamento de danos para além da prevenção⁴⁹. Um pré-requisito para o autorreparo de um dano é a presença de uma fase móvel em níveis nano, micro, e macroscópicos, que atua desencadeada por defeitos e/ou estímulos externos. Os polímeros são a classe de materiais mais amplamente estudada neste contexto de propriedade de autorreparo. Isto se deve a facilidade de funcionalização e modificação de materiais, com temperaturas relativamente baixas para induzir a mobilidade das moléculas^{50,51}.

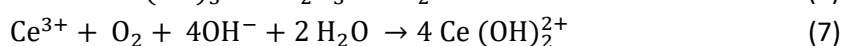
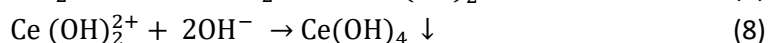
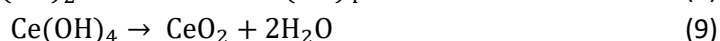
O mecanismo de ação autorreparo pode ser classificado de acordo com a necessidade ou não de um gatilho externo, como calor, luz e campo magnéticos. Sendo denominado de autônomos quando não é preciso estímulos adicionais além do dano enquanto, os não autônomos requerem gatilhos externos para iniciar o processo de reparo⁵². Ainda, a ação de autorreparo pode ser intrínseca ao material ou extrínseca, neste último caso o processo de reparo é baseado na incorporação de

agentes ativos, por exemplo, inibidores de corrosão, micro e nanocápsulas carregadas, moléculas orgânicas e inorgânicas entre outros⁵³.

No contexto dos revestimentos anticorrosivos ativo uma das estratégias mais utilizada para a recuperação da propriedade de proteção consiste na adição dos inibidores de corrosão, que são compostos químicos capazes de suprir ou minimizar as reações de oxirredução que levam a corrosão dos metais, atuando de três maneiras diferentes. A primeira é a proteção anódica ou catódica, onde o potencial eletroquímico do metal é deslocado, tornando-o menos susceptível a oxidação. Outra maneira é a formação de uma camada protetora, ou seja, a formação de uma camada passiva que reduz a ação de espécies corrosivas. Por fim, o terceiro processo está associado à neutralização de agentes agressivos, como íons cloreto.

Uma ampla gama de inibidores de corrosão pode ser utilizada, sendo formados por compostos orgânicos ou inorgânicos⁵⁴. Os inibidores de corrosão orgânico interagem com a superfície metálica a partir de grupos funcionais ativos com heteroátomos (oxigênio, nitrogênio, enxofre etc.) para formar uma camada protetora que evita a corrosão⁵⁵. Enquanto os compostos inorgânicos atuam a partir da precipitação de sais e óxidos/hidróxidos insolúveis na região do defeito⁵⁶.

Estudos recentes com compostos inorgânicos não tóxicos, como sais de cério e lítio, demonstraram a atividade de inibição ativa como alternativa promissora para a substituição de métodos convencionais baseados no uso no uso Cr^{6+} ⁵⁷⁻⁵⁹. Os íons Ce(III) e Ce(IV) são agentes eficientes que conferem ao revestimento a propriedade de autorreparo sem a necessidade de qualquer estímulo externo como calor, luz ou pressão. O mecanismo dos íons de cério deve-se a formação de óxidos e hidróxidos insolúveis, que irão precipitar preferencialmente em regiões afetadas pela corrosão levando ao efeito de autorreparo, como indicado nas Equações 4-9. Além disso, cério e seus respectivos produtos apresentam baixa toxicidade, facilidade de manuseio e disponibilidade⁶⁰.

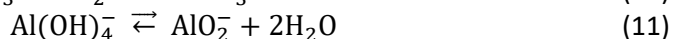


Na literatura, resultados obtidos por ressonância magnética nuclear (RMN), espalhamento de raios X a baixo ângulo (SAXS) e espectroscopia de fotoelétrons

induzidos por raios X (XPS) comprovaram que a presença dos íons Ce(III) e Ce(IV) contribuiu para formação de uma rede híbrida densa, altamente ramificada e com grau de conectividade da fase de sílica próximo a 90%. Como consequência, os revestimentos contendo cério apresentaram desempenho anticorrosivo superior e maior vida útil quando comparado ao híbrido não modificado^{40,61}.

Recentemente, o efeito inibidor do carbonato de lítio adicionado em revestimentos orgânicos foi avaliado em ligas de alumínio e os resultados obtidos foram promissores⁶². Nesses estudos foi observado a formação de uma camada protetora após desgaste mecânico artificial do revestimento, indicando a capacidade de autorreparo dos filmes modificados com lítio^{63,64}. Visser *et al.* pesquisaram formulações de revestimentos a base de epóxi-amina com e sem adição de carbonato de lítio, em diferentes substratos de alumínio, os quais foram fraturados artificialmente. Para os revestimentos modificados foi observado que a presença do lítio atuou como inibidor com a lixiviação dos íons Li^+ , suprimindo assim o processo de corrosão nas regiões danificadas⁶⁵.

Trentin *et al.*⁴¹ investigaram a inibição ativa e os efeitos estruturais dos íons lítio incorporados em nanocompósitos de PMMA—sílica visando o desenvolvimento de revestimentos inteligentes e de alto desempenho anticorrosivos. Os resultados obtidos mostraram que a adição de quantidades crescentes de carbonato de lítio contribuiu para a produção de filmes homogêneos, com melhor adesão a liga de alumínio (AA7075), maior durabilidade devido a capacidade de autorreparo, além de maior resistência a corrosão. Estudos realizados por meio de XPS e TOF-SIMS (Espectroscopia de massa de íons secundários por tempo de voo), mostraram que o mecanismo de autorreparo do carbonato de lítio está baseado na lixiviação dos íons Li^+ e formação de uma camada de hidrotalcita de Li e Al na região danificada, produto das reações de dissolução e precipitação⁴¹. A formação da camada passiva foi favorecida devido ao pH alcalino próximo a região desgastada. Essa condição é alcançada pela reação entre ânions carbonato e a água, produzindo íons carbonato de hidrogênio (HCO_3^-) e hidroxila (OH^-). Posteriormente, espécies de alumínio como o hidróxido de alumínio desencadeiam reações com Li^+ induzindo assim, a formação da camada protetora⁶⁶, cujas reações são apresentadas nas Equações 10-12.



Na Tabela 1 são apresentados alguns trabalhos interessantes reportados na literatura, com revestimentos epóxi contendo sais de cério e lítio. Apesar dos resultados promissores relacionados ao aumento do desempenho anticorrosivo e atividade autorreparo por meio da incorporação do cério ao revestimento, ainda há poucos estudos na literatura sobre a introdução desses íons em nanocompósitos híbridos epóxi-sílica. Em relação à incorporação de carbonato lítio em filmes a base de epóxi apenas uma publicação foi encontrada na literatura⁶⁵ e embora os autores comprovaram a capacidade de regeneração dos revestimentos os valores do módulo de impedância alcançados foram inferiores ao observados para revestimento epóxi-sílica sem o aditivo ($\sim 1 \text{ G}\Omega \text{ cm}^2$)³⁸. Além disso, estudos anteriores com outros revestimentos organo-silano, como PMMA-sílica, evidenciaram que a adição dos íons cério e lítio afeta diretamente a formação da rede híbrida favorecendo estruturas mais compactas e com melhor adesão ao substrato metálico, logo é possível obter propriedades de barreira superiores^{41,67}. Com isso, o estudo dos efeitos estruturais induzidos pela variação das quantidades dos inibidores ativos na formação dos híbridos epóxi-sílica apresenta potencial para o desenvolvimento de revestimentos com elevado desempenho de proteção ativa contra corrosão.

Tabela 1. Resultados de revestimentos epóxi contendo inibidores ativos: composição, substrato, espessura, módulo de impedância em baixa frequência ($|Z_{lf}|$), tempo de vida e solução eletrolítica.

Revestimento	Substrato	Espessura (μm)	$ Z_{lf} $ ($\text{G}\Omega \text{ cm}^2$)	Tempo de vida (dias); Solução	Ref.
Epóxi-Ce(III)	Liga Al AA20224	25	~ 1	45; 0,6 M NaCl	68
Epóxi-Ce (III)	Liga Mg WE43	25	~ 1	373; 0,6 M NaCl	69
Epóxi-APTES- Ce(III)	Liga Mg AZ31	~ 7	~ 10	600; 0,6 M NaCl	70
Epóxi-Ce (III)	Aço	5 – 50	~ 100	454; 0,05 M NaCl	71
Epóxi-amina - Li	Diferentes de ligas de Al	~ 30	$\sim 0,001$	168 h; 0,6 M NaCl	72

OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

O objetivo deste trabalho consistiu no desenvolvimento de revestimento anticorrosivos baseados no polímero epóxi com alto desempenho de proteção e com capacidade de autorreparo. Com isto, investigou as propriedades estruturais, superficiais e de barreira ativa a partir da incorporação de sais de cério e lítio em nanocompósitos epóxi-sílica. Para alcançar este objetivo, o trabalho envolveu os seguintes objetivos específicos:

2.2. Objetivos específicos

- a) Aprimorou as condições de síntese dos nanocompósitos epóxi-sílica por meio da correlação das proporções dos precursores de sílica;
- b) Variou as proporções dos inibidores (lítio e cério) em relação à quantidade de sílica e estudar a influência dessas espécies nas características estruturais e morfológicas dos revestimentos;
- c) Adicionou diferentes quantidades de sais de cério, nanopartículas de CeO_2 e carbonato de lítio nos filmes de epóxi;
- d) Estudou as propriedades estruturais, morfológicas, térmicas e superficiais dos revestimentos modificados;
- e) Avaliou a proteção contra corrosão para os filmes depositados em liga de alumínio em meio salino neutro, utilizando espectroscopia de impedância eletroquímica;
- f) Estudou o mecanismo autorreparo induzido por íons Ce e Li para os diferentes revestimentos sintetizados, após de falhas localizadas e ensaios de névoa salina.

MATERIAL E MÉTODOS

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Síntese dos nanocompósitos

Os reagentes utilizados para a preparação dos nanocompósitos estão disponíveis comercialmente, a saber: Poli (bisfenol A-co-epicloridrina) (DGEBA, $M_n = 377$ g/mol, CAS: 25036-25-3, 100%); (3-glicidoxipropil) metiltrietoxissilano (GPTMS, CAS: 2530-83-8, 98%); dietiltriamina (DETA, CAS: 111-40-0, 99%); tetraetoxissilano (TEOS, CAS: 78-10-4, 99%), tetraidrofurano (THF, CAS: 109-99-9, 100%) e ácido nítrico (HNO_3 , CAS: 7697-37-2, 70%). As estruturas químicas do DGEBA, GPTMS, DETA e do híbrido epóxi-sílica são apresentadas na Figura 7.

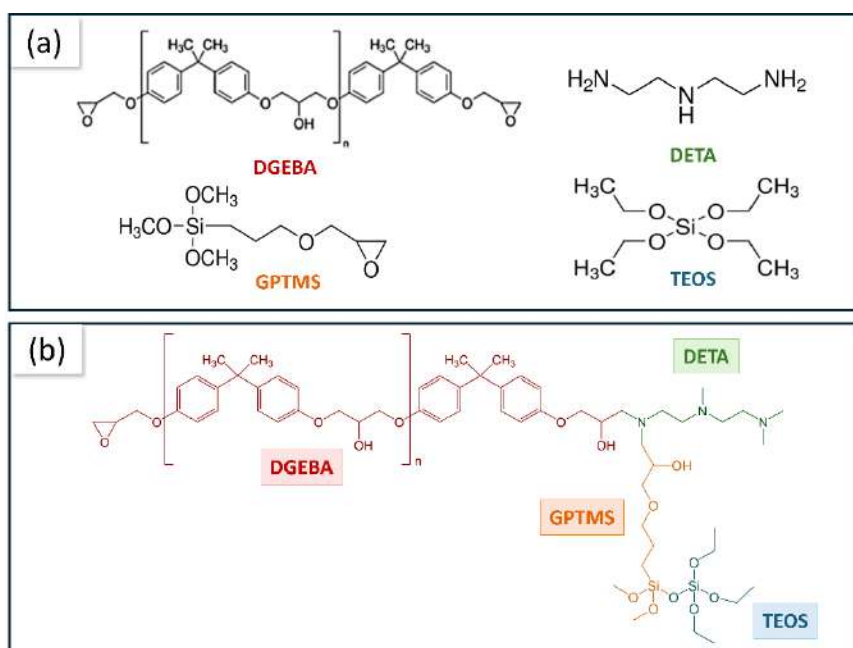


Figura 7. (a) Estrutura química dos precursores e (b) híbrido epóxi-sílica.

Os nanocompósitos epóxi-sílica foram sintetizados seguindo uma rota com duas etapas, combinando a reação de reticulação da fase orgânica com o processo sol-gel. Na primeira etapa a reação de cura do polímero epóxi é feita a partir da mistura dos componentes orgânicos DGEBA, GPTMS, DETA e THF sob agitação magnética constante, em um sistema de refluxo à 70°C por 4 h. As proporções molares dos reagentes estão dispostas na Tabela 2, considerando as variações da razão molar de TEOS/GPTMS, realizadas durante a síntese. O GPTMS foi utilizado como agente acoplador, resultando em conjugação covalente das fases orgânica e inorgânica. Os

grupos epóxi de DGEBA e GPTMS reagem com o grupo amina do agente de cura (DETA) para a formação de uma rede reticulada.

Na sequência foram promovidas as reações de hidrólise e condensação do TEOS na presença de etanol e água acidificada (HNO_3 , pH 1) a temperatura ambiente sob agitação por 1 h em recipiente fechado. É importante de destacar que 30% do GPTMS foi adicionado nesta etapa para promover melhor acoplamento entre as fases orgânica e inorgânica. Ao fim da síntese, a fase inorgânica foi lentamente gotejada no recipiente contendo a fase orgânica.

Com intuito de otimizar as propriedades dos híbridos obtidos, durante a etapa de síntese dos nanocompósitos, variou-se a razão molar dos componentes TEOS/GPTMS, de maneira que as amostras foram designadas como da série T. A nomenclatura e as razões avaliadas estão dispostas na Tabela 2. Na amostra T0 os átomos de Si são provenientes da adição do agente de acoplamento GPTMS e não foi realizada a etapa do método sol-gel.

Tabela 2. Nomenclatura adotada para as amostras, variação da razão molar TEOS/GPTMS e proporções molares para os demais reagentes utilizados na síntese dos revestimentos

Amostra	TEOS/GPTMS	Razões molares dos reagentes*
T0.0	Sem TEOS	
T0.5	1:2	DETA / DGEBA = 0,4
T0.7	1:1,5	DGEBA / GPTMS = 1,0
T1.0	1:1	$\text{H}_2\text{O} / \text{Si} = 3,5$
T1.5	1,5:1	Etanol / $\text{H}_2\text{O} = 0,5$

* Razões molares fixas dos reagentes utilizados durante a síntese dos híbridos

3.1.1. Síntese dos híbridos epóxi-sílica modificados com íons Ce(III), Ce(IV) e Li

Os híbridos epóxi-sílica modificados com Ce(III) e Ce(IV) foram preparados adicionando os sais $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ na fase inorgânica, separadamente, as proporções molares foram variadas ($x = 0,5; 1,0; 3,0$ e $5,0$ at.%) considerando o número de mol dos átomos de sílica total ($N_{\text{Ce}}/N_{(\text{Si}_{\text{TEOS}} + \text{Si}_{\text{GPTMS}})} = x$). Nesta etapa, o pH da solução inorgânica foi controlado e ajustado (pH = 1) utilizando HNO_3 concentrado, adicionando gota a gota, até que os sais fossem totalmente dissolvidos. Ao final desta etapa, a fase inorgânica contendo os

aditivos (Ce(III) e Ce(IV)) foi misturada à fase orgânica. É importante destacar que devido ao melhor desempenho foi utilizada a amostra T0.7 (TEOS/GPTMS = 0,7) para estudar os efeitos da variação das proporções dos sais e a nomenclatura adotada foi: T0.7_05Ce(III); T0.7_1Ce(III); T0.7_3Ce(III) e T0.7_5Ce(III). Para os híbridos modificados com Ce(IV) a terminologia usada seguiu a mesma lógica para o Ce(III).

Similarmente, os nanocompósitos contendo íons lítios foram sintetizados com a incorporação do carbonato de lítio (Li_2CO_3) na solução inorgânica precursora com proporções molares ($N_{\text{Li}}/N_{(\text{Si}_{\text{TEOS}} + \text{Si}_{\text{GPTMS}})}$) de 0,5; 1,0 e 2,0 at.% e as amostras foram denominadas de T0.7_05Li; T0.7_1Li e T0.7_2Li, respectivamente. Por fim, as soluções híbridas foram depositadas no substrato de alumínio (AA7075) e em seguida foi realizada etapas de tratamento térmico dos revestimentos e monolitos. Em resumo, o processo síntese do híbridos epóxi-sílica com e sem a incorporação de agentes de autorreparo encontra-se na Figura 8.

3.1.2. Síntese do polímero epóxi contendo diferentes aditivos.

Com o intuito de avaliar as propriedades de barreira ativa do epóxi na ausência da rede inorgânica de sílica, foi realizada a reticulação da resina 3,123 g de DGEBA ($M_n = 377$ g/mol) com o 0,358 mL do agente de cura DETA (DETA / DGEBA = 0,4) e 9,10 mL de THF. A reação foi feita no sistema de refluxo à 70°C por 4 h. Os sais $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (CAS: 10294-41-4, 99%) e $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ (CAS: 16774-21-3, 99%) foram adicionados ao sistema após 3 h síntese, seguindo a proporção de 0,5; 1,0 e 3,0 at.% de Ce(III) e Ce(IV) levando em conta a razão ($N_{\text{Ce}}/N_{(\text{Si}_{\text{TEOS}} + \text{Si}_{\text{GPTMS}})}$). Para estes casos, os revestimentos obtidos foram nomeados como EP_05Ce(III); EP_1Ce(III) e EP_2Ce(III).

Para o polímero epóxi contendo íons Li foi feita a incorporação de Li_2CO_3 (CAS: 554-13-2, 99%) à solução polimérica nas porcentagens atômicas de 0,5; 1,0 e 2,0 at.% Li, para as amostras EP_0,5Li; EP_1Li e EP_2Li, respectivamente.

Ainda, nanopartículas de 0,5; 1,0 e 3,0% CeO_2 foram adicionadas a solução polimérica, seguindo o mesmo procedimento relatado anteriormente. Para isso, as nanopartículas foram previamente preparadas a partir de uma mistura contendo 25 mL de 2,5 molL⁻¹ NaOH e 25 mL de 0,5 molL⁻¹ $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ sob agitação magnética por

30 min, promovendo assim a formação de $\text{Ce}(\text{OH})_3$. Na sequência realizou a separação do precipitado por centrifugação por 10 min e as partículas obtidas foram lavadas com água deionizada, a fim de remover sódio remanescente. Mais tarde o tratamento térmico foi realizado por 24 h à 80 °C e a 800 °C por 2 h.

Ao final das sínteses, a solução polimérica com diferente aditivos foi depositada na superfície da liga de alumínio (AA7075) e posteriormente direcionado ao tratamento térmico, seguindo o procedimento descrito a seguir.

3.2. Deposição e tratamento térmico

Ao final da síntese, os diferentes nanocompósitos epóxi-sílica e do polímero epóxi contendo agentes de autorreparo foram depositados nos substratos da liga de alumínio (AA7075) pelo método *dip-coating*, seguido do tratamento térmico brando para garantir a máxima polimerização e completar a remoção das substâncias voláteis. As placas da liga (25 mm x 25 mm x 2 mm) utilizadas foram previamente polidas com lixas d'água (com granulometrias 600 e 1500), lavadas com isopropanol e secos sob fluxo de gás N_2 . Na Tabela 3 é apresentada a composição da liga de alumínio utilizada como substrato metálico.

No método *dip-coating* o filme foi depositado a temperatura ambiente ($\sim 25^\circ\text{C}$), utilizando o equipamento microprocessado (Microquímica MQCTL2000MP), controlando a velocidade de emersão do substrato na suspensão do híbrido (140 mm min^{-1}). Conforme a peça revestida foi retirada do banho e entrava em contato com o ar, aumentava a área de evaporação e da taxa de secagem, promovendo a formação de uma camada de gel híbrida. Com o avanço da secagem obteve-se uma camada sólida e homogênea.

As peças revestidas e a solução remanescente, este último para a formação de filmes não suportados, foram direcionados ao tratamento isotérmico à 60 °C por 24 h, seguido pelo aquecimento à 100°C por 3h.

Tabela 3. Composição da liga de alumínio AA7075

Metal	Mn	Si	Cr	Ni	Cu	Mg	Fe	Zn	Ti
% em peso	0,3	0,09	0,24	0,05	1,48	2,6	0,37	5,64	0,2

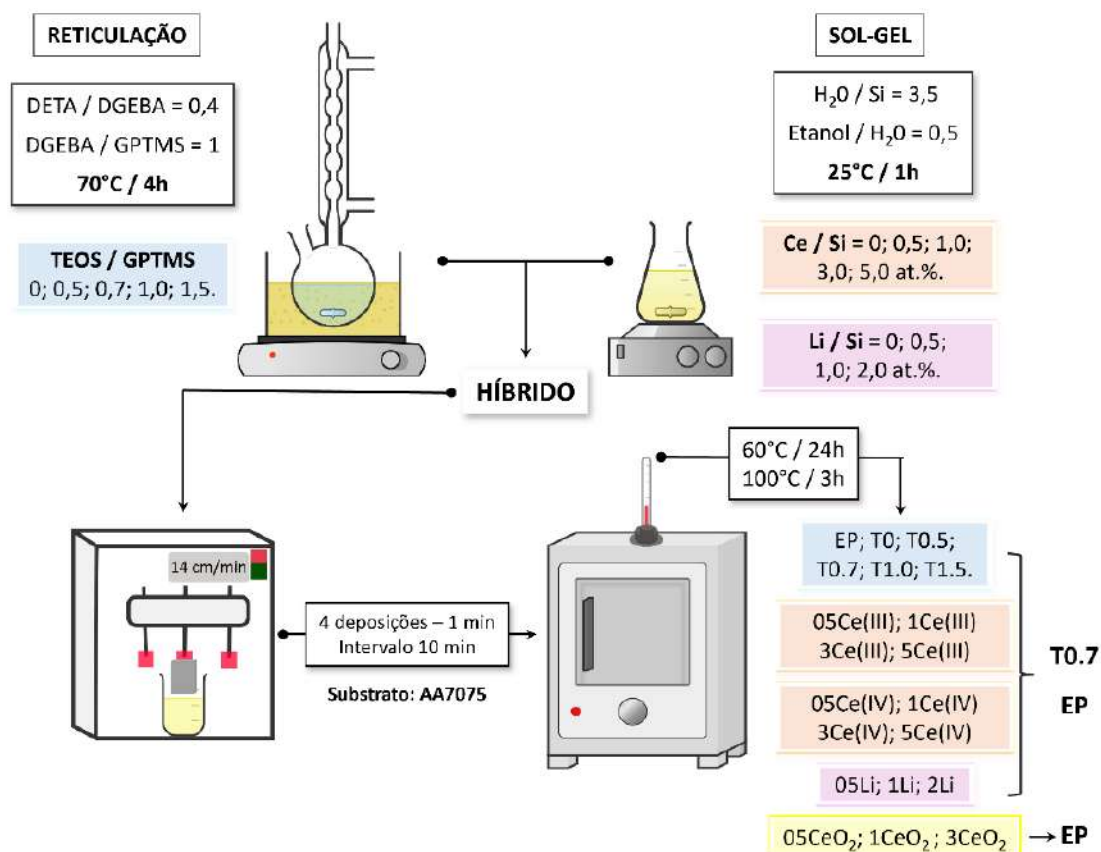


Figura 8. Fluxograma do procedimento experimental de síntese para os revestimentos obtidos a partir de diferentes modificações.

3.3. Caracterização Estrutural, morfológica e físico-química

3.3.1. Espectroscopia vibracional molecular na região do infravermelho com acessório de reflectância total atenuada (FTIR/ATR)

A caracterização da estrutura química dos monólitos epóxi-sílica foi feita a partir de medidas de espectroscopia vibracional molecular na região do infravermelho com acessório de reflectância total atenuada (FTIR/ATR) utilizando Espectrofotômetro FTIR Bruker Vertex 70 e os espectros foram obtidos na faixa de número de onda entre 400 e 4000 cm⁻¹ com resolução de 4 cm⁻¹.

3.3.2. Espectroscopia de espalhamento RAMAN

A técnica de espectroscopia de espalhamento RAMAN permite analisar a reticulação do polímero e epóxi e a formação da rede de sílica na solução híbrida e no monólito epóxi-sílica. Para isso, as medidas foram realizadas no espectrômetro Micro Raman Lan RAM HE 800 (Horiba Jobin-Yvon) a fonte de luz aplicada foi o laser de He

operando com uma linha de excitação de 632,8 nm e 17 mW cm⁻². Os espectros foram obtidos na faixa de 200 a 3500 cm⁻¹, a linha de silício (520 cm⁻¹) foi usada para calibração e o detector foi mantido resfriado com N₂ líquido.

3.3.3. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN)

O estudo da estrutura local dos átomos de ²⁹Si e ¹³C foi realizado a partir de medidas de RMN sólido para amostras em pó utilizando o espectrômetro de RMN Bruker Avance III HD 400 WB (400 MHz) com a sonda CP/MAS DVT Triple/Double Resonance (4 mm) operando na frequência de rotação de 10 kHz, temperatura de 25 °C e campo magnético de 9,4 T (frequência Larmor 79.48 MHz).

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

A técnica de XPS foi empregada para estudar a composição e o ambiente químico das ligações do carbono (C 1s), silício (Si 2p), nitrogênio (N 1s), oxigênio (O 1s), cério (Ce 3d) e lítio (Li 1s) para as amostras em pó e substratos revestidos. O equipamento utilizado foi UNI-SPECS UHV Surface Analysis System, a excitação dos fotoelétrons foi realizada com a radiação de Al K α (h ν = 1486,6 eV) focalizada na amostra em uma área de 1mm². Os espectros de alta resolução foram obtidos com passo de energia de 15 eV. Para análise da estrutura local utilizou-se o software Casa XPS para deconvolução dos espectros com combinação de funções Gaussianas, Lorentzianas (Voigt) e linha base tipo Shirley.

3.3.5. Análise térmica (TGA e DSC)

A estabilidade térmica e os eventos de degradação para os monólitos foram avaliados termogravimetria (TGA) usando equipamento SDT Q600. As medidas foram realizadas da temperatura ambiente até 800 °C com taxa de aquecimento de 10°C min⁻¹ e em atmosferas de nitrogênio e ar com fluxo contínuo de 100 mL min⁻¹.

A técnica calorimetria diferencial e varredura (DSC) foi empregada para análise dos monólitos com rampa de aquecimento da temperatura ambiente à 600 °C e taxa de 10 °C min⁻¹. O equipamento utilizado foi SDT Q600 V20.9.

3.3.6. Espalhamento de raios-X a baixo ângulo (SAXS)

A técnica de espalhamento de raios X a baixo ângulo (SAXS) foi importante para o estudo da nanoestrutura dos híbridos epóxi-sílica. Para isso, as medidas foram feitas para os filmes não suportados usando o equipamento Nano-In Xider (Xenocs) com uma fonte de radiação Cu K α ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$) focalizada na superfície da amostra na forma de ponto e um detector 2D Dectris Pilatus 3 a 938 mm de distância da amostra.

3.3.7. Difração de raios X (DRX)

Análises de DRX foram realizadas para amostras em pó usando o difratômetro SmartLab SE Rigaku com radiação Cu K ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) operando a 40 kV e 30 mA. Com análise na faixa de ângulo de $4 - 80^\circ$ e passo $0,02^\circ$.

3.3.8. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A morfologia das partículas de CeO₂ foi observada por MEV utilizando um microscópio modelo JSM-IT500HR no modo de detecção de elétrons secundários. A amostra foi fixada em fita de carbono condutora e recobertas com uma fina camada de ouro antes da análise.

3.3.9. Ângulo de contato e medida de espessura

A molhabilidade da superfície dos substratos revestidos foi avaliada usando equipamento óptico de ângulo de contato (Dataphysics) com câmera acoplada e software SCA20.2.0. O valor médio do ângulo de contato entre o revestimento e a gota de água destilada de $7 \mu\text{L}$ foi obtido a partir de cinco medições em cada amostra.

A espessura dos filmes depositados foi determinada por interferência óptica (FILMETRICS F3-CS) em 5 pontos distintivos do substrato revestido.

3.3.10. Teste de adesão

A adesão dos filmes ao substrato de alumínio foi determinada por teste de *pull-off* (Automatic F510-20T). Para isso, a superfície das amostras foi suavemente lixada utilizando uma lixa de SiC com granulometria de 600 e limpa com isopropanol, em

seguida uma peça de alumínio (dolly – Ø10 mm) foi fixada perpendicularmente a superfície utilizando Araldite® 2000. As amostras foram, então, direcionadas para tratamento térmico à 100°C por 3 h e os ensaios foram realizados após 24 h aplicando força de tração a uma taxa constante de 0,8 MPa s⁻¹ até que os revestimentos fossem desprendidos, assim o valor da adesão foi obtido e representa a força crítica de desprendimento (MPa).

3.3.11. Microscopia de força atômica (AFM)

A uniformidade dos revestimentos foi avaliada usando microscópio óptico (XJM900), enquanto os mapas topográficos e a rugosidade dos substratos revestidos foram obtidos por microscopia de força atômica (AFM), usando um microscópio Technologies 5500 em três regiões diferentes com área de 1 µm².

3.3.12. Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS)

As propriedades de proteção contra corrosão dos revestimentos em ambientes agressivos foram estudadas por medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS – *electrochemical impedance spectroscopy*) realizadas em diferentes intervalos de tempo de imersão das amostras em solução salina (0,6 molL⁻¹ NaCl). Para isso, utilizou-se uma célula eletroquímica contendo três eletrodos: (I) substrato revestido como eletrodo de trabalho com 1 cm² de área exposta ao eletrólito, (II) eletrodo de referência (Ag|AgCl|(KCl 3molL⁻¹)) e (III) uma malha de platina como contra eletrodo (Figura 9). Com intuito de evitar descontinuidades de fase de alta frequência um fio de platina foi conectado ao eletrodo de referência através de um capacitor de 0,1 µF e as medidas foram realizadas em uma gaiola de Faraday à 25 °C, aplicando potencial de 10 mV e análise na faixa entre 1 MHz e 0,04 Hz.

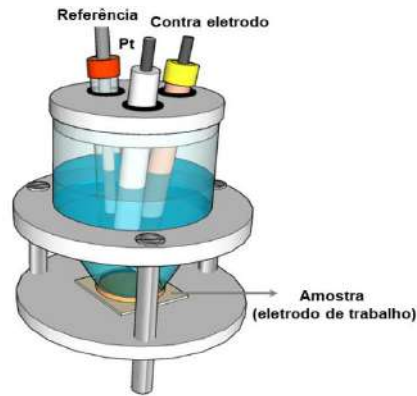


Figura 9. Esquema da célula eletroquímica.

3.3.13. Teste de névoa salina

Ensaio de corrosão acelerada foram realizados em câmara de névoa salina da marca BASS, modelo USC e seguindo a norma técnica ASTM B117. Para estes testes os substratos foram expostos a névoa salina por 7 dias. Com intuito de observar a capacidade de autorreparação alguns filmes foram danificados intencionalmente com riscos de 10 mm de comprimento e largura 0,1 mm. Ao final do ensaio as amostras foram analisadas por microscopia óptica e foram feitas medidas de EIS utilizando solução salina como eletrólito de suporte seguindo o procedimento descrito na seção 3.3.10.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 EFEITOS DA RAZÃO TEOS/GPTMS NA ESTRUTURA E PROPRIEDADES DOS REVESTIMENTOS EPÓXI-SÍLICA

4.1.1 Características estruturais e térmicas dos híbridos epóxi-sílica da série T

Os filmes híbridos epóxi-sílica da série T foram preparados com diferentes razões TEOS/GPTMS a partir da reticulação da resina DGEBA em conjunto com as reações envolvidas no método sol-gel e depositados nos substratos metálicos (AA7075). Os materiais obtidos são transparentes, incolores, homogêneos e não possuem defeitos macroscópicos, como observado na Figura 10. Os mapas topográficos de AFM foram feitos em uma área de $1\ \mu\text{m}^2$ para os substratos revestidos, sendo possível observar os valores de rugosidade de superfície (R_{MS}) para as amostras contendo a menor razão de TEOS/GPTMS (T0), intermediária (T0.7) e para a maior quantidade dos domínios de sílica (T1.5). Esses resultados demonstraram que a rugosidade aumenta significativamente para a maior quantidade de TEOS adicionada (T1.5), demonstrando a influência da fase inorgânica nas características morfológicas dos filmes depositados.

Por outro lado, os resultados de adesão obtidos através de teste de *pull-off* demonstraram que os revestimentos híbridos com espessura entre 4,4 e 6,5 μm apresentaram alta adesão, independente da razão da fase inorgânica (Tabela 4). O valor de adesão do revestimento epóxi, sem a incorporação de uma fase inorgânica, é inferior ($\sim 6\ \text{MPa}$) aos dos nanocompósitos que possuem na composição átomos de silício, em que foi possível obter adesão $> 20\ \text{MPa}$. Isto indica que a rede de sílica atua na interação da interface do revestimento e o metal, devido a formação de ligações covalentes (Si-Metal) e com isso favoreceu o aumento significativo da adesão dos filmes ao substrato.

As medidas de ângulo contato da água com a superfície das amostras, mostraram aumento para os substratos revestidos em comparação com ao metal não revestida (Tabela 4). Este parâmetro é importante de ser avaliado, uma vez que em superfícies mais hidrofóbicas a interação com o eletrólito será menor e conseqüentemente menos susceptível ao processo de corrosão. Logo, para os filmes híbridos, independentemente da quantidade de sílica utilizada para a síntese dos filmes, foi possível obter a redução da molhabilidade da superfície.

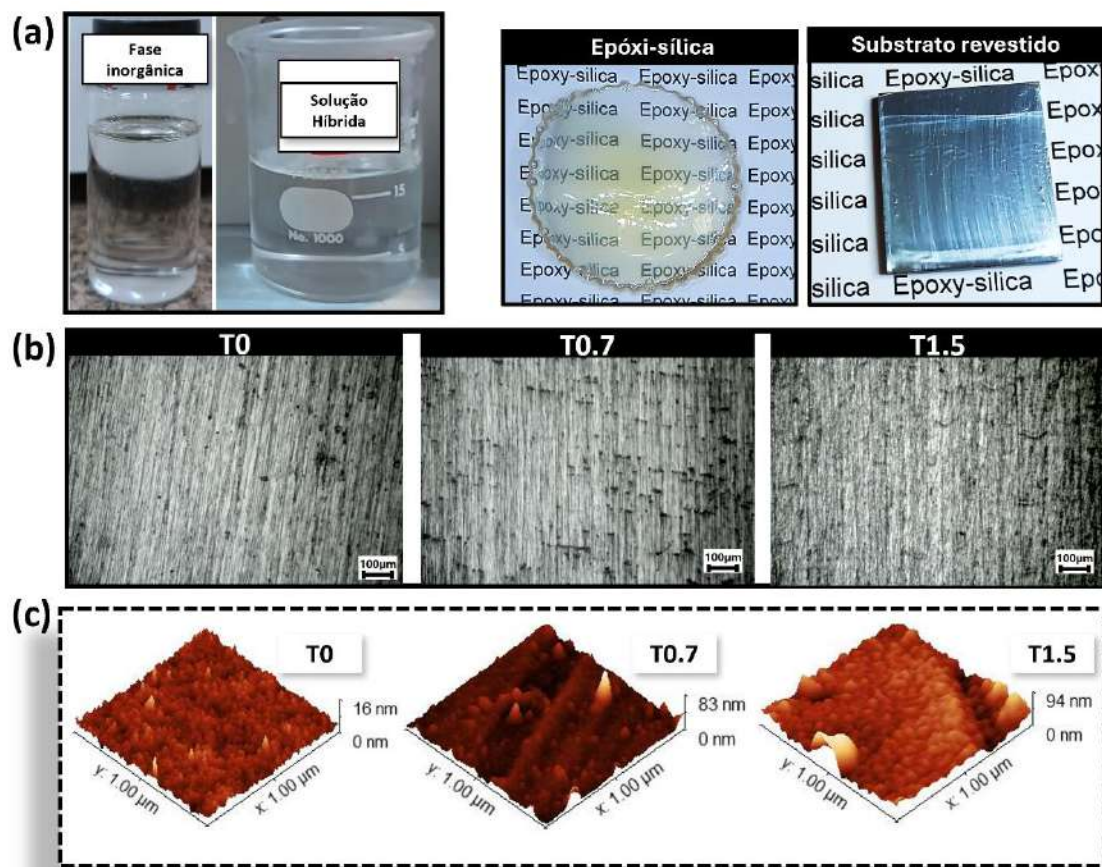


Figura 10. (a) Imagens das soluções precursoras, monólito híbrido epóxi-sílica e do substrato revestido. (b) Micrografias ópticas dos filmes depositados na liga de alumínio (AA7075). (c) Imagens de força atômica em uma área de $1 \mu\text{m}^2$ para os diferentes revestimentos.

Tabela 4. Características dos filmes híbridos epóxi-sílica: espessura obtida por interferometria óptica, força de adesão ao substrato medida pelo teste de pull-off, ângulo de contato, rugosidade de superfície (RMS).

Amostra	Espessura (μm)	Adesão (MPa)	Ângulo de contato ($^\circ$)	Rugosidade, R_{MS} (nm)
AA7075	***	***	75	***
T0	5,6	25,8	82	1,03
T0.5	4,4	22,3	86	2,60
T0.7	4,8	27,4	81	5,39
T1.0	5,5	22,8	82	7,34
T1.5	4,8	23,5	83	10,1

Considerando as variações da fase inorgânica realizadas durante a síntese, é imprescindível compreender a estrutura dos nanocompósitos obtidos, uma vez que a reticulação do polímero epóxi em conjunto com a formação da rede inorgânica impactam diretamente nas propriedades de barreira passiva dos revestimentos e consequentemente na eficiência de proteção contra corrosão. Neste sentido, a

identificação da fase inorgânica foi comprovada para todas as amostras analisadas pelas bandas nos espectros vibracionais na região do infravermelho (Figura 11) na região de 800 cm^{-1} e 1100 cm^{-1} . A banda em 1100 cm^{-1} pode ser atribuída às vibrações de estiramento das ligações C-N-C, formadas durante a reação de cura na polimerização da resina epóxi (fase orgânica)⁷³. As informações sobre a ligação siloxano (Si-O-Si) podem estar sobreposta pela banda C-N-C, o que dificulta determinar a extensão da reticulação da rede inorgânica nos revestimentos. A estrutura siloxano de 4 membros $(\text{SiO})_4$ pode ser relacionada a banda na região de 560 cm^{-1} devido ao alongamento da ligação Si—O⁷⁴.

A formação da rede epóxi foi verificada pelo desaparecimento da banda em 930 cm^{-1} característico do estiramento da ligação C—O—C do grupo oxirano na resina DGEBA e no agente de acoplamento GPTMS, indicando assim a abertura do anel epóxi com grupos aminas atuando como agente de cura. O estiramento do grupo éter C—O—C observado em 1034 cm^{-1} e as bandas em 1180 cm^{-1} e 1240 cm^{-1} estão atribuídas aos modos de vibração do grupo C—C—O—C, que comprovam mais uma vez a reticulação do polímero. A presença do DETA e abertura do anel epóxi (DGEBA e GPTMS) foi confirmada pela banda de vibração de flexão dos grupos CH_2 — em 1460 cm^{-1} , enquanto a banda em 825 cm^{-1} está associada a substituição do anel 1,4 aromático (—C=C—) da resina epóxi⁷⁵.

As vibrações das ligações C=C no anel aromático são observadas em 1510 cm^{-1} e 1608 cm^{-1} e banda na região de 2930 cm^{-1} pode ser atribuída ao estiramento assimétrico de $-\text{CH}_2$ e $-\text{CH}_3$ ^{76,77}. Por fim, a banda larga na região de $3300\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$ corresponde a duas contribuições distintas: vibrações dos grupos amina (primária e secundária) do agente de cura; estiramento dos grupos hidroxilas —OH provenientes das reações de cura, solventes residuais da síntese (água e etanol) e/ou grupos siloxanos não condensados (Si—OH)^{78,79}.

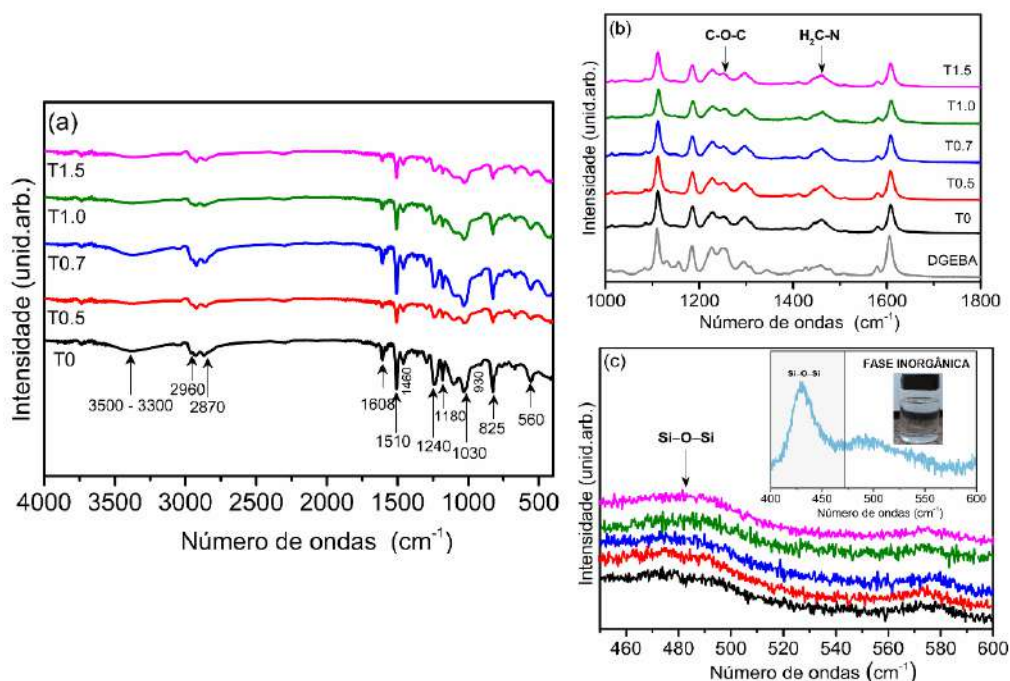


Figura 11. (a) Espectros de FTIR e (b, c) RAMAN para os híbridos epóxi-sílica da série T.

A espectroscopia Raman permite avaliar as transições rotacionais e vibracionais das moléculas e com isso determinar as ligações químicas específicas nas amostras. A intensidade dos picos Raman pode ser considerada diretamente proporcional à concentração relativa dos componentes presentes. Nos espectros na Figura 11 (b) para os monolitos dos híbridos é possível observar o pico na região de 1255 cm^{-1} característico do grupo epóxido, assim a diminuição da intensidade deste pico para os híbridos em comparação ao que é observado a resina DGEBA, demonstra a reação de cura do polímero com a abertura do anel oxirano. Ainda, a reticulação da rede polimérica é confirmada pelo aumento da intensidade do pico em 1460 cm^{-1} associado a ligação $\text{H}_2\text{C}-\text{N}$. Já os picos Raman entorno 1110 cm^{-1} e 1180 cm^{-1} permanece inalterado, uma vez que corresponde ao estiramento $\text{C}-\text{C}$. Em 1609 cm^{-1} tem-se o estiramento do anel fenol, que permanece inalterado para todas as amostras^{80,81}. Com base nessas informações é possível determinar o grau de reticulação da resina epóxi (α_e) com a normalização das razões de intensidades do pico em 1255 cm^{-1} e da referência (1609 cm^{-1}), como mostrado na Equação 13⁸². Os resultados obtidos demonstraram o maior grau ($\sim 80\%$) de reticulação com o aumento dos domínios de sílica até a razão TEOS/GPTMS igual a 1. Por outro lado, verifica-se uma redução significativa na conversão do polímero epóxi para a amostra T1.5, que

pode ser explicada por efeito estéreo na redução da abertura do anel epóxi pelo agente de cura, o que se deve ao aumento da quantidade de sílica adicionada a síntese (Tabela 5). A respeito da policondensação da rede inorgânica via sol-gel, os espectros Raman apresentaram banda na região de 480 cm^{-1} relacionados à vibração das ligações siloxanos (Si—O—Si) para as amostras sólidas, sendo possível comparar na Figura 11 (c) os sinais com a fase inorgânica líquida, esse resultado é uma evidência nítida da obtenção de aglomerados amorfos da fase inorgânica no híbrido epóxi-sílica⁸³.

$$\alpha_e = 100 \times \frac{I_{1255}(\text{amostra})/I_{1609}(\text{amostra})}{I_{1255}(\text{resina})/I_{1609}(\text{resina})} \quad (13)$$

Ainda, o estudo da conectividade da rede inorgânica seguiu-se a partir de medidas de ressonância magnética nuclear do átomo de ^{29}Si para as amostras em pó. O ambiente local dos átomos de Si analisados estão presentes nas moléculas de GPTMS e TEOS, conforme representado na Figura 12. As reações de hidrólise e condensação no processo sol-gel induzem diferentes ambientes químicos, devido a formação das ligações de Si—OH e Si—O—Si.

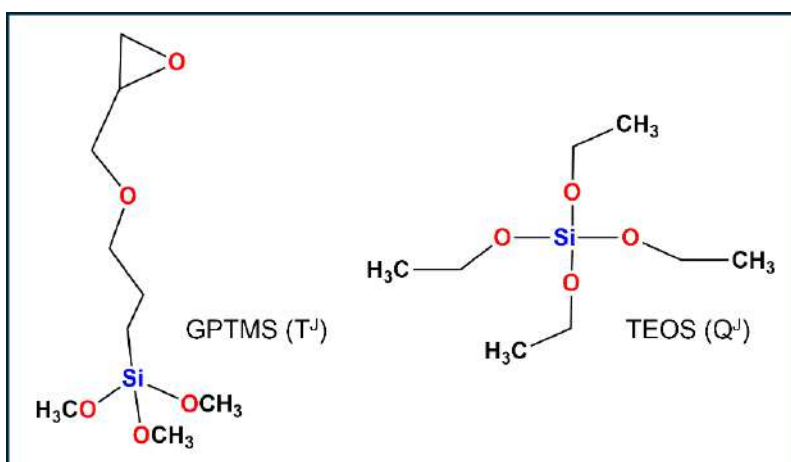


Figura 12. Estrutura molecular do GPTMS e TEOS com nomenclatura T^j e Q^j para diferentes as espécies de Si.

Na Figura 13 são apresentados os espectros para os nanocompósitos, com destaque para os grupos de ressonâncias Q^j e T^j associados a policondensação de TEOS e GPTMS, respectivamente. O índice j corresponde ao número de ligações Si—O—Si de um

átomo de Si central que atinge o valor máximo igual a 4 com a formação de ortossilicatos e para j igual a 3 corresponde aos silicatos com uma ligação Si—C não hidrolisável (Figura 13(d)). A maior abundância das espécies T^3 e Q^4 corresponde a maior conectividade da rede inorgânica⁸⁴.

Para cada ligação siloxano formada observa-se um deslocamento químico de 6—9 ppm nos espectros de RMN. Quando a unidade Si—OH sofre a primeira reação de condensação os sinais T^0 e Q^0 desaparecem, devido a formação de uma ligação com outro átomo de silício através do oxigênio, assim tem-se o sinal T^1 e Q^1 . Da mesma maneira ocorre para as próximas espécies, conforme aumenta a condensação e a quantidade de ligações Si—O—Si^{85,86}. Este comportamento pode ser verificado nos espectros RMN ^{29}Si obtidos para as amostras T0.5, T0.7 e T1.5. No caso do filme T0.5 nota-se a maior intensidade para os sinais associados a condensação do Si das moléculas de GPTMS (T^j). Para proporção intermediária (T0.7) é possível observar que os sinais T^j e Q^j possuem intensidades parecidas, sendo nítida a contribuição das moléculas de TEOS e GPTMS para a conectividade da fase inorgânica. Já o acréscimo da quantidade de TEOS favorece espécies Q^j , especialmente com a policondensação máxima das moléculas de TEOS (Q^4), como observado para amostra T1.5. A ausência de sinais do tipo T^0 , Q^0 , Q^1 e a baixa intensidade de T^1 e Q^2 demonstram que os domínios siloxano possuem elevada conectividade⁸⁷.

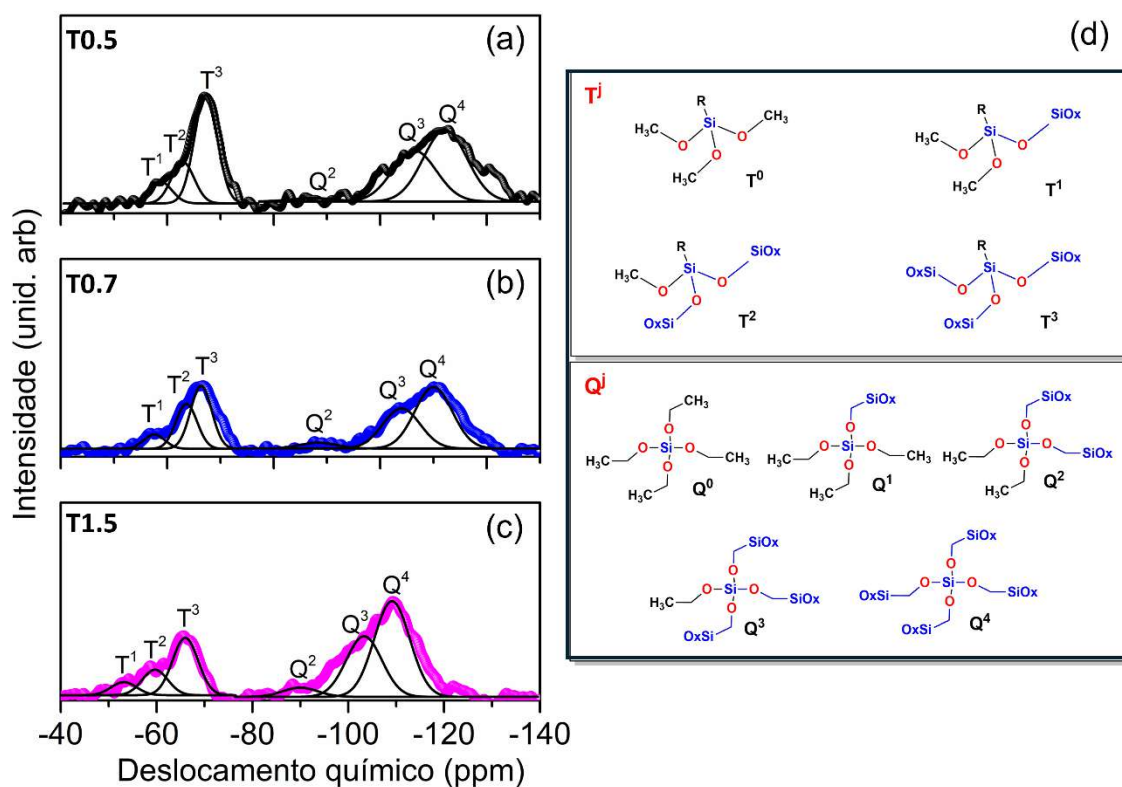


Figura 13. Espectros de RMN do ^{29}Si para as amostras (a) T0.5; (b) T0.7 e (c) T1.5. (d) Esquema ilustrativo dos diferentes ambientes químicos dos átomos de Si para as moléculas de GPTMS (Tⁱ) e TEOS (Q^j).

Tabela 5. Parâmetros obtidos pelas técnicas de RAMAN e SAXS para os monolitos dos híbridos epóxi-sílica.

Amostra	α_e (%)	R_g (nm)	s	α
T0	71	***	***	***
T0.5	73	0,93	0,32	2,3
T0.7	76	0,85	0,84	3,9
T1.0	79	1,09	0,74	3,3
T1.5	63	1,03	0,71	3,6

Na Figura 14 são apresentadas as deconvoluções dos espectros de XPS de silício (Si 2p), carbono (C 1s), nitrogênio (N 1s) e oxigênio (O 1s). Os ajustes do Si indicam a presença de fases SiO_2 (~103 eV) e C-SiO_x (~102 eV) associados a policondensação do TEOS e GPTMS, respectivamente. Com a variação da razão TEOS/GPTMS as intensidades dessas componentes são alteradas com a quantidade de domínios de sílica. Para a amostra T0 são observadas apenas a espécie $\text{SiO}_x\text{-C}$, devido ao precursor GPTMS e a ausência da rede sílica. Como esperado, com o aumento da razão

TEOS/GPTMS na síntese do híbrido (T0.7 e T1.5) ocorre o aumento da intensidade do pico SiO_2 , devido a formação da rede de sílica.

No espectro de C 1s pode-se notar quatro ambientes químicos diferentes, associados, sobretudo, a reticulação do polímero epóxi, sendo eles: hidrocarboneto (C-CH), éter (C-O), carbono ligado nitrogênio (C-N) e grupos hidroxila ou CO_2 , este último proveniente de contaminação superficial. O ajuste do átomo de oxigênio (O 1s) apresenta três componentes, a principal de O-Si e O-C (picos que se sobrepõem), relacionada com ligação de silício e carbono da rede híbrida, além de grupos $\text{O}-\text{C}=\text{O}$ e $\text{O}-\text{C}=\text{O}$, devido a contaminação superficial.

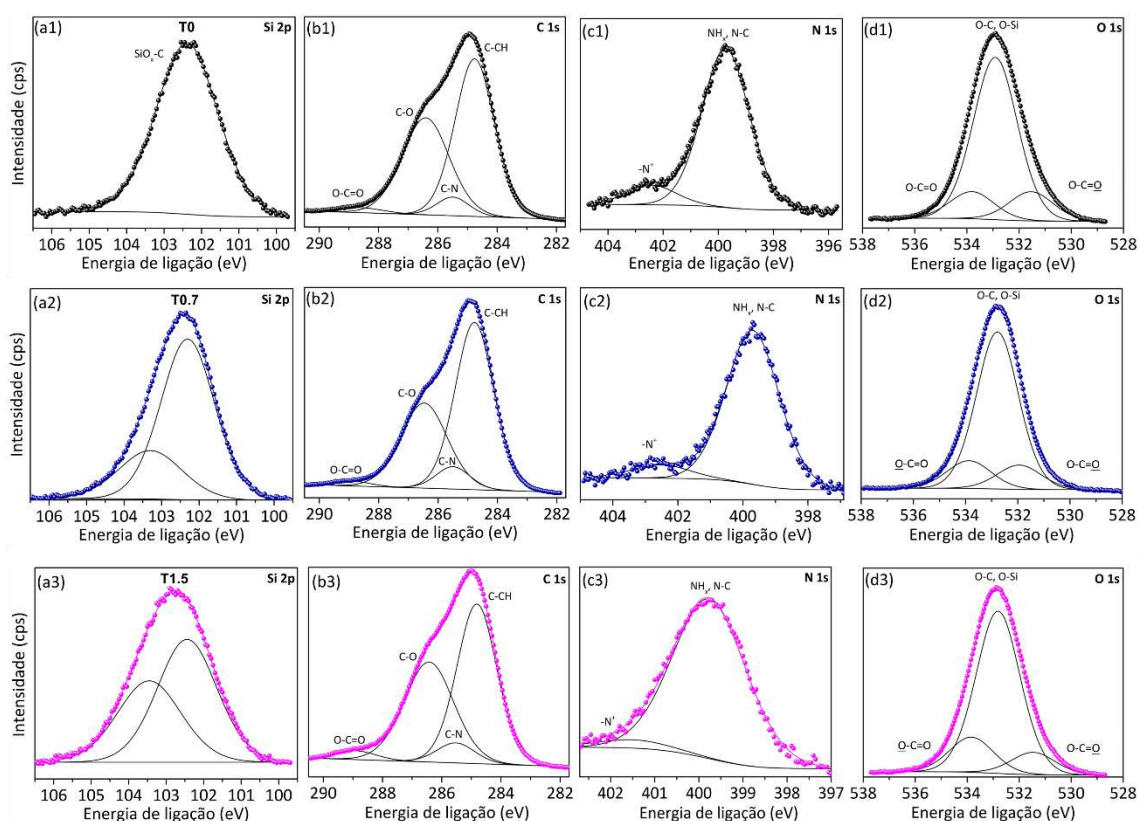


Figura 14. (a-d) Espectros de XPS ajustados para Si 2p, C 1s, N 1s e O 1s para as amostras T0, T0.7 e T1.5.

A análise dos dados de espalhamento de raios X a baixo ângulo (SAXS) permite obter informações mais detalhadas sobre a nanoestrutura dos híbridos epóxi-sílica, em relação à forma, tamanho e distribuição dos domínios de sílica na rede epóxi. Isto porque o espalhamento de raios X se deve a presença de objetos com diferentes densidades eletrônicas, como é o caso dos domínios de sílica (maior densidade eletrônica) dispersas na matriz polimérica (menor densidade)⁸⁸. Na Figura 15 são

apresentadas as curvas de SAXS considerando a intensidade de espalhamento ($I(q)$) em função do vetor de espalhamento (q) para os nanocompósitos sólidos. As curvas foram ajustadas seguindo o modelo de Guinier-Porod proposto por Hammouda, conforme Equação 14⁸⁹. O modelo de Guinier-Porod foi aplicado para determinar o valor de raio de giro (R_g), que está associado com raiz quadrada da distância entre as partículas de sílica, a variável de dimensão (s) e o coeficiente de Porod (α), referente à forma dos espalhadores. As curvas para as amostras contendo TEOS (Figura 15 (b)) apresentam um ombro largo na região $0,4 - 2 \text{ nm}^{-1}$, que pode ser atribuída ao pico de correlação, o espaçamento entre os domínios irregulares de sílica dispersos na matriz do epóxi. Além disso, os resultados mostram que o valor de R_g aumenta com a quantidade de TEOS, ou seja, as amostras T1.0 e T1.5 apresentam nanodomínios de sílica maiores. Enquanto para a T0 não é observado a presença desta banda, sendo assim o espalhamento está relacionado apenas a heterogeneidades da matriz polimérica. O coeficiente de Porod (α) próximo a 3 indica os domínios de sílica possuem com estrutura interfacial irregular e os valores da variável de dimensão ($s < 0$) sugere a presença de objetos 3D espalhadores com formato esferoidal ($s = 0$)^{90,91}.

$$I(q) = \begin{cases} \frac{G}{q^s} \exp\left[\frac{-q^2 R_g^2}{3-s}\right] & q \leq q_1 \\ D/q^m & q \geq q_1 \end{cases} \quad (14)$$

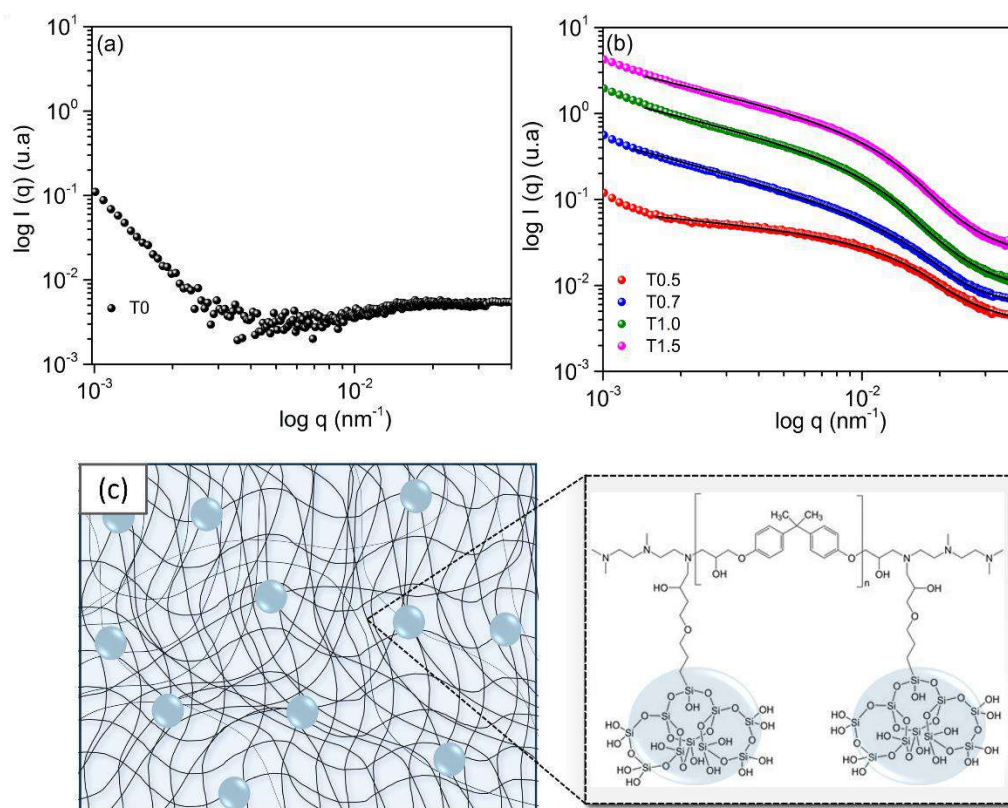


Figura 15. (a-b) Curvas de SAXS para as amostras com diferentes razões de TEOS/GPTMS. (c) Esquema da estrutura do híbrido epóxi-sílica com destaque para os domínios de sílica.

Na análise térmica, as curvas de TG e dTG (derivada) da Figura 16 mostram quatros eventos principais de perda de massa. A pequena perda de massa (T_a) próxima a 200 °C está associada com as reações de desidratação para formação de instaurações a partir da eliminação de grupos hidroxilas, conforme mostrado na Figura 15 (c)^{21,22}. Em torno de 370 °C (T_b) ocorre o rompimento das ligações C–C e C–O presente na estrutura do híbrido, enquanto o terceiro evento (T_c) está associado a quebra das ligações mais fortes como N–C e por esse motivo acontece em temperaturas mais elevadas²¹. Por último, o quarto evento (T_d) na região de 500 °C pode ser atribuído a formação de SiO_2 como resultado da perda dos grupos silanóis presente na estrutura inorgânica como espécies SiOx(OH)_y parcialmente condensado. No entanto para os híbridos sintetizados este evento não foi expressivo, indicando que o processo de cura do epóxi foi praticamente completo^{23,24}. Para amostra referência do polímero epóxi, nota-se dois eventos principais de perda de massa, o primeiro em torno de 200°C relacionado as reações de desidratação, como observado nos híbridos epóxi-sílica. O segundo evento próximo à 400 °C devido ao rompimento das ligações C–C, C–O e C–N.

A análise da decomposição térmica do híbrido epóxi-sílica é indispensável para o estudo das propriedades estruturais das amostras sintetizadas, isto porque pode indicar mudanças na densidade de reticulação da resina epóxi a partir do deslocamento dos eventos de perda de massa para temperaturas maiores quando o grau de reticulação aumenta. Com o aumento da quantidade da fase de sílica nota-se redução dos eventos T_a , T_b e T_c , além disso no segundo evento observa-se um deslocamento da perda de massa para temperaturas mais elevadas com o aumento da razão molar TEOS/GPTMS. No entanto, para amostra T1.5 essa tendência não é mais observada, dessa maneira o rompimento das ligações C-C e C-O ocorre de maneira mais pronunciada e em temperatura ligeiramente menor em comparação a amostra T1.0. Para amostra referência o evento T_b ocorre de maneira mais acentuada quando comparado aos híbridos, independentemente da quantidade de domínios de sílica, esse resultado pode demonstrar um grau de reticulação menor para o epóxi sem a adição da fase de sílica.

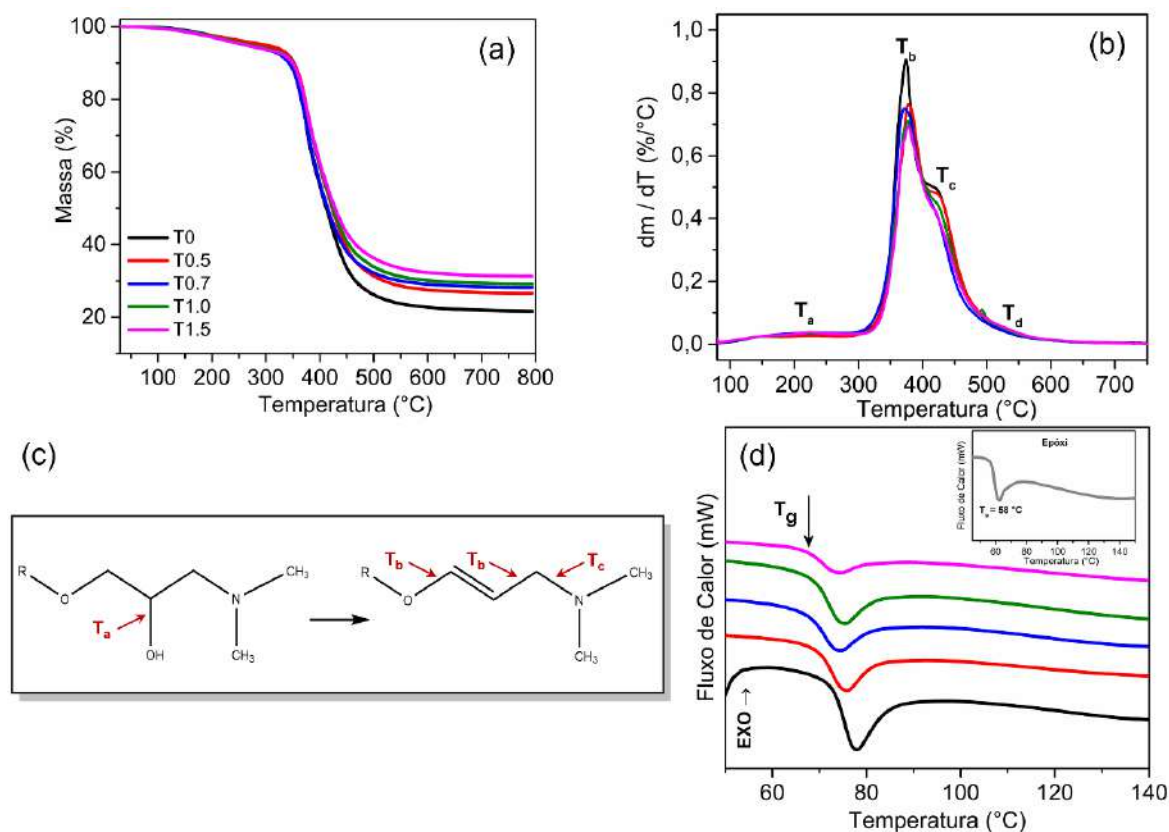


Figura 16. (a-b) Perfis de espalhamento SAXS para as amostras com diferentes razões de TEOS/GPTMS. (c) Estrutura do híbrido epóxi-sílica com destaque para os domínios de sílica.

A estabilidade térmica (T_0) dos híbridos epóxi-sílica foi definida para a temperatura em que a perda de massa foi de 5%. Com a incorporação da fase inorgânica, independente da razão TEOS/GPTMS, verifica-se o aumento da estabilidade térmica ($>220^\circ\text{C}$), superando o valor de T_0 para o polímero epóxi (180°C). Os percentuais de resíduo foram determinados para 800°C e os resultados mostraram que em atmosfera inerte que os valores aumentam de 22% para 31%, o que deve ser o resultado da decomposição parcial da estrutura fenólica do epóxi e formação de SiO_2 (Tabela 6). Em ambiente oxidativo a estabilidade térmica do nanocompósitos é menor que o verificado em meio inerte. No entanto, todos os híbridos epóxi-sílica continuam apresentando elevada estabilidade térmica ($> 220^\circ\text{C}$). O percentual de resíduo em atmosfera de ar é inferior ao obtido para atmosfera inerte, logo nesse último tem-se formação de maior quantidade de carbono aromático (coque).

A partir das curvas de DSC (Figura 16 (d)) fica evidente a diminuição repentina no fluxo de calor (conforme destacado pela seta) caracterizando a transição vítrea da fase orgânica. O polimérico epóxi puro possui T_g igual a 58°C , enquanto para os materiais híbridos verifica-se um aumento desta temperatura para aproximadamente 70°C . A melhoria da propriedade térmica para os híbridos pode ser explicada pela maior força interfacial entre o polímero e a sílica. A presença dos domínios de sílica no sistema restringiu o movimento das cadeias poliméricas, como consequência é necessário maior energia térmica para favorecer a transição para um estado borrachoso⁹². O evento endotérmico após a T_g deve-se a fusão das porções cristalinas da cadeia polimérica, assim o calor de fusão pode ser determinado pela integral do pico para as diferentes amostras (Tabela 6). É notável que o aumento da fase inorgânica reduz a cristalinidade do material, o que é expresso pelo calor de fusão determinado por DSC⁹³.

Tabela 6. Temperatura de estabilidade térmica (T_0), massa residual a 800°C e temperatura de transição vítrea (T_g) para decomposição térmica realizada em diferentes atmosferas.

Amostra	T_0 N_2 ($^\circ\text{C}$)	Residual N_2 (%)	T_0 ar ($^\circ\text{C}$)	Residual ar (%)	T_g ar ($^\circ\text{C}$)	Calor de fusão (J/g)
T0	273	22	219	13	70	7,2
T0.5	297	27	243	14	69	7,0
T0.7	264	28	223	12	68	3,8
T1.0	268	29	258	16	69	1,2
T1.5	259	31	249	21	68	1,0

4.1.2 Proteção contra a corrosão

A espectroscopia de impedância eletroquímica é a técnica mais utilizada para avaliar a proteção contra corrosão de revestimentos, uma vez que fornece informações detalhadas sobre a resposta da impedância durante a permeação do eletrólito no recobrimento. O princípio da técnica consiste em aplicar um potencial senoidal e obter, a partir da corrente alternada, a impedância do sistema eletrólito/revestimento/metálico em função da frequência. O módulo de impedância expressa a impedância total do sistema é obtida pela soma da parte real (Z_{real}) e imaginária (Z_{img}) conforme da expressão $|Z| = (Z_{\text{real}}^2 + Z_{\text{img}}^2)^{1/2}$. A componente imaginária representa a resistência capacitiva do sistema e a parte real está associada a resistência ôhmica. O ângulo entre o vetor $|Z|$ e o eixo Z_{real} é denominado de ângulo de fase ($-\Phi = \arctan(Z_{\text{img}}/Z_{\text{real}})$), para $\Phi = 0^\circ$ tem-se um resistor, $\Phi = -90^\circ$ o comportamento é de um capacitor, e $\Phi = 90^\circ$ representa um indutor. De maneira geral, quanto maior o valor de $|Z|$ maior a resistência a corrosão e em relação ao valor de Φ ao se aproximar de -90° mais o revestimento apresenta característica de capacitor, logo a carga é acumulada na superfície e a difusão do eletrólito através do filme é bloqueada, consequentemente a corrosão do substrato metálico é impedida.

Na Figura 17 são apresentados a evolução dos gráficos de Bode e ângulo de fase com o tempo de imersão em solução de $0,6 \text{ molL}^{-1}$ NaCl das amostras da liga de alumínio revestidas com os diferentes filmes da série T. Todos os revestimentos estudados apresentaram boas propriedades de proteção contra corrosão nos primeiros dias de contato com o meio corrosivo. Isso é evidenciado pelo valor $|Z|$ em baixas frequências ($\sim 4 \text{ mHz}$) superior em até 6 ordens de grandeza ao obtido para o substrato AA7075 não revestido. As medidas de EIS para esta série de amostras foram feitas em duplicata, que se encontram no Anexo 1.

Ao adicionar o agente de acoplamento GPTMS (T0), nota-se a boa capacidade anticorrosiva ao longo de 400 dias de contato com a solução salina. A propriedade de barreira passiva torna-se mais eficiente com a incorporação da fase inorgânica, como pode ser observado pelo aumento dos valores de $|Z|$ para a amostra preparada com a menor proporção de TEOS (T0.5). Contudo, nas amostras T0 e T0.5 tem-se o aparecimento de constantes de tempo observados nos perfis de ângulo de fase em

função da frequência, o que indica a formação de caminhos de percolação ao longo da barreira de proteção, levando a processos corrosivos localizados.

O aumento na adição dos domínios de sílica (T0.7, T1.0 e T1.5) favorece a propriedade de proteção contra corrosão, como indicado pelo comportamento do ângulo de fase que permanece próximo a 90° em uma faixa de frequência maior em comparação os híbridos T0 e T0.5. Além disso, a proteção contra corrosão permanece efetiva ao longo de 400 dias para as amostras com maiores razões TEOS/GPTMS.

Na Tabela 7 estão dispostos os valores de $|Z|$ a baixa frequência (~ 4 mHz) para os diferentes tempos de imersão. O filme T0.7, com razão molar TEOS/GPTMS intermediária, apresentou melhor desempenho anticorrosivo, tornando evidente o papel dos domínios de sílica na estrutura híbrida e na formação da barreira de proteção do metal.

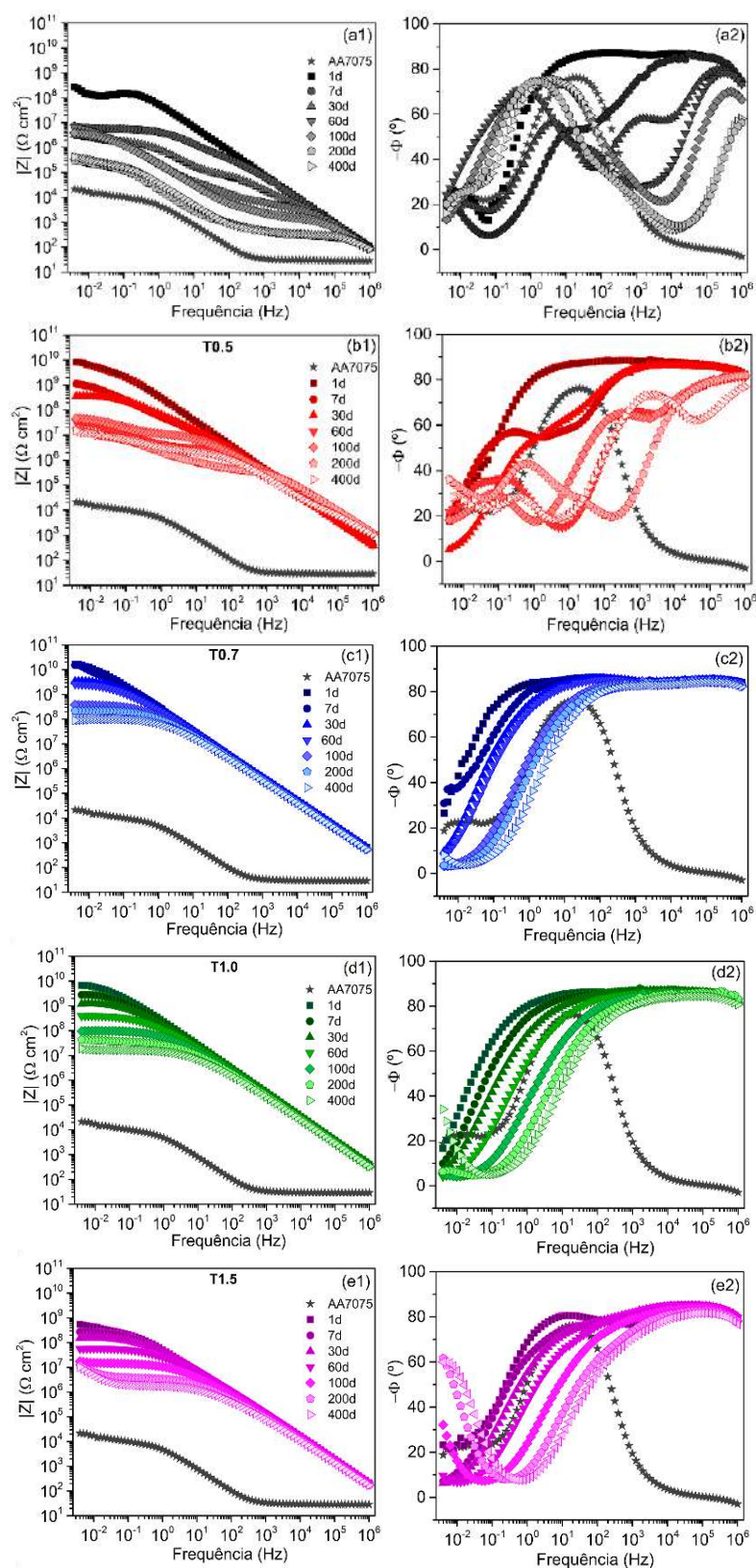


Figura 17. Módulo de impedância e ângulo de fase em função da frequência para diferentes tempos de imersão em solução de $0,6 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaCl}$ ($\text{pH} = 7$) do substrato AA7075 revestidos com os filmes: (a) T0; (b) T0.5; (c) T0.7; (d) T1.0 e (e) T1.5.

Tabela 7. Módulo de impedância em baixa frequência (~4 mHz) após 1, 7, 30, 60, 100, 200 e 400 dias de imersão das amostras recobertas em solução salina de 0,6 molL⁻¹ NaCl.

Amostra	$ Z _{1d}$ (MΩcm ²)	$ Z _{7d}$ (MΩcm ²)	$ Z _{30d}$ (MΩcm ²)	$ Z _{60d}$ (MΩcm ²)	$ Z _{100d}$ (MΩcm ²)	$ Z _{200d}$ (MΩcm ²)	$ Z _{400d}$ (MΩcm ²)
AA7075	0,021	---	---	---	---	---	---
T0	276	7,29	3,06	6,47	3,93	0,416	0,303
T0.5	8360	1110	370	46,6	16,7	22,2	15,2
T0.7	16000	15400	3420	2620	1200	375	89,7
T1.0	6770	2800	1200	395	95,3	43,2	19,1
T1.5	550	273	151	56,3	17,4	11,8	10,3

Informações detalhadas a respeito dos processos eletroquímicos que ocorrem durante a imersão dos substratos revestidos foram obtidas utilizando um circuito elétrico equivalente, CEE(Figura 18(a)), para isso o ajuste foi realizado para os dados do revestimento híbrido epóxi-sílica com melhor desempenho de proteção (T0.7). O sistema é composto pela resistência da solução (R_s) em série compostas com duas constantes de tempo R_1/CPE_1 e R_2/CPE_2 . O valor de elemento de fase constante (*CPE-constant phase element*) é uma substituição a capacitância, uma vez que leva em consideração a não idealidade do sistema⁹⁴.

Para alta frequência, os parâmetros R_1 e CPE_1 estão associados, respectivamente, a resistência e capacitor na região externa entre o eletrólito e o revestimento. Já os parâmetros R_2 e CPE_2 descrevem o comportamento eletroquímico na região da interface do revestimento/substrato⁹⁵. A evolução temporal dos valores de resistência e elemento de fase constante para a camada externa (R_1 e CPE_1) e interna (R_2 e CPE_2) é apresentada na Figura 18. Todos os ajustes foram considerados confiáveis para χ^2 menor que 10^{-3} .

Para os primeiros dias de imersão do substrato revestido, tem-se altos valores de resistência na camada externa (R_1) próximo a $10 \text{ G}\Omega \text{ cm}^2$, assim como para o parâmetro R_2 na região interna como valores em torno de $100 \text{ G}\Omega \text{ cm}^2$, indicando sobretudo neste último caso que o filme híbrido atuou como uma barreira efetiva de proteção, impedindo a permeação de espécies corrosivas em direção a superfície metálica. Contudo, ao longo do tempo ocorre uma queda dos valores de R_1 e R_2 em duas ordens de magnitude, como resultado dos caminhos de percolação no revestimento e início de processos corrosivos no substrato.

O CPE é um elemento de fase constante é utilizado no ajuste CEE para superar desvios do comportamento do circuito simples e obter melhores ajustes. Assim como a resistência, o CPE inicial também é um parâmetro importante para indicar a eficiência de proteção do revestimento, sendo que valores na faixa de 1 nF cm^{-2} apontam para uma barreira anticorrosiva muito eficiente⁹⁶. Ao longo de 100 dias é possível verificar CPE abaixo desse valor e ao longo do tempo ocorre um aumento mais significativo de CPE1 e CPE2 com a absorção do eletrólito.

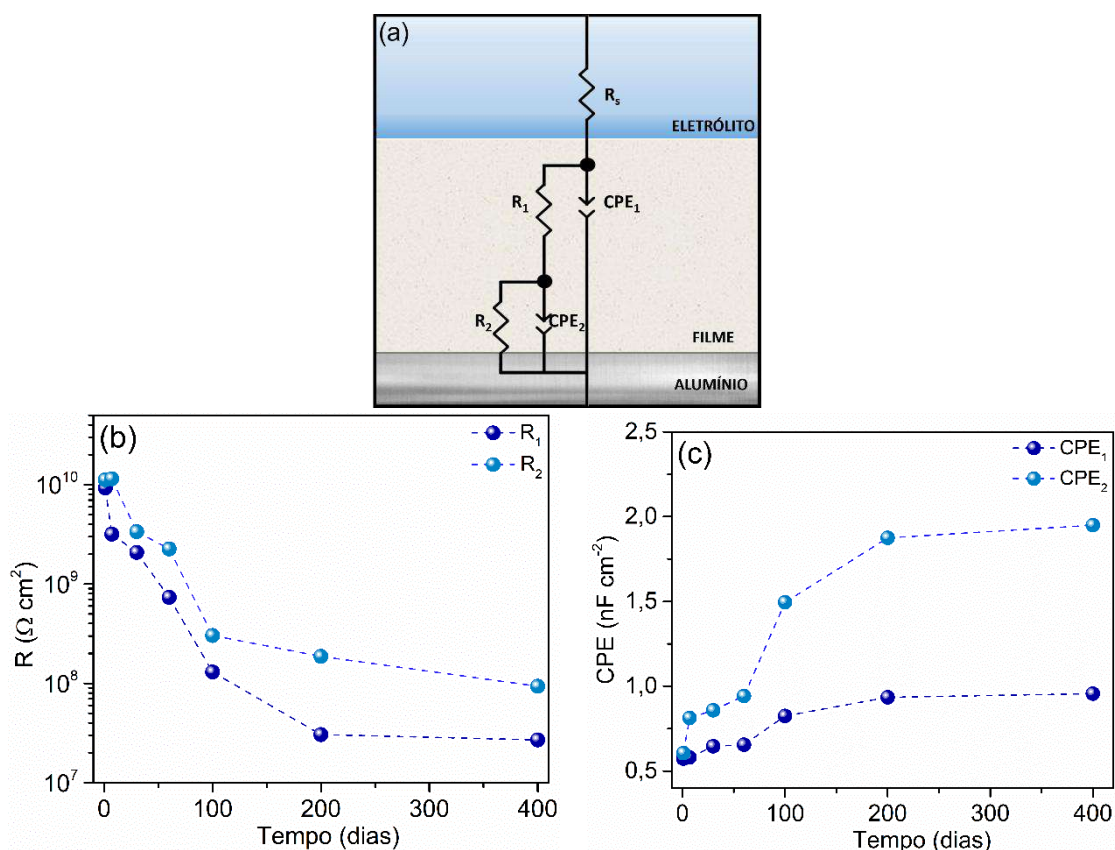


Figura 18. (a) Circuito elétrico equivalente usado para o ajuste dos dados de EIS da amostra T0.7. (b) Resistência e (c) elemento de fase constante em função do tempo de imersão em solução salina de $0,6 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaCl}$.

4.1.3. Conclusões parciais

Revestimentos finos ($4 - 6 \mu\text{m}$), transparentes, com elevada adesão ao substrato de alumínio ($\sim 26 \text{ MPa}$) foram preparados variando as proporções de TEOS/GPTMS. Os resultados demonstraram que a quantidade de sílica adicionada tem um efeito significativo na estrutura do híbrido, tanto na eficiência da reticulação do polímero epóxi quanto na policondensação dos domínios de sílica por meio do processo sol-gel.

Assim, os diferentes revestimentos atuam como uma barreira passiva, limitando o contato da superfície metálica com a solução salina. Essa propriedade de proteção contra corrosão foi alcançada para todas as composições estudadas, independente da variação dos parâmetros de síntese. No entanto, fica evidente que o aumento da razão de TEOS/GPTMS favorece a capacidade de proteção em longo prazo (400 dias), de modo que a quantidade intermediária de TEOS (T0.7) apresentou melhor desempenho anticorrosivo, com valores de módulo de impedância a baixa frequência 6 ordens de grandeza ($|Z| = 16 \text{ G}\Omega\text{cm}^2$) superior a liga de alumínio não revestida ($|Z| = 21,4 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$).

Com o tempo de imersão em meio salino foi verificado a redução de $|Z|$ devido a formação de defeitos pontuais no filme, o que levou ao início da corrosão da superfície metálica. O ajuste do CEE para amostra T0.7 demonstrou este efeito por meio da redução da resistência da camada externa e interna com o tempo, como consequência da permeação de espécies corrosivas na superfície metálica. Assim, alternativas que busquem minimizar os defeitos ou que restabeleça a capacidade de proteção do revestimento após falhas se fazem necessárias.

4.2 REVESTIMENTOS EPÓXI-SÍLICA MODIFICADOS COM SAIS DE Ce (III) E Ce (IV)

4.2.1. Incorporação de sais de cério nos híbridos com diferentes quantidades de sílica

Buscando Com vistas a diminuição da perda de eficiência da proteção dos revestimentos com tempo de imersão, buscou-se desenvolver propriedades de barreira ativa para os filmes híbridos epóxi-sílica modificados com os sais $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$. Primeiramente, as amostras preparadas com diferentes proporções de TEOS/GPTMS (T0; T0.5; T0.7; T1.0 e T1.5) foram modificados com 1 at. % Ce(III) e Ce(IV), em relação ao total de sílica presente no híbrido. Essa estratégia foi utilizada com o intuito de observar se existem diferenças no desempenho anticorrosivo com a incorporação do aditivo e a variação do teor de sílica no nanocompósito. Para isso, foram feitas medidas de EIS ao longo do tempo de imersão (200 dias) em solução salina ($0,6 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaCl}$) dos substratos revestidos.

Conforme mostrado na Figura 19 a adição de sais de Ce(III) e Ce(IV) contribuiu para a proteção contra corrosão para os diferentes revestimentos. É evidente a redução do $|Z|$ para os híbridos não modificados, sobretudo para as amostras contendo maior quantidade de sílica, o que pode ser um indicativo do efeito dos íons de cério na nanoestrutura dos híbridos. No entanto, ao longo dos 200 dias de imersão em solução salina a resistência à corrosão permanece estável, sendo observada uma tendência de recuperação de $|Z|$ com o tempo.

É importante destacar que o melhor desempenho de proteção foi verificado para os filmes contendo maior proporção da fase inorgânica (T0.7, T1.0 e T1.5), logo essas amostras são as melhores candidatas para um estudo mais aprofundando sobre mudanças na nanoestrutura dos filmes e no desenvolvimento de uma barreira de proteção com propriedade de autorrecuperação. Assim, com base nestes resultados optou-se por seguir os próximos estudos utilizando a amostra T0.7.

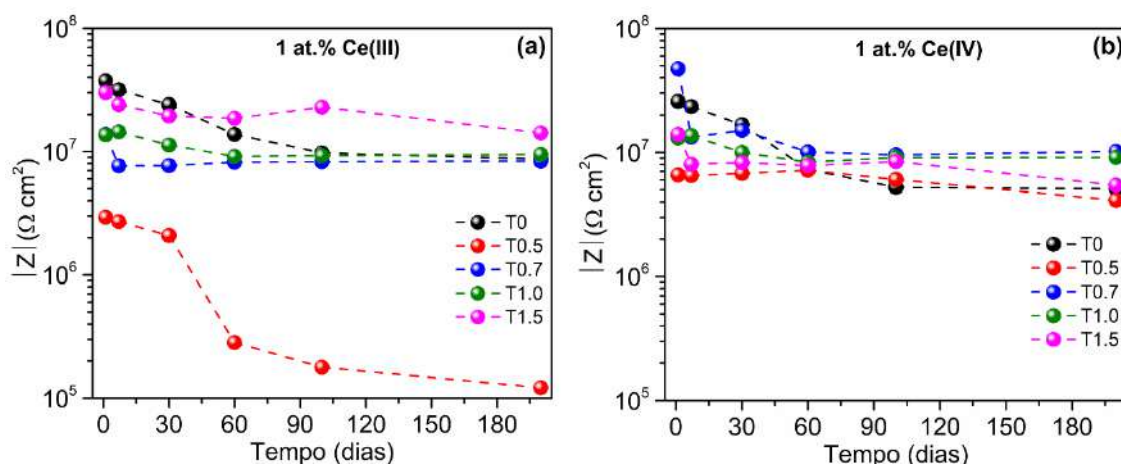


Figura 19. Módulo da impedância em função do tempo de imersão em solução NaCl (pH = 7) do substrato AA7075 revestidos com os filmes: EP; T0; T0.5; T0.7; T1.0 e T1.5 modificados com 1at.% de (a) Ce(III) e (b) Ce(IV).

4.2.2. Efeitos da incorporação de sais de cério nas características estruturais e térmicas

A incorporação dos sais de Ce(III) e Ce(IV) foi realizada durante a síntese do híbrido epóxi-sílica em uma faixa de porcentagem atômica de 0,5 a 5,0 at.% considerando que acima desta concentração os aditivos tornavam-se mais insolúveis, caracterizado pela opacidade da solução híbrida, como pode ser observado na Figura 19 (a). As mudanças visuais em relação ao observado para amostra T0.7 está principalmente relacionada com a coloração amarelada adquirida com adição dos agentes autorreparo (Figura 20 (a)).

A deposição por *dip-coating* dos nanocompósitos modificados continuou favorecendo a obtenção de filmes finos ($\sim 9 \mu\text{m}$), contudo com baixa rugosidade, inferior a amostra T0.7, conforme demonstram os dados de AFM. A adesão, um dos principais parâmetros para garantir a eficiência da propriedade anticorrosiva, decaiu significativamente para ambos os íons introduzidos (Ce(III) e Ce(IV)), este resultado aponta para mudanças importantes na formação da rede híbrida, o que afetou diretamente na interação do revestimento com a superfície metálica (Tabela 8). Em contrapartida, nos ensaios de molhabilidade para as amostras aditivadas obteve-se valores de ângulos de contato ligeiramente superiores, entorno de 90° , assim nesses casos o comportamento tende a ser mais hidrofóbico do que o observado para as amostras da série T.

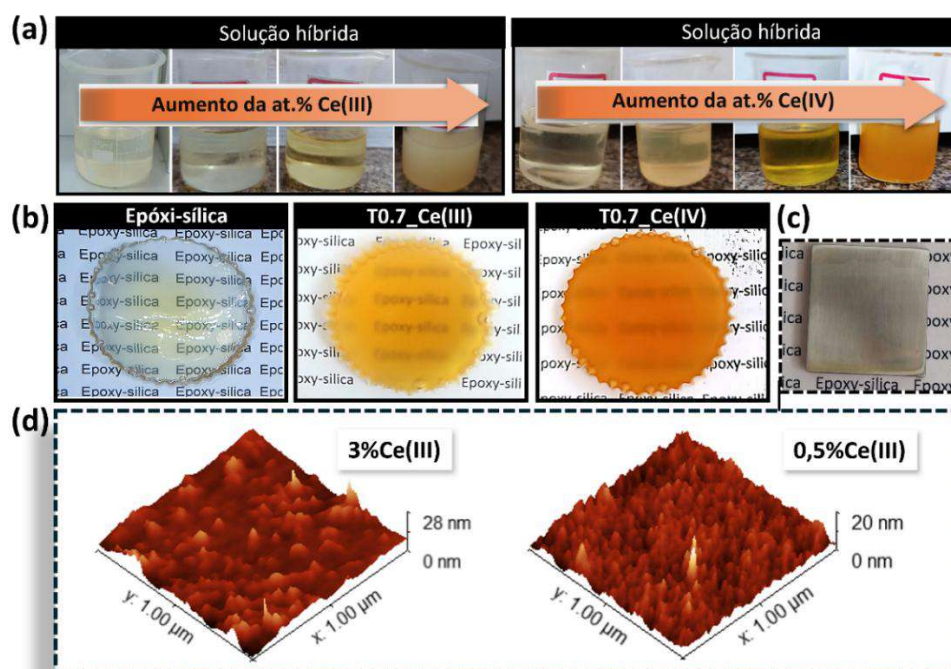


Figura 20. (a) Imagens das soluções precursoras contendo diferentes quantidade de sais de Ce(III) e Ce(IV), (b) monólito híbrido epóxi-silica modificados, (c) substrato revestido e (d) micrografias de forças atômicas dos filmes depositados na liga de alumínio (AA7075).

As curvas de SAXS (Figura 21) mostram alterações importantes na nanoestrutura híbrida, especialmente para maiores teores de cério, com o alargamento do ombro associado ao espalhamento dos domínios de sílica. Considerando que a incorporação dos sais ocorre durante as reações sol-gel, em que há a formação da fase inorgânica, é coerente que haja mudanças importantes nessa etapa da síntese. O ajuste das curvas seguindo o modelo de Guinier-Porod permitiu determinar o raio de giro (R_g), sendo que os valores ficaram próximo a 8 Å com poucas variações entre as amostras, tanto a adição de Ce(III) quanto a de Ce(IV) não causou alterações expressivas para esse parâmetro específico. No entanto, o mesmo comportamento não foi constatado para a variável de dimensão (s) e o coeficiente de Porod (α). Em relação ao parâmetro s , verifica-se uma redução considerável para valores próximos a 0 com o aumento do teor de aditivo, isso é uma evidência da tendência dos objetos espalhadores tornarem-se mais esférico. O coeficiente de Porod também diminuiu em comparação a amostra T0.7, principalmente com 3 at. % Ce(III) e 3 at. % Ce(IV) que atingiu valores $\alpha \sim 1$ (1,5) típico de estruturas fractais^{90,91}.

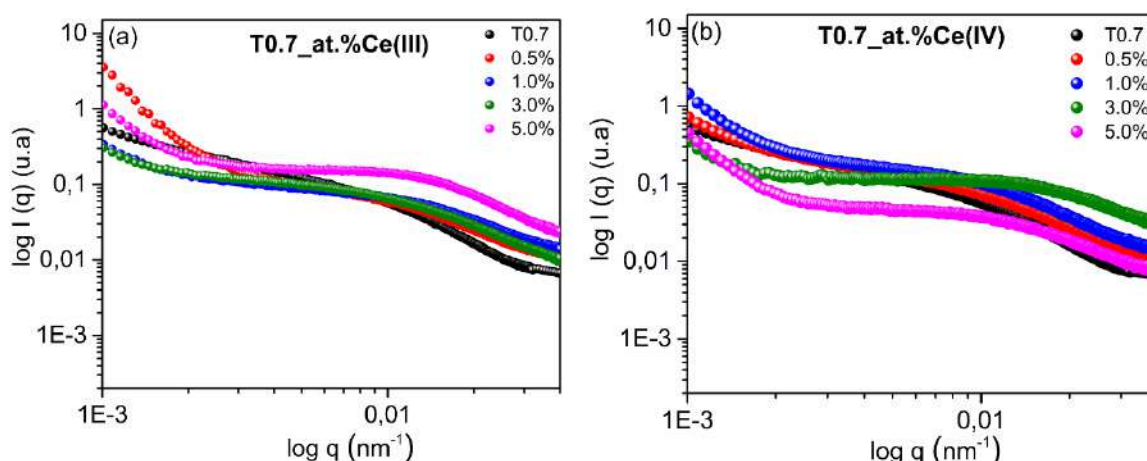


Figura 21. Perfis de espalhamento SAXS para os híbridos epóxi-sílica contendo diferentes quantidades de sais de (a) Ce(III) e (b) Ce(IV).

Na literatura alguns trabalhos mostram a adição de íons Ce(IV) à solução precursora sol-gel aumenta o grau de policondensação e a densidade de reticulação da rede inorgânica, isto porque, ocorre a formação de um complexo entre o Ce(IV) e o álcool consumido durante as reações de hidrólise condensação, deslocando o equilíbrio das reações e potencializando a formação dos grupos silanóis e siloxanos^{97,98}. Ainda, existe duas hipóteses a respeito da interação entre o inibidor e fase de sílica⁹⁹, a primeira sugere o aprisionamento dos íons de cério na rede inorgânica, já a segunda supõem que os íons substituem prótons (H^+) nos grupos funcionais $Si-OH$, logo o cério estaria ligado covalentemente à rede de sílica ($Si-O-Ce$)¹⁰⁰. A deconvolução dos espectros de XPS para o átomo de oxigênio (O 1s) mostram pequenas intensidades no sinal da ligação de O-Ce em torno de 530,5 eV. A análise quantitativa dos resultados de XPS permitiu determinar a composição nominal para as formulações de T0.7_3Ce(III) e (T0.7_Ce(IV)) com as seguintes concentrações: 19,5 at.% (20,0 at.%) de oxigênio; 75,3 at.% (74,1 at.%) de carbono; 3,2 at.% (3,3 at.%) de silício; 2,5 at.% (2,6 at.%) de nitrogênio e 0,05 at.% (0,05 at.%) de cério (Figura 22).

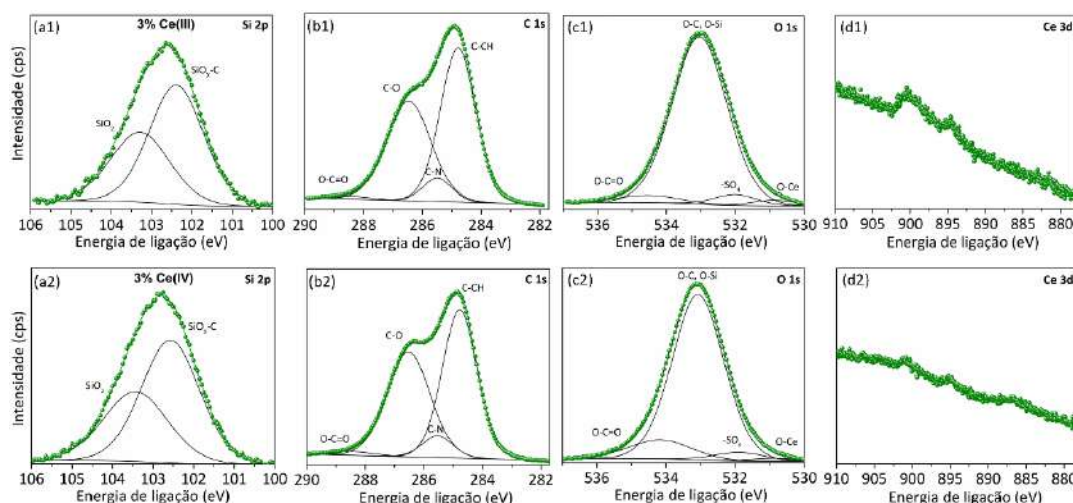


Figura 22. (a-d) Espectros ajustados de XPS para Si 2p, C 1s, O 1s e Ce 3d para o revestimento híbrido contendo 3% Ce(III) e 3% Ce(IV).

Tabela 8. Propriedades dos híbridos epóxi-sílicas contendo diferentes percentagens de Ce(III) e Ce(IV): espessura do filme, força de adesão, ângulo de contato e rugosidade.

	Porcentagem (at.%)	Espessura (μm)	Adesão (MPa)	Ângulo de contato ($^{\circ}$)	Rugosidade (R_{MS} / nm)	R_g (Å)	s	α
Ce(III)	0	4,8	27,4	81	5,4	8,3	0,81	2,7
	0,5	7,9	9,89	93	2,0	7,6	0,54	2,3
	1,0	9,0	10,4	89	1,5	7,1	0,29	2,0
	3,0	6,9	10,3	83	2,0	7,6	0,35	1,5
	5,0	8,4	9,35	86	5,6	8,3	0	2,1
Ce(IV)	0,5	8,7	8,60	89	1,1	7,3	0,64	2,1
	1,0	5,1	9,21	89	1,4	8,7	0,41	2,2
	3,0	5,7	9,47	87	1,9	6,4	0	1,5
	5,0	6,5	10,5	87	2,3	7,8	0,18	1,7

As informações sobre estabilidade térmica e os eventos de decomposição da estrutura híbrida foram alcançadas por termogravimetria (Figura 23). As curvas de DTG para as diferentes proporções de Ce apresentam quatro eventos principais, semelhante ao que foi anteriormente relatado para as amostras da série T sem aditivos. Para todos os casos, tanto para a contendo Ce(III) quanto com Ce(IV), observa-se o deslocamento dos eventos para temperaturas menores comparada a amostra T0.7, indicando mais uma vez que a incorporação dos inibidores tem efeito significativo na formação da rede do híbrido epóxi-sílica. Esse efeito é verificado no primeiro evento ($T_a = 200^{\circ}\text{C}$) associado as reações de desidratação e formação das ligações insaturadas, que é mais expressivo para as amostras com 3 at.% e 5 at.% Ce(III) e Ce(IV). Em seguida, a quebra das ligações C—C e C—O ocorre em uma faixa de temperatura $350\text{—}370^{\circ}\text{C}$ e os efeitos dos sais de cério é nítido, com deslocamento

para temperaturas menores, sugerindo uma maior facilidade do rompimento das ligações. Em contraste, o terceiro evento (T_c), relacionado ao rompimento de ligações mais fortes como C—N não é tão evidente quanto o verificado nas curvas do híbrido T0.7, possivelmente devido ao deslocamento de T_c para menores temperaturas. Próximo a 500°C, ocorre a formação de SiO_2 com a perda dos grupos silanóis presentes na estrutura inorgânica, como espécies $\text{SiO}_x(\text{OH})_y$ parcialmente condensado. Para este último fenômeno, não foram observadas mudanças significativas em comparação a T0.7, sendo está uma possível evidência de que a incorporação de Ce na fase inorgânica não contribui nas reações de policondensação, como havia sido sugerido na literatura¹⁰¹.

A estabilidade térmica, determinada sob atmosfera inerte e oxidante e considerando uma perda de massa de 5%, manteve-se próximo a 300°C apesar do aumento da concentração de cério no híbrido, como mostrado na Tabela 9. Por fim, o resíduo inorgânico a 800 °C, aumentou ligeiramente (~ 6%) devido a contribuição adicional de cério na fase inorgânica.

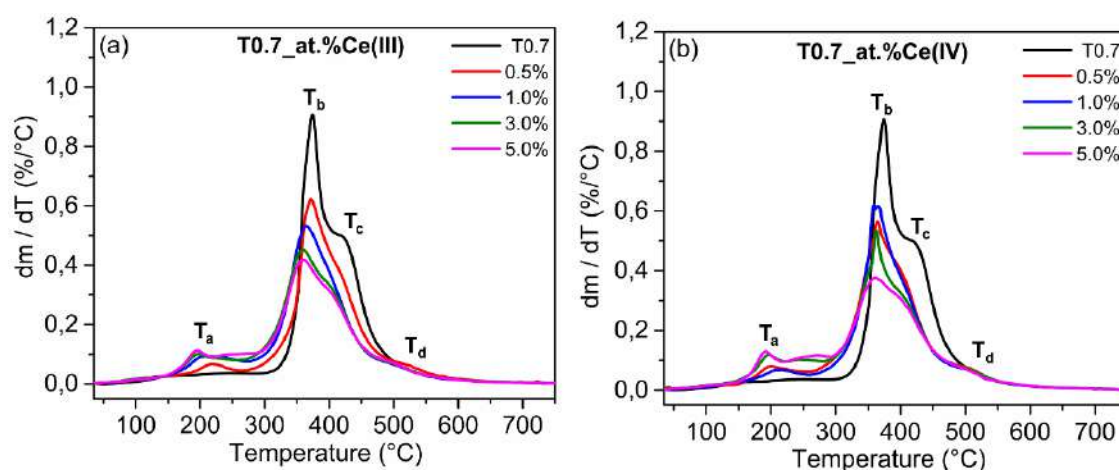


Figura 23. Curvas de análise termogravimétrica em atmosfera de N_2 para os híbridos epóxi-sílica contendo sais de (a) Ce(III) e (b) Ce(IV).

Tabela 9. Temperatura de estabilidade térmica (T_0) e massa residual a 800°C para decomposição térmica realizada em atmosfera inerte (N_2) oxidativa (ar).

	Porcentagem (at.%)	T_0 N_2 (°C)	Residual N_2 (%)	T_0 ar (°C)	Residual ar (%)
Ce(III)	0	342	28	264	12
	0.5	308	31	277	14
	1.0	257	31	293	14
	3.0	251	33	250	13
	5.0	249	35	236	14
Ce(IV)	0.5	288	31	271	12
	1.0	300	33	297	14
	3.0	240	32	246	13
	5.0	248	35	236	16

4.2.3. Proteção contra a corrosão

As análises reportadas na seção anterior demonstraram que a adição de sais de Ce(III) e Ce(IV) afeta a estrutura da rede híbrida epóxi-sílica, assim o desafio é conciliar a modificação do nanocompósito com a eficiência na propriedade de proteção contra corrosão. O papel da quantidade de Ce(III) e Ce(IV) na proteção da corrosão foi evidenciado por meio das medidas de EIS em função do tempo de imersão em solução salina de $0,6 \text{ molL}^{-1}$ NaCl ($\text{pH} = 7$) amostradas nas Figuras 24 e 25, respectivamente. Independentemente, do tipo de sal adicionado verifica-se a boa resistência a corrosão dos revestimentos analisados ao longo de 400 dias, com valores de $|Z|$ em baixa frequência (4 mHz) em torno de $10^7 \Omega \text{cm}^2$ (3 ordens de grandeza maior que para o substrato AA7075 não revestido). Fica evidente que a incorporação dos inibidores afetou a barreira passiva dos revestimentos, uma vez que a resistência a corrosão da amostra T0.7 é superior para o mesmo período de imersão. Todavia, os sais Ce mostraram um efeito interessante com a estabilidade de $|Z|$, incluindo em alguns casos uma tendência de recuperação nos valores de resistência ao longo do tempo, diferentemente do que acontece para o híbrido não modificado (Tabela 10). Esse efeito pode apontar para a autorrecuperação da estrutura danificada do revestimento associada a presença dos íons Ce(III) e Ce(IV).

Nos filmes contendo Ce(III) (Figura 24) o aumento da quantidade adicionada favorece a propriedade de barreira, especialmente para 3 at.% Ce(III) com aumento do $|Z|$ após 200 dias em meio corrosivo ($25,1 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^2$), para valor superior ao obtido para o primeiro dia ($12,4 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^2$). O ângulo de fase encontra-se próximo a -85° em altas

frequências, logo há o bloqueio do eletrólito na superfície externa do revestimento, enquanto para menores frequências observa-se a queda de Φ devido a formação de caminhos de percolação ou falhas pontuais, que levam a difusão lenta das espécies corrosivas na região mais interna dos revestimentos .

Para as amostras contendo Ce(IV) os perfis de ângulo de fase em função da frequência apresentam uma quantidade maior de constantes de tempo, o que sugere processos corrosivos na interfase do revestimento/metál, sobretudo para a maior quantidade de Ce^{4+} adicionada. É importante considerar a tendência da conversão $\text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$, que possivelmente tem impacto na nanoestrutura do híbrido e consequentemente na eficiência da barreira de proteção. Por outro lado, as amostras com 0,5 e 1,0 at.% de Ce(IV) mostraram desempenho semelhante as amostras com Ce(III), inclusive com capacidade de recuperação em 200 dias (Tabela 10). As medidas duplicadas de EIS estão no Anexo 2.

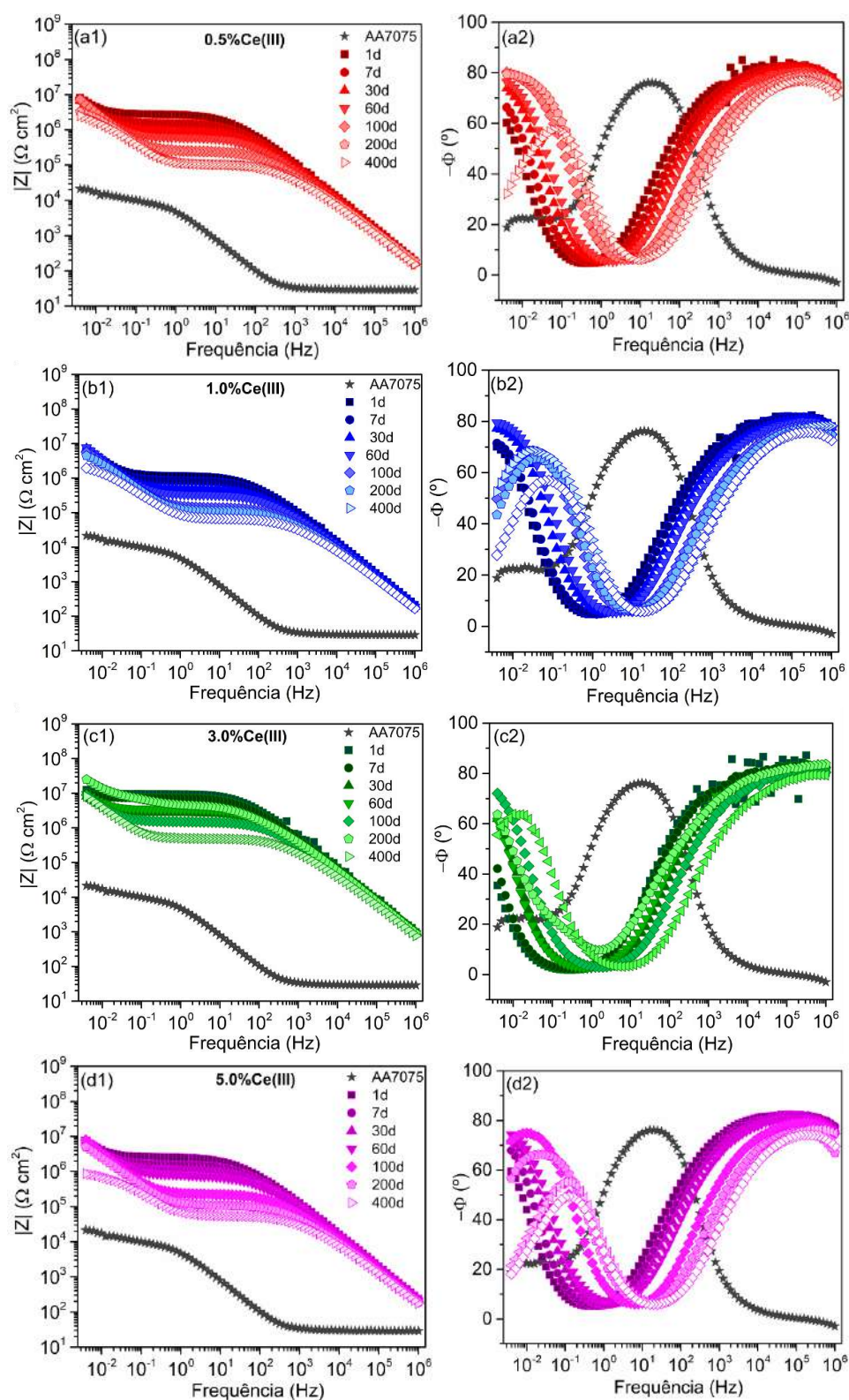


Figura 24. Módulo de impedância e ângulo de fase em função da frequência para diferentes tempos de imersão em solução de $0,6 \text{ mol L}^{-1}$ NaCl ($\text{pH} = 7$) do substrato AA7075 revestidos híbridos contendo (a) 0,5; (b) 1,0; (c) 3,0 e (d) 5,0% íons de Ce(III).

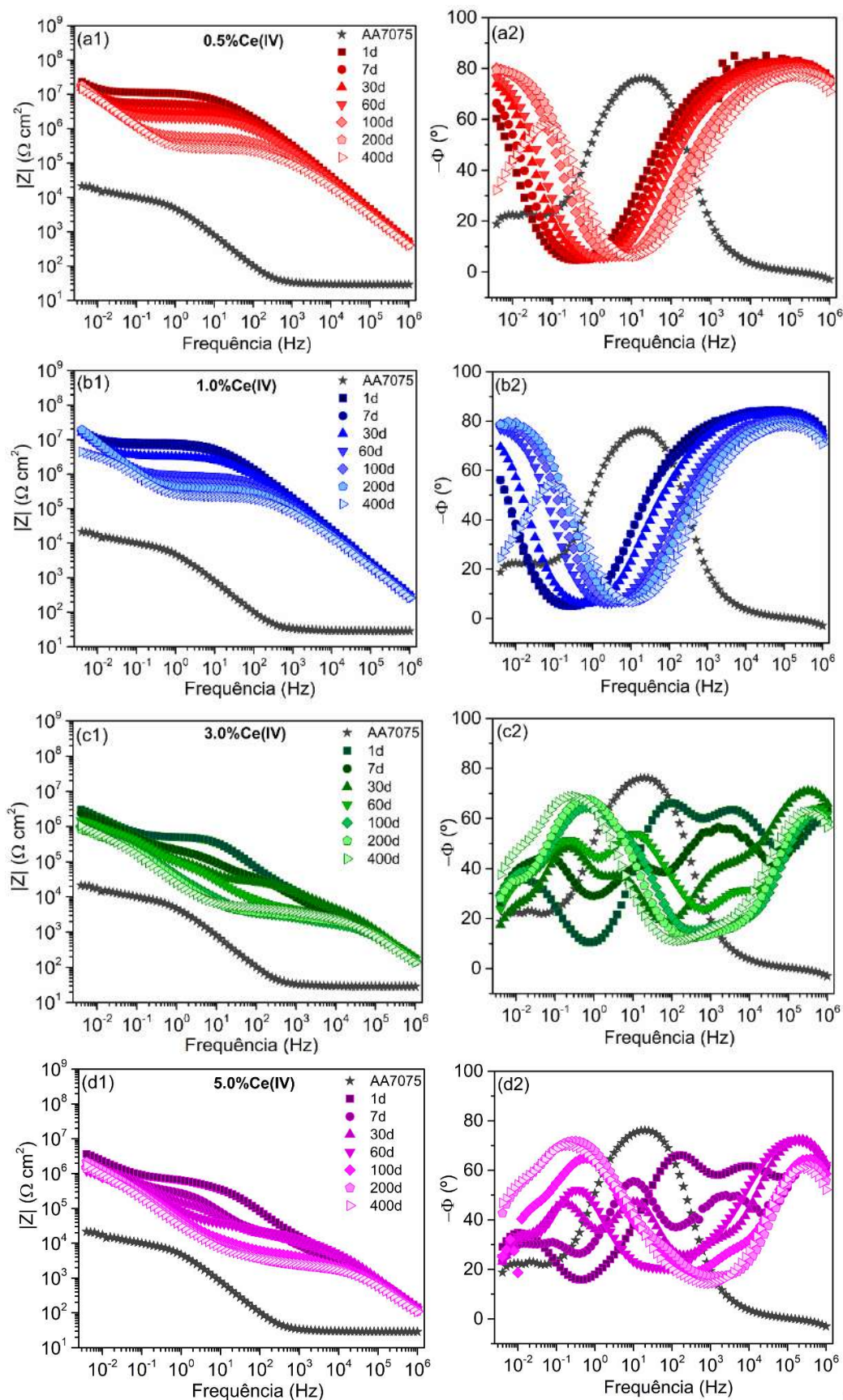


Figura 25. Módulo de impedância e ângulo de fase em função da frequência para diferentes tempos de imersão em solução de 0,6 mol L⁻¹ NaCl (pH = 7) do substrato AA7075 revestido com híbridos contendo (a) 0,5; (b) 1,0; (c) 3,0 e (d) 5,0% íons de Ce(IV).

Tabela 10. Módulo de impedância em baixa frequência (~4 mHz) após 1, 7, 30, 60, 100, 200 e 400 dias de imersão da amostra recobertas em solução salina de 0,6 molL⁻¹ NaCl.

Porcentagem (at.%)	$ Z _{1d}$ (MΩcm ²)	$ Z _{7d}$ (MΩcm ²)	$ Z _{30d}$ (MΩcm ²)	$ Z _{60d}$ (MΩcm ²)	$ Z _{100d}$ (MΩcm ²)	$ Z _{200d}$ (MΩcm ²)	$ Z _{400d}$ (MΩcm ²)	
Ce(III)	0	16000	15400	3420	2620	1200	375	89,7
	0.5	8,00	6,91	6,80	7,00	7,46	8,13	2,57
	1.0	7,22	6,63	7,12	7,56	5,63	4,44	1,94
	3.0	12,4	10,3	8,12	9,32	8,93	25,1	8,09
	5.0	7,55	7,00	7,64	7,93	7,83	5,08	0,87
Ce(IV)	0.5	22,9	16,9	15,7	16,1	17,2	18,5	14,4
	1.0	17,8	17,7	16,1	16,4	17,4	19,1	4,45
	3.0	3,00	2,42	1,13	1,46	1,04	0,856	1,08
	5.0	3,65	1,54	1,53	1,21	1,57	2,19	1,74

O ajuste dos dados de EIS foi feito para as amostras T0.7_3Ce(III) e T0.7_0.5Ce(IV), que apresentaram melhor eficiência de proteção ao longo do tempo. Mais detalhes a respeito da resistência na camada externa (R_1) e camada interna (R_2) até 200 dias de imersão dos substratos revestidos foram obtidos seguindo o CEE mostrado na Figura 26 (a). Contudo, um circuito adicional com elemento de R e CPE foi usado para 400 dias, isso porque a difusão de íons Cl⁻ atingi a camada mais interna levando a processos corrosivos mais próximo ao substrato metálico (Figura 26 (b)). É interessante observar para ambos os casos que a resistência tende a permanecer quase constante ao longo de 100 dias e em seguida aumenta, principalmente para R_2 , sendo esse resultado uma evidência clara da propriedade de barreira ativa dos filmes modificados (Figura 26 (c-d)). Considerando os indícios da ação autorreparo dos íons Ce(III) e Ce(IV) uma investigação mais detalhada foi necessária, como segue nas seções 4.2.4 e 4.2.5.

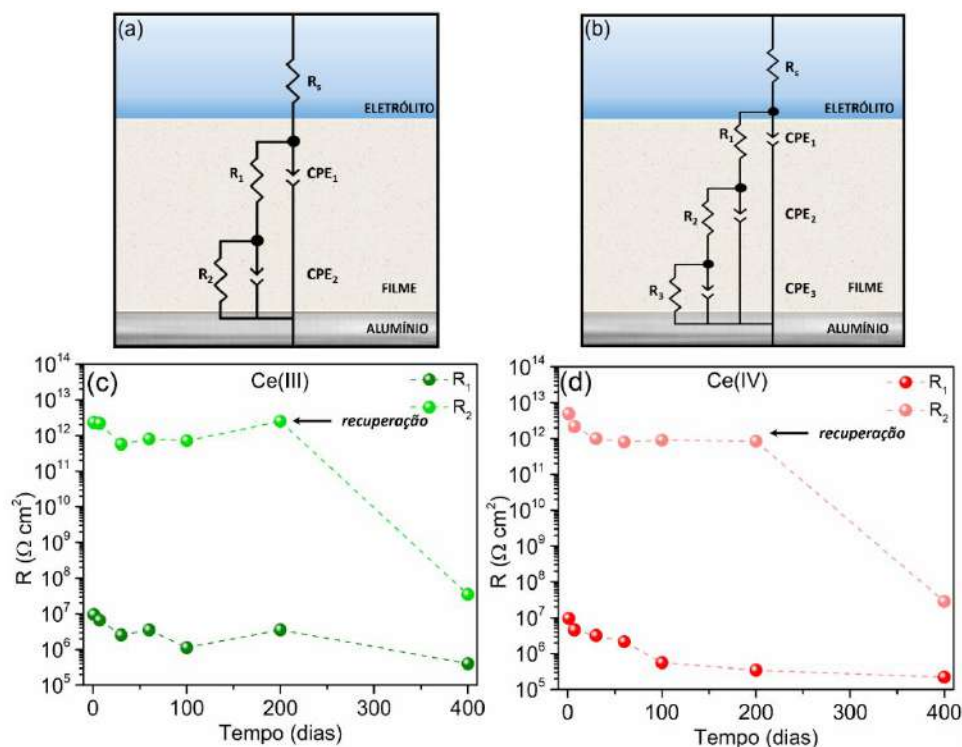


Figura 26. (a-b) Circuito elétrico equivalente ajustado para os dados de EIS. Resistência em função do tempo de imersão em solução salina de $0,6 \text{ mol L}^{-1}$ NaCl para amostra T0.7 com (c) 3 at.% Ce(III) e (d) 0,5 at.% Ce(IV).

4.2.4. Propriedade de autorreparo para amostras riscadas

Os resultados de EIS para os filmes intactos demonstraram a recuperação do $|Z|$ para longos tempos de exposição ao ambiente corrosivo dando evidências da inibição ativa com a incorporação de sais de cério. Assim, para monitorar a capacidade de autorrecuperação dos revestimentos, os substratos foram danificados intencionalmente com riscos de 1 cm na superfície e então foram imersos na solução $0,6 \text{ mol L}^{-1}$ NaCl por 60 dias. A evolução do $|Z|$ e diagrama de fase (Φ) em função da frequência são apresentados na Figura 27 e Figura 28 para as diferentes porcentagens de Ce(III) e Ce(IV), respectivamente. Nos primeiros dias de imersão fica evidente a corrosão da liga metálica, caracterizado pela oscilação de $|Z|$ em baixas frequências. Para o filme sem aditivos nota-se a queda $|Z|$ contínua sem a recuperação desse parâmetro com o tempo. Em contrapartida, a incorporação de cério favoreceu a recuperação da propriedade anticorrosiva como mostrado na Tabela 11.

Ao analisar os resultados de EIS para o Ce(III) com adição de 3 at.% verifica-se que foi possível desenvolver uma barreira ativa eficiente com a regeneração da proteção, o que está em concordância com os resultados obtidos para o filme intacto.

Comportamento similar foi verificado para as amostras com maior porcentagem de íons Ce(IV), em que a recuperação da proteção da liga de Al ocorre ao longo do tempo de exposição. Destaca-se os filmes com maior quantidade de Ce(IV), que apresentaram uma queda significativa na $|Z|$ no primeiro dia, mas a proteção ativa foi restabelecida após 7 dias de imersão em solução salina. É importante destacar, que após a recuperação a atividade anticorrosiva dos revestimentos se mantém por um longo período de exposição, no caso destes ensaios por 60 dias foi possível constatar valores de $|Z|$ na ordem de $10^6 \Omega \text{cm}^2$ apesar dos defeitos na superfície.

Os efeitos da incorporação dos inibidores também podem ser observados a partir das imagens dispostas na Figura 29, em que as microscopias óticas antes da imersão e após 60 dias evidenciam o preenchimento do risco, enquanto na ausência de íons Ce tem-se corrosão localizada. As fotografias representam bem esse fenômeno, já que a amostra T0.7 encontra-se mais corroída em comparação as amostras recobertas com os filmes modificados (Figuras 29(a3) e 29(c3)). A passivação dos defeitos com a adição de cério pode ser explicada pela formação de fases insolúveis de óxido de cério ($\text{Ce}_2\text{O}/\text{Ce}(\text{OH})_3$ e $\text{CeO}_2/\text{Ce}(\text{OH})_4$), que inibem as reações catódicas e anódicas do processo de corrosão do Al¹⁰². A precipitação de produtos de cério nas regiões com defeitos atua limitando a transferência de elétrons de sítios anódicos para os catódicos¹⁰³.

Tabela 11. Módulo de impedância em baixa frequência ($\sim 4 \text{ mHz}$) após 1, 7, 14, 30, 40 e 60 dias de imersão em solução salina de $0,6 \text{ molL}^{-1} \text{ NaCl}$ para amostras com diferentes porcentagens de Ce(III) e Ce(IV) riscadas.

Porcentagem (at.%)	$ Z _{1d}$ ($\text{M}\Omega\text{cm}^2$)	$ Z _{7d}$ ($\text{M}\Omega\text{cm}^2$)	$ Z _{14d}$ ($\text{M}\Omega\text{cm}^2$)	$ Z _{30d}$ ($\text{M}\Omega\text{cm}^2$)	$ Z _{40d}$ ($\text{M}\Omega\text{cm}^2$)	$ Z _{60d}$ ($\text{M}\Omega\text{cm}^2$)
Ce(III)	0	0,24	0,10	0,086	0,090	0,069
	0.5	0,015	0,043	0,15	0,71	0,81
	1.0	0,026	0,16	0,16	0,15	0,12
	3.0	16,1	4,75	0,028	0,53	5,60
	5.0	0,0014	0,67	0,96	0,71	0,44
Ce(IV)	0.5	0,12	0,60	0,21	0,72	0,30
	1.0	0,33	0,018	0,54	0,48	0,12
	3.0	5,8	35,9	101	19,0	17,05
	5.0	0,12	0,00040	0,42	0,57	0,33

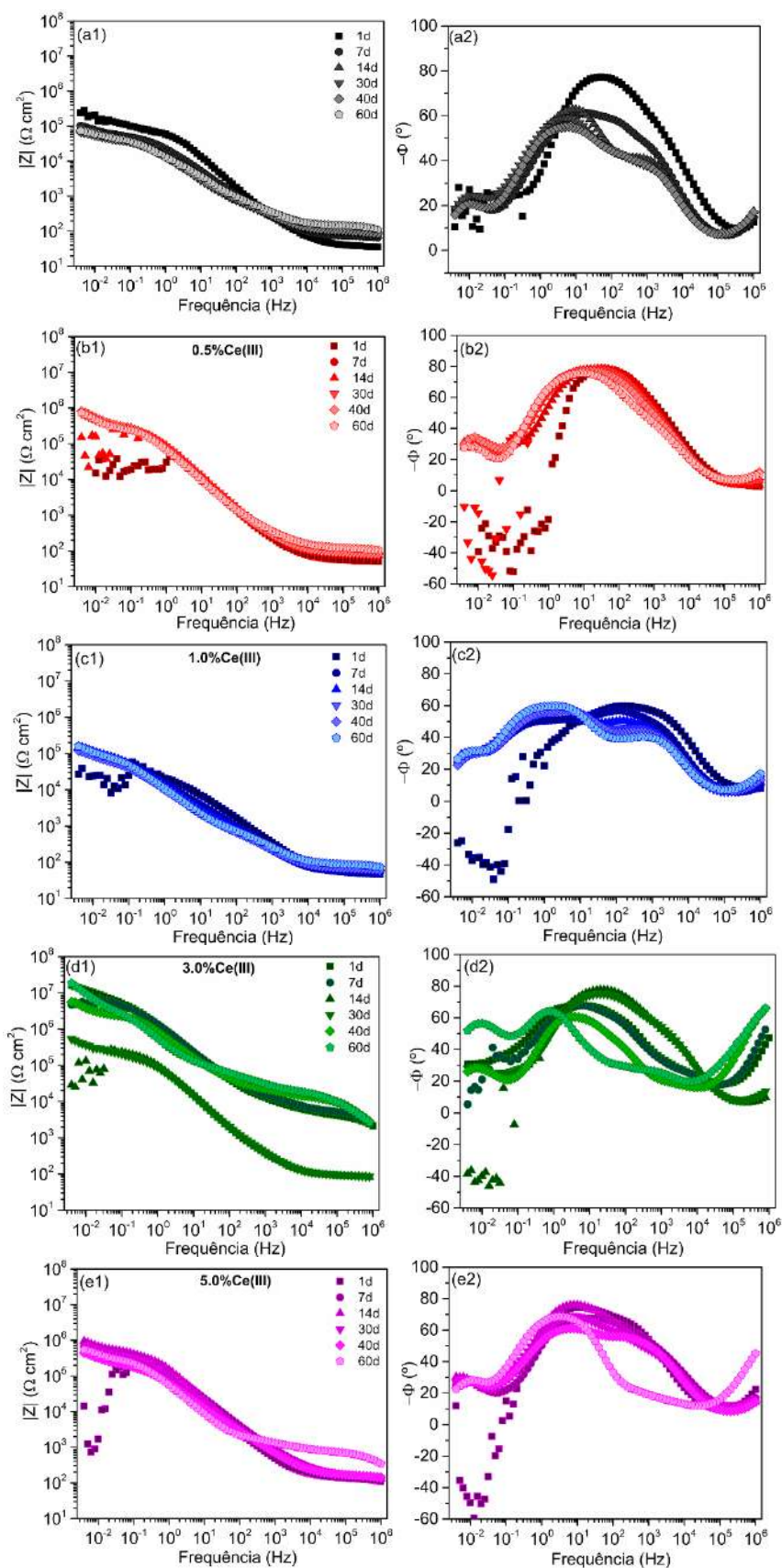


Figura 27. Módulo de impedância e ângulo de fase em função da frequência para diferentes tempos de imersão em solução de $0,6 \text{ mol L}^{-1}$ NaCl (pH = 7) para as mostras com revestidos riscados contendo (a) 0; (b) 0,5; (c) 1,0; (d) 3,0 e (e) 5,0% íons de Ce(III).

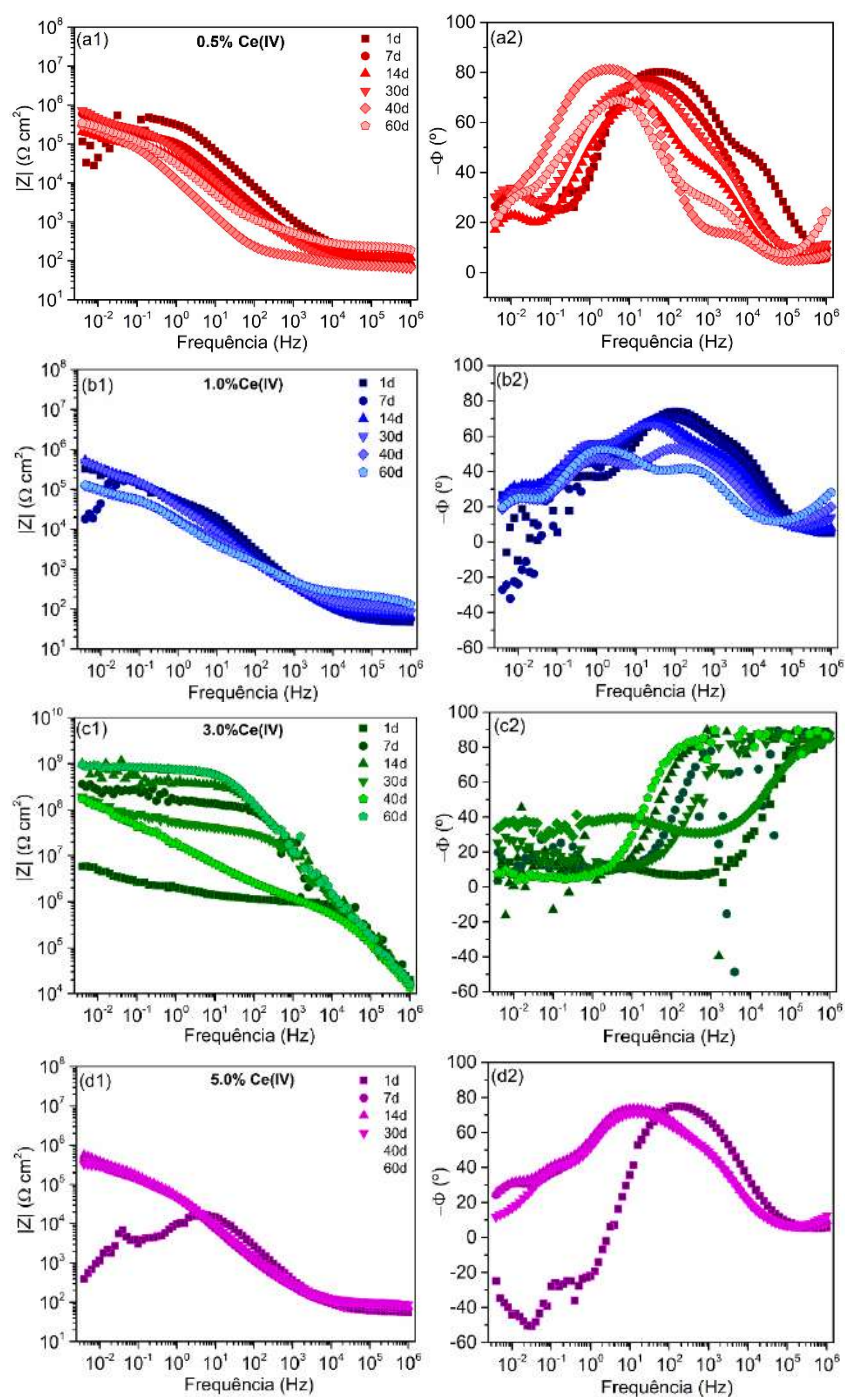


Figura 28. Módulo de impedância e ângulo de fase em função da frequência para diferentes tempos de imersão em solução de 0,6 mol L⁻¹ NaCl (pH = 7) para as amostras com revestidos riscados contendo (a) 0,5; (b) 1,0; (c) 3,0 e (d) 5,0% íons de Ce(IV).

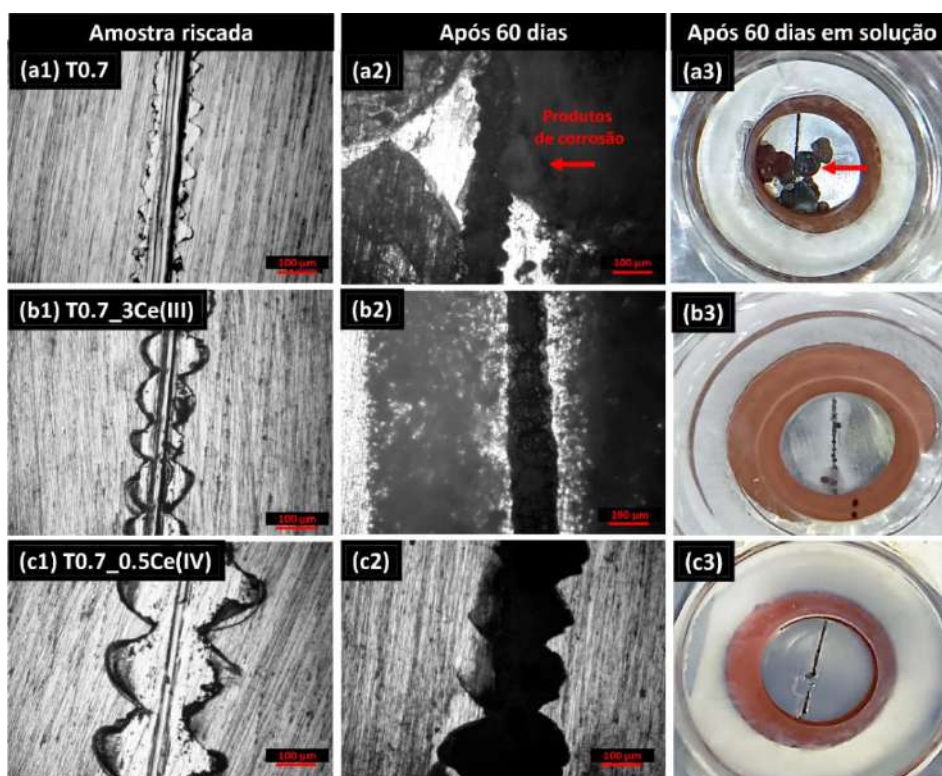


Figura 29. Micrografias ópticas com aproximação de 10x para a região riscada para os revestimentos (a1) T0.7, (b1) T0.7_3Ce(III) e (c1) T0.7_0.5Ce(IV). (a2, b2, c2) Imagens após 60 dias do contato com meio salino. (a3, b3, c3) Fotografias dos substratos revestidos com 60 dias de imersão em solução salina.

4.2.4.1. Ensaios em névoa salina

Complementarmente, testes em névoa salina foram realizados com a exposição por 7 dias dos substratos revestidos e riscados. Em relação ao aspecto visual das amostras, fica nítido que para as amostras recobertas com os filmes contendo cério o efeito da atmosfera corrosiva foi menos significativo em contraste com a amostra do híbrido T0.7, que apresentou áreas corroídas na superfície (Figura 30). As amostras com revestimentos 3 at.% Ce(III) e 0,5 at.% Ce(IV), que anteriormente já apresentaram um excelente desempenho de proteção e sob ambiente salino não apresentou pontos de corrosão significativos.

Logo após a pulverização da solução salina, as amostras foram submetidas a medidas de EIS, bem como após 3 dias sob nevoa da solução $0,6 \text{ molL}^{-1} \text{ NaCl}$. Os resultados dispostos na Figura 31 mostram os valores de $|Z|$ em baixa frequência (4 mHz) em função da porcentagem atômica de cério. Para os revestimentos modificados fica evidente a recuperação de $|Z|$, sendo superior ao obtido para T0.7, como já era esperado considerando as análises e discussões anteriores.

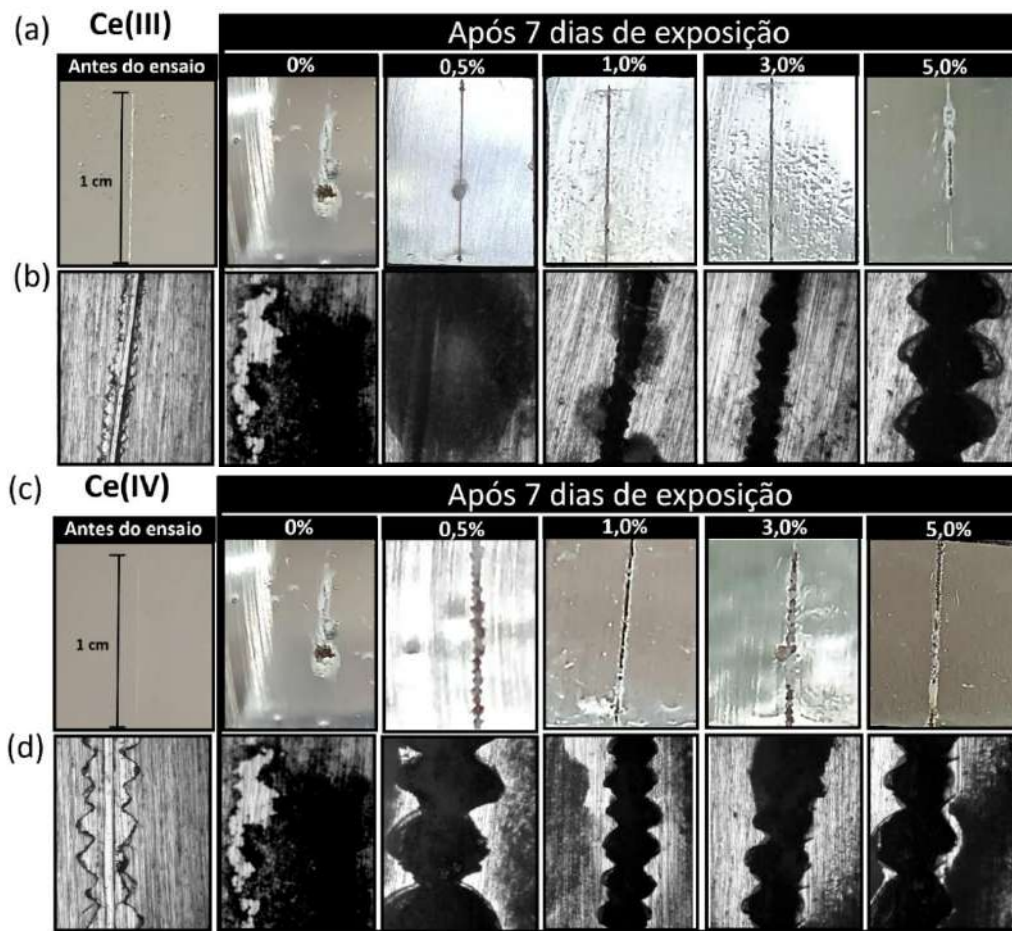


Figura 30. Fotografias e micrografias (10x) para as amostras com revestimentos contendo diferentes proporções de sais de (a,b) Ce(III) e (c,d) Ce(IV) após ensaio de névoa salina com tempo de exposição de 7 dias.

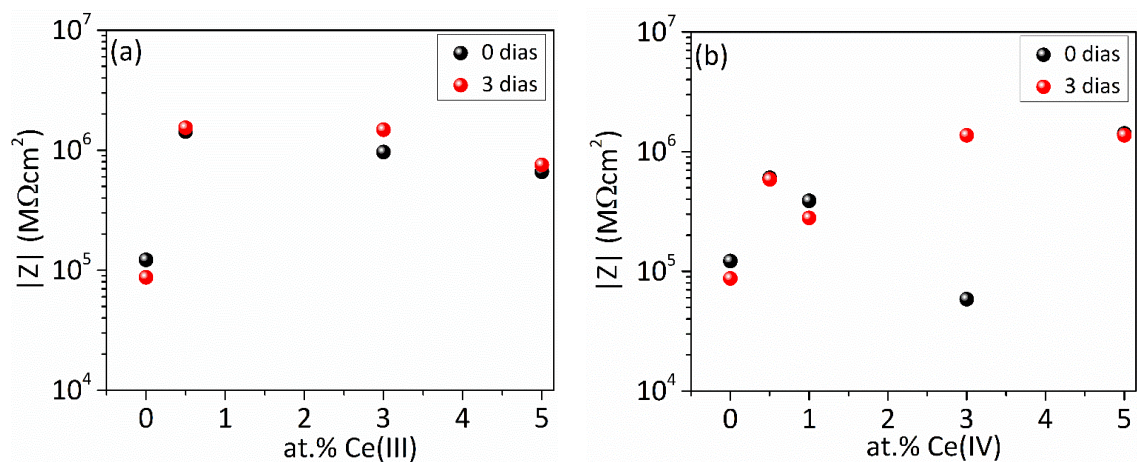


Figura 31. Módulo da impedância para as amostras com revestimentos danificados e contendo diferentes proporções de sais de (a) Ce(III) e (b) Ce(IV) após 0 e 3 dias do ensaio em névoa salina.

4.2.5. Sistemas bicamada

Como observado a partir das análises de caracterização estrutural dos nanocompósitos modificados, a adição de sal de cério levou a perdas na eficiência na barreira passiva. Logo, buscando contornar esses efeitos foi proposto o desenvolvimento de revestimentos bicamada que concilia o alto desempenho apresentado pelo híbrido epóxi-sílica na ausência do inibidor em conjunto com a ação autorreparo dos íons Ce(III) e Ce(IV). Neste sentido, foram preparados dois sistemas contendo em uma camada o revestimento T0.7 e na outra os filmes do híbrido com 3 at.% Ce(III) e 0,5 at.% Ce(IV), alternando a camada em contato com o substrato de Al, como representado no esquema da Figura 32. Em primeira análise foi possível verificar que a adesão para o sistema em bicamada foi superior que os valores alcançados para os revestimentos contendo os inibidores sem a inserção da camada T0.7 (Tabela 12).

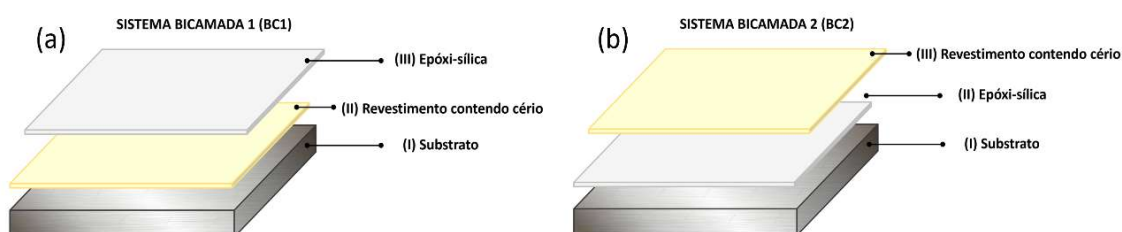


Figura 32. (a,b) Representação esquemática dos sistemas bicamada desenvolvidos com revestimento epóxi-sílica sem adição de sais de cério e com a modificação do filme.

Tabela 12. Características dos revestimentos bicamada: espessura do filme e força de adesão ao substrato.

	Amostra	Espessura (μm)	Adesão (MPa)
3.0% Ce(III)	BC1	11,7	13,0
	BC2	13,2	15,3
0.5% Ce(IV)	BC1	8,7	16,1
	BC2	7,5	16,3

As medidas de EIS realizadas ao longo de 200 dias comprovou que a proteção contra corrosão se manteve no sistema bicamada, no entanto era esperado um desempenho maior com o bloqueio mais eficiente das espécies corrosivas, sendo os valores de $|Z|$ obtidos similar ao sistema simples dos revestimentos com Ce(III) e Ce(IV) (Figura 33). Apesar disso, pode-se destacar o sistema BC1-3Ce(III) no qual a resistência

atingiu valores na ordem de $10^8 \Omega \text{cm}^2$ (Tabela 13). Para o sistema BC1-05Ce(IV) o comportamento do ângulo de fase apresenta quedas para menores frequências, caracterizado por processos de difusão de espécies corrosivas na interfase metal/revestimento. Já para o revestimento BC2-05Ce(IV) a deposição do filme T0.7 na camada mais interna, ou seja, próximo a superfície metálica reduz os efeitos da formação de caminho de percolação, como verificado no perfil de Φ em função da frequência. Embora, os ganhos nos sistemas em bicamada não tenham sido tão satisfatórios como pretendido, os resultados apontam para possibilidades futuras focadas no desenvolvimento de sistemas inteligentes que acoplam o alto desempenho da barreira passiva do epóxi-sílica com a atividade autorreparo dos revestimentos modificados.

Tabela 13. Módulo de impedância em baixa frequência (~ 4 mHz) após 1, 7, 14, 30, 60 e 100 dias de imersão em solução salina de $0,6 \text{ molL}^{-1}$ NaCl para revestimentos em bicamada contendo 3,0% Ce(III) e 0,5%Ce(IV).

Amostra		$ Z _{1d}$ ($M\Omega \text{cm}^2$)	$ Z _{7d}$ ($M\Omega \text{cm}^2$)	$ Z _{14d}$ ($M\Omega \text{cm}^2$)	$ Z _{30d}$ ($M\Omega \text{cm}^2$)	$ Z _{60d}$ ($M\Omega \text{cm}^2$)	$ Z _{100d}$ ($M\Omega \text{cm}^2$)	$ Z _{200d}$ ($M\Omega \text{cm}^2$)
Ce(III)	BC1	98,7	34,7	46,7	40,0	25,9	30,4	26,6
	BC2	9,67	6,37	8,06	8,19	9,09	9,25	8,36
Ce(IV)	BC1	10,6	2,71	1,96	1,31	1,12	1,46	1,45
	BC2	7,62	7,89	8,00	7,32	8,03	7,40	7,22

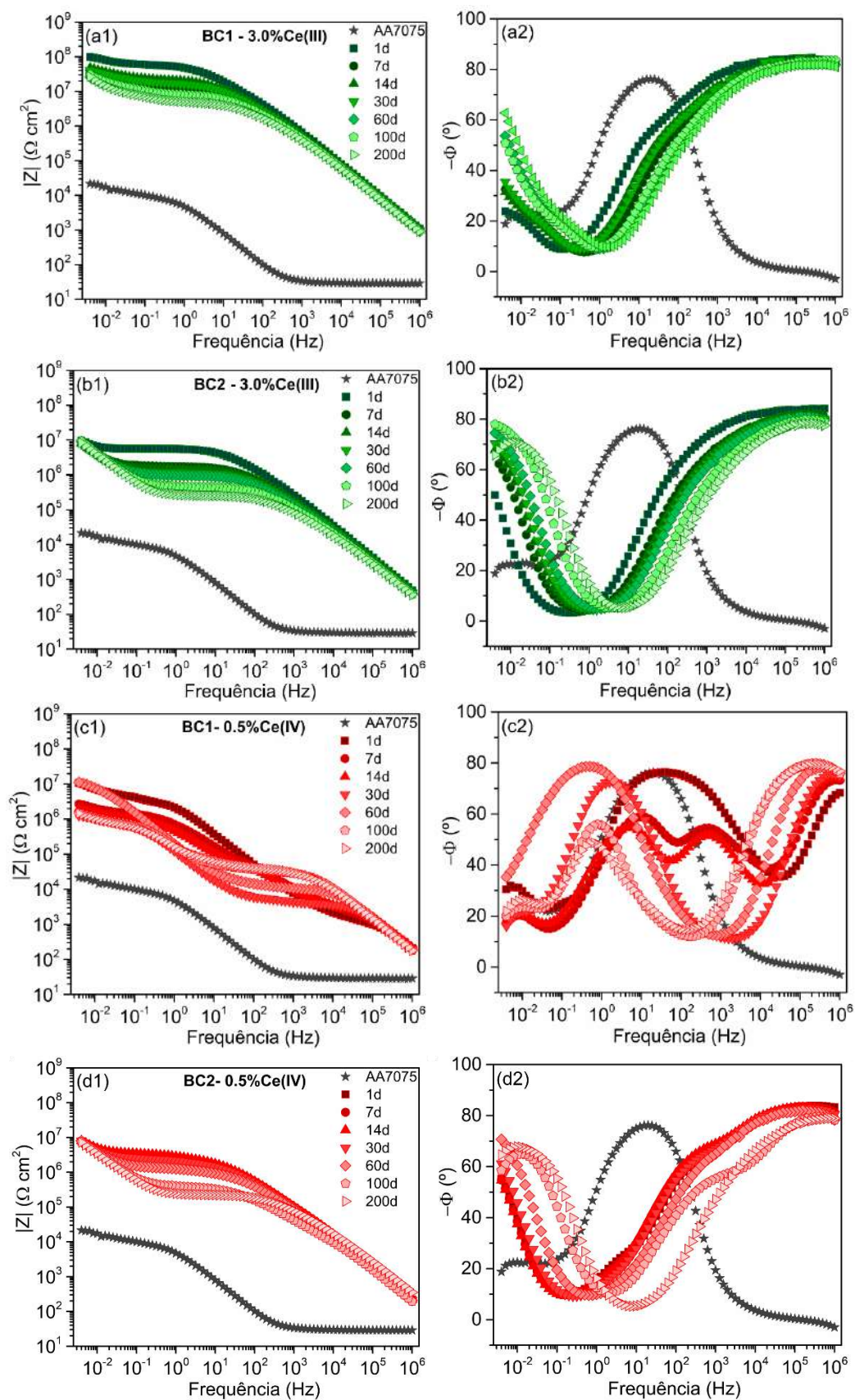


Figura 33. Módulo de impedância e ângulo de fase em função da frequência para diferentes tempos de imersão em solução de $0,6 \text{ mol L}^{-1}$ NaCl ($\text{pH} = 7$) para revestimento bicamada contendo (a,b) 3,0% Ce(III) e (c,d) 0,5% Ce(IV).

Mais uma vez os ensaios de névoa salina realizados para os diferentes sistemas bicamada evidenciam que a preservação da integridade dos revestimentos mesmo após exposição por 7 dias em condições de corrosão acelerada, como mostrado na Figura 34. Algumas considerações importantes podem ser feitas a partir dos aspectos visuais dos filmes, como heterogeneidade na superfície da amostra BC1-3Ce(III). As amostras contendo 0,5% Ce(IV) apresentaram pequenos pontos de corrosão, o que condiz com o que já foi observado nas medidas de EIS realizadas para as amostras riscadas na seção anterior, que revelaram a formação de caminhos de percolação que levam a difusão do eletrólito para a interfase do metal. Uma análise mais detalhada a respeito da composição do depósito formado no risco se faz necessário, contudo não foi possível detectar a formação dos óxidos de cério aplicando técnicas, como XPS e RAMAN. Assim, como perspectiva futura inclui a investigação e compreensão do mecanismo autorreparo para os sistemas propostos.

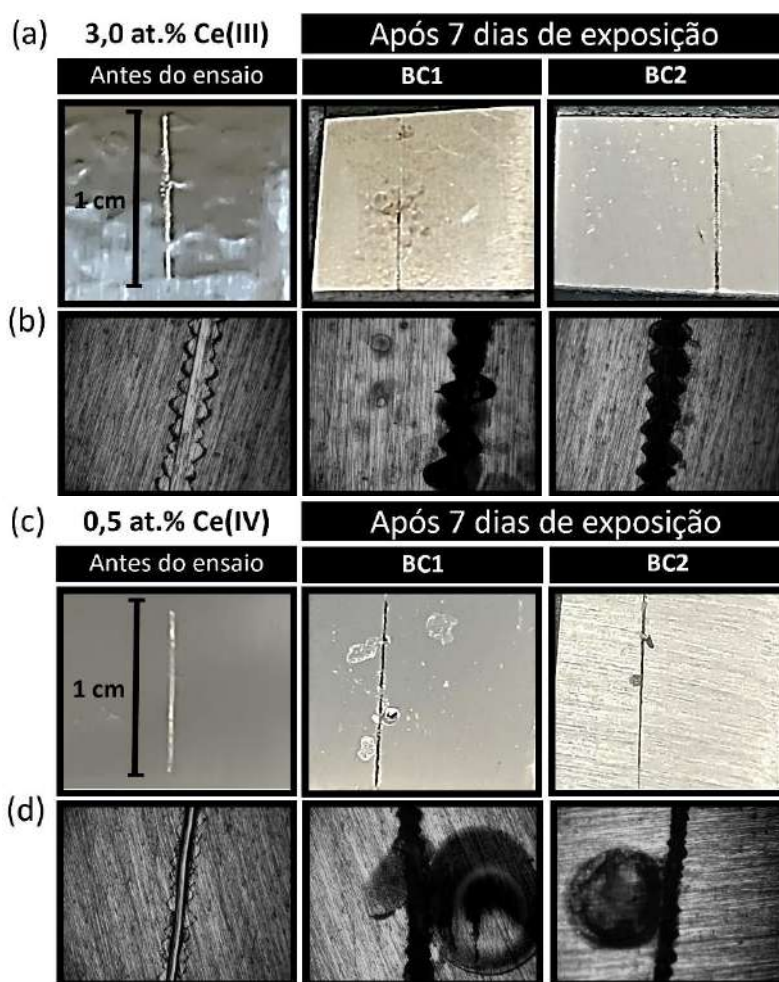


Figura 34. Imagens e micrografias para as amostras recobertas com bicamada com (a,b) 3,0 at% Ce(III) e (c,d) 0,5 at.% Ce(IV) após 7 dias de ensaio de névoa salina.

4.2.6. Conclusões parciais

A caracterização estrutural dos nanocompósitos modificados indica que a adição de sais de Ce(III) e Ce(IV) influencia na formação da rede híbrida, com a redução da estabilidade térmica e adesão do revestimento ao substrato metálico. O efeito dos inibidores foi evidente no desempenho da propriedade de barreira passiva, com a redução do módulo de impedância ($|Z|_{(4\text{mHz})}$), contudo a proteção contra corrosão manteve-se eficiente ao longo de 400 dias, alcançando valores na ordem de $10^8 \Omega \text{cm}^2$. As medidas de EIS para as diferentes proporções atômicas de íons cério apontam para a ação autorreparo dos revestimentos com eventos de queda na proteção seguidos pela recuperação do $|Z|$ e o aumento da resistência na camada interna com tempo de contato com solução salina. Destaca-se que os revestimentos baseados nos nanocompósitos T0.7_3Ce(III) e T0.7_05Ce(IV) apresentaram melhores resultados.

A análise mais detalhada da capacidade de barreira ativa envolveu a realização de riscos nos revestimentos e imersão em solução $0,6 \text{ molL}^{-1}$ NaCl. Nesses estudos foi constatada a regeneração da proteção caracterizada pelo aumento do $|Z|$ e preenchimento do risco observado pelas imagens de microscopia ótica. Da mesma maneira, a corrosão acelerada, promovida por ensaios de névoa salina, foi avaliada para os revestimentos riscados e observou-se menor propagação de pontos de corrosão em relação a amostra T0.7 em inibidores.

Por fim, o desenvolvimento de sistemas bicamadas foi proposto com intuito de melhorar o desempenho de barreira passiva aliada com a atividade de autorreparação proporcionada pelos sais de cério. Os resultados obtidos para estas amostras não foram muito diferentes do que foi observado para os revestimentos com Ce(III) e Ce(IV) sem a presença da camada do híbrido epóxi-sílica (T0.7). Contudo, esses estudos apresentam-se como novas perspectivas para o desenvolvimento de sistemas inteligentes com alto desempenho de proteção anticorrosiva juntamente com a propriedade de barreira ativa.

4.3. REVESTIMENTOS HÍBRIDOS EPÓXI-SÍLICA MODIFICADOS COM CARBONATO DE LÍTIO

4.3.1. Caracterização estrutural e térmica

O uso de sais de lítio como agente de autorreparo vem sendo relatado na literatura nos últimos anos como estratégia para proteção ativa de ligas metálicas a partir da formação de uma película protetora em áreas danificadas do revestimento, reestabelecendo a proteção contra corrosão^{104–107}. Considerando o potencial da incorporação de Li_2CO_3 para a obtenção de uma barreira ativa, diferentes formulações do revestimentos epóxi-sílica (T0.7) foram sintetizadas com adição de 0,5; 1,0 e 2,0 at.% de lítio, considerando a proporção atômica em relação a quantidade total do átomo de sílcio. Como pode ser observado na Figura 35 a solução híbrida é transparente, exceto para a maior quantidade de Li que apresenta aspecto opaco, enquanto os monólitos apresentam coloração amarelada.

Com a deposição foi possível obter revestimentos finos, com espessura em torno de 10 μm e com ângulo de contato da água de $\sim 89^\circ$ (Tabela 14). Em relação a adesão, observou-se a redução da aderência do revestimento com lítio com a superfície da liga de Al (AA7075).

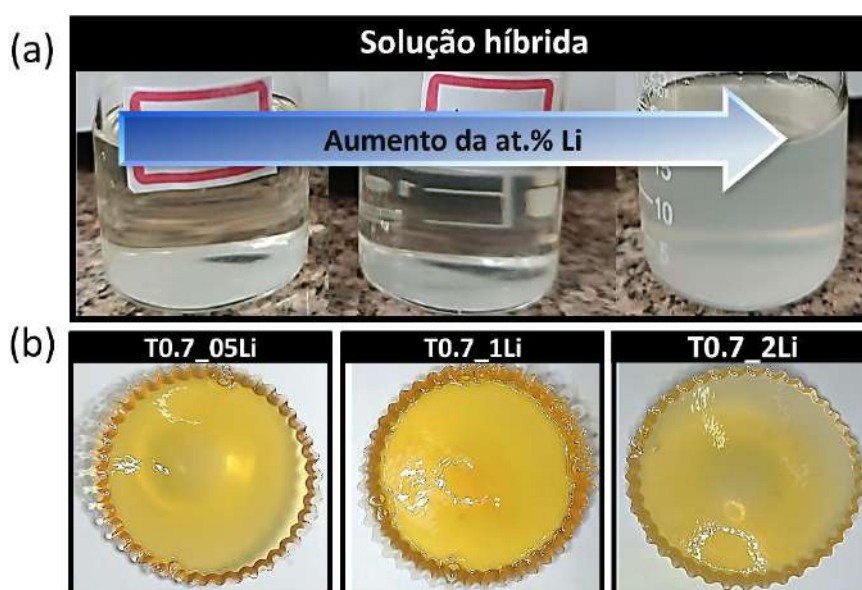


Figura 35. (a) Imagens das soluções precursoras contendo diferentes quantidade de carbonato de lítio e dos (b) monólitos.

Assim como verificado para adição de sais de cério, a modificação com íons lítio pode influenciar a reticulação do híbrido e como consequência a eficiência da barreira de proteção, que limita a permeação do eletrólito em direção ao metal. Para obter informações sobre a nanoestrutura do híbrido para diferentes quantidades de lítio as curvas de SAXS mostradas na Figura 36 foram ajustadas de acordo com o modelo de Guinier-Porod, o que permitiu determinar o raio de giro (R_g), o coeficiente de Porod (α) e a variável de dimensão (s). As mudanças observadas nas curvas, como o alargamento do ombro de espalhamento dos domínios de sílica, demonstram modificações na estrutura do nanocompósito, o que é expresso com o aumento do valor do R_g . Em especial, para as amostras 05Li e 1Li nota-se a formação de ombros em 0,05 e 0,03 nm, indicando uma distribuição heterogênea dos domínios de sílica na matriz polimérica. Por outro lado, na amostra 2Li não é observada com nitidez a separação destes ombros. É importante ressaltar, que a homogeneidade dos nós de sílica favorece a formação de uma barreira de difusão mais efetiva e melhor inibição da penetração de espécies corrosivas ¹⁰⁸.

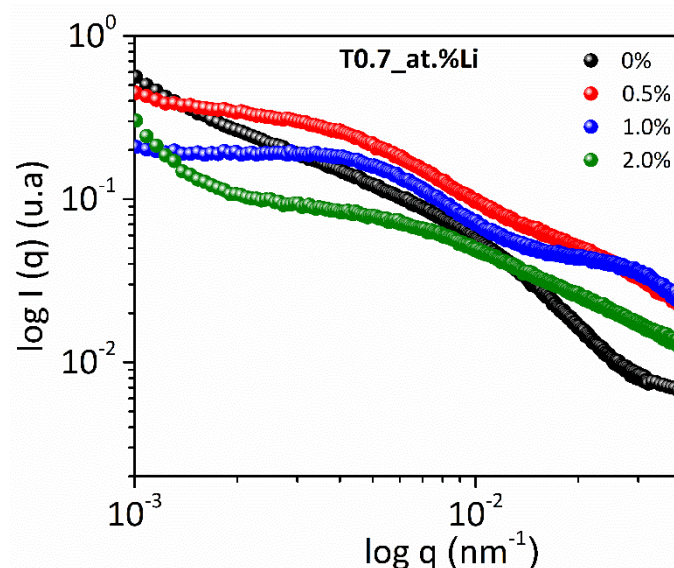


Figura 36. Curvas de SAXS dos híbridos epóxi-sílica com diferentes proporções de Li_2CO_3 .

Para a amostra 2Li em pó foi realizada medidas de XPS resultando nos espectros mostrados na Figura 37. Apesar da dificuldade de detecção dos átomos de lítio foi verificado um sinal de baixa intensidade em 56 eV, atribuído ao Li_2CO_3 . A deconvolução dos espectros para os átomos de carbono, oxigênio, silício e nitrogênio

permitiu a quantificação dos mesmos, como segue: 22,6% (O 1s); 70,3 (C 1s); 4,8% (Si 2p); 2,0% (N 1s) e 0,3% (Li 1s).

A estabilidade térmica dos híbridos modificados com Li_2CO_3 , determinada para 5% de perda de massa, permanece próximo ao obtido para o nanocompósitos sem o agente autorreparo (264°C). Exceto para a amostra com maior proporção de Li adicionada, em que houve uma redução de T_0 , sendo o valor obtido comparável ao polímero epóxi sem a fase inorgânica (180°C) (Tabela 14). Esse resultado, demonstram que adição de 2,0 at.% Li afeta diretamente na formação da rede híbrida. Assim como já verificado, anteriormente para os revestimentos contendo cério, a adição do Li tem efeitos nos eventos térmicos, principalmente para T_a que ocorre com maior intensidade, como pode ser observado nas derivadas das curvas de TG mostradas na Figura 38.

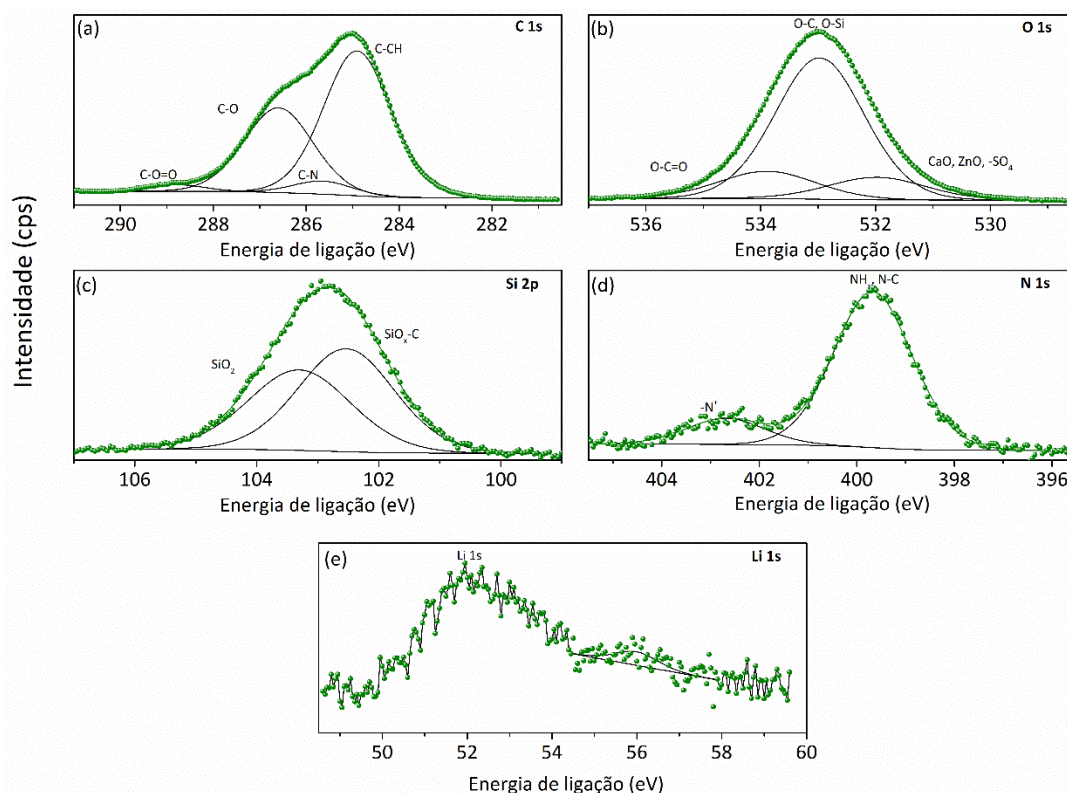


Figura 37. Espectros ajustados de XPS para C 1s, O 1s, Si 2p, N 1s e Li 1s para amostra T0.7_2Li.

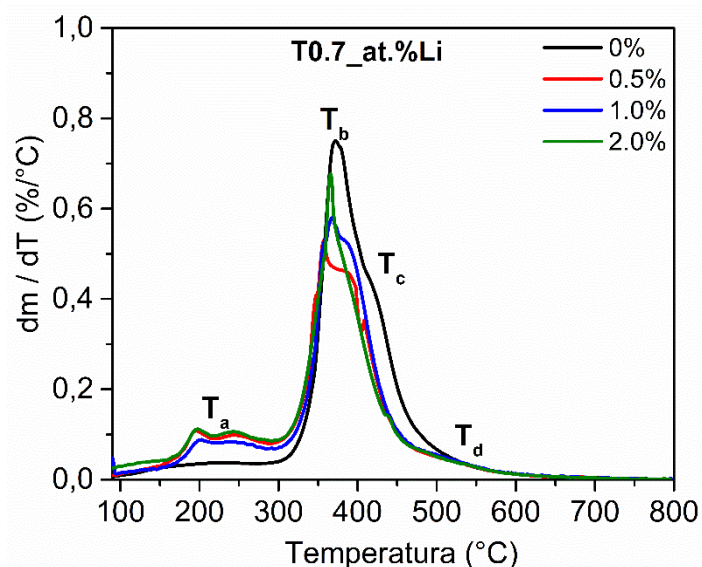


Figura 38. Curvas de análise termogravimétrica em atmosfera de N_2 para os híbridos epóxi-sílica contendo Li_2CO_3 .

Tabela 14. Características dos híbridos epóxi-sílica contendo diferentes porcentagens de Li_2CO_3 : espessura do filme; força de adesão ao substrato; ângulo de contato; parâmetros R_g , α e s obtidos por SAXS; estabilidade térmica e resíduo a 800 °C determinados por TG sob atmosfera de N_2 .

(at.%)	Espessura (μm)	Adesão (MPa)	Ângulo de contato ($^\circ$)	R_g (Å)	s	α	T_0 ($^\circ C$)	Resíduo (%)
0	4,8	27,4	81	0,83	0,81	2,7	264	28
0,5	9,1	9,6	89	2,35	0,11	1,1	255	35
1,0	9,3	11,0	87	2,23	0	2,3	278	35
2,0	12,1	9,1	88	1,04	0,22	0,85	173	32

4.3.2. Proteção contra a corrosão

As medidas de EIS foram conduzidas durante 150 dias de imersão em solução de $0,6 \text{ molL}^{-1}$ NaCl das amostras recobertas com filmes contendo agentes autorreparo (Figura 39). Para todos os revestimentos observou-se a proteção contra corrosão com $|Z|_{4mHz}$ na ordem de $10^6 \Omega cm^2$, embora a redução da eficiência com a incorporação do Li_2CO_3 a propriedade de barreira permanece ao longo do tempo, com destaque para a composição com 1 at.% Li que obteve a melhor eficiência (Tabela 15). A (Tabela 16) permite comparar as durabilidade de proteção dos filmes epóxi-silica obtido nesse estudo com resultados reportados na literatura para revestimentos anticorrosivos a base de epóxi contendo lítio para obtenção de uma barreira ativa A proteção contra corrosão avaliada em solução de $0,6 \text{ molL}^{-1}$ NaCl foi alcançada, segundo os pesquisadores, de modo que na maioria dos casos os filmes obtidos possuem

espessura maior e o tempo de análise de EIS para acompanhar os processos corrosivos foi inferior ao realizado neste trabalho. A partir destes comparativos pode-se afirmar que filmes finos anticorrosivos com excelente durabilidade foram obtidos neste estudo por meio da inserção do Li_2CO_3 . Ainda, para todos os estudos citados foi evidente a proteção ativa dos revestimentos com a incorporação de Li. Sendo assim, a próxima seção é dedicada a investigação da propriedade de barreira ativa dos revestimentos epóxi-sílica contendo Li após danos na superfície e quando submetidos a corrosão acelerada.

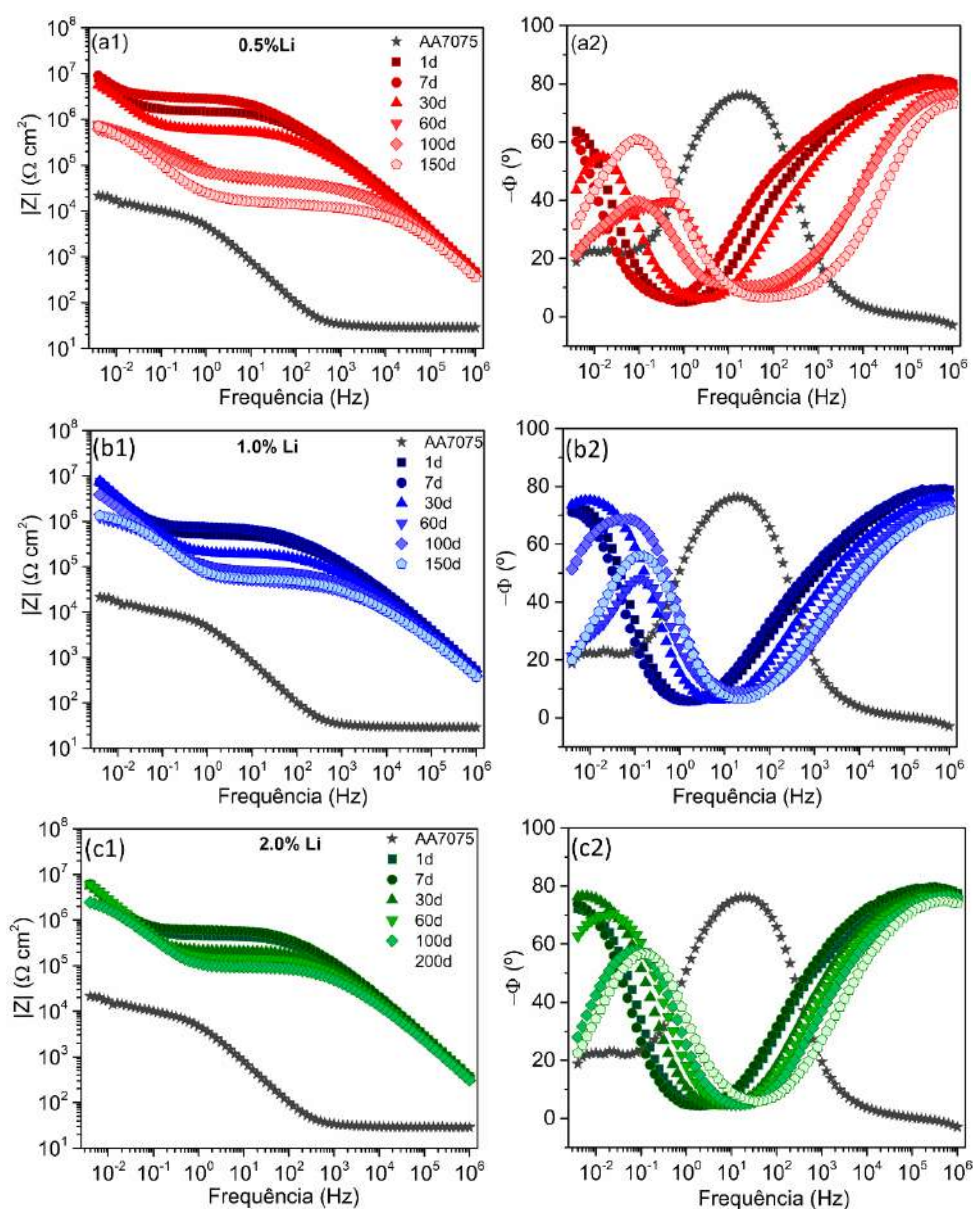


Figura 39. Módulo de impedância e ângulo de fase em função da frequência para diferentes tempos de imersão em solução de $0,6 \text{ mol L}^{-1}$ NaCl ($\text{pH} = 7$) para revestidos epóxi-sílica contendo (a) 0,5; (b) 1,0 e (d) 2,0% de íons Li.

Tabela 15. Módulo de impedância em baixa frequência (~4 mHz) após 1, 7, 14, 30, 60 e 100 dias de imersão em solução salina de NaCl para revestimentos contendo 0; 0,5; 1,0; 2,0% Li.

Porcentagem (at.%)	$ Z _{1d}$ ($M\Omega cm^2$)	$ Z _{7d}$ ($M\Omega cm^2$)	$ Z _{30d}$ ($M\Omega cm^2$)	$ Z _{60d}$ ($M\Omega cm^2$)	$ Z _{100d}$ ($M\Omega cm^2$)	$ Z _{150d}$ ($M\Omega cm^2$)
0	16000	15400	3420	2620	1200	375
Li 0.5	8,07	9,12	5,58	0,764	0,611	0,709
1.0	7,26	7,29	7,68	1,24	3,85	1,35
2.0	6,00	5,99	5,78	6,00	2,44	1,60

Tabela 16. Comparação com revestimentos anticorrosivos a base de epóxi contendo lítio relatados na literatura.

Composição do filme	Inibidor	Substrato	Espessura (μm)	$ Z $ ($M\Omega cm^2$)	Tempo (dias)	Ref.
Epóxi-sílica 1%Li	Li_2CO_3	Liga de Al (7075)	9,3	7,3	150	Este trabalho
Epóxi-Li-AAO	Li-HDL	Liga de Al (2024-T3)	25	0,016	8	109
Epóxi -PVA-Li	Fibra de PVA Li_2CO_3	Liga de Al (2024-T3)	140	~1,0	28	110
Epóxi-amina	Li_2CO_3	Liga de Al (7075)	80	~0,1	7	72
Epóxi-CLT	Hidroxiestearato de lítio e sal de dilítio do ácido sebácico	Liga de Al (6082)	---	1,76	28	111

$|Z|$: módulo de impedância em baixa frequência, PVA: poli(álcool vinílico); HDL: hidróxidos duplos lamelares; CLT: complexo a base de lítio; 12-hidroxiestearato de lítio ($CH_3(CH_2)_5CHOH(CH_2)_{10}COOLi$); Sal de dilítio do ácido sebácico ($LiOOC(CH_2)_8COOLi$)

4.3.3. Autorreparo para amostras riscadas

Após riscadas as amostras revestidas foram imersas em solução salina e, então foram conduzidas às medidas de EIS por 40 dias. Em seguida, foram feitas fotografias e microscopias óticas das áreas danificadas (Figura 40). Para os primeiros dias de análise observa-se instabilidade do módulo de impedância em baixas frequências, devido a processos corrosivos na região do risco. Com o passar do tempo, nota-se o aumento de $|Z|_{4mHz}$ e preenchimento dos riscos, de acordo com as micrografias, o que pode ser atribuído a formação de produtos de corrosão. Nas fotos fica evidente a formação de pontos localizados de corrosão para todas as quantidades de Li no revestimento. Além disso, vale ressaltar que não foi observada a delaminação dos filmes com o risco, isto demonstram a excelente adesão dos filmes ao substrato apesar dos defeitos. A barreira

ativa é atribuída a lixiviação dos íons Li^+ do revestimento em direção a região do risco, onde reagirá com os hidróxidos de Al ($\text{Al}(\text{OH})_3$) formados durante a corrosão. Isto induz a obtenção de uma camada passiva de LiAlO_2 e uma fase policristalina de $(\text{Li}_2[\text{Al}_2(\text{OH})_6]_2 \cdot \text{CO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O})$ e com isto, restabelecendo a proteção contra corrosão^{59,112}.

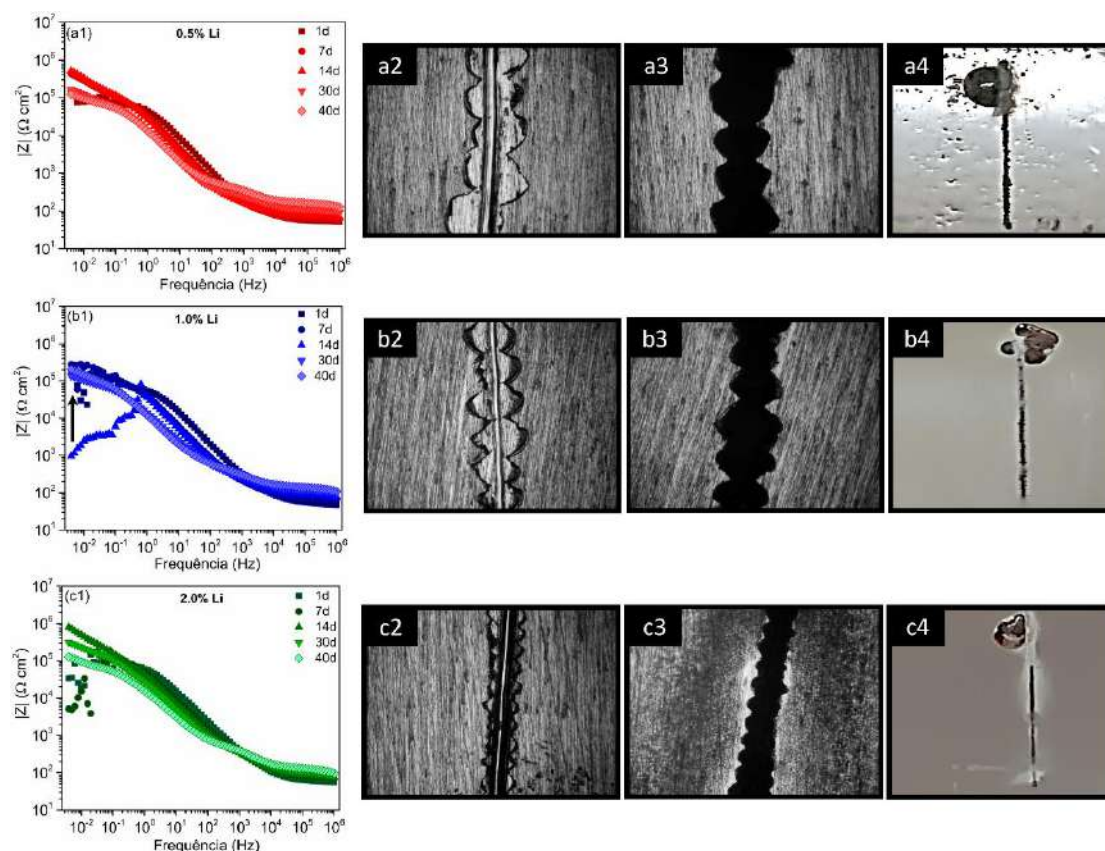


Figura 40. (a1, b1, c1) Módulo de impedância em função da frequência para diferentes tempos de imersão das amostras com o revestimento riscado. Micrografias ópticas das amostras (a2, b2, c2) após risco e (a3, b3, c3) com 40 dias de imersão em solução de $0,6 \text{ mol L}^{-1}$ NaCl (pH= 7). (a4, b4, c4) Imagens dos substratos danificados depois de 40 dias.

4.3.4 Ensaio em névoa salina

O teste de névoa salina foi conduzido por 7 dias para os revestimentos riscados, sendo possível notar que os filmes foram mantidos quase que intactos apesar das condições de corrosão acelerada (Figura 41). Em especial, a avaliação visual para a amostra com incorporação de 0,5% Li indicou maior proteção do revestimento, em contraste com as amostras com a maior quantidade de Li_2CO_3 , em que se pode observar pontos de corrosão. A avaliação dos produtos de corrosão a base de lítio faz-se necessária a fim de compreender melhor o papel deste inibidor no desenvolvimento de filmes anticorrosivos ativos, no entanto a dificuldade de detecção do lítio em

técnicas como XPS demonstraram a necessidade de uma investigação futura direcionada a determinação das espécies formadas na região danificada.

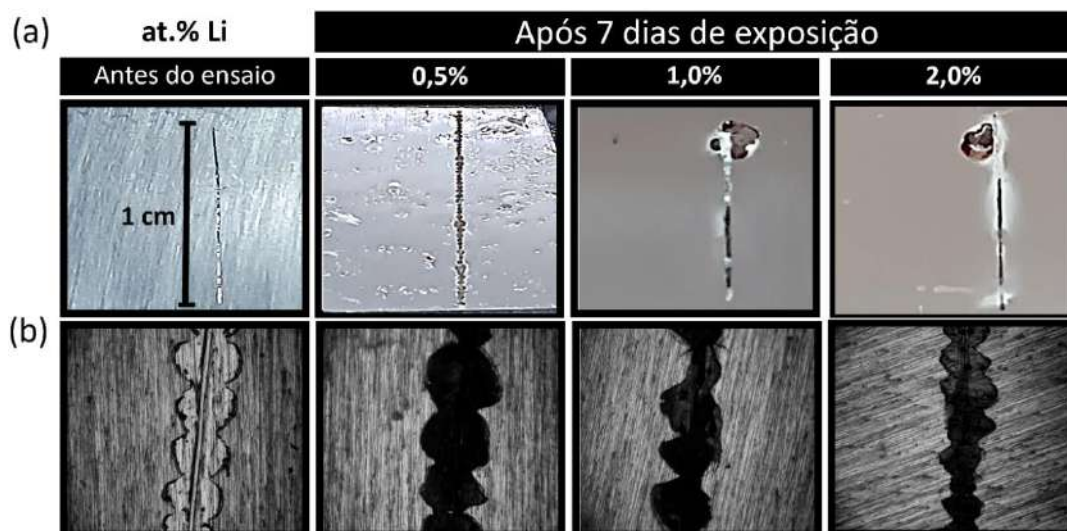


Figura 41. (a) Fotografias e (b) micrografias para revestimentos epóxi-sílica contendo 0,5; 1,0 e 2,0 at% Li após ensaio de névoa salina por um tempo de exposição de 7 dias.

4.3.5. Conclusões parciais

Revestimento epóxi-sílica contendo diferentes proporções de Li_2CO_3 foram desenvolvidos com intuito de obter propriedade de barreira de corrosão ativa para a liga de Al (7075). Os resultados de SAXS demonstram uma mudança na formação da rede híbrida, evidenciada pela heterogeneidade de distribuição dos domínios de sílica, o que levou a redução da eficiência da barreira passiva em comparação com o híbrido não modificado. Contudo, ao comparar com resultados já relatados na literatura para revestimentos a base de epóxi contendo lítio como inibidor, fica evidente que os revestimentos estudados neste trabalho são finos e apresentam boa resistência a corrosão ($10^6 \Omega\text{cm}^2$) e excelente durabilidade (150 dias).

Em relação a capacidade de autorreparo após danos intencionais na superfície do substrato revestido, as medidas de EIS demonstraram uma recuperação do módulo de impedância em baixas frequência com o tempo de imersão em solução salina, bem como da integridade dos filmes mesmo com o risco. Mesmo no teste de nevoa salina não houve corrosão severa do substrato após submissão ao ambiente corrosivo. Logo, fica evidente o potencial do Li_2CO_3 como agente de autorreparo para promover a proteção ativa e com alta durabilidade de substratos metálicos.

4.4. REVESTIMENTO EPÓXI MODIFICADO COM CÉRIO E LÍTIO

4.4.1. Características estruturais do polímero epóxi modificado

Ao longo do desenvolvimento deste trabalho de doutorado um questionamento surgiu a respeito da importância e influência da fase inorgânica de sílica para revestimentos epóxi contendo agente de autorreparo. Para responder essa questão foi realizada a síntese de filmes do polímero epóxi com a incorporação de diferentes sais de cério, lítio e nanopartículas de dióxido de cério. Assim, este capítulo será dedicado a análise mais detalhada da ação de autorrecuperação do polímero epóxi na ausência dos domínios inorgânicos de sílica.

Os inibidores $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$; Li_2CO_3 e CeO_2 foram incorporados ao polímero epóxi em diferentes proporções durante a etapa de polimerização. Isto teve o intuito de avaliar como a quantidade de inibidor afeta na propriedade de barreira ativa do revestimento orgânico depositado na liga de Al (AA7075).

Alguns trabalhos relatam o uso CeO_2 para melhorar a resistência a corrosão de revestimentos a base de epóxi, uma vez que, as partículas de céria atuam como uma barreira adicional impedindo a permeação de espécies corrosivas em direção a superfície do metal^{113–115}. Supõe-se ainda que a propriedade autorreparo dessas partículas pode ser conquistada pela liberação de Ce^{3+} no defeito formando óxidos e hidróxidos, que inibem o processo de corrosão do Al¹¹⁶.

A partir dessas considerações foram realizadas a adição do CeO_2 em diferentes proporções (0,5; 1,0 e 3,0%), assim como para dos demais inibidores. As partículas CeO_2 , previamente sintetizadas, apresentam os padrões de difração de raios X (DRX) como mostrado na Figura 42 (a) (JCPDS N°34-0394) e morfologia esférica com tamanho de cerca de 200 – 230 nm de diâmetro (Figura 42 (a1)). Na Figura 42 (b) pode-se verificar a incorporação das partículas no polímero epóxi com a presença dos picos de difração [(111); (220); (311)] do CeO_2 , sendo este um resultado que indica a modificação do revestimento epóxi com as partículas.

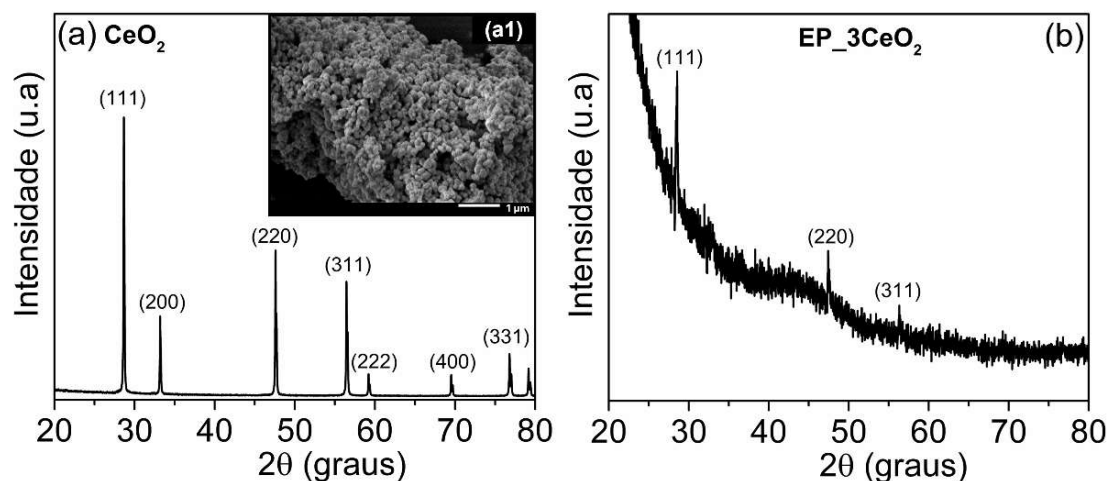


Figura 42. Difratogramas de raios-X para as partículas de (a) CeO_2 e (b) polímero epóxi contendo 3,0% CeO_2 . (a1) Microscopia eletrônica de varredura do pó de CeO_2 .

As amostras em pó do epóxi contendo a maior quantidade de sais de Ce (III) e Ce(IV), CeO_2 e Li_2CO_3 foram analisadas por medidas de XPS, a fim de determinar a composição das mesmas (Figura 43). Com os ajustes dos espectros de C 1s e O 1s pode-se identificar os grupos C-CH, C-N e C-O, associados a reticulação da resina DGEBA com abertura do anel epóxi e ligação com o agente de cura DETA. Ainda, tem-se as ligações O-C=O e O-Mo que se deve a contaminações superficial e sinais de Mo do porta amostra, respectivamente. A deconvolução do átomo de nitrogênio indica, principalmente, grupos amins na região de 299 eV, confirmando mais uma vez a formação da rede tridimensional do polímero epóxi com o DETA. Para as amostras contendo cério, a baixa intensidade do sinal não permitiu quantificar as proporções de Ce(III)/Ce(IV), ainda que tenha sido possível confirmar a presença dos átomos de Ce para as amostras EP_3Ce(III), EP_3Ce(IV) e EP_3CeO₂. Por fim, apenas para amostra EP_2Li foi observado um pequeno sinal do átomo de Li em 56 eV, atribuído a Li_2CO_3 .

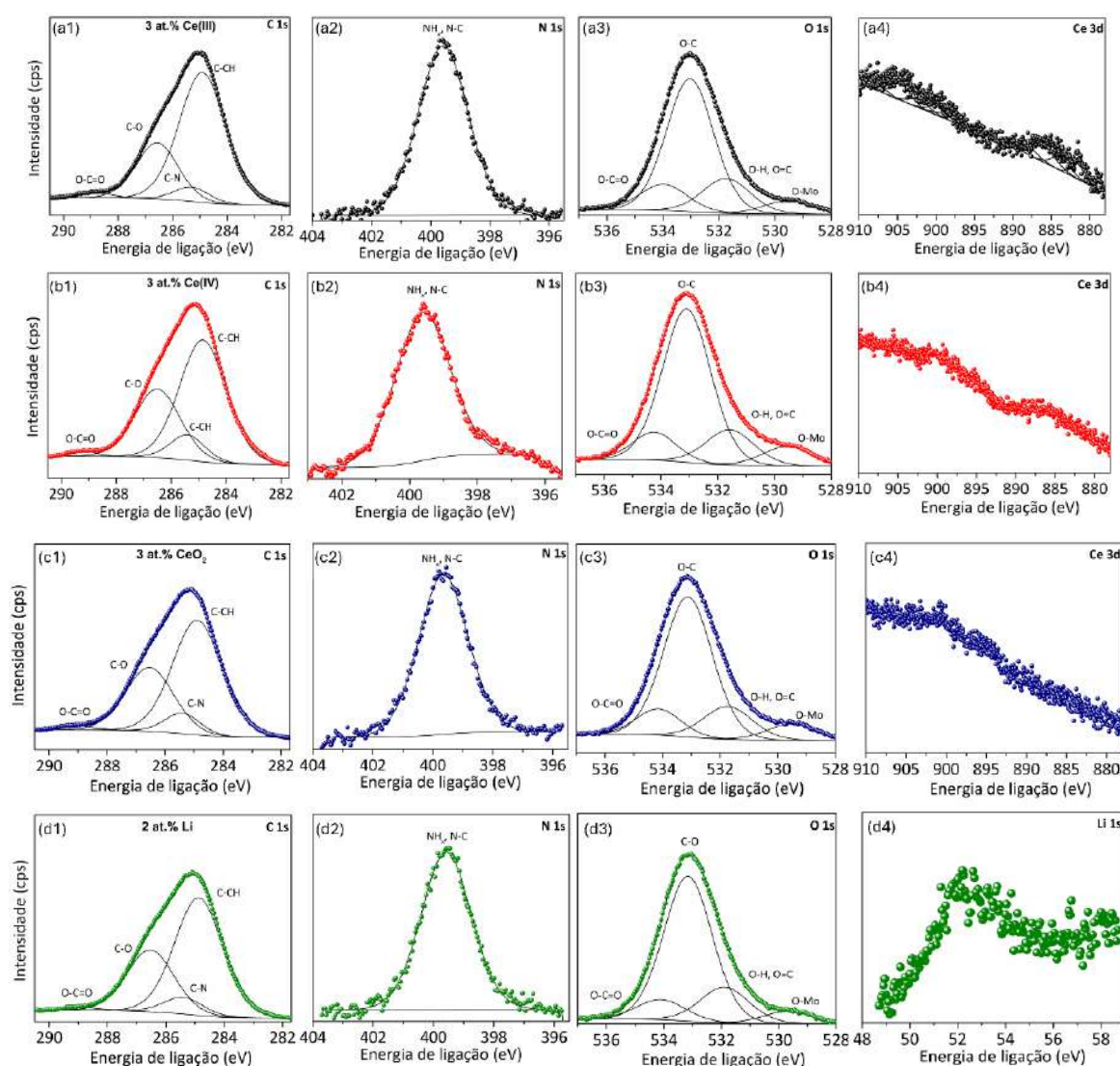


Figura 43. Espectros ajustados de XPS para C 1s, O 1s, Si 2p, N 1s e Li 1s para as amostras (a) EP_3Ce(III); (b) EP_3Ce(IV); (c) EP_3CeO₂ e (d) EP_2Li.

Na Tabela 17 são apresentados alguns parâmetros determinados para os filmes epóxi contendo diferentes proporções dos inibidores, tais como espessura, adesão, ângulo de contato e estabilidade térmica. Para todas as amostras, independente da composição, obteve-se filme fino com espessura de no máximo 14 μm . Em relação à adesão, é explícito a redução da aderência do filme na superfície metálica, este resultado já era esperado, uma vez que a ausência dos domínios de sílica reduz a interação do substrato, sendo essa uma das desvantagens apresentadas por revestimentos orgânicos. Ainda, o ângulo de contato determinado por ensaios de molhabilidade indicaram valores próximos 90°, similar ao que foi observado para os nanocompósitos epóxi-sílica.

A estabilidade térmica para as diferentes composições de revestimentos epóxi foi determinada a partir dos perfis de TG, considerando uma perda de massa de 5%. A incorporação dos agentes autorreparo não provocou mudanças significativas na T_0 em comparação ao polímero epóxi ($\sim 180^\circ\text{C}$). Vale destacar o comportamento diferenciado da amostra com 0,5% CeO_2 , que teve um ganho na estabilidade térmica (250°C), não observado com a incorporação de proporções maiores de partículas de CeO_2 (Tabela 17).

Logo, fica nítido as diferenças nas propriedades físicas do revestimento epóxi sem uma fase inorgânica acoplada, principalmente, em relação as características de estabilidade térmica e de aderência ao substrato. A diminuição da aderência pode ter influências diretas na propriedade de barreira e na capacidade de autorreparo dos diferentes inibidores. Por isso, as medidas de EIS para os substratos revestido imerso em solução salina ao longo do tempo foi importante para compreender o desempenho da resistência a corrosão.

Tabela 17. Características do polímero epóxi contendo diferentes inibidores: espessura do filme; força de adesão ao substrato; ângulo de contato; estabilidade térmica determinada por TG sob atmosfera de N_2 e módulo de impedância em baixa frequência (~ 4 mHz) após 1 e 100 dias em solução salina.

30 dias em solução salina:							
(at.%)		Espessura (μm)	Adesão (MPa)	Ângulo de contato ($^{\circ}$)	T_0 ($^{\circ}\text{C}$)	$ Z _{1d}$ ($\text{M}\Omega\text{cm}^2$)	$ Z _{100d}$ ($\text{M}\Omega\text{cm}^2$)
Ce(III)	0,5	8,2	8,5	88,4	185	10	46,2
	1,0	8,6	6,0	87,6	195	5120	1440
	3,0	13,6	7,5	84,5	190	370	68,8
Ce(IV)	0,5	9,1	5,2	84,5	183	1,86	0,69
	1,0	10,3	6,7	84,5	189	15,6	6,94
	3,0	10,9	7,2	89,0	191	1,70	0,11
CeO ₂	0,5	13,2	7,2	84,4	255	28820	7370
	1,0	14,0	6,2	89,5	180	54500	12600
	3,0	13,9	6,1	89,6	178	14,8	2,68
Li	0,5	10,4	6,9	87,5	185	46,7	0,19
	1,0	9,3	9,0	89,5	183	464000	4840
	2,0	10,4	11,0	89,6	186	22,7	20,0

4.4.2. Proteção contra a corrosão

Na Figura 44 são apresentados os gráficos do módulo de impedância e ângulo de fase em função da frequência para 1 dia de imersão do substrato revestido em solução salina. Os revestimentos com íons Ce (III) apresentaram excelente desempenho de proteção contra a corrosão com valores de impedância na região de baixa frequência de até 5 ordens de grandezas superior a liga de Al não revestida. Este resultado é superior aos relatados anteriormente para os nanocompósitos híbridos, sendo que a para a proporção atômica intermediária (1,0 at.% Ce(III)) obteve-se os melhores resultados (Figura 44 (a)). As curvas do ângulo de fase, também demonstraram a alta eficiência da proteção de barreira da amostra EP_1Ce(III), Φ , aproximando-se a 90° e com isto com o comportamento mais capacitivo dos filmes, em contraste com as demais porcentagens de Ce(III) em que se verifica contribuições mais expressivas das constantes de tempo. A proteção contra corrosão é mantida de maneira eficiente ao longo dos 100 dias de análise, conforme mostrado na Tabela 17.

Para a adição de sais de Ce(IV) na matriz polimérica, verifica-se efeito mais significativo na barreira do revestimento, com valores menores de $|Z|$ em baixas frequências ($\sim 10^7 \Omega \text{cm}^2$), sobretudo a adição de 0,5 e 3,0% Ce(IV) (Figura 44 (b)). Isso ocorre como consequência da formação de caminhos de percolação do eletrólito, como defeitos e poros no filme. Apesar de menos eficiente em comparação aos resultados conquistados para a adição dos íons Ce(III), foi notável a capacidade de proteção do substrato metálico em função do tempo de imersão. Isto leva a acreditar que processos como a conversão do $\text{Ce(IV)} \rightarrow \text{Ce(III)}$ pode ser um dos motivos que levaram a redução da eficiência da barreira para a passagem de espécies corrosivas através do revestimento, sendo prudente destacar que esta hipótese que deve ser mais bem investigada.

A adição das partículas de CeO_2 levaram a resultados excelentes, com resistência a corrosão caracterizada por valores de impedância da ordem $10^{10} \Omega \text{cm}^2$, logo as esferas de céria favoreceram a formação de uma barreira efetiva de proteção da superfície do Al (Figura 44 (c)). Esse alto desempenho de proteção foi conquistado para as menores quantidades das partículas adicionadas a matriz do polímero epóxi, com destaque para amostra a EP_05CeO₂ que apresenta gráfico de Bode do ângulo de fase com perfil de

um platô largo próximo de -90° , logo tem-se uma resposta da impedância capacitiva quase ideal. Assim, o bloqueio da passagem de espécies corrosivas foi favorecido pelas partículas de CeO_2 e como resposta obteve-se alta eficiência de proteção, inclusive estendendo-se para 100 dias de contato com $0,6 \text{ molL}^{-1} \text{ NaCl}$.

Por fim, as medidas de EIS demonstraram que as modificações com íons Li proporcionaram a obtenção de um revestimento com desempenho surpreendentemente satisfatório, sobretudo para amostra EP_1Li, que atingiu valores de $|Z|_{4\text{mHz}}$ próximos a $10^{11} \Omega\text{cm}^2$ e manteve a proteção por longo período de exposição ao meio corrosivo. A eficiência da barreira de proteção para a amostra com 1,0% Li é expressa pelo gráfico de Bode, com Φ aproximando-se de -90° . Para as demais amostras (EP_05Li e EP_2Li) é possível observar variações de Φ com a frequência, logo eventos permeação do eletrólito na superfície do metal estão acontecendo nesses casos (Figura 44 (d)).

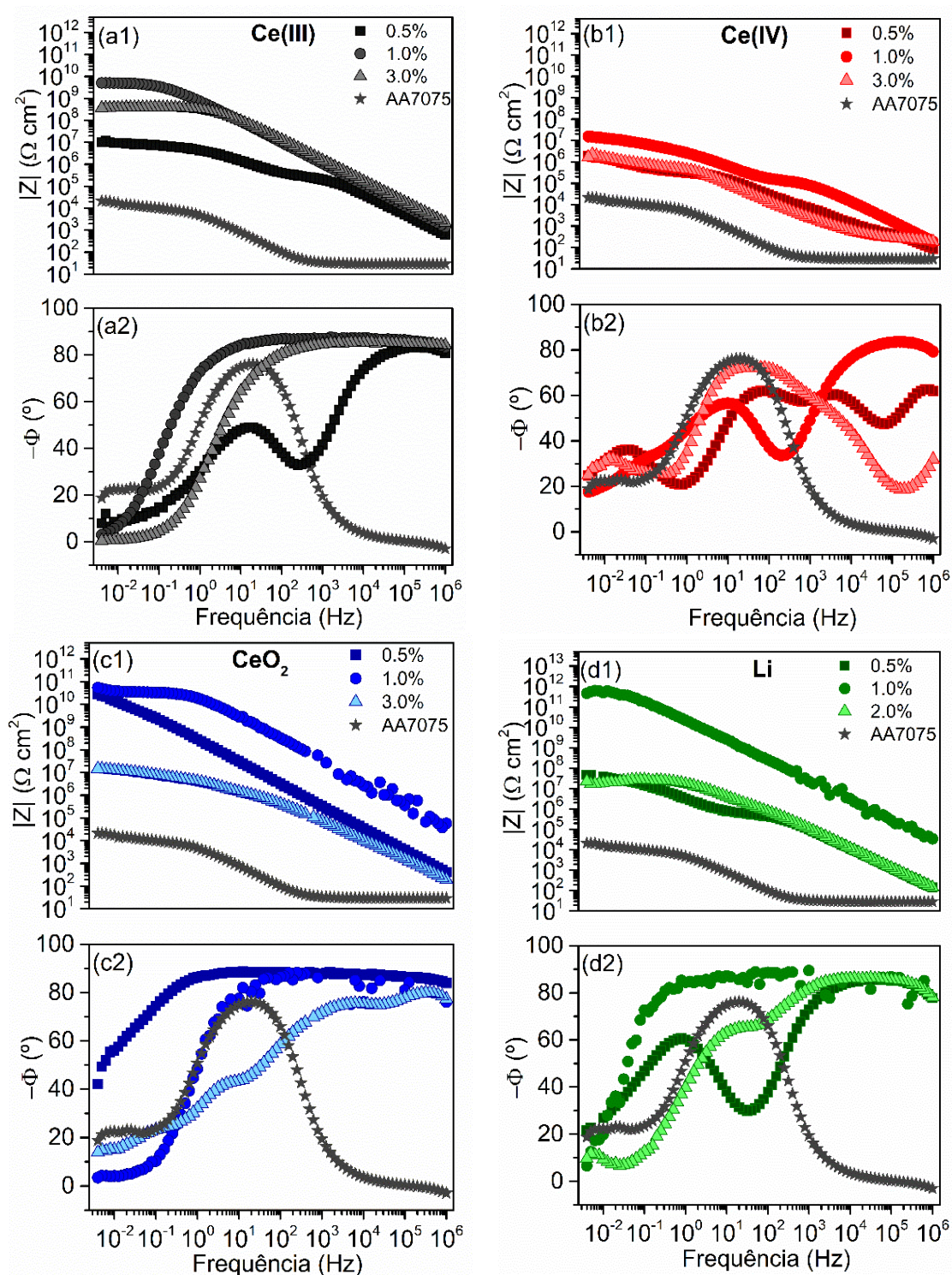


Figura 44. Módulo de impedância e ângulo de fase em função da frequência para amostras com revestimentos epóxi contendo diferentes proporções de (a) Ce(III); (b) Ce(IV); (c) CeO₂ e (d) Li.

A investigação mais detalhada da proteção contra corrosão e da propriedade autorreparo foi realizada por meio da análise do $|Z|_{4\text{mHz}}$ durante o contato dos substratos revestidos com a solução salina. A capacidade de autorrecuperação de uma barreira ativa pode ser caracterizada pela perda da eficiência de proteção seguido do

aumento do valor de $|Z|_{4\text{mHz}}$. Na Figura 45 são apresentados em destaque os eventos de recuperação da proteção como indícios da ação autorreparo para as amostras que apresentaram melhor desempenho, a saber: EP_1Ce(III); EP_1Ce(IV); EP_05CeO₂ e EP_1Li. Para os filmes contendo Ce(III) verificou-se a recuperação de $|Z|_{4\text{mHz}}$ para 50; 200 e 265 dias. Enquanto na amostra EP_1Ce(IV) nota-se este evento logo para 14 dias e posteriormente para 180 dias de imersão. As amostras EP_05CeO₂ e EP_1Li foram acompanhadas ao longo de 100 dias, e mostram o aumento de $|Z|_{4\text{mHz}}$ com 50 e 100 dias, no primeiro caso e 50 dias para a modificação com Li. Esses resultados demonstram, além da excelente durabilidade dos revestimentos, o potencial de propriedade de barreira ativa impulsionado pelo uso dos diferentes inibidores.

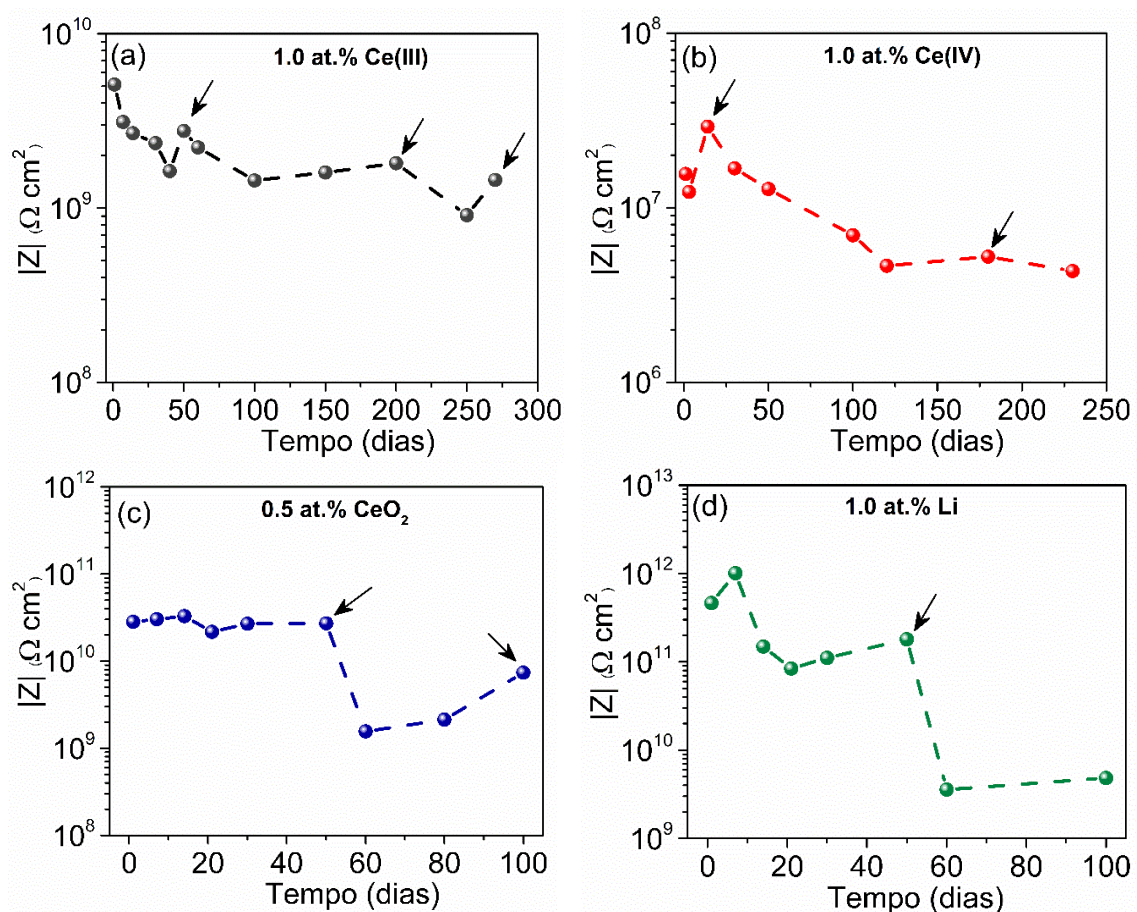


Figura 45. Módulo de impedância em função do tempo de imersão em solução salina para amostras de revestimento epóxi com (a) 1,0% Ce(III); (b) 1,0% Ce(IV); (c) 0,5% CeO₂ e (d) 1,0% Li. Com destaque para a recuperação do $|Z|$ indicado pelas setas.

Os ensaios de névoa salina foram conduzidos para as melhores amostras, em que um risco de 1 cm foi feito na superfície do substrato revestido, seguido a exposição

dos mesmos a condições de corrosão acelerada. É interessante observar através das imagens dispostas na Figura 46, que a região do defeito não apresentou pontos de corrosão significativo. Todavia, são nítidos os efeitos da exposição a névoa salina na integridade dos revestimentos, com a formação de defeitos e a degradação do filme, principalmente para as amostras com Ce(III), Ce(IV) e Li. Em relação a EP_05CeO₂ não há indícios da degradação do filme como observado para as demais, no entanto verificou-se o desprendimento do revestimento e consequente exposição da superfície da liga metálica devido à baixa adesão. Essas são observações importantes e que definem o desempenho da proteção ativa sob condições mais extremas de corrosão. A partir disso, pode-se concluir que a ausência de uma fase inorgânica provoca perdas significativas na durabilidade dos revestimentos.

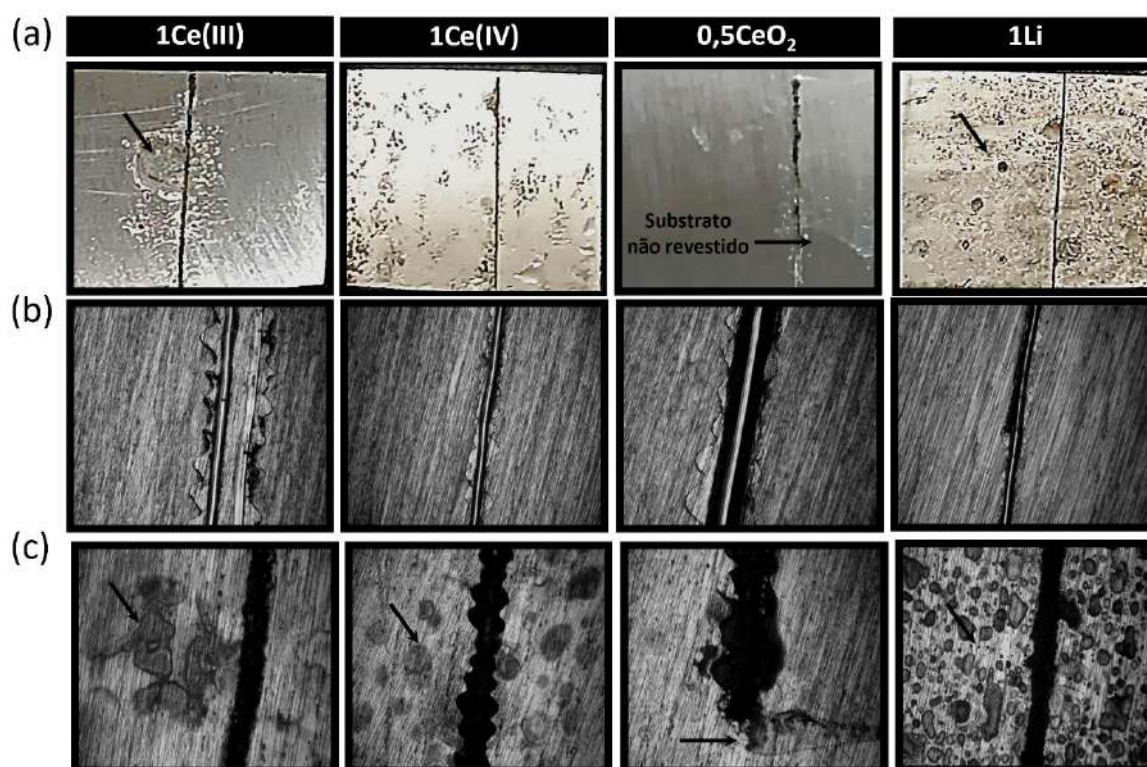


Figura 46. (a) Imagens dos revestimentos epóxi contendo 1% Ce(III); 1% Ce(IV); 0,5% CeO₂ e 1,0% Li após ensaio de névoa salina com tempo de exposição de 7 dias. (b) Microscopia da região do risco antes e (c) após o teste.

4.4.3. Conclusões parciais

Filmes poliméricos finos de epóxi com espessura em torno 14μm e propriedade proteção ativa contra corrosão foram sintetizados a partir da adição de agentes autorreparo, tais como: Ce(NO₃)₃.6H₂O; (NH₄)₂Ce(NO₃)₆; Li₂CO₃ e partículas de CeO₂. As

modificações levaram a adesão entre 6 – 11 MPa, ou seja, próximo ao alcançado para o polímero sem aditivos (~8 MPa) e inferior aos nanocompósitos híbridos epóxi-sílica. A estabilidade térmica determinada por medidas de TG na faixa de 180-255 °C a depender do tipo de inibidor e da porcentagem utilizada.

A resistência a corrosão dos substratos revestidos com epóxi em solução salina ao longo do tempo foi avaliada por EIS. Os resultados indicaram excelentes propriedades anticorrosiva e capacidade de autorreparo com a recuperação dos valores de $|Z|$ em baixas frequências. As diferentes proporções dos inibidores foram avaliadas, com destaque para as amostras EP_1Ce(III); EP_1Ce(IV); EP_05CeO₂ e EP_1Li, que apresentaram melhor desempenho de proteção contra corrosão.

Por fim, para os revestimentos riscados foram realizados ensaios de névoa salina durante de 7 dias, após este período foi possível observar indícios de degradação e desprendimento dos filmes, demonstram que a ausência dos domínios de sílica tem efeitos significativos na durabilidade e adesão dos revestimentos.

CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Nesta tese de doutorado diferentes estratégias foram adotadas para o desenvolvimento de revestimentos anticorrosivos a base de epóxi com excelente desempenho de proteção contra corrosão, aliando a eficiência da barreira passiva e a capacidade de autorrecuperação após danos e falhas no revestimento em condições de corrosão acelerada. O maior desafio observado envolve a incorporação dos inibidores de corrosão preservando a densidade de reticulação da rede híbrida e/ou polimérica.

A otimização da quantidade dos domínios de sílica favoreceu a formação do nanocompósito epóxi-sílica com excelente desempenho de proteção contra a corrosão e alta durabilidade ($\sim 10^{10} \Omega \text{ cm}^2$). Neste sistema a proteção ocorreu por bloqueio físico que impede a permeação de espécies corrosivas em direção a superfície metálica. Assim, a propriedade de proteção ativa foi obtida por meio da incorporação de sais de Ce(III), Ce(IV) e Li_2CO_3 . Sendo possível verificar a ação autorreparo após danos intencionais na superfície e ensaios de névoa salina.

Os revestimentos epóxi com a adição de inibidores destacam-se pelo ótimo desempenho de atividade anticorrosiva, com destaque para adição das partículas de CeO_2 em que as esferas de céria atuam como uma barreira adicional impedindo a permeação do eletrólito. Por outro lado, a ausência de uma fase inorgânica afeta a durabilidade dos revestimentos em condições de corrosão acelerada, caracterizado pela degradação da impedância e baixa adesão do filme.

A partir de todas as análises realizadas até aqui, pode-se inferir que os resultados conquistados nesta tese projeto foram bastante satisfatório e apontam para novas perspectivas focadas na compreensão dos mecanismos de autorreparação dos diferentes inibidores, com o mapeamento mais detalhado das espécies presentes na região do defeito. Ainda, a projeção de novos sistemas baseados em múltiplas camadas pode ser uma estratégia interessante para obter proteção ativa com alta vida útil, o que se apresenta como uma interessante possibilidade a ser melhor explorada futuramente.

REFERÊNCIAS

1. MERÇON, F.; GUIMARÃES, P. I. C.; MAINIER, F. B. Corrosão: Um Exemplo Usual de Fenômeno Químico. **Química Nova na Escola**, v. 19, p. 11–14, 2004.
2. BRASUNAS A. DE S., D. L. S. V. *Corrosion basics: an introduction*. TX: **National Association of Corrosion Engineers**, 1984.
3. SHREIR, L. L.; JARMAN, R. A.; BURSTEN, G. T. *Corrosion Metal-Environment Reactions*. Elsevier, 1994.
4. GENTIL, V. *Corrosão. Livros Técnicos e Científicos*, 1996.
5. MARCEAU, R. K. W.; DORIN, T. Chapter 1 - New Research Techniques in Aluminium Alloy Development. **Woodhead Publishing Series in Metals and Surface Engineering** p. 1–46, 2018.
6. ROSS K.W. MARCEAU, T. D. New Research Techniques in Aluminium Alloy Development. **Fundamentals of Aluminium Metallurgy**, p. 1–20, (2018).
7. FOLE, R. T. Localized Corrosion of Aluminum Alloys—A Review, **Corrosion**, 1986.
8. XHANARI, K.; FINŠGAR, M. Organic corrosion inhibitors for aluminum and its alloys in chloride and alkaline solutions: A review. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 12, n. 8, p. 4646–4663, 2019.
9. XHANARI, K. *et al.* Green corrosion inhibitors for aluminium and its alloys: a review. **RSC Advances**, v. 7, n. 44, p. 27299–27330, 2017.
10. SCHEM, M. *et al.* CeO₂-filled sol-gel coatings for corrosion protection of AA2024-T3 aluminium alloy. **Corrosion Science**, v. 51, n. 10, p. 2304–2315, 2009.
11. IANNUCCI, L.; PARVIS, M.; SANGERMANO, M.; ANGELINI, E.; GRASSINI, S. Organic-inorganic hybrid coatings for corrosion protection. **Metallurgia Italiana**, v. 111, n. 11–12, p. 59–63, 2019.
12. RÊGO, G. C.; BANDEIRA, R. M.; VAN DRUNEN, J.; TREMILOSI-FILHO, G.; CASTELETTI, L. C. Multi-layer organic-inorganic hybrid anticorrosive coatings for protection of medium carbon steel. **Materials Chemistry and Physics**, v. 303, 2023.
13. XU, C.; LIU, W. Organic-inorganic hybrid corrosion protection coating materials for offshore wind power devices: a mini-review and perspective. **Molecular Crystals and Liquid Crystals**, v. 710, n. 1, p. 74–89, 2020.
14. CAPRICHIO, J. C.; FOX, B.; HAMEED, N. Multifunctionality in Epoxy Resins. **Polymer Reviews**, v. 60, n. 1, p. 1–41, 2020.
15. JIN, F. L.; LI, X.; PARK, S. J. Synthesis and application of epoxy resins: A review. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 29, p. 1–11, 2015.

16. UNNIKRISHNAN, K. P.; THACHIL, E. T. Toughening of epoxy resins. **Designed Monomers and Polymers**, v. 9, n. 2, p. 129–152, 2006.
17. EHLERS, J.-E. *et al.* Theoretical Study on Mechanisms of the Epoxy–Amine Curing Reaction. **Macromolecules**, v. 40, n. 12, p. 4370–4377, 2007.
18. XIANG, Q.; XIAO, F. Applications of epoxy materials in pavement engineering. **Construction and Building Materials**, v. 235, p. 117529, 2020.
19. VERMA, C. *et al.* Epoxy resins as anticorrosive polymeric materials: A review. **Reactive and Functional Polymers**, v. 156, p. 104741, 2020.
20. SINGLA, M.; CHAWLA, V. Mechanical Properties of Epoxy Resin-Fly Ash Composite. **Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering**, v. 9, n. 3, 2010.
21. VERMA, C. *et al.* Epoxy resins as anticorrosive polymeric materials: A review. **Reactive and Functional Polymers**, v. 156, 2020.
22. RAMEZANZADEH, B.; KARIMI, B.; RAMEZANZADEH, M.; ROSTAMI, M. Synthesis and characterization of polyaniline tailored graphene oxide quantum dot as an advance and highly crystalline carbon-based luminescent nanomaterial for fabrication of an effective anti-corrosion epoxy system on mild steel. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 95, p. 369–382, 2019.
23. RAMEZANZADEH, B.; BAHLAKEH, G.; MOHAMADZADEH MOGHADAM, M. H.; MIRAFATAB, R. Impact of size-controlled p-phenylenediamine (PPDA)-functionalized graphene oxide nanosheets on the GO-PPDA/Epoxy anti-corrosion, interfacial interactions and mechanical properties enhancement: Experimental and quantum mechanics investigations. **Chemical Engineering Journal**, v. 335, p. 737–755, 2018.
24. ZHANG, L. *et al.* Robust photothermal superhydrophobic coatings with dual-size micro/nano structure enhance anti-/de-icing and chemical resistance properties. **Chemical Engineering Journal**, v. 446, 2022.
25. BEHZADNASAB, M.; MIRABEDINI, S. M.; ESFANDEH, M.; FARNOOD, R. R. Evaluation of corrosion performance of a self-healing epoxy-based coating containing linseed oil-filled microcapsules via electrochemical impedance spectroscopy. **Progress in Organic Coatings**, v. 105, p. 212–224, 2017.
26. RAMEZANZADEH, M.; RAMEZANZADEH, B.; BAHLAKEH, G.; TATI, A.; MAHDAVIAN, M. Development of an active/barrier bi-functional anti-corrosion system based on the epoxy nanocomposite loaded with highly coordinated functionalized zirconium-based nanoporous metal-organic framework (Zr-MOF). **Chemical Engineering Journal**, v. 408, 2021.
27. UVIDA, M. C.; ALMEIDA, A. de A.; PULCINELLI, S. H.; SANTILLI, C. V.; HAMMER, P. Structural Properties of Epoxy–Silica Barrier Coatings for Corrosion Protection of Reinforcing Steel. **Polymers**, v. 14, n. 17, 2022.

28. BRUSCIOTTI, F. *et al.* Hybrid epoxy-silane coatings for improved corrosion protection of Mg alloy. **Corrosion Science**, v. 67, p. 82–90, 2013.
29. JUDEINSTEIN, P.; SANCHEZ, C. Jmc1996. **J. Mater. Chem.**, v. 6, n. 4, p. 511–525, 1996.
30. NAZIR, T.; AFZAL, A.; SIDDIQI, H. M.; AHMAD, Z.; DUMON, M. Thermally and mechanically superior hybrid epoxy–silica polymer films via sol–gel method. **Progress in Organic Coatings**, v. 69, n. 1, p. 100–106, 2010.
31. SANCHEZ, C.; SHEA, K. J.; KITAGAWA, S.; SCHUBERT, U. Hybrid materials themed issue Cluster-based inorganic–organic hybrid materials. **Chemical Society Reviews**, v. 40, n. 2, p. 453–1152, 2011.
32. WOJCIK, A. B.; KLEIN, L. C. Transparent Organic/Inorganic Hybrid Gels: A Classification Scheme. **Applied Organometallic Chemistry**, v. 11, n. 2, p. 129–135, 1997.
33. CIRIMINNA, R. *et al.* The sol-gel route to advanced silica-based materials and recent applications. **Chemical Reviews**, v. 113, n. 8, p. 6592–6620, 2013.
34. FIGUEIRA, R. B.; SILVA, C. J. R.; PEREIRA, E. V. Organic–inorganic hybrid sol–gel coatings for metal corrosion protection: a review of recent progress. **Journal of Coatings Technology and Research**, v. 12, n. 1, p. 1–35, 2014.
35. SANCHEZ, C.; SHEA, K. J.; KITAGAWA, S.; SCHUBERT, U. Hybrid materials themed issue Cluster-based inorganic–organic hybrid materials. **Chem. Soc. Rev.**, v. 40, n. 2, p. 575, 2010.
36. DOS SANTOS, F. C. *et al.* On the structure of high performance anticorrosive PMMA-siloxane-silica hybrid coatings. **RSC Advances**, v. 5, n. 129, p. 106754–106763, 2015.
37. DOS SANTOS, F. C.; PULCINELLI, S. H.; SANTILLI, C. V.; HAMMER, P. Protective PMMA-silica coatings for aluminum alloys: Nanostructural control of elevated thermal stability and anticorrosive performance. **Progress in Organic Coatings**, v. 152, n. December 2020, 2021.
38. TORRICO, R. F. A. O. *et al.* Structure and properties of epoxy-siloxane-silica nanocomposite coatings for corrosion protection. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 513, p. 617–628, 2018.
39. STANKIEWICZ, A.; SZCZYGIŁ, I.; SZCZYGIŁ, B. Self-healing coatings in anti-corrosion applications. **Journal of Materials Science**, v. 48, n. 23, p. 8041–8051, 2013.
40. HARB, S. V. *et al.* Structural properties of cerium doped siloxane-PMMA hybrid coatings with high anticorrosive performance. **RSC Advances**, v. 5, n. 20, p. 15414–15424, 2015.
41. TRENTIN, A. *et al.* Dual Role of Lithium on the Structure and Self-Healing Ability of PMMA-Silica Coatings on AA7075 Alloy. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 11, n. 43, p. 40629–40641, 2019.

42. KARTSONAKIS, I. A.; KONTIZA, A.; KANELLOPOULOU, I. A. Advanced Micro/Nanocapsules for Self-Healing Coatings. **Applied Sciences**, v. 14, n. 18, 2024.
43. YIMYAI, T.; CRESPIY, D.; ROHWERDER, M. Corrosion-Responsive Self-Healing Coatings. *Advanced Materials* v. 35, n. 47, 2023.
44. ZHANG, F. *et al.* Self-healing mechanisms in smart protective coatings: A review. **Corrosion Science**, v. 144, p. 74–88, 2018.
45. MOSA, J.; ROSERO-NAVARRO, N. C.; APARICIO, M. Active corrosion inhibition of mild steel by environmentally friendly Ce-doped organic-inorganic sol-gel coatings. **RSC Advances**, v. 6, n. 46, p. 39577–39586, 2016.
46. CALADO, L. M.; TARYBA, M. G.; CARMEZIM, M. J.; MONTEMOR, M. F. Self-healing ceria-modified coating for corrosion protection of AZ31 magnesium alloy. **Corrosion Science**, v. 142, p. 12–21, 2018.
47. VISSER, P. *et al.* The corrosion protection of AA2024-T3 aluminium alloy by leaching of lithium-containing salts from organic coatings. **Faraday Discussions**, v. 180, p. 511–526, 2015.
48. HARB, S. V. *et al.* Effective corrosion protection by eco-friendly self-healing PMMA-cerium oxide coatings. **Chemical Engineering Journal**, v. 383, 2020.
49. HAGER, M. D.; GREIL, P.; LEYENS, C.; VAN DER ZWAAG, S.; SCHUBERT, U. S. Self-Healing Materials. 2010.
50. van der ZWAAG, S. *Self-Healing Materials: An Alternative Approach to 20 Centuries of Materials Science*. **Springer**, 2019.
51. WANG, S.; URBAN, M. W. Self-healing polymers. *Nature Reviews Materials* v. 5, n. 8, p. 562–583, 2020.
52. WU, D. Y.; MEURE, S.; SOLOMON, D. Self-healing polymeric materials: A review of recent developments. **Progress in Polymer Science**, v. 33, n. 5, p. 479–522, 2008.
53. KARTSONAKIS, I. A.; KONTIZA, A.; KANELLOPOULOU, I. A. Advanced Micro/Nanocapsules for Self-Healing Coatings. **Applied Sciences**, v. 14, n. 18, 2024.
54. MONTICELLI, C. Corrosion Inhibitors. **Encyclopedia of Interfacial Chemistry**, p. 164–171, 2018.
55. AL-AMIERY, A. A.; ISAHAK, W. N. R. W.; AL-AZZAWI, W. K. Corrosion Inhibitors: Natural and Synthetic Organic Inhibitors. **Lubricants**, v. 11, n. 4, 2023.
56. AL-AMIERY, A. A.; YOUSIF, E.; ISAHAK, W. N. R. W.; AL-AZZAWI, W. K. A Review of Inorganic Corrosion Inhibitors: Types, Mechanisms, and Applications. **Tribology in Industry**, v. 45, n. 2, p. 313–339, 2023.

57. CALADO, L. M.; TARYBA, M. G.; MOROZOV, Y.; CARMEZIM, M. J.; MONTEMOR, M. F. Cerium phosphate-based inhibitor for smart corrosion protection of WE43 magnesium alloy. **Electrochimica Acta**, v. 365, p. 137368, 2021.
58. ZHANG, G. *et al.* Active corrosion protection by a smart coating based on a MgAl-layered double hydroxide on a cerium-modified plasma electrolytic oxidation coating on Mg alloy AZ31. **Corrosion Science**, v. 139, p. 370–382, 2018.
59. TRENTIN, A. *et al.* Dual Role of Lithium on the Structure and Self-Healing Ability of PMMA-Silica Coatings on AA7075 Alloy. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 11, n. 43, 2019.
60. SUEGAMA, P. H.; DE MELO, H. G.; 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.
61. HARB, S. V. *et al.* Effective corrosion protection by eco-friendly self-healing PMMA-cerium oxide coatings. **Chemical Engineering Journal**, v. 383, n. May 2019, p. 123219, 2020.
62. VISSER, P.; LIU, Y.; TERRY, H.; MOL, J. M. C. Lithium salts as leachable corrosion inhibitors and potential replacement for hexavalent chromium in organic coatings for the protection of aluminum alloys. **Journal of Coatings Technology Research**, v. 13, p. 557–566, 2016.
63. MARCOEN, K. *et al.* Compositional study of a corrosion protective layer formed by leachable lithium salts in a coating defect on AA2024-T3 aluminium alloys. **Progress in Organic Coatings**, v. 119, n. September 2017, p. 65–75, 2018.
64. VISSER, P.; TERRY, H.; MOL, J. M. C. On the importance of irreversibility of corrosion inhibitors for active coating protection of AA2024-T3. **Corrosion Science**, v. 140, p. 272–285, 2018.
65. VISSER, P.; TERRY, H.; MOL, J. M. C. Active corrosion protection of various aluminium alloys by lithium-leaching coatings. **Surface and Interface Analysis**, v. 51, n. 12, p. 1276–1287, 2019.
66. DIELEMAN, C. D.; DENISSEN, P. J.; GARCIA, S. J. Long-Term Active Corrosion Protection of Damaged Coated-AA2024-T3 by Embedded Electrospun Inhibiting Nanonetworks. **Advanced Materials Interfaces**, v. 5, n. 12, 2018.
67. SUEGAMA, P. H. *et al.* 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.
68. HU, T.; SHI, H.; FAN, S.; LIU, F.; HAN, E.-H. Cerium tartrate as a pigment in epoxy coatings for corrosion protection of AA 2024-T3. **Progress in Organic Coatings**, v. 105, p. 123–131, 2017.

69. CALADO, L. M.; TARYBA, M. G.; MOROZOV, Y.; CARMEZIM, M. J.; MONTEMOR, M. F. Cerium phosphate-based inhibitor for smart corrosion protection of WE43 magnesium alloy. **Electrochimica Acta**, v. 365, p. 137368, 2021.
70. CALADO, L. M.; TARYBA, M. G.; MOROZOV, Y.; CARMEZIM, M. J.; MONTEMOR, M. F. Novel smart and self-healing cerium phosphate-based corrosion inhibitor for AZ31 magnesium alloy. **Corrosion Science**, v. 170, p. 108648, 2020.
71. MOROZOV, Y. *et al.* Epoxy coatings modified with a new cerium phosphate inhibitor for smart corrosion protection of steel. **Corrosion Science**, v. 159, p. 108128, 2019.
72. VISSER, P.; TERRYN, H.; MOL, J. M. C. Active corrosion protection of various aluminium alloys by lithium-leaching coatings. **Surface and Interface Analysis**, v. 51, n. 12, p. 1276–1287, 2019.
73. ZHANG, C.; MI, X.; TIAN, J.; ZHANG, J.; XU, T. Supported Ionic Liquid Silica as Curing Agent for Epoxy Composites with Improved Mechanical and Thermal Properties. **Polymers**, v. 9, n. 10, 2017.
74. CRUZ-QUESADA, G.; ESPINAL-VIGURI, M.; LÓPEZ-RAMÓN, M. V.; GARRIDO, J. J. Hybrid xerogels: Study of the sol-gel process and local structure by vibrational spectroscopy. **Polymers**, v. 13, n. 13, 2021.
75. TUDORACHI, N.; MUSTATA, F. Curing and thermal degradation of diglycidyl ether of bisphenol A epoxy resin crosslinked with natural hydroxy acids as environmentally friendly hardeners. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 13, n. 1, p. 671–682, 2020.
76. NIKOLIC, G. *et al.* Fast Fourier transform IR characterization of epoxy GY systems crosslinked with aliphatic and cycloaliphatic EH polyamine adducts. **Sensors**, v. 10, n. 1, p. 684–696, 2010.
77. GONZÁLEZ, M. G.; CABANELAS, J. C.; BASELGA, J. Applications of FTIR on Epoxy Resins - Identification, Monitoring the Curing Process, Phase Separation and Water Uptake. **Infrared Spectroscopy - Materials Science, Engineering and Technology**, v. 2, 2012.
78. DENQ, B. L.; HU, Y. S.; CHEN, L. W.; CHIU, W. Y.; WU, T. R. The curing reaction and physical properties of DGEBA/DETA epoxy resin blended with propyl ester phosphazene. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 74, n. 1, p. 229–237, 1999.
79. TUDORACHI, N.; MUSTATA, F. Curing and thermal degradation of diglycidyl ether of bisphenol A epoxy resin crosslinked with natural hydroxy acids as environmentally friendly hardeners. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 13, n. 1, p. 671–682, 2020.
80. MERAD, L. *et al.* In-situ monitoring of the curing of epoxy resins by Raman spectroscopy. **Polymer Testing**, v. 28, n. 1, p. 42–45, 2009.
81. RIEGEL, B. *et al.* Kinetic investigations of hydrolysis and condensation of the glycidoxypropyltrimethoxysilaneraminopropyltriethoxy-silane system by means of FT-Raman spectroscopy I. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 226, 1998.

82. HARDIS, R.; JESSOP, J. L. P.; PETERS, F. E.; KESSLER, M. R. Cure kinetics characterization and monitoring of an epoxy resin using DSC, Raman spectroscopy, and DEA. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 49, p. 100–108, 2013.
83. DAVIS, S. R.; BROUGH, A. R.; ATKINSON, A. Formation of silica/epoxy hybrid network polymers. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 315, p. 197–205, 2003.
84. DONG, H. *et al.* Methyltrimethoxysilane Sol-Gel Polymerization in Acidic Ethanol Solutions Studied by ²⁹Si NMR Spectroscopy. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 28, n. 1, p. 5–14, 2003.
85. 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.
86. 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.
87. BRUNET, F. Polymerization reactions in methyltriethoxysilane studied through ²⁹Si NMR with polarization transfer. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 231, n. 1, p. 58–77, 1998.
88. OCHBAUM, G.; BITTON, R. Using small-angle X-ray scattering (SAXS) to study the structure of self-assembling biomaterials. **Self-assembling Biomaterials**. p. 291–304, 2018.
89. HAMMOUDA, B. A new Guinier-Porod model. **Journal of Applied Crystallography**, v. 43, n. 4, p. 716–719, 2010.
90. UVIDA, M. C.; ALMEIDA, A. de A.; PULCINELLI, S. H.; SANTILLI, C. V.; HAMMER, P. Structural Properties of Epoxy–Silica Barrier Coatings for Corrosion Protection of Reinforcing Steel. **Polymers**, v. 14, n. 17, 2022.
91. PISCITELLI, F. *et al.* Plasticizing and reinforcing features of siloxane domains in amine-cured epoxy/silica hybrids. **Macromolecular Materials and Engineering**, v. 298, n. 8, p. 896–909, 2013.
92. WENG, W. H.; CHANG, C. C.; CHEN, H. Epoxy-silica hybrid materials synthesized via sol-gel process. **Composite Interfaces**, v. 11, n. 8–9, p. 631–641, 2005.
93. KONG, Y.; HAY, J. N. The measurement of the crystallinity of polymers by DSC. **Polymer**, v. 43, n. 14, p. 3873–3878, 2002.
94. GATEMAN, S. M. *et al.* On the use of a constant phase element (CPE) in electrochemistry. **Current Opinion in Electrochemistry**, v. 36, 2022.

95. CHEN, Y. M. *et al.* Identification of Resistivity Distributions in Dielectric Layers by Measurement Model Analysis of Impedance Spectroscopy. **Electrochimica Acta**, v. 219, p. 312–320, 2016.
96. AMAND, S. *et al.* Constant-phase-element behavior caused by inhomogeneous water uptake in anti-corrosion coatings. **Electrochimica Acta**, v. 87, p. 693–700, 2013.
97. SUEGAMA, P. H. *et al.* 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.
98. DRUART, M. E. *et al.* Impact of the addition of cerium salts (Ce(III) and Ce(IV)) on formation and ageing of a silica sol-gel layer. **Surface and Coatings Technology**, v. 304, p. 40–50, 2016.
99. GARCIA-HERAS, M. *et al.* Preparation and electrochemical study of cerium-silica sol-gel thin films. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 380, p. 219–224, 2004.
100. MONTEMOR, M. F.; FERREIRA, M. G. S. Electrochemical study of modified bis-[triethoxysilylpropyl] tetrasulfide silane films applied on the AZ31 Mg alloy. **Electrochimica Acta**, v. 52, n. 27, p. 7486–7495, 2007.
101. DOS SANTOS, F. C. *et al.* On the structure of high performance anticorrosive PMMA-siloxane-silica hybrid coatings. **RSC Advances**, v. 5, n. 129, p. 106754–106763, 2015.
102. DAVENPORT, A. J.; ISAACS, H. S.; KENDIG, M. W. XANES investigation of the role of cerium compounds as corrosion inhibitors for aluminum. **Corrosion Science**, v. 32, n. 5, 1991.
103. ALDYKIEWICZ, A. J.; DAVENPORT, A. J.; ISAACS, H. S. Studies of the Formation of Cerium-Rich Protective Films Using X-Ray Absorption Near-Edge Spectroscopy and Rotating Disk Electrode Methods. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 143, n. 1, p. 147, 1996.
104. MINHAS, B.; DINO, S.; HUANG, L.; WU, D. Active Corrosion Protection by Epoxy Coating on Li₂CO₃-Pretreated Anodized Aluminum Alloy 2024-T3. **Frontiers in Materials**, v. 8, 2022.
105. KOSARI, A. *et al.* Laterally resolved formation mechanism of a lithium-based conversion layer at the matrix and intermetallic particles in aerospace aluminium alloys. **Corrosion Science**, v. 190, 2021.
106. MINHAS, B.; DINO, S.; HUANG, L.; WU, D. Active Corrosion Protection by Epoxy Coating on Li₂CO₃-Pretreated Anodized Aluminum Alloy 2024-T3. **Frontiers in Materials**, v. 8, 2022.
107. RYU, T. *et al.* Mechanochemical synthesis of silica-lithium manganese oxide composite for the efficient recovery of lithium ions from seawater. **Solid State Ionics**, v. 308, p. 77–83, 2017.

108. SARMENTO, V. H. V; DAHMOUCHE, K.; SANTILLI, C. V; PULCINELLI, S. H.; CRAIEVICH, A. F. Small-angle X-ray and nuclear-magnetic resonance study of siloxane-PMMA hybrids prepared by the sol-gel process. **J. Appl. Cryst.**, v. 36, 2003.
109. MINHAS, B.; DINO, S.; HUANG, L.; WU, D. Active Corrosion Protection by Epoxy Coating on Li_2CO_3 -Pretreated Anodized Aluminum Alloy 2024-T3. **Frontiers in Materials**, v. 8, 2022.
110. DIELEMAN, C. D.; DENISSEN, P. J.; GARCIA, S. J. Long-Term Active Corrosion Protection of Damaged Coated-AA2024-T3 by Embedded Electrospun Inhibiting Nanonetworks. **Advanced Materials Interfaces**, v. 5, n. 12, 2018.
111. YAN, H. *et al.* Self-dispersing complex lithium-based thickener fiber for high-performance anti-corrosion/wear epoxy coating filler. **Applied Surface Science**, v. 563, 2021.
112. DREWIEN, C. A.; EATOUGH, M. O.; TALLANT, D. R.; HILLS, C. R.; BUCHHEIT, R. G. Lithium-aluminum-carbonate-hydroxide hydrate coatings on aluminum alloys: Composition, structure, and processing bath chemistry. **Journal of Materials Research**, v. 11, n. 6, p. 1507–1513, 1996.
113. LI, H.; WANG, J.; YANG, J.; ZHANG, J.; DING, H. Large CeO_2 nanoflakes modified by graphene as barriers in waterborne acrylic coatings and the improved anticorrosion performance. **Progress in Organic Coatings**, v. 143, 2020.
114. SABZAVAR, S.; GHAHARI, M.; ROSTAMI, M.; SARI, M. G. Preparation of active–passive anticorrosion antistatic epoxy nanocomposite coatings loaded with CeO_2 , $\text{CeO}_2@\text{C}$, and CHS particles. **Journal of Coatings Technology and Research**, v. 21, n. 4, p. 1263–1279, 2024.
115. LIU, X.; GU, C.; WEN, Z.; HOU, B. Improvement of active corrosion protection of carbon steel by water-based epoxy coating with smart CeO_2 nanocontainers. **Progress in Organic Coatings**, v. 115, p. 195–204, 2018.
116. CALADO, L. M.; TARYBA, M. G.; CARMEZIM, M. J.; MONTEMOR, M. F. Self-healing ceria-modified coating for corrosion protection of AZ31 magnesium alloy. **Corrosion Science**, v. 142, p. 12–21, 2018.

ANEXOS

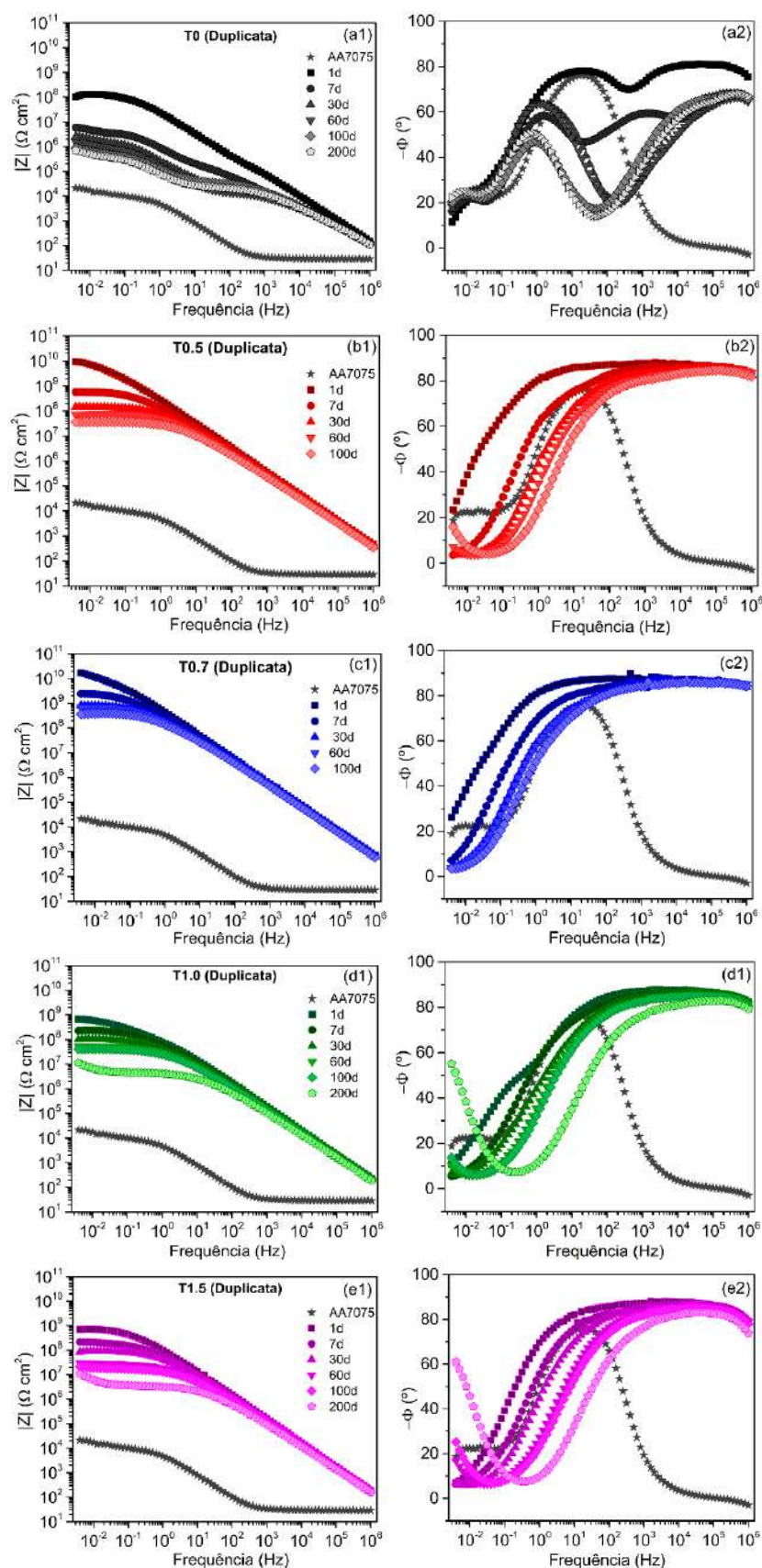
ANEXO 1: Duplicatas das medidas de EIS dos revestimentos híbrido epóxi-sílica

Figura 47. Módulo de impedância e ângulo de fase em função da frequência em duplicata para diferentes tempos de imersão em solução de $0,6 \text{ mol L}^{-1}$ NaCl ($\text{pH} = 7$) do substrato AA7075 revestidos com os filmes: (a) T0; (b) T0.5; (c) T0.7; (d) T1.0 e (e) T1.5.

Tabela 18. Módulo de impedância em baixa frequência (~4 mHz) após 1, 7, 30, 60, 100, 200 e 400 dias de imersão para as duplicatas das amostras recobertas em solução salina de NaCl.

Amostra	$ Z _{1d}$ ($M\Omega cm^2$)	$ Z _{7d}$ ($M\Omega cm^2$)	$ Z _{30d}$ ($M\Omega cm^2$)	$ Z _{60d}$ ($M\Omega cm^2$)	$ Z _{100d}$ ($M\Omega cm^2$)	$ Z _{200d}$ ($M\Omega cm^2$)
AA7075	0,0214	---	---	---	---	---
T0	102	5,90	2,55	1,54	0,868	0,684
T0.5	9567	568	142	71,7	35,4	---
T0.7	16751	2390	815	674	362	---
T1.0	670	225	101	54,0	40,4	11,2
T1.5	705	213	86,2	30,1	20,5	10,8

ANEXO 2: Duplicatas das medidas de EIS dos revestimentos híbrido epóxi-sílica contendo sais de Ce(III)

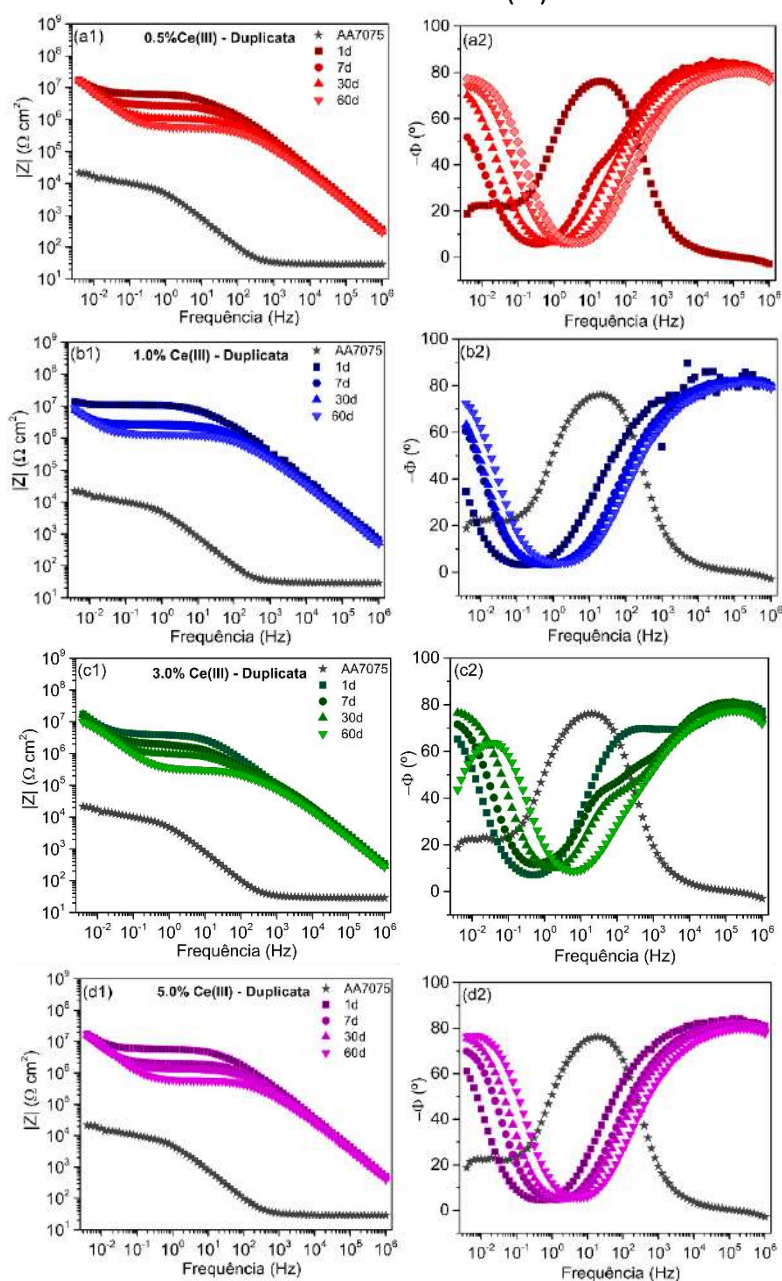


Figura 48. Módulo de impedância e ângulo de fase em função da frequência em duplicata para diferentes tempos de imersão em solução de $0,6 \text{ mol L}^{-1}$ NaCl ($\text{pH} = 7$) do substrato AA7075 revestidos com os filmes contendo Ce(III): (a) 0,5; (b) 1,0; (c) 3,0 e (d) 5,0 at. %.

Tabela 19. Módulo de impedância em baixa frequência ($\sim 4 \text{ mHz}$) após 1, 7, 30 e 60 dias de imersão para as duplicatas das amostras contendo Ce(III) e Ce(IV) em solução salina.

Porcentagem (at.%)	$ Z _{1d}$ ($\text{M}\Omega\text{cm}^2$)	$ Z _{7d}$ ($\text{M}\Omega\text{cm}^2$)	$ Z _{30d}$ ($\text{M}\Omega\text{cm}^2$)	$ Z _{60d}$ ($\text{M}\Omega\text{cm}^2$)
Ce(III)	0.5	17,2	16,6	15,9
	1.0	13,8	7,66	7,63
	3.0	17,3	15,9	16,8
	5.0	17,8	14,9	16,3

ANEXO 3: Duplicatas das medidas de EIS dos revestimentos híbrido epóxi-sílica contendo sais de Ce(IV)

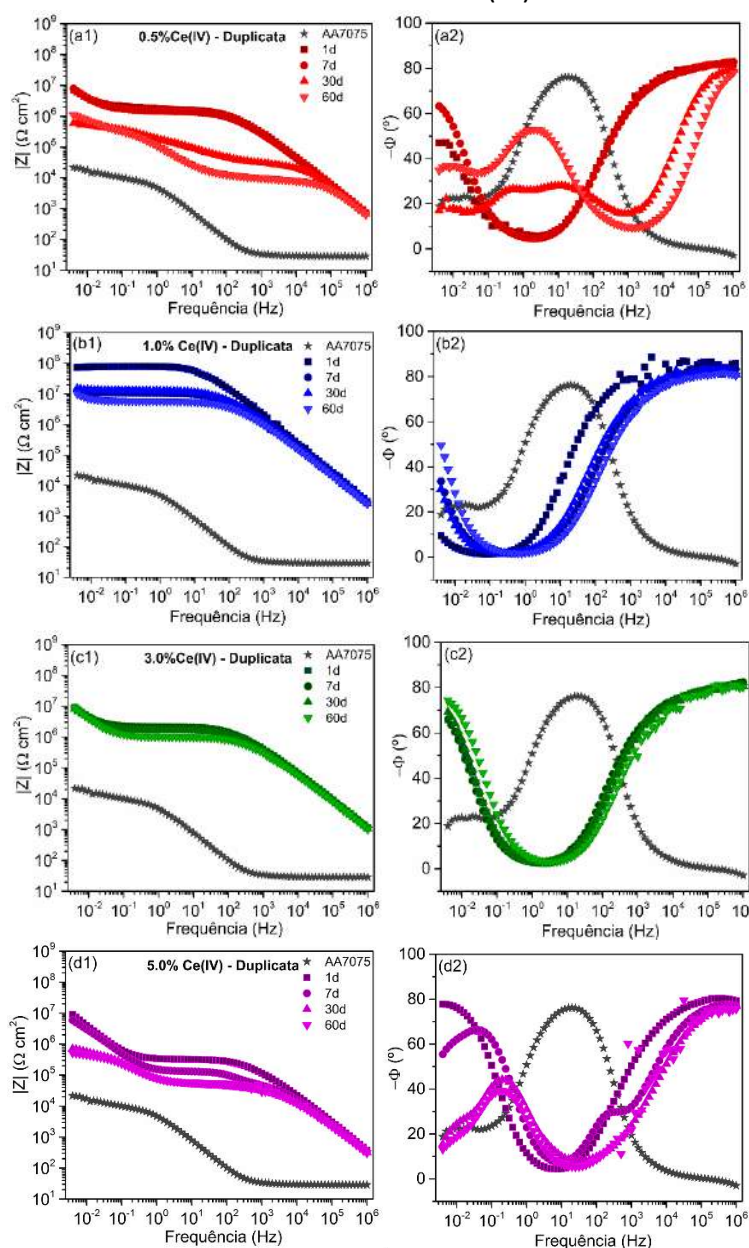


Figura 49. Módulo de impedância e ângulo de fase em função da frequência em duplicata para diferentes tempos de imersão em solução de $0,6 \text{ mol L}^{-1}$ NaCl ($\text{pH} = 7$) do substrato AA7075 revestidos com os filmes contendo Ce(IV): (a) 0,5; (b) 1,0; (c) 3,0 e (d) 5,0 at. %.

Tabela 20. Módulo de impedância em baixa frequência ($\sim 4 \text{ mHz}$) após 1, 7, 30 e 60 dias de imersão para as duplicatas das amostras contendo Ce(III) e Ce(IV) em solução salina.

Porcentagem (at. %)		$ Z _{1d}$ ($\text{M}\Omega\text{cm}^2$)	$ Z _{7d}$ ($\text{M}\Omega\text{cm}^2$)	$ Z _{30d}$ ($\text{M}\Omega\text{cm}^2$)	$ Z _{60d}$ ($\text{M}\Omega\text{cm}^2$)
Ce(IV)	0.5	7,29	8,02	0,60	1,11
	1.0	72,3	13,4	15,1	10,1
	3.0	9,05	8,75	8,32	8,70
	5.0	9,03	5,88	0,71	0,52