

Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”

Instituto de Química

Grupo de Físico-Química de Materiais (GFQM)

Desenvolvimento de revestimentos siloxano-PMMA reforçados por nanotubos de carbono, óxido de grafite e óxido de grafite reduzido para aplicações anticorrosivas

Samarah Vargas Harb

Dissertação de Mestrado

Orientador: Prof. Dr. Peter Hammer

Araraquara, 2015

Samarah Vargas Harb

Desenvolvimento de revestimentos siloxano-PMMA reforçados por nanotubos de carbono, óxido de grafite e óxido de grafite reduzido para aplicações anticorrosivas

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

Orientador: Prof. Dr. Peter Hammer

Araraquara, 2015

SAMARAH VARGAS HARB

Dissertação apresentada ao Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestra em Química.

Araraquara, 27 de fevereiro de 2015.

BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. PETER HAMMER (Orientador)
Instituto de Química / UNESP / Araraquara.



Prof. Dr. ASSIS VICENTE BENEDETTI
Instituto de Química / UNESP / Araraquara.



Profª. Drª. KÁTIA JORGE CIUFFI
Núcleo de Pesquisas em Ciências e Tecnológicas / UNIFRAN / Franca

DADOS CURRICULARES

1. DADOS PESSOAIS

Nome: Samarah Vargas Harb

Data de Nascimento: 20 de Dezembro de 1990

Nacionalidade: Brasileiro

Naturalidade: Araraquara – SP

Estado Civil: Solteiro

Filiação: Saba José Harb e Maria Helena Vargas Harb

Endereço: Avenida Duque de Caxias, 640, Araraquara – SP

E-mail: samarah.v.h@hotmail.com

2. FORMAÇÃO ACADÊMICA

2.1 Ensino Fundamental e Médio

Colégio Objetivo, Araraquara – SP. Concluído em 2008.

2.2 Ensino Superior

Bacharelado em Química, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Instituto de Química, Araraquara - SP. Concluído em 2012.

3. PRODUÇÃO CIENTÍFICA

3.1 Trabalhos submetidos a periódicos

S. V. Harb, F. C. dos Santos, B. L. Caetano, S. H. Pulcinelli, C. V. Santilli, P. Hammer.

Structural properties of cerium doped siloxane-PMMA hybrid coatings with high anticorrosive performance. Aceito para RSC Advances (2015).

S. V. Harb, B. M. Cerruti, S. H. Pulcinelli, C. V. Santilli, P. Hammer. Siloxane-PMMA hybrid anti-corrosion coatings reinforced by lignin. Submetido para Surface and Coatings Technology (2014).

3.2 Participação em eventos científicos

XIII Encontro da SBPMat. Pôster: Reinforcement of Siloxane-PMMA Anti-corrosion Coatings by Reduced Graphene Oxide. 2014.

XIII Encontro da SBPMat. Pôster: Organic-Inorganic Hybrid Anti-Corrosion Coating Modified by Lignin. 2014.

EUROCORR 2014. Pôster: Improved Corrosion Protection of Graphene Oxide Reinforced Siloxane-PMMA Hybrid Coatings. 2014.

Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais. Pôster: Revestimentos Anticorrosivos Híbridos Siloxano-PMMA Reforçados por Nanotubos de Carbono. 2014.

Terceiro lugar na competição UNESP de inovação. Equipe ProtLab. Revestimentos híbridos orgânico-inorgânicos anticorrosivos. 2014.

XII Encontro da SBPMat. Pôster: Structural Properties of Siloxane-PMMA Hybrid Anticorrosion Coatings Modified by Carbon Nanotubes. 2013.

I Workshop em Materiais Híbridos Multifuncionais. Apresentação oral: Revestimentos Híbridos Orgânico-Inorgânicos com Alta Eficiência de Proteção Contra Corrosão. 2013.

Escola de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica. Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, São Paulo, Brasil. 2013.

Curso: A nanociência sob o olhar da química: fundamentos, perspectivas e desafios. Universidade Federal de São Carlos, UFSCAR, São Carlos, Brasil. 2013.

Workshop Franco-Brasileiro em Técnicas Experimentais Associadas à Radiação X Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, São Paulo, Brasil. 2013.

AGRADECIMENTOS

À Deus;

Aos meus pais Saba e Leninha por acreditarem em mim e sempre apoiarem meus estudos;

Aos meus irmãos Sarah e Joseph e cunhados Camila e Vitor Hugo;

Aos meus avós;

A minha família;

Ao meu namorado Vinícius por estar sempre ao meu lado me apoiando e me incentivando;

As minhas amigas Paula e Gabriella pela amizade;

A todos os membros do Grupo de Físico-Química de Materiais que conviveram comigo durante meu mestrado, me ajudando quando necessário e alegrando cada dia. Agradeço especialmente a Marina Magnani pelo auxílio com as microscopias e ao Fábio Cesar dos Santos pelo aprendizado e ajuda na análise dos resultados;

Ao meu orientador Peter Hammer pelos ensinamentos, dedicação e orientação;

Ao Laboratório de Materiais Metálicos pela utilização do microdurômetro;

A Universidade de Cambridge pelo estágio de pesquisa;

Ao professor Kevin Knowles pela orientação durante o estágio em Cambridge;

Ao John Nunn do National Physical Laboratory (NPL) pelo acesso ao equipamento de microscratch;

Ao LNNano-Campinas pela disponibilidade de utilização do microscópio eletrônico de varredura e microscópio eletrônico de transmissão;

Ao LMA-IQ pela disponibilidade de utilização do microscópio eletrônico de varredura;

Ao Laboratório de Nanomateriais do Departamento de Física da UFMG pelo fornecimento do óxido de grafite;

A toda comunidade do IQ pela assistência;

A FAPESP pelo apoio financeiro.

RESUMO

Revestimentos anticorrosivos híbridos siloxano-PMMA reforçados por nanotubos de carbono, óxido de grafite e óxido de grafite reduzido foram sintetizados utilizando-se o processo sol-gel. Inicialmente as nanoestruturas de carbono foram caracterizadas por espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raios X (XPS), espectroscopia Raman, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia eletrônica de transmissão (TEM). Os híbridos siloxano-PMMA foram preparados a partir da polimerização radicalar do monômero metacrilato de metila (MMA) com o 3-metacriloxipropiltrimetoxisilano (MPTS), utilizando o iniciador térmico peróxido de benzoíla (BPO), seguida da hidrólise e condensação do tetraetoxisilano (TEOS) catalisada por ácido. Os nanotubos de carbono de parede única foram dispersos utilizando-se o surfactante dodecil sulfato de sódio (SDS) e ácido palmítico, e então foram adicionados na concentração molar de C/Si = 0,018%. O óxido de grafite (GO) foi adicionado tanto na forma de pó quanto na forma de solução disperso em água/etanol, nas concentrações 0,01%, 0,05%, 0,1% e 0,5% (razão molar C/Si). A amostra contendo 0,05% de solução dispersa de óxido de grafite foi utilizada para estudo da redução do óxido de grafite, utilizando o agente redutor ácido ascórbico em três concentrações (razão molar ácido ascórbico/GO: 0,24, 2,4 e 24). A análise estrutural e morfológica dos híbridos foi realizada por ressonância magnética nuclear de ^{29}Si (RMN), espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raios X (XPS), espectroscopia Raman, microscopia de força atômica (AFM) e medidas de molhabilidade. Termogravimetria foi realizada para análise das propriedades térmicas e medidas de microdureza e microscratch para análise das propriedades mecânicas dos híbridos. Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) foi usada para avaliar a eficiência anticorrosiva dos revestimentos após exposição de longa duração em meio salino. A presença de baixas concentrações de óxido de grafite e nanotubos de carbono levaram a um aumento da estabilidade térmica, da dureza, da resistência a risco e da aderência dos revestimentos, mantendo a alta conectividade da rede inorgânica, a baixa rugosidade dos filmes e a alta eficiência anticorrosiva da matriz siloxano-PMMA. A redução do óxido de grafite, avaliada por medidas de ângulo de contato, foi mais efetiva utilizando baixa concentração de ácido ascórbico (ácido ascórbico/GO: 0,24), e resultou em um híbrido hidrofóbico com alta proteção anticorrosiva de até 112 dias em meio salino.

ABSTRACT

Anticorrosive coatings siloxane-PMMA hybrid reinforced by carbon nanotubes, graphite oxide and reduced graphite oxide were synthesized using the sol-gel process. Initially, the carbon nanostructures were characterized by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), Raman spectroscopy, scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM). The siloxane-PMMA hybrids were prepared from the radical polymerization of methyl methacrylate monomer (MMA) with 3-methacryloxypropyltrimethoxysilane (MPTS) using the thermal initiator benzoyl peroxide (BPO), followed by hydrolysis and condensation of tetraethoxysilane (TEOS) acid catalyzed. The single-walled carbon nanotubes were dispersed using the surfactant sodium dodecyl sulfate (SDS) and palmitic acid, and then they were added in a molar concentration of C/Si = 0.018%. Graphite oxide (GO) was added both in powder form and in the form of dispersed solution in water/ethanol at 0.01%, 0.05%, 0.1% and 0.5% concentrations (molar ratio C/Si). The sample containing 0.05% of dispersed graphite oxide solution was used to study the reduction of graphite oxide using the ascorbic acid reducing agent in three concentrations (molar ratio of ascorbic acid/GO: 0.24, 2.4 and 24). The structural and morphological analysis of the hybrids were performed by ^{29}Si nuclear magnetic resonance (NMR), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), Raman spectroscopy, atomic force microscopy (AFM) and wettability measurements. Thermogravimetric analysis was performed for analysis of thermal properties, and hardness measurements and microscratch for analysis of mechanical properties of the hybrids. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) was used to evaluate the coatings anticorrosion efficiency after long-term exposure in saline environment. The presence of low concentrations of graphite oxide and carbon nanotubes led to increased thermal stability, hardness, scratch resistance and adhesion of the coatings, maintaining the high connectivity inorganic network, the coatings low roughness and the high anticorrosion efficiency of siloxane-PMMA matrix. The reduction of graphite oxide, evaluated by contact angle measurements, was more effective using low concentration of ascorbic acid (ascorbic/GO acid: 0.24), and resulted in a hydrophobic hybrid with high corrosion protection of up to 112 days in saline environment.

LISTA DE FIGURAS

	Página
Figura 1. Estruturas representativas de nanocompósitos de classe I e II [14].	20
Figura 2. Alcoxi-silanos utilizados na obtenção de híbridos de classe II [15].	20
Figura 3. Reações de hidrólise e condensação do processo sol-gel, adaptado de [18].	22
Figura 4. Processo sol-gel, adaptado de [21].	22
Figura 5. Nanotubo de carbono e Grafeno, adaptado de [29].	23
Figura 6. Processo de oxidação, esfoliação e redução do grafite para obtenção de grafeno reduzido [37].	24
Figura 7. Estrutura molecular do ácido ascórbico (Vitamina C).	25
Figura 8. Estruturas moleculares dos componentes envolvidos na síntese.	26
Figura 9. Procedimento de síntese dos híbridos siloxano-PMMA.	26
Figura 10. Nomeação das amostras.	27
Figura 11. Simulação da dispersão dos nanotubos de carbono utilizando ácido palmítico e surfactante, onde SWCNT, SDS, Na ⁺ e C12 estão representados por esferas cinza = C, vermelha = O, amarela = S, branca = H e roxa = Na ⁺ . As estruturas pequenas de cor vermelha e branca representam as moléculas de água [35].	28
Figura 12. Procedimento experimental para dispersão dos nanotubos de carbono.	29
Figura 13. Representação das energias interfaciais e ângulo de contato, adaptado de [40].	32
Figura 14. Esquema representativo das medidas de dureza.	33
Figura 15. Equipamento de microscratch e representação das medidas realizadas.	34
Figura 16. Célula eletroquímica na gaiola de Faraday utilizada para as medidas de EIS.	35
Figura 17. Imagens de microscopia eletrônica de varredura dos nanotubos de carbono (a,b) em pó obtido comercialmente e (c) dispersos em SDS e ácido palmítico.	36
Figura 18. Espectros XPS (a) exploratório, (b) de C 1s e (c) O1s dos nanotubos de carbono.	36
Figura 19. (a) Espectro Raman [45] e (b) análise termogravimétrica dos nanotubos de carbono em pó, obtidos comercialmente.	37
Figura 20. (a) Microscopia eletrônica de transmissão no modo varredura, (b) microscopia de transmissão e (c) padrão de difração do óxido de grafite disperso na solução água/etanol.	37

Figura 21. Espectros XPS (a) exploratório, (b) de C 1s e (c) O1s do óxido de grafite.	38
Figura 22. Modelo de Lerf–Klinowski do óxido de grafeno com omissão de grupos funcionais em menores quantidades (carbonil, carboxil, éster, etc.) na periferia do plano de carbono [36].	38
Figura 23. (a) Espectro Raman e (b) análise termogravimétrica do óxido de grafeno.	39
Figura 24. Micrografias ópticas dos híbridos em forma de monolitos.	39
Figura 25. Espectros XPS (a) de C 1s, (b) de O1s e (c) de Si 2p da amostra M8.	40
Figura 26. Estrutura molecular do híbrido siloxano-PMMA.	41
Figura 27. Representação genérica das estruturas para os diferentes grupos T ^J e Q ^J . R = OH ou OCH ₃ (MPTS) ou OCH ₂ CH ₃ (TEOS).	41
Figura 28. Espectros de RMN de ²⁹ Si dos híbridos contendo solução dispersa de óxido de grafite. Erro experimental de ± 2 %.	42
Figura 29. Espectros de RMN de ²⁹ Si dos híbridos contendo nanotubos de carbono e óxido de grafite na forma dispersa e em pó. Erro experimental de ± 2 %.	42
Figura 30. Correlação entre grau de policondensação e energia de ligação do Si 2p [50].	43
Figura 31. Espectros Raman na região 100- 3500 cm ⁻¹ e na região 1000-2000 cm ⁻¹ dos híbridos contendo (a) nanotubos de carbono, (b) óxido de grafite e (c) óxido de grafite reduzido.	44
Figura 32. Espectro Raman da amostra M8 e da fase inorgânica.	46
Figura 33. AFM dos híbridos depositados sobre aço carbono.	47
Figura 34. AFM dos filmes híbridos (a) da amostra po_GO0,05% e (b) da amostra M8CNT.	47
Figura 35. Estrutura molecular do PMMA, adaptado de [56].	48
Figura 36. Curvas TG dos híbridos contendo nanotubos de carbono, óxido de grafite e óxido de grafite reduzido.	48
Figura 37. Curvas DTG (primeira derivada da curva de TG) dos híbridos contendo nanotubos de carbono, óxido de grafite e óxido de grafite reduzido.	49
Figura 38. Representação da molhabilidade de gotas de líquido sobre uma superfície sólida.	51
Figura 39. Ângulo de contato em função da concentração de ácido ascórbico no híbrido GO_0,05%.	51
Figura 40. (a) Microdureza medida em função da concentração de óxido de grafite na matriz siloxano-PMMA. (b) Microdureza medida em função da concentração de ácido ascórbico no híbrido GO_0,05%.	52

Figura 41. Curvas de microscratch do aço carbono e da amostra de referência M8.	53
Figura 42. Micrografias ópticas dos traços realizados por microscratch na amostra de referência M8 e no aço carbono não revestido.	53
Figura 43. (a) Microscratch e (b) curva de força crítica de delaminação dos híbridos contendo óxido de grafite em pó.	54
Figura 44. Micrografias ópticas dos traços realizados por microscratch nas amostras contendo óxido de grafite em pó.	54
Figura 45. (a) Microscratch e (b) força crítica de delaminação dos híbridos contendo óxido de grafite disperso.	55
Figura 46. Micrografias ópticas dos traços realizados por microscratch nas amostras contendo óxido de grafite disperso.	55
Figura 47. (a) Microscratch e (b) força crítica de delaminação dos híbridos contendo óxido de grafite reduzido.	56
Figura 48. Micrografias ópticas dos traços realizados por microscratch nas amostras contendo óxido de grafite reduzido.	56
Figura 49. Curvas de microscratch do aço carbono, da amostra de referência e da amostra contendo nanotubos de carbono.	57
Figura 50. Micrografias ópticas dos traços realizados por microscratch na amostra de referência e na amostra contendo nanotubos de carbono.	57
Figura 51. Micrografia óptica do final do traço realizado por microscratch utilizando 240 mN (máxima força do instrumento) na amostra M8CNT.	57
Figura 52. Representação do gráfico de Nyquist.	59
Figura 53. Imagem do aço carbono revestido com híbrido GO_0,05%_Ac1x e não revestido após 4 meses e 7 dias, respectivamente, em meio salino.	59
Figura 54. Gráfico de Nyquist e gráficos de Bode do módulo da impedância em função da frequência e do ângulo de fase em função da frequência para todos os filmes híbridos.	60
Figura 55. Gráfico de Nyquist e gráficos de Bode do módulo da impedância em função da frequência e do ângulo de fase em função da frequência do híbrido GO0,05%_Ac1x com o tempo de imersão em solução 3,5% NaCl.	62
Figura 56. Gráfico de Nyquist e gráficos de Bode do módulo da impedância em função da frequência e do ângulo de fase em função da frequência do híbrido M8CNT com o tempo de imersão em solução 3,5% NaCl.	62
Figura 57. Circuito equivalente utilizado para ajustar os dados de EIS de todas as amostras.	63

Figura 58. Gráfico de Nyquist e gráficos de Bode do módulo da impedância e do ângulo de fase em função da frequência com os ajustes realizados (linha contínua sobre os dados) para as amostras M8, M8CNT, GO_0,05% e GO_0,05%_Ac1x após um dia de imersão em solução salina. 64

Figura 59. Variação com o tempo dos valores dos elementos de circuito da amostra M8. 65

Figura 60. Variação com o tempo dos valores dos elementos de circuito da amostra GO_0,05%_Ac1x. 66

Figura 61. Variação com o tempo dos valores dos elementos de circuito da amostra M8CNT. 66

Figura 62. Contato do eletrólito com a superfície metálica. Adaptado de [67]. 68

LISTA DE TABELAS

	Página
Tabela 1. Deslocamentos Raman medidos da amostra M8 e da literatura [51-53] e suas atribuições.	45
Tabela 2. Principais eventos da decomposição térmica dos híbridos.	49
Tabela 3. Tempo de duração dos revestimentos em meio salino.	59
Tabela 4. Parâmetros obtidos do circuito equivalente para as amostras M8, M8CNT, GO_0,05% e GO_0,05%_Ac1x determinados após 1 dia de imersão em solução NaCl 3,5%.	64
Tabela 5. Parâmetros obtidos do circuito equivalente para a amostra M8 determinados com o tempo de imersão em solução NaCl 3,5%.	65
Tabela 6. Parâmetros obtidos do circuito equivalente para a amostra GO_0,05%_Ac1x determinados com o tempo de imersão em solução NaCl 3,5%.	65
Tabela 7. Parâmetros obtidos do circuito equivalente para a amostra M8CNT determinados com o tempo de imersão em solução NaCl 3,5%.	66

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AFM	Microscopia de força atômica
Ag	Prata
AgCl	Cloreto de prata
at.%	Porcentagem atômica
BPO	Peróxido de benzoíla
C	Carbono
Cd	Grau de policondensação
Cl ⁻	Cloreto
cm	Centímetro
CNT	Nanotubos de carbono
CO	Monóxido de carbono
CO ₂	Dióxido de carbono
Cr	Crômio
DTG	Primeira derivada da curva TG
EIS	Espectroscopia de impedância eletroquímica
E _{oc}	Potencial de circuito aberto
eV	Elétron volt
g	Gramma
GO	Óxido de grafite
h	Hora
H ₂ O	Água
HNO ₃	Ácido nítrico
Hz	Hertz
KCl	Cloreto de potássio
Kgf	Quilograma-força
L	Litro
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
Mg	Magnésio
min.	Minutos
mm	Milímetro
MMA	Metacrilato de metila

MPTS	3-metacriloxipropiltrimetoxisilano
NaCl	Cloreto de sódio
Na ⁺	Sódio
nm	Nanômetro
O	Oxigênio
Pa	Pascal
PMMA	Poli(metacrilato de metila)
PPM	Partes por milhão
RBM	Modos de respiração radial
RMN	Ressonância magnética nuclear
RMS	Root mean square
R _{RMS}	Rugosidade RMS
SDS	Dodecil sulfato de sódio
Si	Silício
SiO ₂	Óxido de silício
SWCNTs	Nanotubos de carbono de parede única
T	Tera
TEOS	Tetraetoxisilano
TG	Termogravimetria
U.A.	Unidade arbitrária
XPS	Espectroscopia de fotoelétrons induzida por raios X
wt%	Porcentagem em massa
Z	Impedância
μF	Micro Faraday
μm	Micrômetro
Ω	Ohm
θ	Ângulo de contato
°C	Graus Celsius

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	17
1.1	Corrosão.....	18
1.2	Híbridos orgânico-inorgânicos.....	19
1.3	Processo sol-gel.....	21
1.4	Nanoestruturas de carbono.....	22
2	OBJETIVOS.....	25
3	METODOLOGIA.....	25
3.1	Síntese dos nanocompósitos.....	26
3.2	Técnicas de caracterização das nanoestruturas de carbono e dos híbridos...	29
3.2.1	Microscopias.....	29
3.2.2	Espectroscopia de fotoelétrons induzida por raios-X (XPS)	30
3.2.3	Espectroscopia Raman.....	31
3.2.4	Ressonância magnética nuclear (RMN)	31
3.2.5	Molhabilidade.....	31
3.2.6	Termogravimetria (TG).....	32
3.2.7	Microdureza.....	32
3.2.8	Teste de risco - Microscratch.....	33
3.2.9	Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS)	35
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	35
4.1	Caracterização das Nanoestruturas de Carbono	35
4.1.1	Nanotubos de Carbono.....	35
4.1.2	Óxido de grafite	37
4.2	Caracterização dos híbridos	39
4.2.1	Microscopia óptica.....	39
4.2.2	Espectroscopia de fotoelétrons induzida por raios-X (XPS)	40
4.2.3	Ressonância magnética nuclear (RMN)	41
4.2.4	Espectroscopia Raman.....	43
4.2.5	Microscopia de força atômica (AFM)	46
4.2.6	Termogravimetria.....	47
4.2.7	Molhabilidade.....	50
4.2.8	Microdureza.....	52
4.2.9	Teste de risco - Microscratch.....	53
4.2.10	Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS)	58
5	CONCLUSÕES.....	68
6	PERSPECTIVAS.....	69
	REFERÊNCIAS.....	69

1 INTRODUÇÃO

Um dos principais desafios a nível industrial é reduzir os prejuízos econômicos causados pela corrosão dos materiais. A deterioração a longo prazo de materiais metálicos por corrosão não pode ser completamente evitada, mas pode ser significativamente retardada por utilização de novas ligas, inibidores de corrosão, tintas ou revestimentos de proteção. Os danos causados pela corrosão não apenas atingem custos extremamente elevados, mas também podem ser responsáveis por acidentes, contaminação, poluição e falta de segurança de equipamentos. Atualmente, a conversão de crômio hexavalente é um dos métodos de prevenção de corrosão mais aplicado para materiais metálicos. Através de reações de oxi-redução o Cr^{6+} passa para Cr^{3+} , e com isso, forma óxidos termodinamicamente estáveis, capazes de impedir a difusão de espécies que atuam no processo de corrosão. Esta camada passiva é capaz de resistir ao ataque químico, proporcionando assim uma proteção para as superfícies metálicas. Entretanto, um grande problema é que a espécie de crômio hexavalente é altamente tóxica, provocando sérios danos à saúde humana e ao meio ambiente [1].

Neste contexto, o desenvolvimento de novos materiais que atuem como barreira de difusão contra espécies agressivas tem sido amplamente investigado, motivado principalmente pela necessidade de substituir os inibidores de corrosão a base de crômio. Para esta finalidade, diferentes tipos de revestimentos têm sido desenvolvidos, tanto orgânicos (tintas), como inorgânicos (revestimentos cerâmicos) ou até mesmo uma combinação entre compostos orgânicos e inorgânicos. Entretanto, filmes com componentes puramente orgânicos são problemáticos devido à baixa estabilidade térmica e a pobre adesão em superfícies metálicas. Já os com constituintes apenas inorgânicos apresentam limitações, tais como, micro rachaduras, porosidade, estresse interno e conseqüentemente limitações de espessura ($<1 \mu\text{m}$). Contudo, o desenvolvimento de nanocompósitos híbridos orgânico-inorgânicos, depositados em vários tipos de substratos, tem aumentado na última década e os resultados obtidos são bastante promissores [2-5].

Vários aspectos tem favorecido a utilização dos materiais híbridos, dentre os quais podem ser destacados as condições brandas de síntese proporcionadas pela metodologia sol-gel, os baixos custos da preparação, a compatibilidade ambiental e também as condições de tratamento térmico aplicado para cura destes revestimentos, os quais não exigem temperaturas muito elevadas.

Revestimentos híbridos siloxano-PMMA, depositados sobre aço, apresentam uma excelente resistência à corrosão [3]. A adição de nanoestruturas de carbono na matriz híbrida

visa aumentar a resistência mecânica, a estabilidade térmica, a condutividade e a hidrofobicidade do revestimento, mantendo sua excelente característica anticorrosiva.

1.1 Corrosão

A grande maioria dos metais e ligas metálicas possuem a tendência de voltar para o mineiro original em forma de óxidos e hidróxidos. É comum encontrar corrosão em nosso cotidiano, como em automóveis, embarcações, canos, pontes, utensílios domésticos, eletrodomésticos entre muitos outros. Áreas marítimas, indústrias químicas e petrolíferas são ambientes onde ocorre maior incidência de corrosão metálica. A corrosão é um processo natural de deterioração de uma substância (geralmente um metal) devido a reações químicas com o meio ambiente, que levam a uma desintegração irreversível do material com formação de óxidos, hidróxidos, sais entre outros compostos. A forma mais comum de minério de ferro, hematita, é um óxido de ferro (Fe_2O_3) e o produto mais comum de corrosão do ferro, ferrugem, possui a mesma composição química [6].

A corrosão metálica pode ocorrer de diversas formas, dependendo da natureza do metal ou da liga metálica, da natureza do meio corrosivo, de fatores ambientais como temperatura e presença de oxigênio, e muitos outros fatores. Os tipos mais comuns de corrosão são na forma de: *corrosão por pite*, ataque por perfuração em uma área limitada, apresentando uma perfuração pontual, enquanto as regiões vizinhas permanecem inalteradas; *corrosão intergranular*, ataque ao redor de grãos; e *corrosão em frestas*, ataque em cavidades, frestas, e outros espaços onde se acumula o agente corrosivo [6].

Os processos mais empregados para a prevenção da corrosão são a proteção catódica e anódica, os revestimentos e os inibidores de corrosão. A *proteção catódica* é a técnica que utiliza um metal de sacrifício para que o metal da estrutura de interesse permaneça inalterado. É graças à proteção catódica que tubulações enterradas para o transporte de água, petróleo e gás, e grandes estruturas portuárias e plataformas marítimas operam com segurança. A *proteção anódica* é baseada na formação de uma camada protetora (óxidos e hidróxidos) por aplicação de corrente anódica externa. Essa corrente ocasiona polarização anódica que possibilita a passivação do material metálico. Os *revestimentos protetores* podem ser metálicos (ouro, cromo, níquel, alumínio, zinco), inorgânicos em geral (silicatos, óxidos, fosfatos, carbonetos, nitretos), orgânicos (tintas, resinas, polímeros) ou híbridos orgânico-inorgânicos. A aplicação dos revestimentos sobre superfícies metálicas resulta em uma barreira entre o metal e o meio corrosivo, impedindo ou minimizando o processo de corrosão. Os *inibidores de corrosão* são substâncias inorgânicas ou orgânicas que quando presentes em concentrações adequadas no

meio corrosivo reduzem ou eliminam a corrosão. Alguns exemplos de inibidores são fosfatos, cromatos, silicatos, hidróxidos, carbonatos, sulfatos, aldeídos, aminas, compostos heterocíclicos nitrogenados, ureia, entre outros [1,6,7].

O aço ASTM A36 ou 1020 (C=0,2% max Mn=0,45%, Si = 0,14% P=0,01% e S=0,015%), escolhido como substrato neste trabalho, é um aço com baixo teor de carbono. Os aços com baixo teor de carbono são produzidos em grandes quantidades e apresentam o menor custo de produção. São geralmente utilizados em carcaças de automóveis, na construção civil (vigas, canaletas, tubulações, edificações, pontes, etc.) e latas estanhadas. Embora a utilização de ligas ferrosas seja economicamente viável devido ao baixo custo de obtenção dos elementos constituintes e de fabricação, além de ser versátil quanto à variedade de aplicação, a corrosão é o grande empecilho quando se trata da durabilidade destes materiais que sofrem corrosão acentuada ao entrar em contato com ambientes úmidos, baixas quantidades de íons cloretos e soluções ácidas em geral [8].

1.2 Híbridos orgânico-inorgânicos

Os híbridos orgânico-inorgânicos são nanocompósitos, ou seja, as fases encontram-se dispersas em nível molecular ou nanométrico. Eles constituem uma nova classe de materiais multifuncionais com uma larga faixa de aplicações, devido as suas interessantes propriedades que combinam a alta estabilidade mecânica, térmica e química dos compostos cerâmicos, com a processabilidade e flexibilidade dos polímeros orgânicos. Materiais híbridos podem ser facilmente preparados e modificados, devido ao grande número de combinações possíveis entre as componentes inorgânicas e orgânicas, o que possibilita modelar as propriedades do material resultante. Essa versatilidade dos materiais híbridos propicia um grande potencial em diferentes aplicações, como em (bio)sensores, dispositivos fotocrômicos, fotocatalise, biomateriais, sistemas de liberação de fármacos, células a combustível, isolador térmico e revestimentos protetores [2,3,9-12].

Os híbridos orgânico-inorgânicos foram desenvolvidos no meio do século passado. O período de 1980-1995 foi particularmente promissor graças à constituição da comunidade sol-gel. SANCHES et al. utilizaram o termo “híbrido orgânico-inorgânico” pela primeira vez em 1992, quando a entrada da química molecular criou um “tsunami científico” no domínio da ciência dos nanomateriais. Alguns materiais híbridos já foram patenteados por empresas como Dupont, Dow Corning, 3M, e outras, e também fabricado em vários domínios, dentro deles: pinturas (nano-pigmentos inorgânicos suspensos em misturas orgânicas), papel (polímeros celulósicos de ligações cruzadas por espécies oxo-metálicas), agentes de acoplamento tais

como silanos, silicones e outras moléculas metalorgânicas que permitem a modificação de vidro, cerâmica ou superfícies metálicas [12,13].

Os híbridos orgânico-inorgânicos podem ser classificados em duas categorias, de acordo com o tipo de interação entre as fases: *classe I*, quando as fases orgânica e inorgânica possuem apenas ligações fracas (hidrogênio, Van der Waals ou ligações iônicas) e *classe II*, quando as fases orgânica e inorgânica formam ligações covalentes (Figura 1). As moléculas usadas como blocos de construção para iniciar híbridos de classe II possuem pelo menos duas funcionalidades distintas: grupos alcoxi (ligação R- OM), nos quais devem ocorrer reações de hidrólise e condensação na presença de água, e ligações metal-carbono estáveis às reações de hidrólise (Figura 2) [14].

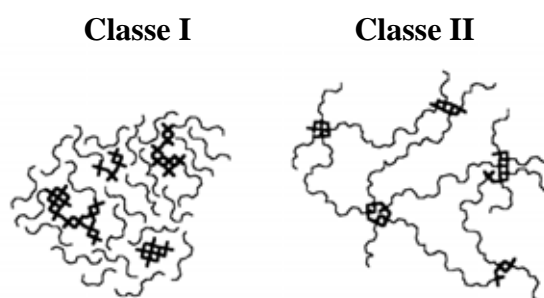


Figura 1. Estruturas representativas de nanocompósitos de classe I e II [14].

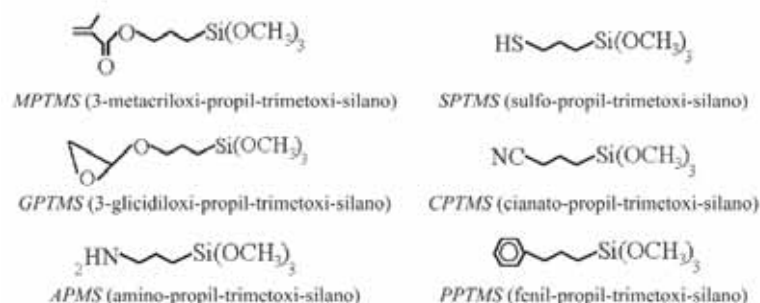


Figura 2. Alcoxi-silanos utilizados na obtenção de híbridos de classe II [15].

O sistema siloxano-PMMA é uma família de materiais híbridos amplamente estudada devido a sua transparência, estabilidade química e resistência mecânica. O polimetilmetacrilato (PMMA), também conhecido como acrílico, é um polímero termoplástico, rígido, transparente, incolor e extensivamente utilizado no cotidiano. A introdução de componentes inorgânicos como a sílica na matriz de PMMA melhora substancialmente as propriedades mecânicas, a estabilidade térmica e a resistência à corrosão de revestimentos [10,16].

Recentes trabalhos do nosso grupo mostraram que revestimentos híbridos orgânico-inorgânicos de siloxano-PMMA, de classe II, depositados sobre aço, apresentam uma excelente resistência à corrosão tanto em meio salino quanto em meio salino/ácido. Os resultados mostram que a fase inorgânica (grupos siloxano) tem um papel importante na adesão entre o filme e o substrato metálico, enquanto a fase polimérica (PMMA) sela a estrutura do material. A rede siloxana ramificada interconectada covalentemente com as curtas cadeias poliméricas através de moléculas acopladoras de 3-metacriloxipropiltrimetoxisilano (MPTMS) forma uma barreira inerte, que age de forma eficiente na proteção do substrato contra ataque corrosivo [2,3,5].

1.3 Processo sol-gel (PSG)

A metodologia mais utilizada para a síntese dos materiais híbridos é o processo sol-gel (PSG), a qual fornece um material homogêneo com elevado grau de pureza e possibilita o controle do tamanho das partículas. A variedade de composições que podem ser sintetizadas pelo método sol-gel abre diversas possibilidades de aplicações ópticas (coletores solares, fibras, guia de onda), elétricas (transdutores piezoelétricos, eletrólitos sólidos), térmicas (cerâmicas refratárias e com baixa expansão), químicas (catalisadores, membranas, proteção contra corrosão), entre outras [17].

No processo sol-gel os precursores para preparação do colóide consistem de um elemento metálico ou metalóide cercado por vários ligantes, podendo ser sais inorgânicos (cloreto, nitrato, sulfeto, etc) ou alcóxidos. Um alcóxido é um ligante formado pela remoção de um próton de uma hidroxila de um álcool, como um metóxi ($\cdot\text{OCH}_3$) ou etóxi ($\cdot\text{OC}_2\text{H}_5$). Alcoxidos metálicos são membros de uma família de compostos metalorgânicos, a qual tem um ligante orgânico ligado a um átomo metálico ou metalóide. Os alcóxidos metálicos são os precursores mais utilizados na pesquisa de sol-gel devido a sua alta reatividade com água, que encadeia reações de hidrólise e condensação, como exemplificado na Figura 3 para alcóxidos de silício, onde R é um grupo alquil ($\text{C}_x\text{H}_{2x+1}$). A reação de hidrólise (I) substitui grupos alcóxidos (OR) por grupos hidroxilas, e as reações de condensação (II e III) envolvendo grupos silanóis produzem ligações siloxano (Si-O-Si). O alcóxido mais aplicado é o tetraetóxido de silício (ou tetraetilortosilicato, ou tetraetoxisilano, TEOS), $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ [18,19].



Figura 3. Reações de hidrólise e condensação do processo sol-gel, adaptado de [18].

A transição sol gel, esquematizada na Figura 4, é um fenômeno no qual uma suspensão coloidal se transforma nas reações de hidrólise e condensação em um gel, uma rede sólida tridimensional, confinando a fase líquida no seu interior. Os géis podem ser classificados em dois tipos: géis químicos ou poliméricos (ligação covalente), e géis físicos ou coloidais (interação física). Os materiais sintetizados pelo método sol-gel são versáteis, podendo ser obtidos na forma de monólitos, pós, fibras, filmes e poros ordenados [18,20].

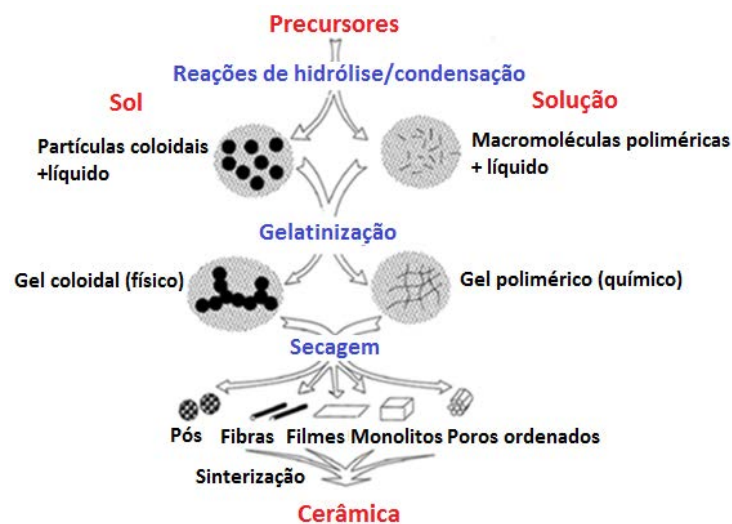


Figura 4. Processo sol-gel, adaptado de [21].

1.4 Nanoestruturas de carbono

A grande estabilidade térmica, química e mecânica das nanoestruturas de carbono (Figura 5) é considerada altamente promissora para melhoramento das propriedades de nanocompósitos. Recentes estudos de inclusão de pequenas quantidades de nanotubos de carbono e grafeno em matrizes híbridas e poliméricas tem mostrado excelentes resultados em termos de aumento da resistência mecânica, da estabilidade térmica, da adesão ao substrato, da hidrofobicidade do filme e da condutividade elétrica [22-27]. Resultados recentes mostraram que a alta resistência contra corrosão ($\sim 1 \text{ G}\Omega$) de revestimentos siloxano-PMMA é mantida na

inclusão na fase inorgânica de até 0,5%at. de nanotubos de carbono funcionalizados por grupos carboxila [28].

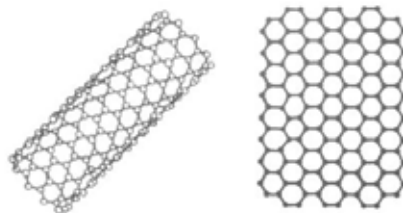


Figura 5. Nanotubo de carbono e grafeno, adaptado de [29].

Tanto os nanotubos de carbono quanto o grafeno possuem propriedades como alta condutividade térmica e elétrica, rigidez e resistência mecânica que são de grande importância no campo da nanotecnologia, eletrônica, óptica e outras áreas tecnológicas da ciência dos materiais. As nanoestruturas de carbono são alvos de intensa pesquisa científica e tecnológica para futuras aplicações destes materiais em células a combustível, baterias, touch screens, capacitores, sensores, circuitos de alta-frequência, além da utilização para reforço mecânico e modificação das propriedades óticas e elétricas de materiais compósitos [29-33].

Os nanotubos de carbono (*carbon nanotubes - CNTs*) possuem um arranjo hexagonal dos átomos de carbono formando uma estrutura cilíndrica de alguns nanômetros de diâmetro. A ligação química dos nanotubos é composta de orbitais com hibridização sp^2 , semelhante às ligações do grafite. Os nanotubos de carbono podem ser visualizados como uma folha de grafeno enrolada na forma de tubo com diâmetro de pouco nanômetros e comprimento micrométrico. Quando existe apenas um tubo este é chamado de *single-walled* (SWCNTs), e no caso de vários tubos concêntricos é chamado de *multi-walled* (MWCNTs). Existem três métodos principais utilizados para obtenção de nanotubos de carbono: Descarga a Arco (*Arc Discharge*), Ablação a Laser (*Laser Ablation*) e Deposição Química a Vapor (*Chemical Vapor Deposition - CVD*). O principal desafio quando se trata da aplicação de nanotubos de carbono é sua dispersão, devido à formação de aglomerados causados pela forte interação de Van de Waals entre os tubos. Muitos autores tem estudado uma maneira eficaz de separar as tramas de feixes de nanotubos, entre elas as mais comuns são o uso de surfactantes e modificação das paredes com diferentes grupos funcionais [30-35].

O grafeno é um alótropo de carbono cuja estrutura é uma única folha de átomos de carbono, com hibridização sp^2 , arranjados numa rede hexagonal de duas dimensões com módulo de Young de 1,0 TPa no plano, assim é o material mais fino e mais forte existente [32,33]. Grafeno pode ser produzido (1) por esfoliação micro-mecânica de grafite pirolítico altamente ordenado, (2) por crescimento epitaxial, (3) por deposição química a vapor, e (4) pela

redução de óxido de grafeno, obtido pela oxidação e esfoliação do grafite (Figura 6). Os três primeiros métodos podem produzir grafeno com uma estrutura quase perfeita, enquanto em comparação, óxido de grafeno tem duas importantes características: (1) pode ser produzido usando grafite barato como material de partida e (2) é altamente hidrofílico e pode formar soluções aquosas estáveis. No presente caso o uso de óxido de grafeno é muito interessante, porque a solubilidade em água possibilita a preparação sol-gel de um nanocompósito híbrido altamente homogêneo. A redução do óxido de grafeno em seguida permite a obtenção de híbridos modificados em termos das propriedades óticas, elétricas e mecânicas [36].

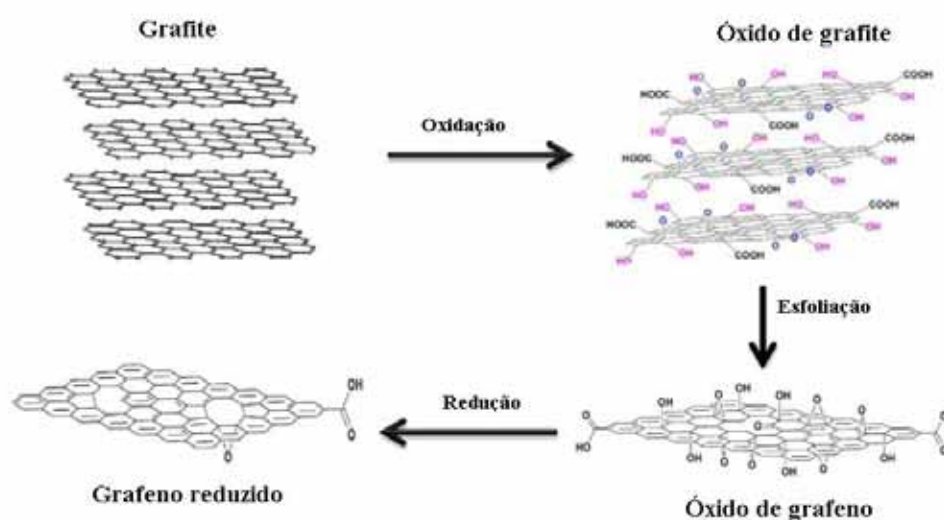


Figura 6. Processo de oxidação, esfoliação e redução do grafite para obtenção de grafeno reduzido [37].

Embora a utilização de óxido de grafeno para obtenção de grafeno reduzido seja o objetivo a ser alcançado, na prática a obtenção de uma monocamada de átomos é um desafio. Após a oxidação e esfoliação do grafite é produzido um material com algumas monocamadas de átomos, e portanto o material resultante é chamado de óxido de micro ou nano grafite, conforme a qualidade da esfoliação obtida.

A redução do óxido de grafeno remove parcialmente os grupos contendo oxigênio e restabelece as estruturas conjugadas. Existem diferentes métodos de redução, entre eles: (1) redução térmica, por aquecimento, irradiação de micro-ondas ou foto-redução, (2) redução química, por reagentes químicos (hidrazina, borohidreto de sódio, ácido ascórbico, etc), reações fotoquímicas (uso de TiO_2 sob irradiação UV), reações eletroquímicas e redução solvotérmica, e (3) multi-step, uso de dois ou mais métodos [36].

A hidrazina é o reagente mais usado para redução química do óxido de grafeno a grafeno, mas é tóxico para ser usado em larga escala. A Vitamina C (ácido ascórbico),

antioxidante natural essencial para muitas funções metabólicas em organismos vivos e amplamente utilizada como aditivo alimentar, é um substituinte ideal para hidrazina na redução de óxido de grafeno. O mecanismo de redução deste material por vitamina C e a razão pela qual a redução completa não parece ser possível nas condições atualmente empregadas é foco de trabalhos experimentais e de modelagem teórica. A redução envolve a transferência de íons H^+ e elétrons a partir da molécula de vitamina C (Figura 7) para os grupos epóxi ou hidroxila do óxido de grafeno, produzindo moléculas de água e restabelecendo as duplas ligações entre átomos de carbono do óxido de grafeno [38].

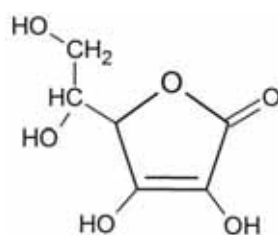


Figura 7. Estrutura molecular do ácido ascórbico (Vitamina C).

2 OBJETIVOS

- Sintetizar pela rota sol-gel nanocompósitos híbridos siloxano-PMMA modificados com nanotubos de carbono, óxido de grafite e óxido de grafite reduzido.
- Estudar as mudanças estruturais, morfológicas, térmicas e mecânicas induzidas pela adição das nanoestruturas de carbono na matriz híbrida.
- Avaliar o efeito da inclusão de nanoestruturas de carbono na eficiência anticorrosiva dos revestimentos após exposição de longa duração em meio corrosivo.

3 METODOLOGIA

Todos os reagentes estão disponíveis comercialmente: tetraetoxisilano (TEOS, Sigma-Aldrich), 3-metacriloxipropil trimetoxi silano (MPTS, Sigma-Aldrich), metacrilato de metila (MMA, Sigma-Aldrich), etanol (Sigma-Aldrich), tetrahidrofurano (THF, Sigma-Aldrich), peróxido de benzoíla (BPO, Sigma-Aldrich), ácido ascórbico (Vitamina C, Synth), ácido hexadecanóico (ácido palmítico, Sigma-Aldrich), dodecil sulfato de sódio (SDS, Sigma-Aldrich), ácido nítrico (Sigma-Aldrich). O MMA foi previamente destilado para remoção do inibidor de polimerização (hidroquinona) e possíveis impurezas.

3.1 Síntese dos nanocompósitos

O MPTS é um alcóxido de silício modificado que possui um grupo metacrilato apto a atuar como agente acoplador entre o componente orgânico, PMMA (MMA polimerizado), e o componente inorgânico, TEOS, (Figura 8).

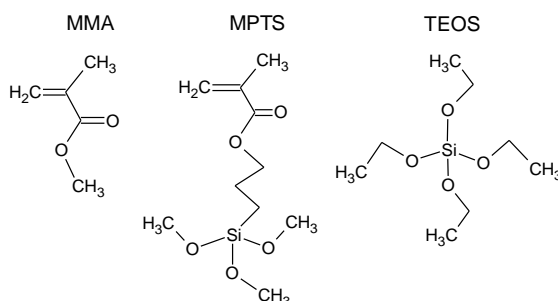


Figura 8. Estruturas moleculares dos componentes envolvidos na síntese.

A síntese do híbrido foi realizada via processo sol-gel (PSG), dividida em três etapas (Figura 9): A primeira etapa consiste na polimerização em THF (solvente) do monômero (MMA) e do alcóxido modificado com um grupo metacrilato (MPTS) utilizando o iniciador térmico peróxido de benzoíla (BPO). A segunda etapa consiste nas reações de hidrólise e condensação do alcóxido de silício (TEOS), para a formação do componente inorgânico do híbrido, utilizando água acidificada a pH 1 com ácido nítrico em meio etanólico. Na terceira etapa os componentes são misturados e se obtém o híbrido [3].

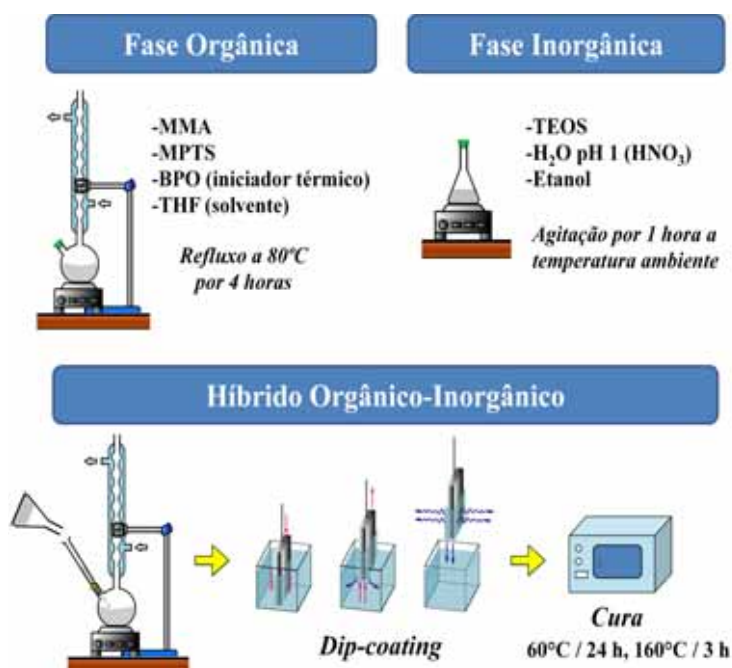


Figura 9. Procedimento de síntese dos híbridos siloxano-PMMA.

Os substratos de aço carbono (2,5 x 2,5 x 0,4 cm) foram lixados com lixas d'água grão 100, 300, 600 e 1500, posteriormente foram lavados com isopropanol por 10 minutos no ultrassom e secos sob fluxo de nitrogênio. Os híbridos obtidos foram depositados sobre aço carbono pelo processo de *dip-coating* utilizando um equipamento microprocessado (Microquímica - MQCTL2000MP). Foram realizadas três imersões de um minuto cada, com intervalos de dez minutos de secagem ao ar. Além dos filmes sobre aço carbono foram preparados monolitos utilizando suporte de teflon. A cura térmica aplicada para todas as amostras garante um alto grau de policondensação da estrutura formada. As amostras foram submetidas a 60 °C por 24 h, e posteriormente a 160 °C por 3 h em mufla.

Os volumes dos reagentes adicionados foram: 7,83 mL de MMA, 2,17 mL de MPTS, 4,08 mL de TEOS, 1,73 mL de água acidificada (pH = 1) e 2,84 de etanol, que corresponde as razões molares: MMA/MPTS = 8, TEOS/MPTS = 2,0, H₂O/Si = 3,5 e etanol/H₂O = 0,5. A massa de BPO adicionada foi de 0,177 g que corresponde a razão molar BPO/MMA = 0,01. A amostra utilizada como referência, sem adição de nanoestruturas de carbono, foi chamada de M8. A nomeação dos híbridos modificados por óxido de grafite e nanotubos de carbono está descrita na Figura 10.

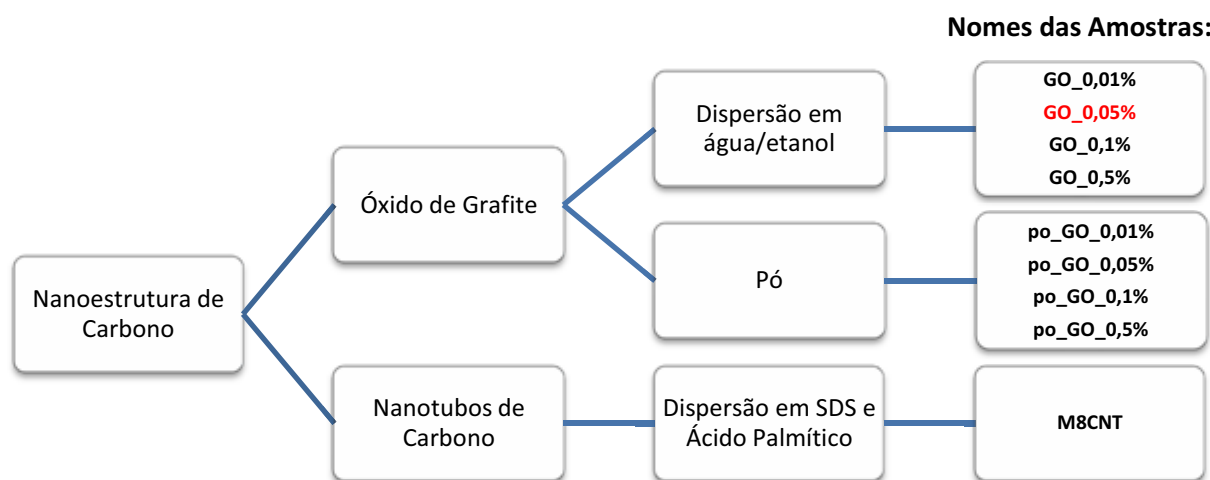


Figura 10. Nomeação das amostras.

Em colaboração com o grupo de pesquisa do Prof. Dr. André Santarosa Ferlauto do Laboratório de Nanomateriais do Departamento de Física da UFMG foi obtido óxido de nanografite em pó e solução de óxido de nanografite disperso em água/etanol (concentração 0,2 mg/mL), os quais foram adicionados na fase inorgânica do híbrido, nas razões molares C_{GO}/Si 0,01%, 0,05%, 0,1% e 0,5%, considerando a massa molar do GO como sendo a massa molar do carbono (12 g.mol⁻¹).

A amostra GO_0,05% foi utilizada para estudo da redução do óxido de grafite, utilizando ácido ascórbico como agente redutor. As amostras foram nomeadas de GO_0,05%_Ac1x, GO_0,05%_Ac10x e GO_0,05%_Ac100x, nas quais foi adicionado 1x (0,0006 g), 10x (0,0058 g) e 100x (0,0580 g) a concentração de ácido ascórbico utilizada no artigo de referência (razão molar ácido ascórbico/GO: 0,24, 2,40 e 24,0 respectivamente) [38].

Como a redução pode resultar em uma grande mudança na microestrutura e nas propriedades do óxido de grafite/grafeno, algumas mudanças podem ser diretamente observadas ou medidas para determinar o efeito da redução de processos redutivos. Algumas dessas mudanças são: (1) característica visual, pois a redução em um estado coloidal por redução química geralmente resulta numa precipitação preta a partir da suspensão amarelo-acastanhada original, (2) propriedade elétrica, uma vez que um processo de redução pode aumentar dramaticamente a condutividade elétrica, (3) composição elementar, devido à perda dos grupos funcionais e restauração das duplas ligações entre os átomos de carbono [36].

Para modificação da matriz híbrida foram utilizados nanotubos de carbono de parede única (SWCNTs), adquiridos da empresa Dropsens. Os nanotubos de carbono foram dispersos utilizando surfactante (dodecil sulfato de sódio - SDS) e um ácido graxo saturado (ácido palmítico), procedimento reportado na literatura no qual o ácido palmítico e a cadeia apolar do SDS interagem com os SWCNTs por forças de Van der Waals, desfazendo o aglomerado de nanotubos presente no estado inicial (Figura 11) [35]. O procedimento de dispersão está esquematizado na Figura 12. Foi adicionado 2,0 ml do sobrenadante ao final da síntese do híbrido siloxano-PMMA, que corresponde em massa a aproximadamente 0,06 mg de SWCNT e em razão molar C_{CNT}/Si a 0,018%. O resíduo sólido precipitado corresponde aos aglomerados de nanotubos de carbono que não se dispersaram, aos possíveis contaminantes presentes como carbono amorfo, e ao excesso de ácido palmítico e surfactante.

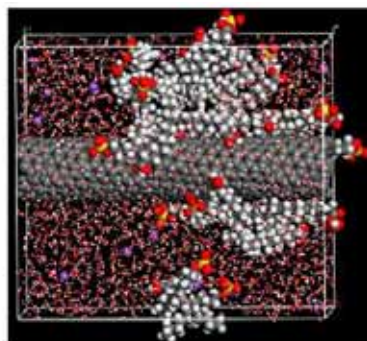


Figura 11. Simulação da dispersão dos nanotubos de carbono utilizando ácido palmítico e surfactante, onde SWCNT, SDS, Na^+ e C12 estão representados por esferas cinza = C, vermelha = O, amarela = S, branca = H e roxa = Na^+ . As estruturas pequenas de cor vermelha e branca representam as moléculas de água [35].

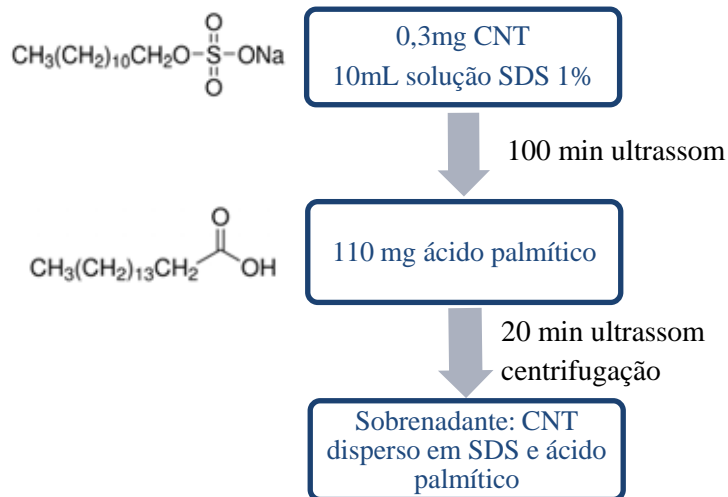


Figura 12. Procedimento experimental para dispersão dos nanotubos de carbono.

3.2 Técnicas de caracterização das nanoestruturas de carbono e dos híbridos

Na primeira etapa do projeto os nanotubos de carbono e o óxido de grafite foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia eletrônica de transmissão (TEM), espectroscopia de fotoelétrons induzida por raios-X (XPS) e espectroscopia Raman.

Em seguida a investigação estrutural e morfológica do material híbrido foi realizada por microscopia óptica, ressonância magnética nuclear (RMN), XPS, espectroscopia Raman, microscopia de força atômica (AFM) e ensaio de molhabilidade. A análise da estabilidade térmica foi estudada por termogravimetria e a resistência mecânica por ensaio de microdureza e microscratch.

A eficiência anticorrosiva dos revestimentos em meio salino padrão (3,5% NaCl) em função do tempo foi avaliada por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) e os dados obtidos foram utilizados para o ajuste de um circuito elétrico equivalente.

3.2.1 Microscopias

Para todos os híbridos em forma de monolito foram obtidas imagens de microscopia óptica para avaliar a dispersão das nanoestruturas de carbono (óxido de grafite, óxido de grafite reduzido e nanotubos de carbono) na matriz híbrida. Foi utilizado um microscópio óptico Olympus System, modelo Bx41, instalado no GFQM (IQ/UNESP).

Microscopia eletrônica de varredura foi realizada para visualização da morfologia das nanoestruturas de carbono, obtenção do diâmetro e comprimento dos nanotubos de carbono e

do tamanho das folhas óxido de grafite. Foram utilizados três microscópios eletrônicos de varredura; um microscópio FESEM (Field Emission Scanning Electron Microscopy) da marca JEOL 71500F instalado no IQ/UNESP, um microscópio FESEM, FEI Inspect F50, instalado no Laboratório de Microscopia Eletrônica (LME) do Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano) em Campinas, e um microscópio FESEM, FEI Quanta 650, também instalado no LNNano.

Para caracterização de alta resolução do óxido de grafite foi utilizado um microscópio eletrônico de transmissão de alta resolução (HRTEM), JEOL JEM 3010, instalado no LNNano. A solução de óxido de grafite disperso em água/etanol foi diluída com isopropanol e em seguida, colocada sobre uma grade de cobre recoberta com filme ultrafino de carbono.

Microscopia de força atômica foi utilizada para avaliar a morfologia da superfície dos revestimentos em termos da rugosidade, além de verificar a uniformidade da dispersão das nanoestruturas de carbono na matriz híbrida. Foi utilizado um microscópio de força atômica, Agilent Technologies modelo 5500, no modo *tapping*, com cantilever de silício, instalado no GFQM do IQ/UNESP, e para análise dos resultados utilizou-se o software Gwyddion. A partir das imagens de topografia com $1 \mu\text{m}^2$ dos filmes híbridos depositados sobre aço carbono foram obtidas as rugosidades RMS (*Root Mean Square*), que é calculada a partir da fórmula do desvio padrão [39]:

$$R_{RMS} = \sqrt{\frac{\sum(x_i - \bar{x})^2}{N - 1}}$$

Onde \bar{x} é a média dos valores de x dentro da área da imagem, x_i é o valor de x e N é o número de pontos.

3.2.2 Espectroscopia de fotoelétrons induzida por raios-X (XPS)

Espectroscopia de fotoelétrons foi utilizada inicialmente para caracterizar as nanoestruturas de carbono, e posteriormente para determinar a composição elementar dos híbridos e monitorar a mudança da estrutura das ligações químicas do carbono (C 1s), oxigênio (O 1s) e silício (Si 2p) com a introdução de nanotubos de carbono, óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido na matriz.

As análises foram realizadas usando o equipamento UNI-SPECS UHV *Surface Analysis System*, instalado no GFQM do IQ/UNESP. Para excitação dos fotoelétrons foi utilizada radiação Mg K α ($h\nu = 1253,6 \text{ eV}$). Os espectros de alta resolução foram medidos com uma energia de passagem de 10 eV. O fundo inelástico dos picos de fotoemissão de C 1s, O 1s e Si

2p foram subtraídos utilizando o método de Shirley. A escala da energia de ligação dos espectros foi corrigida usando a componente de hidrocarbonetos fixa em 285,0 eV. A composição da região superficial (< 5 nm) foi determinada a partir da razão das intensidades dos picos corrigidos pelos fatores de sensibilidade de orbitais dos elementos correspondentes. O software CasaXPS foi utilizado para deconvolução dos espectros utilizando-se funções de combinações Gaussianas e Lorentzianas (Voigt), o que permite a análise da estrutura local.

3.2.3 Espectroscopia Raman

Espectroscopia Raman foi utilizada inicialmente na determinação da ordem estrutural dos nanotubos de carbono e do óxido de grafite, e posteriormente para análise da composição e estrutura do híbrido siloxano-PMMA com adições de nanotubos de carbono, óxido de grafite e óxido de grafite reduzido.

Os espectros foram obtidos usando um espectrômetro Lab RAM HR 800 (Horiba Jobin-Yvon), instalado no IQ/UNESP. O laser de He-Ne operando com uma linha de excitação de 632,8 nm foi aplicado como fonte de luz. Os espectros foram obtidos na faixa de 100 a 3500 cm^{-1} , o detector foi mantido resfriado com N_2 líquido e a linha de silício foi usada para calibração.

3.2.4 Ressonância magnética nuclear (RMN)

As medidas de RMN de ^{29}Si no estado sólido possibilitaram a identificação da estrutura das ligações locais e em particular a obtenção do grau de policondensação da fase inorgânica. As medidas foram realizadas com um espectrômetro Varian Inova (instalada no IQ/UNESP) operando a 300 MHz e 7,05 T, utilizando frequências de Larmor de 59,59 Hz. Os espectros foram obtidos da transformada de Fourier seguindo um pulso de excitação única $\pi/2$ com tempo de relaxação de 2 s. Durante a obtenção do espectro, Tetrametil silano (TMS) foi utilizado como padrão externo. Para deconvolução dos espectros utilizou-se o software CasaXPS.

3.2.5 Molhabilidade

O molhamento de um sólido por um líquido é caracterizado em termos do ângulo de contato, θ , que o líquido faz com o sólido (Figura 13), o qual é dado através do balanço das tensões superficiais, sendo definido pela equação de Young:

$$\cos \theta = (\gamma_{SV} - \gamma_{SL})/\gamma_{LV}$$

Onde γ_{SV} , γ_{SL} , γ_{LV} são as tensões superficiais entre as interfaces sólido-vapor, sólido-líquido e líquido-vapor, respectivamente [40]. A forma da gota sobre a superfície depende das forças adesivas entre o líquido e a superfície, e as forças coesivas do líquido.

No presente caso foram medidos os ângulos de contato dos revestimentos híbridos contendo óxido de grafite reduzido depositados sobre aço carbono utilizando água para avaliar a redução do óxido de grafite e efeito do grau da hidrofobicidade nas propriedades eletroquímicas. Foi utilizado um sistema OCA, DATAPHYSICS, acoplado com uma câmera CCD, e auxílio do software SCA20.2.0, instalado no GFQM (IQ/UNESP). Cada ângulo de contato foi obtido de uma média de cinco medidas, utilizando 7 μl de água para cada gota.



Figura 13. Representação das energias interfaciais e ângulo de contato, adaptado de [40].

3.2.6 Termogravimetria (TG)

A Termogravimetria possibilita o estudo da decomposição térmica do material, pois ganhos ou perdas de massa são medidos em função da temperatura. As curvas TG dos híbridos foram obtidas utilizando-se um equipamento TA Instruments SDT Q600 (GFQM do IQ/UNESP). As seguintes condições foram utilizadas nos experimentos: atmosfera de nitrogênio com fluxo contínuo de 70 mL min^{-1} , massa da amostra de aproximadamente 7 mg em cadinho de alumina, variação da temperatura entre 25 e 800 $^{\circ}\text{C}$ com taxa de aquecimento de 10 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

3.2.7 Microdureza

As medidas de microdureza foram realizadas em um Microdurômetro Buehler Micromet 2003, instalado no Laboratório de Materiais Metálicos (IQ/UNESP), usando uma força de 0,5 Kgf. Uma ponta de diamante, na forma de pirâmide de base quadrada, com um ângulo de 136 $^{\circ}$ entre as faces opostas, penetra a amostra com uma determinada força e deixa uma marca na forma de losango (Figura 14).

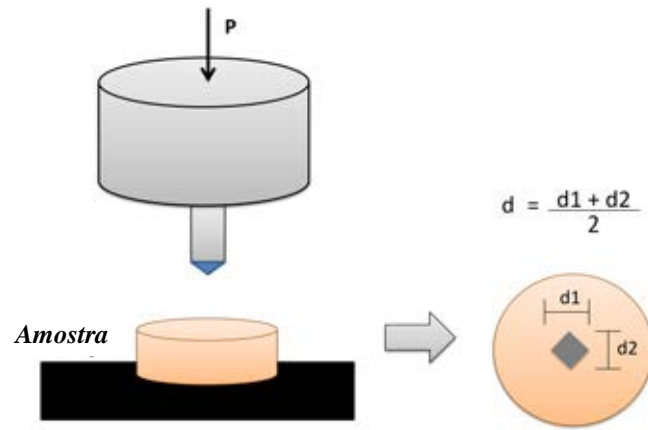


Figura 14. Esquema representativo das medidas de dureza.

As diagonais do losango são medidas usando um microscópio acoplado e a partir da média das diagonais é obtida a área impressa no material, a partir da qual é calculada a dureza do material em Vickers, usando a expressão seguinte:

$$HV = \frac{P}{A} = \frac{1,8544 \times P}{d^2}$$

Onde P é a força (Kgf), A é a área impressa e d é a média aritmética dos comprimentos (mm) das diagonais medidas [8,41]. As medidas de microdureza foram realizadas nos monolitos com espessura de ~1 mm. Para cada amostra foram realizadas cinco medidas e calculado a média e o desvio padrão.

3.2.8 Teste de risco - Microscratch

A técnica de microscratch foi utilizada para análise de resistência a risco e aderência dos revestimentos. Em um típico experimento de scratch uma força constante ou gradual é aplicada sobre um indentador posicionado na direção normal a um substrato (amostra), ao mesmo tempo que se move sobre a superfície da amostra numa direção lateral, produzindo um risco no substrato a partir do qual é possível obter informações como o coeficiente de atrito e a força crítica de delaminação (Figura 15) [42].

As medidas foram realizadas em um equipamento microscratch fabricado e instalado no Laboratório Nacional de Física (National Physical Laboratory - NPL) localizado em Londres. Para cada amostra, três traços com comprimento de 6 mm e separação de 1 mm foram realizados utilizando um aumento de carga gradual de 2 mN a 100 mN, utilizando uma ponta de diamante, com formato cônico-esférico de 10 μ m de raio (Figura 15).

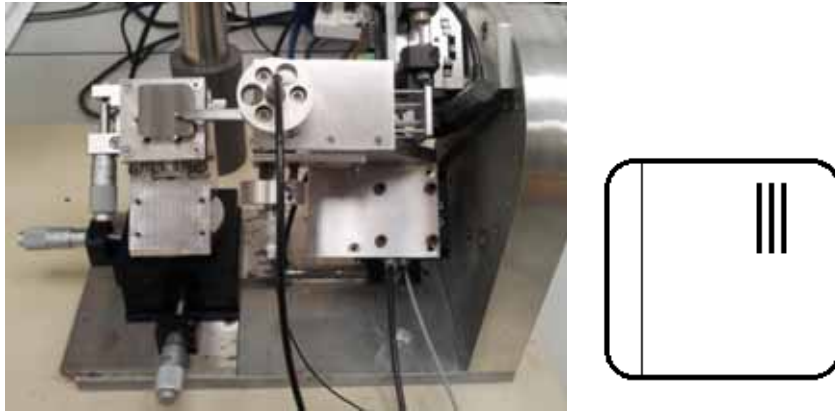


Figura 15. Equipamento de microscratch e representação das medidas realizadas.

A medida de microscratch fornece o coeficiente de atrito em função da distância percorrida pela ponta. O atrito é a dissipação de energia entre o deslizamento de dois corpos. A lei de Amonton de atrito afirma que a força de atrito é proporcional à carga aplicada, e esta proporcionalidade entre a força de atrito e a força normal, é a definição do coeficiente de atrito [43]. Quanto mais próximo de um é o valor do coeficiente de atrito, mais difícil é o deslizamento entre os dois corpos, e quanto mais perto de zero, mais fácil. Para aplicação industrial, os revestimentos devem ser capazes de resistir a situações de atrito, portanto quanto maior o valor do coeficiente de atrito mais resistente a risco é o material.

Para cada amostra foram obtidas imagens de cinco regiões do traço (0,00 mm, 1,50 mm, 3,00 mm, 4,50 mm e 6,00 mm) para comparação dos fenômenos ocorridos durante a medida, tais como deformação plástica, fissuras e delaminação. A força crítica de delaminação é a força a partir da qual o revestimento começa a se desprender do substrato, e foi obtida utilizando-se um Microscópio Nikon MM-60 acoplado a um contador digital Nikon SC-213. Para os três traços de cada amostra foi medida a distância entre o final do traço e o primeiro ponto de delaminação, e utilizando a fórmula a seguir foram calculadas as forças críticas de delaminação:

$$F_c = F_i + (F_f - F_i) \times \left(\frac{L - l_2}{L} \right)$$

Onde F_c é a força crítica de delaminação, F_i é a força inicial (2 mN), F_f é a força final (100 mN), L é o comprimento do percurso (6 mm), e l_2 é a distância medida entre a extremidade final do traço e o primeiro ponto de delaminação.

3.2.9 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS)

A eficiência anticorrosiva dos filmes híbridos depositados sobre aço carbono foi analisada por EIS em função do tempo de imersão em meio salino. As medidas de resistência à corrosão foram realizadas a 25 °C utilizando-se 80 mL de uma solução aquosa neutra de NaCl 3,5% (Figura 16), aplicando-se uma perturbação senoidal de potencial de 10 mV_{rms} após verificar o valor de E_{oc} por 30 minutos. A frequência foi variada de 10000 Hz a 0,01 Hz, utilizando-se um Potenciostato/Galvanostato EG&G PRINCETON APPLIED RESEARCH 273, e um módulo de impedância SOLARTRON-SI 1260, instalados no GFQM.



Eletrodo de trabalho: aço carbono revestido

Eletrodo de referência: Ag|AgCl| KCl_{sat}

Contra-eletrodo: rede de platina

4º eletrodo: platina

Capacitor: 0,1 μF

Solução: NaCl 3,5%

Figura 16. Célula eletroquímica na gaiola de Faraday utilizada para as medidas de EIS.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização das Nanoestruturas de Carbono

4.1.1 Nanotubos de Carbono

Os nanotubos de carbono possuem fortes interações de Van der Waals entre as paredes dos tubos, e portanto quando puros são encontrados na forma de densos aglomerados (Figura 17-a e 17-b). O procedimento de dispersão com surfactante (SDS) e ácido palmítico mostrou-se eficiente na dispersão dos nanotubos de carbono, desfazendo os densos aglomerados e isolando os nanotubos (Figura 17-c).

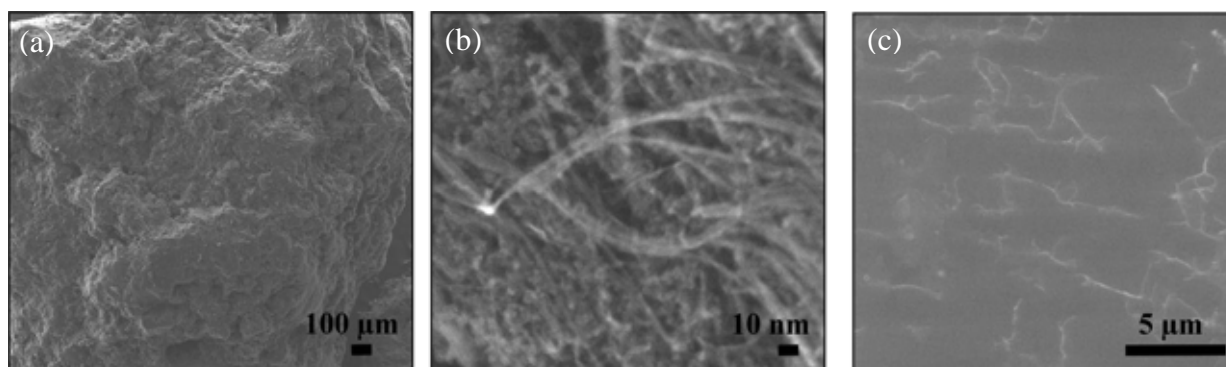


Figura 17. Imagens de microscopia eletrônica de varredura dos nanotubos de carbono (a,b) em pó obtido comercialmente e (c) dispersos em SDS e ácido palmítico.

O espectro de XPS exploratório (Figura 18-a) mostra que os nanotubos de carbono comerciais são constituídos de carbono e oxigênio. Segundo a análise quantitativa 93,2%at. é referente à porcentagem de carbono e 6,8%at. a oxigênio. A componente referente à ligação C-C aromática (284,4 eV) do espectro XPS de carbono C 1s deconvoluído (Figura 18-b) apresenta uma baixa largura a meia altura (FWHM) de 0,98, uma área do pico de 60,0% e presença de picos plasmônicos (transições coletivas $\pi \rightarrow \pi^*$), indicando que os nanotubos de carbono possuem uma estrutura com alta aromaticidade [44]. A presença de componentes referentes à ligação C-O, C=O e O-C=O nos espectros de carbono e oxigênio (Figura 18-b e 18-c) mostram a presença de grupos hidroxilas, carbonilas e carboxilas nas paredes dos tubos. A presença da componente referente à ligação C-H é devido à contaminação da superfície por hidrocarbonetos.

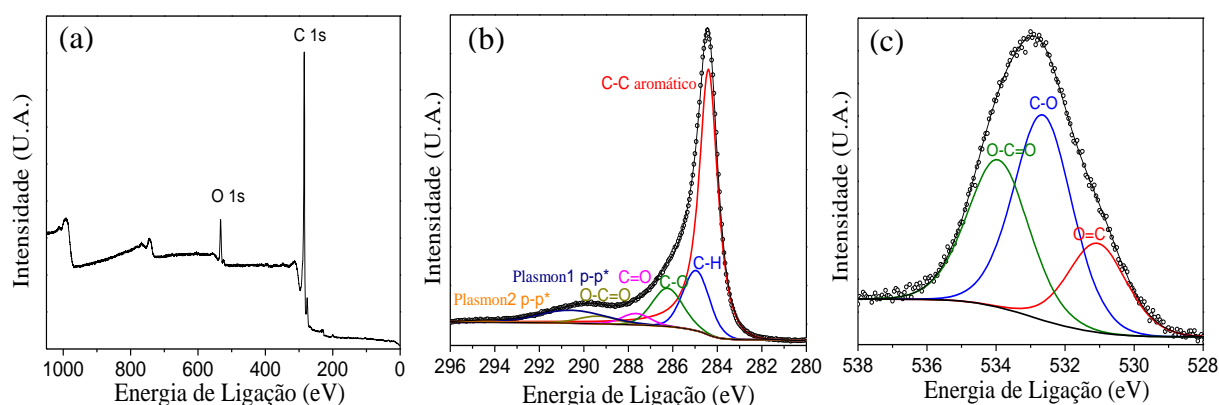


Figura 18. Espectros XPS (a) exploratório, (b) de C 1s e (c) O1s dos nanotubos de carbono em pó, obtidos comercialmente.

Os nanotubos de carbono apresentam bandas Raman bem conhecidas na literatura: bandas G, entre $1500-1600\text{ cm}^{-1}$, relacionada à vibração tangencial dos átomos de carbono na rede hexagonal; banda D entre $1300-1400\text{ cm}^{-1}$, associada a desordens na estrutura gráfica dos

nanotubos devido à presença de carbono de hibridização sp^3 ; banda G', entre 2600-2800 cm^{-1} , segundo harmônico da banda D; e picos presentes em baixa frequência estão associados com os modos de respiração radial (RBM), correspondentes à expansão-contração radial dos nanotubos, e ocorrem entre 100 - 350 cm^{-1} [45]. O espectro Raman dos nanotubos de carbono (Figura 19-a) apresenta uma banda G intensa e uma banda D de pequena intensidade, confirmando a alta ordem estrutural dos nanotubos, já observada nos espectros XPS.

A análise termogravimétrica (Figura 19-b) mostra a alta estabilidade térmica dos nanotubos de carbono, ocorrendo apenas 20% de perda de massa até 1000 °C, em atmosfera de nitrogênio. Em aproximadamente 100 °C ocorre um pico referente à perda de água e grupos funcionais ligados a estrutura dos nanotubos, como C-O, O-C=O, C=O.

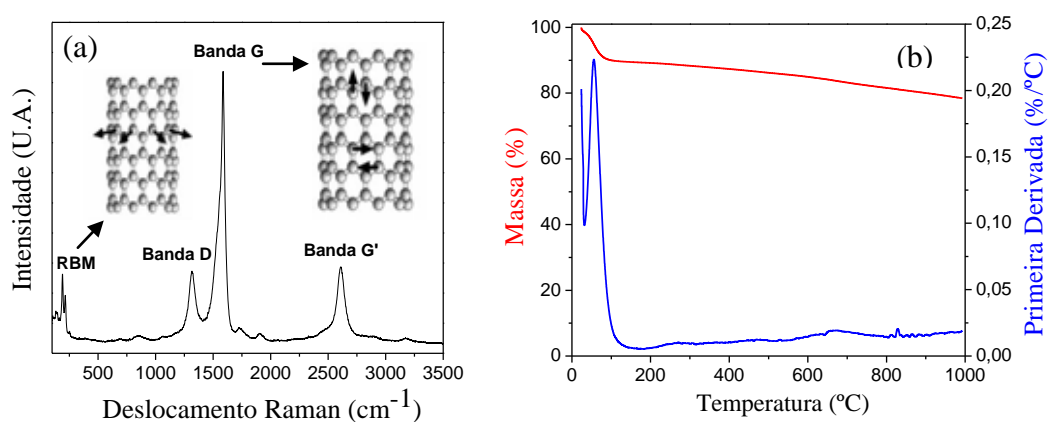


Figura 19. (a) Espectro Raman [42] e (b) análise termogravimétrica dos nanotubos de carbono em pó, obtidos comercialmente.

4.1.2 Óxido de grafite

Óxido de nano grafite disperso na solução de água/etanol apresenta folhas de diversos tamanhos, principalmente folhas de aproximadamente 20 nm, como pode ser visualizado na Figura 20-a. Os planos cristalográficos presentes na imagem de microscopia de transmissão, Figura 20-b, confirmam a cristalinidade (Figura 20-c) do óxido de grafite além de indicar presença de multicamadas.

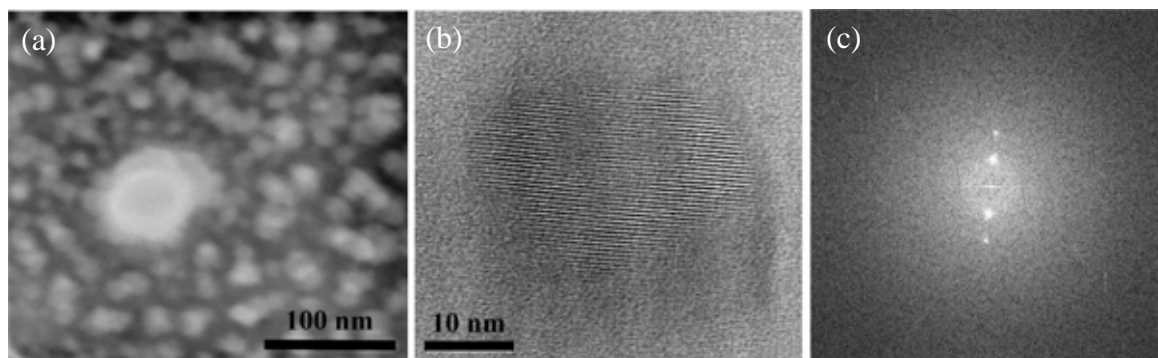


Figura 20. (a) Microscopia eletrônica de transmissão no modo varredura, (b) microscopia de transmissão e (c) padrão de difração do óxido de grafite disperso na solução água/etanol.

A partir do espectro exploratório (total) de XPS, Figura 21-a, foi observado que o óxido de grafite é composto essencialmente de carbono e oxigênio. Segundo a análise quantitativa, a composição do material é: 70,6%at. de carbono, 28,5%at. de oxigênio, além de traços de contaminantes (0,4%at. de N, 0,1%at. de Si e 0,3%at. de S). O espectro de carbono deconvoluído (Figura 21-b) apresenta uma intensa componente referente à ligação C-O, com 41,9% da área do pico de carbono C 1s, seguida da componente referente à ligação C-C aromática com 41,7%. O espectro de carbono e oxigênio (Figura 21-b e 21-c) apresentam componentes referentes às ligações C-O, C=O, O-C=O, devido a presença de grupos funcionais ligados à estrutura aromática do carbono, como epóxis, alcoóis e carboxilas, segundo reportado na literatura para o óxido de grafeno (Figura 22) [36]. A presença de componente referente à ligação C-H ocorre devido à existência de hidrocarbonetos da contaminação superficial.

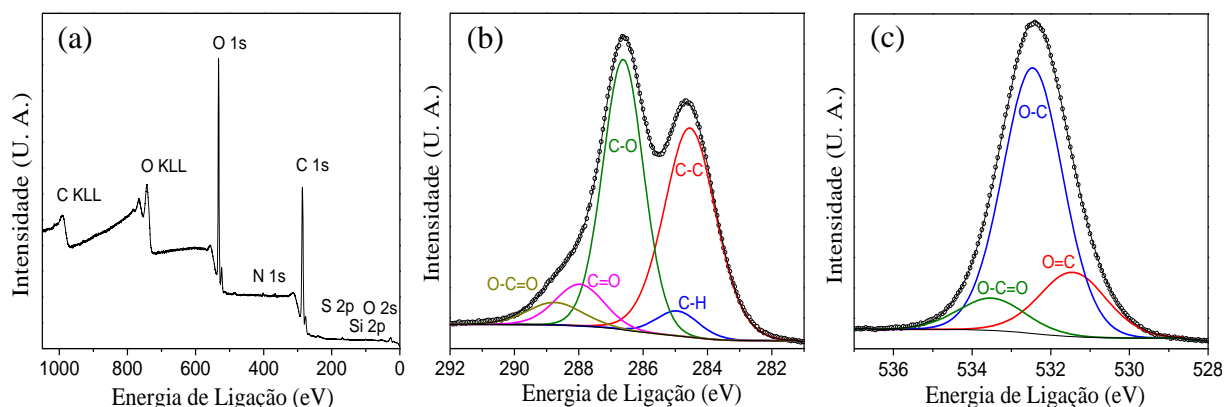


Figura 21. Espectros XPS (a) exploratório, (b) de C 1s e (c) O1s do óxido de grafite.

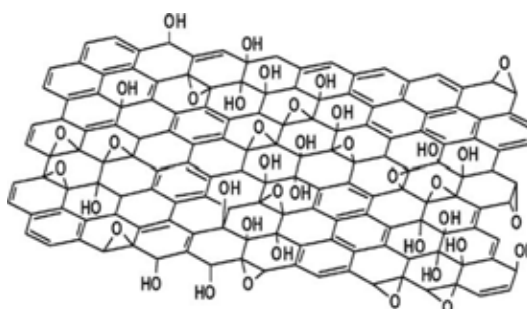


Figura 22. Modelo de Lerf–Klinowski do óxido de grafite com omissão de grupos funcionais em menores quantidades (carbonil, carboxil, éster, etc.) na periferia do plano de carbono [36].

O espectro Raman do óxido de grafite (Figura 23-a) apresenta banda G e banda D de intensidade similar, devido à presença de grupos funcionais em abundância na estrutura aromática de carbono, a qual distorce a rede aromática e intensifica o pico de desordem.

A análise termogravimétrica (Figura 23-b) mostra que o óxido de grafite se decompõe em duas etapas em atmosfera de nitrogênio, a primeira referente à perda de água absorvida (<100 °C), e a segunda referente à perda dos grupos funcionais ligados a estrutura aromática,

como C-O, O-C=O e C=O, na forma de CO e CO₂, a 210 °C. Até 300 °C ocorre uma perda de massa de aproximadamente 40%, sem significativa mudança até 1000 °C [46].

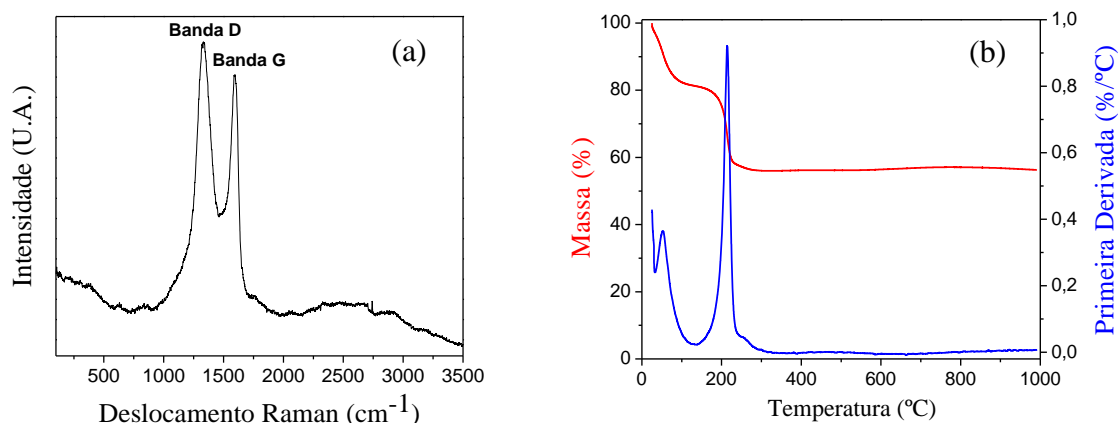


Figura 23. (a) Espectro Raman e (b) análise termogravimétrica do óxido de grafite.

4.2 Caracterização dos híbridos

4.2.1 Microscopia óptica

A partir das micrografias ópticas (Figura 24) obtidas dos monolitos transparentes foi possível observar o grau de dispersão das nanoestruturas de carbono na matriz híbrida siloxano-PMMA. As amostras contendo solução de óxido de grafite disperso em água/etanol apresentaram-se homogêneas, sem a presença de aglomerados, mesmo após a redução com ácido ascórbico. Entretanto as amostras contendo óxido de grafite em pó e nanotubos de carbono apresentaram aglomerados micrométricos.

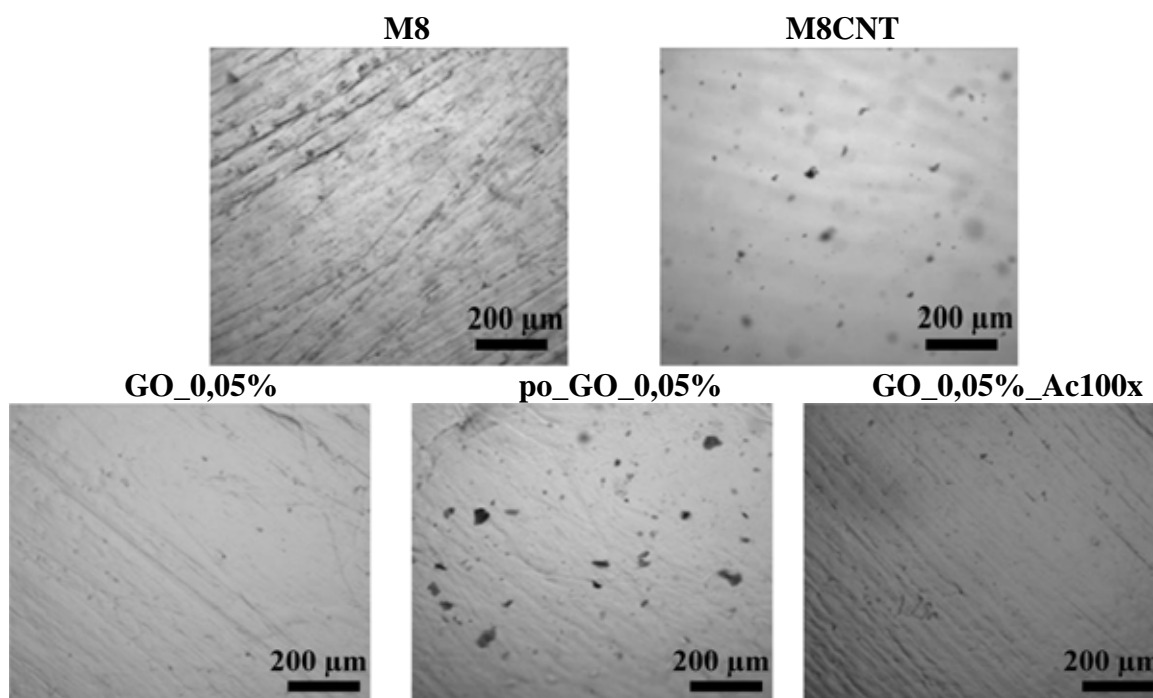


Figura 24. Micrografias ópticas dos híbridos em forma de monolitos.

4.2.2 Espectroscopia de fotoelétrons induzida por raios-X (XPS)

Os espectros XPS de carbono C 1s, oxigênio O 1s e silício Si 2p dos híbridos contendo óxido de grafite, óxido de grafite reduzido e nanotubos de carbono foram obtidos para comparação da composição do material com a matriz híbrida siloxano-PMMA. No entanto, todos os espectros foram semelhantes à matriz (amostra M8), e não foi possível detectar a componente referente à ligação C-C aromática nos híbridos contendo nanoestruturas de carbono, mesmo nas amostras com maiores concentrações ($C_{GO}/Si = 0,5\%$), que corresponde 0,03% na matriz híbrida.

As porcentagens dos elementos constituintes para amostra M8 são: 62%at. carbono, 32%at. oxigênio e 6%at. silício, com um erro experimental de $\pm 5\%$. O espectro C 1s (Figura 25-a) apresenta quatro componentes referentes às ligações C-H, C-C-O, C-O e O-C=O presentes nas moléculas de PMMA e MPTS. O espectro O1s (Figura 25-b) apresenta três componentes, duas referentes às ligações O-C=O e O=C do PMMA e do MPTS, e uma referente à ligação O-Si (532,8 eV) da rede inorgânica. A estequiometria da rede inorgânica $SiO_x(OH)_y$, formada pelas reações de hidrólise e condensação, pode ser determinada pela energia de ligação do espectro XPS de silício Si 2p. A posição do pico para todas as amostras foi próximo de 103,1 eV (Figura 25-c). A referência de SiO_2 possui uma energia de ligação de $103,5 \pm 0,2$ eV, estado de oxidação Si^{4+} [47]. Portanto pode-se concluir que ocorreu a polimerização da fase orgânica, e não ocorreu total condensação da fase inorgânica, ou seja, além de ligações Si-O-Si existem também grupos Si-OH remanescentes das reações de hidrólise. A estrutura molecular dos híbridos está representada na Figura 26.

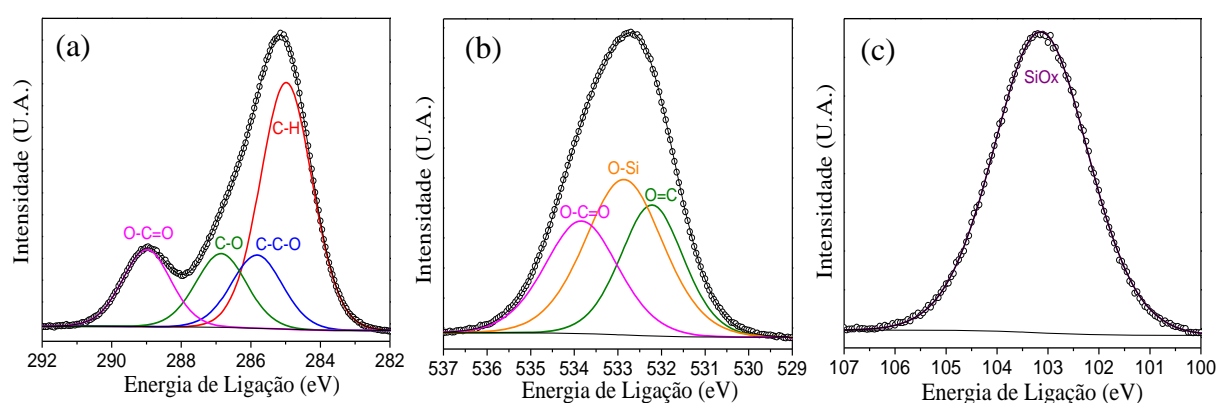


Figura 25. Espectros XPS (a) de C 1s, (b) de O1s e (c) de Si 2p da amostra M8.

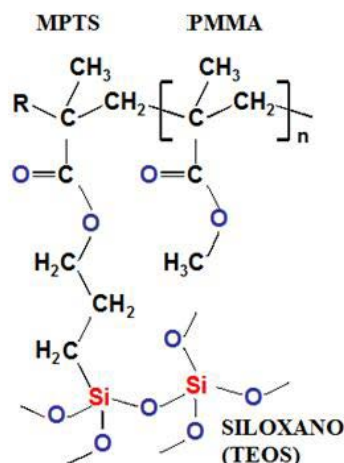


Figura 26. Estrutura molecular do híbrido siloxano-PMMA.

4.2.3 Ressonância magnética nuclear (RMN)

Os espectros de RMN de ^{29}Si , mostrados nas Figuras 28 e 29, apresentam bandas correspondentes as estruturas T^j e Q^j (Figura 27), que diferenciam as espécies do alcóxido modificado (MPTS) do alcóxido comum (TEOS), respectivamente. Os sinais de ressonância em -45, -55 e -63 ppm, atribuídos as espécies T^1 , T^2 e T^3 , estão relacionados com o produto da policondensação do MPTS, e os três picos em cerca de -90, -100 e -110 ppm, correspondem a espécies Q^2 , Q^3 e Q^4 , relacionados com a condensação hidrolítica do TEOS [48,49]. O desvio padrão do resíduo do ajuste da curva em relação à medida está apresentado nas Figuras 28 e 29.

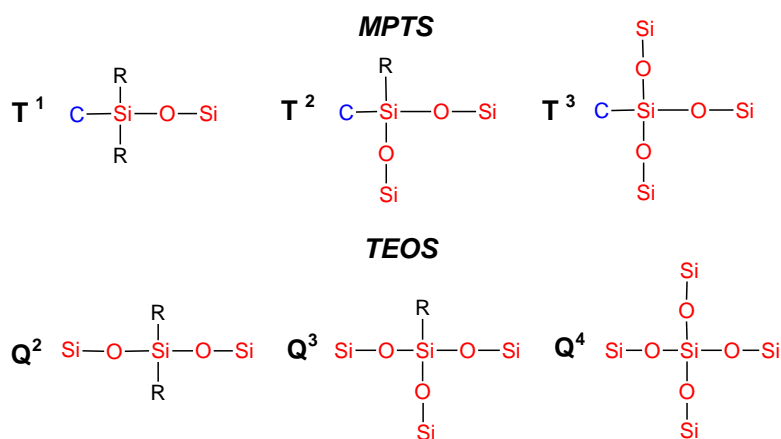


Figura 27. Representação genérica das estruturas para os diferentes grupos T^j e Q^j . R = OH ou OCH_3 (MPTS) ou OCH_2CH_3 (TEOS).

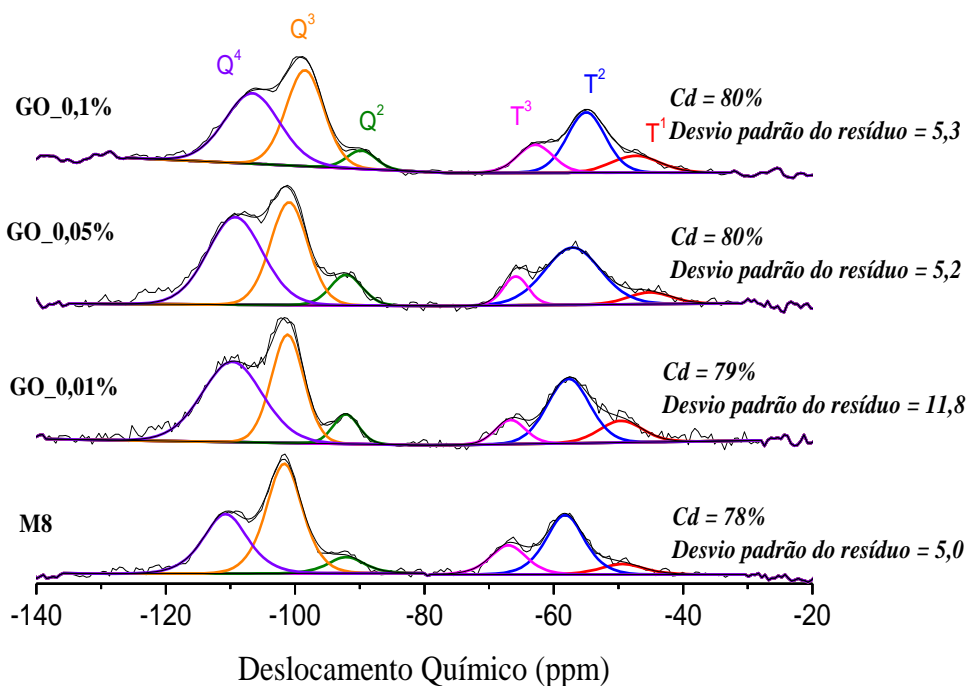


Figura 28. Espectros de RMN de ^{29}Si dos híbridos contendo solução dispersa de óxido de grafite. Erro experimental de $\pm 2\%$.

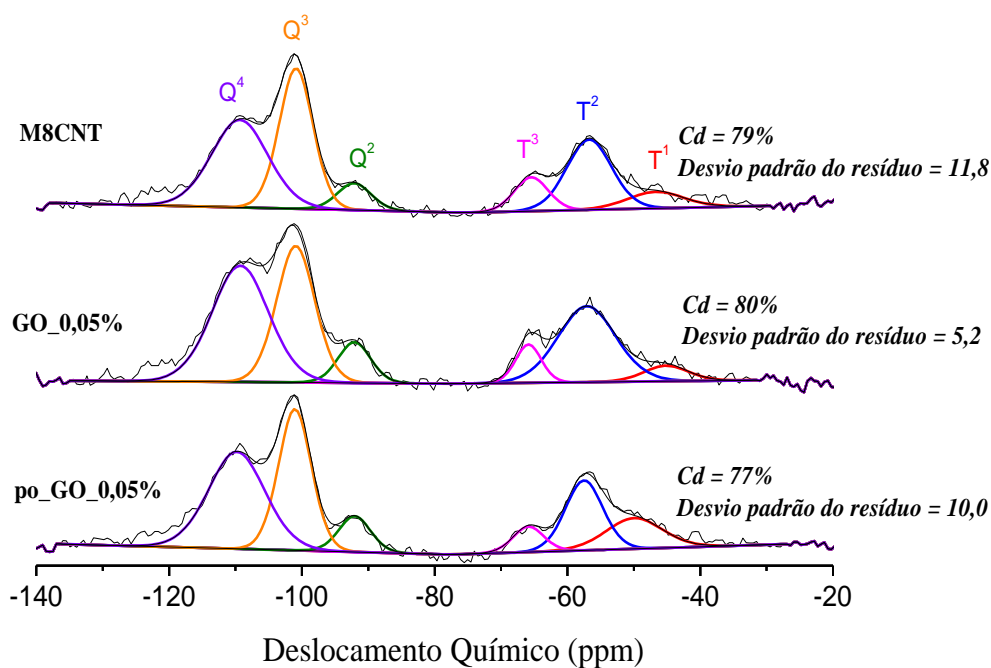


Figura 29. Espectros de RMN de ^{29}Si dos híbridos contendo nanotubos de carbono e óxido de grafite na forma dispersa e em pó. Erro experimental de $\pm 2\%$.

O grau da conectividade da fase inorgânica, chamado grau de policondensação (Cd), é determinado a partir das áreas integradas dos picos individuais utilizando a equação:

$$Cd = \frac{T^1 + 2T^2 + 3T^3}{3} + \frac{Q^1 + 2Q^2 + 3Q^3 + 4Q^4}{4} \times 100$$

O grau de policondensação para todos os híbridos sintetizados apresenta valores próximos de 80%, isto significa que 80% dos átomos de silício estão ligados a outros átomos de silício através de pontes de oxigênio (ligações Si-O-Si). A adição de óxido de grafite disperso nas diversas concentrações não alterou o grau de policondensação da matriz híbrida, M8, como apresentado na Figura 28. A adição de nanotubos de carbono e de óxido de grafite em pó também não alterou o grau da conectividade da fase inorgânica, como mostram os resultados na Figura 29.

A soma das áreas das espécies Q_j dividida pela soma da área das espécies T_j para todas as amostras foi igual a 2, que é igual a razão molar adicionada inicialmente de TEOS/MPTS.

Como descrito por SANTOS [50], o grau de conectividade da rede inorgânica pode ser correlacionado com a energia de ligação do pico de silício do espectro XPS de Si 2p (Figura 30). Quanto maior a energia de ligação maior o grau de policondensação da fase inorgânica. Esta correlação foi encontrada para os híbridos sintetizados, que apresentaram energia de ligação do silício em $103,1 \pm 0,1$ eV e grau de policondensação próximo de 80%.

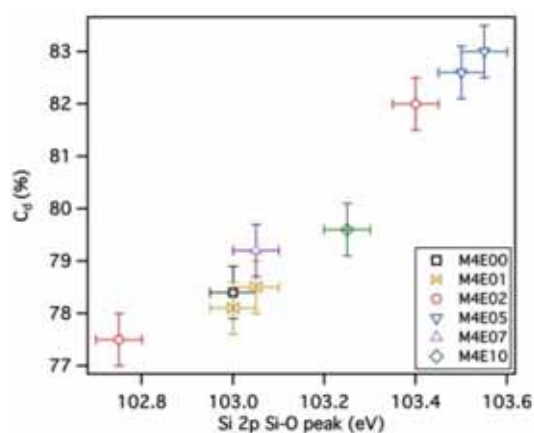


Figura 30. Correlação entre grau de policondensação e energia de ligação do Si 2p [50].

4.2.4 Espectroscopia Raman

Os espectros Raman (Figura 31) foram obtidos dos filmes depositados sobre aço carbono. Esperava-se que as inclusões de nanotubos de carbono, óxido de grafite e óxido de grafite reduzido fossem possíveis de serem visualizadas, no entanto como a quantidade adicionada é muito pequena em relação à matriz híbrida siloxano-PMMA, nenhum espectro apresentou pico corresponde às bandas G e D.

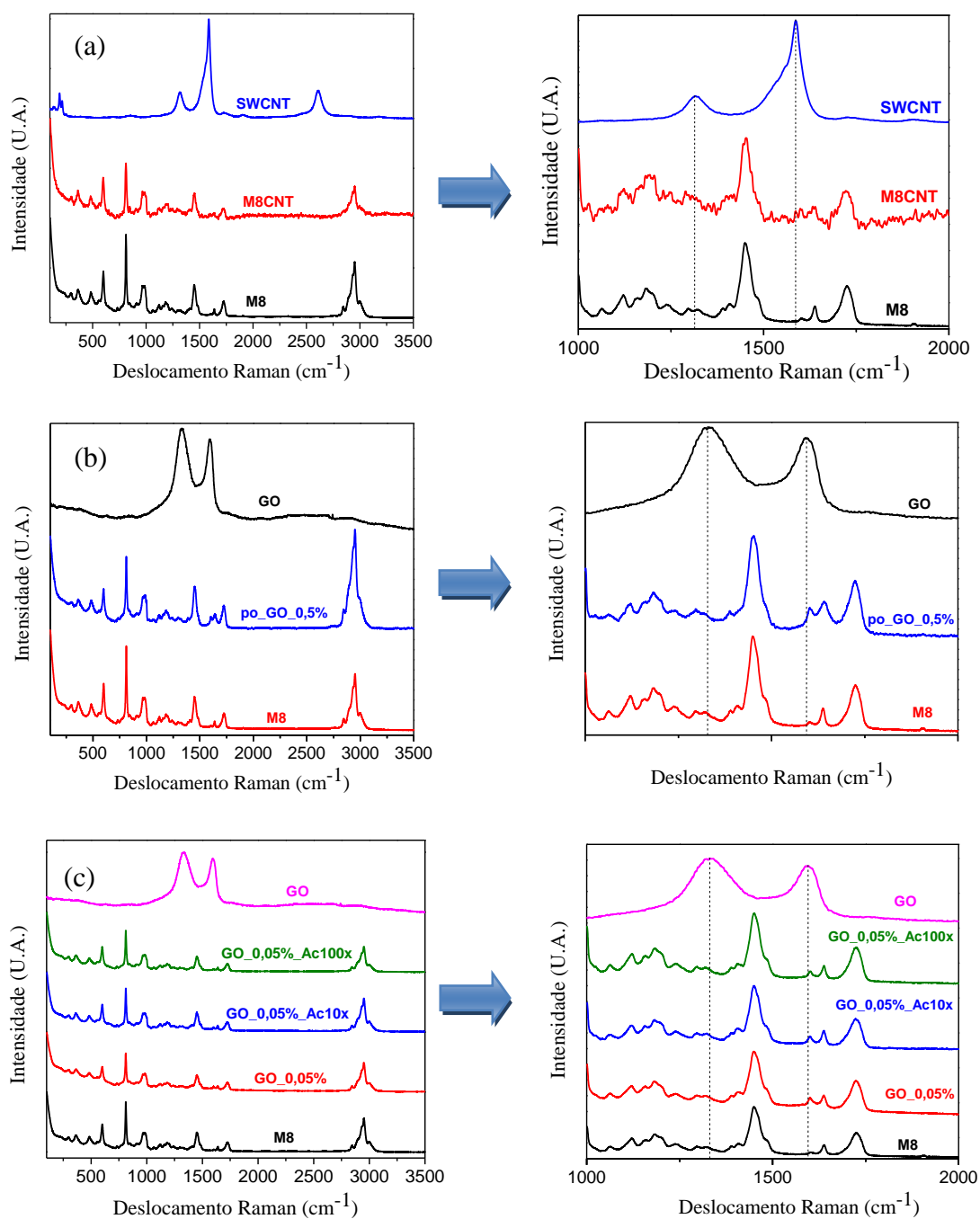


Figura 31. Espectros Raman na região 100- 3500 cm^{-1} e na região 1000-2000 cm^{-1} dos híbridos contendo (a) nanotubos de carbono, (b) óxido de grafite e (c) óxido de grafite reduzido.

Todos os híbridos apresentaram espectros semelhantes. Na Tabela 1 estão listados os deslocamentos dos picos medidos da amostra M8 e os deslocamentos relacionados na literatura e suas atribuições.

Tabela 1. Deslocamentos Raman medidos da amostra M8 e da literatura [51-53] e suas atribuições.

Deslocamentos Raman medidos (cm ⁻¹)	Deslocamentos Raman da literatura (cm ⁻¹)	Atribuições
299	304	δ(C-C-C) de um grupo CC4
364	370	(ν)C-COO(δ no plano)
483	487	(ν)C ⁻ -C ⁺ OO ⁻ (deformação fora do plano)
551	537	δ(C-C-C)
601	604	(ν)C-COO(ν)(C-C-O)
732	736	ν (C-C)
813	818	ν (C-O-C)
842	833	CH ₂
966	970	α-CH ₃
989	991	O-CH ₃
1122	1125	ν(C-C)
1158 e 1183	1161 e 1188	ν(C-O-C-)
1241	1234	(ν)C-COO ou estiramento C-O
1406	1400	CH ₂ torção ou balanço
1450	1456	δ(C-H) de α-CH ₃ δ(C-H) de O-CH ₃
1485	1490	δ(CH ₂)
1638	1640	ν (C=C)
1724	1736	ν (C=O)
2844	2849	Combinação de banda envolvendo O-CH ₃
2951	2957	ν (C-H) de O-CH ₃ com ν (C-H) de α-CH ₃ e ν (CH ₂)

* δ - deformação; ν - estiramento

A presença do pequeno pico em 1638 cm⁻¹ pode ser atribuída à presença de moléculas do precursor MMA retidas nos híbridos sintetizados, as quais podem estar sendo retidas com a incorporação de óxido de grafite, provavelmente causado pela dificuldade na eliminação da espécie não polimerizada durante a secagem devido às barreiras formadas pelas folhas de nano grafite. Outra atribuição possível é a presença da banda G das nanoestruturas de carbono.

O deslocamento referente à banda C=O do PMMA, de 1736 cm⁻¹ para 1724 cm⁻¹, sugere a existência de ligações de hidrogênio existentes entre os grupos C=O e as hidroxilas remanescentes das reações de hidrólise e condensação da fase inorgânica [52].

Segundo estudos realizados por LIPPERT *et al.* [54], o tetrametilsilano (TMOS) apresenta bandas Raman em $673\text{-}730\text{cm}^{-1}$ associadas com estrutura Q^0 , em 608 e 586 cm^{-1} com estrutura Q^1 , em 525 cm^{-1} com estrutura Q^2 , em 484 cm^{-1} com estrutura Q^3 , e em 432 cm^{-1} com estrutura Q^4 . Como os picos referentes à fase inorgânica se sobrepõem com bandas do PMMA, foi sintetizada apenas a fase inorgânica (FI), separadamente, e então obtido o espectro (Figura 32), no qual é possível observar a presença de uma banda entre 270 e 550 cm^{-1} , associadas com a presença de espécies Q^2 , Q^3 e Q^4 , e a ausência de banda correspondentes às estruturas Q^0 e Q^1 . A banda entre $760 - 848\text{ cm}^{-1}$ corresponde ao estiramento simétrico da ligação Si-O, que possui deslocamento na literatura em 793 cm^{-1} , e a rede de sílica, que apresenta deslocamento relatado em 830 cm^{-1} [55]. O pico em 978 cm^{-1} está associado com o estiramento assimétrico da ligação Si-OH, próximo ao valor descrito na literatura de 974 cm^{-1} [55]. Os dados de Raman mostram a formação de uma rede siloxana (ligações Si-O-Si) e confirmam os resultados obtidos por RMN de Si^{29} de que existem apenas espécies Q^2 , Q^3 e Q^4 .

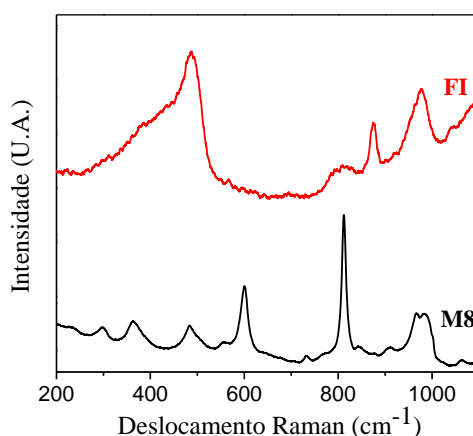


Figura 32. Espectro Raman da amostra M8 e da fase inorgânica.

4.2.5 Microscopia de força atômica (AFM)

Os filmes híbridos depositados sobre aço carbono apresentaram muito baixas rugosidades R_{RMS} (*root mean square*), em torno de $0,4\text{ nm}$, calculadas a partir das imagens de AFM com área de $1\text{ }\mu\text{m}^2$ (Figura 33). A adição de óxido de grafite em pó e de nanotubos de carbono na matriz híbrida causou um ligeiro aumento da rugosidade, o qual já era esperado devido às nanoestruturas não estarem completamente dispersas na matriz, como foi observado nas micrografias ópticas. As folhas de óxido de grafite bem dispersas na matriz, amostra GO_0,05%, acarretou em uma diminuição da rugosidade da superfície, e a redução do óxido de grafite (amostra GO_0,05%_Ac100x) resultou em uma diminuição ainda maior da rugosidade.

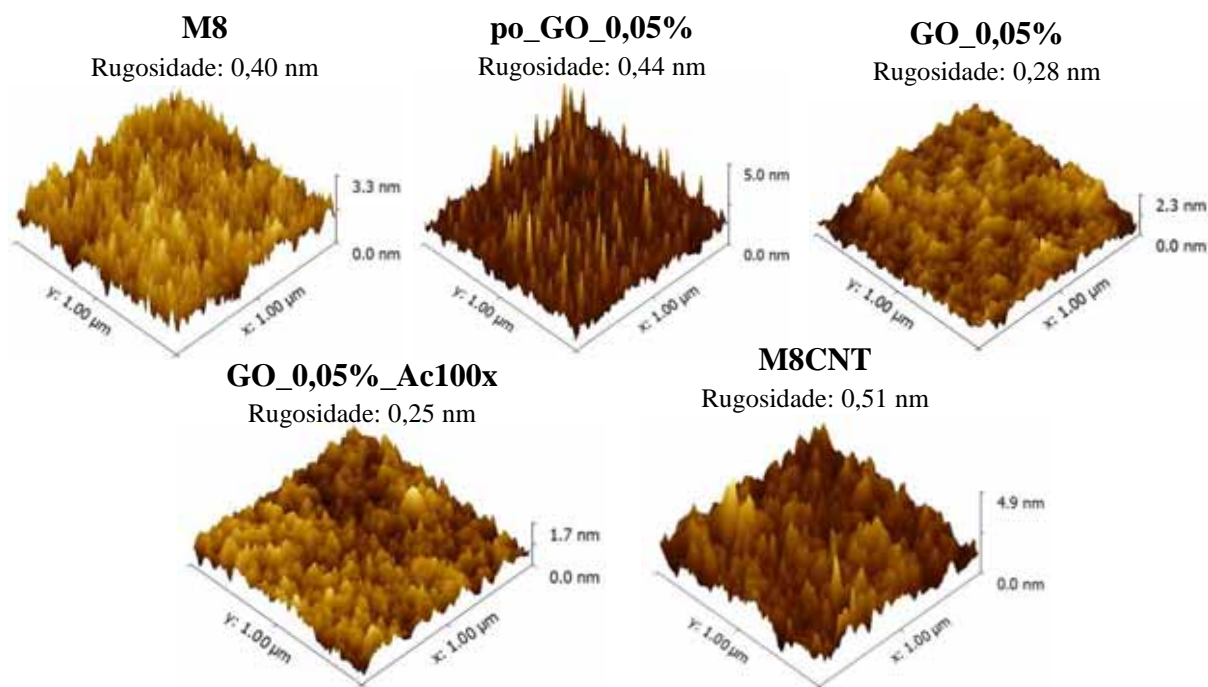


Figura 33. AFM dos híbridos depositados sobre aço carbono.

As imagens de microscopia de força atômica em alta resolução, Figura 34, fornecem detalhes da morfologia dos filmes. É possível observar claramente a presença de folhas de óxido de grafite e nanotubos de carbono nas amostras po_GO_0,05% e M8CNT, respectivamente, responsáveis pelo aumento da rugosidade das amostras.

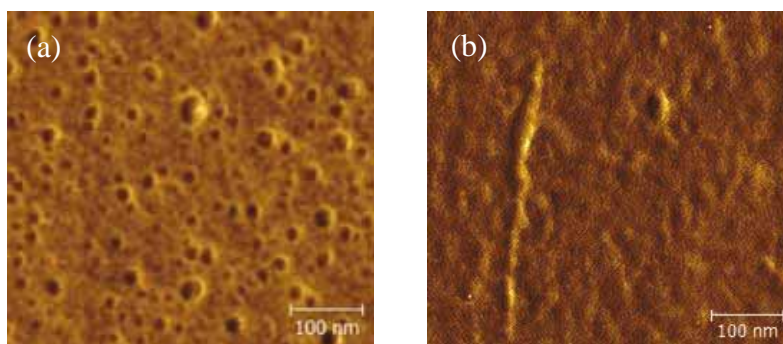


Figura 34. AFM dos filmes híbridos (a) da amostra po_GO_0,05% e (b) da amostra M8CNT.

4.2.6 Termogravimetria

Em atmosfera de nitrogênio, o PMMA (Figura 35) se degrada em três etapas conforme a temperatura aumenta, são elas: (T₁) despolimerização iniciada pelos segmentos tipo cabeça-cabeça, (T₂) despolimerização iniciada nas terminações insaturadas e (T₃) despolimerização dos segmentos cabeça-cauda [56-58]. Após aquecimento a altas temperaturas a estrutura polimérica é completamente degradada, enquanto que a estrutura inorgânica, composta de espécies SiO_x(OH)_y parcialmente condensadas é transformada a 500 °C (T₄) em SiO₂ pela perda dos

grupos silanóis [52]. As curvas TG (termogravimetria) e DTG (primeira derivada da curva TG) estão apresentadas nas Figuras 36 e 37. A Tabela 2 sumariza os principais eventos da decomposição, permitindo sua comparação.

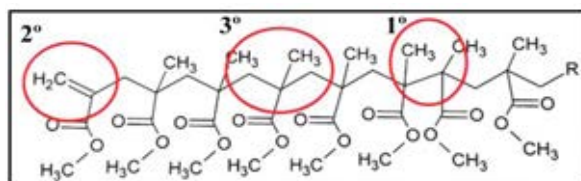


Figura 35. Estrutura molecular do PMMA, adaptado de [56].

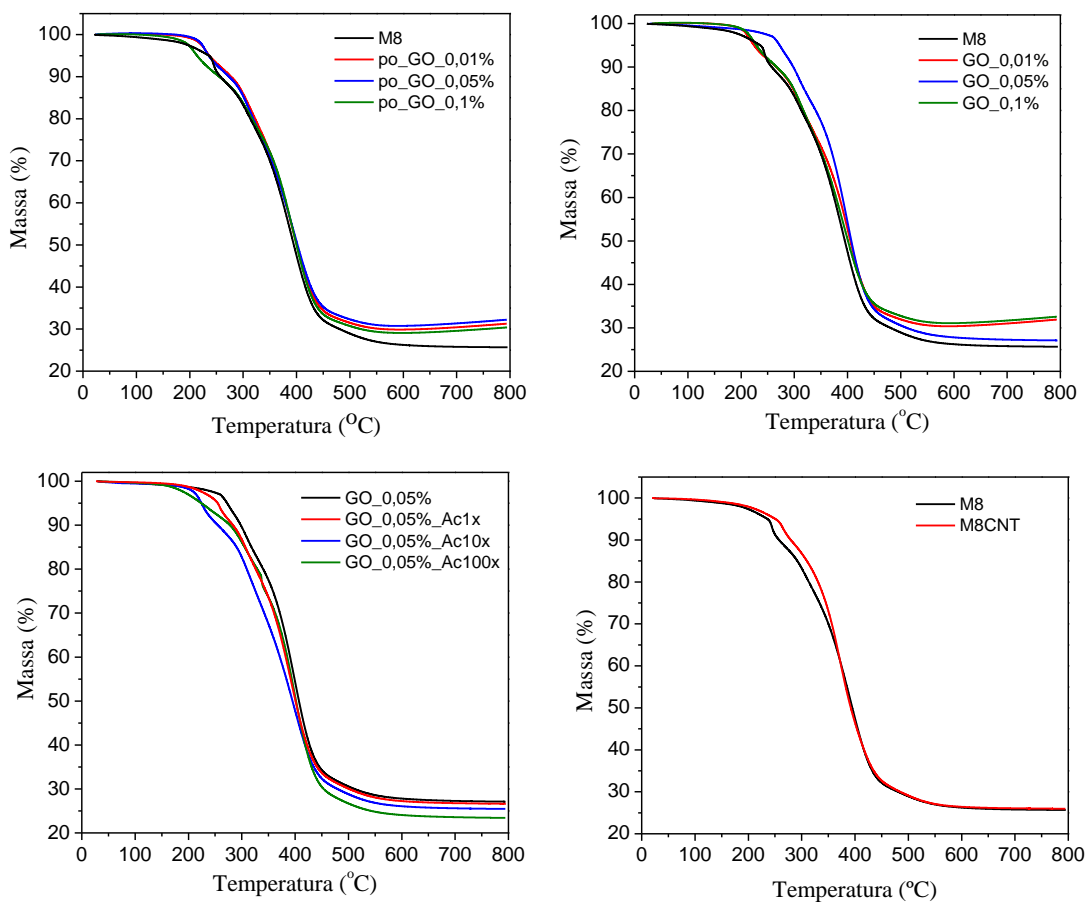


Figura 36. Curvas TG dos híbridos contendo nanotubos de carbono, óxido de grafite e óxido de grafite reduzido.

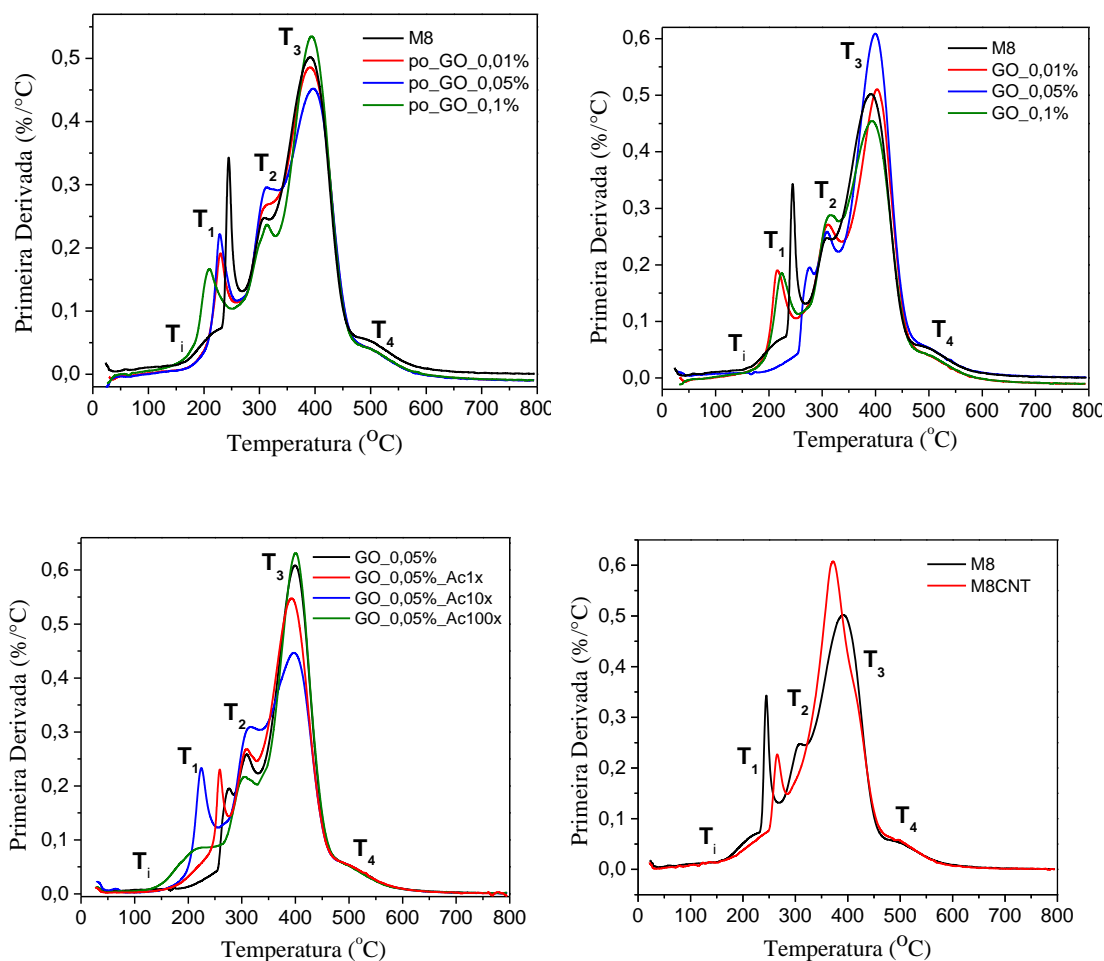


Figura 37. Curvas DTG (primeira derivada da curva de TG) dos híbridos contendo nanotubos de carbono, óxido de grafite e óxido de grafite reduzido.

Tabela 2. Principais eventos da decomposição térmica dos híbridos.

Amostra	T _i (°C) (estabilidade térmica)	T ₁ (°C)	T ₂ (°C)	T ₃ (°C)	Resíduo (%)
M8	155	245	305	390	25,7
GO_0,01%	170	215	310	405	31,9
GO_0,05%	195	275	310	400	27,1
GO_0,1%	170	225	315	395	32,6
po_GO_0,01%	160	230	305	390	31,3
po_GO_0,05%	160	230	310	395	32,2
po_GO_0,1%	130	210	315	395	30,4
GO_0,05%_Ac1x	160	260	310	395	26,6
GO_0,05%_Ac10x	160	225	315	395	25,4
GO_0,05%_Ac100x	130	215	305	400	23,4
M8CNT	155	265	370	415	26,0

T_i: Temperatura onde se inicia a decomposição

T₁: Temperatura de taxa máxima de degradação do primeiro evento

T₂: Temperatura de taxa máxima de degradação do segundo evento

T₃: Temperatura de taxa máxima de degradação do terceiro evento

Os resultados mostraram que a matriz híbrida apresenta estabilidade térmica até 155 °C, e com adição de óxido de grafite e óxido de grafite reduzido a estabilidade térmica do híbrido siloxano-PMMA aumenta, alcançando o valor de 195 °C para o híbrido GO_0,05%, ou seja, ocorreu um aumento de até 40 °C. Segundo PHAM [27], a adição de 1.0 wt% de óxido de grafeno reduzido no PMMA aumenta em 10 °C a estabilidade térmica do polímero, e isto é atribuído à rede inflamável de óxido de grafeno reduzido que age como uma barreira inibindo a emissão de produto de decomposição.

A redução do óxido de grafite embora apresente valores de estabilidade térmica maior que a matriz (M8), quando comparado à amostra GO_0,05% há uma diminuição na estabilidade térmica. Isto pode ser relacionado com aumento da condutividade elétrica e térmica do híbrido com a redução do óxido de grafite, aumentando assim a transferência de calor, e também devido à baixa estabilidade térmica do ácido ascórbico (160 °C) [59].

O máximo do primeiro evento de degradação (T_1), para os híbridos contendo óxido de grafite disperso em água/etanol e em pó, é deslocado para menores valores de temperatura, porém ocorre diminuição da intensidade, com exceção do híbrido GO_0,05%, o qual apresenta deslocamento do máximo de decomposição do primeiro evento para temperaturas maiores, sendo assim o híbrido mais estável contendo óxido de grafite.

A adição de nanotubos de carbono não alterou a estabilidade térmica da matriz, porém diminuiu o primeiro evento de degradação e deslocou as taxas máximas de degradação (T_1 , T_2 e T_3) para maiores temperaturas ($T_3 = 415$ °C). Este resultado foi similar ao obtido por XIONG [60], que obteve um deslocamento da taxa de degradação máxima de 11 °C para poliuretanas com 2 wt.% de nanotubos de carbono.

O aumento da estabilidade térmica ao adicionar nanoestruturas de carbono, especialmente o aumento causado pela adição de óxido de grafite, pode ser explicado pelo efeito barreira que as nanoestruturas proporcionam ao híbrido, impedindo a difusão dos produtos de decomposição do polímero para a fase gasosa, o que resulta na melhoria da resistência à degradação térmica [61,62]. Este efeito foi mais pronunciado no híbrido contendo óxido de grafite devido a sua estrutura bidimensional, que proporciona uma barreira maior em comparação com os nanotubos de carbono com estrutura unidimensional.

4.2.7 Molhabilidade

Medidas de ângulo de contato foram realizadas para avaliar a redução do óxido de grafite através da molhabilidade da água nos revestimentos híbridos depositados sobre aço carbono. Quanto maior a redução do óxido de grafite mais hidrofóbica será a superfície, e

portanto, maior o ângulo de contato [46]. A Figura 38 representa esquematicamente gotas de líquido sobre uma superfície sólida. Conforme o ângulo cresce, a molhabilidade decresce, ou seja, quando $\theta = 0^\circ$ o líquido molha completamente a superfície e quando $\theta = 180^\circ$ o líquido não molha a superfície.

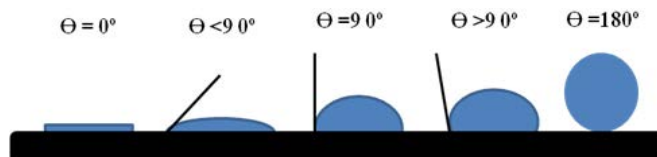


Figura 38. Representação da molhabilidade de gotas de líquido sobre uma superfície sólida.

Em comparação com o aço carbono sem revestimento, o qual apresenta ângulo de contato com a água de $71,8^\circ$, os híbridos apresentam superfície mais hidrofóbicas. O híbrido M8 depositado sobre o aço apresentou ângulo de contato de $79,3^\circ$ com a água (Figura 39, ponto vermelho). Com a adição de óxido de grafite, amostra GO_0,05%, o ângulo de contato com a água permaneceu praticamente inalterado ($79,6^\circ$). A adição de ácido ascórbico para redução do óxido de grafite aumenta consideravelmente a hidrofobicidade dos revestimentos (Figura 39), uma vez que o óxido de grafite perde seus grupos funcionais e ganha aromaticidade, aproximando-se da rede hexagonal de carbono altamente hidrofóbica. A amostra GO_0,05%_Ac1x apresentou maior hidrofobicidade, com ângulo de contato de $91,5^\circ$.

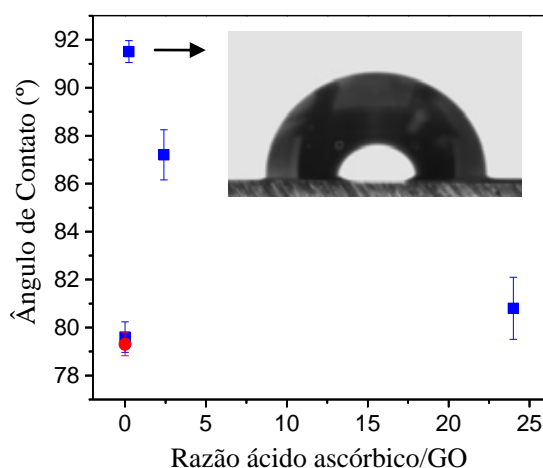


Figura 39. Ângulo de contato em função da concentração de ácido ascórbico no híbrido GO_0,05%.

4.2.8 Microdureza

A resistência mecânica de um material depende diretamente das forças de ligações entre átomos, íons ou moléculas. Nos plásticos as forças atuantes entre as moléculas (forças de Van der Waals) são baixas, e eles são relativamente macios. Os sólidos metálicos e iônicos, devido à natureza mais intensa das forças de ligação, são mais duros, enquanto os sólidos de ligação covalente são os materiais conhecidos de maior dureza [41]. Dentre os materiais existem com maior resistência mecânica estão os nanotubos de carbono e o grafeno, materiais utilizados no melhoramento de propriedades mecânicas de polímeros [23,24]. A adição de nanoestruturas de carbono no híbrido siloxano-PMMA aumentou o valor da dureza (Figura 40).

Comparado com o valor do PMMA de 22 HV [63], e da sílica (SiO_2) de 300 HV [4], o valor do híbrido siloxano-PMMA, que apresenta valor de 22,9 HV, está muito próximo do valor do PMMA, devido à pequena fração de fase inorgânica no híbrido (< 30%).

O híbrido M8CNT apresentou valor de dureza de 42,7 HV, praticamente o dobro do valor da matriz siloxano-PMMA (22,9 HV). Para todas as concentrações, tanto de óxido de grafite em pó quanto óxido de grafite disperso em água/etanol, houve um aumento da dureza em relação à matriz siloxano-PMMA. A adição de óxido de grafite em pó mostrou-se mais eficiente no reforço mecânico do que a adição de solução dispersa. A adição de ácido ascórbico no híbrido GO_0,05% aumentou a dureza do material, sendo mais uma evidência de que o óxido de grafite está sendo reduzido.

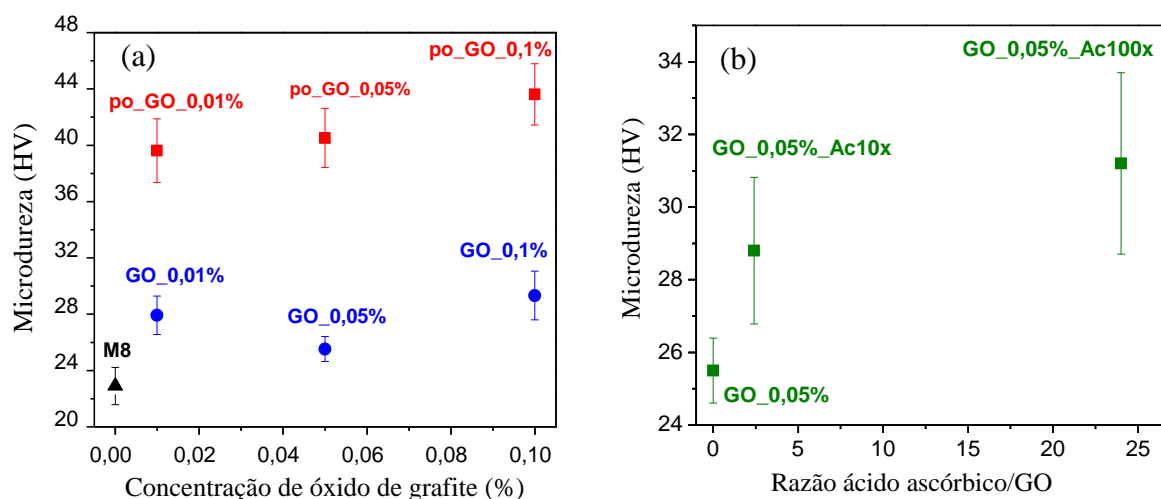


Figura 40. (a) Microdureza medida em função da concentração de óxido de grafite na matriz siloxano-PMMA. (b) Microdureza medida em função da concentração de ácido ascórbico no híbrido GO_0,05%.

4.2.9 Teste de risco - Microscratch

Inicialmente foram efetuadas as medidas no aço carbono não revestido e na amostra de referência M8 (Figura 41) e analisadas por microscopia óptica (Figura 42). O coeficiente de atrito do aço carbono iniciou em 0,4, correspondente ao óxido presente na superfície do metal, e com o aumento da força o coeficiente de atrito atingiu o valor de 0,6, correspondente ao metal. Para o híbrido de referência, amostra M8, o coeficiente de atrito aumentou gradualmente a partir de um valor de 0,2 até atingir o substrato de aço (coeficiente de atrito = 0,6), caracterizado pelo sinal com forte ruído a partir de uma distância de aproximadamente 5,00 mm, que corresponde a uma força crítica de 78 mN. A amostra M8 apresentou quatro estágios de deformação com o aumento da força aplicada sobre o revestimento: (1) deformação elástica, (2) deformação plástica, (3) fissuras e (4) delaminação.

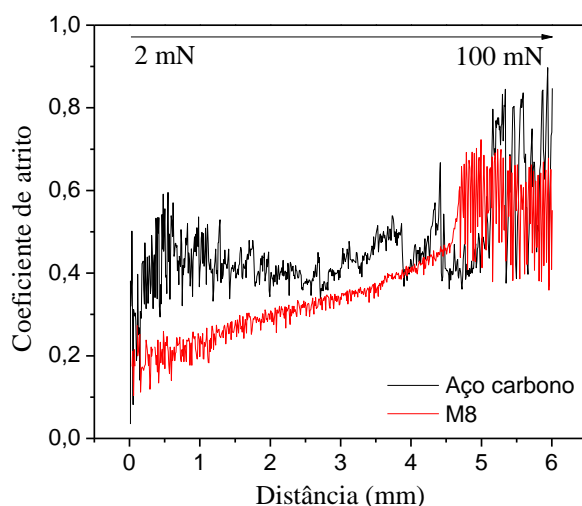


Figura 41. Curvas de microscratch do aço carbono e da amostra de referência M8.

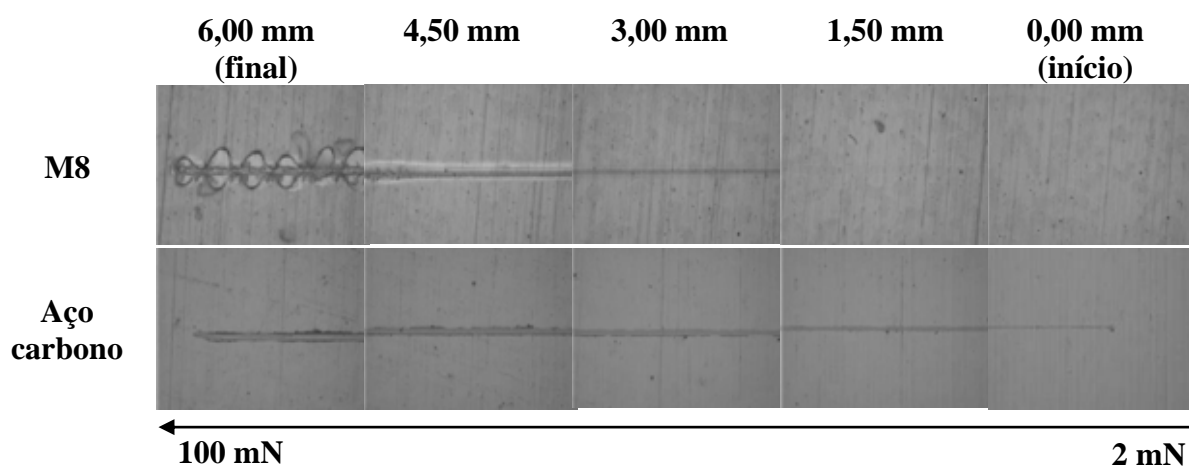


Figura 42. Micrografias ópticas dos traços realizados por microscratch na amostra de referência M8 e no aço carbono não revestido.

Com a adição de baixa concentração (0,01%, 0,05% e 0,1%) de pó de óxido de grafite ocorreu um aumento do coeficiente de atrito (Figura 43-a) que caracteriza um aumento da

resistência a risco do revestimento e ocorreu um aumento da força crítica de delaminação (Figura 43-b) o qual é devido à melhor adesão entre o filme e o substrato. Os traços obtidos após as medidas de microscratch podem ser observados nas micrografias ópticas (Figura 44). A adição de alta concentração (0,5%) diminuiu a adesão do revestimento. A amostra po_GO_0,01% apresentou o melhor resultado, com uma força de crítica de delaminação superior a 100 mN e um coeficiente de atrito 0,2 maior que a amostra M8 (referência).

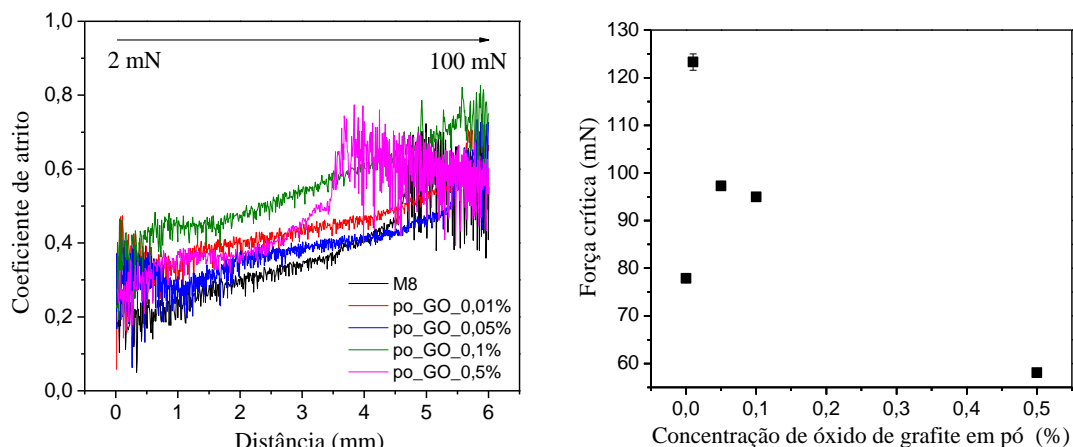


Figura 43. (a) Microscratch e (b) curva de força crítica de delaminação dos híbridos contendo óxido de grafite em pó.

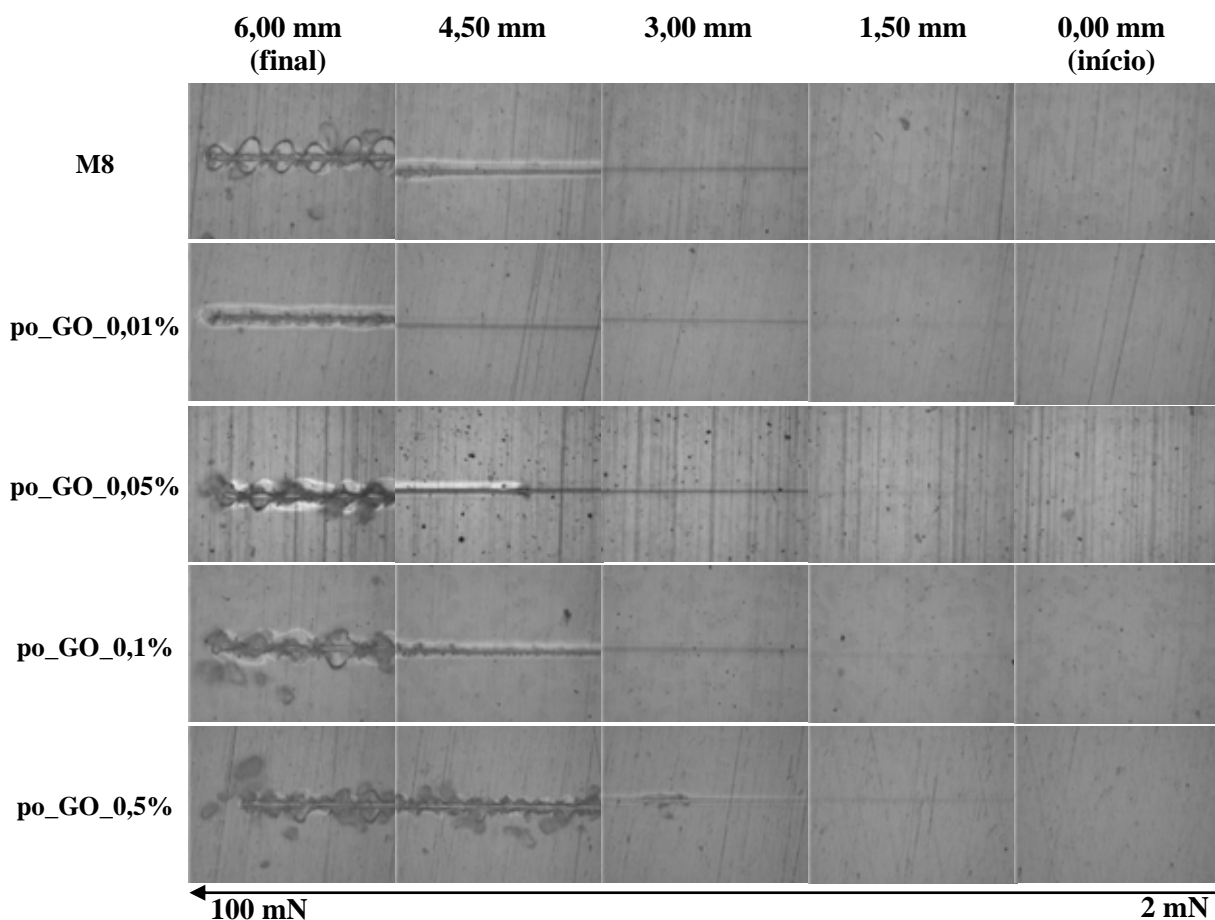


Figura 44. Micrografias ópticas dos traços realizados por microscratch nas amostras contendo óxido de grafite em pó.

A adição de óxido de grafite disperso não alterou significativamente o coeficiente de atrito (Figure 45-a) mas aumentou a força crítica de delaminação (Figure 45-b). A amostra GO_0,01% apresentou o melhor resultado, mas esta amostra não é representativa devido a grande diferença das demais amostras. É provável que essa diferença possa ter ocorrido devido a alguma mudança na síntese ou na preparação do substrato. Observando as micrografias ópticas (Figure 46) é evidente o reforço causado pela adição de óxido de grafite disperso: as amostras GO_0,1% e GO_0,5% não apresentaram delaminação até 100 mN.

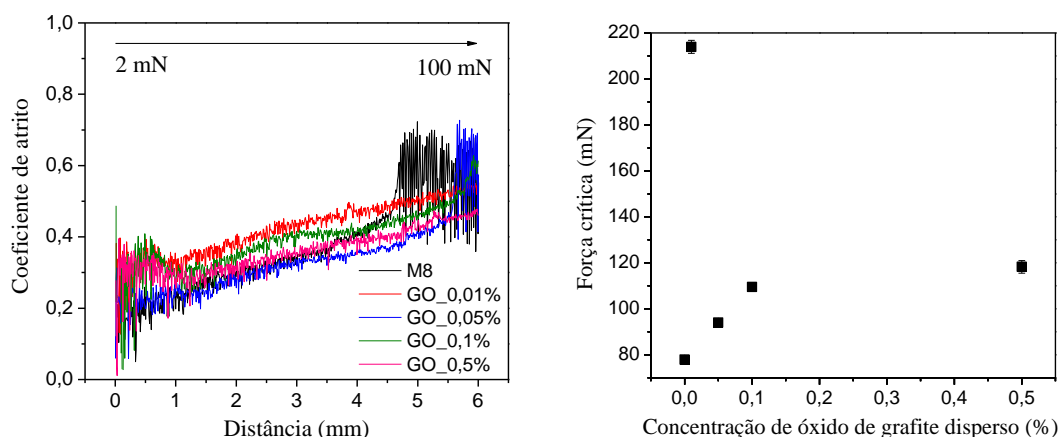


Figura 45. (a) Microscratch e (b) força crítica de delaminação dos híbridos contendo óxido de grafite disperso.

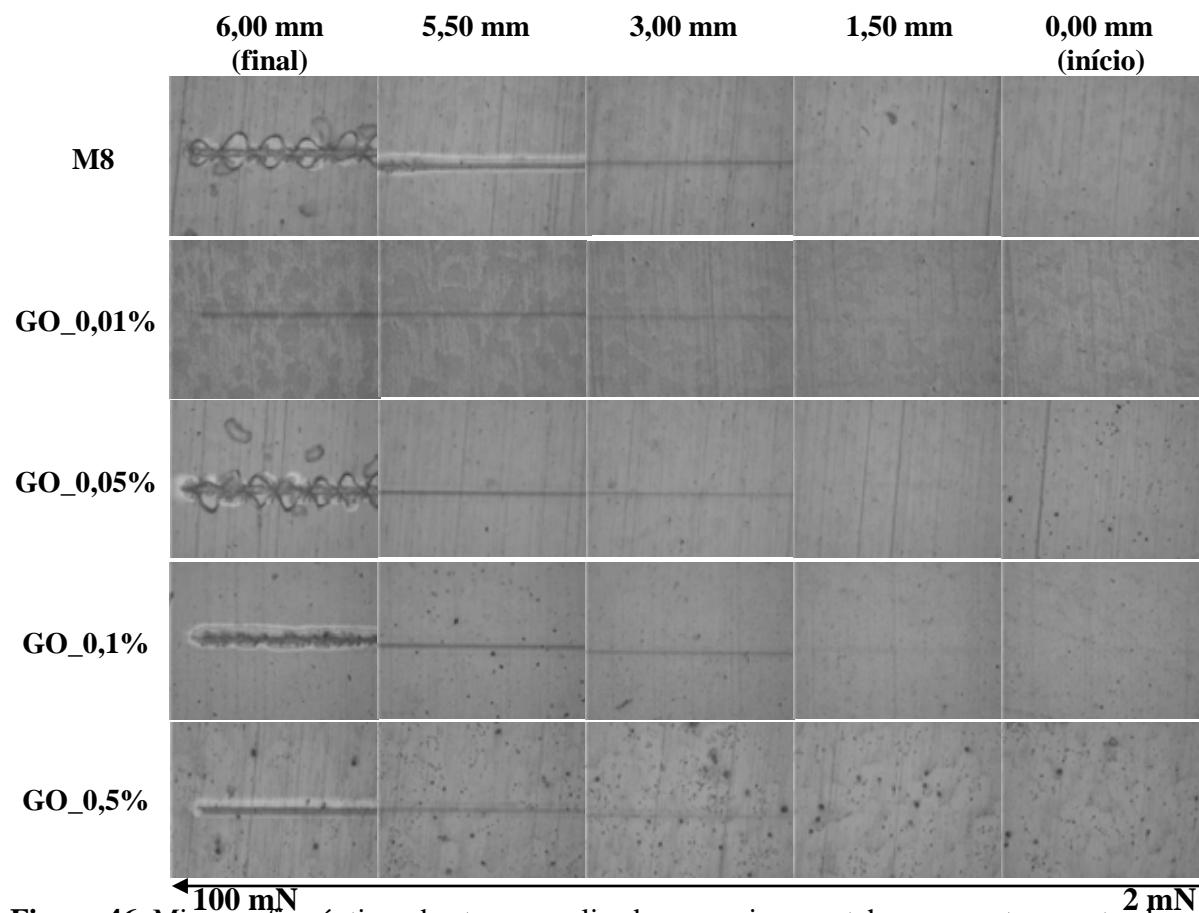


Figura 46. Micrografias ópticas dos traços realizados por microscratch nas amostras contendo óxido de grafite disperso.

A adição de ácido ascórbico na amostra contendo 0,05% de óxido de grafite disperso aumentou o coeficiente de atrito (Figura 47-a), mas diminuiu a força crítica de delaminação (Figura 47-b). As amostras contendo ácido ascórbico embora tenha apresentado força crítica de delaminação menor que a amostra GO_0,05%, quando comparadas visualmente (Figura 48) é possível observar que a intensidade de delaminação é significativamente menor.

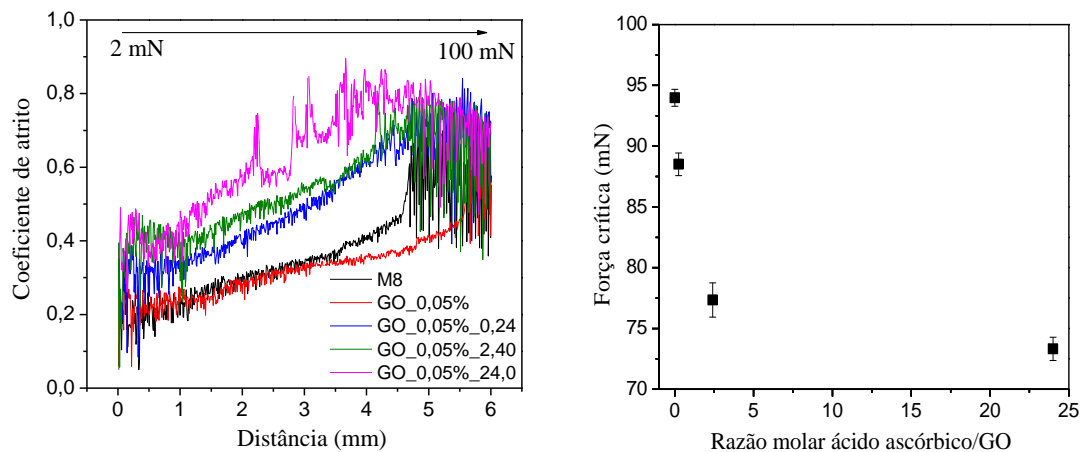


Figura 47. (a) Microscratch e (b) força crítica de delaminação dos híbridos contendo óxido de grafite reduzido.

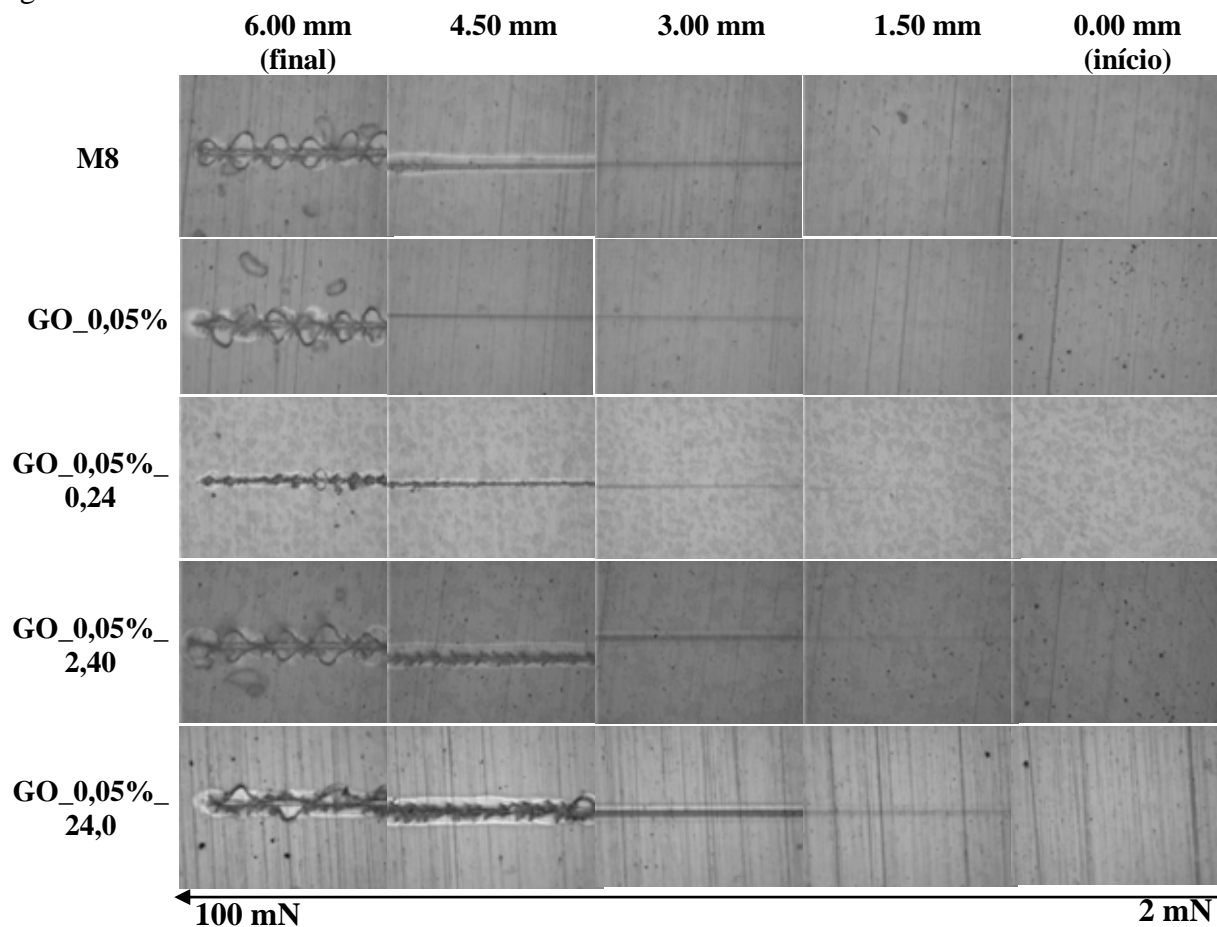


Figura 48. Micrografias ópticas dos traços realizados por microscratch nas amostras contendo óxido de grafite reduzido.

A amostra contendo nanotubos de carbono revelou o melhor resultado entre todas as amostras, com um aumento de 0,2 do coeficiente de atrito em comparação com a referência (Figura 49) e ausência de delaminação (Figura 50). Não foi observada delaminação para a amostra contendo nanotubos de carbono com força até 240 mN, força máxima do equipamento utilizado (Figura 51).

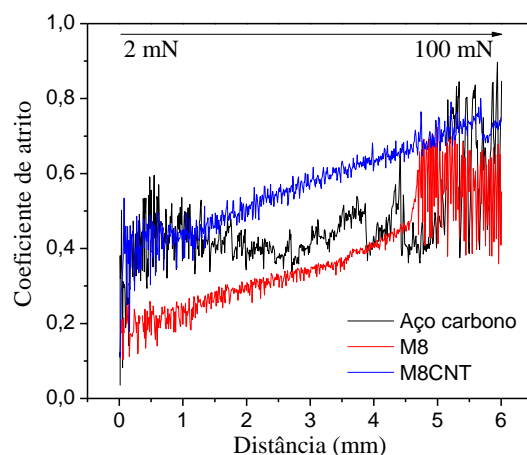


Figura 49. Curvas de microscratch do aço carbono, da amostra de referência e da amostra contendo nanotubos de carbono.

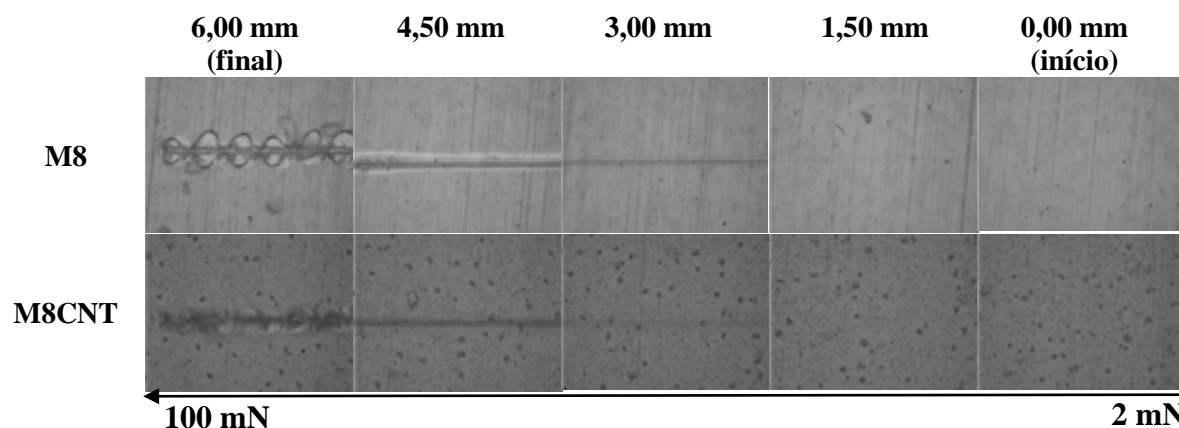


Figura 50. Micrografias ópticas dos traços realizados por microscratch na amostra de referência e na amostra contendo nanotubos de carbono.

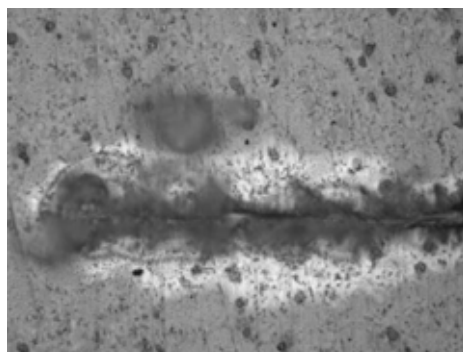


Figura 51. Micrografia óptica do final do traço realizado por microscratch aplicando até 240 mN (máxima força do instrumento) na amostra M8CNT.

Todas as micrografias ópticas, com exceção da Figura 51, representam as medidas de microscratch realizadas com aumento de força de 2 mN a 100 mN, porém para algumas amostras a carga máxima de 100 mN não foi suficiente para delaminar o filme, e para essas amostras a carga máxima foi aumentada até atingir a delaminação.

O aumento do coeficiente de atrito está associado ao aumento da resistência a risco do material, enquanto que a força crítica de delaminação está associada à facilidade ou dificuldade de quebrar ligação entre o filme modificado por nanoestruturas de carbono e o substrato de metal, ou seja, a adesão do filme ao substrato.

A adição de óxido de grafite disperso e em pó a matriz híbrida aumentou o coeficiente de atrito e a resistência a risco do filme. Por outro lado, quanto maior foi a adição de ácido ascórbico no híbrido contendo 0,05% de óxido de grafite disperso, maior foi o coeficiente de atrito observado e menor a força crítica de delaminação. O aumento do coeficiente de atrito com adição de ácido ascórbico é resultado do aumento da resistência a risco causado pela redução do óxido de grafite, que retira os grupos contendo oxigênio da estrutura hexagonal dos átomos de carbono, restabelecendo as duplas ligações que fortalecem a rede de carbono, e por consequência, o híbrido; enquanto que a diminuição da força crítica de delaminação pode estar associada à menor interação entre os sítos apolares de carbono e o substrato.

A adição de nanotubos de carbono a matriz híbrida resultou em um material altamente resistente a risco e aderente. Não foi observado delaminação na faixa de força estudada, e ocorreu um aumento do coeficiente de atrito de 0,2, tornando-o maior que o do próprio substrato de aço carbono.

4.2.10 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS)

A resistência a corrosão das amostras foi avaliada por EIS realizada em solução aquosa de NaCl 3,5 % a 25 °C. O princípio da técnica de EIS consiste em impor uma excitação de potencial senoidal, no presente caso com 10 mVrms de amplitude e a partir da corrente alternada medida obter a impedância da interface eletroquímica. A impedância medida, $Z(\omega)$, é composta de uma parte real e uma imaginária (Figura 52), e pode ser representada como um vetor de comprimento $|Z|$, onde $|Z| = (Z_{\text{real}}^2 + Z_{\text{imag}}^2)^{1/2}$. O ângulo entre vetor $|Z|$ e o eixo x é chamado de *ângulo de fase*, ϕ . Para cada medida é representado o gráfico de Nyquist (Z_{real} vs. Z_{imag}), o gráfico Bode do módulo da impedância em função da frequência e do ângulo de fase em função da frequência.

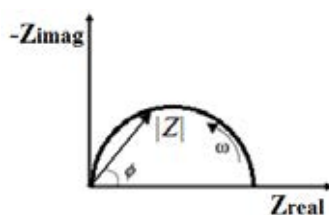


Figura 52. Representação do gráfico de Nyquist.

As medidas de impedância foram realizadas uma vez por semana, e o dia da medida anterior a medida em que ocorreu queda do módulo da impedância e aparecimento de pite foi chamado de tempo de duração e está apresentado na Tabela 3.

Tabela 3. Tempo de duração dos revestimentos em meio salino.

Amostra	Tempo de duração
M8	56 dias
M8CNT	43 dias
GO_0,01%	49 dias
GO_0,05%	90 dias
GO_0,1%	14 dias
GO_0,5%	1 dia
po_GO_0,01%	14 dias
po_GO_0,05%	42 dias
po_GO_0,1%	119 dias
po_GO_0,5%	15 dias
GO_0,05%_Ac1x	112 dias
GO_0,05%_Ac10x	91 dias
GO_0,05%_Ac100x	239 dias

A Figura 53 mostra a eficiência dos revestimentos híbridos em comparação com o aço carbono não revestido. Quando não revestido o aço carbono é rapidamente corroído, enquanto que o aço carbono revestido por híbrido siloxano-PMMA se mantém intacto após meses imersos em meio salino. A Figura 54 apresenta os resultados obtidos após 24 h de imersão em meio salino.

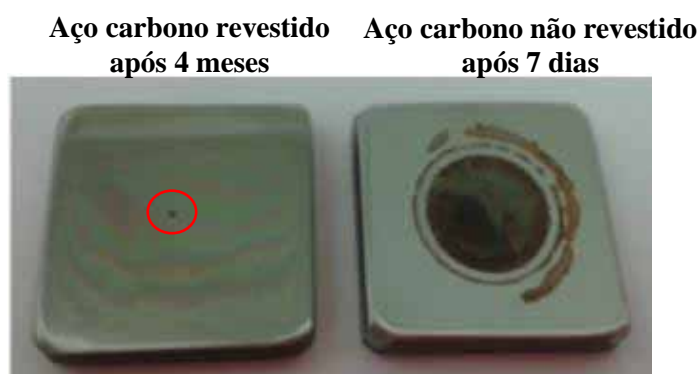


Figura 53. Imagem do aço carbono revestido com híbrido GO_0,05%_Ac1x e não revestido após 4 meses e 7 dias, respectivamente, em meio salino.

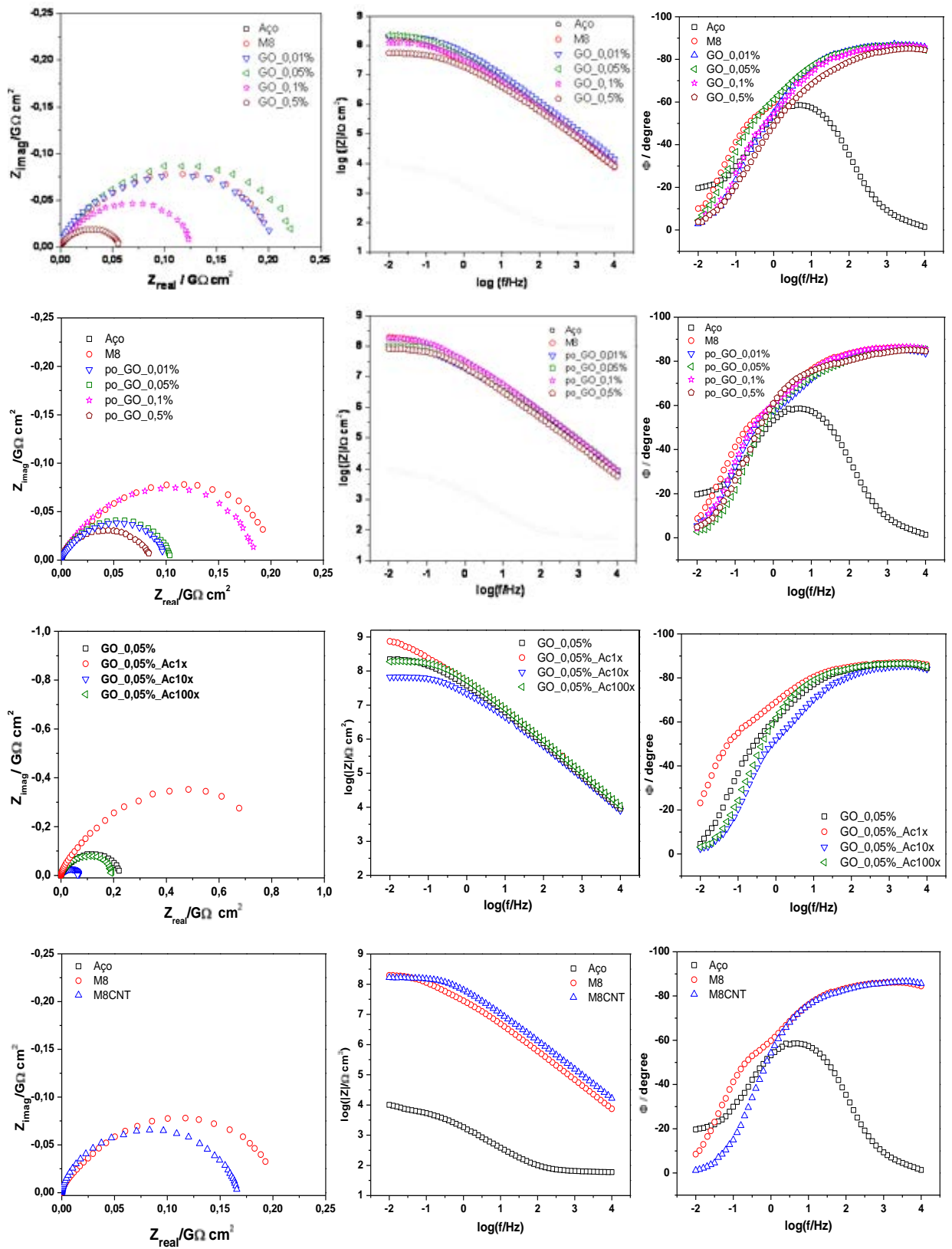


Figura 54. Gráfico de Nyquist e gráficos de Bode do módulo da impedância em função da frequência e do ângulo de fase em função da frequência para todos os filmes híbridos.

O módulo de impedância do sistema é geralmente um indicador de sua performance anticorrosiva. Por exemplo, revestimentos com módulo inicial maior que $10^8 \Omega\text{cm}^{-2}$ tipicamente fornecem excelente proteção, enquanto aqueles abaixo de $10^6 \Omega\text{cm}^{-2}$ fornecem uma pobre proteção. Os híbridos siloxano-PMMA apresentaram módulo de impedância de $10^8 \Omega\text{cm}^{-2}$, quatro ordens de grandeza maior que do aço carbono não revestido ($10^4 \Omega\text{cm}^{-2}$). Resultados de revestimentos anticorrosivos reportados na literatura apresentam em sua grande maioria módulos de impedância inicial menor que $10^7 \Omega\text{cm}^{-2}$ [2,64,65], entretanto já foram obtidos módulos de $10^9 \Omega\text{cm}^{-2}$ para híbridos epoxy-silano depositados sobre liga de Mg, porém com tempo de duração de apenas 28 dias [66]. O grande destaque dos híbridos siloxano-PMMA estudados é o alto módulo de impedância associado ao longo tempo de duração.

Todas as amostras possuem no gráfico do ângulo de fase uma banda larga que é composta no mínimo por duas constantes de tempo, uma na alta frequência ($\sim 10^4$ Hz) e outra, menos pronunciada, na baixa frequência (~ 1 Hz), relacionadas com a interface eletrólito-filme e filme-substrato respectivamente. O ângulo de fase inicia em alta frequência com valores abaixo de -80° e este comportamento se mantém por quase quatro décadas, mostrando que o filme se comporta como um capacitor quase ideal ($\Phi = -90^\circ$), indício de alto desempenho no bloqueio da entrada de espécies corrosivas para o interior do revestimento.

Os filmes híbridos contendo óxido de grafite, óxido de grafite reduzido e nanotubos de carbono apresentaram comportamento semelhante ao híbrido de referência siloxano-PMMA (amostra M8), i.e. módulos de impedância da mesma ordem de grandeza.

Os revestimentos híbridos com concentração de óxido de grafite de 0,5 % apresentam menor eficiência anticorrosiva. Além de um valor de impedância menor, apresentaram menor duração em comparação com revestimentos com concentrações menores. A partir da concentração de 0,5% de óxido de grafite é possível observar a olho nu, tanto para adição do pó quanto para adição de solução dispersa, que as folhas de óxido de grafite começam a aglomerar. Estes grandes aglomerados presentes também na superfície dos revestimentos devem estar facilitando o acesso do eletrólito até o metal.

A resistência dos revestimentos geralmente degrada com o tempo. Esta degradação está associada com a penetração de diferentes íons e água para o interior do filme e subsequente reação eletroquímica (corrosão) na interface filme/metal [67]. Após imerso em solução salina por meses, os revestimentos apresentam pites (pontos de corrosão), o que significa que o eletrólito (Cl^-) consegue penetrar no revestimento até atingir o metal, causando uma queda brusca no valor do módulo de impedância.

A amostra GO_0,05_Ac1x foi a que apresentou melhor desempenho, com módulo de impedância de até $10^9 \Omega$ e duração de aproximadamente 4 meses, como apresentado na Figura 55. A adição de pequena concentração de ácido ascórbico mostrou-se eficiente na redução do óxido de grafite, produzindo um híbrido mais hidrofóbico (ângulo de contato $\sim 92^\circ$, Figura 39) e com elevada eficiência anticorrosiva. A amostra com maior estabilidade anticorrosiva (8 meses) foi a mais reduzida (GO_0,05%_Ac100x).

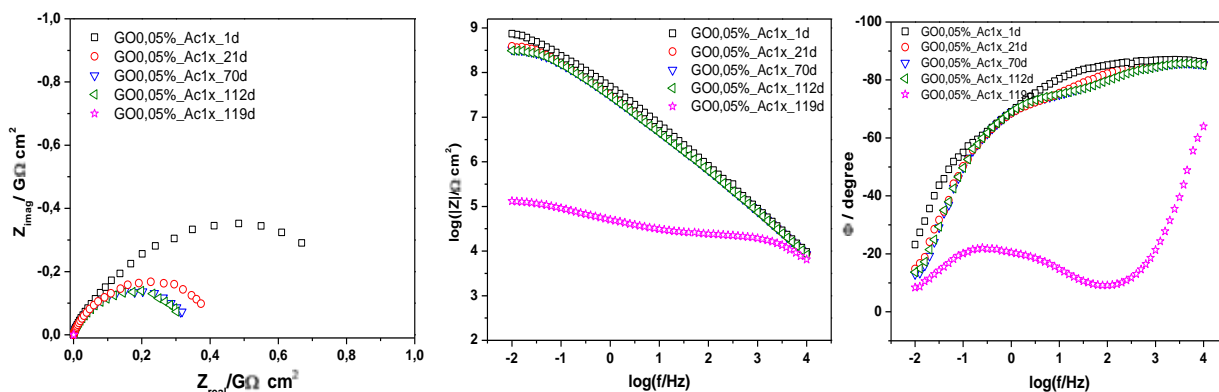


Figura 55. Gráfico de Nyquist e gráficos de Bode do módulo da impedância em função da frequência e do ângulo de fase em função da frequência do híbrido GO_0,05%_Ac1x com o tempo de imersão em solução 3,5% NaCl.

A amostra contendo nanotubos de carbono apresentou duração de 43 dias (Figura 56), semelhante à matriz híbrida, que apresenta duração de 56 dias. Esta diferença não é significativa, e pode-se considerar que a adição de nanotubos de carbono, e também de óxido de grafite, mantém a alta eficiência anticorrosiva dos revestimentos siloxano-PMMA.

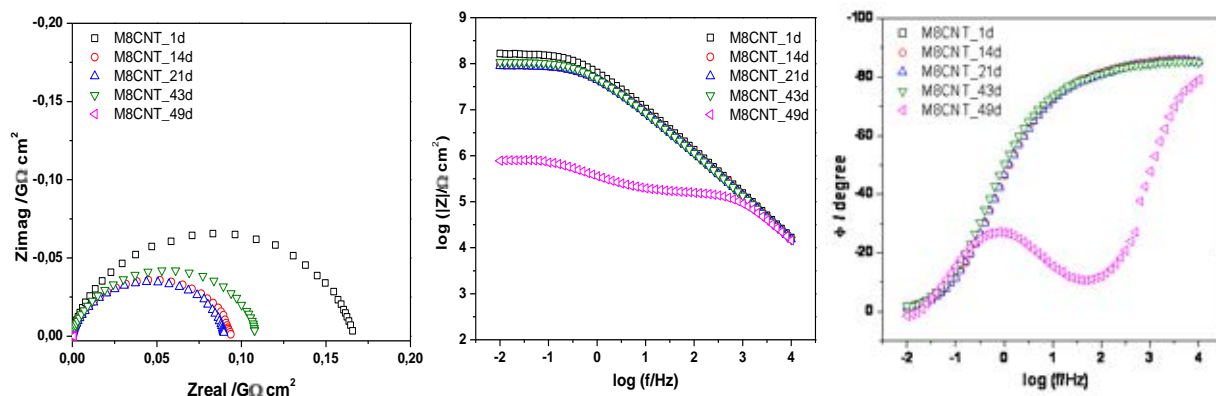


Figura 56. Gráfico de Nyquist e gráficos de Bode do módulo da impedância em função da frequência e do ângulo de fase em função da frequência do híbrido M8CNT com o tempo de imersão em solução 3,5% NaCl.

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

deseja. Os revestimentos sintetizados possuem alta conectividade da rede inorgânica, e consequentemente, muito baixa porosidade, a qual aliada à boa adesão dos filmes no substrato favorece o alto desempenho contra corrosão. Os resultados mostram que o reforço da estrutura com nanoestruturas de carbono mantém a excelente eficiência e estabilidade anticorrosiva dos híbridos siloxano-PMMA.

As medidas de EIS dos híbridos sintetizados foram ajustadas com o circuito elétrico equivalente apresentado na Figura 57. O circuito é constituído de duas constantes de tempo, $R_{\text{filme}}/C_{\text{filme}}$ e $R_{\text{ct}}/C_{\text{dl}}$, em alta e baixa frequência respectivamente, onde R_{filme} representa a resistência da solução nos poros do filme, C_{filme} representa a capacitância do filme, R_{ct} representa a resistência à transferência de carga (charge transfer – ct) e C_{dl} representa a capacitância da dupla camada elétrica (double layer – dl) da interface filme/aço carbono [65,66]. Mesmo em pequenas quantidades, os poros presentes são suficientes para permitir a difusão do agente corrosivo para a interface filme/substrato.

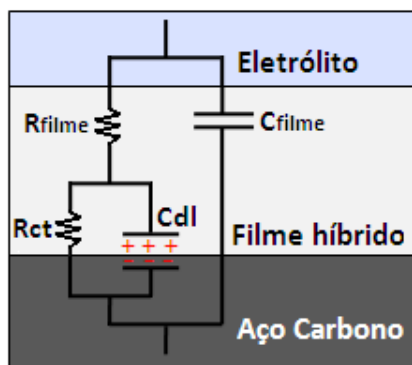


Figura 57. Circuito equivalente utilizado para ajustar os dados de EIS de todas as amostras.

Os parâmetros obtidos pelo ajuste das medidas realizadas após um dia de imersão em solução salina estão apresentados na Tabela 4 e as curvas obtidas pelo ajuste estão representadas na Figura 58 para as amostras M8, M8CNT, GO_0,05% e GO_0,05%_Ac1x.

Os elementos reais correspondentes aos capacitores não se comportam idealmente, e portanto, são representados por elementos de fase constante (CPE). A impedância (Z) de um capacitor (C) pode ser expressa, em função da frequência (ω) por:

$$Z = \frac{1}{C} (j\omega)^{-n}$$

O CPE é composto de um valor de admitância (inverso da impedância), $Y = C(j\omega)^n$, apresentado nas tabelas fornecidas como CPE_{filme} e CPE_{dl} , e um expoente n , apresentado como n_{filme} e n_{dl} . Um valor de n igual a 1,0 significa que o capacitor é ideal, um valor igual a 0,5

significa que está ocorrendo difusão pelos poros do filme, e um valor entre 0,5 e 1,0 é associado à distribuição de resistividade do revestimento [50,68].

Após um dia de imersão em solução salina, as resistências e as capacitâncias dos filmes apresentam valores da mesma ordem de grandeza, ou seja, todos possuem aproximadamente a mesma eficiência anticorrosiva, com comportamento próximo a um capacitor ideal (n próximo de 1).

Tabela 4. Parâmetros obtidos do circuito equivalente para as amostras M8, M8CNT, GO_0,05% e GO_0,05%_Ac1x determinados após 1 dia de imersão em solução NaCl 3,5%.

	M8		M8CNT		GO_0,05%		GO_0,05%_Ac1x	
χ^2	$1,4 \times 10^{-3}$		$0,3 \times 10^{-3}$		$0,9 \times 10^{-3}$		$2,5 \times 10^{-3}$	
$R_{\text{filme}} (\Omega \text{ cm}^2)$	$2,8 \times 10^7$	(3,80)	$1,3 \times 10^7$	(8,77)	$2,9 \times 10^7$	(5,01)	$6,3 \times 10^7$	(7,11)
$CPE_{\text{filme}} (\text{F cm}^{-2} \text{ s}^{-n})$	$3,8 \times 10^{-9}$	(1,00)	$1,5 \times 10^{-9}$	(0,96)	$2,9 \times 10^{-9}$	(0,92)	$2,6 \times 10^{-9}$	(1,24)
n_{filme}	0,95	(0,13)	0,96	(0,10)	0,95	(0,17)	0,96	(0,16)
$R_p (\Omega \text{ cm}^2)$	$1,9 \times 10^8$	(1,32)	$1,6 \times 10^8$	(1,09)	$2,2 \times 10^8$	(1,69)	$9,4 \times 10^8$	(2,10)
$CPE_{\text{DC}} (\text{F cm}^{-2} \text{ s}^{-n})$	$7,3 \times 10^{-9}$	(1,52)	$1,7 \times 10^{-9}$	(1,29)	$4,8 \times 10^{-9}$	(1,45)	$3,5 \times 10^{-9}$	(1,87)
n_{DC}	0,74	(1,27)	0,65	(0,93)	0,68	(1,46)	0,69	(1,58)

*Os valores entre parênteses representam os valores dos erros em porcentagem.

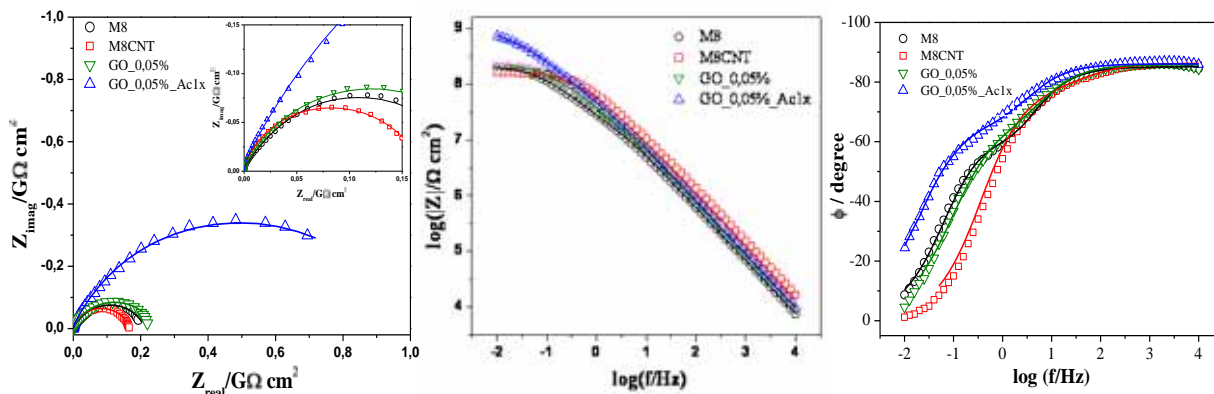


Figura 58. Gráfico de Nyquist e gráficos de Bode do módulo da impedância e do ângulo de fase em função da frequência com os ajustes realizados (linha contínua sobre os dados) para as amostras M8, M8CNT, GO_0,05% e GO_0,05%_Ac1x após um dia de imersão em solução salina.

A análise da degradação dos revestimentos com o tempo de imersão foi realizada para as amostras: M8 (Tabela 5, Figura 59), GO_0,05%_Ac1x (Tabela 6, Figura 60) e M8CNT (Tabela 7, Figura 61).

Tabela 5. Parâmetros obtidos do circuito equivalente para a amostra M8 determinados com o tempo de imersão em solução NaCl 3,5%.

	M8_1d	M8_14d	M8_35d	M8_56d	M8_63d
χ^2	$1,4 \times 10^{-3}$	$1,5 \times 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$3,2 \times 10^{-3}$	$2,1 \times 10^{-3}$
$R_{\text{filme}} (\Omega \text{ cm}^2)$	$2,8 \times 10^7$ (3,80)	$1,1 \times 10^7$ (5,08)	$5,1 \times 10^6$ (5,63)	$3,2 \times 10^6$ (6,04)	$6,8 \times 10^4$ (0,83)
$CPE_{\text{filme}} (\text{F cm}^{-2} \text{ s}^{-n})$	$3,8 \times 10^{-9}$ (1,00)	$4,1 \times 10^{-9}$ (1,36)	$4,7 \times 10^{-9}$ (1,69)	$5,4 \times 10^{-9}$ (2,76)	$1,7 \times 10^{-5}$ (3,62)
n_{filme}	0,95 (0,13)	0,94 (0,17)	0,94 (0,20)	0,93 (0,34)	0,84 (0,43)
$R_{\text{ct}} (\Omega \text{ cm}^2)$	$1,9 \times 10^8$ (1,32)	$1,3 \times 10^8$ (1,47)	$7,3 \times 10^7$ (1,14)	$7,0 \times 10^7$ (1,94)	$1,0 \times 10^5$ (2,02)
$CPE_{\text{dl}} (\text{F cm}^{-2} \text{ s}^{-n})$	$7,3 \times 10^{-9}$ (1,52)	$7,2 \times 10^{-9}$ (1,42)	$7,8 \times 10^{-9}$ (1,72)	$2,4 \times 10^{-5}$ (1,50)	$5,0 \times 10^{-4}$ (3,06)
n_{dl}	0,74 (1,27)	0,75 (1,23)	0,75 (1,05)	0,65 (1,37)	0,68 (2,17)

*Os valores entre parênteses representam os valores dos erros em porcentagem.

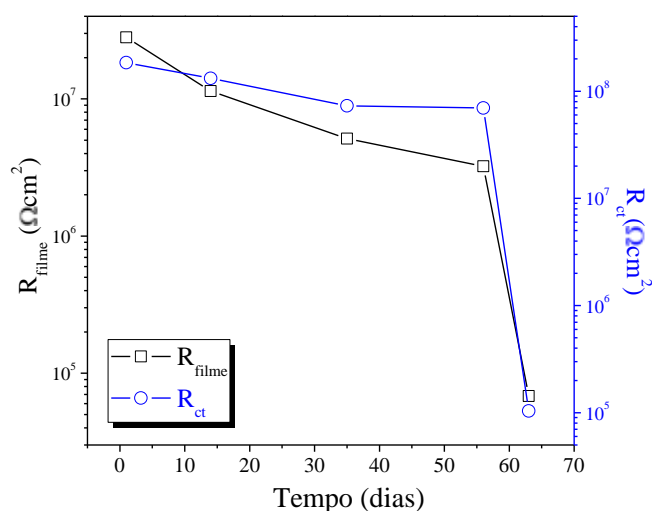


Figura 59. Variação com o tempo dos valores dos elementos de circuito da amostra M8.

Tabela 6. Parâmetros obtidos do circuito equivalente para a amostra GO_0,05%_Ac1x determinados com o tempo de imersão em solução NaCl 3,5%.

	GO_0,05%_Ac1x_1d	GO_0,05%_Ac1x_21d	GO_0,05%_Ac1x_70d	GO_0,05%_Ac1x_112d	GO_0,05%_Ac1x_119d
χ^2	$2,5 \times 10^{-3}$	$1,41 \times 10^{-3}$	$1,19 \times 10^{-3}$	$1,02 \times 10^{-3}$	$0,66 \times 10^{-3}$
$R_{\text{filme}} (\Omega \text{ cm}^2)$	$6,3 \times 10^7$ (7,11)	$9,5 \times 10^6$ (9,34)	$5,2 \times 10^6$ (9,22)	$4,1 \times 10^6$ (9,01)	$2,1 \times 10^4$ (0,62)
$CPE_{\text{filme}} (\text{F cm}^{-2} \text{ s}^{-n})$	$2,6 \times 10^{-9}$ (1,24)	$3,0 \times 10^{-9}$ (1,75)	$3,2 \times 10^{-9}$ (1,99)	$3,4 \times 10^{-9}$ (2,02)	$8,1 \times 10^{-9}$ (4,72)
n_{filme}	0,96 (0,16)	0,96 (0,20)	0,95 (0,23)	0,95 (0,23)	0,88 (0,51)
$R_{\text{ct}} (\Omega \text{ cm}^2)$	$9,4 \times 10^8$ (2,10)	$4,7 \times 10^8$ (1,63)	$3,8 \times 10^8$ (1,12)	$3,6 \times 10^8$ (0,79)	$1,4 \times 10^5$ (1,12)
$CPE_{\text{dl}} (\text{F cm}^{-2} \text{ s}^{-n})$	$3,5 \times 10^{-9}$ (1,87)	$4,2 \times 10^{-9}$ (1,34)	$4,3 \times 10^{-9}$ (1,60)	$4,4 \times 10^{-9}$ (1,61)	$1,1 \times 10^{-5}$ (0,87)
n_{dl}	0,69 (1,58)	0,68 (0,92)	0,70 (0,70)	0,71 (0,58)	0,50 (0,80)

*Os valores entre parênteses representam os valores dos erros em porcentagem.

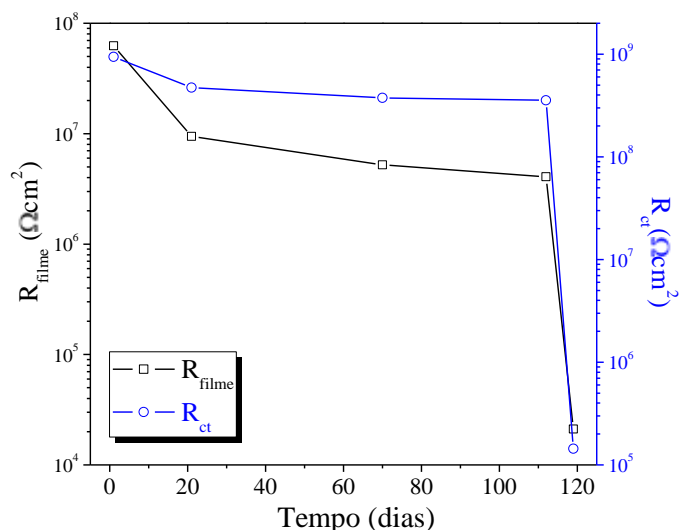


Figura 60. Variação com o tempo dos valores dos elementos de circuito da amostra GO_0,05%_Ac1x.

Tabela 7. Parâmetros obtidos do circuito equivalente para a amostra M8CNT determinados com o tempo de imersão em solução NaCl 3,5%.

	M8CNT_1d	M8CNT_14d	M8CNT_21d	M8CNT_43d	M8CNT_49d
χ^2	$0,3 \times 10^{-3}$	$2,7 \times 10^{-3}$	$0,3 \times 10^{-3}$	$0,3 \times 10^{-3}$	$1,6 \times 10^{-3}$
$R_{\text{filme}} (\Omega \text{ cm}^2)$	$1,3 \times 10^7$ (8,77)	$5,3 \times 10^6$ (25,8)	$8,5 \times 10^6$ (8,26)	$9,6 \times 10^6$ (7,63)	$1,5 \times 10^5$ (0,77)
$CPE_{\text{filme}} (\text{F cm}^{-2} \text{ s}^{-n})$	$1,5 \times 10^{-9}$ (0,96)	$1,6 \times 10^{-9}$ (3,91)	$1,8 \times 10^{-9}$ (1,16)	$1,9 \times 10^{-9}$ (1,00)	$2,3 \times 10^{-9}$ (3,91)
n_{filme}	0,96 (0,10)	0,96 (0,41)	0,95 (0,13)	0,95 (0,11)	0,93 (0,42)
$R_{\text{ct}} (\Omega \text{ cm}^2)$	$1,6 \times 10^8$ (1,09)	$9,2 \times 10^7$ (2,07)	$8,5 \times 10^7$ (1,04)	$1,0 \times 10^8$ (0,95)	$7,5 \times 10^5$ (1,72)
$CPE_{\text{dl}} (\text{F cm}^{-2} \text{ s}^{-n})$	$1,7 \times 10^{-9}$ (1,29)	$2,5 \times 10^{-9}$ (3,36)	$2,5 \times 10^{-9}$ (1,33)	$2,4 \times 10^{-9}$ (1,22)	$9,8 \times 10^{-7}$ (1,88)
n_{dl}	0,65 (0,93)	0,65 (1,95)	0,65 (0,86)	0,66 (0,82)	0,68 (1,17)

*Os valores entre parênteses representam os valores dos erros em porcentagem.

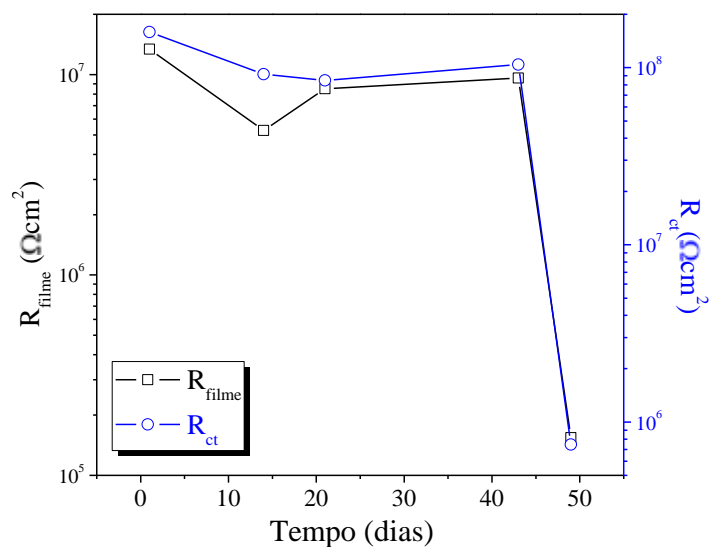


Figura 61. Variação com o tempo dos valores dos elementos de circuito da amostra M8CNT.

O valor da capacitância do filme depende da permissividade do vácuo (ϵ_0), da constante dielétrica do material (ϵ), da área da superfície (A) e da espessura do filme (d):

$$C = \frac{\epsilon_0 \epsilon A}{d}$$

A constante dielétrica de filmes orgânicos não condutores está entre 4 a 8, enquanto a constante dielétrica da água a 20 °C é 80,1 [68,69]. Portanto, analisando a capacitância dos filmes com o tempo de imersão é possível observar que a capacitância aumenta com o tempo, devido à absorção de água para o interior dos poros. A capacitância inicial de um revestimento com boas propriedades de barreira é de cerca de 1 nF/cm² [69], logo pode-se afirmar que todos os revestimentos apresentam uma eficiente barreira.

A capacitância da dupla camada elétrica, C_{dl} , de um metal em contato direto com eletrólito, apresenta valores geralmente entre 10 a 40 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$. Esta capacitância é muito maior do que a capacitância do filme ($\sim 1 \text{ nF}/\text{cm}^2$), de modo que a C_{dl} de até mesmo um pequeno ponto de contato entre o eletrólito e o metal será evidente na resposta de EIS [69]. Os valores iniciais de C_{dl} são da ordem de $10^{-9} \text{ F}/\text{cm}^2$, devido à baixa quantidade de eletrólito que atinge o metal. Este valor inicial permanece praticamente inalterado com o tempo de imersão, até que diminui abruptamente após aparecimento de um pite, corrosão localizada que proporciona um caminho direto entre o eletrólito e o metal.

Após imersão as resistências da solução nos poros dos filmes, R_{filme} , apresentam valores altos ($\sim 10^7 \Omega \text{ cm}^2$), típicos de revestimentos com alta performance anticorrosiva, porém estes valores diminuem com o tempo de imersão devido à difusão do eletrólito para dentro dos microporos dos filmes que criam caminhos até o substrato metálico [69].

O contato do eletrólito com a superfície metálica inicia o processo corrosivo (Figura 62). Elétrons saem do metal pela oxidação do ferro a íons Fe^{2+} no ânodo e reduz a água e oxigênio no cátodo. Carga está sendo transferida. Quando o sobrepotencial é muito pequeno e o sistema está em equilíbrio pode-se usar a expressão abaixo para obter a resistência à transferência de carga:

$$R_{ct} = \frac{R T}{n F i}$$

Onde R é a constante dos gases, T é a temperatura, n é número de elétrons envolvidos, F é a constante de Faraday e i é densidade de corrente [69]. Enquanto o filme se manteve intacto, a densidade de corrente apresentou valores baixos e, portanto, valores de R_{ct} elevados. Após

ocorrer formação de pite, a densidade de corrente aumentou significativamente e, portanto, o valor de R_{ct} diminuiu.

Os íons Fe^{2+} são oxidados a íons Fe^{3+} , formando hidróxido de ferro, o qual é rapidamente oxidado a óxido de ferro e precipita na forma de $Fe_2O_3 \cdot H_2O$, substância marrom insolúvel conhecida como ferrugem [70].

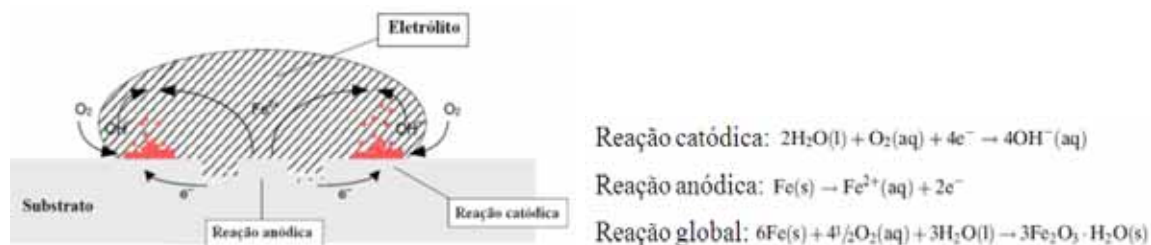


Figura 62. Contato do eletrólito com a superfície metálica. Adaptado de [70].

5 CONCLUSÕES

A inclusão de óxido de grafite disperso no híbrido produziu um material homogêneo, e levou a um aumento da estabilidade térmica, da dureza, da resistência a risco e adesão ao substrato, mantendo a eficiência anticorrosiva do sistema siloxano-PMMA. A redução do óxido de grafite disperso utilizando ácido ascórbico foi efetiva, como pode-se avaliar visualmente pela mudança da coloração, por medidas de ângulo de contato e por medida mecânica. A amostra com razão molar ácido ascórbico/GO igual a 0,24 apresentou o maior ângulo de contato (mais hidrofóbica) e a mais eficiente proteção anticorrosiva.

A adição de óxido de grafite em pó, embora não tenha produzido um híbrido homogêneo em escala micrométrica, apresentou os maiores valores de dureza, aumentou a estabilidade térmica e a resistência a risco, e manteve a proteção anticorrosiva da matriz siloxano-PMMA.

A dispersão dos nanotubos de carbono utilizando surfactante e ácido palmítico mostrou-se eficiente, porém quando adicionado ao híbrido ocorreu aglomeração dos nanotubos em escala micrométrica. Mesmo sem a obtenção de um sistema homogêneo, o híbrido resultante apresentou aumento da estabilidade térmica, da dureza, da resistência a risco e da aderência ao substrato, e obteve eficiência anticorrosiva semelhante à matriz siloxano-PMMA.

Foram produzidos híbridos multifuncionais que combinam propriedades como estabilidade térmica, resistência mecânica e alta eficiência anticorrosiva.

6 PERSPECTIVAS

- Medidas elétricas serão realizadas pelo método de Van der Pauw e medidas ópticas por espectroscopia no UV-visível.
- O método de tratamento térmico sob vácuo será realizado como uma alternativa para a redução do óxido de grafite.
- Para melhorar dispersão das nanoestruturas de carbono na matriz híbrida e possível aumento da concentração tanto os nanotubos de carbono quanto o óxido de grafite serão funcionalizados covalentemente com grupos silanos.
- Testes de eficiência anticorrosiva de revestimentos híbridos reforçados sobre liga de alumínio 2024, amplamente utilizado na aeronáutica.

REFERÊNCIAS

1 GENTIL, V. **Corrosão**. 3. ed. Rio de Janeiro: José Olympio, 1989. 453 p.

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

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

4 DE SANCTIS, O.; GOMEZ, L.; PELLEGGRI, N.; PARODI, C.; MARAJOFSKY, A.; DURAN, A. Protective glass coatings on metallic substrates. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 121, n. 1-3, p. 338-343, 1990.

5 HAMMER, P.; SCHIAVETTO, M. G.; SANTOS, F. C. dos; BENEDETTI, A. V.; PULCINELLI, S. H.; SANTILLI, C. V. Improvement of the corrosion resistance of polysiloxane hybrid coatings by cerium doping. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 356, n. 44-49, p. 2606-2612, 2010.

6 BRASUNAS, A. de S. (Ed.). **Corrosion basics: an introduction**. Houston: National Association of Corrosion Engineers, 1984. 353 p.

7 MERÇON, F.; GUIMARÃES, P. I. C.; MAINIER, F. B. Corrosão: um exemplo usual de fenômeno químico. **Química Nova na Escola**, n. 19, p. 11-14, maio 2004.

8 CALLISTER, W. D. Jr. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008. 705 p.

9 JOSE, N. M.; PRADO, L. A. S. D. A. Materiais híbridos orgânico-inorgânicos: preparação e algumas aplicações. **Química Nova**, v. 28, p. 281-288, 2005.

- 10 MAMMERI, F.; ROZES, L.; SANCHEZ, C.; LE BOURHIS, E. Mechanical properties of SiO₂-PMMA based hybrid organic-inorganic thin films. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 26, p. 413-417, 2003.
- 11 SANTILLI, C. V.; CHIAVACCI, L. A.; LOPES, L.; PULCINELLI, S. H.; OLIVEIRA, A. G. Controlled drug release from ureasil-polyether hybrid materials. **Chemistry of Materials**, v. 21, p. 463-467, 2009.
- 12 SANCHEZ, C.; BELLEVILLE, P.; POPALL, M.; NICOLE, L. Applications of advanced hybrid organic-inorganic nanomaterials: from laboratory to market. **Chemical Society Reviews**, v. 40, p. 696-753, 2011.
- 13 SANCHEZ, C.; IN, M. Molecular design of alkoxide precursors for the synthesis of hybrid organic-inorganic gels. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 147-148, p. 1-12, 1992.
- 14 JUDEINSTEIN, P.; SANCHEZ, C. Hybrid organic-inorganic materials: a land of multidisciplinary. **Journal of Materials Chemistry**, v. 6, n. 4, p. 511-525, 1996.
- 15 ESTEVES, A. C. C.; BARROS-TIMMONS, A.; TRINDADE, T. Nanocompósitos de matriz polimérica: estratégias de síntese de materiais híbridos. **Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 798-806, 2004.
- 16 SARMENTO, V. H. V. **Estrutura e propriedades de materiais híbridos siloxano-PMMA preparados pelo processo sol-gel**. 2005. 168 f. Dissertação (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2005.
- 17 DIMITRIEV, Y.; IVANOVA, Y.; IORDANOVA, R. History of sol-gel science and technology. **Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy**, v. 43, n. 2, p. 181-192, 2008.
- 18 BRINKER, C. J.; SCHERER, G. W. **Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing**. San Diego: Academic Press, 1990. 908 p.
- 19 AIROLDI, C.; FARIAS, R. F de. Alcóxidos como precursores na síntese de novos materiais através do processo sol-gel. **Química Nova**, v. 27, n. 1, p. 84-88, 2004.
- 20 HIRATSUKA, R. S.; SANTILLI, C. V.; PULCINELLI, S. H. O processo sol-gel: uma visão físico-química. **Química Nova**, v. 18, n. 2, p. 171-180, 1995.
- 21 PIERRE, A. C. **Introduction to sol-gel processing**. 2nd ed. Massachusetts: Kluwer Academic Publishers, 2002. 394 p.
- 22 EDER, D. Carbon nanotube-inorganic hybrids. **Chemical Reviews**, v. 110, p. 1348-1385, 2010.
- 23 XIONG, J.; ZHENG, Z.; QIN, X.; LI, M.; LI, H.; WANG, X. The thermal and mechanical properties of a polyurethane/multi-walled carbon nanotube composite. **Carbon**, v. 44, n. 13, p. 2701-2707, 2006.

- 24 CHEN, L.; CHAI, S.; LIU, K.; NING, N.; GAO, J.; LIU, Q.; CHEN, F.; FU, Q. Enhanced epoxy/silica composites mechanical properties by introducing grapheme oxide to the interface. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 4, n. 8, p. 4398-4404, 2012.
- 25 JEON, H.; PARK, J.; SHON, M. Corrosion protection by epoxy coating containing multi-walled carbon nanotubes. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 19, p. 849-853, 2013.
- 26 MOHAMADI, S.; SHARIFI-SANJANI, N.; MAHDAVI, H. Functionalization of graphene sheets via chemically grafting of PMMA chains through in-situ polymerization. **Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry**, v. 48, p. 577-582, 2011.
- 27 PHAM, V. H.; DANG, T. T.; HUR, S. H.; KIM, E. J.; CHUNG, J. S. Highly conductive poly(methyl methacrylate) (PMMA)-reduced graphene oxide composite prepared by self-assembly of PMMA latex and graphene oxide through electrostatic interaction. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 4, p. 2630-2636, 2012.
- 28 HAMMER, P.; SANTOS, F. C. dos; CERRUTTI, B. M.; PULCINELLI, S. H.; SANTILLI, C. V. Carbon nanotube-reinforced siloxane-PMMA hybrid coatings with high corrosion resistance. **Progress in Organic Coatings**, v. 76, p. 601-608, 2013.
- 29 VAN NOORDEN, R. The trials of new carbon. **Nature**, v. 469, p. 14-16, 2011.
- 30 IJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. **Nature**, v. 354, p. 56-58, 1991.
- 31 THOSTENSONA, E. T.; RENB, Z.; CHOUA, T. Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review. **Composites Science and Technology**, v. 61, p. 1899-1912, 2001.
- 32 NOVOSELOV, K. S.; GEIM, A. K.; MOROZOV, S. V.; JIANG, D.; ZHANG, Y.; DUBONOS, S. V.; GRIGORIEVA, I. V.; FIRSOV, A. A. Electric field effect in atomically thin carbon films. **Science**, v. 306, p. 666-669, 2004.
- 33 LEE, C.; WEI, X.; KY SAR, J. W.; HONE, J. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. **Science**, v. 321, p. 385-388, 2008.
- 34 VOIRY, D.; VALLÉS, C.; ROUBEAU, O.; PÉNICAUD, A. Dissolution and alkylation of industrially produced multi-walled carbon nanotubes. **Carbon**, v. 49, n. 1, p. 170-175, 2011.
- 35 CUNHA, J. R. A. da; FANTINI, C.; ANDRADE, N. F.; ALCANTARA, P.; SARAIVA, G. D.; SOUZA FILHO, A. G.; TERRONES, M.; SANTOS, M. C. dos. Enhanced solubilization of carbon nanotubes in aqueous suspensions of anionic–nonionic surfactant mixtures. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 117, p. 25138-25145, 2013.
- 36 PEI, S.; CHENG, H. The reduction of graphene oxide. **Carbon**, v. 50, p. 3210-3228, 2012.
- 37 ALDO, J. G.; ZARBIN, M. M. O. Nanoestruturas de carbono (nanotubos, grafeno): *quo vadis?* **Química Nova**, v. 36, n. 10, p. 1533-1539, 2013.

- 38 FERNÁNDEZ-MERINO, M. J.; GUARDIA, L.; PAREDES, J. I.; VILLAR-RODIL, S.; SOLÍS-FERNÁNDEZ, P. ; MARTÍNEZ-ALONSO, A.; TASCÓN, J. M. D. Vitamin C is an ideal substitute for hydrazine in the reduction of graphene oxide suspensions. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, p. 6426-6432, 2010.
- 39 TAYLOR, J. R. Statistical analysis of random uncertainties. In:_____. **An introduction to error analysis: the study of uncertainties in physical measurements**. 2nd ed. Sausalito: University Science Books, 1982. Chap. 4, p. 100.
- 40 RAHAMAN, M. N. **Ceramic processing and sintering**. 2nd ed. Boca Raton: CRC Press, 2003. 875 p.
- 41 GARCIA, A.; SPIM, J. A.; SANTOS, C. A. **Ensaio dos materiais**. Rio de Janeiro: LTC, 2000. p. 65-89.
- 42 TIWARI, A.; HIHARA, L. H.. Effect of inorganic constituent on nanomechanical and tribological properties of polymer, quasi-ceramic and hybrid coatings. **Surface & Coatings Technology**, v. 206, p. 4606-4618, 2012.
- 43 STACHOWIAK, G. W.; BATCHELOR, A. W. Hydrodynamic lubrication. In:_____. **Engineering Tribology**. 3rd ed. Amsterdam: Elsevier, 2005. Chap. 4, p. 103-204.
- 44 BRIGGS, D.; SEAH, M.P. **Practical surface analysis: auger and x-ray photoelectron spectroscopy**. 2nd ed. Chichester: Wiley, 1990. v. 1.
- 45 RODRIGUES, J. G. **Caracterização por espectroscopia de fotoelétrons de nanotubos de carbono funcionalizados**. 2011. 141 f. Dissertação (Mestrado em Ciências - Física) - Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2011.
- 46 MOON, K. I.; LEE, J.; RUOFF, R. S.; LEE, H. Reduced graphene oxide by chemical graphitization. **Nature Communications**, v. 1, 2010. doi:10.1038/ncomms1067.
- 47 NAUMKIN, A. V.; KRAUT-VASS, A.; GAARENSTROOM, S. W.; POWELL, C. J. **NIST x-ray photoelectron spectroscopy database: NIST standard reference database 20**. Version 4.1. Gaithersburg: NIST, 2012. Disponível em: <<http://srdata.nist.gov/XPS/>>. Acesso em: 15 jan. 2015.
- 48 HAN, Y.; TAYLOR, A.; MANTLE, M. D.; KNOWLES, K. M. Sol-gel-derived organic-inorganic hybrid materials. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 353, p. 313-320, 2007.
- 49 SASSI, Z.; BUREAU, J. C.; BAKKALI, A. Spectroscopic study of TMOS-TMSM-MMA gels: previously identification of the networks inside the hybrid material. **Vibrational Spectroscopy**, v. 28, n. 2, p. 299-318, 2002.
- 50 SANTOS, F. C. dos. **Desenvolvimento de sistemas multifuncionais baseados em híbridos orgânico-inorgânicos dopados**. 2014. 69 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2014.
- 51 WILLIS, H. A.; ZICHY, M. V. J. I.; HENDRA, P. J. The laser-Raman and infra-red spectra of poly (methyl methacrylate). **Polymer**, v. 10, p. 737-746, 1969.

- 52 LANDRY, C. J. T.; COLTRAIN, B. K.; WESSON, J. A.; ZUMBULYADIS, N.; LIPPERT, J. L. In situ polymerization of tetraethoxysilane in polymers: chemical nature of the interactins. **Polymer**, v. 33, n. 7, p. 1496-1506, 1992.
- 53 EDWARDS, H. G. M.; JOHAL, K. S.; JOHNSON, A. F. FT-Raman spectroscopic monitoring of the group-transfer polymerisation of methyl methacrylate. **Vibrational Spectroscopy**, v. 41, p. 160-169, 2006.
- 54 LIPPERT, J. L.; MELPOLDER, S. B.; KELTS, L. M. Raman spectroscopic determination of the pH dependence of intermediates in sol-gel silicate formation. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 104, p. 139-147, 1988.
- 55 CHEMTOB, S. M.; ROSSMAN, G. R.; STEBBINS, J. F. Natural hydrous amorphous silica: quantitation of network speciation and hydroxyl content by ²⁹Si MAS NMR and vibrational spectroscopy. **American Mineralogist**, v. 97, p. 203-211, 2012.
- 56 CARVALHO, H. W. P. de. **O papel da argila na estabilização térmica de nanocompósitos: um estudo da ordem local e a média distância**. 2012. 312 f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2012.
- 57 WANG, Y. T.; CHANG, T. C.; HONG, Y. S.; CHEN, H. B. Effect of the interfacial structure on the thermal stability of poly(methyl methacrylate)-silica hybrids. **Thermochimica Acta**, v. 397, p. 219-226, 2003.
- 58 KASHIWAGI, T.; INABA, A.; BROWN, J. E.; HATADA, K.; KITAYAMA, T.; MASUDA, E. Effects of weak linkages on the thermal and oxidative degradation of poly(methyl methacrylates). **Macromolecules**, v. 19, p. 2160-2168, 1986.
- 59 REDA, S. Y. Evaluation of antioxidants stability by thermal analysis and its protective effect in heated edible vegetable oil. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 31, n. 2, p. 475-480, 2011.
- 60 XIONG, J.; ZHENG, Z.; QIN, X.; LI, M.; LI, H.; WANG, X. The thermal and mechanical properties of a polyurethane/multi-walled carbon nanotube composite. **Carbon**, v. 44, n. 13, p. 2701-2707, 2006.
- 61 EL ACHABY, M.; QAISS, A. Processing and properties of polyethylene reinforced by graphene nanosheets and carbon nanotubes. **Materials and Design**, v. 44, p. 81-89, 2013.
- 62 POTTS, J. R.; DREYER, D. R.; BIELAWSKI, C. W.; RUOFF, R. S. Graphene-based polymer nanocomposites. **Polymer**, v. 52, p. 5-25, 2011.
- 63 OKAMOTO, M. Effect of polycarbonate-poly(methyl methacrylate) graft copolymer as a modifier improving the surface hardness of polycarbonate. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 83, p. 2774-2779, 2002.

64 SAKAI, R. T.; DI, F. M.; CRUZ, L. da; MELO, H. G. de; BENEDETTI, A.V.; SANTILLI, C. V.; SUEGAMA, P. H. Electrochemical study of TEOS, TEOS/MPTS, MPTS/MMA and TEOS/MPTS/MMA films on tin coated steel in 3.5% NaCl solution. **Progress in Organic Coatings**, v. 74, p. 288-301, 2012.

65 ASADI, N.; NADERI, R.; SAREMI, M.; ARMAN, S. Y.; FEDEL, M.; DEFLORIAN, F. Study of corrosion protection of mild steel by eco-friendly silane sol–gel coating. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 70, p. 329-338, 2014.

66 BRUSCIOTTI, F.; SNIHIROVA, D. V.; XUE, H.; MONTEMOR, M. F.; LAMAKA, S.; FERREIRA, V. M. G. S. Hybrid epoxy–silane coatings for improved corrosion protection of Mg alloy. **Corrosion Science**, v. 67, p. 82-90, 2013.

67 McINTYRE, J. M.; PHAM, H. Q. Electrochemical impedance spectroscopy; a tool for organic coatings optimizations. **Progress in Organic Coatings**, v. 27, p. 201-207, 1996.

68 GAMRY INSTRUMENTS. **Basics of electrochemical impedance spectroscopy**. Warminster, 2014. 31 p. Application note.

69 LOVEDAY, D.; PETERSON, P.; RODGERS, B. Evaluation of organic coatings with electrochemical impedance spectroscopy. Part 2: application of EIS to coatings. **Journal of Coatings Technology**, p. 88-93, 2004.

70 SØRENSEN, P. A.; KIIL, S.; DAM-JOHANSEN, K.; WEINELL, C. E. Anticorrosive coatings: a review. **Journal of Coatings Technology**, v. 6, n. 2, p. 135-176, 2009.