

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

MAYARA CARLA UVIDA

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

ARARAQUARA

2020

MAYARA CARLA UVIDA

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

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

Área de Concentração: Físico-Química

Orientador: Prof. Dr. Peter Hammer

Araraquara

2020

FICHA CATALOGRÁFICA

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

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

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

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

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

AUTORA: MAYARA CARLA UVIDA

ORIENTADOR: PETER HAMMER

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



Prof. Dr. PETER HAMMER

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



Prof. Dr. ASSIS VICENTE BENEDETTI

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



Prof. Dr. GERMANO TREMILOSI FILHO

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

Araraquara, 06 de março de 2020

DADOS CURRICULARES

1. IDENTIFICAÇÃO

Nome: Mayara Carla Uvida

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

Data de nascimento: 29/03/1994

Nacionalidade: Brasileira

Naturalidade: Catanduva -SP

Filiação: Ivani Rodrigues Uvida e Valdecir de Jesus Uvida Lourençon

E-mail: mayarauvida@gmail.com

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

2. FORMAÇÃO ACADÊMICA

2.1 Ensino Médio

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

2.2 Ensino Técnico

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

2.3 Ensino Superior

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

3. ATUAÇÃO PROFISSIONAL

3.1 Estágio

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

3.2 Iniciação Científica

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

4. PRODUÇÃO CIENTÍFICA

4.1 Artigos publicados em periódicos

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

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

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

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

4.2 Capítulos de livros

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

5. PARTICIPAÇÃO EM EVENTOS CIENTÍFICOS

XXII Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, 2019.

XV Evento de Educação em Química, 2017.

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

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

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

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

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

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

45ª Semana da Química, 2015.

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

XI Evento de Educação em Química, 2013.

XLIII Semana da Química, 2013.

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

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

AGRADECIMENTOS

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

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

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

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

Aos professores Celso Santilli e Sandra Pulcinelli pela colaboração científica.

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

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

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

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

A agência de fomento, Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo financiamento durante todo o período do Mestrado, processo nº 88887.136401/2017-00, Código de Financiamento 001.

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

(Marie Curie)

RESUMO

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

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

ABSTRACT

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

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

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

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

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

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

LISTA DE TABELAS

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

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

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

PAB	Ácido aminobenzóico
pH	Potencial hidrogeniônico
PIB	Produto interno bruto
PMMA	Poli(metacrilato de metila)
PTFE	Politetrafluoroetileno
PU	Poliuretano
RC	Concreto armado
R_g	Raio de giro
RMS	<i>Root mean square</i>
R_{rms}	Rugosidade RMS
SAXS	Espalhamento de Raios-X a baixos ângulos
SCPS	Solução de poro de concreto simulado
SiO_2	Dióxido de silício
TEOS	Tetraetilortossilicato
TGA	Análise termogravimétrica
THF	Tetrahidrofurano
TMOS	Tetrametilortossilicato
TMSPh	Tris (trimetilsilil) fosfato
u.a.	Unidade arbitrária
Z	Impedância
$ Z _{lf}$	Modulo de impedância a baixa frequência
μm	Micrometro
μF	Microfarad
Ω	Ohm
θ	Ângulo de contato
$^{\circ}C$	Graus Celsius

Sumário

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

1.1 Híbridos orgânico-inorgânicos

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

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

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

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

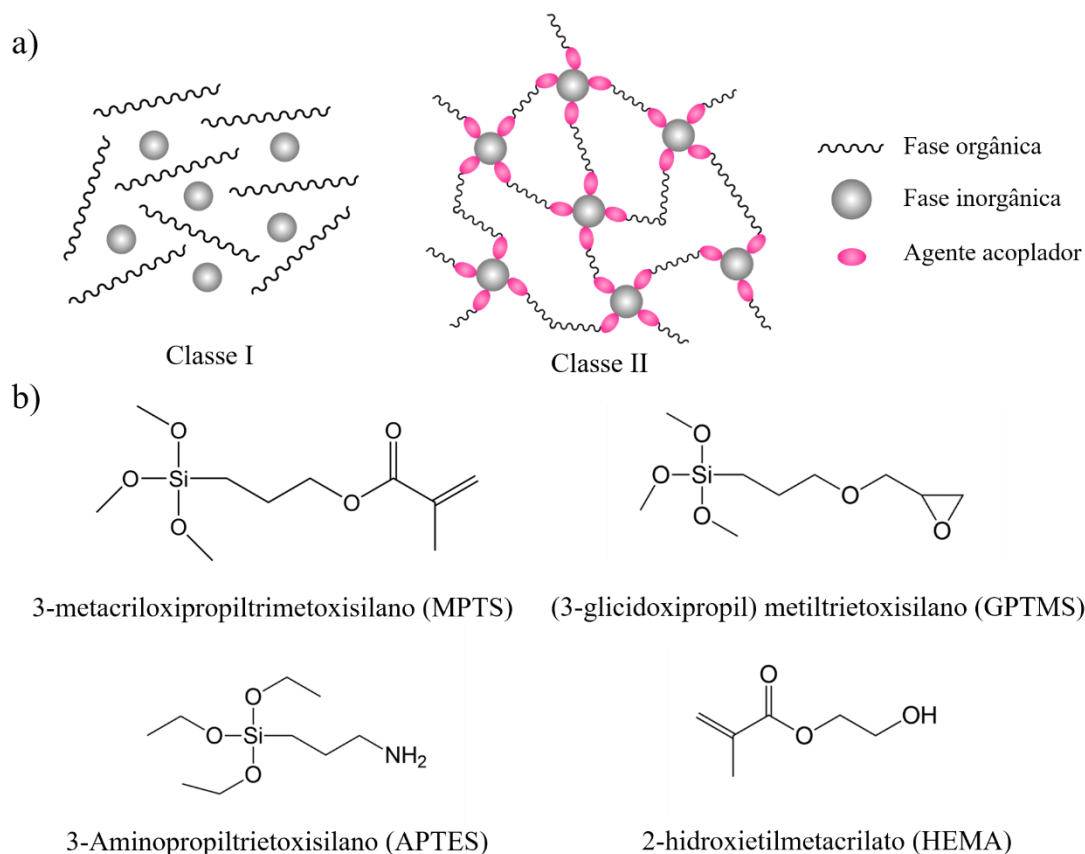


Figura 1.(a) Estruturas representativas de híbridos orgânico-inorgânico classe I e classe II, e (b) Estrutura molecular de agentes de acoplamento entre as fases orgânica e inorgânica.

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

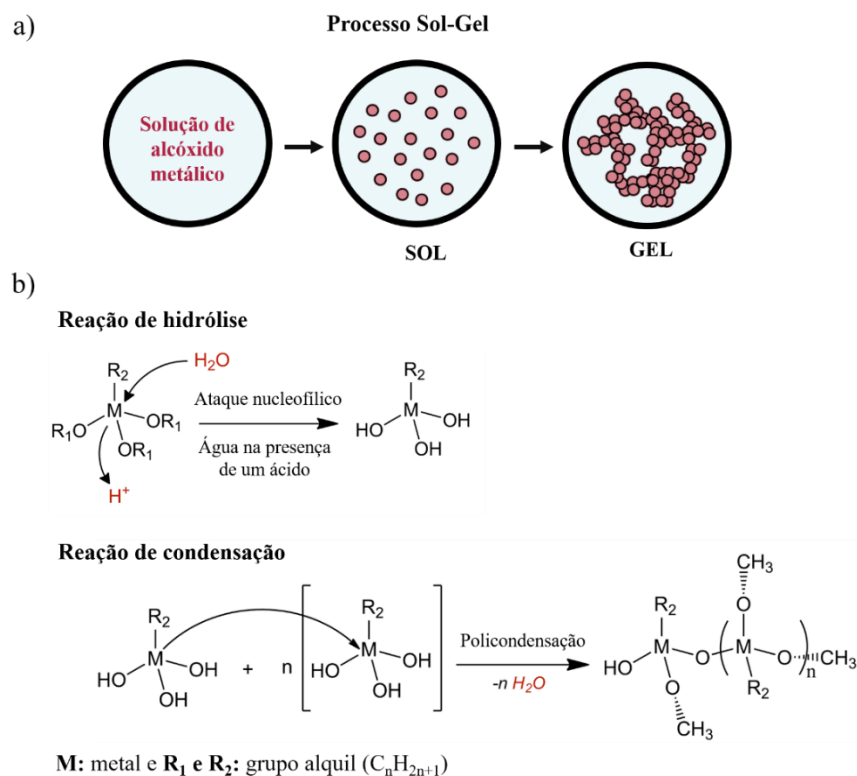


Figura 2. (a) Principais etapas para obtenção de materiais pelo processo sol-gel, e (b) Reações genéricas envolvidas na obtenção de materiais híbridos orgânico-inorgânicos pelo processo sol-gel.

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

1.2 Híbridos PMMA-sílica e Epóxi-sílica

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

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

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

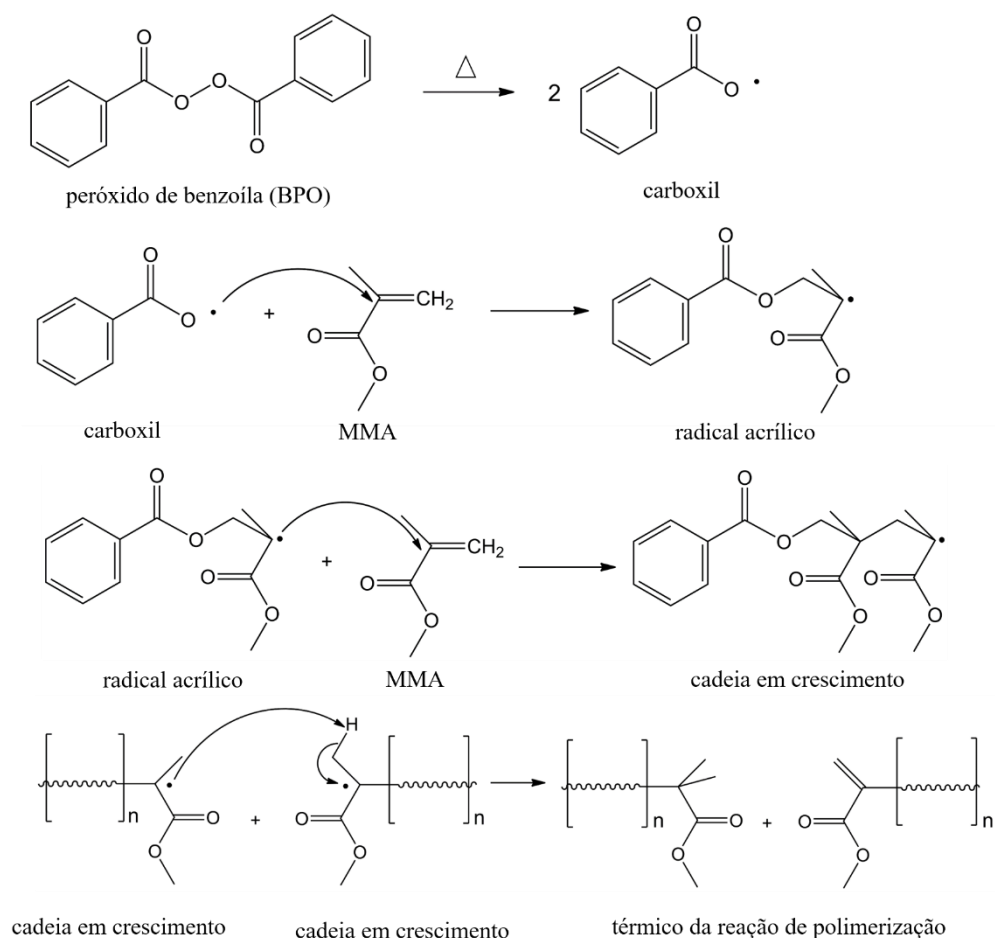


Figura 3. Reação de polimerização radicalar para a formação do PMMA utilizando peróxido de benzoíla (BPO) e o monômero metacrilato de metila (MMA).

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

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

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

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

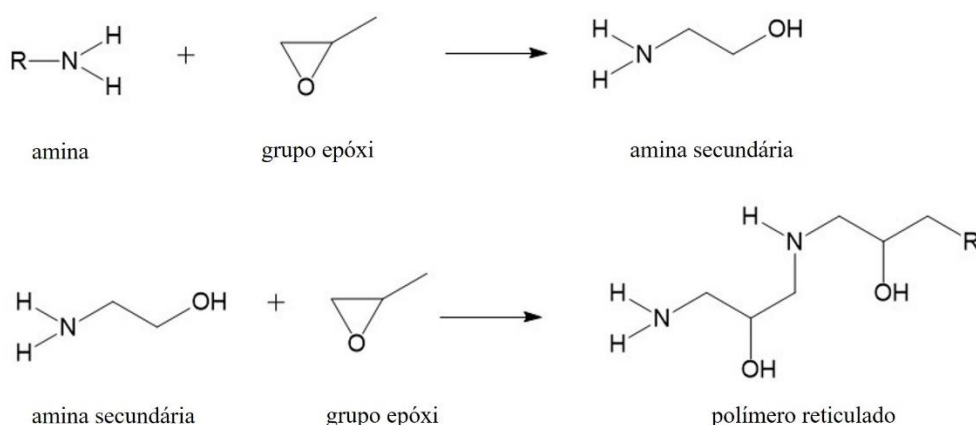


Figura 4. Formação de um polímero reticulado termoendurecido por reação de agentes de cura, contendo grupos funcionais de amina, com o anel epóxi da resina.

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

O dióxido de silício, SiO_2 , é o material mais abundante na terra com alta estabilidade química e térmica, resistência mecânica, elevada dureza, resistência a abrasão, fácil rota sintética, baixa toxicidade, adesão à superfícies metálicas e excelente biocompatibilidade,

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

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

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

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

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

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

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

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



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

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

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

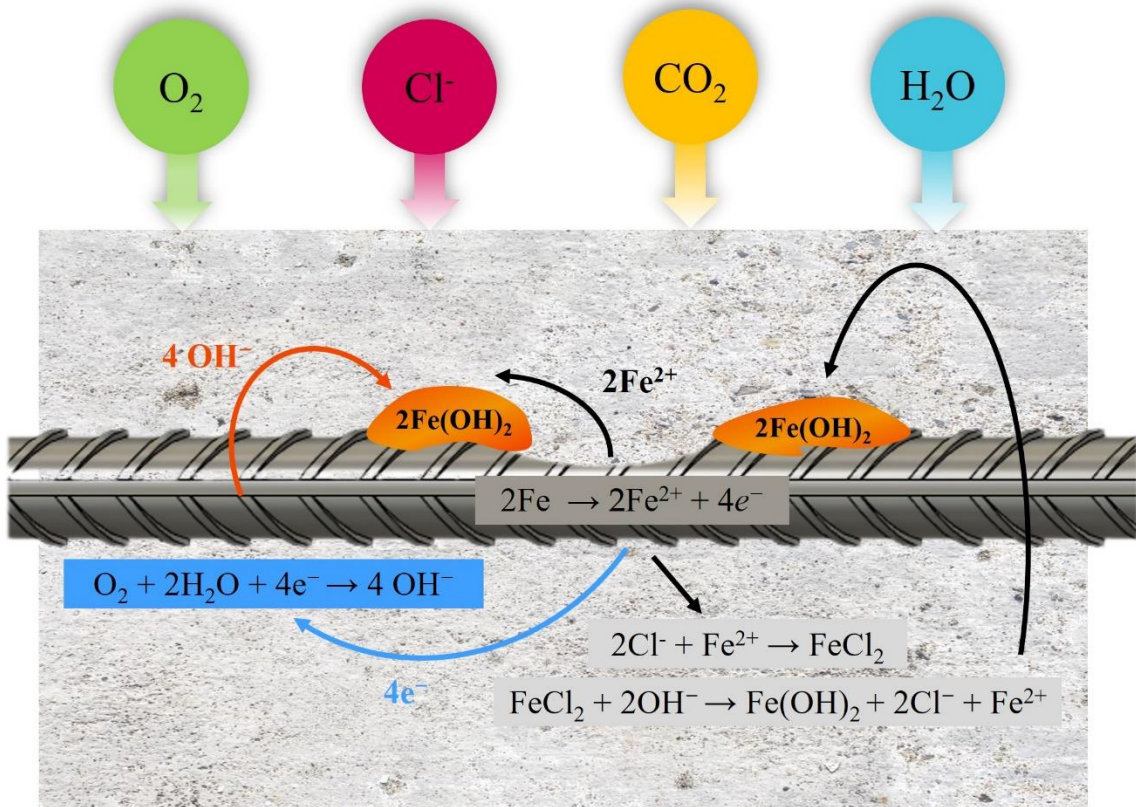


Figura 6. Ilustração esquemática da corrosão na interface aço-concreto com reação anódica (cinza) e catódica (azul).

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

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

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

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

1.3.1 Revestimentos híbridos orgânico-inorgânicos

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

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

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

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

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

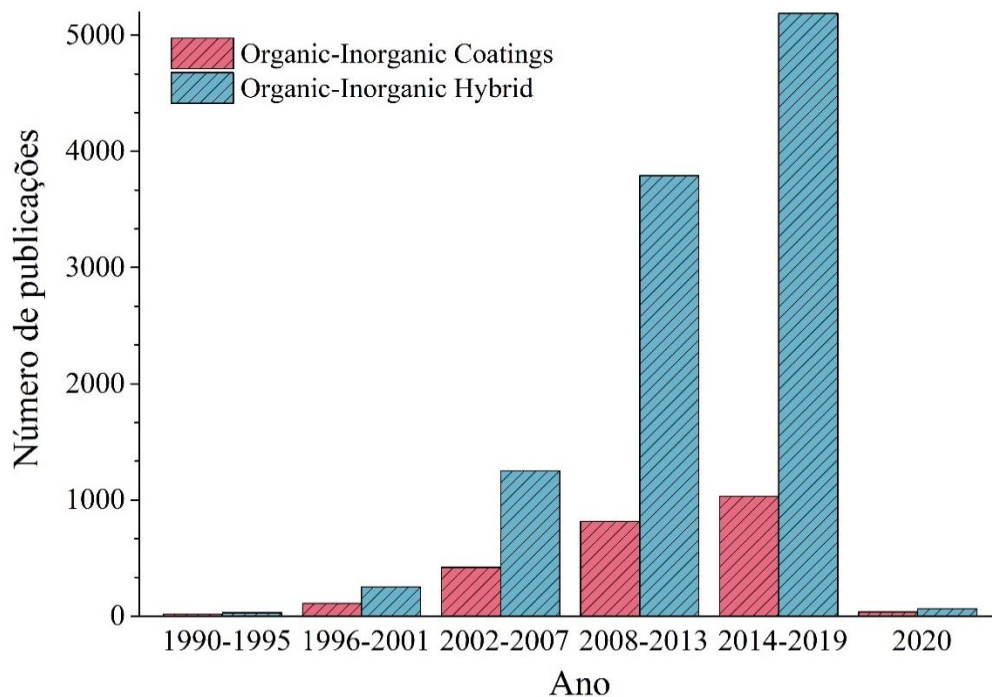


Figura 7. Gráfico de barras de publicações científicas de 1990 a 2020, encontradas na base de dados Scopus usando as palavras-chave “Organic-Inorganic Hybrid” e “Organic-Inorganic Coatings”.

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

Revestimentos híbridos PMMA-sílica de *classe II* com espessura de apenas $\sim 2 \mu\text{m}$ sintetizados por Dos Santos et al. [38] para proteção de aço carbono apresentaram excelente desempenho anticorrosivo em exposição a soluções salinas/ácidas ($0,05 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaCl} + 0,05 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ e $\text{NaCl } 3,5\%$) por aproximadamente 100 dias com valores de módulo de impedância a baixas frequências na ordem $\text{G}\Omega \text{ cm}^2$, relacionada com uma estrutura reticulada densa com alta conectividade entre os nanodomínios de sílica e cadeias poliméricas, que constituem a matriz do material. Outros resultados promissores foram obtidos para revestimentos PMMA-SiO₂ de alto desempenho com estabilidade a longo prazo [19,39,40] e resistência à corrosão de até $10 \text{ G}\Omega \text{ cm}^2$ sob substratos de aço carbono e Al2024 e durabilidade superior a 500 dias em solução de $\text{NaCl } 3,5\%$ [17,36], e para os híbridos modificados com

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

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

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

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

econômico e ambiental são uma alternativa interessante aos sistemas de proteção convencionais. Portanto, novos estudos podem trazer contribuições relevantes para aplicação dos híbridos PMMA-sílica e epóxi-sílica na proteção do aço utilizado como reforço nas estruturas de concreto armado exposto a ambientes alcalinos.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Estudar as propriedades de híbridos PMMA-sílica e epóxi-sílica em função das condições de síntese e avaliar a potencialidade do material de ser usado como revestimento para proteção contra corrosão de aço de reforço, utilizado em estruturas de concreto armado.

2.2 Objetivos específicos

- Sintetizar os híbridos PMMA-sílica e epóxi-sílica com diferentes formulações pela combinação das reações de polimerização e cura da fase orgânica, e do processo sol-gel da fase inorgânica;
- Estudar as propriedades estruturais, superficiais, térmicas, mecânicas (adesão) e a eficiência anticorrosiva em solução salina dos revestimentos sobre substratos de aço carbono em função das condições de síntese da matriz híbrida;
- Avaliar por técnicas eletroquímicas a resistência à corrosão e durabilidade dos revestimentos em meio alcalino variando os valores de pH e a concentração de íons cloreto (soluções de poro de concreto);
- Revestir por *dip-coating* substratos de aço carbono tridimensionais comumente utilizados como reforço nas estruturas de concreto armado com híbridos mais adequados e investigar as propriedades morfológicas e o desempenho eletroquímico.

3. METODOLOGIA

3.1 Síntese de híbridos PMMA-sílica e Epóxi-sílica

Os seguintes reagentes foram utilizados como recebidos e estão disponíveis comercialmente incluindo, poli (bisfenol-A-co-epicloridrina) (DGEBA, $M_n = 377 \text{ g / mol}$, Sigma-Aldrich), dietiltriamina (DETA, Sigma-Aldrich), (3-glicidoxipropil) trimetoxisilano (GPTMS, Sigma-Aldrich), tetraetilortossilicato (TEOS, Sigma-Aldrich), 3-

metacriloxipropiltrimetoxisilano (MPTS, Sigma-Aldrich), peróxido de benzoíla (BPO, Sigma-Aldrich), álcool etílico anidro (Synth), 2-propanol anidro (Sigma-Aldrich), ácido nítrico (HNO_3 , Synth) e tetrahidrofurano (THF, Sigma-Aldrich). O monômero metacrilato de metila (MMA, Sigma-Aldrich) foi previamente destilado para remoção do inibidor de polimerização (hidroquinona).

Os híbridos PMMA-sílica foram preparados pela polimerização radicalar do monômero MMA e da terminação acrilato do MPTS utilizando o BPO como iniciador térmico, combinado ao processo sol-gel para obtenção de uma distribuição homogênea da fase inorgânica de sílica por meio das reações de hidrólise e condensação do TEOS e sítios silanos do MPTS. A molécula de MPTS atua como agente acoplador conjugando covalentemente a fase orgânica e inorgânica.

As condições de síntese utilizadas na polimerização incluindo o MMA, MPTS, BPO e isopropanol como solvente foram temperatura de 80 °C por 4 h sob agitação e refluxo, e a reação sol-gel do TEOS ocorreu sob agitação constante em recipiente fechado adicionando-se solução ácida (pH 1) e etanol como solvente durante 1 h a 25 °C. Por fim, as fases inorgânica e orgânica foram misturadas por 5 min a 80 °C, e a solução homogênea preparado foi utilizada para revestir os substratos aço carbono de reforço por *dip-coating*. As seguintes razões molares foram mantidas constantes MMA/MPTS = 8 (7,82 mL / 4,10 mL); TEOS/MPTS = 2 (4,10 mL / 2,17 mL); Etanol/ H_2O = 0,5 (2,83 mL / 1,72 mL); Si/ H_2O = 3,5; e foram avaliadas as diferentes proporções entre BPO/MMA = 0,025 (0,443 g); 0,05 (0,886 g) e 0,1 (1,772 g).

Na síntese do híbrido PMMA-sílica, o 2-propanol foi utilizado como solvente substituindo o uso do THF, reportado em trabalhos anteriores para a síntese de híbridos orgânico-inorgânicos [17,19], e melhorando a compatibilidade ambiental do material. Os híbridos PMMA-sílica foram renomeados no restante do trabalho como Bx, em que x corresponde à proporção de BPO/MMA. A estrutura molecular do híbrido PMMA-sílica e seus precursores, está representada na Figura 8.

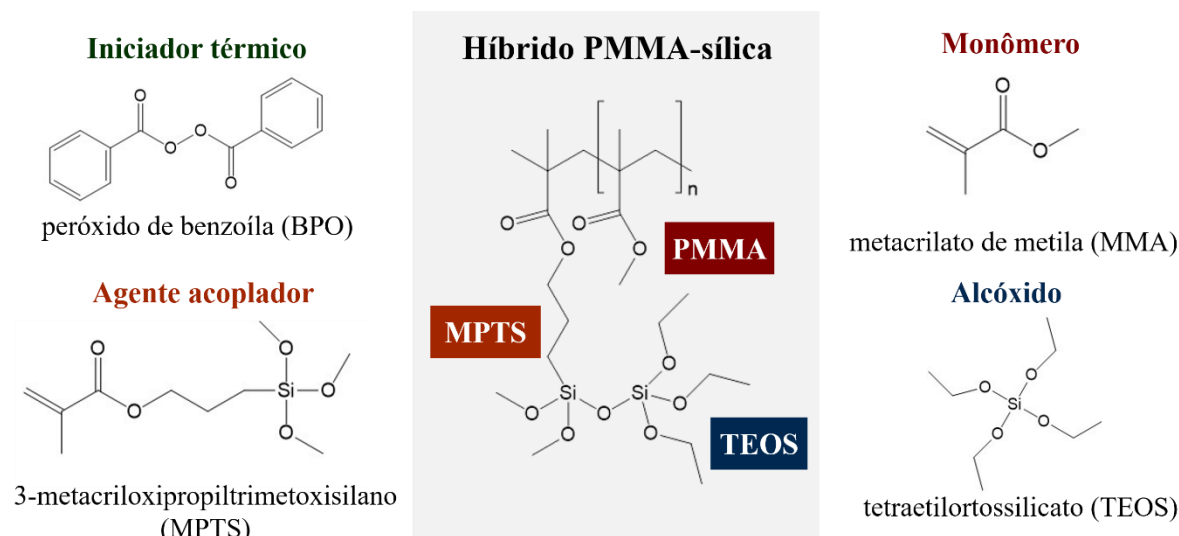
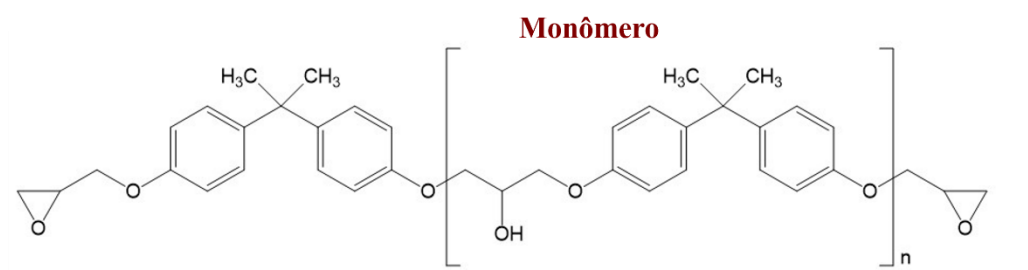
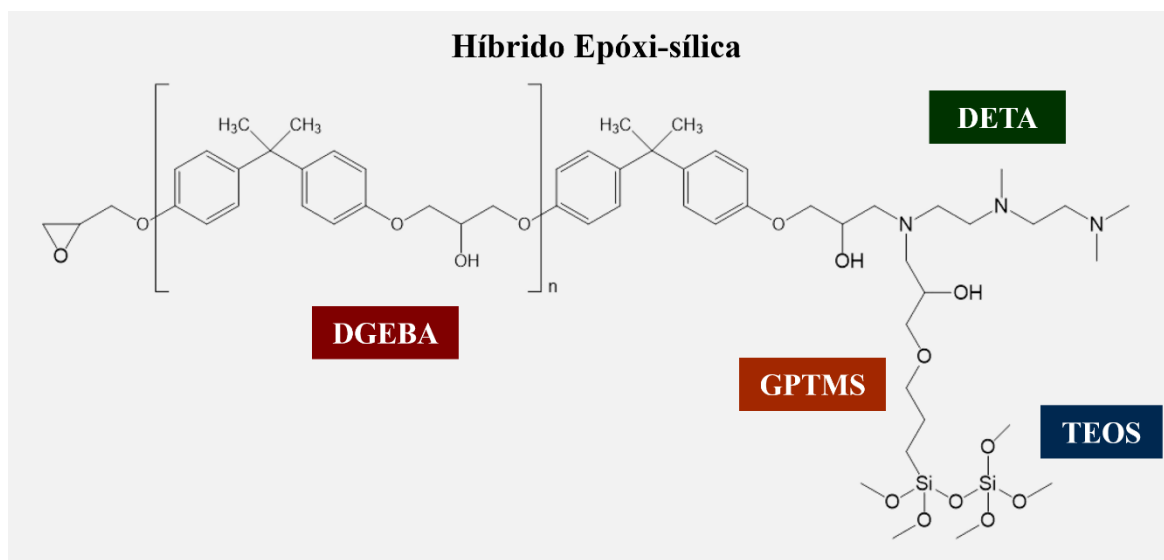
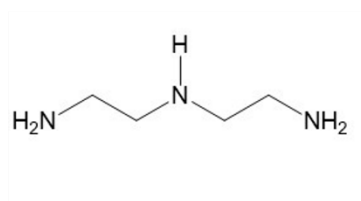


Figura 8. Estruturas moleculares dos precursores empregados na síntese do híbrido PMMA-sílica

Os híbridos de epóxi-sílica foram sintetizados em duas etapas, combinando a reação de cura do polímero com o processo sol-gel. Na primeira, a fase orgânica foi preparada pela reação de DGEBA ($M_n = 377 \text{ g/mol}$), GPTMS e DETA em THF sob agitação e refluxo por 4 h a 70°C . O volume de GPTMS foi dividido entre as fases orgânica e inorgânica na proporção 70/30. Os grupos epóxi de DGEBA e GPTMS reagem com os grupos amina de DETA para formação de uma rede altamente reticulada. As reações de hidrólise e condensação do GPTMS, TEOS, etanol e solução ácida (pH 1) ocorreram em um recipiente fechado por 1 h a 25°C , para a formação da fase inorgânica. Após o término das reações de cura e hidrólise/condensação as fases inorgânica e orgânica foram misturadas por 5 min a 70°C para a formação de ligações covalentes pela molécula acopladora de GPTMS, e o sol homogêneo preparado foi utilizado para revestir os substratos aço carbono de reforço por *dip-coating*. Os parâmetros de síntese e as proporções foram: DGEBA/GPTMS/TEOS = 8/8/8 (2,58 mL /1,76 mL /1,77 mL), Etanol/ H_2O = 0,5 (1,23 mL /0,75 mL) e $\text{H}_2\text{O}/\text{Si}$ = 3,5, e as diferentes proporções entre DETA/DGEBA = 2,4 (0,26 mL); 3,2 (0,34 mL) e 4,8 (0,52 mL) foram estudadas. Os revestimentos híbridos foram denominados Dx, em que x corresponde a relação DETA/DGEBA. A estrutura molecular do híbrido epóxi-sílica é representada na Figura 9.

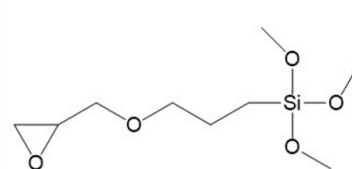


Agente de cura



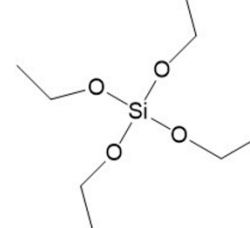
dietilenotriamina (DETA)

Agente acoplador



(3-glicidioxipropil) metiltrietoxissilano
(GPTMS)

Alcóxido



tetraetilortossilicato
(TEOS)

Figura 9. Estruturas moleculares dos precursores empregados na síntese do híbrido epóxi-sílica.

Os híbridos obtidos foram depositados em substratos de aço de reforço pelo método de *dip-coating*, em temperatura de 25 °C a uma taxa de velocidade de imersão/emersão de 14 cm min⁻¹, tempo de imersão de 1 min e intervalo entre cada imersão de 10 min, o procedimento foi repetido três vezes para cada substrato. O *dip-coating* consiste na imersão do substrato em uma suspensão e a formação do filme ocorre na retirada com velocidade controlada. À medida que a suspensão é arrastada juntamente com o substrato, um aumento da área de evaporação e taxa de secagem ocorre levando à formação inicial de uma camada de gel constituída por partículas

coloidais. Uma camada sólida é formada ao término da secagem. A espessura do filme é influenciada por fatores como a velocidade de emersão do substrato, número de camadas depositadas, concentração e viscosidade das soluções.

As barras cilíndricas de vergalhões de aço foram adquiridas comercialmente, com composição química nominal de C = 0,35 %; Si = 0,50 %; Mn = 1,50 %; P = 0,05 %; S = 0,05 % e CE (Carbono equivalente) = 0,55%. Os substratos de aço no formato de pastilhas foram obtidos a partir do corte das barras cilíndricas de vergalhões de aço (1000 mm x 25 mm), posteriormente retificadas e armazenadas em óleo até seu uso. O preparo dos substratos envolveu a lavagem da superfície com água e detergente (Extran®) para remoção do óleo, seguido do desbaste com o auxílio de uma politriz da marca Arotec utilizando lixas d'água nas granulometrias: 320, 600 e 1500. Posteriormente, foram lavados com isopropanol em banho ultrassônico por 10 min e secos sob fluxo de nitrogênio próximo ao início da deposição.

As barras de aço de 100 mm x 6,3 mm foram obtidas do corte de barras cilíndricas de vergalhões de aço. Assim como para as pastilhas, o preparo envolveu a lavagem da superfície com água e detergente (Extran®) para remoção de sujeiras, seguido de um tratamento químico contendo ácido nítrico e ácido fosfórico para decapagem química do aço carbono de acordo com a norma ASTM D2651-01. A decapagem química foi aplicada para a remoção de óxidos provenientes do processo de corrosão e incrustações superficiais bem como o preparo da superfície metálica, proporcionando uma rugosidade a superfície, de forma controlada, importante para a ancoragem do revestimento.

A solução restante do processo de deposição foi colocada em recipientes de politetrafluoroetileno (PTFE) para obtenção dos filmes não suportados (monolitos). Os substratos revestidos e a solução foram submetidos ao tratamento térmico em estufa a 60 °C por 24 h e 160 °C por 3 h, para o PMMA-sílica, e a 60 °C por 48 h e 100 °C por 3 h, para o epóxi-sílica, visando garantir a polimerização de grupos reativos presentes e um alto grau de policondensação da estrutura híbrida, e eliminação dos solventes. Os híbridos foram preparados na forma de revestimentos e filmes não suportados para suas caracterizações. A Figura 10, resume esquematicamente as etapas do processo de síntese dos híbridos.

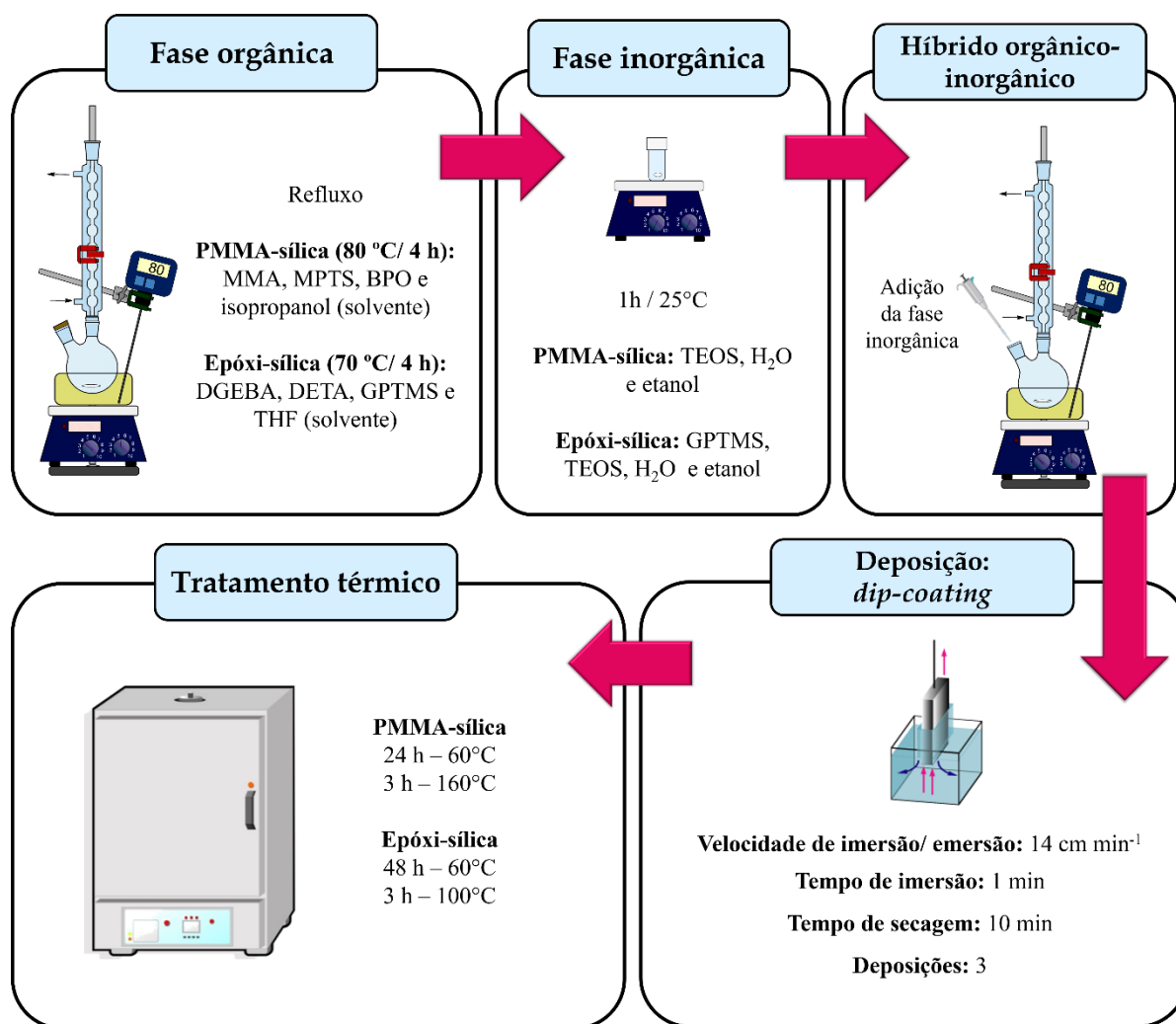


Figura 10. Etapas do processo de síntese para os híbridos PMMA-sílica e epóxi-sílica.

3.2 Técnicas de caracterização

Para a caracterização estrutural e morfológica dos materiais híbridos PMMA-sílica e epóxi-sílica foram utilizadas as técnicas de espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR/ATR), microscopia de força atômica (AFM), espalhamento de Raios-X a baixos ângulos (SAXS), análise termogravimétrica (TG), picnometria de Hélio e fluido sólido para determinação da porosidade, microscopia ótica, medidas de espessura, adesão e ângulo de contato. E por fim, para avaliação do desempenho anticorrosivo dos revestimentos depositados sobre aço de reforço foram aplicadas as técnicas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) e curvas de polarização.

3.2.1 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR/ATR)

A espectroscopia vibracional na região do infravermelho é uma ferramenta extremamente útil para examinar a estrutura e a natureza química de moléculas fornecendo informações sobre as espécies atômicas presentes e seus arranjos (grupos funcionais) e os tipos de ligações entre os átomos (simples, duplas, triplas). Essa técnica foi utilizada para acompanhar a ocorrência da polimerização dos híbridos e elucidar características estruturais referentes a formação das fases orgânicas, inorgânicas e do híbrido. Os espectros foram obtidos utilizando um microscópio de Infravermelho Hyperion 2000 da Bruker com transformada de Fourier (FTIR - *Fourier Transform Infra-Red*) por reflexão total atenuada (ATR - *Attenuated total reflection*) com cristal de germânio, instalado no IQ/UNESP, em uma resolução de 4 cm^{-1} , 32 varreduras e faixa de absorção de $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$.

3.2.2 Espalhamento de Raios-X a baixo ângulo (SAXS)

O Espalhamento de Raios-X a baixo ângulo (SAXS) é uma técnica versátil para a caracterização estrutural de nanomateriais, podendo ser obtidas diversas informações sobre tamanhos, forma e distribuição espacial de nanopartículas. Durante os experimentos de SAXS, realizado em um ambiente de vácuo controlado, o feixe de raios-X incide perpendicularmente na amostra e o espalhamento elástico do feixe a pequenos ângulos ($< 5^\circ$) em relação ao feixe incidente, registrado pelo detector, ocorre em virtude das variações locais da densidade eletrônica do material estudado. O perfil da intensidade de radiação espalhada por um material $I(q)$ é uma função do ângulo de espalhamento, 2θ , que é relacionado com o vetor de espalhamento, q , pela expressão $q = (4\pi / \lambda) \sin(2\theta)$, com o comprimento de onda (λ) dos raios-X. O espalhamento ocorre devido o contraste da densidade eletrônica entre as fases de sílica e a matriz polimérica. Para determinar as propriedades nanoestruturais, em termos de tamanho e distribuição de aglomerados de sílica na matriz polimérica, os dados foram ajustados usando o software SASView.

Para os híbridos PMMA-sílica, as curvas de espalhamento apresentam um pico de correlação, que indica a presença de conjunto concentrado de nanodomínios de sílica, e sua posição $q_{\text{máx}}$ permite determinar a distância média de correlação, d , entre as partículas de dispersão, pela expressão $d \approx 2\pi / q_{\text{máx}}$.

Para os híbridos Epóxi-sílica os ajustes foram realizados com a função Guinier-Porod, proposto por Hammouda [49] para determinar o tamanho e a dimensão dos objetos de dispersão, é usada a seguinte fórmula funcional:

$$I(q) = \frac{G}{q^s} \exp\left(\frac{-q^2 R_g^2}{3-s}\right) \quad \text{para } q \leq q_1 \quad (1)$$

$$I(q) = \frac{D}{q^d} \quad \text{para } q \geq q_1 \quad (2)$$

$I(q)$ é a intensidade de espalhamento, q é o vetor de espalhamento, R_g é o raio de giro, G e D são os fatores de escala de Guinier e Porod, respectivamente. A expressão de Guinier é usada para $q \leq q_1$ e a expressão de Porod é usada para $q \geq q_1$, com $q_1 = 0,053 \text{ \AA}$. O parâmetro s ajuda a modelar objetos não esféricos, em que $s = 0$ para objetos globulares 3D (esferas); $s = 1$ para objetos 2D (como hastes); e $s = 2$ para objetos 1D (como lamelas ou plaquetas), considerando um parâmetro de dimensionalidade $(3-s)$ é possível definir 3 para objetos esféricos, 2 para hastes e 1 para lamelas ou plaquetas. O raio de giro para uma esfera de raio R é dada por $R_g = R\sqrt{3/5}$, para um cilindro de raio R orientado aleatoriamente é $R_g = R/\sqrt{2}$, e para uma lamela de espessura T orientada aleatoriamente $R_g = T/\sqrt{12}$.

As medidas de SAXS nos monolitos de PMMA-sílica e Epóxi-sílica foram realizadas em equipamento Xenocs Nano-In Xider, localizado no GFQM (IQ/UNESP). A radiação foi gerada por fonte X (borda Cu $K\alpha$, $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$) focalizada perpendicularmente a amostra, e a luz espalhada foi medida por um detector 2D Dectris Pilatus 3, disposto a uma distância de 938 mm da amostra.

3.2.3 Análise termogravimétrica (TGA)

A termogravimetria possibilita o estudo da decomposição térmica de materiais, em diferentes atmosferas, por meio da medida da perda de massa em função da temperatura. Para estudar a estabilidade térmica dos híbridos resultantes das variações do iniciador térmico e agente de cura na polimerização, curvas termogravimétricas foram obtidas para os monolitos (filmes híbridos não suportados) utilizando um equipamento TA Instruments SDT Q600, instalado no Grupo de Físico-Química de Materiais (GFQM - IQ/UNESP). Os experimentos foram realizados em atmosfera de nitrogênio com fluxo contínuo de 100 mL min^{-1} , massa da

amostra de aproximadamente 7 mg em cadinho de alumina, variação da temperatura entre de 25 e 800 °C com taxa de aquecimento de 5 °C min⁻¹.

3.2.4 Microscopia óptica

A Microscopia óptica foi realizada utilizando microscópio óptico Kozo modelo XJM900 instalado no GFQM (IQ/UNESP). A partir da técnica foram avaliadas a superfície dos substratos, revestimentos, e verificação da presença de imperfeições e uniformidade dos filmes.

3.2.5 Microscopia de força atômica (AFM)

A morfologia da superfície e a rugosidade do revestimento foram estudadas por microscopia de força atômica (AFM) usando um microscópio de força atômica Keysight, modelo 5500 no modo intermitente (*tapping mode*), instalado no GFQM (IQ/UNESP). A partir das imagens topográficas, usando o software Gwyddion, a rugosidade da superfície RMS (*root means square*) dos revestimentos foi determinada em diferentes regiões com uma área de varredura de 2 µm².

3.2.6 Molhabilidade

Medidas de ângulo de contato foram realizadas para estimar o grau de molhabilidade das superfícies dos revestimentos híbridos depositados sobre aço de reforço. As análises foram realizadas utilizando um sistema OCA, DATAPHYSICS, acoplado com uma câmera CCD, e auxílio do software SCA20.2.0, instalado no GFQM (IQ/UNESP). Para cada amostra determinou-se o valor médio de ângulo de contato, formado entre o revestimento e a gota de água destilada de 7 µL.

O molhamento de um sólido por um líquido é caracterizado em termos do ângulo de contato, θ , que o líquido faz com o sólido, o qual é dado pelo balanço da força coesiva do líquido e a adesiva do substrato, descrito pela equação de Young [50]. Na ausência de reações químicas na interface sólido-líquido a energia atrativa responsável pelo molhamento é dada pelas forças de Van der Waals [50].

3.2.7 Espessura

As medidas de espessura dos revestimentos híbridos depositados em aço carbono foram realizadas utilizando o equipamento Filmetrics F3-CS System Electronics. Neste método a luz refletida das interfaces do filme, em um determinado intervalo de comprimento de onda (380 –

1050 nm), possui diferentes fases, resultando em sinal de interferência (oscilação da intensidade) que depende das propriedades ópticas (índice de refração, n , e extinção, k) e da espessura do filme.

3.2.8 Adesão

Testes de adesão *pull-off* foram realizados para classificar a adesão dos revestimentos à superfície metálica usando um equipamento da Elcometer modelo F510-20T, a uma taxa de empuxo de $0,8 \text{ MPa s}^{-1}$. As superfícies de revestimento das amostras foram levemente desgastadas com papel abrasivo de SiC de granulometria 600 para promover a adesão mecânica da cola (Araldite® 2000+), e o pino de alumínio com 10 mm de diâmetro, fixado perpendicularmente à superfície do revestimento. Após a aplicação, a cola foi curada a 100°C por 3 h, e o teste de tração foi realizado em temperatura ambiente aplicando uma força normal até desprendimento do revestimento da superfície do substrato. O equipamento foi calibrado de acordo com a norma ASTM E74–13a (UKAS Calibration Laboratory No. 0157, 2017) e a força de adesão obtida refere-se à média de 2 medições.

3.2.9 Porosidade

A porosidade dos híbridos PMMA-sílica e epóxi-sílica foi mensurada para os monolitos utilizando um picnômetro de gás AccuPyc 1330 - Micromeritics, que determina o volume médio de um sólido pela variação da pressão do gás com uma câmara referência de volume conhecido. O gás utilizado foi o hélio, pois é inerte e penetra com maior facilidade nos poros por possuir átomos de tamanho pequeno. Antes de cada análise, são realizadas purgas com gás hélio para a remoção de impurezas e umidade da amostra. A densidade real (ρ_r) é calculada pelo equipamento através da relação entre a massa do sólido e o volume real esquelético (V_{sk}) do material.

Adicionalmente, foi realizada a picnometria com Dried-Fluid® utilizando o picnômetro de fluido sólido GeoPyc. 1360 – Micromeritics, que pela diferença na distância do pistão durante a compactação do pó antes e após a inserção da amostra permite calcular o volume aparente do bulk (V_B).

A porosidade total (Equação 3) é calculada a partir dos valores obtidos para o volume real esquelético (V_{sk}) e volume aparente do bulk (V_B), e permite o cálculo do percentual de porosidade através da Equação 4 que relaciona a porosidade total (V_{pt}) com o volume aparente [51].

$$V_{Pt} = V_B - V_{Sk} \quad (3)$$

$$\% \text{ Porosidade} = (V_{Pt} / V_B) \times 100\%. \quad (4)$$

3.2.10 Ensaios eletroquímicos

3.2.10.1 Solução de poro de concreto simulado (SCPS - *Simulated Concrete Pore Solutions*)

O concreto possui em sua estrutura de poros uma solução aquosa que permite a mobilidade de íons, assim, pode ser compreendida como um eletrólito. O processo de corrosão sofre influência da composição da solução de poro de concreto (CPS - *concrete pore solution*) que tem como principais componentes o hidróxido de cálcio (Ca(OH)_2), hidróxido de sódio (NaOH) e hidróxido de potássio (KOH) provenientes do processo de hidratação e resultam em um pH típico entre 13 e 14, o que permite a formação de uma camada passiva estável na superfície do aço. A composição exata da CPS, no entanto, varia com a composição da mistura de concreto, estrutura e ambiente de exposição, podendo ainda variar no decorrer de uma mesma estrutura devido à incorporação de íons, como por exemplo, por capilaridade ou difusão.

A elaboração das soluções de poro de concreto simulada (SCPS - *Simulated Concrete Pore Solutions*) foi baseada nos trabalhos de Verbruggen et al., Moreno et al., e Williamson et al. que estudaram o efeito da carbonatação e teor cloreto na corrosão do aço de reforço [30,52,53]. No caso de Verbruggen et al. [30], foi utilizada uma solução mais realista contendo íons encontrados em soluções de poro de concreto reais.

As SCPS utilizadas para simular o ambiente corrosivo e compostos adicionados estão descritas na Tabela 1. Os valores de pH para as soluções foram verificados com o pH metro digital PG2000 Gehaka.

Tabela 1. Composição e pH das soluções de poro de concreto simulado.

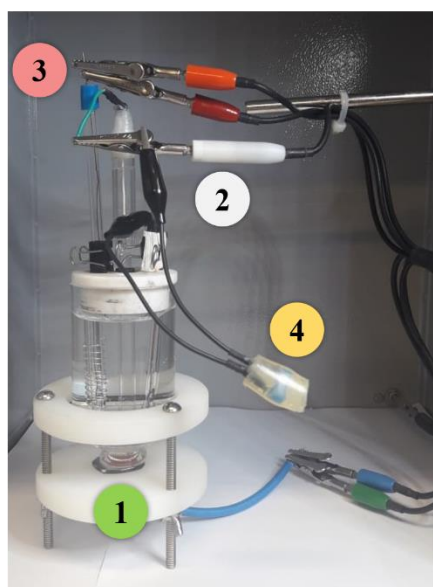
Solução	Compostos adicionados (M)						pH
	Ca(OH)_2	NaOH	KOH	NaSO_4	CaCO_3	NaCl	
SCPS 1	0,01	0,1	0,3	0,002	-	-	14
SCPS 2	-	-	-	0,002	0,001	0,014	8

3.2.10.2 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS)

Ensaio eletroquímico por EIS foram utilizados para avaliar o desempenho anticorrosivo do revestimento. As medidas de EIS foram realizadas em células eletroquímicas (Figura 11) na temperatura de 25 °C dentro da gaiola de Faraday, contendo substrato de aço carbono revestido (pastilha ou barra) com filme híbrido como eletrodo de trabalho, um eletrodo de referência de Ag|AgCl|KCl_{sat} para a solução de NaCl 3,5% e SCPS2, e Hg/HgO para solução SCPS1, um contra-eletrodo (rede de platina), um quarto eletrodo de platina ligado a um capacitor de 0,1 µF. Uma perturbação senoidal de potencial de 10 mV_{RMS} foi aplicada após verificado por 1000 s a estabilidade do potencial de circuito aberto (E_{OC}). A frequência foi variada entre 1 MHz a 4 mHz, utilizando um Potenciostato Gamry Reference 600.

Em relação aos eletrodos de referência, para a solução alcalina SCPS1 (pH ≈ 14) utilizou-se o eletrodo de Hg/HgO, uma vez que estudos relatam a instabilidade e oscilações no potencial do eletrodo de Ag/AgCl em ambientes alcalinos na ausência ou com baixo teor de cloretos devido a reações do precipitado de AgCl para a formação do Ag₂O [54].

As medidas foram realizadas em função do tempo de imersão, até verificar-se uma queda da resistência à corrosão, utilizando-se 80 mL de uma solução aquosa neutra de NaCl 3,5% ou das soluções de poro de concreto simulado (SCPS) descritas no item 3.2.10.1. O desempenho eletroquímico para os híbridos PMMA-sílica foi avaliado em duplicata, e para os híbridos epóxi-sílica as medidas das duplicatas estão em andamento.



- (1) Eletrodo de trabalho: aço de reforço revestido ou não revestido
 - (2) Eletrodo de referência: Ag|AgCl|KCl_{sat} ou Hg/HgO
 - (3) Contra-eletrodo: rede de platina
 - (4) Capacitor de 0,1 µF entre o eletrodo de referência e fio de Pt
- Área exposta: 1 cm²

Figura 11. Esquema da célula eletroquímica utilizada nas medidas de EIS.

3.2.10.3 Curvas de polarização

A resistência à corrosão dos revestimentos híbridos foi avaliada por curvas de polarização potenciodinâmica realizadas após 5 h de imersão em solução SCPS1 a 25 °C e comparadas com uma amostra referência não revestida. As curvas de polarização foram obtidas variando o sobrepotencial de -300 mV a +700 mV em relação $E_{OC}/Ag|AgCl|KCl_{sat}$ a uma taxa de 0,167 mV s⁻¹, usando o Potenciostato Gamry Reference 600. As densidades de corrente e potenciais foram estimadas a partir das curvas E (mV) vs. log i (A cm⁻²), no entanto, esses valores não se referem as densidades de corrente de corrosão e potencial de corrosão, pois o sistema estudado não atende todas as condições necessárias para aplicação da equação de Stern-Geary [55]. Portanto, as curvas foram analisadas apenas qualitativamente.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 PMMA-sílica

As propriedades estruturais dos revestimentos híbridos preparados com diferentes proporções do iniciador de polimerização (BPO) e depositados sob substratos de aço de reforço foram estudadas por espectroscopia de absorção medida na região do infravermelho (FTIR/ATR), representadas na Figura 12.

A natureza híbrida do material sintetizado pelo processo sol-gel se manifesta pela presença de bandas de absorção características do PMMA e SiO₂ nos espectros dos híbridos PMMA-sílica. Assim os espectros de absorção têm duas características principais associadas à formação da rede orgânica-inorgânica, em que as bandas de absorção entre 1300 e 700 cm⁻¹ estão relacionadas principalmente com as vibrações de grupos inorgânicos identificados nas respectivas regiões: vibrações em 757 cm⁻¹ para o estiramento dos átomos na ligação Si-CH, estiramento simétrico das ligações dos átomos de oxigênio das ligações Si-O-Si em 800 cm⁻¹ indicando a formação da rede de sílica via processo sol-gel [14,56], estiramento dos grupos Si-OH em 945 cm⁻¹ não é evidenciado podendo ser um indicativo de que há uma quantidade inferior de grupos silanóis residuais do TEOS e MPTS não condensados durante a formação de rede de sílica ou sobrepõe-se a outras vibrações em regiões próximas [14], vibrações em 905 cm⁻¹ associadas ao estiramento das ligações Si-O em Si-OH [56], vibrações em 970 cm⁻¹ corresponde ao estiramento assimétrico de Si-OC₂H₅ de grupos não hidrolisados [56], e bandas dominantes em 1060 e 1157 cm⁻¹ associadas ao estiramento assimétrico de Si-O-Si [56]. A contribuição da fase orgânica é confirmada pela presença de bandas de absorção características

como, em 1720 cm^{-1} para o estiramento da carbonila (C=O) do éster [14], estiramento de grupos funcionais éter (C-O) são identificadas em 1195 cm^{-1} e em 1155 cm^{-1} sobrepõe-se as vibrações associados ao estiramento da rede inorgânica em Si-O-Si [14,56], vibrações devido ao dobramento angular dos grupos CH_2 e CH_3 são observadas em 1384 e 1437 cm^{-1} [56], as bandas em aproximadamente 2958 cm^{-1} e 2998 cm^{-1} foram identificados e estão associados com estiramento de CH simétrico e assimétrico (CH_2 e CH_3) na cadeia alifática do organosilano (MPTS) e polímero (PMMA) [56].

A banda de baixa intensidade na região entre 3200 e 3700 cm^{-1} observada no espectro da Figura 12 é atribuída à deformação axial do grupo O-H, relacionada com grupos silanóis (Si-OH) que não foram condensados e solvente remanescente ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ e H_2O) utilizado no processo de síntese. O espectro de FTIR apresenta uma banda de baixa intensidade em aproximadamente 1600 cm^{-1} e sua presença não pode ser completamente atribuída a incompleta polimerização do metacrilato de metila no sistema híbrido, pois vibrações de estiramento C=C do anel aromático da molécula de BPO também são observadas nessa região [57].

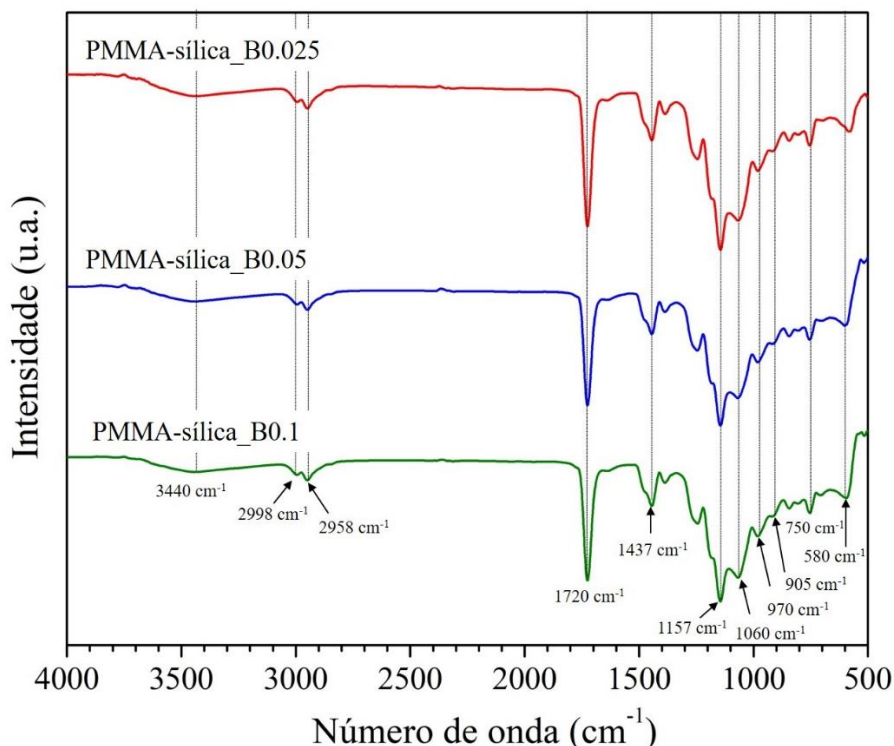


Figura 12. Espectros de FTIR de híbridos PMMA-sílica preparados com diferentes proporções de iniciador térmico (BPO).

Análise termogravimétrica (TGA/DTG) foi aplicada para obter informações a respeito da estabilidade térmica dada pela temperatura *on-set* (temperatura para perda de massa de 5%), processo da decomposição dos híbridos e consequentemente sobre a conectividade geral dos nanocompósitos híbridos. Além disso, em atmosfera de nitrogênio permite a identificação dos eventos de despolimerização e a fração da massa da fase inorgânica do material, a partir da porcentagem do resíduo em 700 °C. As curvas termogravimétricas (TG) e termogravimetria diferencial (DTG) para todas as amostras, analisadas em atmosfera de N₂ e ar, são apresentadas na Figura 13.

A degradação térmica do PMMA, como nos polímeros vinílicos, ocorre via despolimerização e tem como único produto de decomposição o MMA. A decomposição térmica depende dos parâmetros utilizados para polimerização e da estrutura da cadeia polimérica do híbrido final. Para o PMMA, em atmosferas como a de nitrogênio, são observados três eventos de degradação térmica (T₁, T₂ e T₃) identificados nos gráficos DTG na Figura 13a [58].

As curvas termogravimétricas dos filmes híbridos não-suportados indicam uma eficiente polimerização da fase orgânica resultando em uma alta estabilidade térmica. As temperaturas nas quais a taxa de perda de massa é máxima (T₁, T₂ e T₃) estão listadas na Tabela 2, juntamente com a temperaturas de perda de peso de 5% (T₀) referente a estabilidade térmica do híbrido e o resíduo em 700 °C. A partir dos dados obtidos pela análise de TG são possíveis algumas considerações acerca da estabilidade térmica das amostras situada na faixa de aproximadamente 240-260 °C e teor de resíduo em alta temperatura entre 20% e 22%.

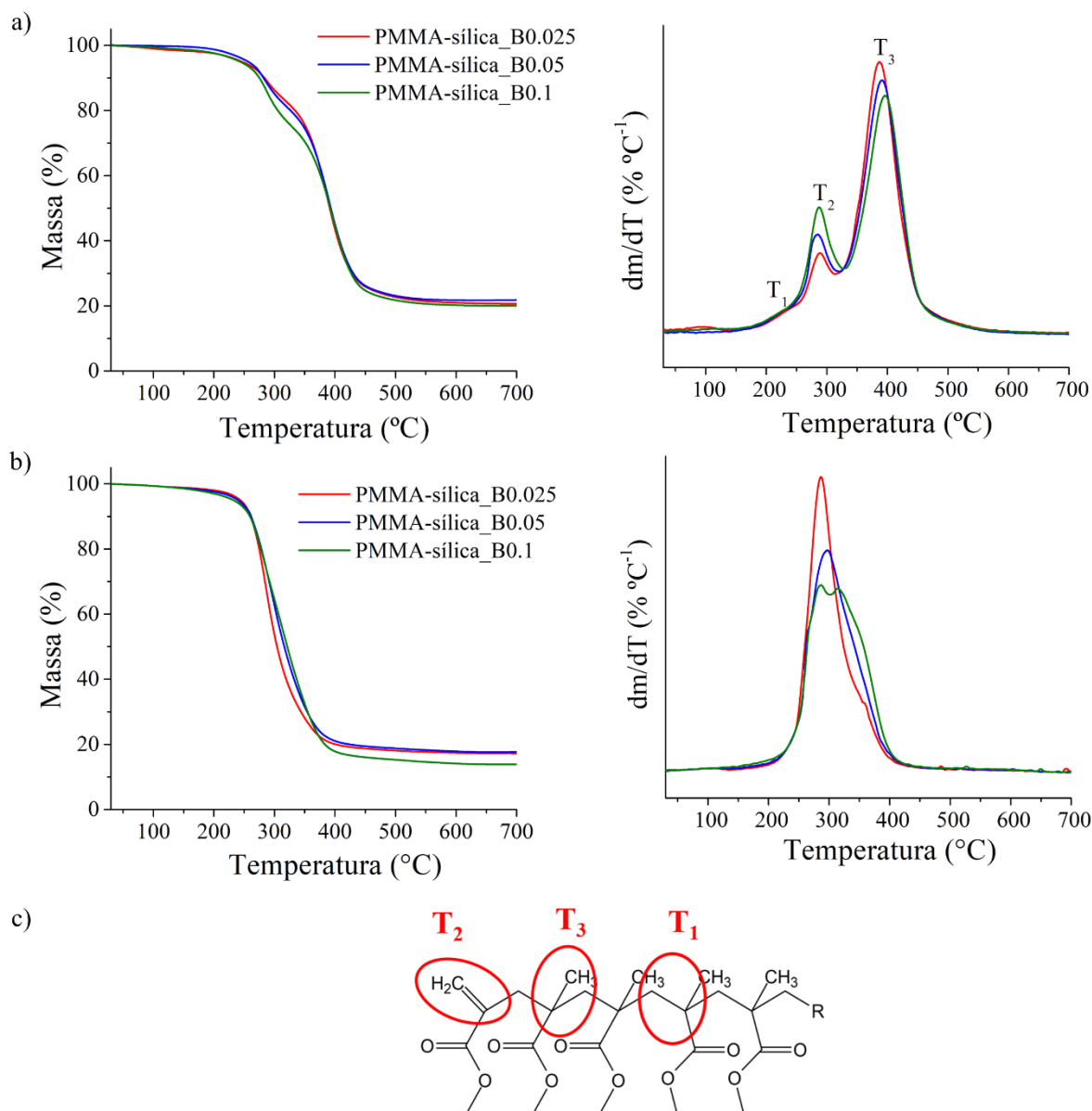


Figura 13. Curvas de TG e DTG dos híbridos PMMA-sílica preparados com diferentes proporções de iniciador térmico (BPO) em: (a) atmosfera inerte (N₂), (b) atmosfera oxidativa de ar, e (c) estrutura molecular do PMMA destacando o segmento cabeça-cabeça (T₁), insaturação terminal (T₂), e segmento cabeça-cauda (T₃).

Os resultados obtidos das curvas TG e DTG apresentam características semelhantes aos resultados publicados anteriormente por outros autores [16,17,38]. O evento T₁ próximo a 230 °C, associado à cisão das ligações cabeça-cabeça, apresenta-se suprimido para as amostras, podendo ser um indicativo de que a quantidade de defeitos da polimerização é pequena e há um empacotamento das cadeias poliméricas. O aumento da taxa do evento T₂ em aproximadamente 280 °C referente degradação das terminações insaturadas nas cadeias poliméricas formadas pelo

mecanismo de desproporcionamento ocorre de acordo com Manring et al. [59] iniciada pela transferência de radical (Figura 14). Um aumento do evento T₂ é observado para maiores proporções de iniciador térmico, o que pode ser resultado de reações capazes de gerar uma maior quantidade de radicais que contribuem para a degradação do polímero. De acordo com os autores, o radical (R•) que transfere o sítio ativo para a próxima cadeia geralmente será a espécie presente no início da cadeia PMMA-CH=CH₂ podendo ser no caso o BPO. Além disso, o aumento da taxa do evento T₂ pode ser resultado da presença de cadeias poliméricas com menor massa molecular e, conseqüentemente um maior número de segmentos de PMMA com terminações insaturadas.

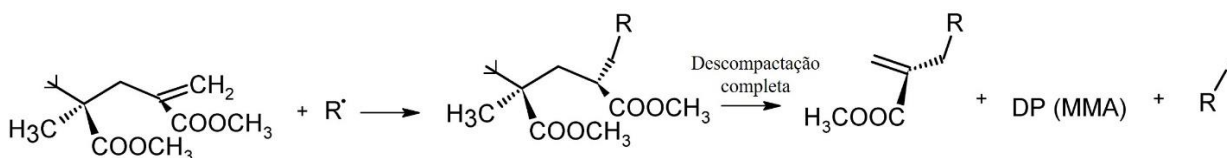


Figura 14. Mecanismo de despolimerização do PMMA através da transferência de radical para o final da cadeia de vinil do polímero [Adaptado de Manring e colaboradores [59].

Finalmente, o evento T₃ em aproximadamente 390 °C associado à cisão randômica da cadeia polimérica e a despolimerização completa envolvendo a quebra das ligações cabeça-cauda [60,61], tem uma diminuição da sua taxa e um deslocamento para temperaturas maiores com o aumento da proporção do iniciador térmico, associado a uma estrutura híbrida mais reticulada com cadeias poliméricas menores ligadas covalentemente a sílica da fase inorgânica [62]. Esta observação é coerente com o processo descrito para o evento T₂, neste caso, em função da menor quantidade de BPO tem-se uma menor quantidade de radicais gerados e conseqüente a degradação da amostra não ocorre tão efetivamente na temperatura referente ao evento T₂ resultando em uma maior quantidade de material para ser degradado na temperatura referente ao evento T₃.

Um quarto evento situado em aproximadamente 500 °C é reportado e atribuído à desidratação dos grupos silanóis remanescentes da rede de sílica, no entanto esse evento encontra-se fortemente suprimido o que pode indicar um elevado grau de condensação da fase inorgânica.

Em atmosfera oxidativa (Figura 13b) a decomposição da fase polimérica não ocorre por despolimerização, mas pela combustão, liberando o gás carbônico e seus derivados em aproximadamente 290 °C e perda de grupos metóxi restantes no material, por volta de 350 °C. Altas

temperaturas resultam na completa degradação da estrutura polimérica enquanto a estrutura inorgânica, composta de espécies $\text{SiO}_x(\text{OH})_y$ parcialmente condensadas através da perda dos grupos silanóis é transformada em SiO_2 [63]. O resíduo após a degradação em atmosfera oxidativa é puramente inorgânico. A diferença entre os percentuais de resíduos obtidos em atmosfera de N_2 e ar descritos na Tabela 2, indicam que para a decomposição em atmosfera inerte de nitrogênio resulta na formação de 4-6 wt % de resíduo de carbono aromático (coque). A redução da fração da fase inorgânica com aumento da proporção de BPO indica a formação de uma estrutura com maior grau de polimerização.

Tabela 2. Propriedades e parâmetros característicos da degradação térmica dos híbridos PMMA-sílica.

Amostra	T_0 (°C)	T_1 (°C)	T_2 (°C)	T_3 (°C)	Resíduo em N_2	T_0 ar (°C)	Resíduo em ar
PMMA-sílica_B0.025	246	231	288	387	21	243	17
PMMA-sílica_B0.05	256	228	283	390	22	240	18
PMMA-sílica_B0.1	243	224	286	394	20	232	14

Para obter informações sobre as propriedades nanoestruturais das amostras preparadas com diferentes proporções de iniciador térmico de polimerização foram realizadas análises de SAXS. O gráfico log-log da intensidade de espalhamento (Figura 15) para os híbridos PMMA-sílica mostra um largo pico de correlação, indicativo de um sistema concentrado de espalhadores atribuídos aos nanodomínios de sílica distribuídos de maneira homogênea na matriz polimérica. A partir do máximo do pico de correlação, $q_{\text{máx}}$, foram determinados valores de espaçamento médio ($d \approx 2\pi / q_{\text{máx}}$) próximo a 3,0 nm (Tabela 3). O aumento da intensidade de espalhamento no intervalo de baixos valores de q em todas as amostras pode indicar a presença de espalhadores maiores, no entanto, ainda não é bem compreendido e serão necessárias análises complementares. Estudos anteriores demonstraram que uma distribuição homogênea dos nanodomínios de sílica conjugados covalentemente com a matriz polimérica, está associado ao excelente desempenho anticorrosivo desses materiais na proteção de superfícies metálicas, pois impede a percolação do eletrólito pela contração dos segmentos das cadeias de PMMA, levando a uma rede híbrida reticulada densa [41].

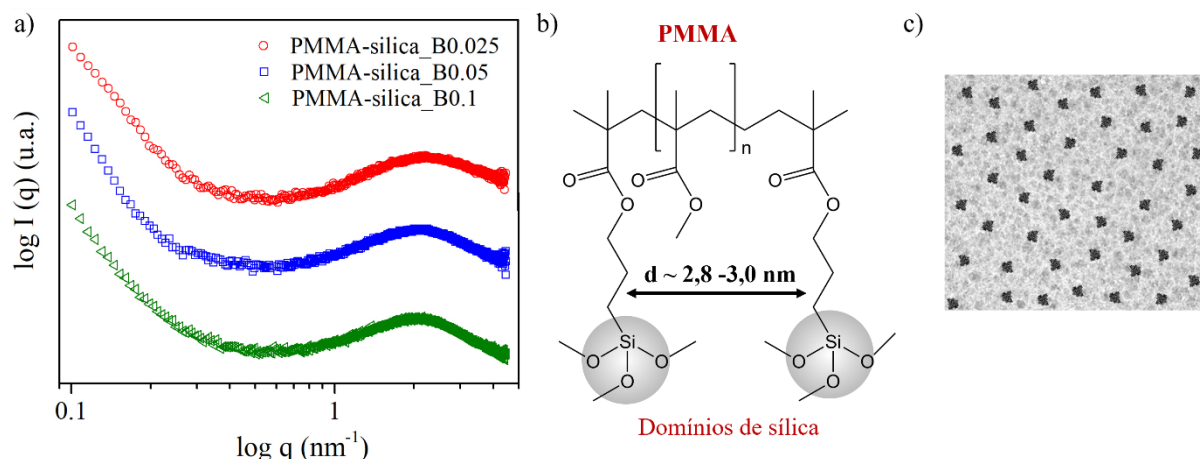


Figura 15. (a) Gráficos da intensidade de espalhamento SAXS de híbridos preparados com diferentes proporções BPO/MMA, (b) Representação estrutural de híbridos PMMA-sílica, e (c) Estrutura representativa da distribuição dos nanodomínios de sílica na matriz polimérica.

Os revestimentos híbridos, depositados em aço de reforço, são transparentes, incolores e homogêneos, como é possível observar na Figura 16a para o monolito e o substrato revestido, e micrografias ópticas na Figura 16b. A superfície do aço carbono lixado até granulometria 1500 apresenta os riscos provenientes da abrasão da lixa e os mesmos também podem ser observados nos filmes híbridos devido a transparência e homogeneidade dos revestimentos. O aumento da espessura dos revestimentos de 12 μm para 14 μm , como mostra a Tabela 3, com o aumento da proporção de BPO/MMA é resultado de variações sutis na viscosidade da solução híbrida precursora.

As imagens topográficas de AFM (Figura 16c), obtidas em uma área de 2 μm^2 , foram usadas para extrair os valores de rugosidade R_{rms} (*root mean square*) e 0,4 – 2,2 nm, listados na Tabela 3. Os resultados mostram que a superfície dos filmes B0.025 e B0.05 com aproximadamente 0,5 nm são mais lisas em comparação a amostra B0.1. A rugosidade aumenta com aumento da proporção BPO/MMA correlacionando com o maior espaçamento entre os nanodomínios de sílica obtidos por SAXS e, portanto, a presença de domínios maiores está provavelmente associada a ondulações na superfície da amostra vistas nas imagens 3D de AFM. Os resultados dos testes de adesão mostraram que todos os revestimentos híbridos PMMA-sílica apresentaram uma força crítica de tração entre 13,7 – 15,6 MPa, que é superior à reportada para um revestimento de PMMA puro igual a 6,7 MPa [17]. A excelente adesão dos revestimentos híbridos ao substrato de aço de reforço é resultado da formação de ligações covalentes entre grupos silanóis do híbrido e oxi-hidróxido de ferro presente na interface aço/revestimento [64]. Portanto, a diminuição do valor de adesão com o aumento da proporção

BPO/MMA para a amostra B0.1 pode ser atribuída à maior quantidade de PMMA no híbrido (Tabela 2), enquanto o maior valor de adesão foi obtido para a fração intermediária de BPO/MMA da amostra B0.05.

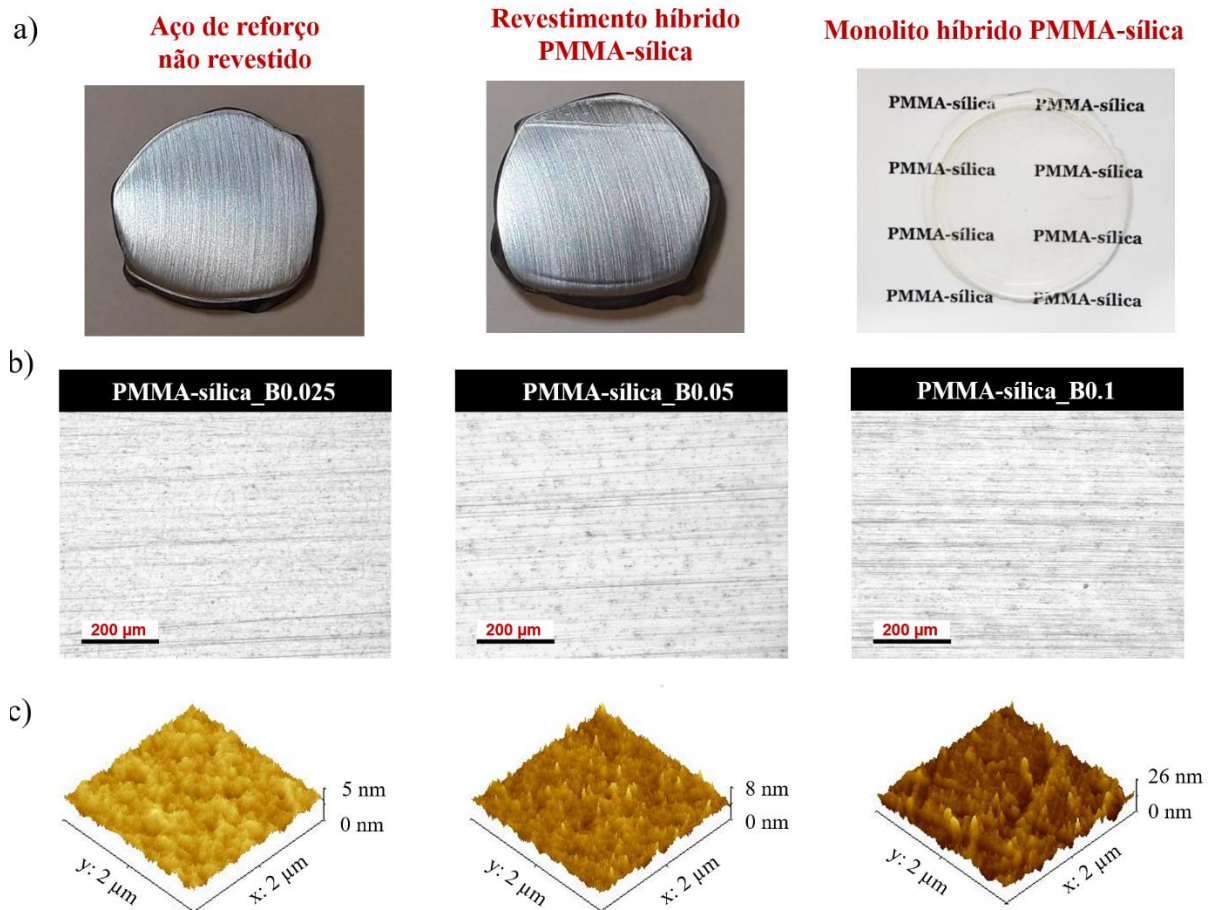


Figura 16. (a) Imagens representativas do aço de reforço não revestido e revestido com híbrido PMMA-silica, e do filme híbrido não suportado (monolito), (b) Micrografia óptica dos filmes híbridos depositados no substrato de aço de reforço, e (c) Imagem topográfica 3D de AFM dos revestimentos depositados em aço de reforço.

Tabela 3. Propriedades dos híbridos de PMMA-sílica: distância de correlação (d) determinada por SAXS; força de adesão ao substrato medida pelo teste de *pull-off*; ângulo de contato com a água; espessura do filme obtida por interferometria óptica; rugosidade da superfície (R_{rms}) extraída por AFM; percentual de porosidade e densidade obtidos por picnometria.

Amostra	d (nm)	Adesão (MPa)	R_{rms} (nm)	Ângulo de contato (°)	Espessura (μ m)	Porosidade (%)	Densidade (g/cm ³)
Aço	-	-	-	71	-	-	-
B0.025	2,8	13,7	0,4	74	12	0,4	1,20
B0.05	2,9	15,6	0,5	75	13	-	1,21
B0.1	3,0	14,9	2,2	77	14	-	1,21

A determinação dos valores de ângulo de contato permitiu avaliar a molhabilidade da superfície dos revestimentos híbridos PMMA-sílica identificando seu caráter ligeiramente hidrofílico. Os ângulos de contato para os híbridos com diferentes concentrações de BPO são exibidos na Tabela 3. Em comparação com o aço de reforço não revestido de 71°, os híbridos são mais hidrofóbicos, um aumento discreto é observado para os revestimentos produzidos com maior proporção de BPO. O ângulo de contato aumenta de 74° na amostra B0.025 para 79° na amostra B0.1, atribuído maior nano-rugosidade destas amostras. Assim, a presença de maiores domínios de sílica confere maior hidrofobicidade ao revestimento quando comparado ao PMMA puro, que é considerado um polímero hidrofílico com valores de ângulo de contato com a água de $\pm 68^\circ$ [65]. Desse modo, espera-se que para maiores valores de ângulo de contato uma superfície mais hidrofóbica e menos susceptível à corrosão em ambientes úmidos.

Para verificar a presença de uma estrutura altamente reticulada, o percentual de porosidade dos híbridos PMMA-sílica não suportados (monolitos) foi determinada por picnometria de hélio e fluído sólido (Tabela 3). As amostras apresentaram valores de densidade real de 1,20 - 1,21 g/cm³. As medidas revelaram que a porosidade para os híbridos B0.05 e B0.1 estava abaixo do limite de detecção do equipamento resultando em percentuais negativos, em que a densidade aparente é maior que a densidade esquelética, e indicando a ausência de poros abertos após a cura térmica dos híbridos. Por outro lado, a amostra B0.025 apresentou um pequeno percentual de porosidade residual de 0,4%, indicativo da formação de caminhos de

percolação no revestimento que facilitam a permeação do eletrólito na estrutura híbrida, prejudicando assim as propriedades anticorrosivas do revestimento.

Para analisar o desempenho anticorrosivo das amostras, os substratos revestidos e não revestidos foram fixados nas células eletroquímicas em contato a soluções eletrolíticas de cloreto (NaCl 3,5%), e as soluções de poro de concreto simulado (SCPS1 e SCPS 2).

As medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) foram realizadas em função do tempo. O módulo de impedância em baixas frequência pode ser utilizado como um parâmetro para avaliar a eficiência anticorrosiva dos revestimentos. De um modo geral, os revestimentos que fornecem uma ótima proteção contra corrosão apresentam valores de módulo de impedância a baixas frequências superior a $100 \text{ M}\Omega \text{ cm}^2$, enquanto valores abaixo de $1 \text{ M}\Omega \text{ cm}^2$ indicam que os revestimentos apresentam sua propriedade de barreira prejudicada [17,66]. A Figura 17 mostra os gráficos de EIS (Nyquist e Bode) do aço de reforço não revestido após 1 dia de imersão nas soluções eletrolíticas. Comparando os valores do módulo de impedância a baixa frequência ($|Z|_{lf}$) observa-se que o aço após 1 dia de imersão nas soluções SCPS1 e SCPS2 apresenta um módulo de impedância de $\sim 300 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ e $\sim 200 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ (para 4 mHz), respectivamente, mais que uma ordem de grandeza maior que a resistência à corrosão do aço na solução de NaCl 3,5% ($\sim 10 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$), confirmando que o meio alcalino resulta em uma camada passiva.

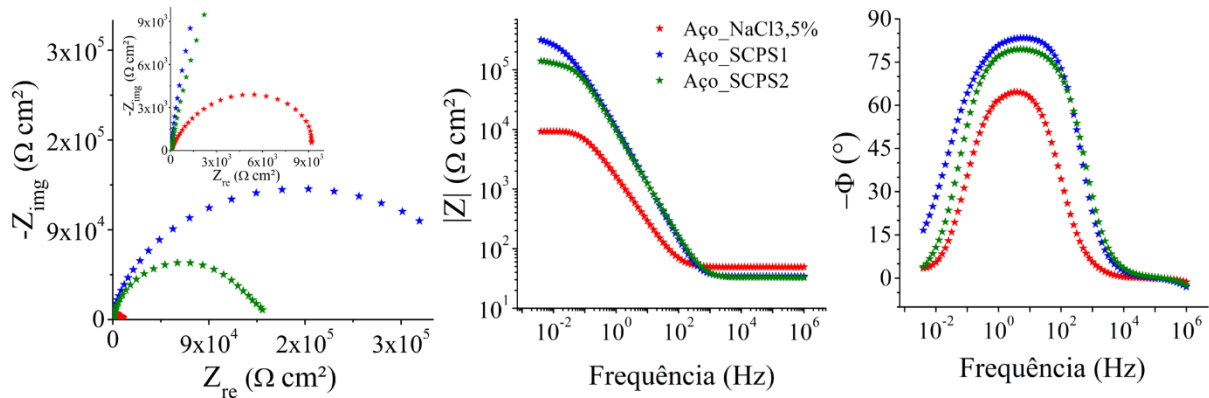


Figura 17. Gráficos de Nyquist e de Bode do módulo da impedância e ângulo de fase em função da frequência para o aço de reforço após 1 dia de imersão nas soluções de poro de concreto simulado (SCPS1 e SCPS2) e em solução NaCl 3,5%, 25 °C.

Comparados ao aço de reforço não revestido (Tabela 4), que após 1 dia de exposição em solução salina apresentou um módulo de impedância de $\sim 10 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$, os revestimentos de PMMA-sílica B0.05 e B0.1 no mesmo período de exposição apresentaram valores de módulos de impedância em baixa frequência superiores em mais de 7 ordens de grandeza, um indicativo

da eficiência de barreira anticorrosiva (Figura 18a e Tabela 4). Com módulos de impedância em baixa frequência maiores que $60 \text{ G}\Omega \text{ cm}^2$ e comportamento do ângulo de fase capacitivo ($-80^\circ < \Phi < -90^\circ$) em quase toda a faixa de frequências, aproximando-se do comportamento de um capacitor ideal. Este perfil capacitivo é característico de revestimentos que bloqueiam eficientemente a permeação de eletrólitos no revestimento, evitando a corrosão do substrato metálico. Em comparação, o revestimento contendo a menor proporção de BPO, B0.025 (Figura 18a), que após 1 dia de imersão em solução salina apresentou módulo de impedância de $0,23 \text{ G}\Omega \text{ cm}^2$, mostrou após 35 dias uma queda de 2 ordens de grandeza. Este comportamento pode ser associado à porosidade residual, determinada por picnometria, que facilita a permeação do eletrólito na estrutura híbrida, degradando as propriedades anticorrosivas do revestimento. O aumento na quantidade de BPO resultou em uma melhoria significativa da resistência à corrosão dos revestimentos como observado para as amostras B0.05 e B0.1, associada a uma estrutura orgânica menos defeituosa determinada por termogravimetria, livre de poros como indicado por picnometria para os monolitos e com alta eficiência de polimerização.

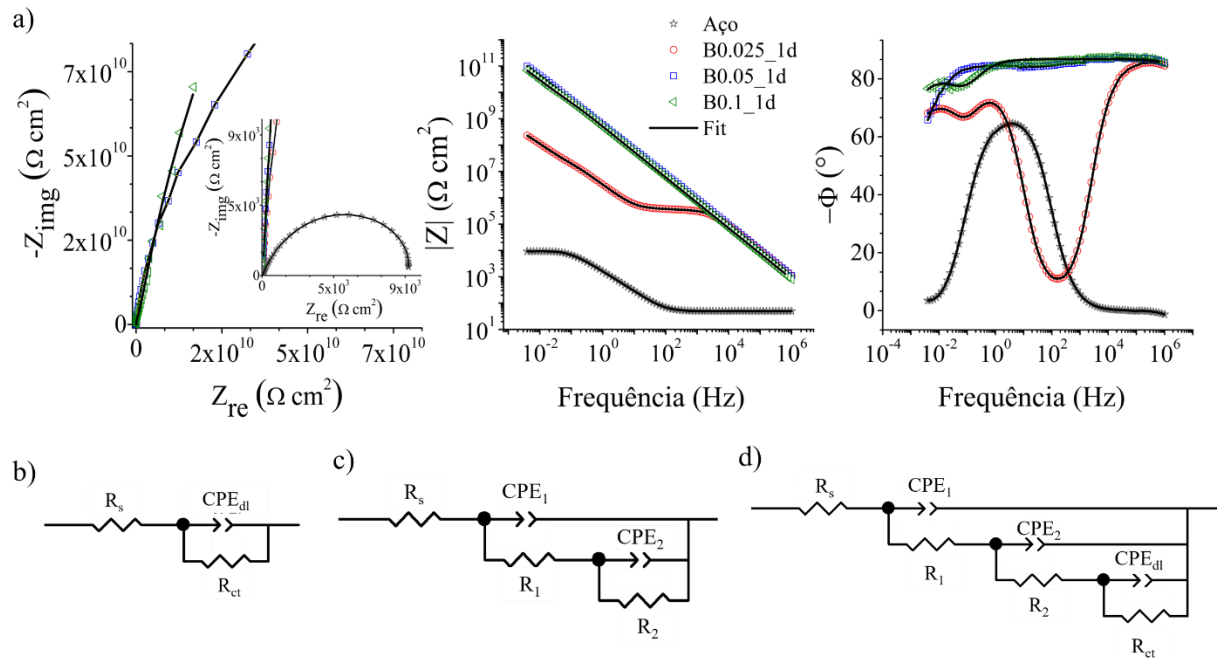


Figura 18. (a) Gráficos de Nyquist e de Bode do módulo da impedância e ângulo de fase em função da frequência para os revestimentos híbridos PMMA-sílica preparados com diferentes proporções de iniciador térmico (BPO), após 1 dia de imersão em solução NaCl 3,5%, 25 °C; (b-d) Circuitos elétricos equivalentes usados para ajustar os dados EIS.

Tabela 4. Módulo de impedância em baixa frequência (4 mHz) após 1, 35 e 250 dias de imersão em solução salina de NaCl 3,5%, razão $|Z|_{lf} 1d / |Z|_{lf} 35d$, e tempo de vida, obtidos por EIS.

Amostra	$ Z _{lf} (\Omega \text{ cm}^2)$			$ Z _{lf} 1d / Z _{lf} 35d$	Tempo de vida (dias)
	1d	35d	250d		
B0.025	$2,3 \cdot 10^8$	$1,3 \cdot 10^6$	-	176,9	35
	$5,5 \cdot 10^6$	-	-	-	7
B0.05	$1,0 \cdot 10^{11}$	$9,5 \cdot 10^{10}$	$8,1 \cdot 10^{10}$	1,0	>250*
	$5,5 \cdot 10^{10}$	$4,6 \cdot 10^{10}$	$4,2 \cdot 10^{10}$	1,3	247
B0.1	$6,9 \cdot 10^{10}$	$6,2 \cdot 10^{10}$	$4,6 \cdot 10^{10}$	1,1	>250*
	$1,1 \cdot 10^{10}$	$3,2 \cdot 10^9$	-	3,4	>50*
Aço	$9,2 \cdot 10^3$	-	-	-	-

* Medidas em andamento.

Tabela 5. Parâmetros extraídos pelo ajuste dos dados do EIS para os revestimentos híbridos PMMA-sílica após 1 dia de imersão usando os circuitos elétricos equivalentes apresentados na Figura 18b-d.

	Aço	PMMA-sílica		
		B0.025_1 d	B0.05_1 d	B0.1_1 d
$R_1 (G\Omega \text{ cm}^2)$		0,0036	0,081	13,4
$Q_1 (n\Omega^{-1} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^n)$		0,29	0,24	0,33
n1		0,95	0,97	0,96
$R_2 (G\Omega \text{ cm}^2)$		0,057	290	810
$Q_2 (n\Omega^{-1} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^n)$		63	$5,8 \cdot 10^{-2}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$
n2		0,88	0,83	0,82
$R_{ct} (G\Omega \text{ cm}^2)$	$9,8 \cdot 10^3$	1,9	-	-
$Q_{dl} (n\Omega^{-1} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^n)$	$1,3 \cdot 10^{-4}$	38	-	-
n3	0,81	0,81	-	-
χ^2	$2 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-3}$
$R_p (G\Omega \text{ cm}^2)$	-	1,9	290	823,4

Os dados de EIS foram ajustados (linhas pretas) para o primeiro dia de imersão em solução salina de NaCl 3,5% de acordo com os circuitos elétricos equivalentes (ECC - *electrical equivalent circuits*) mostrados na Figura 18b-d. As amostras B0.05 e B0.1 (Figura 18c) foram ajustadas com duas constantes de tempo, indicando que os revestimentos estão praticamente intactos, enquanto para a amostra B0.025 (Figura 18d) foi adicionada uma terceira constante de tempo para simular o decaimento do módulo de impedância indicando a permeação do eletrólito no revestimento. A primeira (altas frequências) e a segunda (médias frequência)

constante de tempo (CPE_1 , R_1 e CPE_2 , R_2) estão associadas à resistência e capacitância do revestimento em diferentes profundidades (próximo a interface revestimento/eletrólito e próximo ao substrato, respectivamente), e a terceira (R_{ct} , CPE_{dl}) em baixas frequências está relacionada com a resistência de transferência de carga e o início da atividade eletroquímica na interface revestimento/aço de reforço. Para o aço de reforço não revestido (Figura 18b), apenas uma constante de tempo está presente, contendo a resistência à transferência de carga, R_{ct} e capacitância de dupla camada elétrica, CPE_{dl} , associada à interface revestimento/metal.

Os valores para a resistência de polarização (R_p) foram determinados a partir da somatória das resistências (R_1 , R_2 e R_{ct}) obtidas pelo ajuste ECC, e correspondem a interceptação do eixo real em baixas frequências (diâmetro do semicírculo) no gráfico de Nyquist (Figura 18). Para o revestimento B0.025, uma menor resistência ($57 \text{ M}\Omega \text{ cm}^2$) é observada em conjunto com um menor valor de resistência a polarização ($1,9 \text{ G}\Omega \text{ cm}^2$) e o decréscimo do módulo de impedância em baixas frequências em função do tempo de imersão ($1,3 \text{ M}\Omega \text{ cm}^2$) após 35 dias de imersão em solução salina, (Tabela 4), características de revestimentos com baixa resistência à corrosão.

Em contraste com o revestimento B0.025, os revestimentos híbridos PMMA-sílica B0.05 e B0.1 mostram altos valores de resistência a polarização (até $800 \text{ G}\Omega \text{ cm}^2$), que permanecem praticamente inalterados após 250 dias de exposição a solução salina (Tabela 4 e Figura 19), uma vez que o gráfico de Bode mostra a presença de pequenas alterações nas baixas frequência, indicativo de revestimentos anticorrosivos de alto desempenho com uma taxa muito baixa de penetração do eletrólito.

A Figura 19 mostra os gráficos EIS em função do tempo para os híbridos PMMA-sílica, B0.05 e B0.1, que apresentam desempenho anticorrosivo semelhantes e o módulo de impedância a baixa frequência praticamente inalterado após 250 dias, como mostrado na Tabela 4. Entretanto, é possível observar no gráfico do ângulo de fase, utilizado como indicador sensível de eventos eletroquímicos, a presença de pequenas alterações nas baixas frequência, indicativos para a iniciação de processos corrosivos na interface revestimento/aço, associados com uma taxa muito baixa de penetração do eletrólito.

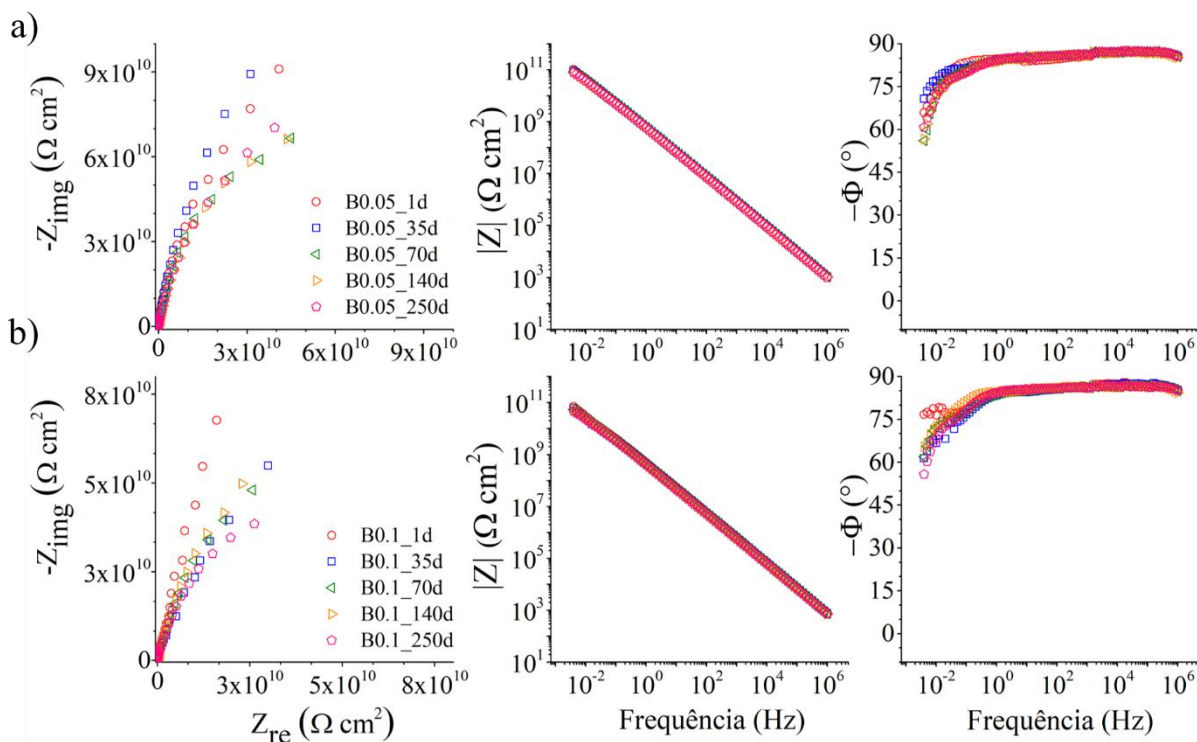


Figura 19. Gráficos de Nyquist e de Bode do módulo da impedância e ângulo de fase em função da frequência para os revestimentos híbridos PMMA-sílica preparados com diferentes proporções de iniciador térmico (BPO) imersos em NaCl 3,5%: (a) B0.05 (BPO/MMA= 0,05) e (b) B0.1 (BPO/MMA= 0,1).

Os valores do módulo de impedância e a durabilidade apresentados para os revestimentos de PMMA-sílica com melhor desempenho em solução salina de NaCl 3,5% são comparáveis aos melhores revestimentos anticorrosivos reportados até momento (Tabela 6). Esses revestimentos apresentam como vantagem a compatibilidade ambiental pelo uso do isopropanol como solvente, uma vez que a maioria dos revestimentos de acrílico-sílica utilizam como solvente o tetrahydrofurano (THF), que apresenta toxicidade e inflamabilidade.

Tabela 6. Propriedades de revestimentos anticorrosivos aplicados na proteção de superfícies metálicas.

Composição	Solvente	Substrato	Espessura (μm)	Solução	$ Z_{\text{if}} $ ($\text{G}\Omega\text{ cm}^2$), Tempo de imersão por EIS (dias)	Ref.
PMMA-sílica (B0.025)	Isopropanol	Aço	13	NaCl 3,5%	~ 0.2 35	Este trabalho
PMMA-sílica (B0.05)			14	NaCl 3,5%	~ 100 >250	
PMMA-sílica (B0.1)			15	NaCl 3,5%	~ 70 >250	
PMMA- MPTS-TEOS	THF	Aço inox	~ 2	NaCl 3,5%	~ 0.01 36	[39]
PMMA- MPTS-TEOS	THF	Aço	2 - 10	NaCl 3,5%	~ 10 583	[17]
Acrílico-SiO ₂	Acetato de butila	Aço	75	NaCl 3,5%	~ 10 90	[40]
PMMA- MPTS-TEOS	THF	Aço	1.5 – 2	NaCl 3,5%	~ 5 196	[19]
PMMA- MPTS-TEOS	THF	Aço	1.5 – 3	NaCl 3,5%	~ 1 18	[38]
PMMA- MPTS-TEOS	THF	Al AA2024	~ 3	NaCl 3,5%	~ 50 >560	[36]
PMMA- MPTS-TEOS- Ce(IV)	THF	Aço	~ 2	NaCl 3,5%	~ 10 304	[20]
PMMA- MPTS-TEOS- Ce	THF	Aço	~ 26	NaCl 3,5%	~ 10 362	[67]
PMMA- MPTS-TEOS- Lignina	THF	Aço	~ 2	NaCl 3,5%	$\sim 0,5$ 50	[21]
PMMA- MPTS-TEOS- CNTs ou GO	THF	Aço	3 - 6	NaCl 3,5%	~ 3 211	[16]
PMMA- MPTS-TEOS – Li	THF	Al AA7075	4 - 6	NaCl 3,5%	50 >300	[41]

EIS: espectroscopia de impedância eletroquímica, PMMA: poli(metacrilato de metila), MPTS: 3-metacriloxipropiltrimetoxisilano, TEOS: tetraetilortossilicato, CNTs: nanotubos de carbono, GO: óxido de grafeno.

Para analisar o desempenho anticorrosivo dos revestimentos, aplicados no aço de reforço em estruturas de concreto armado, o ambiente complexo do concreto foi simulado por soluções

eletrolíticas controladas SCPS 1 (inicial com $\text{pH} \approx 14$) e SCPS 2 (após carbonatação com $\text{pH} \approx 8$). Os dados de EIS obtidos para as amostras nas soluções simuladas de concreto não foram ajustados utilizando circuitos elétricos equivalentes, pois é necessário uma melhor compreensão dos fenômenos eletroquímicos. A Figura 20 mostra os resultados de EIS obtidos após 1 dia de exposição dos revestimentos e aço não revestido à solução SCPS1 ($\text{pH} \approx 14$).

O revestimento contendo a menor proporção de BPO, o B0.025, apresentou após 1 dia de imersão um módulo de impedância de $\sim 1 \text{ M}\Omega \text{ cm}^2$ (4 mHz), indicativo de uma baixa resistência à corrosão, e após 7 dias esse valor encontra-se abaixo do valor para o aço não revestido (Tabela 7) indicando formação de produtos de corrosão do aço devido ao processo de delaminação do filme. O aumento da proporção de BPO melhorou significativamente os valores do módulo de impedância, indicando uma boa atuação dos revestimentos como uma barreira para proteção contra a corrosão, após 1 dia de exposição em SCPS1.

No entanto, é possível observar que quando expostos a uma solução com um pH básico elevado, os revestimentos sofrem alterações acentuadas em seu desempenho eletroquímico (Figura 21 e Tabela 7). O revestimento B0.05 que apresentou após 1 dia de exposição à solução SCPS1 um módulo de impedância de $\sim 0,5 \text{ G}\Omega \text{ cm}^2$ (4 mHz), cerca de 4 ordens de grandeza superior em relação ao aço não revestido, tem a sua eficiência protetiva reduzida após 7 dias, para um valor de $\sim 1 \text{ M}\Omega \text{ cm}^2$, indicando a permeação do eletrólito até a superfície do metal e degradação do filme. A formação de caminhos de percolação no volume e absorção da água (*water uptake*) da camada superficial se manifestam na queda do ângulo de fase em médias e altas frequências, respectivamente. Um melhor desempenho inicial foi observado para o revestimento B0.1 que mostrou com um alto módulo de impedância a baixa frequência de $\sim 70 \text{ G}\Omega \text{ cm}^2$ após 1 dia de imersão, e após o período de 8 dias a resistência à corrosão foi cerca de 2 ordens de grandeza superior ao aço não revestido

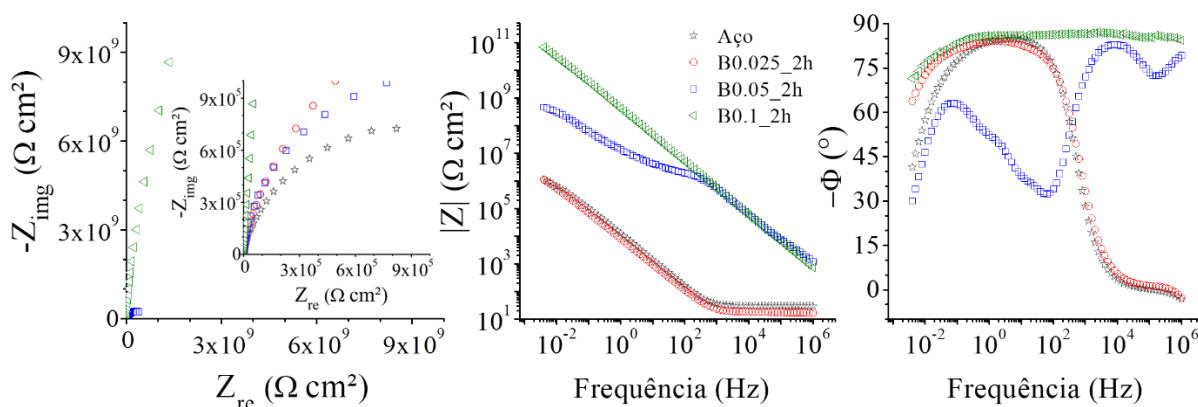


Figura 20. Gráficos de Nyquist e de Bode do módulo da impedância e ângulo de fase em função da frequência para os revestimentos híbridos PMMA-sílica preparados com diferentes proporções de iniciador térmico (BPO), após 1 dia de imersão em solução SCPS1 (pH $\approx$ 14), 25 °C.

Tabela 7. Módulo de impedância em baixa frequência (4 mHz) após 1 e 7 dias de imersão em solução alcalina SCPS1, razão $|Z|_{lf}$ 1d / $|Z|_{lf}$ 7 d, e tempo de vida, obtidos por EIS; Densidade de corrente resultante da intersecção das ramificações anódica e catódica (i) e o potencial correspondente (E) obtidos das curvas de polarização.

Amostra	$ Z _{lf}$ (Ω cm ²)		$ Z _{lf}$ 1d / $ Z _{lf}$ 7d	i (A cm ⁻²)	E (mV)	Tempo de vida (dias)
	1d	7d				
B0.025	1,1 10 ⁶	7,5 10 ⁵	-	2,5 x 10 ⁻⁹	-240	7
	6,2 10 ⁵	4,3 10 ⁵				
B0.05	4,6 10 ⁸	1,1 10 ⁶	418	2,6 x 10 ⁻¹¹	-300	7
	9,3 10 ⁸	7,7 10 ⁶				
B0.1	6,8 10 ¹⁰	1,2 10 ⁷	5666	1,9 x 10 ⁻¹¹	-320	7
	1,8 10 ⁹	1,8 10 ⁶				
Aço	3,2 10 ⁵	-	-	2,4 x 10 ⁻⁷	-540	-

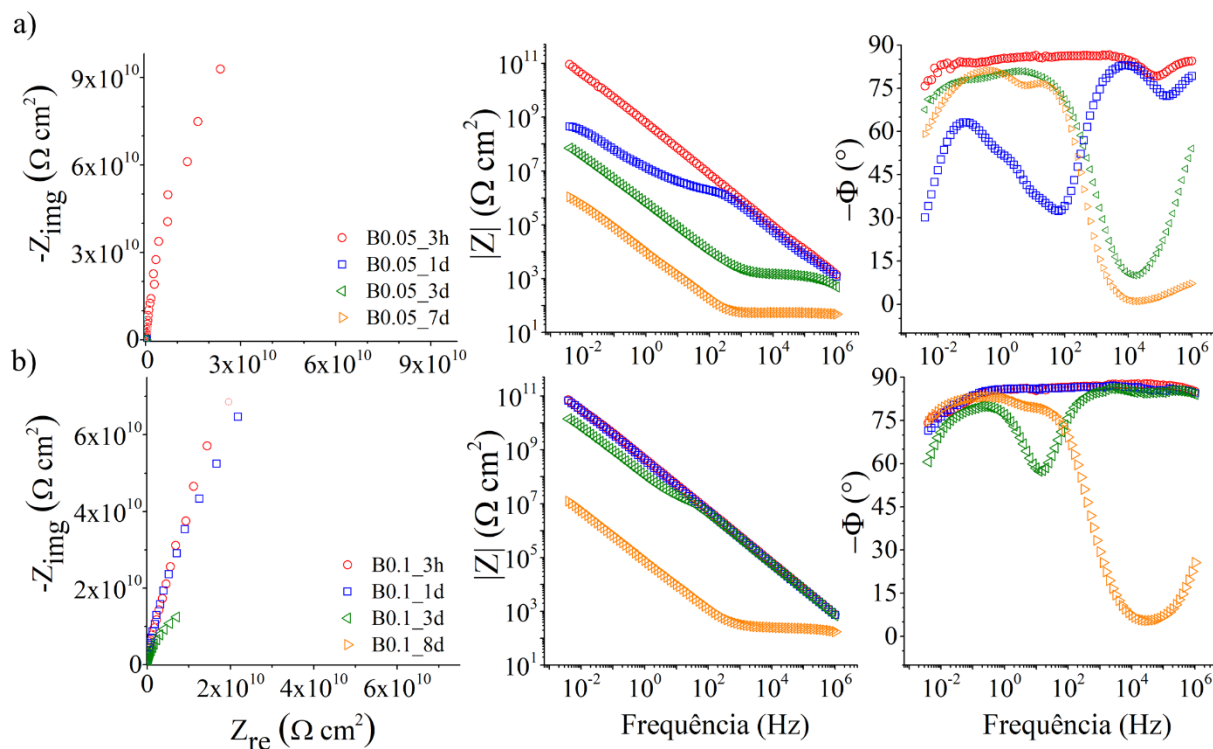


Figura 21. Gráficos de Nyquist e de Bode do módulo da impedância e ângulo de fase em função da frequência para os revestimentos híbridos PMMA-sílica preparados com diferentes proporções de iniciador térmico (BPO) imersos em solução SCPS1 ($\text{pH} \approx 14$): (a) B0.05 (BPO/MMA= 0,05) e (b) B0.1 (BPO/MMA= 0,1).

Curvas de polarização foram obtidas para o aço não revestido e revestido imersos em SCPS1 para confirmar a excelente eficiência anticorrosiva dos revestimentos híbridos orgânico-inorgânicos PMMA-sílica (Figura 22). As curvas foram obtidas após 5 horas de imersão em solução SCPS1, condição de estabilidade do potencial de circuito aberto (E_{oc}). As amostras B0.05 e B0.1 exibem baixas densidades de corrente, $10^{-10} - 10^{-12} \text{ A cm}^{-2}$, cerca de 5 ordens de grandeza inferior ao aço, e as ramificações anódicas apresentam um perfil quase vertical semelhante para os revestimentos na faixa de potencial aplicado, que é característico de filmes com elevadas resistência ôhmica (Tabela 7). O aço de reforço não revestido apresentou densidade de corrente de $0,24 \mu\text{A cm}^{-2}$ com potencial de -540 mV , enquanto os revestimentos de PMMA-sílica apresentaram valores de densidade de corrente e potencial de -240 mV e $2,5 \text{ nA cm}^{-2}$ (B0.025), -300 mV e 26 pA cm^{-2} (B0.05), e -320 mV e 19 pA cm^{-2} (B0.1), mostrando um potencial mais anódico para amostras com menor densidade de corrente. Com o aumento da proporção de BPO observa-se melhora na propriedade de barreira anticorrosiva, no entanto, esses valores não podem ser associados a densidades de corrente de corrosão e, portanto, foram utilizados apenas qualitativamente para comparar o desempenho dos revestimentos.

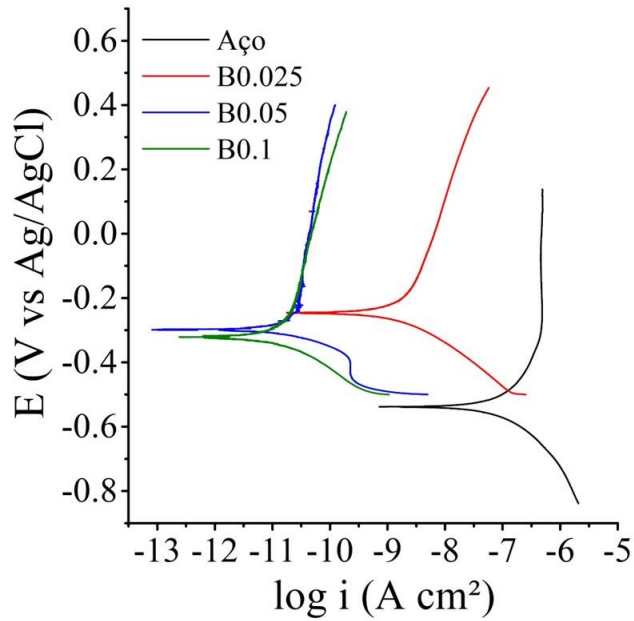


Figura 22. Curvas de polarização para o aço de reforço não revestido e revestimentos híbridos preparados com diferentes proporções de iniciador térmico (BPO) após 5 horas de imersão em solução SCPS1 ($\text{pH} \approx 14$).

Os híbridos PMMA-sílica em contato com a SCPS2 contendo íons carbonato ($\text{pH} \approx 8$) simulando o processo de carbonatação nos poros de concreto, apresentaram desempenho anticorrosivo semelhante ao observado na presença de íons cloreto (NaCl 3,5%). Os dados de EIS não foram ajustados com circuitos elétricos equivalentes para as amostras nas soluções SCPS1 e SCPS2, pois é necessário uma melhor compreensão dos processos eletroquímicos envolvidos. Na Figura 23 os resultados das medidas de EIS após 1 dia de contato com solução SCPS2 mostram que todos os revestimentos de PMMA-sílica eram altamente resistentes à corrosão, e exibiram um módulo de impedância de baixa frequência próximo ou acima de $10 \text{ G}\Omega \text{ cm}^2$. Na solução SCPS2, o revestimento contendo a menor proporção de BPO, o B0.025, apresentou a menor resistência à corrosão quando comparado aos demais. O desempenho anticorrosivo foi significativamente melhorado especialmente para a amostra B0.05, com um módulo de impedância de $\sim 100 \text{ G}\Omega \text{ cm}^2$, após 1 dia de exposição à solução SCPS2. Essa melhora no desempenho anticorrosivo é evidenciada também no gráfico do ângulo de fase, em que o revestimento híbrido B0.05 exibe um comportamento capacitivo com ângulo ($-80^\circ < \Phi < -90^\circ$) por uma faixa de frequência maior em comparação com os demais revestimentos.

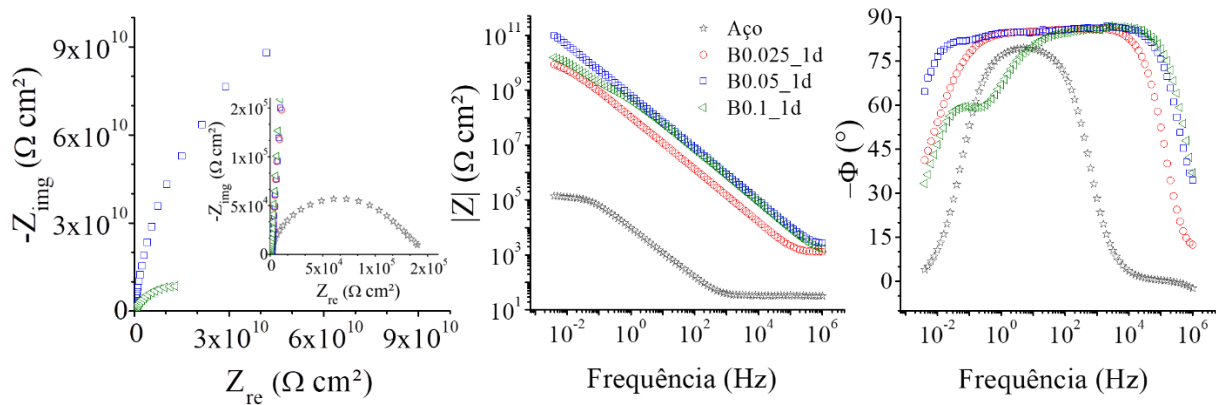


Figura 23. Gráficos de Nyquist e de Bode do módulo da impedância e ângulo de fase em função da frequência para os revestimentos híbridos PMMA-sílica preparados com diferentes proporções de iniciador térmico (BPO), após 1 dia de imersão em solução SCPS2 (pH $\approx$ 8), 25 °C.

Tabela 8. Módulo de impedância em baixa frequência (4 mHz) após 1, 35 e 100 dias de imersão em solução SCPS2 (pH $\approx$ 8); razão $|Z|_{1d} / |Z|_{35d}$; e tempo de vida, obtidos por EIS.

Amostra	$ Z _{lf}$ ($\Omega \text{ cm}^2$)			$ Z _{1d} / Z _{35d}$	Tempo de vida (dias)
	1d	35d	100d		
B0.025	$8,7 \cdot 10^9$	$1,0 \cdot 10^9$	$1,0 \cdot 10^9$	8,7	>100*
	$1,6 \cdot 10^{10}$	$1,0 \cdot 10^{10}$	$6,8 \cdot 10^8$	1,6	131
B0.05	$9,7 \cdot 10^{10}$	$8,4 \cdot 10^{10}$	$8,0 \cdot 10^{10}$	1,1	>100*
	$4,5 \cdot 10^{10}$	$3,8 \cdot 10^{10}$	$3,5 \cdot 10^{10}$	1,2	131
B0.1	$1,5 \cdot 10^{10}$	$9,9 \cdot 10^9$	$7,1 \cdot 10^9$	1,5	>100*
	$1,7 \cdot 10^{11}$	$1,0 \cdot 10^{11}$	$6,8 \cdot 10^8$	1,7	103
Aço	$1,4 \cdot 10^5$	-	-	-	--

* Medidas em andamento.

De um modo geral, os revestimentos apresentam excelente estabilidade à longo prazo em exposição à solução carbonatada (SCPS2) com uma durabilidade superior a 100 dias (medidas em andamento). A melhora no desempenho anticorrosivo e aumento da vida útil do revestimento B0.025 na solução SCPS2 em relação a solução salina de NaCl 3,5% (0,6 M), pode estar relacionada com a menor concentração de íons cloreto (0,014 M) e agressividade dos íons carbonato. A Figura 24 mostra os gráficos EIS em função do tempo para os híbridos PMMA-sílica, B0.025, B0.05 e B0.1, que apresentaram desempenho anticorrosivo semelhante e o módulo de impedância a baixa frequência praticamente inalterado após exposição em SCPS2, como detalhado na Tabela 8.

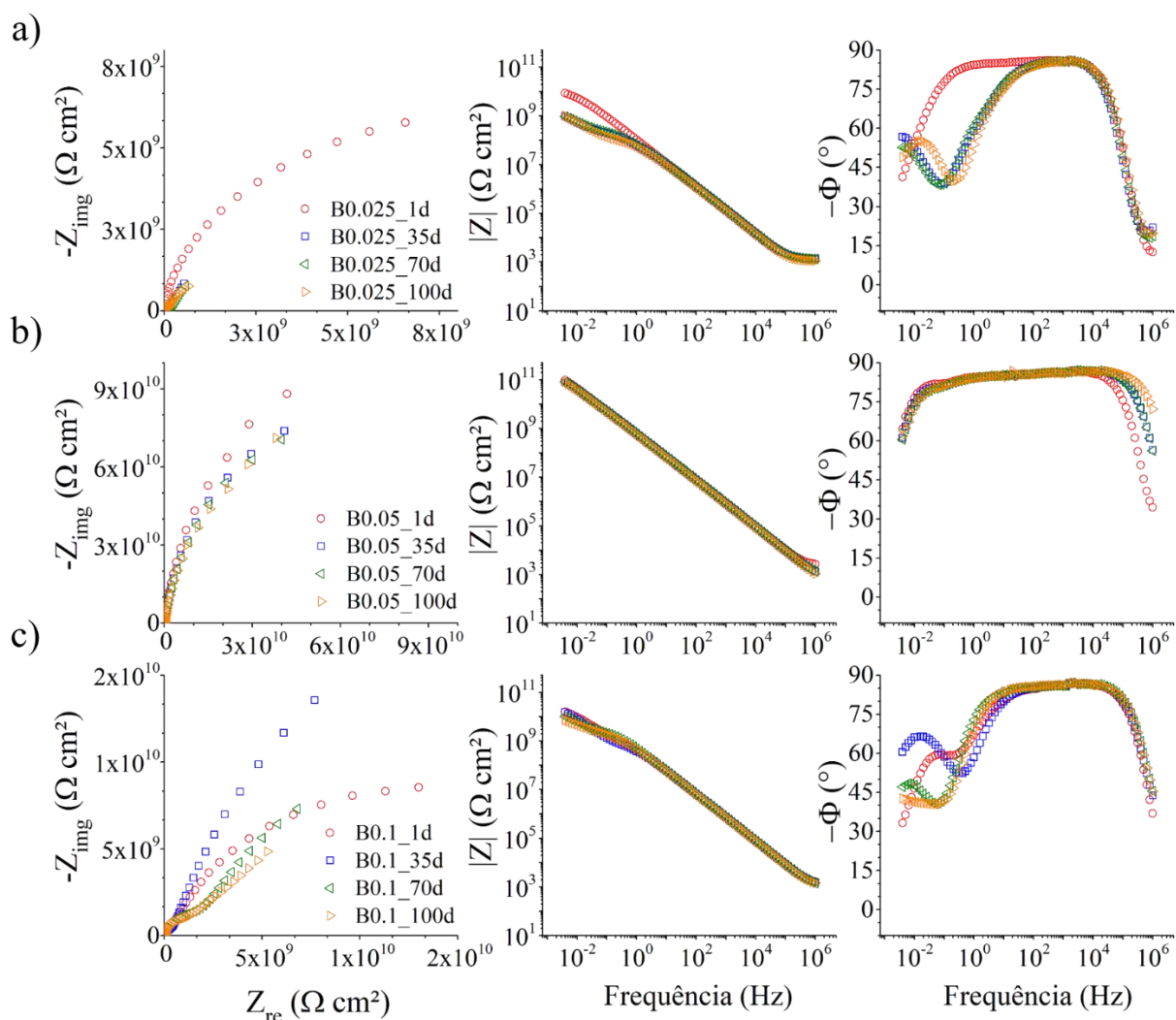


Figura 24. Gráficos de Nyquist e de Bode do módulo da impedância e ângulo de fase em função da frequência para os revestimentos híbridos PMMA-sílica preparados com diferentes proporções de iniciador térmico (BPO) imersos em solução SCPS2 ($\text{pH} \approx 8$): (a) B0.025 (BPO/MMA= 0,025), (b) B0.05 (BPO/MMA= 0,05) e (c) B0.1 (BPO/MMA= 0,1).

Deve ser destacado o excelente desempenho anticorrosivo observado para os revestimentos híbridos PMMA-sílica deste trabalho em exposição às soluções de poro de concreto simulado (SCPS). Criado et al. [47] relatam revestimentos híbridos depositados em aço carbono obtidos pela combinação de diferentes organosilanos precursores, que analisaram a proteção anticorrosiva em solução sintética carbonatada ($\text{pH} \sim 8$) contendo NaHCO_3 5×10^{-4} M e Na_2CO_3 0,1 M, e como resultado obtiveram valores de módulo de impedância da ordem de $100 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ e durabilidade de 30 dias. Em comparação aos resultados reportados por Criado et al. [47] com a fase orgânica composta de organosilanos MPTS ou MTES, uma melhora significativa na eficiência anticorrosiva é observada para os revestimentos híbridos PMMA-

sílica, que contém em sua fase orgânica o polímero (PMMA) em conjunto com o agente acoplador (MPTS). Os revestimentos híbridos PMMA-sílica sintetizados neste trabalho em exposição à solução carbonatada (SCPS2, $\text{pH} \approx 8$) apresentaram uma elevada resistência à corrosão com módulo de impedância de até $150 \text{ G}\Omega \text{ cm}^2$ e durabilidade superior a 100 dias. Assim, é possível compreender a importância da fase orgânica na eficiência anticorrosiva dos revestimentos, em que a adição da fase polimérica (PMMA) estabilizada pelos nanodomínios de sílica que atuam como pontos de reticulação das cadeias poliméricas para a formação de uma estrutura híbrida densa, com ausência de poros.

Além disso, é possível observar que os revestimentos reportados (Tabela 9), de modo geral, quando expostos a uma solução com um pH básico elevado ($\text{pH} > 12$) tem sua estabilidade a longo prazo e eficiência anticorrosiva prejudicada. Os dados destacam uma melhoria significativa das propriedades eletroquímicas dos revestimentos relatados neste trabalho em exposição a solução alcalina (SCPS1, $\text{pH} \approx 14$), com módulo de impedância inicial de $70 \text{ G}\Omega \text{ cm}^2$ e com valores de $12 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$, após 7 dias de imersão, o que pode representar uma contribuição importante no desenvolvimento de revestimentos eficientes para a proteção de aço de reforço em estruturas de concreto.

Tabela 9. Propriedades de revestimentos anticorrosivos aplicados na proteção de superfícies metálicas.

Composição	Solvente	Substrato	Espessura (μm)	Solução, pH	$ Z_{if} $ (GΩ cm ²), Tempo de imersão por EIS (dias)	Ref.
PMMA-sílica (B0.025)	Isopropanol	Aço	13	SCPS1*, 14	~0,0011 7	Este trabalho
				SCPS2**, 8	~9 >100	
PMMA-sílica (B0.05)			14	SCPS1*, 14	~0,5 7	
				SCPS2**, 8	~100 >100	
PMMA-sílica (B0.1)			15	SCPS1*, 14	~70 7	
				SCPS2**, 8	~150 >100	
MPTS-TEOS, MTES-TEOS, MPTS-TMOS MTES-TMOS	Etanol	Aço	~0.9-1.2	NaHCO ₃ 5 10 ⁴ M + Na ₂ CO ₃ 0,1 M, 8	0,0001 30	[47]
MPTS-TEOS, MTES-TEOS, MPTS-TMOS MTES-TMOS	Etanol	Aço	~ 0.9-1.2	solução saturada de Ca(OH) ₂ + NaCl 3%, 12-13	0,00001 30	[46]
Ureasilicato	Água destilada	HDGS	~2 -24	KOH 0,2 M + solução saturada de Ca(OH) ₂ + 1% Cl ⁻ , 12,5-13,9	0,0001 1	[68]
Ureasilicato	Água destilada	HDGS	-	KOH 0,2 M + solução saturada de Ca(OH) ₂ , 13,2	0,0001 1	[69]
Ureasilicato +TEOS	Água destilada	HDGS	2-18	KOH 0,2 M + solução saturada de Ca(OH) ₂ , 13,2	0,0001 2h	[70]

* SCPS1: Ca(OH)₂ 0,01 M + NaOH 0,1 M + KOH 0,3 M + NaSO₄ 0,002 M, **SCPS2: NaSO₄ 0,002 M + CaCO₃ 0,001 M + NaCl 0,014 M, EIS: espectroscopia de impedância eletroquímica, PMMA: poli(metacrilato de metila), MPTS: 3-metacriloxipropiltrimetoxissilano, TEOS: tetraetilortossilicato, SCPS: solução de poro de concreto simulado, MTES: metiltriethoxissilano, TMOS: tetrametilortossilicato, HDGS - aço galvanizado a quente.

4.1.1 Conclusões parciais

Revestimentos híbridos PMMA-sílica com espessura entre 13-15 μm , elevada adesão ao substrato de aço de reforço ($>13\text{ MPa}$), homogêneos e ausentes de poros, foram preparados variando-se a razão entre o iniciador térmico de polimerização e o monômero metacrilato de metila (BPO/MMA) entre 0,025 – 0,1, utilizando como solvente isopropanol. A análise estrutural, realizada por espectroscopia no infravermelho, confirmou a formação do híbrido PMMA-sílica, identificando os grupos funcionais característicos das bandas de absorção de PMMA e SiO_2 . As análises termogravimétricas mostraram que os híbridos exibem estabilidade térmica elevada de até $260\text{ }^\circ\text{C}$ e uma estrutura polimérica com melhor empacotamento das cadeias poliméricas e poucos defeitos de polimerização, dada pela supressão do primeiro evento de degradação. O aumento da proporção de BPO/MMA resultou em discreta variação nos valores de ângulo de contato e rugosidade da superfície de 0,4 – 2,2 nm. Os resultados nanoestruturais obtidos por SAXS indicam a presença de nanodomínios de sílica distribuídos de maneira homogênea na matriz polimérica com espaçamento médio próximo a 3,0 nm.

Os resultados de espectroscopia de impedância eletroquímica em solução de NaCl 3,5% e SCPS2 com pH próximos ao neutro, mostraram que revestimentos híbridos PMMA-sílica apresentam uma excelente resistência à corrosão com módulo de impedância a baixa frequência de até $100\text{ G}\Omega\text{ cm}^2$, em conjunto com elevada durabilidade (> 250 dias), enquanto uma resistência à corrosão semelhante, mas com vida útil menor, foi obtida em solução de poros de concreto com pH 14 (SCPS1). As curvas de polarização revelaram densidades de corrente muito baixas iguais a $2 \times 10^{-11}\text{ A / cm}^2$, cerca de 4 décadas menores em comparação com o aço não revestido, comportamento que é característico de filmes com elevada resistência ôhmica e propriedade de barreira. Todos os resultados sugerem que os revestimentos de PMMA-sílica representam uma alternativa promissora e ambientalmente compatível para proteção do aço de reforço.

4.2 Epóxi-sílica

Os híbridos epóxi-sílica foram primeiramente caracterizados por espectroscopia FTIR, Figura 25. O aparecimento de bandas de absorção em 803 cm^{-1} e 1100 cm^{-1} evidencia a formação da rede inorgânica de sílica [71], no entanto, a presença de banda na região de 1100 cm^{-1} também pode ser atribuída às vibrações de estiramento das ligações C-N-C, ou seja, aquelas formadas nas reações de cura durante a polimerização da fase orgânica (resina

epóxi). Desse modo, é difícil determinar a extensão da reticulação da rede inorgânica nos revestimentos epóxi-sílica curados com amina, uma vez que a banda Si-O-Si pode ser sobreposta pela banda C-N-C.

A contribuição da fase orgânica e a formação da rede epóxi pode ser comprovada pela presença de bandas de absorção características do DGEBA, vibrações de estiramento C–O–C do grupo oxirano indicando a abertura dos anéis epóxi na presença de grupos amina em 936 cm^{-1} [71], vibrações de estiramentos do grupo éter C–O–C em 1037 cm^{-1} [72,73], vibrações do grupo C–C–O–C em 1182 cm^{-1} e 1295 cm^{-1} [72], vibrações do C=C no anel aromático em 1510 cm^{-1} e 1610 cm^{-1} [72,73], e vibrações referentes a estiramentos assimétricos $-\text{CH}_2$ e $-\text{CH}_3$ em 2930 cm^{-1} [72].

As vibrações de estiramento de aminas primárias e secundárias em 827 cm^{-1} , na região de $3300\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$ sobrepostas à banda de estiramento O-H dos grupos hidroxila, bem como as vibrações de estiramento e de ponte de metileno $\text{CH}_2\text{--N}$ em 1460 e 2871 cm^{-1} são indicativas da presença de DETA e da abertura de o anel oxirano pelo grupo amina.

Um ligeiro aumento da intensidade de bandas referentes as vibrações de estiramentos do grupo éter C–O–C com o aumento da proporção DETA/DGEBA, dá indicativos de uma maior conectividade da estrutura entre a resina epóxi e o agente de cura.

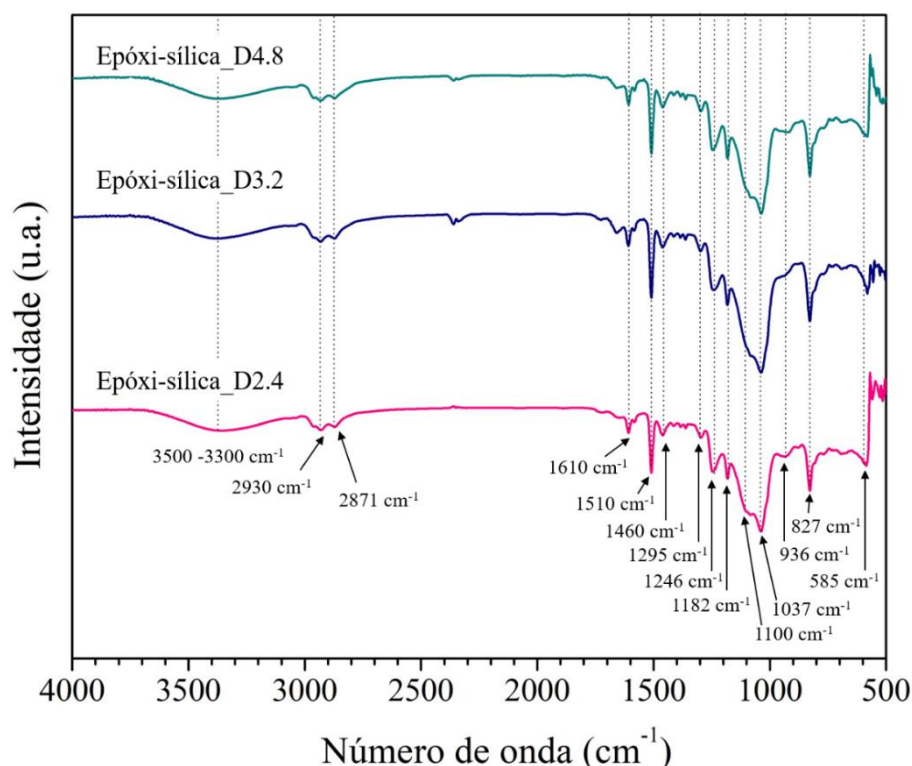


Figura 25. Espectros de FTIR de híbridos epóxi-sílica preparados com diferentes proporções de agente de cura (DETA).

As propriedades térmicas dos híbridos Epóxi-sílica foram estudadas por análise termogravimétrica (TGA). As curvas TG e DTG, apresentadas na Figura 26a, mostram quatro eventos de degradação (Figura 26c), que estão associados à decomposição térmica da fase orgânica e inorgânica. O primeiro evento (T_1) em torno de 150 °C está relacionado à desidratação proveniente da eliminação de grupos hidroxila por meio de reações de desidratação formando ligações insaturadas na estrutura representada na Figura 27.c. [74], bem como eliminação de moléculas de solvente. O segundo evento (T_2) próximo a 370 °C refere-se à cisão das ligações C–C e C–O presentes na estrutura [18,74,75], enquanto o terceiro evento (T_3) em ~ 320 °C é resultado da quebra das ligações mais fortes de N–C [18,74]. Por fim, o último evento de degradação (T_4) em ~515 °C, está relacionado à formação de SiO₂ a partir da perda dos grupos silanóis presentes na estrutura inorgânica na forma de espécies SiO_x(OH)_y parcialmente condensado [76]. Os eventos T_3 e T_4 encontram-se suprimidos para as amostras D2.4 e D3.2, sugerindo a cura incompleta da amostra D4.8 devido ao excesso de DETA. As diferenças na estabilidade térmica das ligações é N–C e C–C é resultado da força de ligação, e também da formação de uma ligação dupla (C=C) com maior estabilidade durante o processo de desidratação [77]. Os valores de temperatura para os eventos de decomposição térmica dos híbridos e o percentual de resíduos estão resumidos na Tabela 10.

Considerando a baixa intensidade dos eventos para $T < 300\text{ }^{\circ}\text{C}$, no caso de amostras epóxi-sílica é mais adequado definir a estabilidade térmica T_0 para uma perda de massa de 10%. Os resultados mostram que T_0 variou entre $254\text{ }^{\circ}\text{C}$, para a amostra D2.4, e $328\text{ }^{\circ}\text{C}$ para a D3.2, que atingiu o valor mais elevado, indicando uma maior estabilidade térmica para o material (Tabela 10). No caso da amostra D3.2, contendo a proporção intermediária de DETA, a ausência do evento T_1 é um indicativo de uma estrutura híbrida mais estável contendo poucos defeitos.

Apesar da degradação dos híbridos epóxi-sílica em uma atmosfera oxidante ser complexa em comparação ao PMMA-sílica (Figuras 13b e 26b), é possível observar um deslocamento em direção a altas temperaturas de degradação. Os percentuais de resíduos em atmosfera de N_2 são aproximadamente o dobro dos obtidos em atmosfera de ar (Tabela 10), um indicativo que em atmosfera inerte há a presença de uma grande quantidade de resíduo de carbono aromático (coque) proveniente da decomposição parcial da estrutura fenólica de epóxi.

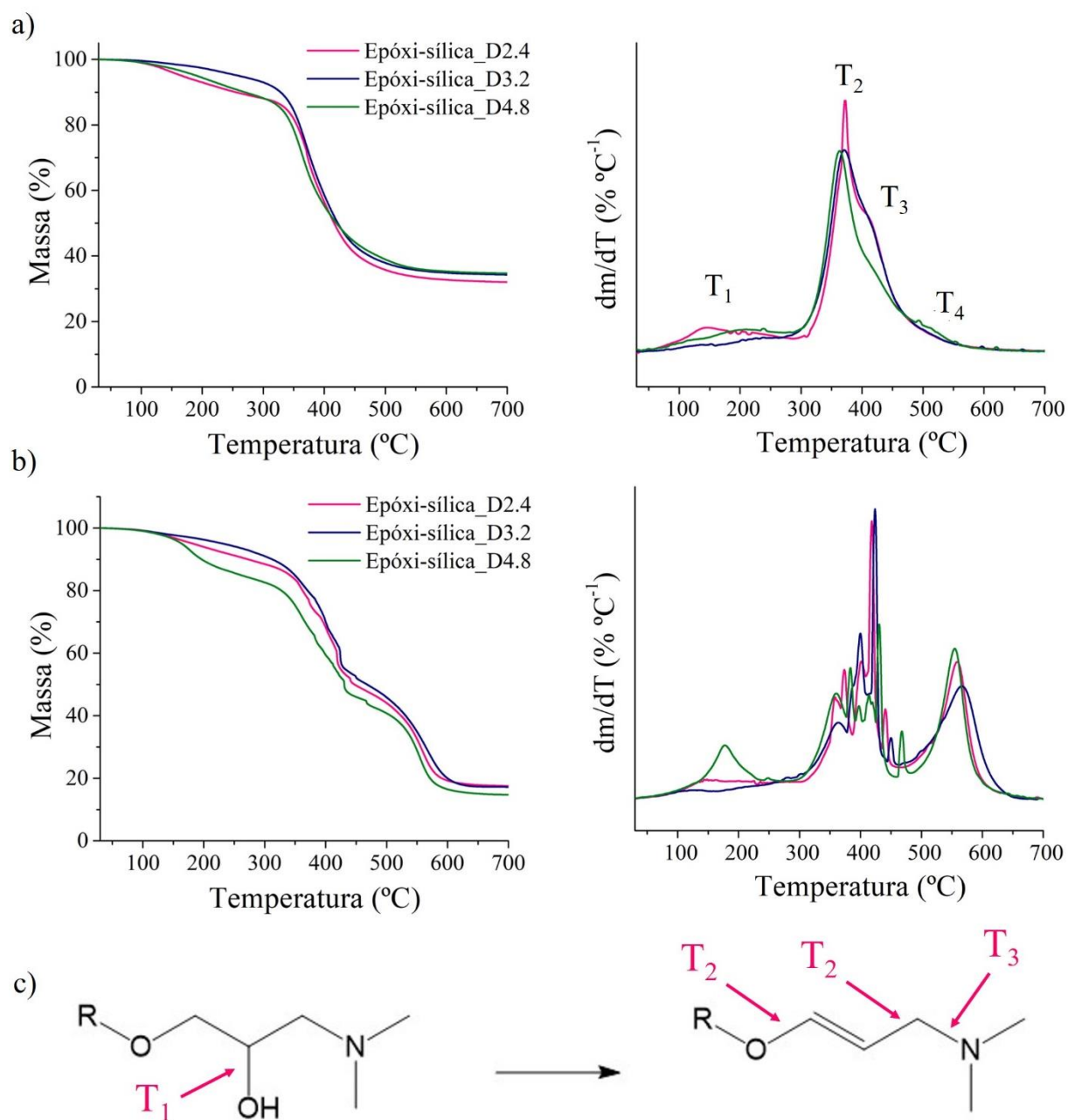


Figura 26. Curvas de TG e DTG dos híbridos epóxi-sílica preparados com diferentes proporções de agente de cura (DETA) (a) Atmosfera inerte (N₂), (b) Atmosfera oxidativa de ar, e (c) Mecanismo de decomposição térmica da estrutura híbrida, em que R representa a ligação com a resina epóxi DGEBA.

Tabela 10. Propriedades e parâmetros característicos da degradação térmica dos híbridos epóxi-sílica.

Amostra	T ₀ (°C)	T ₁ (°C)	T ₂ (°C)	T ₃ (°C)	T ₄ (°C)	Resíduo em N ₂	T ₀ ar (°C)	Resíduo em ar
Epóxi-sílica_D2.4	254	143	362	413	-	32	272	17
Epóxi-sílica_D3.2	328	-	369	418	-	34	312	17
Epóxi-sílica_D4.8	269	207	363	417	513	34	196	14

Para obter informações sobre a nanoestrutura dos híbridos epóxi-sílica foram realizadas medidas de SAXS, mostradas na Figura 27a. Os perfis SAXS muitos similares para as três amostras foram ajustados pelo modelo Guinier-Porod proposto por Hammouda [49], que permite extrair o raio de giro (R_g) relacionado ao tamanho médio, a variável de dimensão (s) referente à forma, e o coeficiente de Porod (α) associado a geometria dos nanodomínios espalhadores de sílica (Tabela 11). A partir da análise de SAXS foi observado, para os híbridos epóxi-sílica um coeficiente de Porod entre $2,7 < \alpha < 3,0$, indicando a presença de nanodomínios com estrutura interfacial fractal, e a variável de dimensão com valores entre $0,28 < s < 0,48$ aproxima-se de $s = 0$ indicando a presença de objetos globulares 3D como esferas. O tamanho médio dos nanodomínios de sílica dados pelo R_g próximos a 10 nm, não apresentou uma correlação com o aumento da quantidade do agente de cura (DETA), uma vez que a amostra com a proporção intermediária obteve maior tamanho médio dos domínios de sílica de 11,3 nm.

As imagens topográficas de AFM, mostrados na Figura 28c, obtidas em uma área de $2 \mu\text{m}^2$, foram usadas para extrair os valores de rugosidade R_{rms} entre 0,6 – 1,9 nm, listados na Tabela 11. É possível correlacionar a presença de domínios de sílica maiores obtidas por SAXS e maior rugosidade da superfície obtida por AFM com os resultados de ângulo de contato com água, que indicou uma maior hidrofobicidade da superfície para o híbrido D3.2 com valor de 87° e rugosidade de 1,9 nm (Tabela 11). A rugosidade diminui para a maior proporção DETA/DGEBA, a amostra D4.8 apresenta a superfície mais lisa, resultado em acordo com os domínios de sílica menores obtidos por SAXS. De modo geral, os revestimentos híbridos epóxi-sílica, apresentaram valores de ângulo de contato próximos ou superiores a 80° , indicando um caráter da superfície ligeiramente mais hidrofóbico comparados com PMMA-sílica ou resina epóxi DGEBA pura de $\sim 70^\circ$ [78,79], tornando-a menos susceptível à corrosão.

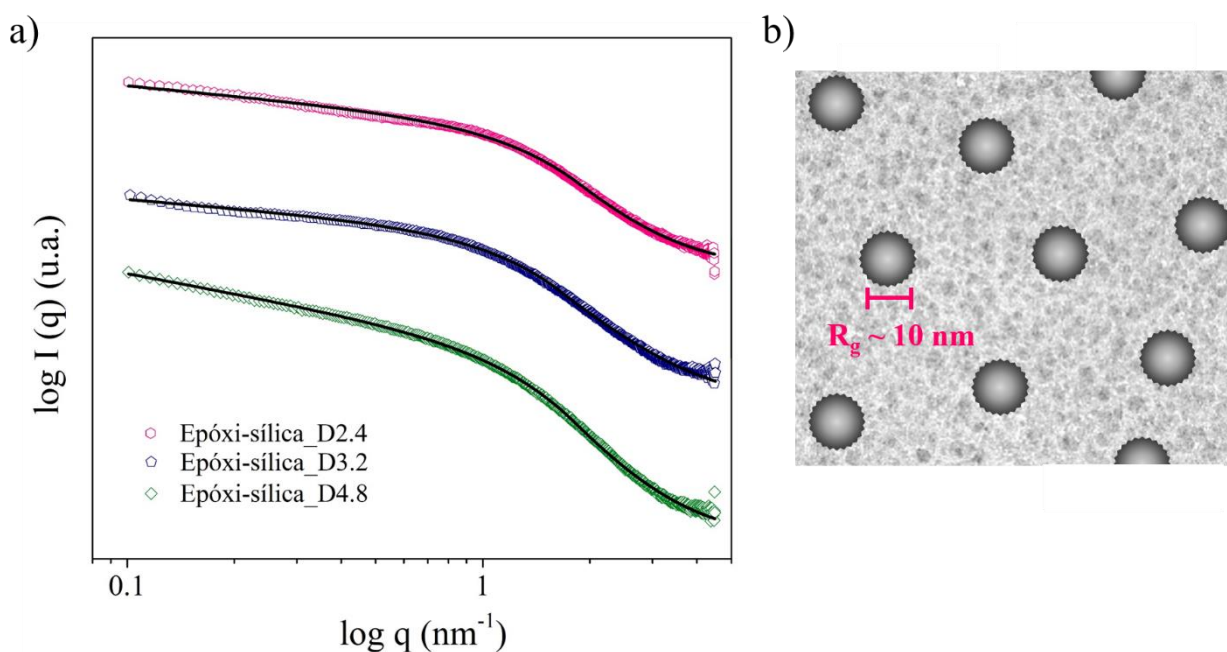


Figura 27. (a) Gráficos da intensidade de espalhamento SAXS de híbridos preparados com diferentes proporções de agente de cura (DETA) ajustadas de acordo com o modelo de Guinier-Porod (linhas pretas), (b) Estrutura representativa da distribuição dos nanodomínios de sílica e sua geometria na matriz epoxídica.

Tabela 11. Propriedades dos híbridos de epóxi-sílica: coeficiente de Porod (α), variável de dimensão para forma (s) e raio de giro (R_g) determinados por SAXS; força de adesão ao substrato medida pelo teste de *pull-off*; rugosidade da superfície (R_{rms}) extraída por AFM ângulo de contato com a água; espessura do filme obtida por interferometria óptica; percentual de porosidade e densidade obtidos por picnometria.

Amostra	α	s	R_g (nm)	Adesão (MPa)	R_{rms} (nm)	Ângulo de contato ($^\circ$)	Espessura (μm)	Porosidade (%)	Densidade (g/cm^3)
Aço	-	-	-	-	-	71	-	-	-
Epóxi-sílica_D2.4	3,0	0,32	10,0	6	1.7	79	9	3,8	1,22
Epóxi-sílica_D3.2	2,7	0,28	11,3	8	1.9	87	8	3,4	1,21
Epóxi-sílica_D4.8	2,9	0,48	9,6	16	0.6	82	15	3,1	1,21

Os revestimentos híbridos epóxi-sílica, depositados em aço de reforço são transparentes, incolores e homogêneos, como é possível observar na Figura 28a para o monolito e substrato revestido e micrografias ópticas na Figura 28b. Medidas de adesão, mostraram valores ente 6 - 16 MPa, e variação na espessura entre 9 – 15 μm , justificada pelo aumento da viscosidade da solução híbrida para a maior quantidade de DETA. O percentual de porosidade dos híbridos epóxi-sílica não suportados, obtidos por picnometria de hélio e fluido sólido, apresentaram valores de densidade real entre 1,21 - 1,22 g/cm^3 (Tabela 10). Os resultados revelaram para os monolitos uma porosidade residual superior a 3% após o tratamento térmico, que pode influenciar a eficiência anticorrosiva dos híbridos como revestimentos protetores por atuarem como caminhos de percoμpulação na permeação dos eletrólitos.

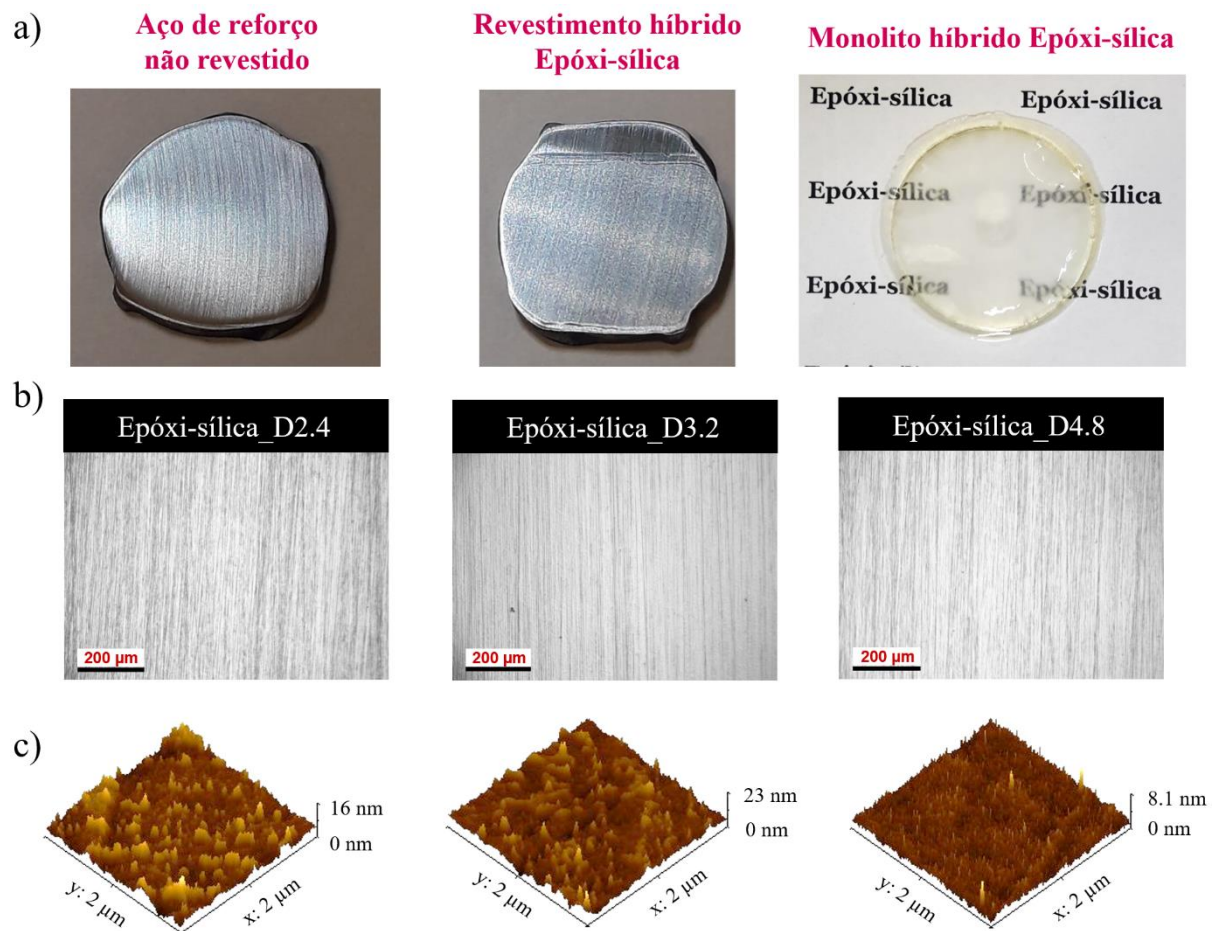


Figura 28. (a) Imagens representativas do aço de reforço não revestido e revestido com híbrido epóxi-sílica, e do filme híbrido não suportado (monolito), (b) Micrografia óptica dos filmes híbridos depositados no substrato de aço de reforço, e (c) Imagem topográfica 3D de AFM dos revestimentos depositados em aço de reforço.

Medidas de EIS dos revestimentos epóxi-sílica depositados em aço de reforço foram realizadas em solução de NaCl 3,5% e soluções de poro de concreto simulado, SCPS1 e SCPS2. O desempenho anticorrosivo dos revestimentos foi mensurado em termos dos valores de módulo de impedância em baixa frequência (4 mHz). Os gráficos de Bode da Figura 29 para os híbridos epóxi-sílica preparados com as diferentes proporções de DETA/DGEBA mostram que o maior valor de módulo de impedância de $\sim 10 \text{ G}\Omega\text{cm}^2$ após um dia de imersão foi alcançado para a amostra D4.8, pouco superior aos valores obtidos para as amostras D2.4 e D3.2 de $\sim 1 \text{ G}\Omega \text{ cm}^2$. Comparados ao aço de reforço não revestido, os revestimentos mostram uma resistência a corrosão superior em até 6 ordens de grandeza. O gráfico do ângulo de fase em função da frequência com valores próximos a -90° por mais que 5 décadas de frequências, confirmam o caráter capacitivo dos revestimentos no bloqueio das espécies agressivas. No entanto, a longo prazo os revestimentos apresentam alterações na eficiência anticorrosiva, evidenciada pela queda dos valores de módulo de impedância que pode ser causado pela presença de poros detectados por picnometria atuando como caminhos de percolação para o eletrólito. Entretanto, mesmo após de um período de 70 dias, todos os revestimentos mostram resistência à corrosão três ordens de grandeza maior que aço não revestido.

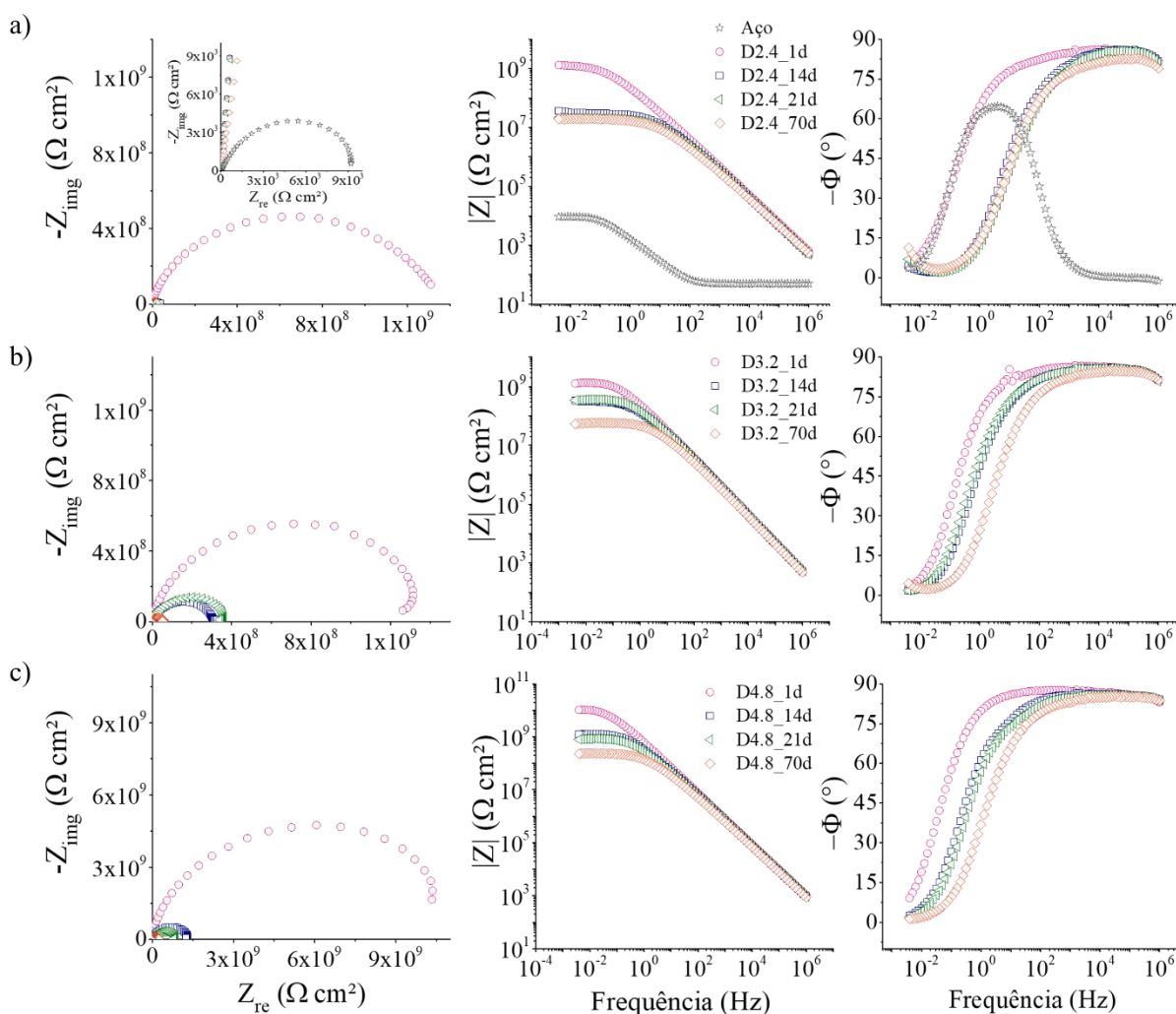


Figura 29. Gráficos de Nyquist e de Bode do módulo da impedância e ângulo de fase em função da frequência para os revestimentos híbridos epóxi-sílica preparados com diferentes proporções de agente de cura (DETA) em função do tempo de imersão em solução de NaCl 3,5%, 25 °C: (a) D2.4, (b) D3.2 e (c) D4.8.

Os resultados obtidos para o desempenho anticorrosivo dos revestimentos nos estágios iniciais do ambiente simulado do concreto (SCPS1, pH $\approx$ 14) é apresentado na Figura 30 e Tabela 12. O revestimento contendo a proporção intermediária de DETA, D3.2, apresentou após 3 h de imersão, uma resistência à corrosão de $\sim 1 \text{ G}\Omega \text{ cm}^2$, 3 ordens de grandeza maior que o aço, no entanto a eficiência protetiva foi reduzida no período de 7 dias, consequência do processo de delaminação do filme. Os revestimentos contendo a menor e maior proporção de DETA, D2.4 e D4.8, apresentaram após 1 dia de exposição uma resistência à corrosão inferior com valores de módulo de impedância entre 30-60 $\text{M}\Omega \text{ cm}^2$. Após 7 dias, a amostra D4.8 apresentou um módulo de impedância de $\sim 40 \text{ M}\Omega \text{ cm}^2$, indicando uma pequena queda em relação ao valor inicial e o caráter protetivo do revestimento na solução alcalina, enquanto o

resultado da amostra D3.2, indica que a superfície do aço estava desprotegida e susceptível a corrosão.

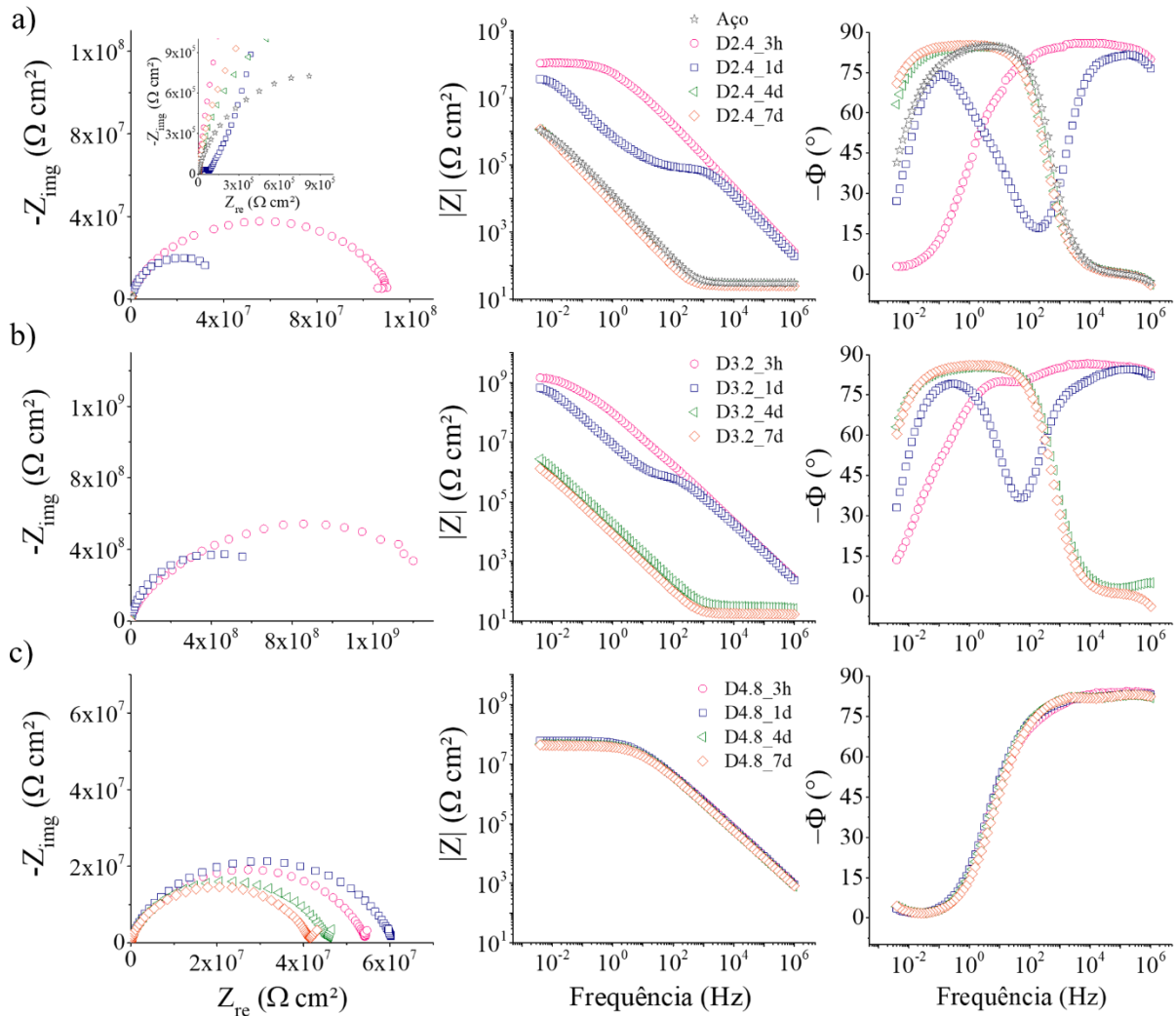


Figura 30. Gráficos de Nyquist e de Bode do módulo da impedância e ângulo de fase em função da frequência para os revestimentos híbridos epóxi-sílica preparados com diferentes proporções de agente de cura (DETA) em função do tempo de imersão em solução SCPS1 ($\text{pH} \approx 14$), 25 °C: (a) D2.4, (b) D3.2 e (c) D4.8.

A Figura 31 mostra o comportamento eletroquímico para os híbridos epóxi-sílica após contanto com a SCPS2 contendo íons carbonato ($\text{pH} \approx 8$), simulando o processo de carbonatação nos poros de concreto. Neste caso, o revestimento contendo a menor proporção de DETA, D2.4, apresentou uma baixa resistência à corrosão. O desempenho anticorrosivo foi significativamente melhorado especialmente para a amostra com a maior proporção de DETA, D4.8, com um módulo de impedância a baixa frequência de $\sim 2 \text{ G}\Omega \text{ cm}^2$, com queda de apenas 1 ordem de grandeza após o período de 60 dias.

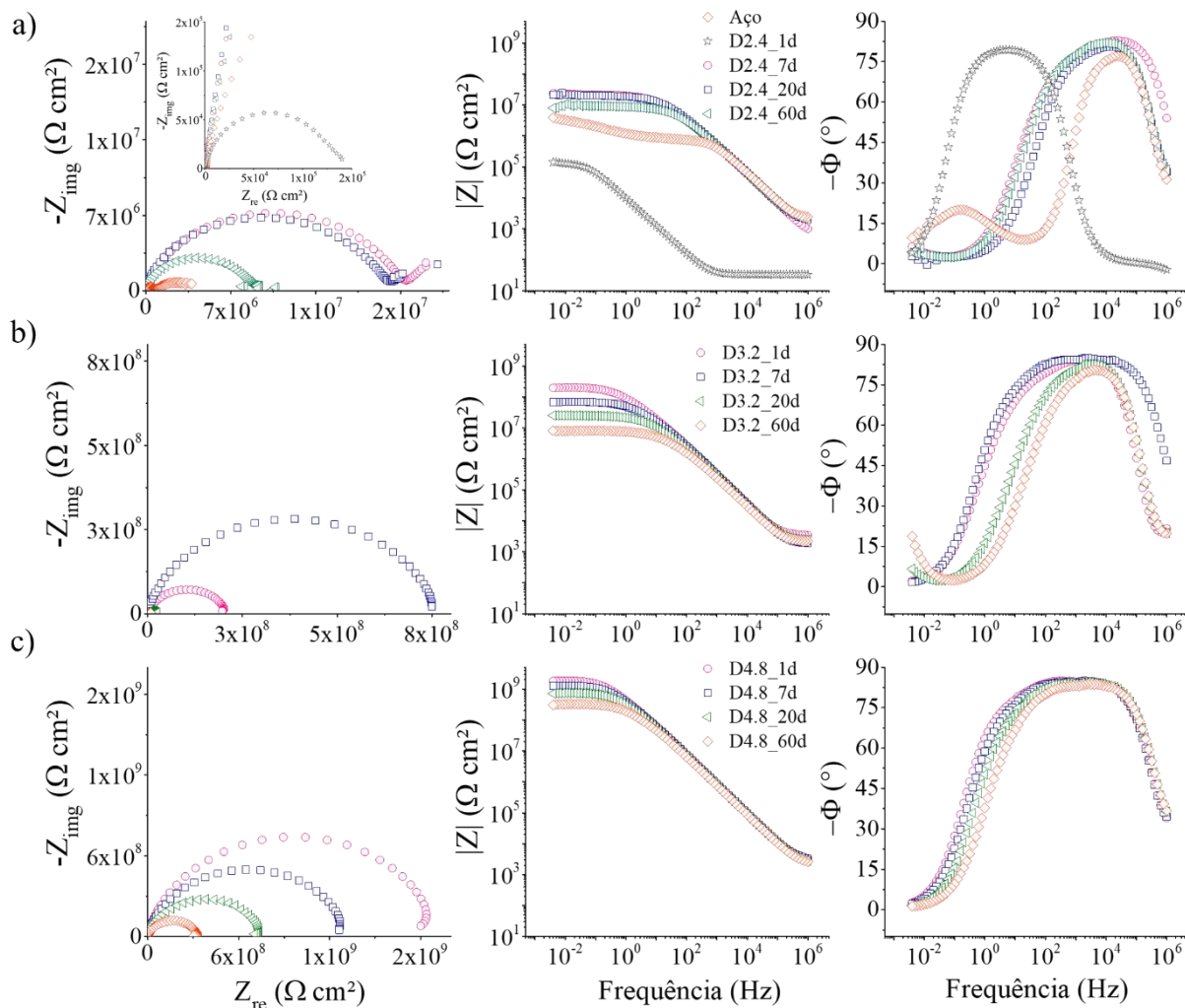


Figura 31. Gráficos de Nyquist e de Bode do módulo da impedância e ângulo de fase em função da frequência para os revestimentos híbridos epóxi-sílica preparados com diferentes proporções de agente de cura (DETA) em função do tempo de imersão em solução SCPS2 ($\text{pH} \approx 8$), 25 °C: (a) D2.4, (b) D3.2 e (c) D4.8.

Tabela 12. Módulo de impedância em baixa frequência (4 mHz) após 1, 7, 60 e 70 dias de imersão em solução salina de NaCl 3,5% e soluções de poro de concreto simulado (SCPS1 e SCPS2) obtidos por EIS.

Amostra	Eletrólito	$ Z _{lf}$ 1d (Ωcm^2)	$ Z _{lf}$ 70d (Ωcm^2)	$ Z _{lf}$ 7d (Ωcm^2)	$ Z _{lf}$ 60d (Ωcm^2)
Aço	NaCl 3,5%	$9,2 \cdot 10^3$	-	-	-
Aço	SCPS1	$1,9 \cdot 10^6$	-	-	-
Aço	SCPS2	$1,4 \cdot 10^5$	-	-	-
epóxi-sílica_D2.4	NaCl 3,5%	$1,3 \cdot 10^9$	$1,9 \cdot 10^7$	-	-
epóxi-sílica_D3.2	NaCl 3,5%	$1,3 \cdot 10^9$	$5,3 \cdot 10^7$	-	-
epóxi-sílica_D4.8	NaCl 3,5%	$1,0 \cdot 10^{10}$	$2,3 \cdot 10^8$	-	-
epóxi-sílica_D2.4	SCPS1	$3,6 \cdot 10^7$	-	$1,2 \cdot 10^6$	-
epóxi-sílica_D3.2	SCPS1	$6,6 \cdot 10^8$	-	$1,3 \cdot 10^6$	-
epóxi-sílica_D4.8	SCPS1	$6,0 \cdot 10^7$	-	$4,3 \cdot 10^7$	-
epóxi-sílica_D2.4	SCPS2	$2,3 \cdot 10^7$	-	-	$3,8 \cdot 10^6$
epóxi-sílica_D3.2	SCPS2	$2,0 \cdot 10^8$	-	-	$8,2 \cdot 10^6$
epóxi-sílica_D4.8	SCPS2	$1,8 \cdot 10^9$	-	-	$3,0 \cdot 10^8$

No contexto da aplicação de revestimentos epóxi para o aço em ambientes alcalinos, pesquisas recentes demonstraram o seu caráter protetor (Tabela 13). Revestimentos epóxi contendo HDL (hidróxido duplo lamelar) Mg-Al intercalado com ácido aminobenzóico (PAB) como inibidor de alta eficiência para proteção contra corrosão do aço de reforço foram estudados por Mei et al. [80] em solução alcalina de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ contendo NaCl 3,5%. A formulação com 0,5 % de HDL Mg-Al-PAB apresentou espessura de $\sim 50 \mu\text{m}$, distribuição uniforme das partículas e excelente resistência à corrosão com módulo de impedância de $10 \text{ G}\Omega \text{ cm}^2$ e durabilidade de 70 dias. Cubides et al. [81] incorporou nanotubos de carbono, $< 1 \text{ \% (p/p)}$, aos revestimentos comerciais de epóxi rico em zinco com espessura de $\sim 100 \mu\text{m}$, e obtiveram uma elevada resistência a corrosão em solução alcalina (KOH 0,08 M, NaOH 0,02 M, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 0,001 M e NaCl 0,1 M; $\text{pH} \approx 13$) para a formulação contendo 60 $\text{\% (p/p)}$ com módulo de impedância de $10 \text{ G}\Omega \text{ cm}^2$ e durabilidade de 150 dias.

Tabela 13. Propriedades de revestimentos anticorrosivos a base de epóxi aplicados na proteção de superfícies metálicas em soluções de poro de concreto simulado.

Revestimento	Substrato	Espessura (μm)	Solução, pH	$ Z _{\text{lf}}$ ($\text{G}\Omega \text{ cm}^2$), Tempo de imersão por EIS (dias)	Ref.
epóxi-sílica	Aço	~ 8-12	SCPS1, 8	~ 0,7 7	Este trabalho
epóxi-sílica			SCPS2, 14	~ 2 60	
epóxi-HDL Mg-Al PAB	Aço (vergalhão)	50	$\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{NaCl}$ 3,5%, -	~10 70	[80]
epóxi rico em Zinco + CNTs	Aço	~100	KOH 0,08 M + NaOH 0,02M + $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 0,001 M + NaCl 0,1 M, 12,87	10 150	[81]

HDL: hidróxido duplo lamelar, PAB: ácido aminobenzóico, CNTs: nanotubos de carbono.

Embora os revestimentos híbridos epóxi-sílica, assim como os híbridos PMMA-sílica, apresentem sua estabilidade a longo prazo e eficiência anticorrosiva alteradas quando expostos a uma solução com um pH básico elevado (SCPS1, $\text{pH} \approx 14$), os valores do módulo de impedância e a durabilidade apresentados para os revestimentos com melhor desempenho em solução salina de NaCl 3,5% e solução de poro de concreto simulado (SCPS2) são comparáveis aos melhores revestimentos anticorrosivos com espessura de $\sim 20 \mu\text{m}$ reportados até momento (Tabela 13 e 14). Os resultados destacam a importância de um ajuste cuidadoso dos precursores e condições de síntese para obtenção de revestimentos com elevada barreira anticorrosiva. Assim, foi possível obter revestimentos epóxi-sílica com uma resistência à corrosão de até $10 \text{ G}\Omega \text{ cm}^2$ e durabilidade de mais de 2 meses.

Tabela 14. Propriedades de revestimentos anticorrosivos a base de epóxi aplicados na proteção de superfícies metálicas.

Revestimento	Substrato	Espessura (μm)	Solução	$ Z _{\text{lf}}$ ($\text{G}\Omega \text{ cm}^2$), Tempo de imersão por EIS (dias)	Ref.
epóxi-sílica	Aço	$\sim 8-12$	NaCl 3,5 %	~ 10 70	Este trabalho
epóxi-polisiloxano (APTES/APTMS/GPTMS/TMSPH)	Mg AZ31	12	NaCl 0,05M	~ 5 28	[22]
epóxi-APTES	Mg AZ31	~ 14	NaCl 3,5 %	10 31	[42]
epóxi-APTES-ácido salicílico	Mg puro	$\sim 13-17$	NaCl 3,5 %	90 35	[82]
epóxi-GPTMS-TEOS	Aço	$\sim 2-7$	NaCl 3,5 %	~ 1 42	[18]
epóxi-APTES- CeO_2	Mg AZ31	~ 10	NaCl 0,05M	~ 10 29	[44]

APTES: 3-Aminopropiltrietoxissilano, APTMS: aminopropiltrimetoxissilano, GTPMS: (3-glicidoxipropil) trimetoxissilano, TMSPH: tris (trimetilsilil) fosfato, TEOS: tetraetoxissilano.

4.2.1 Conclusões parciais

Híbridos epóxi-sílica foram desenvolvidos para aplicação como revestimento de proteção para o aço de reforço, variando a proporção molar entre o agente de cura (DETA) e a resina polimérica de epóxi (DGEBA). Em uma investigação estrutural, por espectroscopia de infravermelho, verificou-se a presença de bandas de absorção características de grupos funcionais do epóxi e agente de cura, bem como a formação da rede de sílica e cura da resina. A estrutura híbrida é composta por nanodomínios de sílica com rugosidade fractal da interface com a matriz polimérica e tamanho médio de aproximadamente 10 nm. Os revestimentos produzidos são homogêneos, transparentes, ligeiramente hidrofóbicos, com boa adesão ao substrato de aço de reforço ($>8 \text{ MPa}$), espessuras entre 8 e 12 μm , valores de rugosidade da superfície de 0,6 - 1,9 nm, e estabilidade térmica de até 328° C. A proporção DETA/DGEBA igual a 3.2 e 4.8 resultaram, de um modo geral, em uma barreira protetora com alta resistência à corrosão em todas as soluções estudadas com durabilidade de várias semanas.

4.3 Revestimentos híbridos PMMA-sílica em vergalhões de aço de reforço

A partir dos promissores resultados para os revestimentos híbridos PMMA-sílica depositados nos substratos de aço de reforço, a composição com a proporção intermediária de iniciador térmico (BPO), B0.05 foi escolhida para o estudo e aplicação na superfície tridimensional das barras de aço de reforço.

Nessa etapa, a principal dificuldade foi conseguir barras que não estivessem sido expostas em algum momento, da produção até o transporte aos distribuidores, a condições adversas como umidade, chuva, poeira, sujeira, entre outros. Estes fatores tornam a superfície do aço susceptível à corrosão. As barras foram selecionadas e inspecionadas cuidadosamente com o auxílio de lupas para evitar superfícies com corrosão. Devido à complexidade da superfície 3D das barras vários parâmetros foram variados (Figura 32) para obtenção de revestimentos híbridos com alta eficiência anticorrosiva, como velocidade de deposição do filme por *dip-coating* e consequentemente a espessura; aplicação de pré-tratamentos ácidos para remoção das sujeiras e óxidos presentes na superfície; adição de aditivos como lítio e cério, para fornecer aos revestimentos propriedade de auto-cura (*self-healing*).

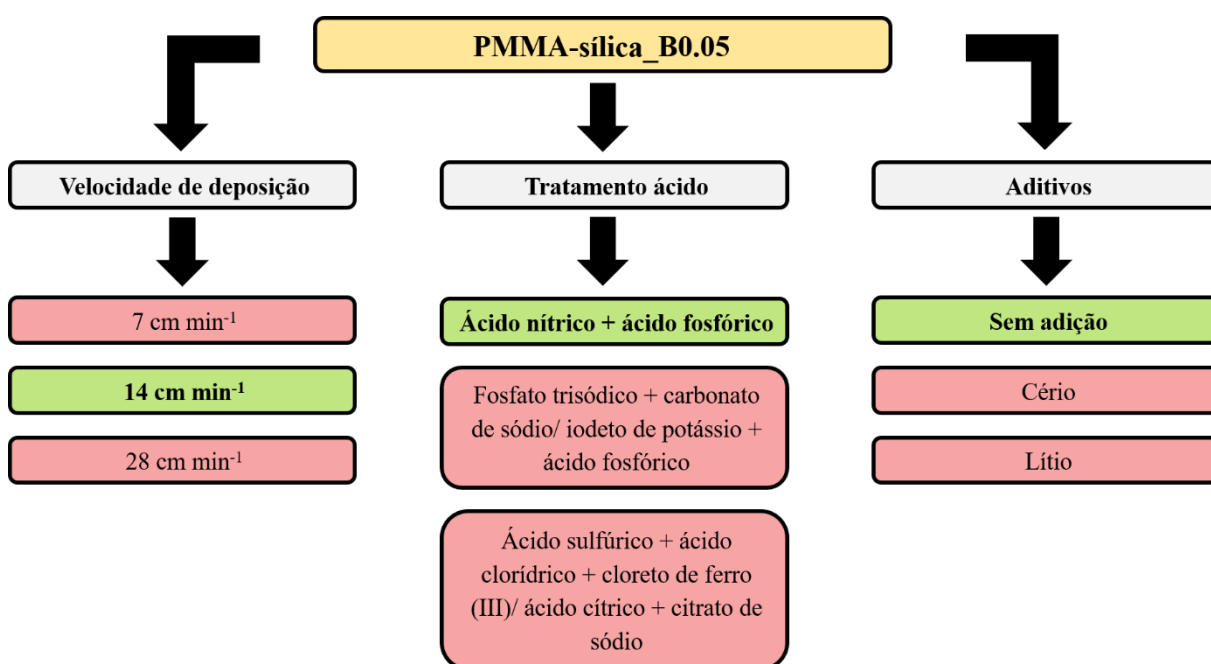


Figura 32. Parâmetros variados para o híbrido PMMA-sílica_B0.05. Os parâmetros em verde foram os que resultaram em revestimentos com melhor eficiência anticorrosiva.

As micrografias para o aço de reforço não revestido na Figura 33 evidenciam a presença de uma superfície rugosa e em alguns pontos com produtos de corrosão com coloração

alaranjada, característica de óxidos e hidróxidos de ferro. Com isso, tendo em vista que mesmo após a inspeção as barras apresentavam produtos de corrosão na superfície, e não sendo possível a aplicação de tratamentos abrasivos com lixas iguais aos substratos planos, as barras foram tratadas quimicamente. Assim, foram submetidas a um tratamento contendo ácido nítrico e ácido fosfórico para aço carbono de acordo com a norma ASTM D2651-01, que aborda o preparo de superfícies metálicas para aplicação de revestimentos. A velocidade de deposição (velocidade da remoção) intermediária de 14 cm min^{-1} foi escolhida e revestimentos com espessura de $\sim 10 \text{ }\mu\text{m}$ foram depositados. A espessura dos revestimentos depende da variação da velocidade de deposição, para o valor inferior de 7 cm min^{-1} foram obtidos revestimentos com espessura de $\sim 3 \text{ }\mu\text{m}$ e baixa eficiência anticorrosiva. Para deposição com 28 cm min^{-1} , os revestimentos obtidos apresentaram elevada espessura ($\sim 20 \text{ }\mu\text{m}$), mas após o tratamento térmico se formaram rachaduras e trincas associadas ao estresse interno formado na secagem da estrutura híbrida, que não são adequadas para revestimentos anticorrosivos e atuam como caminhos para penetração dos eletrólitos. Os revestimentos obtidos contendo aditivos não proporcionaram uma cobertura uniforme da superfície 3D do aço de reforço. Portanto, os resultados apresentados referem-se às condições destacadas em verde na Figura 32.

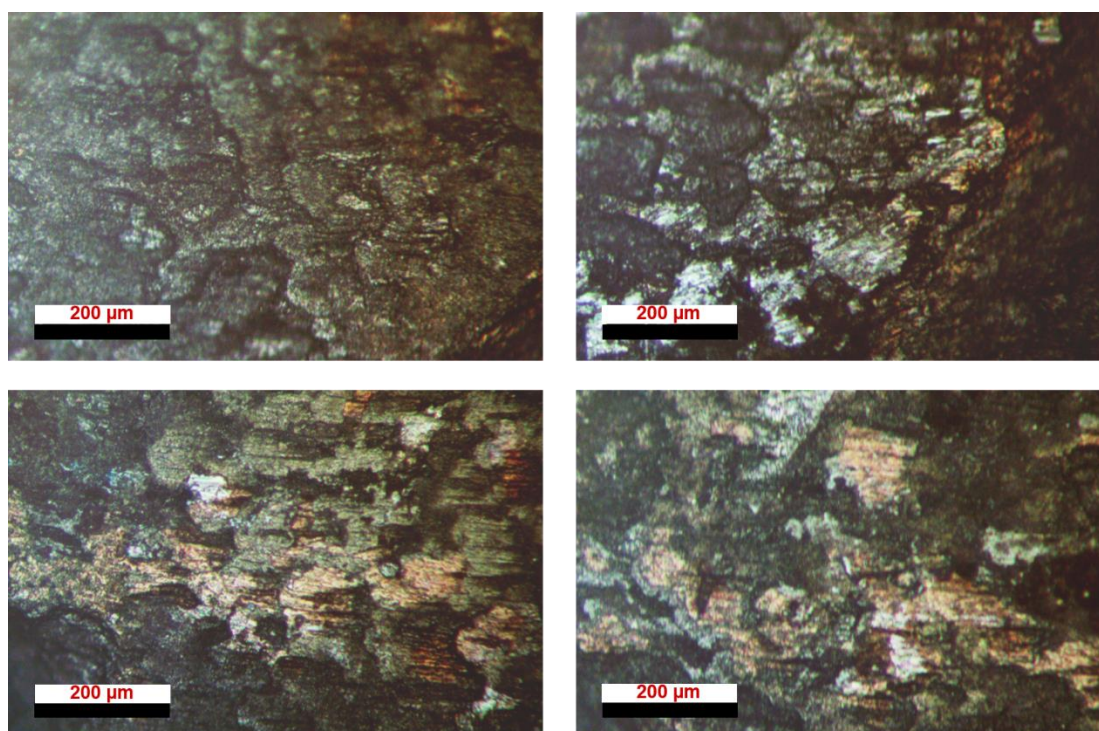


Figura 33. Micrografias ópticas do aço de reforço antes do tratamento ácido.

Após o tratamento ácido para decapagem química, as micrografias para o aço de reforço mostram que foram removidos os óxidos provenientes do processo de corrosão e incrustações superficiais. Além disso, a decapagem química prepara a superfície metálica que será revestida, proporcionando uma rugosidade à superfície, de forma controlada, que é importante para a ancoragem do revestimento. A presença de óxidos e hidróxidos de ferro em alguns pontos ainda é visível e dá indicativos de que o processo de corrosão não é somente superficial (Figura 34). Além disso, o acúmulo de produtos de corrosão na interface com o revestimento pode resultar em falhas estruturais na deposição e na adesão do filme híbrido, influenciando a eficiência anticorrosiva dos revestimentos. As barras não revestidas e revestidas, estão mostradas na Figura 35.

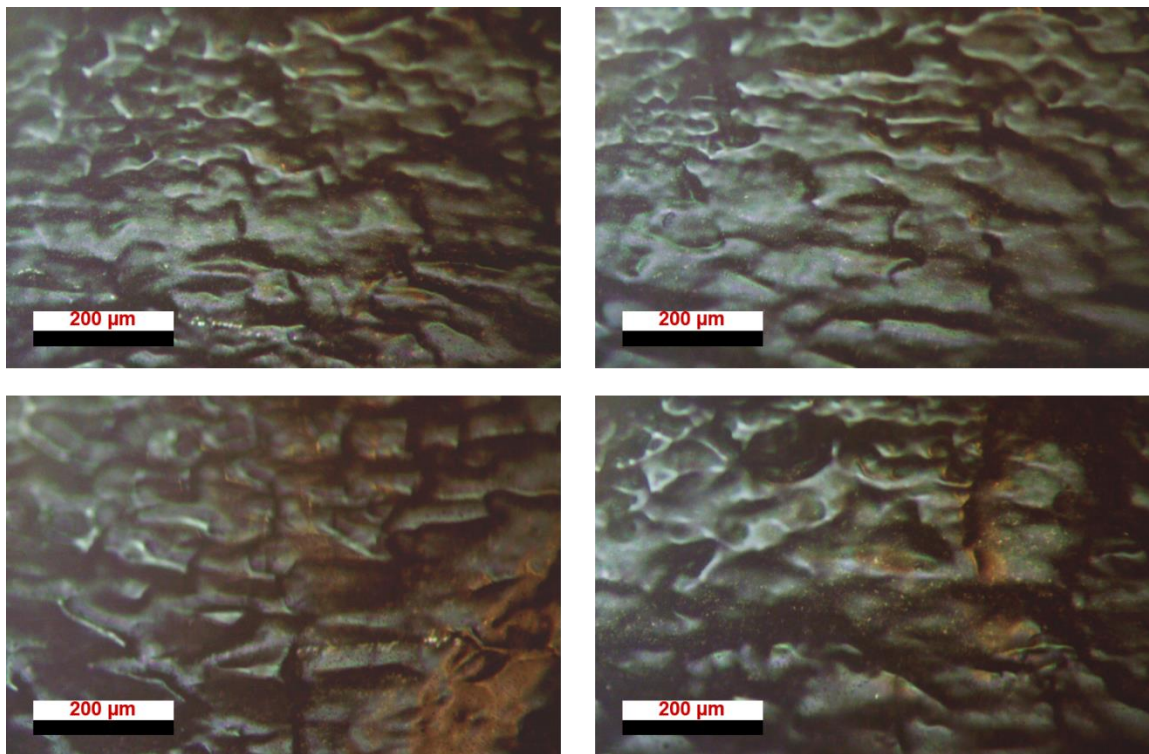


Figura 34. Micrografias ópticas do aço de reforço após o tratamento ácido.

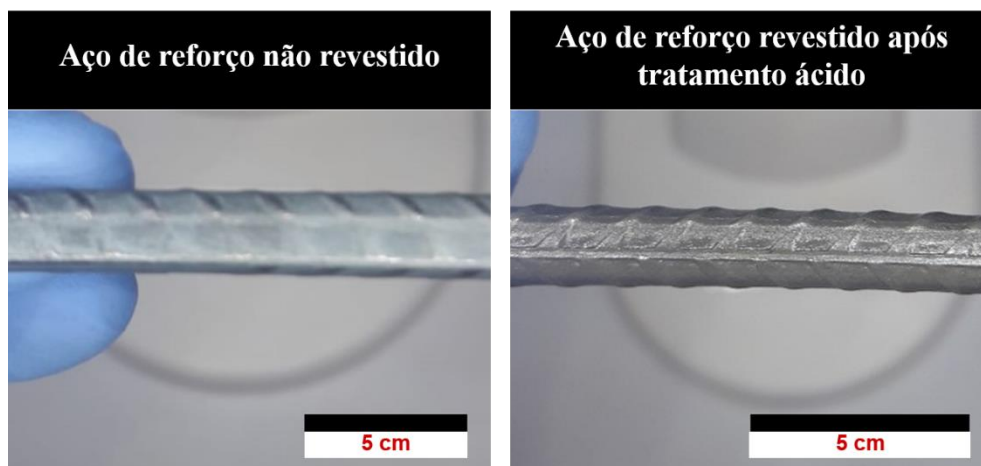


Figura 35. Aço de reforço não revestido e revestido com o híbrido PMMA-sílica_B0.05.

As barras revestidas com o híbrido PMMA-sílica bar_B0.05, com velocidade de deposição de 14 cm min^{-1} e aplicação de pré-tratamento ácido (ácido nítrico + fosfórico), tiveram sua eficiência anticorrosiva avaliadas por EIS, na solução salina de NaCl 3,5% e soluções de poro de concreto simulado (SCPS1 e SCPS2), apresentadas na Figura 36.

Os gráficos de Bode do módulo da impedância mostrados da Figura 36a para o híbrido bar_B0.05 mostram que o maior valor de módulo de impedância a baixa frequência de $\sim 3 \text{ G}\Omega \text{ cm}^2$ foi alcançado após 4 h de exposição em solução salina de NaCl 3,5%, e quando comparado ao aço de reforço não revestido indica uma resistência à corrosão superior em até 6 ordens de grandeza. No entanto, a longo da imersão de 7 dias os revestimentos apresentam alterações na eficiência anticorrosiva, evidenciada pela queda dos valores de módulo de impedância. Isso pode ser um indicativo da presença de defeitos na superfície do aço, identificados inicialmente nas micrografias ópticas, atuando como caminhos de percolação para o eletrólito. Após o período de 7 dias, o revestimento depositado na barra apresentou um módulo de impedância de $\sim 0,4 \text{ M}\Omega \text{ cm}^2$ indicando uma resistência à corrosão superior por cerca de 4 ordens de grandeza em relação ao aço não revestido.

O desempenho anticorrosivo do revestimento também foi avaliado nos estágios iniciais do ambiente simulado do concreto (SCPS1, $\text{pH} \approx 14$), Figura 36b. O revestimento B0.05 apresentou após 4 h de imersão, uma resistência à corrosão de $\sim 90 \text{ M}\Omega \text{ cm}^2$, 2 ordens de grandeza maior que o aço, no entanto, a eficiência protetiva foi reduzida no período de 7 dias, consequência do processo de delaminação do filme também observado para os revestimentos depositados nos substratos planos de aço de reforço. Após 7 dias, a amostra apresentou um módulo de impedância de $\sim 0,6 \text{ M}\Omega \text{ cm}^2$ inferior ao aço não revestido, indicando que o caráter

protetivo do revestimento na solução alcalina foi comprometido e a superfície do aço estava desprotegida e susceptível à corrosão.

O desempenho eletroquímico para o híbrido PMMA-sílica_B0.05 após contanto com a solução SCPS2 contendo íons carbonato ($\text{pH} \approx 8$), simulando o processo de carbonatação nos poros de concreto, é apresentado na Figura 36c. Neste caso, o revestimento apresentou uma resistência inicial à corrosão semelhante a obtida em solução salina, com um módulo de impedância de $\sim 3 \text{ G}\Omega \text{ cm}^2$. O desempenho anticorrosivo após 7 dias é superior ao aço em 1 ordem de grandeza com valor de módulo de impedância de $\sim 2 \text{ M}\Omega \text{ cm}^2$.

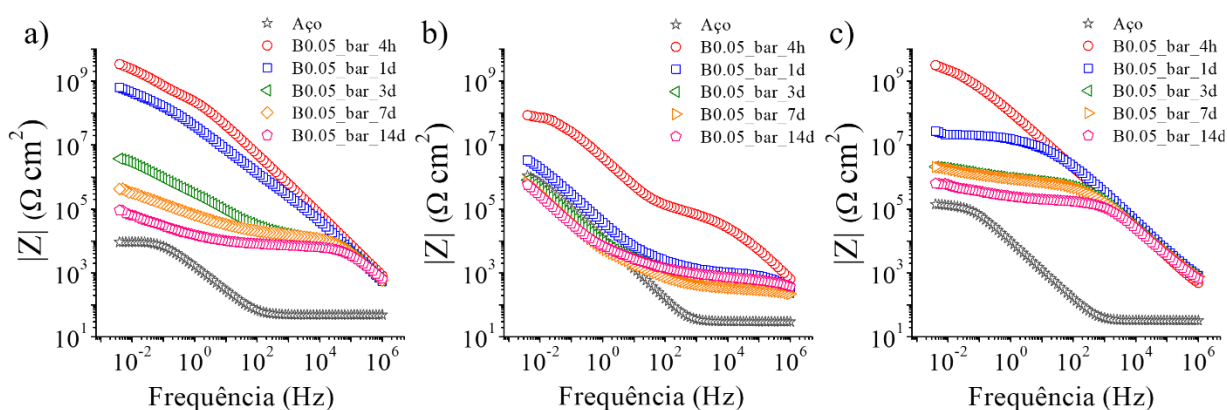


Figura 36. Gráficos de Bode do módulo da impedância em função da frequência para os revestimentos híbridos PMMA-sílica com a proporção BPO/PMMA = 0,05 depositados sob as barras de aço de reforço em função do tempo de imersão (a) em solução salina de NaCl 3,5%, (b) solução poro de concreto simulado SCPS1 ($\text{pH} \approx 14$), e (c) solução poro de concreto simulado SCPS2 ($\text{pH} \approx 8$).

Os híbridos PMMA-sílica apresentam sua estabilidade e eficiência anticorrosiva alteradas após 7 dias quando expostos às diferentes soluções estudadas, no entanto na avaliação dos resultados, é necessário considerar a complexidade da superfície escolhida para a deposição tanto em relação ao seu perfil (torções, rugosidade e ranhuras) quanto em relação à presença de impurezas (óxidos e hidróxidos de ferro) que podem comprometer significativamente o desempenho anticorrosivo dos revestimentos. Apesar disso, os resultados demonstram que os revestimentos apresentam um excelente desempenho anticorrosivo inicial quando depositados em superfícies 3D assim como observado para os substratos planos de aço de reforço.

5. CONCLUSÕES

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

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

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

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

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

6. PERSPECTIVAS FUTURAS

Outras técnicas podem ser aplicadas para melhor elucidação e caracterização estrutural aprofundada da estrutura híbrida PMMA-sílica e epóxi-sílica, e na compreensão da influência do solvente, como Espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raios-X (XPS) e Ressonância de magnética nuclear (RMN). Em relação aos híbridos epóxi-sílica, ainda poderia ser explorado as condições de síntese e proporção dos reagentes, em conjunto também com o uso de solventes compatíveis ambientalmente para a substituição do tetrahidrofurano (THF). Acura dos polímeros por radiação UV e posteriormente a aplicação de formulações otimizadas nas superfícies 3D do aço de reforço complementariam o estudo

Estudo das propriedades mecânicas dos revestimentos em superfícies tridimensionais, e em específico para o aço de reforço, estudos eletroquímicos em corpos de prova inseridos no concreto.

Para ambos os materiais, propriedades como resistência à radiação UV podem ser estudadas, acompanhando possíveis alterações nas amostras expostas à radiação por técnicas como espectroscopia na região de UV-visível, espectroscopia na região do infravermelho e XPS.

Estudos de revestimentos PMMA-sílica e epóxi-sílica em superfícies 2D previamente tratadas com ácido podem ser realizados para melhor entendimento da influência do preparo da superfície na eficiência anticorrosiva do revestimento.

Novas rotas sintéticas podem ser exploradas otimizando o tempo e o processo de síntese, como o uso de fotoiniciadores, e metodologias de aplicação, como *spray-coating*, método mais indicado para revestimento de superfícies tridimensionais.

REFERÊNCIAS

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

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

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

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

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

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

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

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