



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE

CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA

NUCLEO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**Desenvolvimento de Revestimentos Híbridos Siloxano-poli (Metacrilato de Metila)
pelo Processo Sol Gel dopados com Molibdênio com Aplicações Anticorrosivas em
Liga de Alumínio AA6063T5**

LUZIA REJANE LISBOA SANTOS

SÃO CRISTÓVÃO-SE

2015

LUZIA REJANE LISBOA SANTOS

**Desenvolvimento de Revestimentos Híbridos Siloxano-poli (Metacrilato de Metila)
pelo Processo Sol Gel dopados com Molibdênio com Aplicações Anticorrosivas em
Liga de Alumínio AA6063T5**

Dissertação apresentada ao programa de
pós-graduação em química da
Universidade Federal de Sergipe como
parte dos requisitos para obtenção do
título de mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Victor Hugo Vitorino Sarmiento

Coorientador: Prof. Dr. Dilton Gonçalves Teixeira

SÃO CRISTÓVÃO-SE

Fevereiro de 2015

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE**

Santos, Luzia Rejane Lisboa
S237d Desenvolvimento de revestimentos híbridos siloxano-poli
(metacrilato de metila) pelo processo sol gel dopados com
molibdênio com aplicações anticorrosivas em liga de alumínio
AA606T5 / Luzia Rejane Lisboa Santos ; orientador Victor Hugo
Vitorino Sarmento. – São Cristóvão, 2015.
100 f. : il.

Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de
Sergipe, 2015.

1. Corrosão e anticorrosivos. 2. Ligas (Metalurgia) - Corrosão.
3. Molibdênio. 4. Polimetilmetacrilato. I. Sarmento, Victor Hugo
Vitorino, Orient. II. Título.

CDU 542.943:546.77



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DE
SERGIPE

Programa de Pós-graduação em
Química - PPGQ



FOLHA DE APROVAÇÃO

Membros da Comissão Julgadora da Dissertação
de Mestrado de Luzia Rejane Lisboa Santos
apresentada ao Programa de Pós-Graduação em
Química da Universidade Federal de Sergipe em
27/02/2015.

Prof. Dr. Victor Hugo Vitorino Sarmiento
DQI-UFS

Prof.ª Dr.ª Iara de Fátima Gimenez
DQI, UFS

Prof. Dr. Giancarlo Richard Salazar Banda
EP-UNIT

RESUMO

Os problemas de corrosão em ligas metálicas são frequentes e ocorrem nas mais variadas atividades industriais desde a construção civil à indústria alimentícia. A corrosão metálica poderá se agravar se a liga estiver sem a devida proteção e exposta a meios agressivos salinos de cloreto ou sulfetos, atmosfera salina ou umidade elevada, ambientes típicos de cidades litorâneas e áreas industriais. Nesse trabalho, revestimentos híbridos siloxano-poli (metacrilato de metila) PMMA com adição de molibdênio foram desenvolvidos e depositados por dip-coating sobre a liga de alumínio AA6063T5. Os sóis híbridos foram sintetizados a partir da copolimerização entre os grupos metacrilato do Metacrilóxi Propil Trimetóxi Silano (MPTS) e MMA seguida da hidrólise/policondensação ácida dos sistemas Tetraetóxi-silano (TEOS), seguido da adição do molibdênio em diferentes concentrações. Foi investigado a influência dos diferentes sistemas de síntese e da adição do molibdênio na estrutura do híbrido e na eficiência da proteção da liga metálica revestida. A estrutura dos híbridos foi analisada por Ressonância magnética nuclear de ^{13}C e ^{29}Si , Espectroscopia infravermelho por transformada de Fourier, Difração de raios X e Análise termogravimétrica. A morfologia da superfície dos revestimentos dopados e não dopados foram analisados por Microscopia eletrônica de varredura e a estrutura do revestimento por espectroscopia de fotoelétrons de raios X. Ensaios de corrosão em ambientes de cloreto foram realizados utilizando medidas eletroquímicas de potencial de circuito aberto e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica. Os resultados demonstraram diferentes mecanismos de hidrólise e condensação de acordo com a concentração do sal no meio. Aumentando a concentração de sal aumentou a policondensação dos grupos siloxano e melhorou a resistência contra à corrosão dos revestimentos híbridos na liga de alumínio, principalmente quando dopado.

Palavras-chaves: *híbridos, sol-gel, molibdênio, corrosão.*

ABSTRACT

The corrosion problems in metallic alloys are frequent and occur in various industrial activities since construction to the food industry. The metallic corrosion will may worsen if the alloy is without protection proper and exposed to environment containing chlorides and sulfates or high humidity, typical environments of coastal cities and industrial areas. In this work, siloxane-poly(methyl methacrylate) (PMMA) hybrid coatings were prepared by dip-coating on the aluminum alloy AA6063T5. The hybrid sols were prepared from copolymerization of methyl methacrylate (MMA) and 3-methacryloxypropyltrimethoxysilane (MPTS) followed by acid-catalyzed hydrolysis/polycondensation of tetraethoxysilane (TEOS) and addition of molybdenum (VI) ions in amounts different. The research investigated the influence of different synthesis systems and the addition of molybdenum in the hybrid structure and efficiency of protection of the coated alloy. The structure of the hybrids were studied by ^{13}C and ^{29}Si Nuclear Magnetic Resonance , Small Angle X-Ray Scattering , X-ray Diffraction, Fourier Transform Infrared Spectroscopy and thermogravimetric analysis . The surface morphology of doped and undoped were evaluated by scanning electron microscopy and X ray Photoelectron Spectroscopy. Testing of corrosion in chloride environments electrochemical measurements were performed using the open circuit potential and Electrochemical Impedance Spectroscopy. The results showed different mechanisms of hydrolysis and condensation in accordance with the salt concentration in the medium. Increasing the salt concentration increased the polycondensation of the siloxane groups and improvement in the corrosion resistance of the hybrid coatings on the aluminum alloy, mainly when doped.

Key-works: *hybrids, sol-gel , molybdenum, corrosion.*

RESUMOS PUBLICADOS EM CONGRESSOS CIENTÍFICOS NO PERÍODO

- Santos, L.R.L.; Teixeira, D.G.; Sarmiento, V.H.V. Correlation between structure and corrosion resistance of siloxane-PMMA hybrid coatings on aluminum AA6063T5 by cerium doping. **XIII Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais (SBPMat)**, João Pessoa/PB 28 de setembro a 02 de outubro de 2014.
- Santos, L.R.L.; Teixeira, D.G.; Sarmiento, V.H.V. Influence of the molybdenum (IV) ions addition on the anticorrosive properties of siloxane-PMMA hybrid coatings on aluminum AA6063T5. **XIII Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais (SBPMat)**, João Pessoa/PB 28 de setembro a 02 de outubro de 2014.
- Apresentação oral na I Escola de Química UFS-UFSCar (17 a 21 de novembro de 2014) em Aracaju/SE. **Premiação - Menção honrosa por melhor apresentação oral.**

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Representação das classes de híbridos ( precursor inorgânico e  molécula orgânica.	15
Figura 2. Representação da formação do gel [10].	16
Figura 3. Variação da composição em função da quantidade de Mg e Si das ligas da série 6000 e suas nomenclaturas	28
Figura 4. Fórmulas estruturais dos reagentes utilizados para a síntese dos híbridos.....	40
Figura 5. Imagem do substrato de alumínio AA6063T5.	42
Figura 6. Esquema das etapas envolvidas na deposição do filme por dip-coating	43
Figura 7. Célula eletroquímica utilizada nos ensaios de corrosão.....	47
Figura 8. Espectro de FTIR do copolímero PMMA-co-PMPTS com 15 horas de síntese por refluxo.	49
Figura 9. Representação esquemática da estrutura do copolímero PMMA-co-PMPTS.	49
Figura 10. Espectros de FTIR do híbrido siloxano-PMMA preparados a partir de copolímeros com diferentes tempos de síntese: 3(H3), 6(H6) e 15(H15) horas.	50
Figura 11. Intensidade de espalhamento em função do vetor de espalhamento (q) para híbridos siloxano-PMMA preparados com diferentes tempos de síntese. As curvas de SAXS estão apresentadas em log-log e foram deslocadas para melhor visualização. ...	52
Figura 12. Representação genérica das estruturas para os diferentes grupos T ^j e Q ^j	52
Figura 13. RMN de ²⁹ Si dos híbridos siloxano-PMMA preparados em diferentes tempos de síntese do copolímero, com as proporções relativas e total das espécies T e Q e o grau de policondensação (Gp).	54
Figura 14. RMN de Carbono ¹³ C dos híbridos siloxano-PMMA com diferentes tempos de síntese.	55
Figura 15. Curvas TG e DTG (inserido) de híbridos siloxano-PMMA preparados em função do tempo de síntese do copolímero.	57
Figura 16. Modelo para a estrutura do material híbrido formado	58
Figura 17. Espectros de FTIR do híbridos siloxano-PMMA em função da quantidade de íons molibdato presente na matriz híbrida.....	59
Figura 18. Intensidade de espalhamento, I(q) em função do vetor de espalhamento, (q) para híbridos siloxano-PMMA preparados com diferentes concentrações de dopantes. As curvas de SAXS estão apresentadas em log-log.	60

Figura 19. Difratoograma de raios-X para a híbridos siloxano-PMMA em função da quantidade presente de sal de molibdênio.	62
Figura 20. RMN de Carbono ^{13}C dos híbridos com e sem adição de molibdênio.	63
Figura 21. RMN de Silício ^{29}Si dos híbridos com e sem adição de molibdênio.	64
Figura 22. Curvas TG e DTG (inserido) de híbridos siloxano-PMMA preparados em função da quantidade de sal de molibdênio presente.	66
Figura 23. Espectros de XPS para C 1s e O 1s para os híbridos dopados.	69
Figura 24. Espectros de XPS para Si 2p para os híbridos dopados.	70
Figura 25. Espectros de XPS para Mo 3d para os híbridos dopados.	71
Figura 26. Micrografia das amostras da liga de alumínio AA6063T5 utilizadas antes ensaios corrosivos de imersão em solução de NaCl 3,5%: a) liga sem revestimento após tratamento químico, b) liga revestida com híbridos siloxano-PMMA sem Mo(0 ppm), c) com 100 ppm de Mo, d) 500 ppm, e) 1000 ppm e f) 3000 ppm.	73
Figura 27. Micrografia das amostras da liga de alumínio AA6063T5 utilizadas nos ensaios corrosivos após 30 dias de imersão em solução de NaCl 3,5%: a) liga sem revestimento, b) amostra revestida com 0 ppm, C) amostra com 100 ppm, d) amostra com 500 ppm do sal, e) 1000 ppm e f) 3000 ppm.	74
Figura 28. Potencial de circuito aberto para a liga pura, amostra sem dopante e para as amostras dopadas em duas horas de imersão.	75
Figura 29. Curvas de polarização linear para o Al puro e revestido com e sem adição de molibdênio, com duas horas de OCP.	76
Figura 30. Diagramas de impedância experimental com o tempo (a) Nyquist e (b) Módulo de Bode e (c) ângulo em função do log f, para a liga de alumínio sem revestimento em solução de NaCl 3,5%.	77
Figura 31. Diagramas de impedância experimental com o tempo (a) Nyquist e (b) Módulo de Bode e (c) ângulo em função do log f, para a liga de alumínio com o revestimento sem dopante (0ppm) em solução de NaCl 3,5%.	78
Figura 32. Diagramas de impedância experimental com o tempo (a) Nyquist e (b) Módulo de Bode e (c) ângulo em função do log f, para a liga de alumínio com o revestimento com concentração 100 ppm de molibdato em solução de NaCl 3,5%.	79
Figura 33. Diagramas de impedância experimental com o tempo (a) Nyquist e (b) Módulo de Bode e (c) ângulo em função do log f, para a liga de alumínio com o revestimento com concentração 500 ppm de molibdato em solução de NaCl 3,5%.	80

Figura 34. Diagramas de impedância experimental com o tempo (a) Nyquist e (b) Módulo de Bode e (c) ângulo em função do log f, para a liga de alumínio com o revestimento com concentração 1000 ppm de molibdato em solução de NaCl 3,5%....	82
Figura 35. Diagramas de impedância experimental com o tempo (a) Nyquist e (b) Módulo de Bode e (c) ângulo em função do log f, para a liga de alumínio com o revestimento com concentração 3000 ppm de molibdato em solução de NaCl 3,5%....	83
Figura 36. Representação do mecanismo de hidrólise e condensação catalisada por ácido	87
Figura 37. Representação do mecanismo de hidrólise e condensação catalisada por base	88
Figura 38. Representação da formação de ligações covalentes entre o substrato metálico e a sílica formada no processo sol-gel	89
Figura 39. Representação da incorporação do inibidor na matriz híbrida: (a) ausência de interação entre inibidor e matriz; (b) integração do inibidor dentro da matriz orgânica inorgânica e (c) interação do inibidor com grupos funcionais constituintes orgânicos ou inorgânicos	89

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Designação da série e efeitos dos principais elementos da liga em suas propriedades	27
Tabela 2. Especificação dos tipos de tratamento térmico	29
Tabela 3. Composição química da liga de alumínio 6063, expressa em porcentagem (%)	30
Tabela 4. Quantidade dos reagentes utilizados para a síntese do copolímero.....	40
Tabela 5. Quantidade de reagentes utilizados na síntese do híbrido para cada alíquota de 15 mL do copolímero.	41
Tabela 6. Proporção relativa para da espécie T e Q e o grau de policondensação total para as amostras dopadas e a não dopada.....	65
Tabela 7. Porcentagem de resíduos dos híbridos preparados com e sem adição de molibdênio após análise termogravimétrica em atmosfera de argônio.	66
Tabela 8. Composição das amostras dos híbridos dopados com Mo	67
Tabela 9. Valores do módulo de impedância a frequências de 0,01Hz, 0,02 Hz, 0,1 Hz após 96 horas de imersão em 3,5% NaCl.....	84

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

AA	Associação do Alumínio
AFM	Microscopia de Força Atômica
Al	Alumínio
APS	Amino-Propil-Trimetoxi-Silano
ATR	Reflectância Total Atenuada
BPO	Peróxido de benzoíla
CP	Curvas de Polarização
EDGMA	Etilenoglicol Metacrilato
EDS	Espectroscopia de Energia Dispersa
ETEOS	Etil-Trietóxi-Silano
Fe	Ferro
FTIR	Espectroscopia de Absorção na região do Infravermelho com Transformada de Fourier
GPTMS	Glicidoxi-Propil-Trimetoxi-Silano
HEDP	Ácido 1-Hidroxietilideno-1,1-Difosfônico
HEMA	Metacrilato de hidroxietila
HPLC	Cromatografia líquida de alta eficiência
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MPTS	Metacriloxi-Propil-Trimetoxi-Silano
MTES	Metil-Trietoxi-Silano
NaCl	Cloreto de sódio
NaOH	Hidróxido de Sódio
PCL	Poli (ϵ -caprolactona)
PHEA	Poli (2-Hidroxietil-aspartamida)
PMMA	Poli Metacrilato de Metila
PSG	Processo Sol-Gel
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
TEOS	Tetraetóxi-silano
TMOS	Tetra-Metóxi-Silano
TTIP	Tris-[3-(trimetoxisilil) Propil] isocianurato
VTAS	Vinil-Triacetóxi-Silano
VTES	Vinil-Trietóxi-Silano

Sumário

1. Introdução	15
2. Revisão da literatura	18
2.1. Processo sol-gel (PSG).....	18
2.2. Materiais híbridos orgânico-inorgânicos obtidos pelo PSG.....	20
2.3. Híbridos orgânico-inorgânicos a base de PMMA	24
2.4. As ligas de alumínio e a liga AA6063T5	27
2.5. Revestimentos como proteção anticorrosiva em ligas de alumínio.....	32
2.6. O uso de molibdatos na inibição à corrosão.....	34
3. Objetivos.....	39
3. Procedimento experimental	39
3.1. Síntese do híbrido siloxano-PMMA.....	39
3.2. Preparação do substrato.....	42
3.3. Deposição dos filmes	42
3.4. Caracterização	43
3.4.1. Caracterização estrutural	43
3.4.1.1. Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	43
3.4.1.2. Espalhamento de raios-X a baixo ângulo (SAXS)	43
3.4.1.3. Ressonância Magnética Nuclear (RMN).....	44
3.4.1.4. Análise Termogravimétrica (TG).....	45
3.4.1.5. Difração de raios X	45
3.4.2. Caracterização da superfície.....	45
3.4.2.1. Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	45
3.4.2.2. Espectroscopia de Fotoelétrons induzida por Raios X (XPS)	45
3.4.3. Caracterização eletroquímica	46
3.4.3.1. Polarização Linear/Curvas de Polarização Potenciodinâmica (CP).....	46
3.4.3.2. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS)	46

4. Resultados e Discussão.....	47
4.1. Estudo estrutural do copolímero PMMA-co-PMTS	47
4.2. Estudo da formação do híbrido Siloxano-PMMA em função do tempo de síntese do copolímero.....	50
4.3. Influência do molibdênio na estrutura da matriz híbrida.....	58
4.5. Ensaios eletroquímicos.....	75
4.6. Mecanismo de atuação do molibdato no híbrido.....	85
4.6.1. Mecanismo da influência do molibdato na estrutura do híbrido	85
4.6.2. Mecanismo de inibição da corrosão	88
5. Conclusões.....	90
6. Perspectivas	91
7. Referências Bibliográficas.....	92

1. Introdução

A pesquisa com materiais híbridos orgânico-inorgânicos tem atraído bastante interesse em diversas áreas devido à crescente necessidade por materiais multifuncionais e com propriedades diferentes aos utilizados frequentemente. Esses materiais combinam em escala molecular as propriedades de componentes orgânicos e inorgânicos em um único material e com propriedades superiores aos seus constituintes puros [1]. O termo material híbrido é utilizado em diferentes sistemas e abrange uma vasta área de materiais. Tais materiais também são denominados de nanocompósitos, quando uma das unidades estruturais, a orgânica ou inorgânica, estão em escala nanométrica, tamanho definido entre 1-100 nm [2].

De acordo com a interação que se estabelece entre as fases é possível identificar basicamente duas classes de híbridos. Os híbridos de classe I (Figura 1a), são aqueles em que há interações intermoleculares do tipo van der Waals ou ligações de hidrogênio interligando as moléculas orgânicas a matriz inorgânica. Nos híbridos de Classe II, há uma ligação covalente entre as fases (Figura 1b), sendo essa classe mais estável quando comparada ao híbrido de Classe I [3].

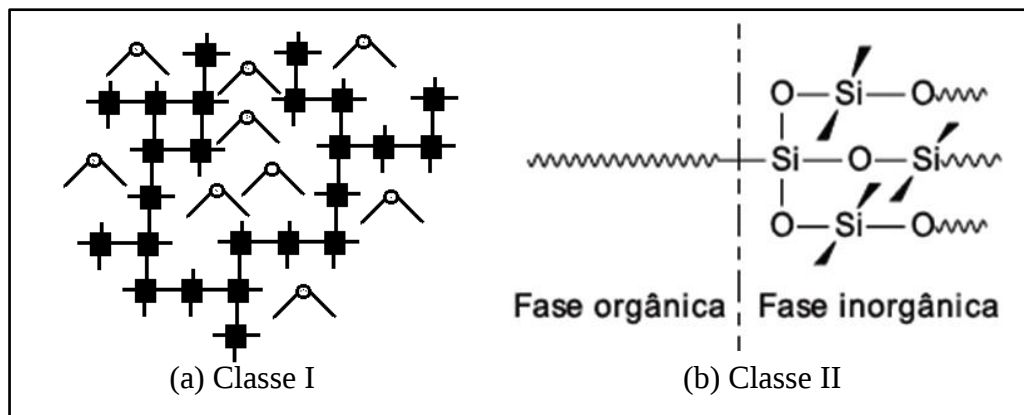
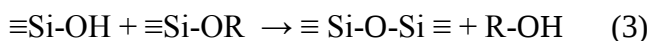
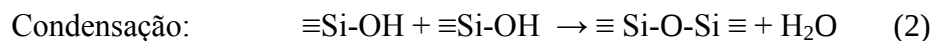


Figura 1. Representação das classes de híbridos (+ precursor inorgânico e $\triangle$ molécula orgânica [3].

Alcóxidos metálicos são comumente utilizados como precursores da fase inorgânica devido a fácil reatividade dos metais com a água [4], enquanto na fase orgânica a utilização de polímeros é mais evidente por possuírem algumas propriedades importantes, como fácil processabilidade, flexibilidade, baixa densidade, durabilidade e baixo custo. A sua combinação com componentes inorgânicos possibilita a melhoria da estabilidade mecânica, térmica e química do material resultante [5].

Um procedimento de síntese eficiente para obtenção de materiais híbridos é o Processo sol-gel (PSG), o qual possui como uma das vantagens a baixa temperatura empregada na síntese que permite a introdução de uma fase orgânica em elementos inorgânicos sem sua degradação. A química do PSG envolve duas reações principais: a hidrólise e a condensação de um alcóxido metálico [6]. Os alcóxidos mais utilizados são os de silício (Si), apesar deste ser um semimetal, titânio (Ti), zircônio (Zr), alumínio (Al) e ferro (Fe), e possuem características diferentes entre si. Alcóxidos de Ti, Zr e Al são mais reativos com a água que alcóxidos de silício devido às diferenças de eletronegatividade, porém as reações com alcóxidos de silício são muito mais brandas, o que faz com que sejam mais estudados no PSG [7].

O PSG possibilita o controle estequiométrico dos precursores, facilidade de modificação da composição e introdução de grupos funcionais. O método envolve a formação de uma suspensão coloidal (sol), a partir da formação de estruturas poliméricas pela perda de substituintes [8]. O sol formado pode ser definido como uma suspensão na qual a fase dispersa é muito pequena, entre 1 e 1000 nm. As reações envolvidas no PSG estão representadas nas equações abaixo:



As etapas iniciais de hidrólise e condensação formam o sol que após o processo de gelatinização há o início da formação do gel. O gel formado é uma estrutura rígida de partículas coloidais ou de cadeias poliméricas, na qual a fase líquida está imobilizada entre a estrutura do gel [9]. A Figura 2 mostra a etapa inicial e final da formação do derivado sol-gel.

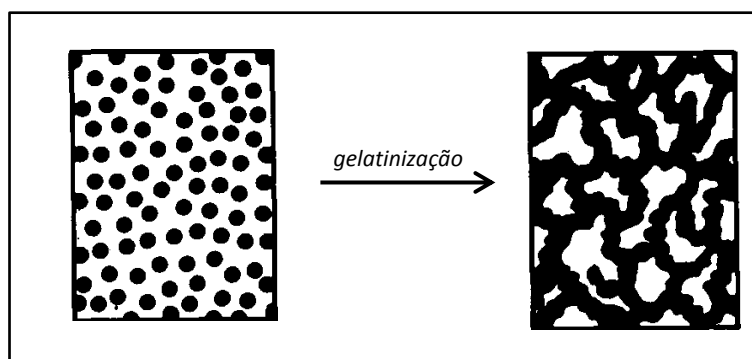


Figura 2. Representação da formação do gel [10].

A reação de hidrólise pode ser catalisada por ácido ou base, e fatores como a estrutura do alcóxido, o pH do meio de reação, o tipo de solvente, a razão de água e a temperatura do processo interferem no mecanismo de reação e nas propriedades do produto final. A variação desses fatores pode interferir na cinética e no mecanismo das reações de hidrólise e de condensação, como também na microestrutura do material formado [10].

Na síntese de materiais híbridos pelo PSG o PMMA é um polímero bastante utilizado, que combinado com a sílica como componente inorgânico resulta no siloxano-PMMA, no qual as fases orgânica e inorgânica podem ser ligadas covalentemente (híbridos de classe II) permitindo a síntese de materiais com ajustável transparência, índice de refração e dureza adequadas, características que atraem interesse científico [11]. Além disso, exibem interessantes propriedades, como baixa energia de superfície, flexibilidade a baixa temperatura e boa estabilidade térmica em temperatura elevadas. Esses materiais podem ser aplicados em revestimentos, adesivos e filmes para proteção contra corrosão [12].

A corrosão é um dos principais problemas industriais atuais, não sendo totalmente evitada a longo prazo, mas sim retardada. Uma forma de retardá-la é por meio da utilização de revestimentos protetores que inibem a ação de agentes corrosivos do ambiente. O siloxano-PMMA tem sido testado como revestimento anticorrosivo, pois oferece uma boa barreira física para substratos metálicos [13].

Entre as ligas metálicas utilizadas como substratos para os revestimentos híbridos estão as ligas de alumínio, as quais têm sido bastante estudadas devido a uma série de aplicações industriais e boa combinação de suas propriedades. Dentre as quais está à rápida formação da camada de óxido na superfície da liga, que a protege da corrosão em ambientes menos agressivos. Além disso, elas possuem uma boa relação resistência-peso e baixo custo [14].

Os materiais híbridos obtidos pelo PSG podem ter suas propriedades melhoradas quando são inseridos em sua matriz íons metálicos, tais como o molibdênio. Quando esse material é utilizado na superfície de ligas ferrosas permite a lenta liberação dos íons do dopante que aumentam a passivação da superfície da liga e agem na proteção contra corrosão na superfície do metal [15].

Nesse contexto este trabalho busca desenvolver materiais híbridos siloxano-PMMA de classe II obtidos pelo PSG como revestimentos anticorrosivos da liga de alumínio da série 6063T5. A essa matriz híbrida foram adicionados íons molibdênio e buscou-se compreender a sua influência na estrutura do material final e os mecanismos de atuação nas propriedades anticorrosivas.

2. Revisão da literatura

2.1. Processo sol-gel (PSG)

O PSG é um dos métodos mais utilizados para sintetizar partículas de sílica em escala nanométrica devido às condições brandas do processo. A hidrólise das moléculas do alcóxido de silício, por exemplo, forma grupos silanóis que quando condensados formam a estrutura dos grupos siloxano (Si-O-Si) [16].

Derivados sol-gel são obtidos a partir de diferentes matrizes inorgânicas, tais como alguns metais (Al e Fe), óxidos metálicos (ZnO e TiO₂) e óxidos não-metálicos (SiO₂). A escolha dos precursores para a síntese depende das propriedades que se deseja obter no material resultante [17]. Outros óxidos utilizados também possuem características distintas. Óxidos de alumínio melhoram a condutividade e partículas de silício possuem elevada dureza, resistência à corrosão e a tração, sendo também termicamente e quimicamente estáveis. Eles são utilizados em diferentes áreas, tais como a catálise, isoladores térmicos e eletrônicos, filmes finos, cerâmica, alimentos e produtos farmacêuticos e podem ser sintetizados utilizando vários métodos, incluindo o PSG [18].

Os alcóxidos metálicos também são combinados entre si, à interação entre precursores de diferentes metais dá ao produto características dos dois óxidos. Um exemplo é o alcóxido de silício combinado com o alcóxido de titânio dando origem a um material com baixo tempo de cura por causa da presença do alcóxido de titânio e com aumento da resistência mecânica pelo uso do alcóxido de silício. A combinação de uma fase orgânica aos alcóxidos é ainda possível [19]. A cinética lenta dos alcóxidos de silício possibilita interferir no processo de síntese e controlar as reações envolvidas [20].

O método PSG permite a obtenção de materiais que possibilitam obter filmes finos utilizando temperaturas baixas no processamento, os quais possuem algumas

vantagens como a possibilidade de modificar a área de superfície, porosidade, composição, capacidade de adsorção, taxa de dissolução e a facilidade na produção de revestimentos, tornando o uso desses materiais muito atraentes, em comparação aos métodos de processamento mais tradicionais [21].

O PSG é utilizado na síntese de diversos sistemas. Segro *et al.* [22] utilizaram o método para a síntese de um revestimento baseado em germânio para uso em microextração capilar (CME) em combinação com cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) como forma de substituir revestimentos a base de sílica, devido à instabilidade das ligações siloxano em meio ácido. O revestimento a base de germânio apresentou um bom limite de detecção, como também uma ótima capacidade de extração para solventes de diferentes polaridades e boa estabilidade em meio ácido e básico.

A utilização de dopantes em revestimentos obtidos por sol-gel é recorrente para potencializar as propriedades do material. Filmes de índio/estanho foram dopados com molibdênio e foi estudada a influência de diferentes teores do dopante sobre as propriedades elétricas, ópticas, estruturais e morfológicas. A adição inicial do molibdênio diminuiu a resistividade elétrica devido a substituição do Mo^{+6} por íons In^{+3} em comparação a Sn^{+4} . Esse efeito foi desfeito a medida que a concentração de molibdênio foi aumentada, pois provavelmente o limite de solubilidade de molibdênio não permitiu que os íons ocupassem os sítios de redes adequados aumentando a resistividade elétrica do filme [23].

Tohidifar *et al.* [24] avaliaram a interferência de alguns parâmetros do PSG, tais como o pH do sistema, temperatura de refluxo, quantidade de água e composição química, na síntese do nano-pó de vidro cerâmico de lítio-mica. O pH do meio afetou de forma diferentes cada íon analisado, como exemplo em pH mais elevado as reações de hidrólise de Li^{+} são promovidas, comportamento diferente do Si^{+4} . Nesse, o ambiente com pH 4 sem a presença do catalisador favoreceu o aumento da taxa de hidrólise. A hidrólise do Al^{+3} também foi iniciada a partir do pH 4, o qual foi considerado ideal entre os demais para o processo de síntese. A temperatura de refluxo foi avaliada entre 25°C e 90 °C. Nas amostras obtidas em temperaturas mais elevadas há uma separação entre os produtos da hidrólise, enquanto que nas temperaturas mais baixas são formadas partículas mais finas, isso devido à energia necessária para superar a barreira de

ativação da reação de hidrólise. A partir desses resultados é possível inferir que uma temperatura intermediária favorece a síntese, cerca de 50°C. Quando a quantidade de água foi avaliada, notou-se que o tempo de gelificação do sol aumenta com a quantidade de água, o que pode ser explicado pela diminuição da energia de ativação da reação de hidrólise devido ao aumento da quantidade de água no meio. Entretanto o teor excessivo de água resultaria em um aumento do tempo de gelificação e uma reação de condensação lenta. Assim, o tempo mínimo de gelificação corresponde a um valor ótimo de água no meio, o qual foram 2 mols. Qualquer alteração na estequiometria do vidro cerâmico a base de lítio mica levou a formação de partículas mais finas, devido a uma menor força motriz necessária durante o processo de hidrólise.

Flury *et al.* [25] propuseram a síntese de um revestimento de silicato organicamente modificado a base de MPTS e propóxido de zircônio a partir do PSG, sob substrato de vidro para melhorar a aderência de uma liga metálica depositado por transferência induzida por laser reverso no substrato. A deposição do híbrido sobre o substrato de vidro foi realizada por *spin-coating*, passando por um posterior processo de secagem a 90°C por 15 minutos. A espessura típica do metal depositado diretamente no substrato de vidro foi de 200 a 300 nm. Com a utilização do revestimento sol-gel o metal aparenta adentrar no híbrido aumentando sua espessura para em torno de 500 nm, essa penetração do metal no híbrido aumentou a adesão do metal no substrato de vidro, obtendo o objetivo proposto.

2.2. Materiais híbridos orgânico-inorgânicos obtidos pelo PSG

As primeiras pesquisas relacionadas a materiais híbridos orgânico-inorgânicos identificaram que a interação entre as fases orgânica e inorgânica é o principal ponto para aperfeiçoar uma matriz híbrida em termos de textura, estrutura e propriedades específicas [26].

Trabelsi *et al.* [27] sintetizaram híbridos orgânico-inorgânicos utilizando o método sol-gel a partir do TEOS e VTAS. Os grupos vinílicos foram polimerizados via radicalar utilizando o peróxido de benzoíla (BPO) como iniciador térmico. O híbrido foi testado como revestimento sobre o cobre, depositado por *spin-coating* em rotação de 150 rpm. A formação do híbrido foi monitorada por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) em diferentes tempos de síntese. Observou-se o desaparecimento da banda de OH, o que comprovou que o filme continha apenas a rede

híbrida formada após o processo de condensação, e que a parte inorgânica era influenciada pelo TEOS, enquanto a parte orgânica pelo VTAS. Quanto maior o teor de TEOS, maior a dureza do filme, devido a maior quantidade de sílica na amostra.

Ballarre *et al.* [28] utilizaram um híbrido orgânico-inorgânico obtido pelo PSG a partir de TEOS, MTES como revestimento protetor para implantes de aço inoxidável 316L. Partículas do mineral wollastonita comercial foram utilizadas nos revestimentos como fonte de cálcio para favorecer a calcinação ao redor do implante. Os resultados mostraram um aumento no tempo de resistência à corrosão do metal sem degradação no local implantado e melhoria da aderência do implante ao osso existente. Camundongos foram utilizados para testar o implante revestido. A adição de wollastonita favoreceu a formação de um osso ao redor do implante, porém como maior fragilidade em relação aos ossos pré-existentes nos estágios iniciais de regeneração.

Piccini *et al.* [29] obtiveram revestimentos híbridos a partir da combinação de óxidos de silício e zircônio ligados por um copolímero à base de fluorocarbono e avaliaram o efeito da variação da quantidade de zircônio na fotoatividade do material. Os revestimentos com maior teor de zircônio apresentaram fragilidade, desprendimento e áreas espessas, enquanto as amostras apenas com sílica apresentaram uma maior dureza o que significava um bom grau de reticulação. Mesmo assim, a presença do óxido de titânio foi fundamental para alcançar um efeito fotoinduzido, possivelmente pela solubilização seletiva desse aditivo nas fases orgânicas, essa não está diretamente envolvida nos fenômenos fotoinduzidos.

Kirtay [30] sintetizou revestimentos com caráter anticorrosivo a partir de sílica híbrida, os quais foram depositados em aço pelo processo de imersão. Dois diferentes revestimentos contendo sílica foram preparados, utilizando dois diferentes alcóxidos de silício: GPTMS e APS. O processo de gelificação foi realizado em temperaturas de 100-400°C. Os grupos silanóis resultantes das reações de hidrólise reagem tanto entre si quanto com a superfície do metal. Após o tratamento térmico a ligação entre o revestimento e a liga, Fe-O-Si, foram formadas. Com o aumento da temperatura de gelificação foi observada a remoção dos grupos orgânicos nos géis tratados a 300°C e 400°C. A presença desses grupos melhora a elasticidade dos revestimentos, pois reduzem o aparecimento de fendas durante o tratamento térmico. Os estudos eletroquímicos mostraram que as amostras revestidas apresentam um comportamento de

corrosão mais eficiente em comparação com as amostras não revestidas. As amostras revestidas como o APS exibiram a maior resistência à corrosão em solução de NaCl, o que pode ser relacionado à diferença na estrutura dos precursores com diferentes grupos orgânicos.

Taurino *et al.* [31] obtiveram revestimentos híbridos orgânicos-inorgânicos em substratos de vidro com propriedades hidrofóbicas e com uma maior resistência a riscos a partir da aplicação múltiplas camadas incluindo o PSG. Foram aplicadas quatro camadas. As duas primeiras camadas, uma de resina pura e outra de resina com o VTMS, foram preparadas por *spin-coating*, a terceira, uma camada inorgânica, foi depositada sobre uma resina termo endurecível por *air-brunshing*. A quarta e última camada foi aplicada por *spin-coating*. O maior número de camadas inorgânicas levou ao aumento da rugosidade, em escala manométrica cobria os grandes aglomerados. A utilização do VTEOS como agente de ligação entre a resina e as camadas inorgânicas não alterou a molhabilidade final dos revestimentos.

Jeon *et al.* [32] utilizaram o PSG para desenvolver um novo híbrido com potencial aplicação biomédica e farmacêutica. Eles introduziram uma fase inorgânica de silicato no interior da matriz de um gel polimérico biodegradável a base de PHEA. A transparência do material formado indicou uma boa dispersão nas partículas de sílica no meio, porém com aumento da quantidade de sílica a transparência diminui. Indicando uma possível formação de partículas maiores de sílica com o aumento da concentração no meio. A análise por EDS confirmou a formação dos híbridos, na qual a inserção da sílica conferiu melhor estabilidade térmica ao material, resultado da formação de uma rede reticulada mais densa.

A variação do teor de silício no material influencia diretamente nas propriedades finais. A interferência da razão da fase inorgânica nas características do híbrido é notada nos trabalhos de RIOS e Kahimi. RIOS *et al.* [33] sintetizaram xerogéis utilizando o TEOS e o ETEOS como precursores para a sílica e analisaram o efeito do teor do ETEOS na estrutura e na morfologia do xerogel. Eles obtiveram xerogéis híbridos com um significativo aumento no tempo de gelificação com superfícies mais homogêneas e formação de domínios mais ordenados para o siloxano com o aumento de teor de ETEOS. Kahimi *et al.* [34] obtiveram um híbrido a partir do TEOS do GPTMS, o qual foi sintetizado pelo PSG e utilizado como revestimento anticorrosivo em liga de

alumínio. Eles obtiveram o resultado mais eficiente para a amostra com o maior teor de TEOS, o que demonstrou a influência do teor de sílica nas características do material.

O método sol-gel foi utilizado por Criado *et al.* para a preparação de filmes híbridos orgânico-inorgânicos através de diferentes precursores, na tentativa de investigar a estrutura local de híbridos polisiloxano contendo diferentes grupos alcóxidos (TEOS, TMOS, MTES e MPTS). Os revestimentos foram obtidos em catálise ácida (HNO_3 , pH 1), com razão molar $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{Si}] = 3,5$. A análise estrutural revelou que a formação dos híbridos preparados a partir de TEOS e MTES; e de TMOS e MTES é principalmente por meio da reação de grupos Si-OR. O grau de policondensação inorgânica com uma maior quantidade de TEOS ou TMOS na mistura com MPTS é favorecida, enquanto que a polimerização orgânica é desfavorecida. O grau de condensação dos híbridos utilizando MTES foram superiores aos obtidos MPTS, assim MTES favorece a formação de estruturas orgânicas ramificadas [35].

Catauro *et al.* [36] sintetizaram materiais híbridos orgânico-inorgânicos à base de dióxido de titânio e PCL para ser utilizada no campo biomédico. Os materiais híbridos orgânico-inorgânicos TiO_2/PCL foram preparados pelo PSG utilizando butóxido de titânio (TBT), como um precursor da matriz inorgânica e PCL como o componente orgânico. Ácido acético e o álcool n-butanol foram utilizadas para diminuir a ação catalítica do alcóxido de titânio. A quantidade do titânio foi variada nas amostras. Após a gelificação, os géis foram secos a 50°C secos durante 24 h para remover o solvente residual, sem qualquer degradação do polímero. A separação entre as bandas nos espectros de infravermelho sugere que o acetato atua preferencialmente como um ligante bidentado ao invés de como um ligante em ponte entre dois átomos de titânio. Nos espectros também foi observada a presença da ligação Ti-O-Ti. Análise de MEV/EDS confirmou a formação do híbrido TiO_2/PCL . MEV mostrou que as duas fases, orgânicos e inorgânicos, são indistinguíveis. Todos os revestimentos apresentaram propriedades bioativas. Os resultados da citotoxicidade demonstraram que um aumento na quantidade de PCL resultou em um aumento da viabilidade celular, o que sugere o desenvolvimento de híbridos biocompatíveis TiO_2/PCL para aplicações dentárias e ortopédicas.

El-Hadad *et al.* [37] avaliaram o desempenho de filmes híbridos orgânico inorgânicos em diferentes ligas de magnésio. Foram utilizados MPTS e TMOS como

precursores para a síntese dos híbridos. Os revestimentos foram depositados por *dip-coating* nas ligas de magnésio AZ31 e AZ61 na tentativa de avaliar a interferência do substrato no desempenho do revestimento em meio salino. AFM e MEV e análises XPS revelaram que o revestimento sol-gel formado na superfície da liga AZ61 são muito mais perfeitos e livres de defeitos microscópicos do que aqueles formados na liga AZ31. O que pode ter ocasionado um aumento na taxa de corrosão de cerca de dez vezes maior para a liga AZ31 durante as primeiras 24 h de imersão em 0,6 M de NaCl, em comparação com a liga AZ61. A melhor resistência à corrosão para a primeira semana de imersão na solução de 0,6 M de NaCl foi observada para a liga AZ61, porém é observado o enfraquecimento do efeito barreira com o tempo de imersão, o que facilita o processo de corrosão galvânica, o que não ocorre na liga AZ31. A liga AZ31 apresentou melhores resultados que a liga AZ61 quando exposta longo prazo em ambiente corrosivo.

2.3. Híbridos orgânico-inorgânicos a base de PMMA

O PMMA é polímero biocompatível e algumas de suas características o torna atrativo em comparação a outros polímeros, para a síntese de materiais híbridos. O PMMA possui boa transparência óptica, boa durabilidade química e uma boa estabilidade estrutural, podendo também ser processado em micro e nano escala [38]. Devido a sua alta transparência, o PMMA tem sido estudado para aplicações ópticas, como em lentes, fibras e discos ópticos. Para essa aplicação é de interesse obter as menores partículas possíveis, pois partículas grandes resultam na dispersão óptica e opacidade do material. O PMMA combinado em escala nanométrica com partículas inorgânicas de SiO_2 , TiO_2 ou ZrO_2 , tem sua estabilidade térmica e mecânica melhorada, potencializando o seu uso [39].

Híbridos de classe II permitem a obtenção de materiais homogêneos e estáveis quimicamente devido a natureza das ligações entre as fases. Otsuka e Chujo [40] obtiveram híbridos a base de PMMA/ ZrO_2 utilizando o MPTS como agente acoplador favorecendo a formação de ligações covalentes entre as fases (Classe II). Variando a razão do polímero, observaram qual a condição que o material apresentava o índice de refração mais adequado. A amostra com maior teor de PMMA mostrou uma melhora na transparência em relação à amostra com menor teor e boa dispersão das partículas de zircônia no híbrido.

Apesar da obtenção de materiais com propriedades interessantes, a natureza física das interações entre as fases pode favorecer a separação entre elas. A mesma família de híbridos estudada por Otsuka *et al.* foi obtida por Hu e colaboradores [41], entretanto eles utilizaram o HEMA, um polímero hidrofílico, como agente acoplador, o que permitiu a formação de ligações de hidrogênio entre as partículas de zircônia e o MMA (híbridos de classe I). Eles analisaram a influência da ligação de hidrogênio sobre a dispersão e propriedades de nanopartículas de zircônia. A dispersão das nanopartículas foi melhorada como o HEMA, porém não foram estáveis em contato com o ar e quando submetidas a um aumento de temperatura desestabilizaram irreversivelmente. Ensaaios de tração para os nanocompósitos também mostraram a fragilidade da ligação de hidrogênio para unir as fases, e que as nanopartículas são facilmente destruídas.

As propriedades mecânicas do híbrido siloxano-PMMA depositado em substrato de acrílico foram investigadas por Alvarado-Rivera *et al.* [42]. Eles também estudaram a influência da razão molar do MPTS como agente de acoplamento na estrutura do híbrido. O MPTS contém um grupo metacrilato e grupos silanos em sua estrutura, podendo-se ligar tanto a sílica quanto ao polímero. O sistema acrílico-híbrido mostrou-se ainda mais transparente do que o acrílico isolado e mais resistente quanto à dureza do material. A amostra com menor teor de MPTS apresentou melhor resistência à abrasão, e de acordo com as características do híbrido ele é um excelente candidato para aplicação como revestimentos protetores.

Citado por Morales-Acosta *et al.* [43] como um híbrido com alta transparência, o siloxano-PMMA foi sintetizado pelo PSG variando as frações dos componentes orgânicos e inorgânicos e depositados por *spin-coating* em substratos de silício. Suas propriedades dielétricas foram avaliadas. Os filmes analisados microscopicamente apresentaram uma superfície uniforme e plana, e sua caracterização mostrou que a constante dielétrica do híbrido cresceu em relação a materiais com sílica ou PMMA puros.

As propriedades do siloxano-PMMA podem ser potencializadas quando outras matrizes são inseridas em sua estrutura, como por exemplo, íons de cério IV, que pode ser introduzidos tanto na matriz orgânica quanto inorgânica. A adição melhora as propriedades protetoras do revestimento, principalmente quando inseridos na fase orgânica, pois acelera a polimerização do MMA. A adição do sal de cério na fase

inorgânica, aumenta o grau de policondensação na fase do siloxano, atuando nas fases do híbrido, formando um filme com estrutura mais reticulado [44].

O siloxano-PMMA preparado pelo PSG e aplicado como revestimento anticorrosivo, foi recentemente estudado por Kunst *et.al* [45], porém a adição do TEOS nesse sistema não foi produtiva assim como nos demais trabalhos. O híbrido foi preparado sob catálise ácida de ácido acético, avaliando o efeito da adição do TEOS aos revestimentos. Os revestimentos foram aplicados por dip-coating sobre ligas de estanho (folhas de flandres). As amostras sem adição de TEOS apresentaram melhor desempenho nos testes eletroquímicos de avaliação da resistência à corrosão, demonstrando uma maior resistência à corrosão, além de apresentar um caráter hidrofóbico devido a menor molhabilidade em comparação aos revestimentos com TEOS, com uma menor rugosidade e superior durabilidade. O filme com a adição de TEOS apresentou descontinuidades e cobertura irregular. O que está relacionado ao facto de TEOS em catálise de ácido acético conduzir a formação de uma estrutura permeável.

Outros métodos também podem ser utilizados além do PSTG, Escamilla *et al.* [46] sintetizaram um híbrido a base de sílica e PMMA pelo método de polimerização por emulsão e avaliou o efeito do nanocompósito formado na reconstrução dentária. As proporções sílica/MMA avaliadas 50/50 e 70/30 obtiveram conversão do MMA em polímero de 74 e 65% respectivamente. Foi observada estabilidade térmica relativamente baixa dos compósitos preparados com nanopartículas contendo concentrações de PMMA mais elevadas, o que pode ser explicado pelo fato dos monômeros aumentarem a cadeia do PMMA formando uma rede semi-interpenetrante. Os compósitos preparados com uma maior quantidade de sílica apresentaram uma resistência mecânica mais elevada do que a exibida pelos compostos que foram preparados com a mesma quantidade de sílica, isto pode ser atribuído ao melhor dispersão das nanopartículas híbridas na matriz. As análises das amostras fraturadas mostraram que um menor grau de aglomeração é obtido com a utilização de nanopartículas híbridas como material de enchimento em oposição à utilização de nanopartículas de sílica.

2.4. As ligas de alumínio e a liga AA6063T5

Em 1954 foi criada a Associação do Alumínio (AA) que adotou um sistema de quatro dígitos para identificar as ligas de alumínio. As ligas de Al foram divididas em séries, o primeiro dos quatro dígitos indica o grupo dos elementos majoritários que determinam as propriedades da liga, sendo eles o cobre, silício, magnésio, zinco e manganês, o que corresponde à série da liga. A Tabela 2 apresenta as séries das ligas de alumínio com seus principais componentes e as características da inserção de tais elementos na liga. O segundo dígito indica as modificações que foram feitas à liga, em que a original tem este dígito igual a zero e as que sofrem modificação são numeradas de 1-9 [47]. Os dois últimos dígitos estão relacionados com a quantidade dos principais elementos inseridos na liga. Na série 1xxx composta somente por alumínio, esses dígitos estão relacionados com a pureza da liga, por exemplo, a liga 1145 tem uma pureza de 99,45%, enquanto a liga 1200 tem uma pureza 99% [48].

Tabela 1. Designação da série e efeitos dos principais elementos da liga em suas propriedades [49].

Elementos	Série	Efeito dos elementos da liga
Alumínio	1xxx	Excelente resistência a corrosão Baixa resistência mecânica Excelente usinabilidade
Cu	2xxx	Aumenta a resistência mecânica Diminui a resistência a corrosão Aumenta a ductabilidade/soldagem dificultada
Mn	3xxx	Aumenta a resistência mecânica Boa resistência corrosão
Si	4xxx	Reduz o Ponto de fusão e o coeficiente de expansão Diminui a usinabilidade e melhora a soldabilidade
Mg	5xxx	Aumenta a resistência mecânica Melhora a resistência a corrosão em meio salino Soldagem facilitada
Si e Mg	6xxx	Melhora as propriedades mecânicas Boa resistência à corrosão
Mg e Zn	7xxx	Aumenta a resistência mecânica Aumenta a ductilidade

A resistência à corrosão das ligas de alumínio é dada pela rápida formação de um óxido na superfície, o qual está relacionado com a pureza da liga. Desta forma quanto maior a inserção de elementos na liga, menor a pureza e menor a resistência à corrosão. Ezuber *et al.* [50] testou a resistência a corrosão das ligas AA5083 e AA1100

em água do mar. As curvas de polarização (CP) de ambas mostraram que sofreram algum tipo de corrosão pela água do mar, apresentando um melhor comportamento para a amostra com maior concentração de alumínio (AA1100). Apesar das ligas de alumínio testadas terem apresentado uma taxa de corrosão baixa, a película de óxido pode ser decomposta quando exposta a meios agressivos, tal como ambientes de cloreto gerando a corrosão localizada, mais conhecida como corrosão por pite. Por isso a utilização de revestimentos protetivos para minimizar os efeitos da corrosão são relevantes nestes tipos de ligas.

As ligas de alumínio da série 6xxx também são utilizadas em aplicações marítimas [50], as principais características da série são a combinação de propriedades: boa resistência à corrosão, excelente conformabilidade, boa soldabilidade, fácil reciclagem e boa resposta ao calor, o que faz com que sejam as principais ligas utilizadas também em painéis automotivos. A combinação entre os elementos básicos da liga formam o precipitado Mg_2Si , o qual se encontra dissolvido na liga e melhoram suas propriedades mecânicas [51].

A nomenclatura das ligas da série varia de acordo com a quantidade de Silício e Magnésio. A Figura 3 apresenta a variação da composição em função da quantidade de Mg e Si das ligas da série 6000 e suas nomenclaturas.

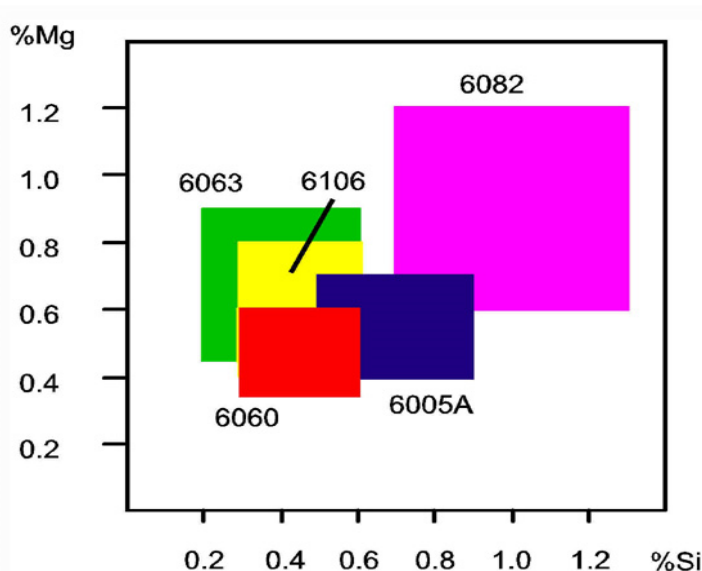


Figura 3. Variação da composição em função da quantidade de Mg e Si das ligas da série 6000 e suas nomenclaturas [47].

As ligas da série 6xxx são materiais formados por precipitação, os precipitados formados ditam a morfologia, distribuição das propriedades mecânicas e comportamento ambiental dos materiais, como também são responsáveis pelo fortalecimento da liga. A microestrutura é controlada por meio de tratamento térmico, que possui requisitos específicos a serem cumpridos e pode ser produzida numa variedade de condições [52]. A Tabela 3 abaixo apresenta os tipos de tratamentos térmicos e suas características.

Tabela 2. Especificação dos tipos de tratamento térmico [49].

Designação	Tipo de tratamento
T1	Conformação em temperatura elevada; Resfriamento natural. Produtos não trabalhados a frio após o resfriamento.
T2	Conformação em temperatura elevada; Resfriamento natural; Produtos trabalhados a frio após o resfriamento.
T3	Solubilizado; Envelhecido naturalmente; Produtos trabalhados a frio após solubilização.
T4	Solubilizado; Envelhecimento natural; Produtos não trabalhados a frio após solubilização.
T5	Conformação em temperatura elevada; Resfriamento; Envelhecimento artificial.
T6	Solubilizado; Envelhecido artificialmente; Produtos não trabalhados a frio após solubilização.
T7	Solubilizado; Estabilizado (super envelhecimento) além da máxima dureza
T8	Solubilizado; Envelhecido artificialmente; Produtos trabalhados a frio após solubilização.
T9	Solubilizado; Envelhecido artificialmente; Produtos trabalhados a frio

Durante a solidificação ocorre à formação dos precipitados intermetálicos, que conferem as características específicas de cada liga. Nas ligas da série 6000 além dos elementos inseridos intencionalmente, como Mg e Si, outros elementos estão presentes e podem ocasionar na formação de outras fases além da de interesse (Mg_2Si). Fatores como a exatidão na composição da liga e a condição de fundição influenciam

diretamente na formação das fases intermetálicas, demonstrando a importância do tratamento térmico e o quão interfere na estrutura do material [53].

O tratamento T6 foi utilizado por Kondoh *et al.* [54] na superfície da liga 6063. reforçada com nanotubos de carbono com o objetivo de controlar a resistência a corrosão do material. Os autores constataram que o efeito da solubilização e envelhecimento do tratamento térmico T6 na microestrutura, juntamente como comportamento mecânico dos nanotubos de carbono na liga 6063 não foi eficaz para melhorar a resistência mecânica devido a poucos precipitados da fase Mg_2Si , pois o magnésio necessário para a precipitação formou outros compostos estáveis ao redor dos nanotubos de carbono durante o tratamento a quente.

A liga de alumínio 6063 sem tratamento térmico especificado possui aplicações industriais na construção civil, em tubos de irrigação, móveis e iluminação. A especificação dos elementos presentes na liga é apresentada na Tabela 3 abaixo.

Tabela 3. Composição química da liga de alumínio 6063, expressa em porcentagem (%) [48].

CBA ASTM	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Outros elementos	Al
6063	0,20- 0,60	0,35	0,10	0,10	0,45- 0,90	0,10	0,10	0,10	0,15	Restante

Cheng-Yu *et al.* [55] utilizaram a liga 6063 como substrato para o estudo de um filme anticorrosivo formado a partir da conversão química do cromo (III). A amostra foi previamente polida com lixas de diferentes granulometrias e imersas em solução de NaOH 5% durante dois minutos, após o tratamento foi imersa em solução contendo o cromo trivalente. Os ensaios de corrosão foram realizados por medidas eletroquímicas, após imersão da amostra em solução de NaCl 3,5%, no qual o desempenho das amostras com o sem o tratamento de cromo foram comparados. A partir das CP é possível observar uma diminuição da corrente de corrosão, após a dição do cromo, principalmente no sentido anódico. No diagrama de Nyquist para a amostra tratada há um aumento de cerca de 30 vezes no diâmetro do semicírculo, o que sugere que a

presença do cromo melhora a proteção da liga, protegendo contra a corrosão quando a liga é exposta a meios corrosivos.

A liga 6063 com o tratamento T5 é utilizada na fabricação de peças para a indústria automotiva e em arquitetura. Esta liga apresenta boas propriedades de soldagem e resistência à corrosão. Na maior parte das suas aplicações é submetido a cargas mecânicas e ambientais, podendo gerar corrosão por fadiga quando a liga está exposta a meios corrosivos. Quando expostas em ambientes com cloreto, mesmo que não sofra a pressão de uma carga, essa liga sofre corrosão por pite o que interfere na sua resistência mecânica, que é diminuída quanto maior a taxa de corrosão, ocasionando fissuras com menor carga em comparação com amostras não corroídas [56], o que compromete sua efetiva utilização e potencializa o uso de revestimentos anticorrosivos para esta liga.

Quando a liga 6063T5 é submetida a diferentes temperaturas e tempos de envelhecimento sua resistência à fadiga pode ser comprometida. Siddiqui *et al.* [57] avaliaram tais propriedades sob a influência da água do mar. A liga foi avaliada em temperaturas variadas entre 120 e 240 °C, por um período de 3, 5, 7 e 9 horas. A amostra foi imersa em água do mar de 2 a 30 semanas. Observou-se que à medida que o tempo de imersão em água do mar aumenta, há diminuição contínua na propriedade de resistência à fadiga da liga de Al-Mg-Si, devido a seu envelhecimento. Tal resistência aumenta com o aumento da temperatura e tempo de envelhecimento, o que pode ser explicado devido ao recozimento de defeitos a uma temperatura levada. A melhor temperatura de recozimento foi a 180°C, envelhecido por 9 horas, no qual alcançou o máximo da resistência mecânica.

Outra aplicação da liga 6063 com tratamento T5 é na fabricação de turbinas para geração de energia hidrocínética. Um tipo de energia ambientalmente favorável, que está em seus estágios iniciais. Utiliza a força da água de mares e rios para a geração de energia. Nesta aplicação a liga é exposta a ambientes com cloretos, que podem ocasionar na corrosão e degradação da liga, diminuindo sua vida útil. As turbinas com eixo vertical confeccionadas com a liga de alumínio permite uma maior produção de energia mesmo em um rio raso, de acordo com o diâmetro da lâmina em relação a profundidade do rio [58].

2.5. Revestimentos como proteção anticorrosiva em ligas de alumínio

Estudos da liga 6063 com a especificação T5 com revestimentos protetores anticorrosivos não foram reportados, o que pode ser considerado um fator motivador. Para outras ligas de alumínio esse estudo é recorrente. Revestimentos a base de siloxano foram aplicados sob a superfície da liga 6063-T6 por Pantoja *et al.* [59]. Tais materiais tem o desempenho de proteção conhecido desde 1990. Os autores analisaram o processo de hidrólise do MPTS em diferentes tempos, utilizando ácido acético a pH 4 como catalisador, na formação do revestimento sobre a liga de alumínio. As soluções do MPTS hidrolisado foram preparadas variando o tempo entre 15 a 120 minutos, sob agitação constante. Após a síntese a liga foi imersa na solução por 5 e 10 minutos e posteriormente seca em forno a 100°C por 30 e 60 minutos. A formação do revestimento foi acompanhada por FTIR-ATR. Uma análise semi-quantitativa dos espectros, demonstrou que em 45 minutos há um aumento na intensidade das bandas relacionadas a formação do silanol (Si-OH), nesse tempo as reações de hidrólise são favorecidas. Após 45 minutos a intensidade dessas bandas diminui e há um aumento da banda referente à ligação Si-O-Si, sugerindo que a partir de 45 minutos a reação de condensação é favorecida. Em todos os tempos de síntese foi possível observar a presença da banda Si-O-Al, demonstrando a formação da ligação entre o filme e o substrato. O tempo de 60 minutos de hidrólise foi o ponto de equilíbrio para a formação das ligações com o substrato e as reações de condensação.

Hu *et al.* [60] utilizaram revestimentos de conversão química sobre a liga de alumínio AA6061 reforçada com alumínio borato ($\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$). Os revestimentos foram obtidos por imersão em solução de cloreto de ferro (FeCl_3) contendo várias concentrações de peróxido de hidrogênio (H_2O_2). Os revestimentos de conversão à base de cério melhoraram a resistência à corrosão da liga, porque inibiram as reações anódicas em um ambiente contendo cloretos. A concentração de H_2O_2 em solução de cério teve considerável efeito sobre as propriedades anticorrosivas, favorecendo a formação do óxido de cério ($\text{CeO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Nas amostras com 50 e 150 mL de H_2O_2 a formação do óxido foi dificultada pela baixa concentração de H_2O_2 no meio. Uma proporção elevada da razão Ce/Al foi observada para a amostra contendo 100 mL de H_2O_2 . Na amostra com 150 mL, apesar do maior volume de água oxigenada. A alta concentração de oxigênio na solução promoveu o aumento do pH e favoreceu a

combinação de parte do cério com o OH livre, ocasionando a redução de H_2O_2 . Não foi observada correlação entre o estado de oxidação de cério e proteção contra corrosão.

Rosero-Navarro *et al.* [61] sintetizaram revestimentos híbridos com o PSG, a partir do TEOS, MPTS e um monômero EDGMA em catálise ácida (HNO_3). Os autores investigaram a cinética de hidrólise/condensação em função da concentração, avaliando a proteção contra corrosão do filme em ligas de alumínio AA2024. Os revestimentos foram depositados por *dip-coating* e avaliados por curva de polarização e EIS. Os autores concluíram que o tempo de gelificação do sol é inversamente proporcional à concentração, influenciando a estabilidade da solução que se mostrou estável quando estocado por 40 horas à 5°C. Os revestimentos resistiram por mais de 360 horas em meio de NaCl, porém curvas de CP mostraram que filmes com uma polimerização em torno de 36% apresentam muitos defeitos.

Rodič *et al.* [62] aplicaram revestimentos híbridos para proteção anticorrosiva sobre a liga de alumínio 7075-T6. Os revestimentos foram preparados utilizando TEOS, MPTS e alcóxido de zircônio (ZTP), com metacrílico (MAA). Ao sol com o TEOS foi adicionado água acidificada. Os dois sóis foram misturados e avaliados por FTIR-ATR e RMN. Os sóis foram envelhecidos por dois dias e aplicados por *spin-coating* sobre a liga. Devido à alta reatividade do grupo Si-OR sob condição ácida, a reação conduz o crescimento da cadeia e a formação de um polímero linear entre os dois precursores, formando um material de baixa porosidade. Os espectros de RMN mostraram que o MPTS é o primeiro hidrolisado para produzir um derivado de Si-OH que em seguida, reage com TEOS para formar uma ligação Si-O-Si. Esta ligação é o ponto de partida para a formação de uma rede de silicato, o híbrido com o zircônio é incluso no passo seguinte. Após aplicar a solução coloidal sobre o substrato, a polimerização pode ser iniciada a temperatura ambiente ou a 100 ° C.

Li *et al.* [63] utilizaram o precursor TTPI na preparação de um sol aplicado como revestimento em liga de alumínio e cobre. Os revestimentos foram aplicados nos substratos por *dip-coating* e *drop-coating*. A análise estrutural demonstrou a formação da rede cruzada de silício (Si-O-Si) pelo PSG, pois essa ligação não está presente no TTPI puro. A resistência à corrosão foi avaliada por voltametria cíclica, demonstrando uma menor corrente de redução para ambos os substratos de acordo com a maior concentração do precursor.

Os materiais sintetizados pelo PSG utilizados como revestimentos protetores são quimicamente inertes e possuem uma microestrutura controlada, na qual a fase orgânica além de melhorar a aderência do revestimento reduz a porosidade. Revestimentos híbridos sintetizados a partir do MTES e sílica coloidal por PSG foram dopados com nitrato de cério em diferentes concentrações e aplicados na liga de alumínio AA2024 por pulverização. A análise da superfície mostrou uma camada fina e transparente de revestimento que cobre a superfície de forma uniforme e também livre de quaisquer poros, rachaduras ou defeitos. As amostras revestidas apresentaram menor corrente de corrosão em comparação com o substrato vazio indicando reforçada proteção anticorrosiva. Com 1 hora de imersão em NaCl a amostra com menor teor de cério apresentou melhor desempenho, o que foi modificado após 168 horas de imersão deslocando o melhor desempenho para a amostra com maior teor do sal. A característica do material como revestimento anticorrosivo é atribuída a formação de óxidos de cério na superfície da liga [64].

2.6. O uso de molibdatos na inibição à corrosão

Para potencializar o efeito da proteção corrosiva de ligas metálicas e conferir maior caráter passivante proporcionado pelos revestimentos híbridos, espécies químicas com potencial capacidade de atuarem como inibidores de corrosão têm sido inseridos na matriz de alguns sistemas. O uso de molibdatos como inibidor de corrosão tem sido observado na literatura em ligas com diferentes composições, com bons resultados para a proteção das ligas o que sugere um bom desempenho do molibdênio como espécie química para inibir adsorção de cloretos na superfície de ligas de alumínio [65].

Os molibdatos possuem forma estrutural M_2MoO_4 , e contém um íon tetraédrico MoO_4^{-2} , em sua forma sólida e em solução. O sal de amônio é um dos mais utilizados como fonte de Mo na inibição a corrosão, devido a sua boa solubilidade em água. O ânion Mo (VI), presente no sal de amônio, é um fraco oxidante o que o torna atraente para o uso em sistemas com substâncias orgânicas oxidadas. Os molibdatos são um dos poucos inibidores inorgânicos que não são considerados poluentes tóxicos. Devido a isto e a sua eficácia, molibdatos estão cada vez mais substituindo inibidores, como o cromato, nitrito, fosfato e borato. Ao contrário de muitos outros metais de transição, Mo tem sido descrito como tendo uma toxicidade extremamente baixa [66].

O molibdato de sódio (Na_2MoO_4) é uma fonte de Mo com bons resultados quando utilizado como inibidor de corrosão. Emregul e Aksut [67] avaliaram o efeito do molibdato de sódio na corrosão por pite em alumínio puro, utilizando soluções de molibdato a pH 3,7 e 10. Em solução de NaSO_4 , com e sem a adição de molibdato em diferentes concentrações, é observado o deslocamento para potenciais mais nobres com o aumento da concentração de molibdato no meio, demonstrando o efeito da passivação do filme. Nas medidas em solução de sulfato foi observado um pico em -1,25 V relacionado à reação do molibdato em meios alcalinos. Em ambiente de cloreto de sódio observou-se uma competitividade na adsorção dos íons molibdatos com cloretos. Nesse sistema a inibição da formação do pite a medida que aumenta a concentração de molibdato também pode ser observado, porém nesse caso o grau de inibição depende da concentração dos íons cloreto em solução. A inibição mais efetiva é observada quando as concentrações de cloreto e molibdato são iguais. Mantendo essa condição foi analisado o efeito da variação do pH do meio. Em solução alcalina, pH 7 e 10 foi observado um circuito capacitivo em alta frequência, atribuído a formação de um filme passivo, o que não ocorre em solução com pH 3, na qual é atribuída a formação de um filme não passivo.

Li *et al.* [68] avaliaram o efeito de inibição de Na_2MoO_4 sobre a corrosão de alumínio em solução de ácido fosfórico a 1M. A taxa de corrosão diminuiu com o aumento da concentração do inibidor, devido a maior adsorção do molibdato na superfície do alumínio à medida que a concentração do sal aumenta. Nas curvas de polarização foi possível observar um deslocamento para valores menores de corrente e potencial de corrosão mais positivo com o aumento da concentração do sal, indicando que o molibdato atua como um inibidor anódico. O diagrama de Nyquist da liga com diferentes concentrações do sal mostrou a formação de três arcos. O arco em alta frequência pode ser atribuído à dispersão de frequência devido a heterogeneidade da superfície do eletrodo. Em média frequência o ciclo indutor pode ser atribuído a adsorção de íons, como H, O ou espécies do inibidor na superfície da liga. O pequeno arco em baixa frequência pode ser atribuído à dissolução da camada de óxido, considerando a dificuldade em obter alumínio sem óxido na superfície, devido à rápida passivação. O mecanismo de inibição do íon não é explicado somente pela adsorção do molibdato na liga, mas também pela ação do fosfato na formação de heteropoliácidos de

molibdato em solução, os quais podem coordenar com o Al^{+3} e formar uma série de complexos que ao adsorverem na superfície da liga formam a camada protetora.

Yasakau *et al.* [69] obtiveram um sol estável com adição de nanofios de molibdato de cério e aplicaram sobre a liga de alumínio AA2024 para proteção contra corrosão. Os nanofios distribuíram-se uniformemente dentro da matriz, possibilitando a formação de um revestimento sol-gel sem provocar a formação de defeitos, demonstrando boa compatibilidade entre a matriz e os nanofios de molibdatos de cério. Ao avaliar a solubilidade dos íons na matriz sol-gel, e foi verificado que o cério possui maior solubilidade em ambientes mais ácidos, e o oposto ocorreu para o molibdênio, mais solúvel em meios básicos. Essa solubilidade pode ocorrer durante a síntese, os nanofios podem liberar íon em ambiente aquoso que atuam como um modificador na matriz do sol. As amostras contendo os nanofios demonstraram uma proteção mais efetiva contra corrosão, que está associada à combinação da ação do cério e do molibdato.

Zang *et al.* [70] analisaram o efeito da inibição da corrosão do híbrido a base do HEDP um agente quelante de ação anódica, dopado com Mo em comparação com revestimentos a base de cromatos em ligas de aço galvanizado. Resina epóxi foi utilizada para auxiliar na formação do filme e derivados silanos como agente de acoplamento. Os revestimentos foram aplicados na liga por imersão simples. A avaliação da resistência por névoa salina, até 72 horas de imersão demonstrou o caráter protetivo dos revestimentos em comparação ao aço puro. Após 6 horas de ensaio o aço apresentou uma taxa de 70% de área corroída, a qual chegou a 100% após 12 horas de teste. O revestimento com Mo apresentou somente 2% da área corroída após 72 horas de ensaio, enquanto o cromo não sofreu corrosão após o mesmo tempo de teste. O comportamento eletroquímico por EIS e CP foram avaliados em solução de NaCl 3,5% como eletrólito. Os resultados indicaram que os dois filmes melhoraram a resistência à corrosão do aço e o revestimento de Mo apresentou a mesma eficácia que o revestimento com cromo.

Revestimentos anticorrosivos a base de Mo sobre a liga de alumínio AA6061 T6, foram preparados por Hamdy [71] utilizando o método sol-gel. A superfície do substrato foi previamente tratada para a aplicação do revestimento, através de quatro diferentes métodos, os quais foram comparados entre si utilizando a liga sem tratamento

como referência. A deposição do filme foi feita por simples imersão. A amostra polida mecanicamente não apresentou boa proteção para a liga. Após a imersão da amostra em NaCl foi observada a formação de uma espessa camada de óxido de alumínio, o qual não possibilitou a difusão do íons na superfície, ocasionando na corrosão localizada. O tratamento da superfície mostrou-se como um fator importante para o desempenho do filme. A decapagem com KOH e posterior imersão em água fervente para tornar a camada de óxido mais espessa, apresentou bom desempenho protetivo para a liga, com resistência da superfície cerca de 5 vezes maior que o tratamento anterior. Isso demonstra que o revestimento com molibdato sem a modificação da superfície não oferece uma boa proteção contra corrosão.

Hamdy *et al.* [72] utilizaram a mesma liga como substrato para revestimentos anticorrosivos, em que utilizou a decapagem com KOH como etapa de três diferentes tratamentos de limpeza da superfície, após a limpeza a deposição do filme foi feita por dois processos, a imersão total e a ativação eletroquímica. Ambos os processos utilizaram soluções de molibdato de sódio com pH 7 e 9. Apesar de utilizar diferentes pHs, os resultados são semelhantes ao trabalho anterior, no qual as amostras que passaram por um processo de reforçamento da camada de óxido após a decapagem apresentaram melhores resultados. As amostras em pH 9, que não passaram por esse processo apresentaram corrosão localizada após 30 dias de imersão em NaCl, devido a dissolução do alumínio em pH alcalino. Enquanto que com o espessamento óxido o aumento da taxa de corrosão foi observado a partir de 45 dias. Em pH 7, os melhores resultados de acordo com o tratamento da superfície foram mantidos. A maior resistência dessas amostras é devido ao aumento da incorporação dos íons Mo(IV) e Mo(VI) na estrutura porosa do óxido de alumínio. O ambiente em pH 9 não apresentou efeito positivo na resistência à corrosão, devido a dissolução do alumínio. O processo de ativação eletroquímica por polarização mostrou-se mais favorável para a proteção da liga de alumínio, no qual foi observado uma quantidade de molibdato maior na superfície da amostra em comparação ao método de imersão total.

Liang *et al.* [73] utilizaram um revestimento a base de molibdato para proteção da liga de alumínio AA8021. Os revestimentos foram aplicados na liga por conversão química utilizando molibdato de amônio, avaliando o efeito da variação da temperatura de formação do filme. A análise da morfologia da superfície demonstrou que os revestimentos formados sobre o substrato apresentaram rachaduras, devido a

desidratação da camada. Com o aumento da temperatura houve a formação de mais buracos, com mais fissuras e tamanho menor dos blocos. Tendo também um aumento da espessura sem alteração na composição. Observou-se a presença de picos referentes à fase MoO_3 e MoO_4^{2-} do molibdato, podendo-se inferir que o revestimento é composto por $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$, MoO_3 e $(\text{MoO}_3)_x(\text{P}_2\text{O}_5)_y$. Todas as amostras com o revestimento baseado na conversão de molibdato apresentaram um desempenho anticorrosivo mais eficiente que a liga pura, sendo a liga tratada com 40°C a que gerou a melhor resistência a corrosão.

Feng Li *et al.* [74] utilizou molibdato de sódio como dopante para o copolímero sintetizado a partir do polipirrol e polianilina, aplicando o material como revestimento anticorrosivo sobre a liga de aço inoxidável 304 por deposição eletroquímica. O copolímero foi eletrodepositado por voltametria cíclica, o dopante foi inserido na mesma solução com ácido oxálico e o copolímero. A comparação entre o copolímero sem e com adição de molibdato sugeriu que o molibdato pode ter ação catalítica sobre a polimerização devido ao favorecimento da formação do copolímero dopado. Os ensaios de corrosão foram feitos em soluções ácidas, em diferentes tempos por Voltametria Linear, Polarização potenciodinâmicas e EIS. O revestimento dopado com molibdato apresentou significativa proteção contra corrosão em comparação com o copolímero não dopado. Em 42 horas de imersão o copolímero com molibdato ainda apresentou proteção eficiente, enquanto que o copolímero não dopado rompeu o efeito barreira do filme após 2 horas de imersão no meio eletrolítico, indicando que revestimentos com molibdato exibem proteção significativa para aço inoxidável contra o ataque corrosivo.

Winiarski *et al.* [75] analisaram a interferência da adição do molibdênio na estrutura, morfologia e resistência a corrosão do revestimento Zn-Co-Mo, sobre a liga de aço AISI 1015. Para isso foram feitos revestimento com Zn e Zn-Co, sem adição de molibdênio. O efeito da variação do pH durante a deposição do revestimento também foi avaliado. Em todos os pHs (5.5, 5.7 e 5.9) os revestimentos são homogêneos, bem diferentes da morfologia do Zn e Zn-Co puros e apresentam alguns nódulos na superfície decorrente da estrutura micro esferoidal. Os nódulos aumentam à medida que diminui o pH. À medida que aumenta o pH o zinco na forma metálica torna-se o metal predominante. A forma predominante do molibdênio no revestimento é na forma de óxido, e sua maior quantidade é observada para o pH 5.9, porém a melhor qualidade dos revestimentos foi observada em pH 5,5 e 5,7. No pH 5,7 o revestimento com

molibdênio apresentou um deslocamento para potenciais mais nobres, em relação aos outros pHs e a amostra Zn-Co. Resultado que se comprova nas medidas de impedância, com uma resistência a corrosão mais efetiva para a amostra com molibdênio, devido a modificação estrutural do filme causada pela adição do dopante.

3. Objetivos

- **Geral**

Desenvolver materiais híbridos siloxano-PMMA de classe II e estudar as propriedades anticorrosivas dos revestimentos híbridos preparados pelo PSG dopados com molibdênio e seus mecanismos de atuação na liga de alumínio da série AA6063T5.

- **Específicos**

- ✓ Sintetizar e caracterizar os revestimentos híbridos dopados ou não com íons Mo;
- ✓ Desenvolver revestimentos híbridos orgânico-inorgânicos pelo PSG com boa aderência à liga AA6063T5, alta estabilidade térmica e mecânica;
- ✓ Avaliar a resistência à corrosão e a eficiência de proteção da liga de alumínio AA6063T5 revestida com os sistemas híbridos orgânico-inorgânicos siloxano-PMMA dopados ou não com molibdênio;
- ✓ Compreender a influência do molibdênio na estrutura do material final;
- ✓ Entender o mecanismo de atuação do molibdênio na matriz híbrida;
- ✓ Analisar o mecanismo de atuação do molibdênio nas propriedades anticorrosivas.

3. Procedimento experimental

3.1. Síntese do híbrido siloxano-PMMA

Todos os reagentes foram utilizados como recebidos e estão disponíveis comercialmente: tetraetoxi silano (TEOS, Aldrich), 3-metacriloxipropil trimetoxi silano (MPTS, Aldrich), Tetrahidrofurano (THF, Neon) e Molibdato de amônio $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Impec). O metacrilato de metila (MMA, Aldrich) foi previamente destilado para remoção do inibidor de polimerização (hidroquinona) e possíveis impurezas. Peróxido de benzoíla (BPO, Vetec) foi recristalizado em solução etanólica.

A síntese do híbrido siloxano-PMMA foi feita em duas etapas. A primeira etapa consistiu na preparação do copolímero PMMA-co-PMPTS baseado no trabalho de Carvalho *et al.* [76], no qual o MMA foi copolimerizado via polimerização radicalar utilizando BPO como iniciador térmico. A síntese foi realizada em refluxo de THF em um balão de fundo redondo de três bocas sob agitação magnética e banho-maria com temperatura de 70 °C. Para o controle da temperatura foram utilizados dois termômetros, um em uma das bocas do balão e outro em contato o banho-maria. A temperatura do refluxo é limitada pelo ponto de ebulição do solvente, THF, o qual é equivalente a 67 °C. A Tabela 4 apresenta a quantidade dos reagentes utilizados para síntese do copolímero.

Tabela 4. Quantidade dos reagentes utilizados para a síntese do copolímero.

MMA	MPTS	BPO	THF
39,6 mL	8,8 mL	48 mg	240 mL

Visando estudar a influência do tempo de síntese nas características estruturais do híbrido resultante, o copolímero foi preparado com diferentes tempos de refluxo, 3, 6 e 15 horas. A presença do BPO promoveu a polimerização do MMA e consequente formação do PMMA e a copolimerização entre PMMA e o MPTS. O MPTS é um alcóxido modificado por um grupo metacrilato que atuou como agente acoplador entre o componente orgânico PMMA e o inorgânico TEOS, permitindo a formação de um híbrido de classe II. A Figura 4 apresenta as fórmulas estruturais dos principais componentes utilizados na síntese.

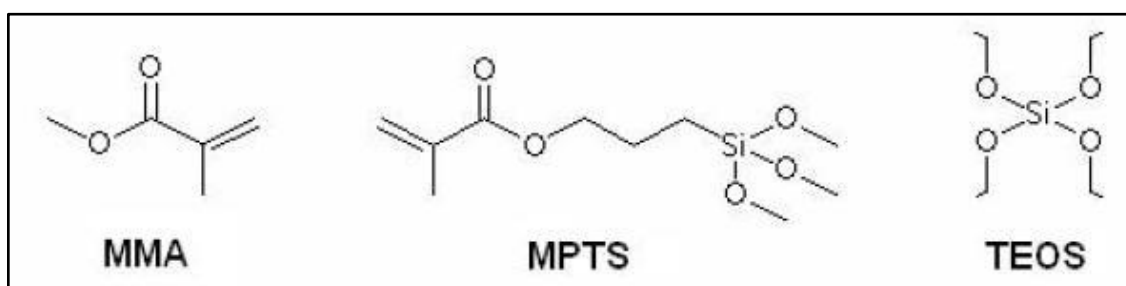


Figura 4. Fórmulas estruturais dos reagentes utilizados para a síntese dos híbridos.

A segunda etapa da síntese consistiu na preparação do híbrido, em sistema de refluxo sob agitação magnética em banho-maria. Uma alíquota de 15 mL da solução do copolímero foi misturado com TEOS a 50°C. Após cinco minutos, uma solução de HNO₃ a pH 1 diluído em 2 mL de THF foi adicionada. Esta solução promoveu as reações de hidrólise ácida, agindo como um catalisador. O aquecimento e agitação foram mantidos por 30 minutos. Após interrupção do aquecimento o balão com a solução foi colocado em banho de gelo, para garantir a cessação das reações. A solução foi armazenada no refrigerador. A Tabela 5 apresenta a quantidade de reagentes utilizados na síntese.

Tabela 5. Quantidade de reagentes utilizados na síntese do híbrido para cada alíquota de 15 mL do copolímero.

PMMA-co-PMPTS	TEOS	HNO ₃
15 mL	0,85 mL	0,36 mL

Para estudar a influência dos íons de molibdênio na estrutura e propriedades do sol híbrido siloxano-PMMA, um sal como fonte de molibdênio foi inserido na matriz. O sal utilizado foi o molibdato de amônio, que possui boa solubilidade em meio ácido. Desta forma, o sal foi previamente diluído em HNO₃ e adicionado á síntese na sequência em que o ácido foi adicionado, após o TEOS. Devido à instabilidade do sal de molibdato a temperaturas mais elevadas, manteve-se a temperatura constante de 50°C, pois acima disto poderia haver precipitação do sal [77]. Os sóis híbridos foram preparados com 4 diferentes razões do dopante: 100, 500, 1000 e 3000 ppm . A razão água silício foi variada de acordo com a solubilidade do sal em meio ácido. As amostras sem dopante e com 100 e 300 ppm tem razão molar H₂O/Si=3,5 , enquanto as amostras com 1000 tem razão H₂O/Si= 5,0 mols e 3000 ppm tem razão H₂O/Si=7,0 mols. A quantidade dos demais precursores foi mantida em todas as amostras: TEOS/MPTS= 2 mols e MMA/MPTS = 10 mols.

Para a caracterização estrutural, os sóis híbridos dopados e não dopados foram submetidos à temperatura de 100°C por 24 horas para obtenção de um gel úmido. Após a secagem um xerogel foi obtido que foi macerado até ficar na forma de um pó fino para as análises.

3.2. Preparação do substrato

Os híbridos foram utilizados como revestimentos sobre a liga de alumínio disponível comercialmente da série AA6063T5. O substrato foi obtido da indústria em chapas e cortadas nas dimensões 19,5x 24 x 3,3 mm. A Figura 5 apresenta a fotografia do substrato utilizado.



Figura 5. Imagem do substrato de alumínio AA6063T5.

O substrato foi submetido a um tratamento de superfície por uma solução alcalina. A liga foi previamente limpa com água deionizada, imersa em etanol (99% Neon) durante 5 min, e imersa num banho de acetona (99%, Neon) em ultrassom por 5 min. Após a limpeza a liga foi atacada com solução alcalina contendo 3 mol/L NaOH/1 mol/L NaCl/0,5 mol/L Na₂SO₄ por 30 min a 50 °C. Após esse ataque, a amostra foi lavada com água deionizada, imersa em solução 3,2 M HNO₃ por 1 min, lavada com água deionizada novamente e seca com ar frio. O NaOH tem a função de dissolver o alumínio, o cloreto tem a função de manter a superfície ativa e o sulfato diminui a velocidade de ataque da amostra. Este tratamento superficial foi desenvolvido no laboratório de Eletroquímica do Instituto de Química da UNESP e foi utilizado no estudo de ligas de alumínio [49]. O pré-tratamento da superfície do substrato é importante para melhorar a aderência do revestimento, assegurando uma superfície adequada para receber o filme e uma boa molhabilidade [64].

3.3. Deposição dos filmes

A deposição dos sós híbridos nos corpos de alumínio para formação do revestimento foi feita por dip-coating utilizando um equipamento Marconi. Esse processo consiste na retirada, a uma velocidade controlada, do substrato imerso no sol híbrido. Desse modo, esse processo pode ser dividido em cinco etapas: imersão, emersão, deposição, evaporação e drenagem (ilustradas na Figura 5). O tempo de imersão foi o equivalente a 60 segundos, o tempo de emersão foi de 300 segundos, a

descida foi de 400 mm/min e a elevação foi de 140 mm/min, o procedimento foi repetido 3 vezes [39]. Um esquema para as etapas de deposição do filme é apresentado na Figura 6.

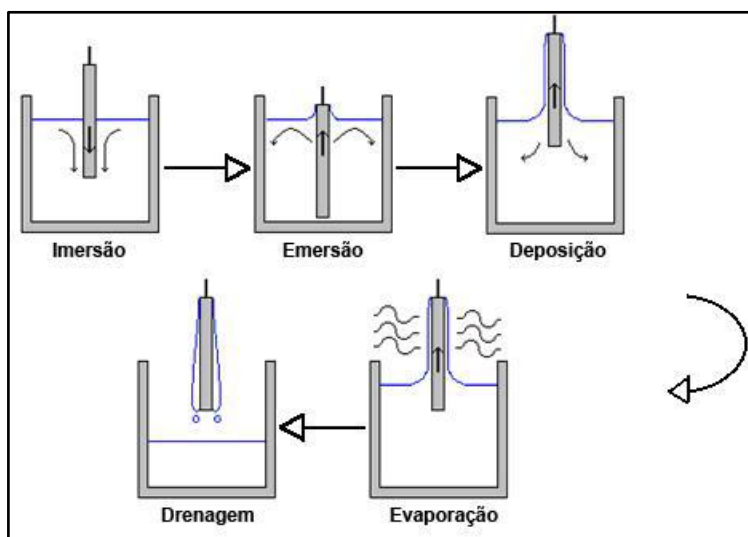


Figura 6. Esquema das etapas envolvidas na deposição do filme por dip-coating [49].

3.4. Caracterização

3.4.1. Caracterização estrutural

3.4.1.1. Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

As medidas de espectroscopia no infravermelho foram realizadas utilizando um aparelho Shimadzu modelo IR Prestige-21 com transformada de Fourier, na região com faixa de absorção entre 4000 e 400 cm^{-1} . Os espectros foram obtidos utilizando pastilhas de Brometo de potássio (KBr) com as amostras em pó ou na forma líquida (sol). Tal medida avaliou qualitativamente a presença dos modos vibracionais de espécies poliatômicas após a síntese dos sóis híbridos dopados e não dopados.

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

As medidas foram realizadas na linha de luz D1B- SAXS1 no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) em Campinas-SP. O feixe de raios-X espalhado apresentando um comprimento de onda (λ) de 1,488 angstrom foi detectado em um detector Pilatus 300k. A distância amostra-detector foi de 813.6 mm, permitindo um intervalo do vetor de espalhamento, q [$q = (4\pi/\lambda) \sin\theta$] de 0,3 até 5,3 nm^{-1} , no qual $2\theta =$ vetor de espalhamento. As medidas foram realizadas a temperatura ambiente e um sal

de behenato de prata foi medido sobre as mesmas condições para calibrar a distância amostra-detector e a posição do feixe direto. O espalhamento foi normalizado a partir da subtração do espalhamento parasita (espalhamento de partículas inexistentes no sistema sem amostra) do ar, da intensidade do feixe, do ruído do detector e do espalhamento da fita de Kapton (utilizada para fixação das amostras). A intensidade de espalhamento $I(q)$ em função do módulo do vetor de espalhamento q de todas as amostras foi expressa em unidades arbitrárias.

3.4.1.3. Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Os espectros de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) foram adquiridos no Centro de RMN da Universidade Federal do Paraná (UFPR) em colaboração com o Prof. Dr. Andersson Barison.

Os espectros de RMN no estado sólido foram adquiridos num espectrômetro Bruker AVANCE 400 operando a 9,4 Tesla, observando núcleos de ^{13}C e ^{29}Si a 100,6 e 79,5 MHz, respectivamente, equipado com uma sonda multinuclear para sólidos (MAS) de 4 mm com giro no ângulo mágico a 5000 Hz. Os espectros de RMN de ^{13}C foram adquiridos por meio da aplicação de pulsos de excitação de 90° , seguido de polarização cruzada por 5,0 ms, desacoplamento de alta potência durante aquisição (0,04 s) e tempo de relaxação de 5s. Por outro lado, os espectros de RMN de ^{29}Si foram adquiridos pela aplicação de pulsos de excitação de 90° sem polarização cruzada com desacoplamento de alta potência durante aquisição (0,2 s) e tempo de relaxação de 150 s. Os espectros de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ e $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ foram adquiridos com 2048 e 16348 pontos e acúmulo de 1024 e 150 scans para cada amostra, respectivamente. Os espectros foram processados pela aplicação de uma multiplicação exponencial nos FIDs por um fator de 50 e 200 Hz, seguido da Transformada de Fourier com 4096 e 32768 pontos, respectivamente.

A proporção das espécies Q_I e T_I presentes nas amostras dos híbridos foram extraídas do espectro utilizando o software TopSpin, Deconvoluindo os picos baseado nas áreas sob os picos de cada espécie. O grau de policondensação ($\%G_p$) da fase inorgânica presente nas amostras dos híbridos foi calculada a partir da proporção de cada espécie Q_I e T_I de acordo com a Equação 4 [13]:

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

3.4.1.4. Análise Termogravimétrica (TG)

As curvas TG dos híbridos na forma de pó foram obtidas utilizando-se um equipamento TA Instruments Q50 nas condições de atmosfera de argônio em fluxo contínuo de 60 mL/min. Utilizou-se em torno de 7 mg de amostra em cadinhos de platina a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, na faixa de temperatura de 25 °C a 600 °C.

3.4.1.5. Difração de raios X

Os difratogramas de raios X das amostras monolíticas foram medidos a temperatura ambiente com um equipamento Bruker usando a radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$) monocromatizada por um cristal curvo de grafite. O passo empregado foi de 2°/min e intervalo angular entre 5 – 70° (2 θ).

3.4.2. Caracterização da superfície

3.4.2.1. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A morfologia dos revestimentos foi avaliada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) em um microscópio de bancada HITACHI TM300 com sistema computacional de aquisição de imagens. As amostras foram observadas de topo para identificação da morfologia superficial. Foram realizadas aquisição de micrografias antes e após os ensaios corrosivos, para verificar o efeito do meio corrosivo sobre a amostra.

3.4.2.2. Espectroscopia de Fotoelétrons induzida por Raios X (XPS)

As medidas de XPS foram realizadas no Laboratório de Espectroscopia de Fotoelétrons (LEFE) no Instituto de Química de Araraquara da Universidade Estadual de São Paulo (UNESP) em colaboração com o Prof. Dr. Peter Hammer.

A análise de XPS foi realizada utilizando-se um espectrômetro comercial UNISPECS UHV com pressão base do abaixo de 5×10^{-7} Pa. A linha $\text{Mg K}\alpha$ foi utilizada ($h\nu = 1253,6 \text{ eV}$) como fonte de ionização e a energia de passagem do analisador foi ajustada para 10 eV. O ruído inelástico dos espectros de alta resolução C 1s, O 1s, Si 3p e Mo 3d foi subtraído utilizando o método de Shirley. A composição foi determinada pelas proporções relativas das áreas de picos corrigidas pelos fatores de sensibilidade

atômica de Scofield com uma precisão de $\pm 5\%$. Os espectros foram deconvoluídos utilizando uma função do tipo Voigtiana, com combinações Gaussianas (70%) e Lorentzianas (30%). A largura à meia altura variou entre 1,2 e 2,1 eV, e a posição dos picos foi determinada com uma precisão de $\pm 0,1$ eV.

3.4.3. Caracterização eletroquímica

3.4.3.1. Polarização Linear/Curvas de Polarização Potenciodinâmica (CP)

Os experimentos foram realizados utilizando um Potenciostato/Galvanostato Autolab PGSTAT204 conduzidos à temperatura ambiente. As curvas de polarização linear foram obtidos em 3,5% NaCl sem agitação. Uma célula eletroquímica de três eletrodos constituída de um fio de platina como contra eletrodo e Ag|AgCl|KCl (3M) como eletrodo de referência, a área do eletrodo de trabalho (amostra) exposta no meio agressivo de cloreto foi de 1cm^2 (Figura 6). As curvas de polarização foram obtidas usando um intervalo de -150 a 300 mV a uma taxa de velocidade de $0,167\text{ mV s}^{-1}$, o OCP que foi medido durante 2 horas e os experimentos foram feitos em triplicata.

3.4.3.2. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS)

Os experimentos foram realizados utilizando um Potenciostato/Galvanostato Autolab PGSTAT302 conduzidos à temperatura ambiente. Os espectros de impedância foram obtidos em solução de NaCl 3,5% sem agitação e naturalmente aerada. Uma célula eletroquímica de três eletrodos foi utilizada, sendo constituída de uma placa de platina de 3,0 cm de diâmetro e altura de 2,0 cm, posicionado ao redor do eletrodo de trabalho como contra eletrodo e Ag//AgCl//KCl (3M) como eletrodo de referência, conectado a solução de trabalho através de um capilar de Luggin. A amostra foi fixada na parte inferior da célula eletroquímica e vedada por um anel de silicone. Um quarto eletrodo conectado a um capacitor não eletrolítico de $10\text{ }\mu\text{F}$ foi acoplado ao eletrodo de referência, para minimizar ruído em baixas frequências e evitar deslocamento de ângulo de fase em altas frequências.

Os espectros de impedância foram registrados aplicando um sinal de excitação senoidal com amplitude de 20 mV (rms) no potencial OCP, na faixa de frequência de 300 kHz a 5 mHz numa razão de aquisição de 10 pontos por década. As medidas de EIS foram conduzidas de 2 a 96 horas para todas as amostras e de 2 a 720 horas para as amostras 1000 e 3000 ppm. Os ensaios foram realizados em triplicata para todas

amostras em 2 horas de imersão no eletrólito. Para aquisição de dados foi utilizado o software NOVA versão 1.10. A figura 7 apresenta a imagem da célula eletroquímica utilizada nos ensaios.

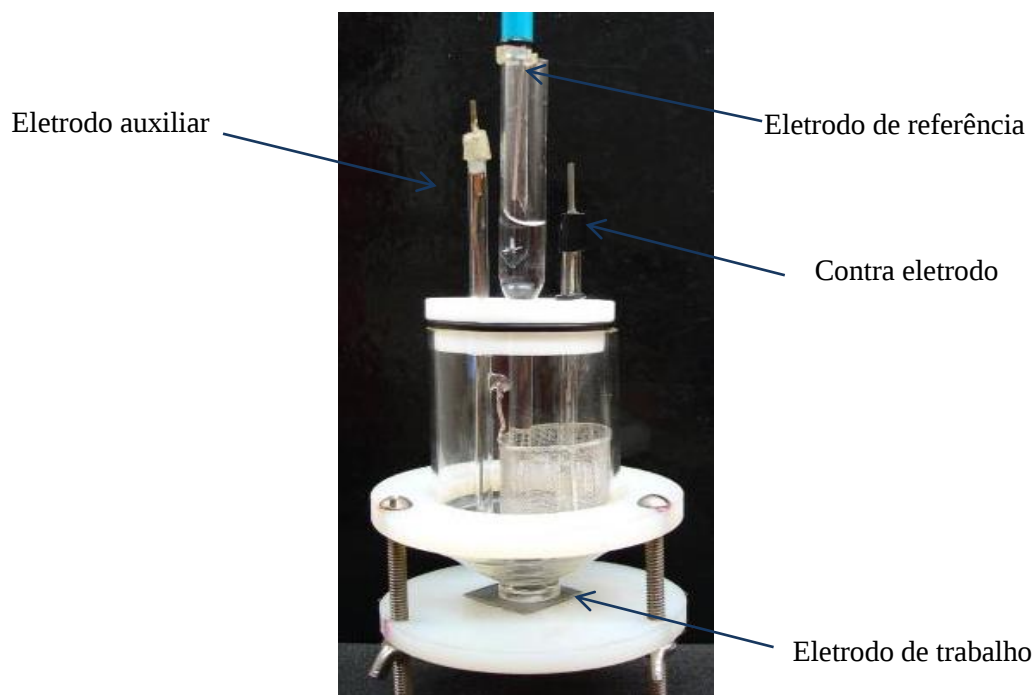


Figura 7. Célula eletroquímica utilizada nos ensaios de corrosão.

4. Resultados e Discussão

4.1. Estudo estrutural do copolímero PMMA-co-PMTS

O copolímero obtido na primeira etapa de síntese do híbrido Siloxano-PMMA é resultado de uma polimerização radicalar entre os monômeros MMA e PMTS, a partir de reações de poliadição que se iniciam com a quebra da dupla ligação dos grupos vinílicos (Figura 4). Polímeros desta natureza produzidos por radicais livres apresentam uma estrutura atática, em que as cadeias laterais estão organizadas de forma aleatória (randômica). Um fator importante no controle da inserção do monômero na cadeia do polímero é a temperatura de síntese, a qual foi mantida em torno 70°C [78].

Para confirmar a eficiência da síntese de copolimerização entre o PMMA e o PMTPS, a estrutura do copolímero obtido foi estudada por FTIR. A Figura 8 apresenta o espectro de FTIR do copolímero PMMA-co-PMPTS, inicialmente preparado com 15 horas de síntese (por refluxo), conforme metodologia empregada na literatura [76]. O espectro de FTIR do copolímero apresenta bandas características do metacrilato, tal

como a carbonila (banda localizada em 1730 cm^{-1}) e a presença de um pico em 1630 cm^{-1} que é atribuído ao grupo $\text{C}=\text{C}$. A presença deste grupo indica que as amostras não estão totalmente polimerizadas, uma vez que as reações radicalares ocorrem a partir da cisão desse grupo. O grupo $\text{C}-\text{C}-\text{O}$ é característico do MPTS e está presente na região de $\sim 1250\text{ cm}^{-1}$ [79].

As bandas em 1190 cm^{-1} e 1150 cm^{-1} correspondem ao estiramento do grupo $\text{C}-\text{O}$ de ésteres, grupo também presente nos metacrilatos. Entretanto nesta região, pode haver sobreposições de bandas atribuídas a grupos siliciosos tais como $\text{Si}-\text{O}-\text{CH}_3$, em 1070 cm^{-1} [80] e 982 cm^{-1} [35], e $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ em aproximadamente 1100 cm^{-1} provenientes do MPTS. Este último pode ter sido formado por reações de hidrólise devido a umidade atmosférica, uma vez que nesta etapa de síntese, não foi adicionado água ao copolímero. O mesmo comportamento foi observado por Carvalho *et al.* [76] no qual a presença de espécies hidrolisadas de grupos silil do MPTS (cerca de 25%) foi confirmada por medidas de RMN de ^{29}Si .

As bandas em torno de 1440 cm^{-1} a 1480 cm^{-1} representam as vibrações assimétricas CH_3 e CH_2 , respectivamente [65]. As bandas de $\sim 750\text{-}670\text{ cm}^{-1}$ são atribuídas a ligações $\text{C}-\text{H}$ e $\text{Si}-\text{C}$ e a banda em 845 cm^{-1} ao CH_2 fora do plano do grupo éster [81]. O estudo da estrutura do copolímero por FTIR mostra que a maior parte do esqueleto polimérico corresponde à parte característica ao metacrilato.

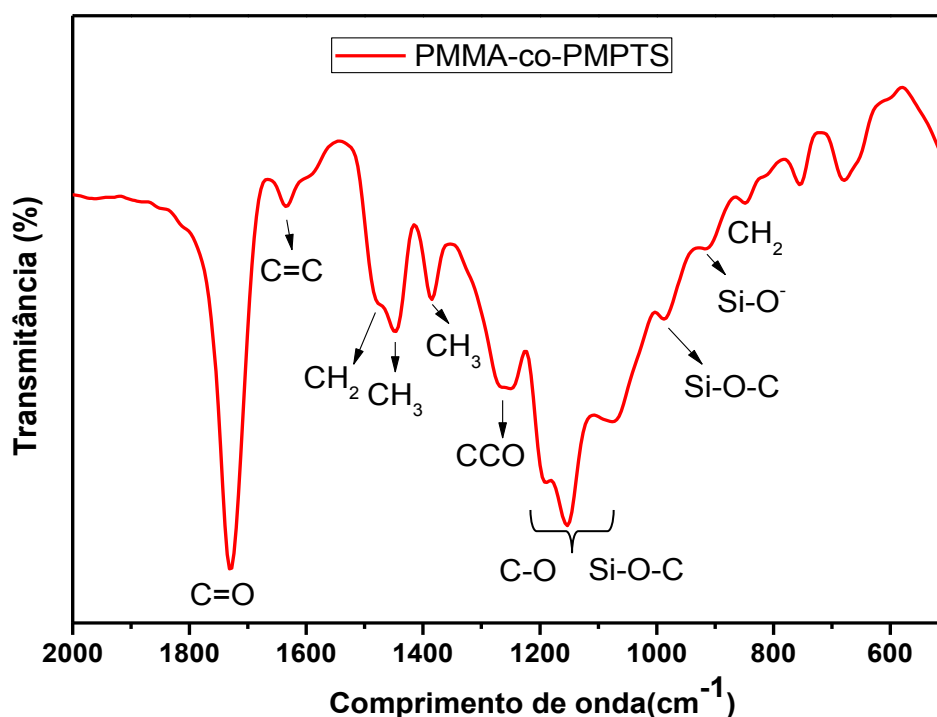


Figura 8. Espectro de FTIR do copolímero PMMA-co-PMPTS com 15 horas de síntese por refluxo.

A estrutura do copolímero foi proposta por Carvalho *et al.* (Figura 9), na qual é possível confirmar a forte presença das características do metacrilato no copolímero obtido pelo mesmo método de síntese.

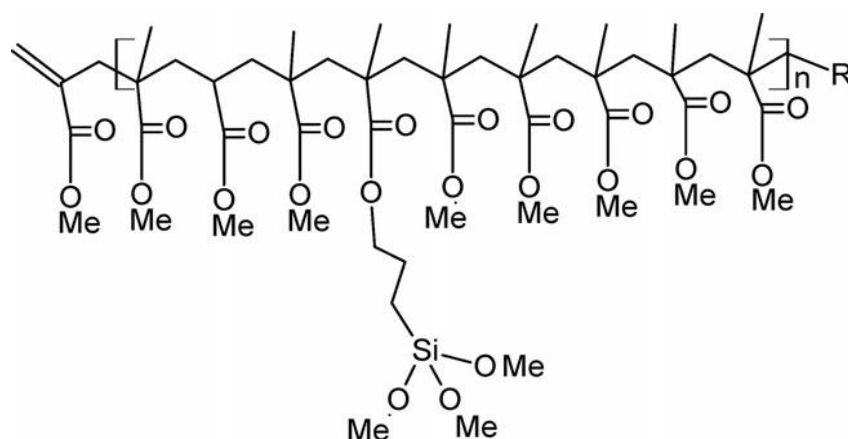


Figura 9. Representação esquemática da estrutura do copolímero PMMA-co-PMPTS [77].

4.2. Estudo da formação do híbrido Siloxano-PMMA em função do tempo de síntese do copolímero

Para estudar a influência do tempo de síntese do copolímero na estrutura final dos híbridos, medidas de FTIR foram realizadas para os híbridos siloxano-PMMA preparados, não só a partir de copolímeros obtidos com 15 horas de síntese (Figura 8) e nomeados como H15, mas também copolímeros preparados com 3 e 6 horas de refluxo, nomeados como H3 e H6, respectivamente.

Podemos observar a partir da Figura 10 que as bandas apresentam similaridade entre si. As diferenças mais nítidas entre as amostras são notadas na amostra H15, na região de 1452 cm^{-1} referente ao estiramento CH_3 e em 666 cm^{-1} relacionado à ligação C-H. Em comparação ao copolímero (Figura 8) nota-se em todas as amostras uma diferença na região de 947 cm^{-1} , banda de fraca intensidade característica dos grupos silanóis (Si-OH) resultante das reações de hidrólise [82].

A banda intensa em $\sim 1150\text{ cm}^{-1}$ é atribuída à vibração no plano do grupos siloxano (Si-O-Si) formados a partir da policondensação completa dos alcóxidos [35]. A partir dos espectros de FTIR nota-se que não há diferenças marcantes na estrutura das amostras por esta técnica.

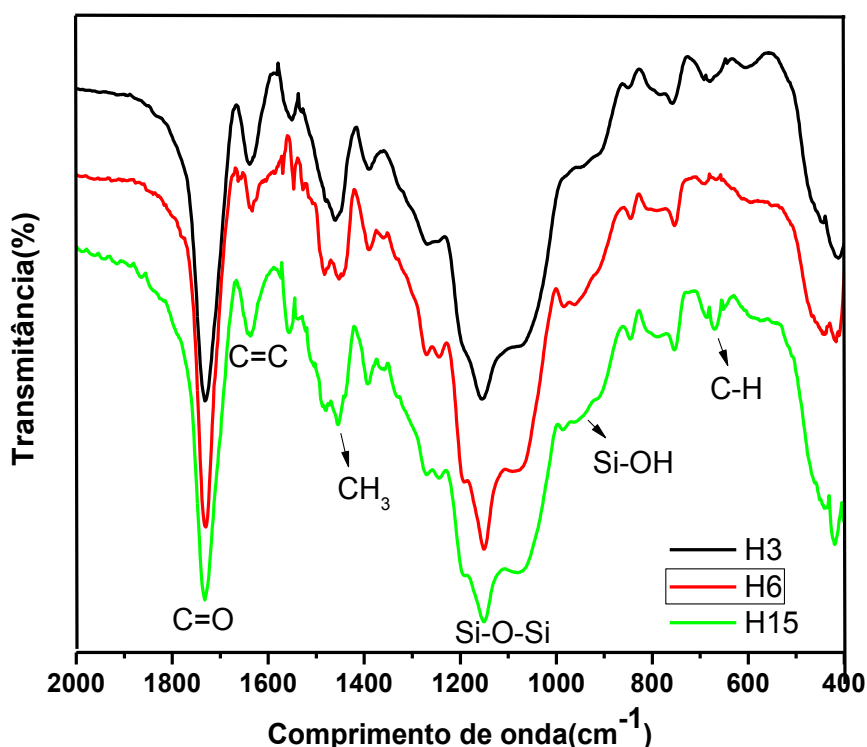


Figura 10. Espectros de FTIR do híbrido siloxano-PMMA preparados a partir de copolímeros com diferentes tempos de síntese: 3(H3), 6(H6) e 15(H15) horas.

Para complementar os estudos obtidos por FTIR sobre a estrutural local dos híbridos, medidas de SAXS foram realizadas. A Figura 11 apresenta curvas de SAXS para os híbridos siloxano-PMMA preparados com diferentes tempos de síntese. Podemos observar a presença de um pico largo para valores de vetor de espalhamento, $q > 3,0 \text{ nm}^{-1}$, que se origina devido à correlação das nanopartículas de sílica formadas pelas ligações siloxano (Si-O-Si) [83] a partir das reações de hidrólise e condensação dos alcóxidos de silício (TEOS e MPTS) e que estão espaçadas entre si pelas cadeias poliméricas de PMMA. Conforme o tempo da síntese por refluxo é aumentado, o pico é deslocado para menores valores de q e a sua intensidade é diminuída. Este resultado sugere que o tempo de síntese favorece as reações de polimerização dos grupos metacrilato existentes no MMA e no MPTS, promovendo o aumento do tamanho das cadeias poliméricas e consequentemente o espaçamento entre as nanopartículas de sílica, permitindo a perda da correlação espacial entre elas. Tal comportamento é semelhante ao que ocorre a um sistema diluído de partículas em que não há interação entre elas. Resultado semelhante foi encontrado no estudo de Santilli e colaboradores [83], no qual o aumento do teor de MMA diminui a correlação entre as nanopartículas de sílica, pois há diminuição do pico de correlação, o que mostra que o número relativo de partículas espacialmente correlacionadas presentes em zonas de agregação diminuiu. Neste estudo, os autores verificaram também a influência de metanol na síntese dos sóis híbridos e verificaram que em sóis altamente diluídos, o máximo do pico desapareceu, o que é esperado para sistemas não correlacionado de nanopartículas.

Para correlacionar os aspectos nanoestruturais obtidos a partir dos resultados de SAXS e FTIR com o grau de condensação das espécies siloxano formadas a partir das reações de hidrólise e policondensação e o grau de polimerização dos grupos metacrilato, híbridos siloxano-PMMA preparados com diferentes tempos de síntese do copolímero foram estudados por RMN. No estudo de RMN de ^{29}Si , as diferentes espécies são identificadas de acordo com a notação convencional T^j e Q^j , no qual T e Q são unidades trifuncionais e quadrifuncionais, respectivamente, e j é o número de silícios vizinhos interconectados por meio de átomos de oxigênio (Si-O-Si) da primeira esfera de coordenação (Figura 12).

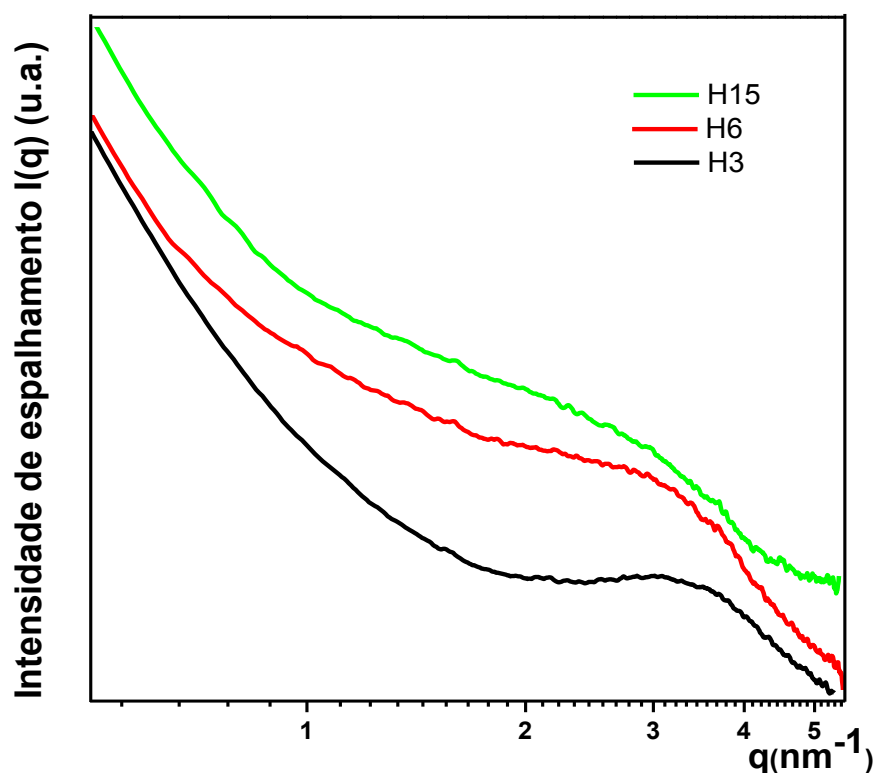


Figura 11. Intensidade de espalhamento em função do vetor de espalhamento (q) para híbridos siloxano-PMMA preparados com diferentes tempos de síntese. As curvas de SAXS estão apresentadas em log-log e foram deslocadas para melhor visualização.

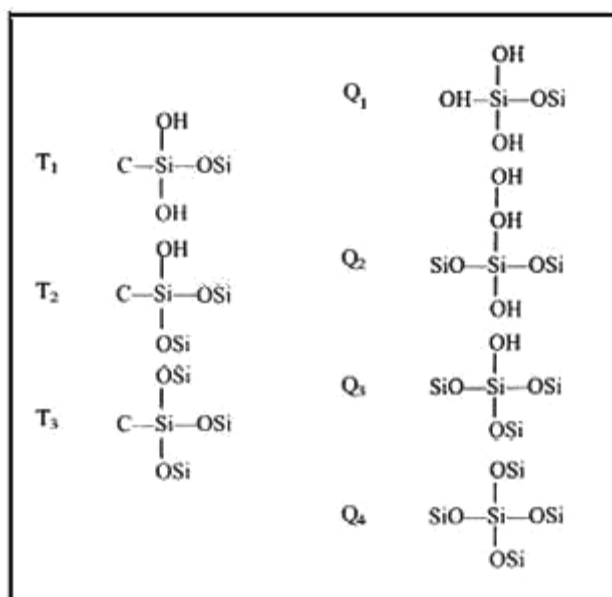


Figura 12. Representação genérica das estruturas para os diferentes grupos T^j e Q^j [49].

A Figura 13 apresenta os espectros de RMN de ^{29}Si para híbridos siloxano-PMMA preparados com diferentes tempos de síntese do copolímero. Em todos os espectros é possível observar a presença de 6 sinais de ressonância em aproximadamente - 55, - 61, - 67, - 94, - 105 e - 112 ppm, os quais correspondem às espécies T^1 , T^2 , T^3 , Q^2 , Q^3 e Q^4 respectivamente [84]. As espécies T^0 e Q^0 não foram observadas em nenhum espectro, indicando que todos híbridos preparados apresentam a condensação de no mínimo um grupo silanol. A partir da deconvolução das curvas utilizando a equação 4, foi possível obter a contribuição relativa de cada espécie T e Q e o grau de policondensação total (G_p) de formação dos grupos siloxano, os quais são apresentados na Figura 13.

Como podemos observar, os valores de G_p obtidos para os híbridos são muito próximos, o que sugere que o tempo de síntese não exerceu forte influência sobre o grau de reticulação dos grupos siloxano formados a partir das reações de policondensação. Podemos admitir esta hipótese, pois seria esperado que G_p fosse superior para H3 por apresentar mais grupos siliciosos disponíveis, uma vez que um tempo de síntese inferior promove a formação de uma cadeia polimérica menor, como visto a partir dos resultados de SAXS (Figura 11), e tais grupos estariam mais próximos e favoráveis para que as reações de policondensação ocorressem. Entretanto, o que observamos é apenas um efeito de afastamento das nanopartículas formadas a partir da reticulação dos grupos siloxano com o aumento do tempo de síntese e não uma alteração neste grau de reticulação.

Se de modo geral o tempo de síntese não influenciou o G_p , o mesmo comportamento não foi observado na formação das espécies T e Q isoladamente. A partir de cálculos das áreas obtidos da deconvolução dos picos de cada espécie, as proporções totais T^j e Q^j foram determinadas para os híbridos siloxano-PMMA preparados em diferentes tempos de síntese e os resultados são apresentados na Figura 13. Como podemos observar, há uma diminuição da proporção das espécies T totais e um aumento da proporção das espécies Q totais com o aumento do tempo de síntese do copolímero. Considerando que o tempo de síntese favorece principalmente as reações de polimerização, o crescimento do tamanho das cadeias poliméricas pode ter influenciado na policondensação destas espécies (T) que são oriundas dos grupos siliciosos do MPTS e favoreceu a policondensação dos grupos oriundos da parte do TEOS, entretanto sem alterar o G_p da estrutura final do híbrido

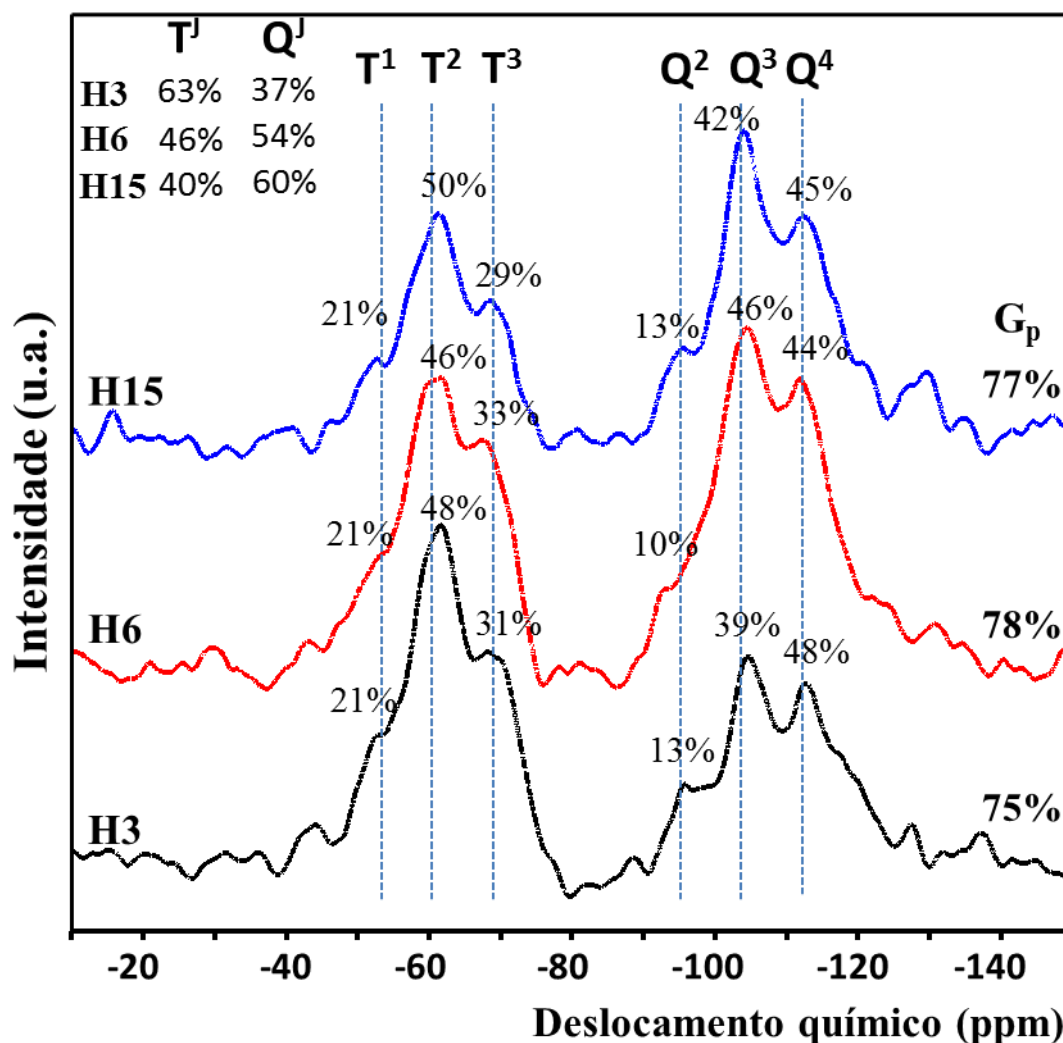


Figura 13. RMN de ^{29}Si dos híbridos siloxano-PMMA preparados em diferentes tempos de síntese do copolímero, com as proporções relativas e total das espécies T e Q e o grau de policondensação (G_p).

Para estimar o grau de polimerização e elucidar a estrutura polimérica dos híbridos, medidas de RMN de ^{13}C foram realizadas. A Figura 14 mostra os espectros de RMN de ^{13}C dos híbridos siloxano-PMMA preparados com diferentes tempos de síntese do copolímero, a qual os principais sinais serão discutidos.

Os átomos de carbono do grupo metacrilato são caracterizados por sinais a 127 (a) e 136 (b) ppm atribuídos, respectivamente, ao CH_2 da terminação ligado ao carbono terciário por uma dupla ligação e um sinal a 168 ppm (c) atribuído a ressonância da carbonila. Nas reações de polimerização ocorrem a cisão da dupla ligação entre os carbonos (a) e (b) e com isto aparecem dois novos sinais, um a 45 ppm devido ao carbono quaternário (b') e o sinal da carbonila é deslocado para 177 ppm (c'), relativo a

uma carbonila ligada a um carbono saturado. As reações são apresentadas na parte superior da Figura 14. A presença dos sinais de (a), (b) e (c) mesmo após as reações de polimerização indicam a existência de grupos metacrilato não polimerizados na estrutura do híbrido. Estes resultados foram observados nos espectros de FTIR (Figura 10), na qual foi verificada a presença a dupla ligação (C = C) após a síntese do híbrido. O sinal com ressonância em 67 ppm (f) é atribuído ao grupo CH₂ ligado ao oxigênio do éster, também característico do metacrilato [85], [86]

Os sinais na região de 15 a 30 ppm são caracterizadas pelas ligações -C-H dos grupos CH₂ e CH₃ após a reação de polimerização resultantes entre os grupos vinílicos do PMMA e MPTS [86]. A amostra H15 apresenta uma banda mais larga nessa região, confirmando os demais resultados que sugerem um favorecimento das reações de polimerização para essa amostra. O pico em 18,0 ppm é atribuído ao CH₃ de terminações, o qual está presente no metacrilato antes e após a polimerização, próximo a região insaturada e também na extremidade do MPTS.

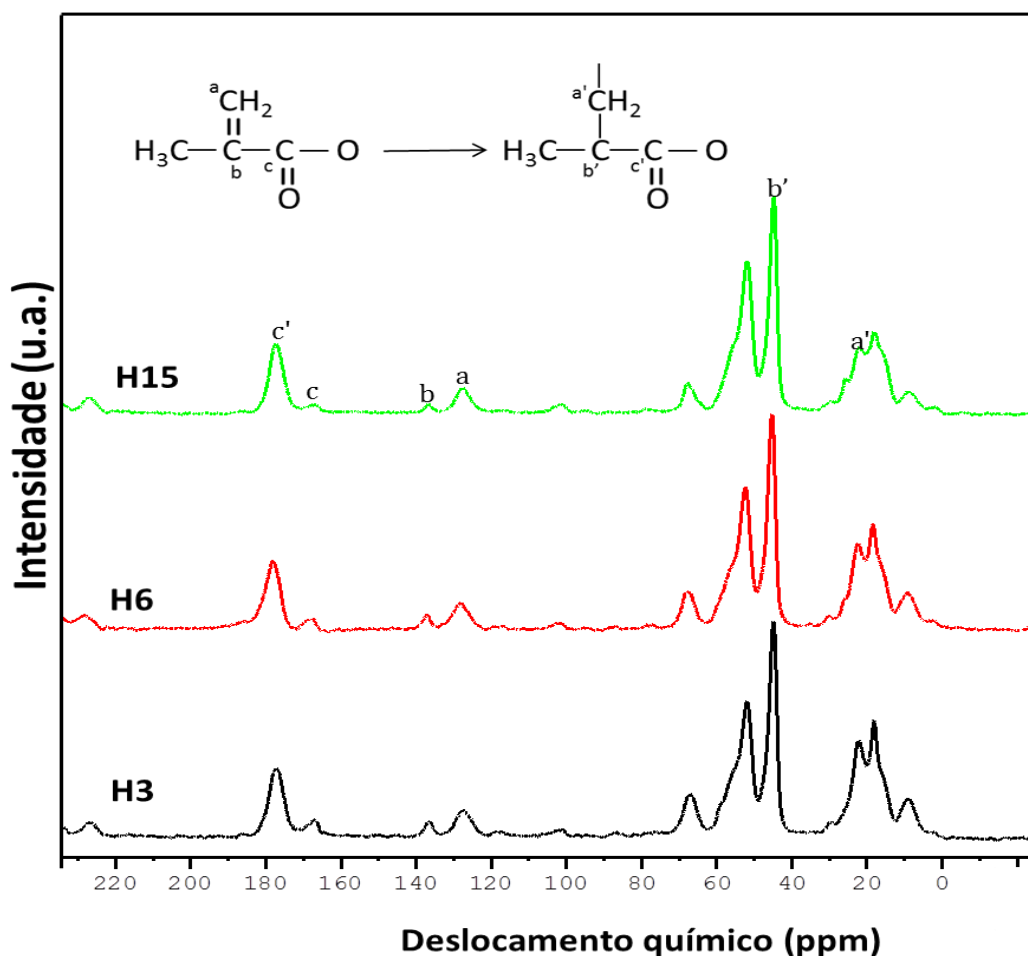


Figura 14. RMN de Carbono ¹³C dos híbridos siloxano-PMMA com diferentes tempos de síntese.

A estabilidade térmica dos híbridos foi avaliada por TG. A Figura 15 apresenta as curvas de TG e DTG para as amostras com diferentes tempos de refluxo. Como podemos observar, a degradação inicial ocorre a partir de 146°C, sendo mais marcante no híbrido H15, o qual também é verificado uma maior porcentagem de perda de massa e de resíduo final, 26%, enquanto H3 e H6 tiveram 31% e 33% de resíduo final, respectivamente. Esses resultados indicam a predominância da fase orgânica na estrutura final do híbrido provavelmente devido ao maior tempo de síntese, corroborando com os resultados de SAXS (Figura 11) que apresenta H15 como o híbrido com maior tamanho da cadeia polimérica.

Na curva DTG, além do evento que ocorre até 100°C decorrente da perda de água e solvente da amostra, é possível observar cinco eventos de degradação de acordo com as seus respectivos tempos de síntese. O primeiro evento é observado em torno de 146-220°C para a amostra com 15 horas de refluxo (H15), o qual é atribuído à degradação das terminações cabeça-cabeça da cadeia principal do polímero. A presença mais intensa do grupo metil na amostra com maior tempo de refluxo sugere uma maior quantidade do polímero no meio, corroborando com os dados de infravermelho e SAXS. Outro evento ocorre entre 230-288°C nas amostras H6 e H15 com máximo em 276°C, o qual é relacionado a degradação da parte insaturada do polímero (PMMA-CH=CH₂). O evento entre 300-400°C nas amostras H6 e H15 está relacionado à degradação da parte saturada (PMMA-H) [87]. De acordo com o maior tempo de refluxo esse pico apresenta-se mais intenso, o que também demonstra o favorecimento das reações de polimerização e a predominância da fase orgânica.

Na amostra H3 o evento que inicia em 230°C mantém-se até 364°C, com o máximo em 300°C, não havendo distinção entre a degradação saturada e insaturada como nas demais amostras. Os picos largos a partir de 400°C presentes nas três amostras, podem ser decorrentes da degradação dos grupos silil por desidroxilação (conversão do silanol em siloxano) [88], como também está associado a despolimerização randômica da cadeia polimérica. O evento presente nas amostras H3 e H6 a partir de 450°C está associado à perda de massa atribuída a desidratação do grupo silanol presente na rede de sílica [12].

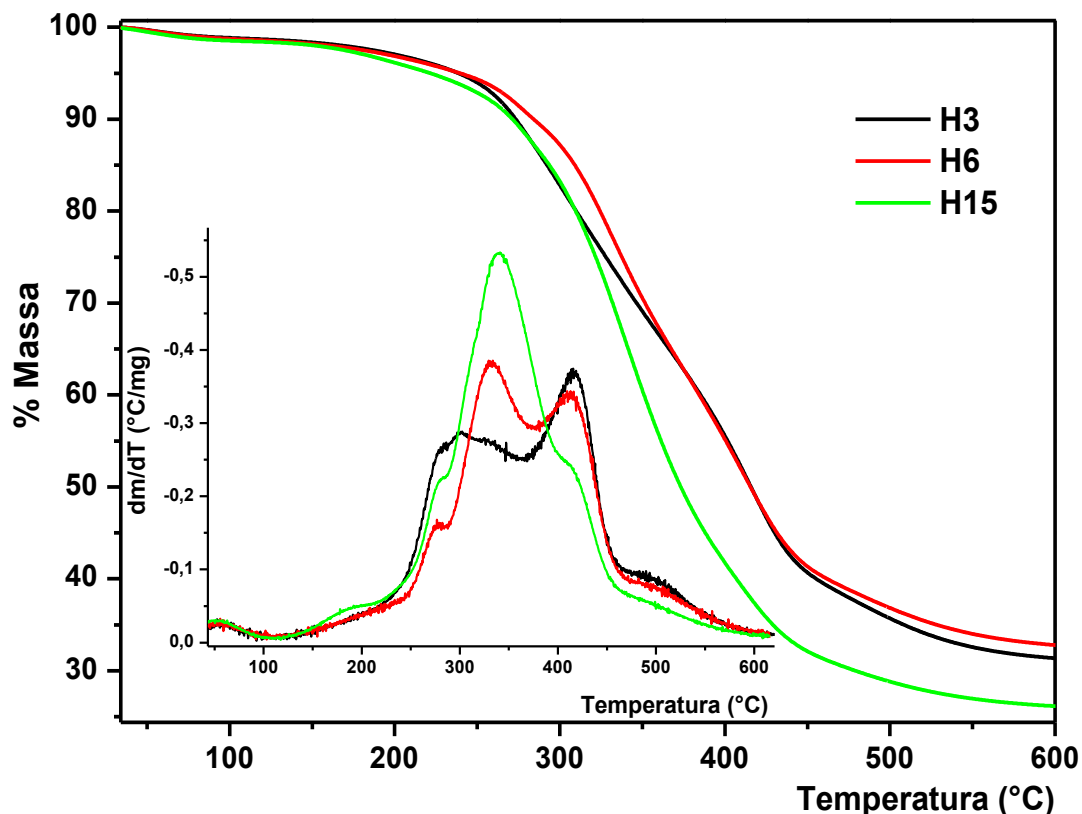


Figura 15. Curvas TG e DTG (inserido) de híbridos siloxano-PMMA preparados em função do tempo de síntese do copolímero.

Os estudos dos aspectos estruturais dos híbridos com a variação do tempo de síntese sugerem um favorecimento das reações de hidrólise para a amostra H3 em comparação com as demais, como também um favorecimento da fase orgânica com o maior tempo de síntese. Com a adição do TEOS às três amostras a amostra H15 gelificou rapidamente. Isso se deve ao aumento da concentração do sol, diminuindo o tempo de gelificação, pois esses são relatados por Rosero-Navarro *et al.* [61] como inversamente proporcionais. Com a adição do molibdênio apenas a amostra H3 mostrou-se estável a temperatura ambiente, pois é conhecido que inibidores de corrosão tais como o cério quando incorporados em materiais híbridos preparados pelo método sol-gel, exercem influência sobre as reações de policondensação e de polimerização favorecendo a reticulação do sistema e a consequente diminuição do tempo de gelificação [89], a H6 e H15 possuem maior quantidade de fase orgânica, o Mo favorece as reações de polimerização diminuindo o tempo de gelificação. Desta forma, o híbrido preparado com 3 horas de síntese por refluxo (H3) apresentou estabilidade (não gelificou) após a adição do dopante e por possuir um menor tempo de síntese, é o mais viável do ponto de vista econômico para a obtenção do material final.

O aumento no grau de policondensação significa uma maior quantidade da rede de sílica no material, o que lhe confere maior resistência mecânica e como resposta maior resistência à corrosão. A sílica é um material poroso, e aumento da rede de silicato aumenta também a porosidade no meio. O devido preenchimento desses poros pela fase orgânica polimérica garante a formação de um material com baixa porosidade, característica sugestiva para a aplicação como revestimento anticorrosivo. A Figura 16 apresenta uma representação da estrutura do híbrido formado. Ambos processos, polimerização e policondensação, são avaliados. A união entre as fases ocasiona em um revestimento com potencial proteção para o substrato em meios corrosivos.

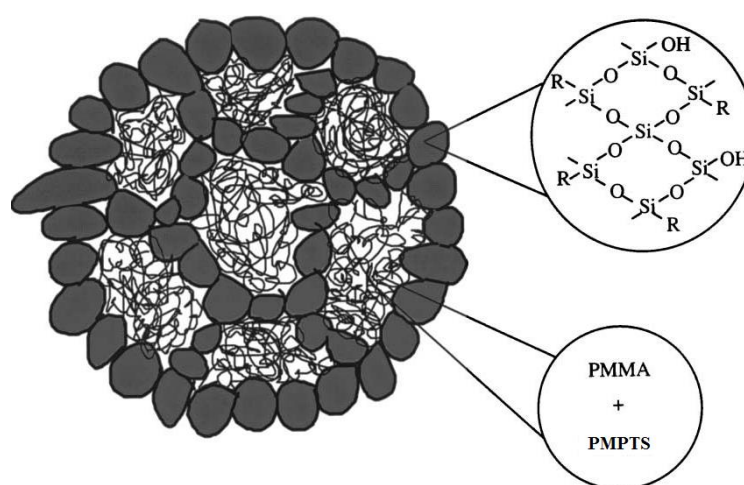


Figura 16. Modelo para a estrutura do material híbrido formado [90].

4.3. Influência do molibdênio na estrutura da matriz híbrida

A Figura 17 apresenta os espectros de FTIR para os híbridos siloxano-PMMA em função da quantidade de sal de Mo adicionado. O híbrido sem adição de Mo foi nomeado de 0 ppm. Podemos observar em todas as amostras a banda em $\sim 1150\text{ cm}^{-1}$ atribuída à vibração no plano dos grupos siloxano formados a partir da policondensação completa dos alcóxidos. Com a adição do Mo no híbrido há o aparecimento de uma segunda banda em torno de $\sim 1050\text{ cm}^{-1}$ atribuída a vibração fora do plano das ligações Si-O-Si [35]. Esse resultado sugere que o Mo favorece a formação de uma rede de sílica a partir do aumento do grau de policondensação do híbrido.

Nas duas primeiras amostras dopadas é possível notar a presença da banda em 810 cm^{-1} , atribuída ao estiramento assimétrico da ligação (Si-O-Si), que após o aumento da quantidade de dopantes desloca e aumenta de intensidade para a região em torno de

790cm^{-1} atribuída a ligação de Si-O [91]. Nas amostras com menor teor do dopante (100 e 500 ppm), é possível notar o aparecimento da banda em 945 cm^{-1} , atribuída ao grupo Si-OH resultante das reações de hidrólise [82]. Nas duas amostras com maior concentração do dopante (1000 e 3000 ppm) a banda em ~ 1150 fica mais intensa, o que sugere que a maior concentração do sal aumentam a policondensação do meio.

As características do sal utilizado como fonte de Mo são observadas nos espectros com a maior quantidade de dopante, a banda presente em torno 950 cm^{-1} é atribuída à ligação Mo-O de óxidos de molibdênio, os quais variam em meio aquoso de acordo com o pH e concentração da solução [15]. Uma característica interessante com a adição do dopante é uma pequena banda que aparece em 980 cm^{-1} atribuída a ligações de formação de óxidos de molibdênio [92], a qual se mantém discretamente com o aumento da concentração do sal. A banda atribuída ao grupo Si-O-Mo deveria ser observada em 925 cm^{-1} [15], porém sua ausência nos espectros de FTIR dos híbridos dopados indicam que o Mo não está inserido como substituinte na matriz híbrida.

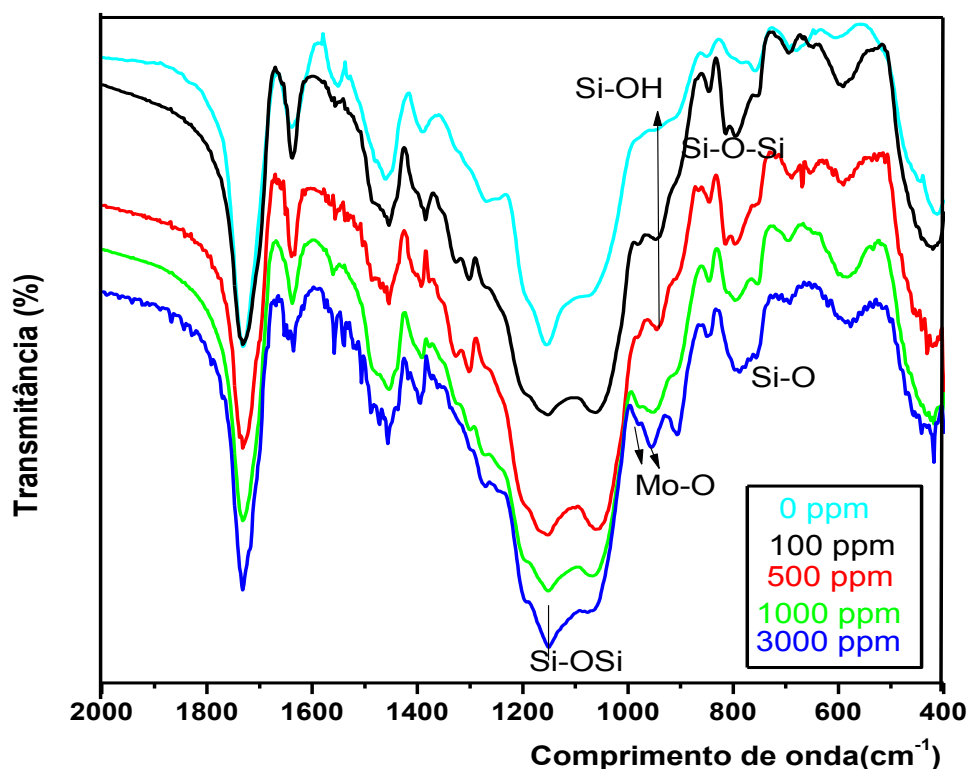


Figura 17. Espectros de FTIR do híbridos siloxano-PMMA em função da quantidade de íons molibdato presente na matriz híbrida.

A Figura 18 apresenta as curvas de SAXS para os híbridos siloxano-PMMA com quantidade crescente de dopante. Podemos observar a presença de um pico largo devido a correlação das nanopartículas de sílica formadas pelas reações de hidrólise e

condensação. A partir da Figura 18, podemos observar que o máximo do pico de correlação se desloca para q crescente conforme a quantidade do dopante aumenta de 0 a 500 ppm. Estes resultados sugerem uma redução progressiva da distância média entre as nanopartículas, ou seja, a distância de correlação entre elas diminui com o aumento de Mo inserido na matriz híbrida. Para as quantidades de dopante com 1000 e 3000 ppm podemos observar que o pico é menos definido e o tamanho das nanopartículas cresce consideravelmente, indicando que altas concentrações de Mo promovem a agregação e o aumento da distância média entre as nanopartículas [93]. Tais hipóteses deverão ser comprovadas a partir da aplicação de modelos estruturais.

A curva de SAXS para o híbrido com 3000 ppm do dopante apresentou um pico intenso em $q = 3,20 \text{ nm}^{-1}$, que segundo Mascia pode estar relacionado a cristais não dissolvidos de óxido de Molibdênio [15] que pode ser formado dependendo do pH do meio. O pH 0,9 é o ponto isoelétrico do ácido molibdíco, e a forma predominante nestas condições é o $\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [66], como esse pH é muito próximo ao utilizado na síntese, logo existe a possibilidade da presença de aglomerados deste óxido na matriz híbrida. A presença de óxidos de molibdênio no híbrido também foi observada por FTIR.

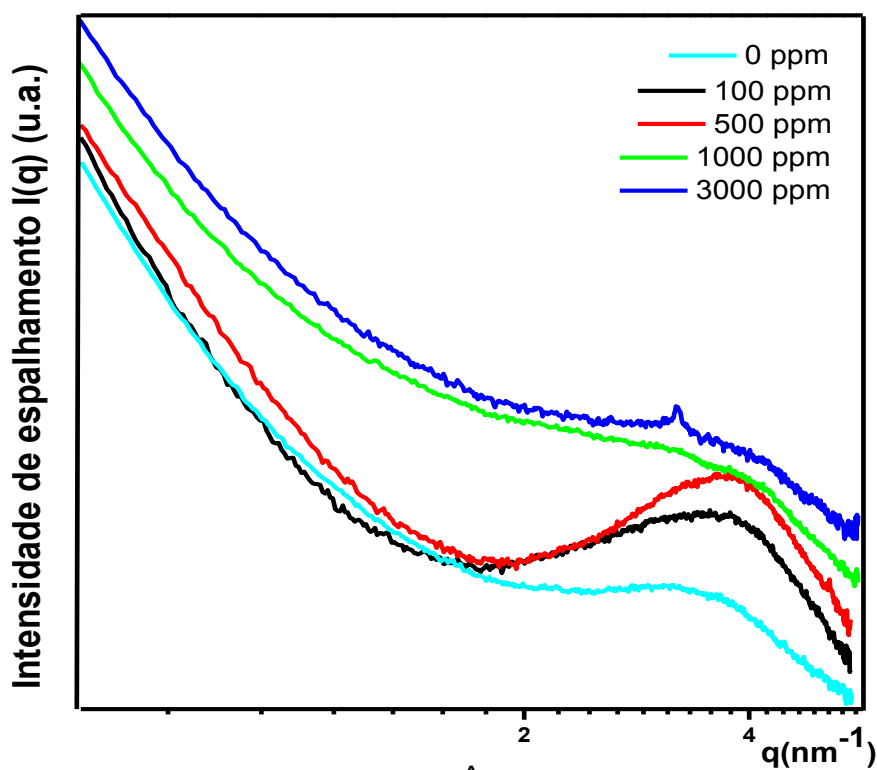


Figura 18. Intensidade de espalhamento, $I(q)$ em função do vetor de espalhamento, (q) para híbridos siloxano-PMMA preparados com diferentes concentrações de dopantes. As curvas de SAXS estão apresentadas em log-log.

Para verificar o grau de dispersão do dopante na matriz híbrida e identificar possíveis fases de óxidos formados no meio reacional, a Figura 19 apresenta os padrões de difração de raios X para os híbridos siloxano-PMMA em função da concentração de sal de Mo adicionado (o molibdato de amônio foi utilizado como padrão). A partir da Figura 19, podemos confirmar a presença da formação de uma fase cristalina na amostra com maior concentração do sal, a qual não está associada ao sal utilizado, pois o pico mais intenso não é notado nos padrões. Essa fase está associada a formação de óxidos de Mo, como sugerem os espectros de FTIR e as curvas de SAXS para híbridos com maior teor do sal. No sal utilizado, o Mo está na forma Mo^{6+} , porém em solução as espécies MoO_4^{2-} e $(\text{Mo}_x\text{O}_y)^{n-}$ estão em equilíbrio e dependem do pH do meio, temperatura e concentração da solução [15], o que pode explicar a não presença do molibdato nos padrões de difração possível interferência do pH utilizado na síntese (pH 1) e das concentrações variadas.

Os difratogramas dos híbridos mostram um pico largo em torno de $2\theta = 11^\circ$, característico dos domínios amorfs dos grupos siloxano. A medida que a quantidade de sal no meio reacional aumenta, uma diminuição na intensidade deste pico é verificada, provavelmente devido a formação de uma fase cristalina de Mo. De modo geral, a adição do sal apresentou um bom grau de dispersão na matriz, não modificando a estrutura amorfa do híbrido.

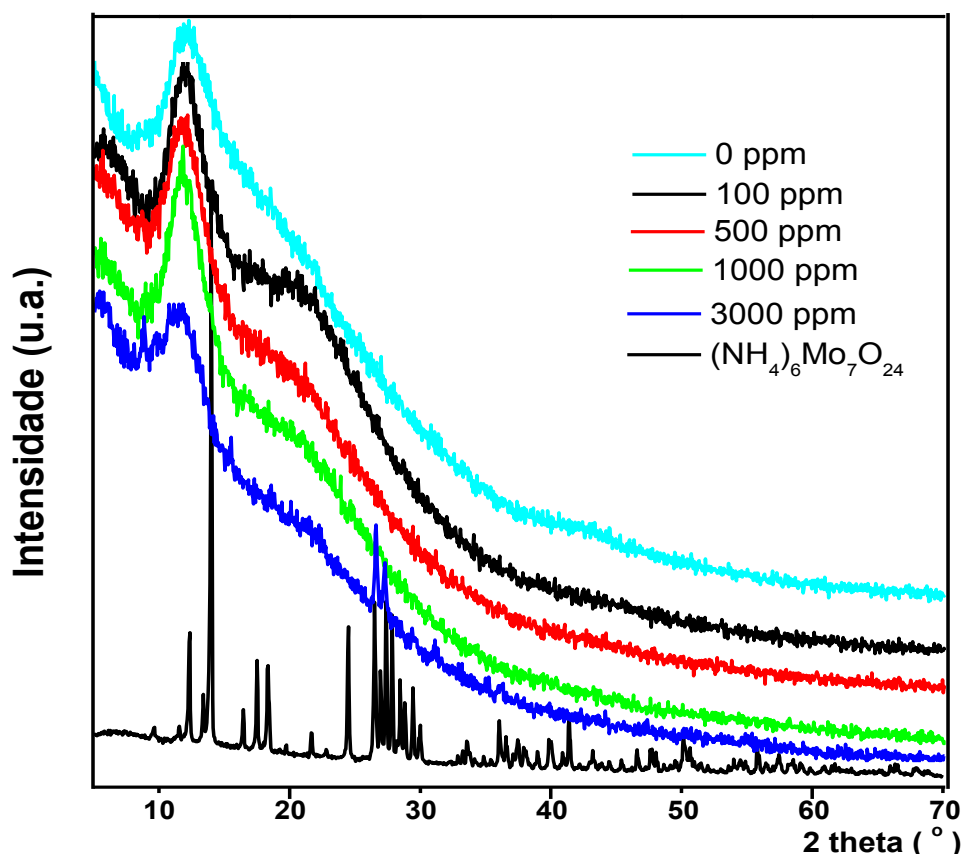


Figura 19. Difratoograma de raios-X para a híbridos siloxano-PMMA em função da quantidade presente de sal de molibdênio.

Para conhecer a influência da adição do dopante na estrutura da fase polimérica orgânica, medidas de RMN do ^{13}C foram realizadas. A Figura 21 apresenta os espectros de RMN de ^{13}C de híbridos siloxano-PMMA preparados com quantidade crescente do dopante. Os espectros são semelhantes aos obtidos anteriormente para os híbridos não dopados estudados em função do tempo de síntese do copolímero (Figura 13). As principais diferenças são notadas para as amostras com 100 e 500 ppm de Mo. O pico intenso em 22,0 ppm característico do grupo metil de fim de cadeia do MPTS, é mais intenso nas amostras com 100 e 500 ppm e diminui com o aumento do teor do sal na amostra. Comportamento semelhante aparece no pico em 59,1 ppm também observado de forma sutil nas amostras com 100 ppm e 500 ppm atribuído ao O-CH_3 que também pode ser considerado da terminação do MPTS [94].

Outra diferença é pico mais em 136 ppm, atribuído ao carbono terciário insaturado que após a quebra da dupla ligação nas reações de polimerização tem sua intensidade deslocada para 45 ppm. Sua presença com sinal mais intenso para os

híbridos dopados com 100 e 500 ppm de sal sugere um baixo grau de polimerização em relação as outras concentrações, principalmente para a amostra com 100ppm do sal.

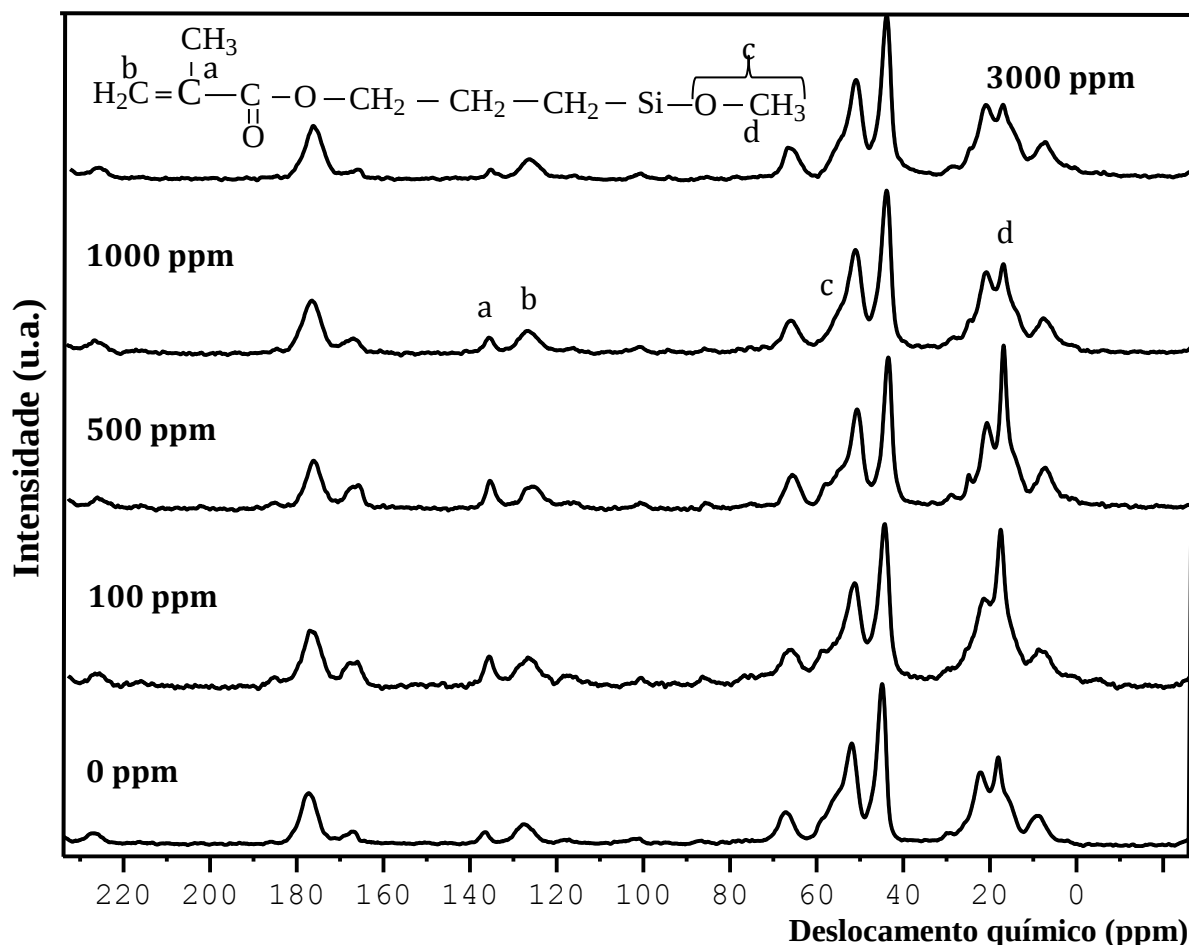


Figura 20. RMN de Carbono ^{13}C dos híbridos com e sem adição de molibdênio.

Para conhecer a influência da adição do dopante na estrutura da fase inorgânica, medidas de RMN do ^{29}Si foram realizadas. A Figura 21 apresenta os espectros de RMN do ^{29}Si para os híbridos preparados com quantidade crescente de dopante. Podemos observar a presença de picos relativos as espécies T^1 , T^2 , T^3 oriundas da fase inorgânica do MPTS e espécies Q^2 , Q^3 e Q^4 oriundas do TEOS. As proporções destas espécies presentes foram extraídas a partir do cálculo das áreas deconvoluídas de cada pico e os resultados obtidos de proporção relativa e grau de policondensação (G_p) em função da quantidade crescente de dopante são apresentados na Tabela 6.

A partir dos resultados podemos observar o aumento do G_p com a quantidade crescente de dopante, exceto para o híbrido preparado com 500 ppm. Estes resultados confirmam o favorecimento das reações de policondensação com a adição do Mo ao meio reacional observados por FTIR (Figura 17) e pode explicar a redução progressiva

da distância média de correlação entre as nanopartículas observadas por SAXS (Figura 18). Tal redução pode ser atribuída ao aumento do número de nanopartículas de sílica formadas pelo aumento do G_p com a quantidade crescente de dopante. Aumentando o número de nanopartículas, elas se aproximam diminuindo a distância de correlação e consequentemente deslocando as curvas para maiores valores de q . Além disto, o tamanho das nanopartículas também aumenta com o avanço das reações de policondensação favorecendo a diminuição da intensidade do pico. O segundo pico para as altas concentrações de dopante é atribuído, portanto, para a formação de agregados juntamente com a presença de óxidos oriundos destas altas concentrações de Mo.

A Figura 21 mostra que para todos os híbridos com a quantidade crescente de dopante, exceto para os preparados com 500 ppm, há a supressão das espécies T^1 , a diminuição da contribuição das espécies T^2 , aumento da espécies T^3 e o aumento da contribuição da espécie Q^4 . O comportamento do híbrido preparado com 500 ppm de dopante deverá ser melhor avaliado por outras técnicas. O aumento de G_p é principalmente devido às contribuições das espécies T^3 e Q^4 , sugerindo a formação de uma estrutura reticulada mais densa.

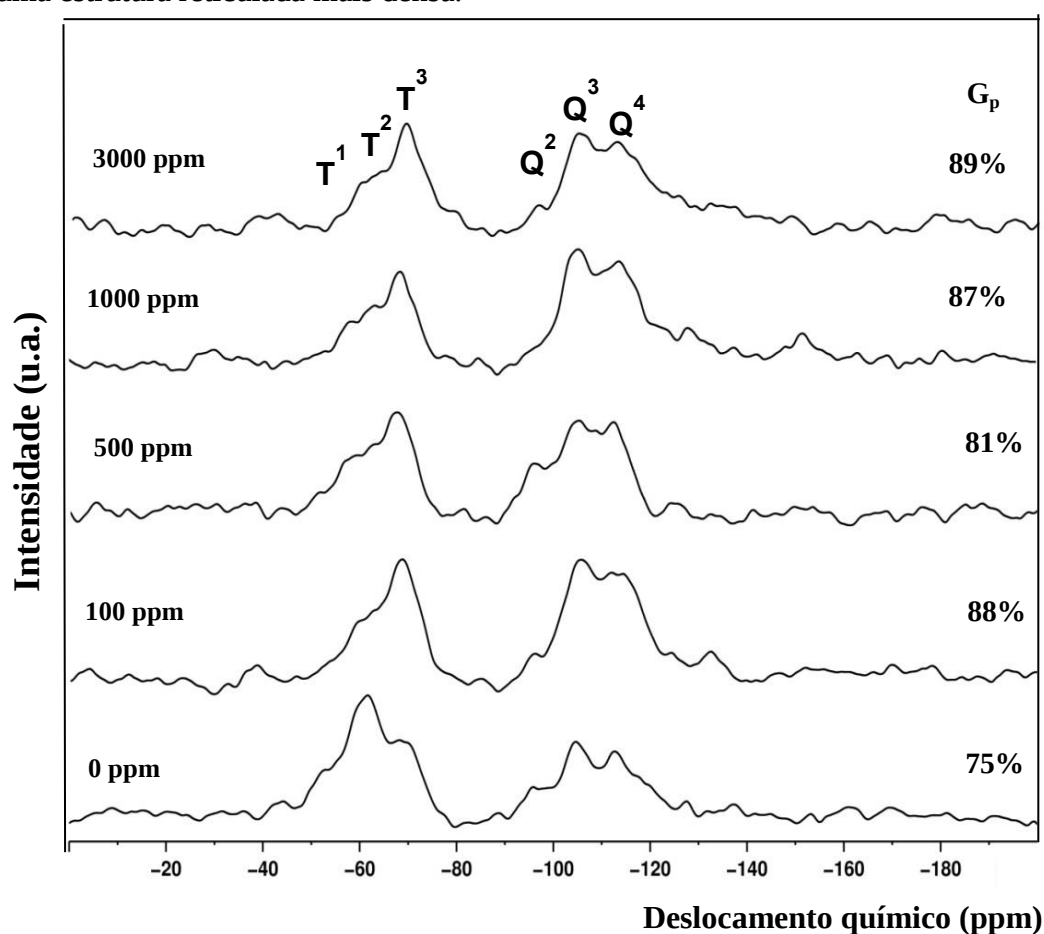


Figura 21. RMN de Silício ^{29}Si dos híbridos com e sem adição de molibdênio.

Tabela 6. Proporção relativa para da espécie T e Q e o grau de policondensação total para as amostras dopadas e a não dopada.

Espécie (%) Amostra	T ¹	T ²	T ³	Q ²	Q ³	Q ⁴	T ⁱ	Q ^j	G _p T
0 ppm	21	48	31	12	39	48	63	37	75
100 ppm	--	46	54	--	47	53	40	60	87
500 ppm	--	55	45	18	45	37	46	54	81
1000 ppm	--	44	56	--	41	59	85	90	88
3000 ppm	--	42	58	--	35	65	37	63	89

Informações estruturais a respeito da parte polimérica e a estabilidade térmica podem ser obtidas por análise termogravimétrica. A Figura 22 apresenta as curvas de TG e DTG de híbridos siloxano-PMMA dopados e não dopados com Mo. Após a adição do dopante a estabilidade térmica dos híbridos pode ser influenciada tendo em vista a quantidade do dopante incorporado e a natureza inorgânica dos sais que inerentemente possuem estabilidade térmica superior a materiais poliméricos de natureza orgânica, e com isto conferem menor perda de massa mesmo que a amostra tenha grande quantidade de matéria orgânica.

A Tabela 7 apresenta a porcentagem de resíduo final para os híbridos preparados com quantidade crescente de dopante. Exceto para o híbrido preparado com 500 ppm, todas as outras concentrações apresentam maior quantidade de resíduo e consequentemente menor perda de massa confirmando o que foi discutido na anteriormente. Tem sido observado que o híbrido com 500 ppm de dopante apresenta comportamento diferente em relação as outras concentrações. No caso dos estudos por TG foi verificado que este híbrido apresenta maior porcentagem de resíduo o que pode está relacionado com o efeito de baixa miscibilidade na matriz híbrida, diferentemente do que ocorreu com os outros híbridos. Estudos mais aprofundados nesta amostra serão necessários.

Tabela 7. Porcentagem de resíduos dos híbridos preparados com e sem adição de molibdênio após análise termogravimétrica em atmosfera de argônio.

Amostra	0 ppm	100 ppm	500 ppm	1000 ppm	3000 ppm
Porcentagem de resíduo (%)	30,5 %	34,3 %	41,4 %	40,8 %	40,3%

Na curva DTG o evento entre 230-288°C relacionado à despolimerização da parte insaturada do polímero (PMMA-CH=CH₂), é mais evidente na amostra com menor teor de Mo, com a presença de um pico mais intenso em relação às demais. Outro pico mais intenso foi observado na região de 400°C atribuído a degradação inicial dos grupos silil. Estes resultados sugerem que baixos teores de dopante não favorecem as reações de polimerização, conforme observado por RMN de ¹³C. Ao aumentar a quantidade de dopante do meio é possível observar o aumento na região entre 300-400°C característica da degradação da parte saturada, mostrando que o aumento da concentração do Mo favorece as reações de polimerização da cadeia polimérica.

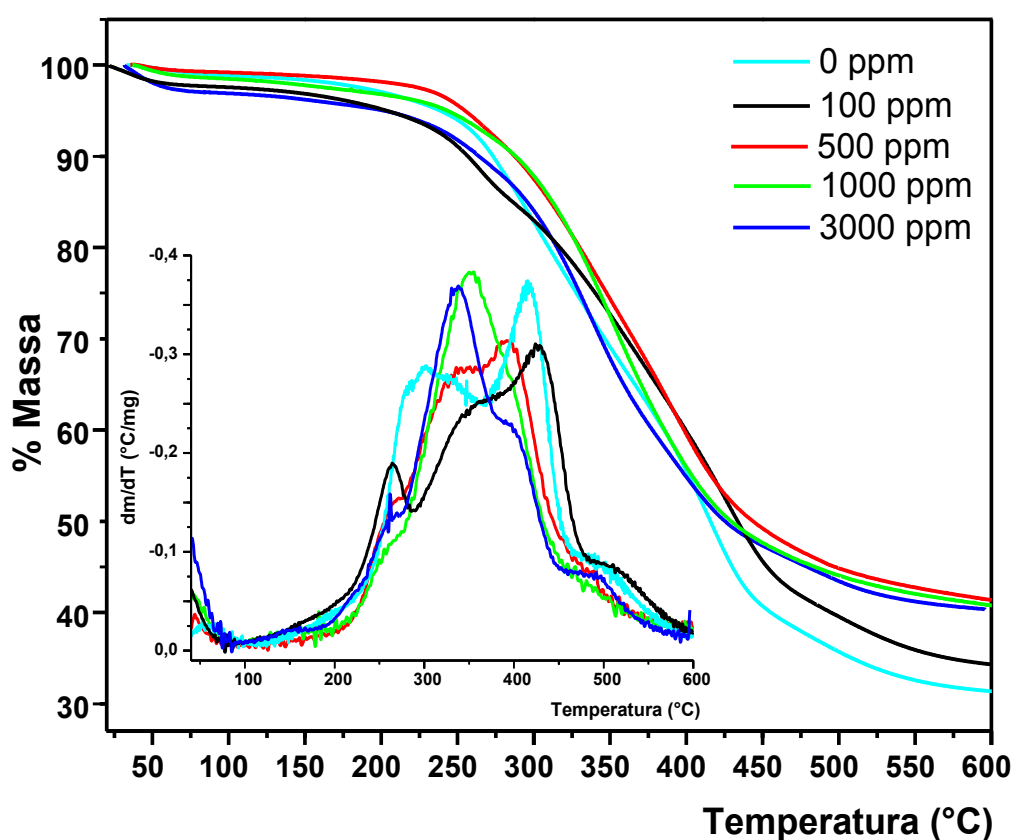


Figura 22. Curvas TG e DTG (inserido) de híbridos siloxano-PMMA preparados em função da quantidade de sal de molibdênio presente.

Até o momento foram estudados por várias técnicas de caracterização os híbridos não suportados, ou seja, híbridos na forma de pó obtidos a partir do xerogel. A partir daqui iniciaremos os estudos dos híbridos siloxano-PMMA na forma de revestimentos utilizando técnicas de análise de superfície

4.4. Análise da superfície

A espectroscopia de fotoelétrons induzida por raios X (XPS) foi utilizada para obter informações adicionais sobre a estrutura local das ligações e a composição dos revestimentos híbridos. A Tabela 8 apresenta a concentração atômica (% atômico) de O, C, Si, Mo dos híbridos dopados, depositados na forma de filmes sobre a liga de alumínio AA6063T5 antes dos testes de corrosão.

Os dados da Tabela 8 indicam que além da concentração atômica de Mo aumentar com quantidade nominal do dopante, a concentração do Si aumenta com o nível da dopagem, indicando uma modificação do PSG com adição de crescente de Mo. Consequentemente com aumento da concentração de Mo a razão entre fase orgânica e inorgânica (C/Si) diminui .

Tabela 8. Composição das amostras dos híbridos dopados com Mo .

Concentração do dopante (ppm) Elementos [% atômica]*	100	500	1000	3000
Oxigênio (O 1s)	32,7	33,6	38,8	44,1
Carbono (C 1s)	59,3	57,5	48,2	40,0
Silício (Si 2p)	8,0	8,9	12,7	15,2
Molibdênio (Mo 3d)	**	0,05	0,25	0,75
C/Si	7,4	6,5	3,8	2,6

* Espectros de alta resolução. Erro: $\pm 5\%$. ** Abaixo do limite de detecção de 0,1 at. %

A Figura 23, 24 e 25 apresentam os espectros de XPS para os componentes analisados antes dos ensaios corrosivos. Como pode ser visto na Figura 23 nos espectros

de carbono (C 1s) de alta resolução deconvoluídos os componentes a 284,9 eV ($\underline{\text{C}}\text{C-H}$), 285,7 (CC-O), 286,7 eV (C-O) e 289,0 (O-C=O) representam os 4 ambientes químicos dos carbono no MMA. A componente a 284,9 eV pode ter também contribuição de hidrocarbonetos da contaminação superficial. Para maior quantidade de Mo observa-se um componente na baixa energia de ligação (283,1 eV) que pode ser atribuída a fase Mo_2C . Com aumento de Mo não há mudança significativa da fase orgânica [95].

Para os espectros ajustados de Si (Figura 24) observam-se três componentes: 103,5 eV (SiO_2), 102,6 eV (C- SiO_x ou Si^{3+}) e 101,3 eV (SiO_x tipo Si^{2+}). Para amostra com menor grau de dopagem apenas os primeiros dois componentes foram ajustados. Com aumento de Mo a fração de SiO_2 aumenta e surge uma pequena fração de silício em forma SiO_x tipo Si^{2+} , indicando a interferência do Mo na formação da fase inorgânica corroborando com os resultados de RMN [96].

O espectro de Mo 3d (Figura 25) mostra que o Mo está presente no híbrido em forma de 3 fases (3 pares de componentes spin-orbita Mo $3d_{5/2}$ e $3d_{3/2}$) com crescente contribuição: MoO_2 (230,5 eV), Mo_4O_{11} (231,5 eV) e MoO_3 (232,8 eV) [97].

Os componentes dos espectros de oxigênio podem ser atribuídas aos 3 ambientes químicos da fase orgânica: O=C (531,8 eV) e $\underline{\text{O}}\text{-C=O}$ (533,8 eV) e da fase inorgânica O-Si (532,7 eV). Além disso, na baixa energia, são presentes os componentes relacionados com grupos de MoO_2 (529,2 eV) e $\text{Mo}_4\text{O}_{11}/\text{MoO}_3$ (530,9 eV). Com aumento de Mo observa-se um aumento da componente O-Si, devido ao aumento da concentração de Si, e uma intensificação dos picos relacionados com as fases $\text{Mo}_4\text{O}_{11}/\text{MoO}_3$ e MoO_2 , confirmando as fases de molibdênio formada na síntese [98]. Os resultados confirmam a influência do Mo sobre a estrutura do híbrido.

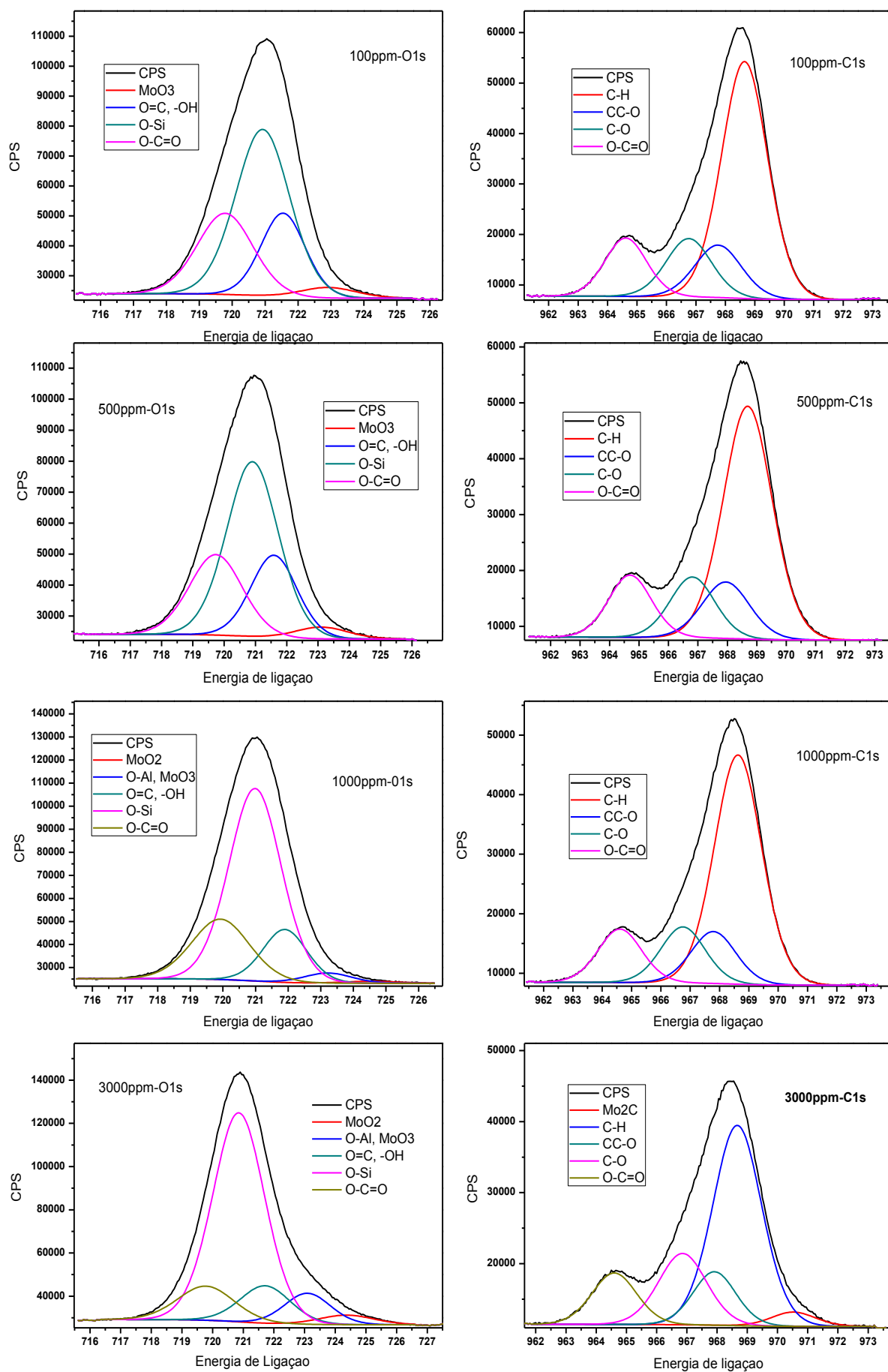


Figura 23. Espectros de XPS para C 1s e O 1s para os híbridos dopados.

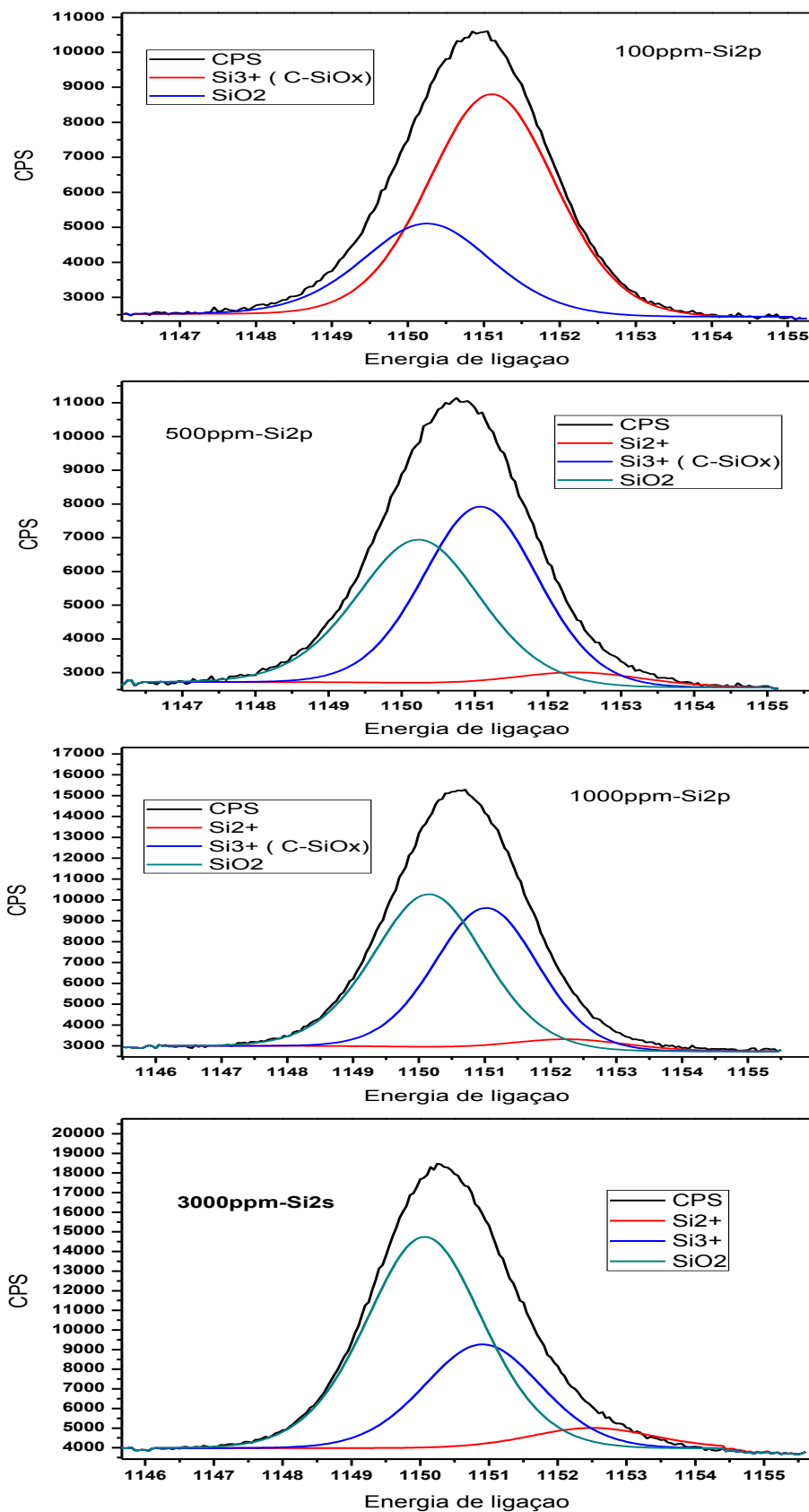


Figura 24. Espectros de XPS para Si 2p para os híbridos dopados.

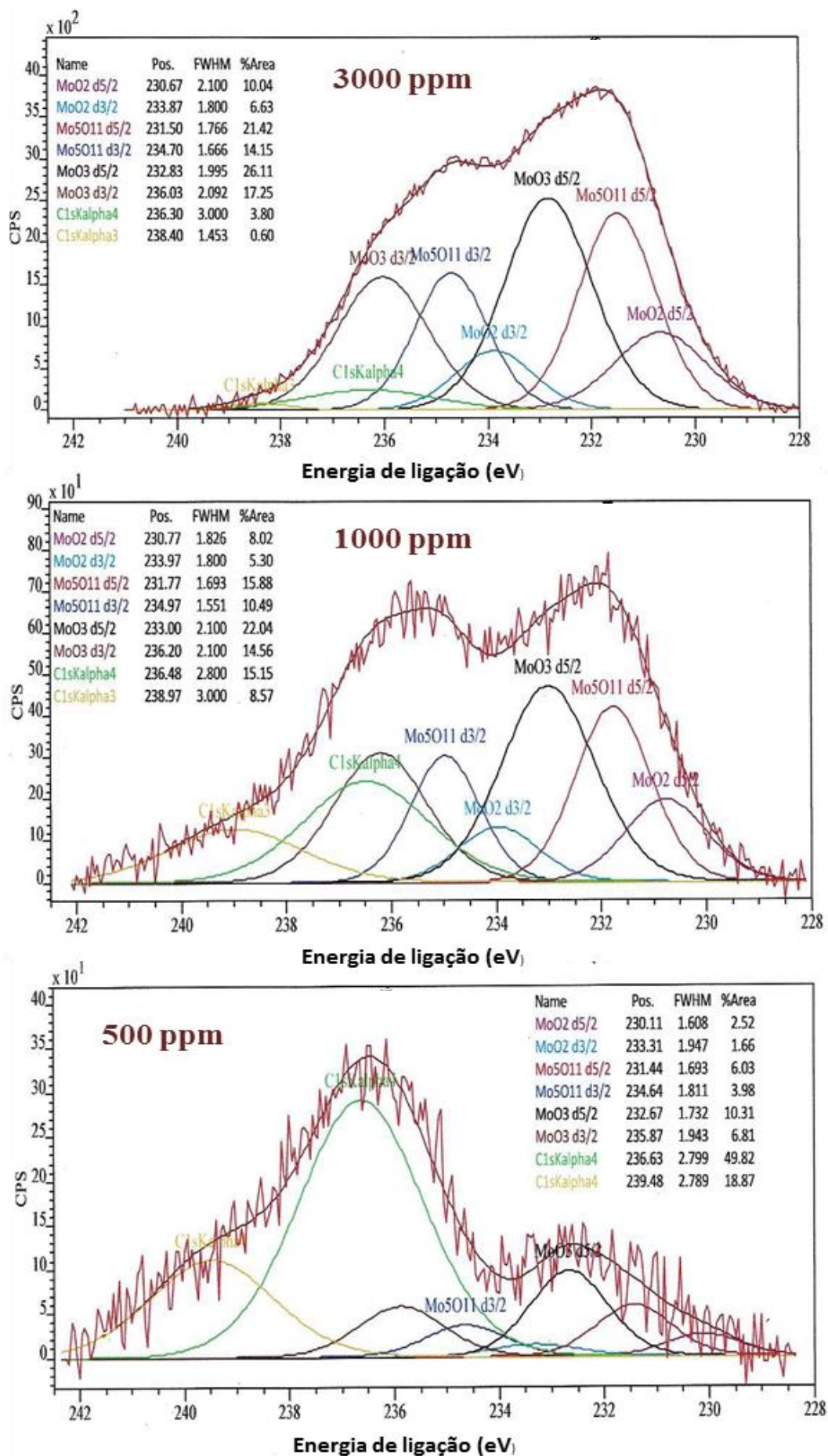


Figura 25. Espectros de XPS para Mo 3d para os híbridos dopados.

A análise da superfície por MEV permitiu obter imagens com boa resolução, obtendo informações sobre a topografia e microestrutura da superfície. A Figura 24 apresenta as micrografias de todas as ligas revestidas com híbridos siloxano-PMMA preparadas com quantidade crescente de dopante antes do ensaio eletroquímico. A liga sem revestimento não apresenta marcas de laminação após a limpeza da superfície, mostrando a eficiência do tratamento. Nela é possível observar apenas a presença de partículas intermetálicas que fazem parte da composição. Todas as ligas revestidas apresentaram um revestimento sem fissuras e descamações, características importantes para a aplicação como revestimento anticorrosivo. O revestimento com 3000 ppm mostrou-se com uma superfície heterogênea e com alta rugosidade, e medidas da espessura do filme são necessárias para confirmar a rugosidade ou não da superfície.

Após 30 dias de imersão em solução de NaCl foi possível observar a formação do pite em todas as amostras exceto a 1000 e 3000 ppm. O revestimento com 1000 ppm de concentração do sal apresentou fissuras na superfície, as quais não foram explicadas pelos fatores mais recorrentes. A formação de fissuras durante o processo de secagem é uma das desvantagens dos revestimentos inorgânicos, o que pode ser agravado quando o material é muito espesso. As fissuras diminuem a resistência à corrosão da liga quando em contato com ambientes agressivos [99]. Na literatura a presença de fissuras em filmes com somente TEOS [8] ou somente sílica [100] é reportada, porém ao adicionar um componente orgânico as fissuras não são mais formadas, por essas razões a princípio as fissuras da amostra 1000 não foram explicadas pelos fatores mais recorrentes, réplicas da amostra com 30 dias de imersão devem ser feitas para confirmar a presença das fissuras. Na amostra 3000 ppm não foi observado a formação do pite de corrosão e apesar da heterogeneidade de sua superfície, essa amostra aparenta uma proteção mais efetiva em comparação as demais.

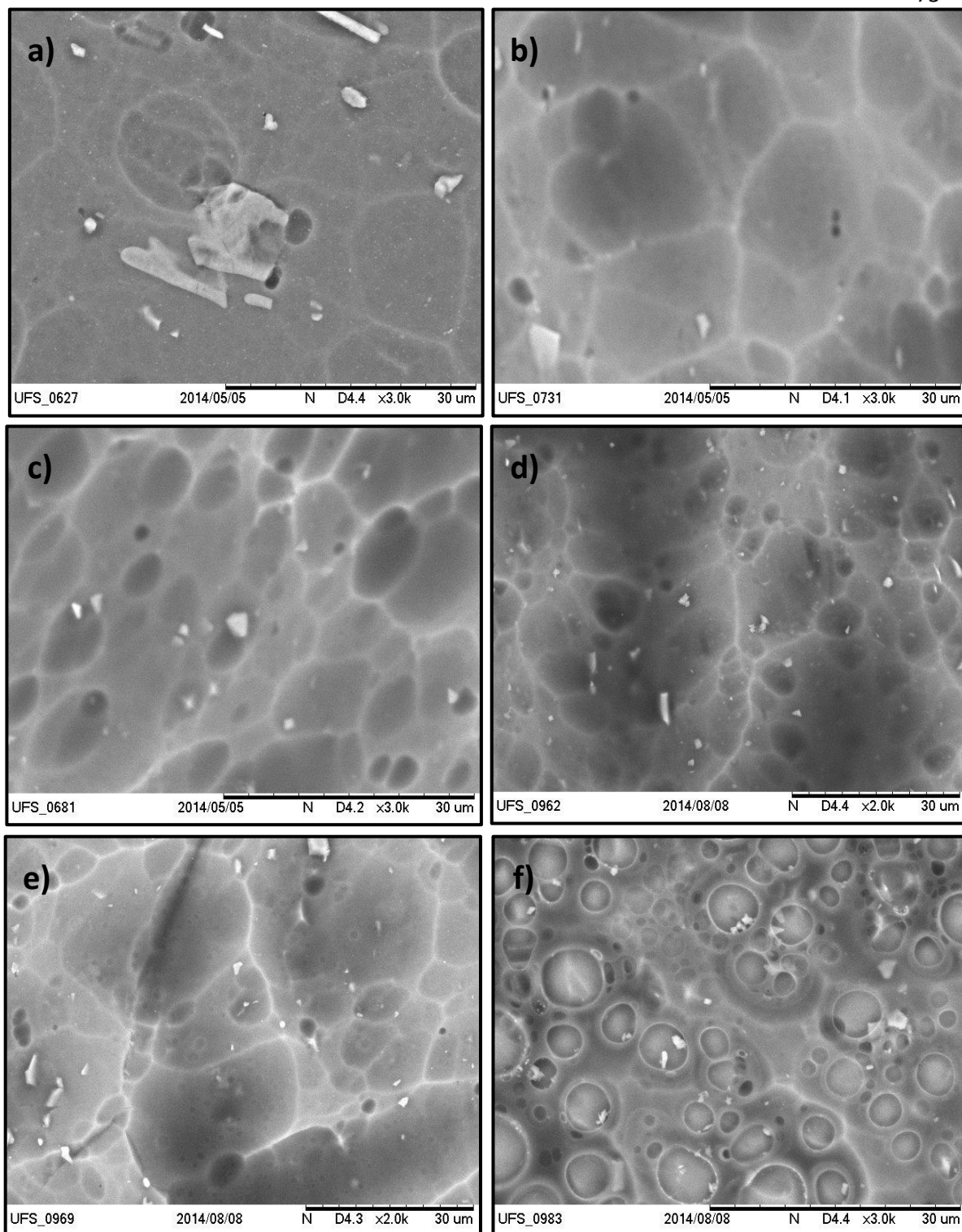


Figura 26. Micrografia das amostras da liga de alumínio AA6063T5 utilizadas antes ensaios corrosivos de imersão em solução de NaCl 3,5%: a) liga sem revestimento após tratamento químico, b) liga revestida com híbridos siloxano-PMMA sem Mo(0 ppm), c) com 100 ppm de Mo, d) 500 ppm, e) 1000 ppm e f) 3000 ppm.

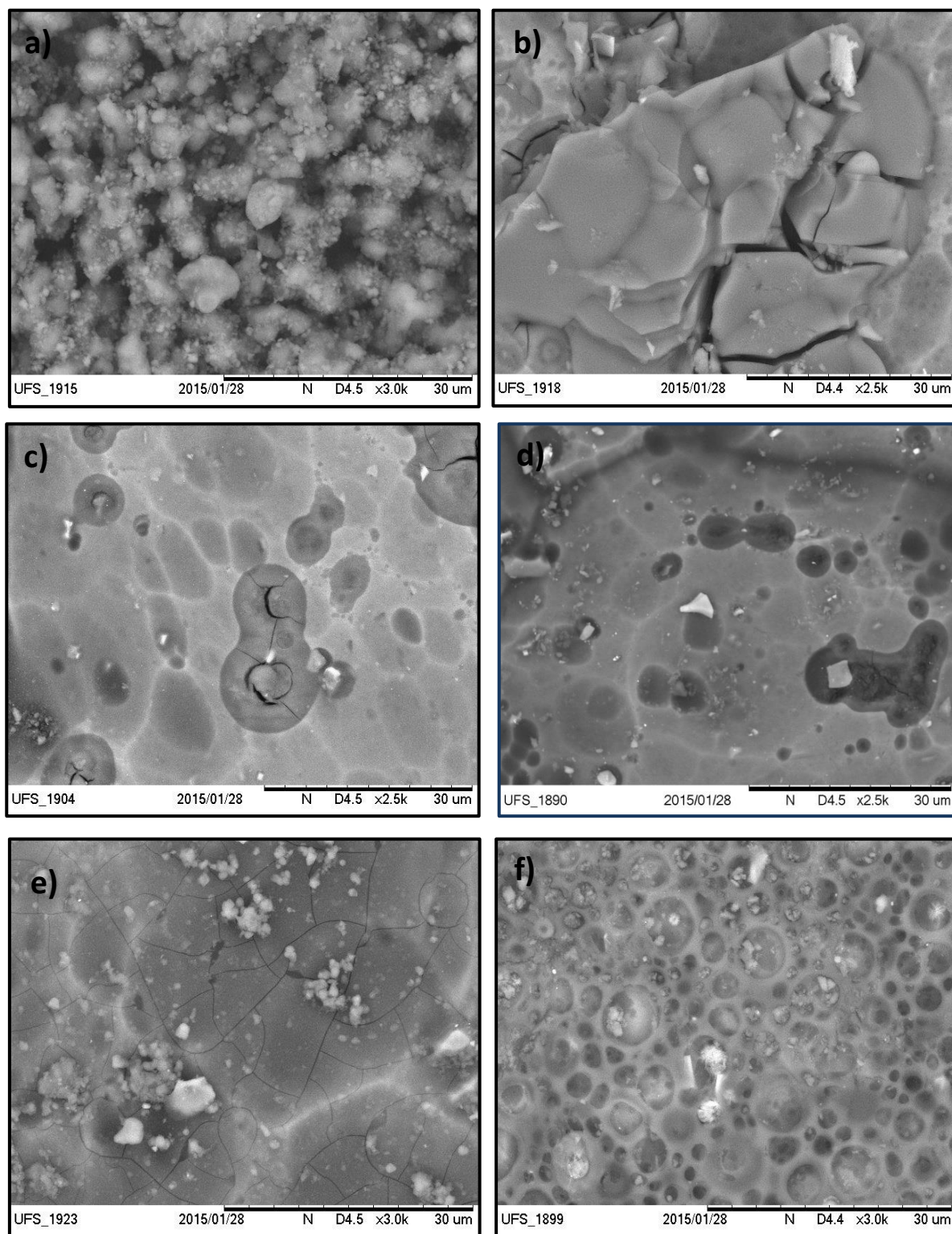


Figura 27. Micrografia das amostras da liga de alumínio AA6063T5 utilizadas nos ensaios corrosivos após 30 dias de imersão em solução de NaCl 3,5%: a) liga sem revestimento, b) amostra revestida com 0 ppm, C) amostra com 100 ppm, d) amostra com 500 ppm do sal, e) 1000 ppm e f) 3000 ppm.

4.5. Ensaios eletroquímicos

A Figura 28 apresenta o potencial de circuito aberto em 3,5% NaCl das diferentes concentrações de Mo no híbrido nas primeiras horas (7200 s) de imersão, todos os valores estão bem próximos e em torno de -0,68 Volts. Observa-se potencial de corrosão ligeiramente melhor para as amostras da liga revestida nos diferentes concentrações de Mo (-0,68V) quando comparados à amostra sem revestimento ($E_{ocp} = -0,69$) e a amostra em 0 ppm de Mo ($E_{ocp} = -0,70$ V). Isso pode significar que por algumas horas que o Mo pode ter influencia de proteção sobre a liga revestida com o híbrido.

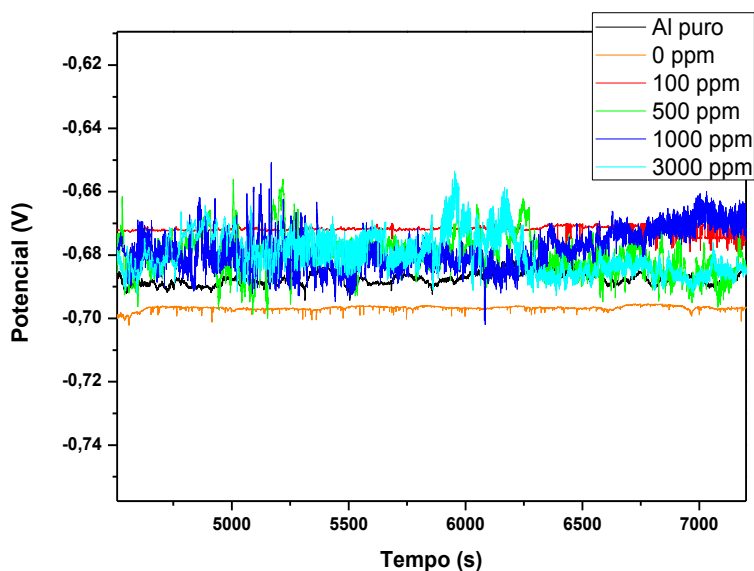


Figura 28. Potencial de circuito aberto para a liga pura, amostra sem dopante e para as amostras dopadas em duas horas de imersão.

A Figura 29 apresenta as curvas de polarização anódica e catódica para o a liga pura, para o revestimento sem dopante e dopados com molibdênio. Em todas as amostras revestidas é possível observar um aumento brusco da corrente anódica que está relacionado à quebra do revestimento denominado de corrente ou potencial de *break down*. As amostras 100 e 3000 ppm apresentam deslocamento sutil para valores menores de corrente, como também deslocamento para potenciais mais altos, demonstrando um bom desempenho do revestimento dopado em comparação com a liga pura e a amostra sem dopante.

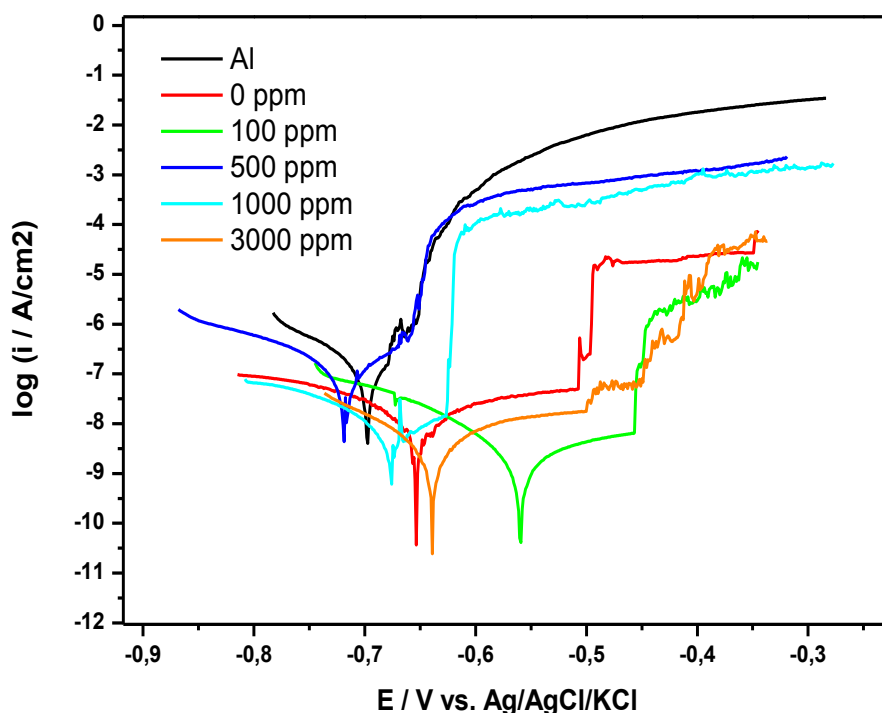


Figura 29. Curvas de polarização linear para o Al puro e revestido com e sem adição de molibdênio, com duas horas de OCP.

A Figura 30 apresenta os dados de EIS para a amostra sem revestimento durante 96 horas de imersão em solução de NaCl. Nos gráficos de Nyquist (Figura 30a) vemos dois loops (arcos) capacitivos bem nítidos que podem ser responsáveis pelos mecanismos de corrosão envolvidos. O primeiro loop significando a semi-reação ($\text{Al} \rightarrow \text{Al}^{3+} + 3\text{e}^-$) e o segundo loop processo de formação de hidroxidocloreto de alumínio (AlOH_3Cl), o primeiro loop em altas e médias frequências (1º loop) e o segundo loop em baixas frequências (2º loop) isso significa duas constantes de tempo. A impedância real diminui com o tempo até 24 horas (10000 Ohm), e depois aumenta de 24h de imersão em diante (15000 Ohm) permanecendo aproximadamente o mesmo valor. Esse aumento está relacionado à formação do óxido [101],[102]. O módulo da impedância (Figura 30b) em alta frequência praticamente possui o mesmo valor, e em baixas frequências diminuem com o tempo de imersão. Em 96 horas de imersão a uma frequência de 0,01 Hz o log do módulo da impedância ($\text{Log } |Z|$) fica em torno 4,7 (Tabela 9). Em 96 horas de imersão o log do módulo fica em torno de 5 (10^5). Os gráficos de ângulo de fase versus frequência (Figura 30c) mostraram um ângulo de fase alto (-85°) na região de 300 Hz a 0,6 Hz e permanecem aproximadamente inalterados durante o tempo de imersão analisado.

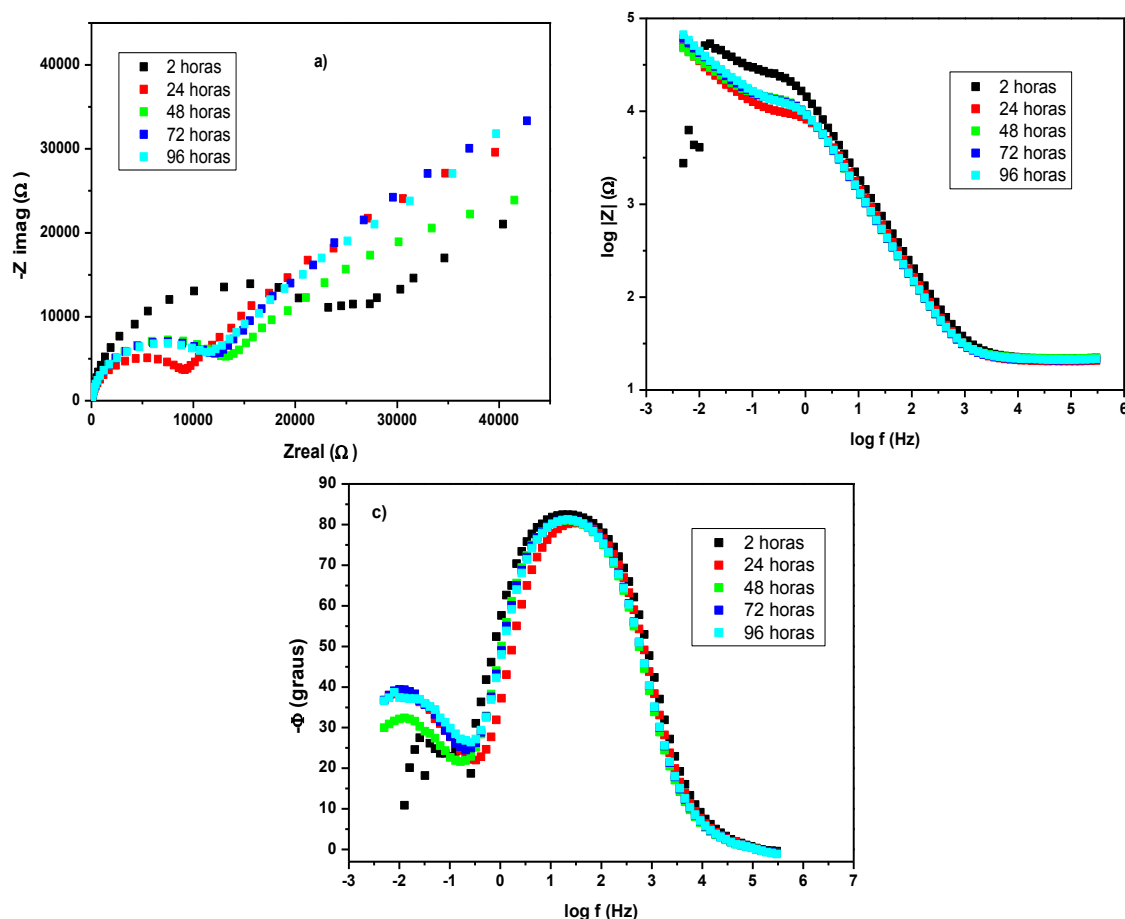


Figura 30. Diagramas de impedância experimental com o tempo (a) Nyquist e (b) Módulo de Bode e (c) ângulo em função do $\log f$, para a liga de alumínio sem revestimento em solução de NaCl 3,5%.

A Figura 31 apresenta os resultados de impedância para a amostra 0 ppm. A impedância real diminui com o tempo de imersão e a presença de pontos dispersos em baixas frequências podem significar início da deterioração do filme e entrada de cloreto no revestimento. Observa-se valor da impedância real (Figura 31a) aproximadamente de 0,025 M ohm na amostra a 96 horas de imersão em 3,5% NaCl antes de haver dispersão de ponto. O módulo da impedância (Figura 31b) em alta frequência praticamente possui o mesmo valor, e em baixas frequências diminuem com o tempo de imersão, sendo que em 96 horas de imersão a uma frequência de 0,01 Hz o log do módulo da impedância ($\log |Z|$) fica em torno de 4,2 (Tabela 9). O ângulo de fase (Figura 31c) diminui com o tempo de imersão de aproximadamente 70° (2h) para 60° (96 h) em altas frequências. Observa-se valores de ângulo de fase com pontos dispersos (deterioração do revestimento e entrada de cloreto), comportamento mais estável a 96 horas de imersão e claramente dois ombros (duas constantes de tempo), cloreto pode ter se acomodado no revestimento [101].

Em algumas frequências a amostra da liga sem revestimento tem módulo de impedância maior que a amostra híbrida sem dopagem, o que não ocorre com as amostras dopadas de Mo, onde o módulo da impedância foi superior, o que indica influência do dopante na proteção por efeito barreira da liga.

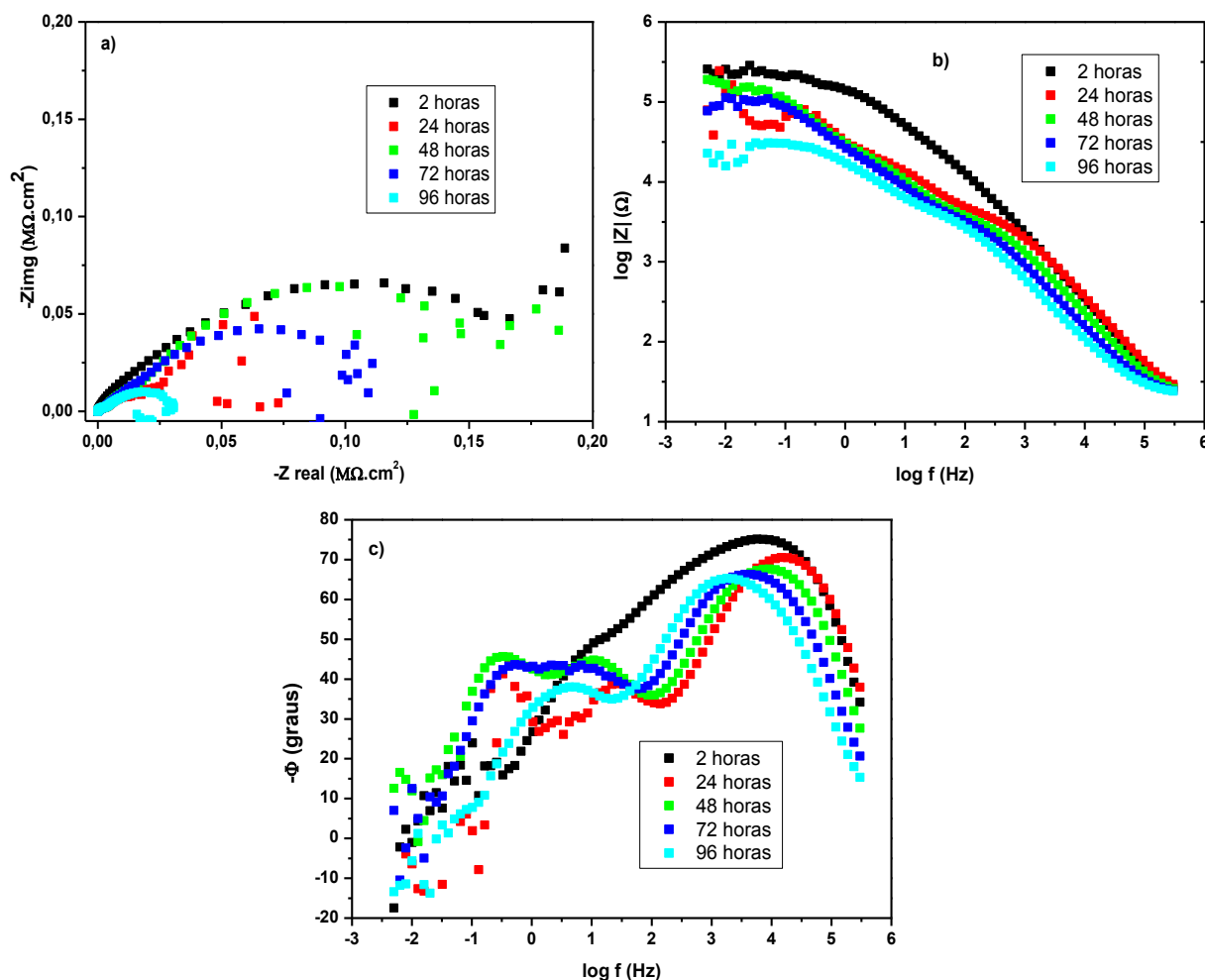


Figura 31. Diagramas de impedância experimental com o tempo (a) Nyquist e (b) Módulo de Bode e (c) ângulo em função do $\log f$, para a liga de alumínio com o revestimento sem dopante (0ppm) em solução de NaCl 3,5%.

Na Figura 32 apresentam-se os dados de impedância para a amostra com concentração 100 ppm de Mo. Observa-se a diminuição de Z_{real} com o tempo de imersão em 3,5% NaCl com valor de impedância real em aproximadamente $0,07 M\Omega$ (frequência alta antes do ponto de dispersão) a 96 horas. Também se observa aglomeração de pontos e pontos dispersos em baixas frequências, porém com perfil mais comportado (mais estável) do que a amostra com 0 ppm. O módulo da impedância também diminui com o tempo de imersão em 3,5% NaCl, sendo que em 96 horas de

imersão essa amostra (100ppm) tem $\log |Z|$ aproximadamente 6 em baixa frequência. O ângulo de fase diminui com o tempo de 75° (2h) para aproximadamente 70° nas horas seguintes (24, 48, 72h, 96h). Alguns pontos dispersos e aglomerados, mas com perfil mais comportado do que a amostra a 0ppm. Em média frequências (MF) a 96 horas praticamente some o ombro quando comparado ao de 0 ppm [67].

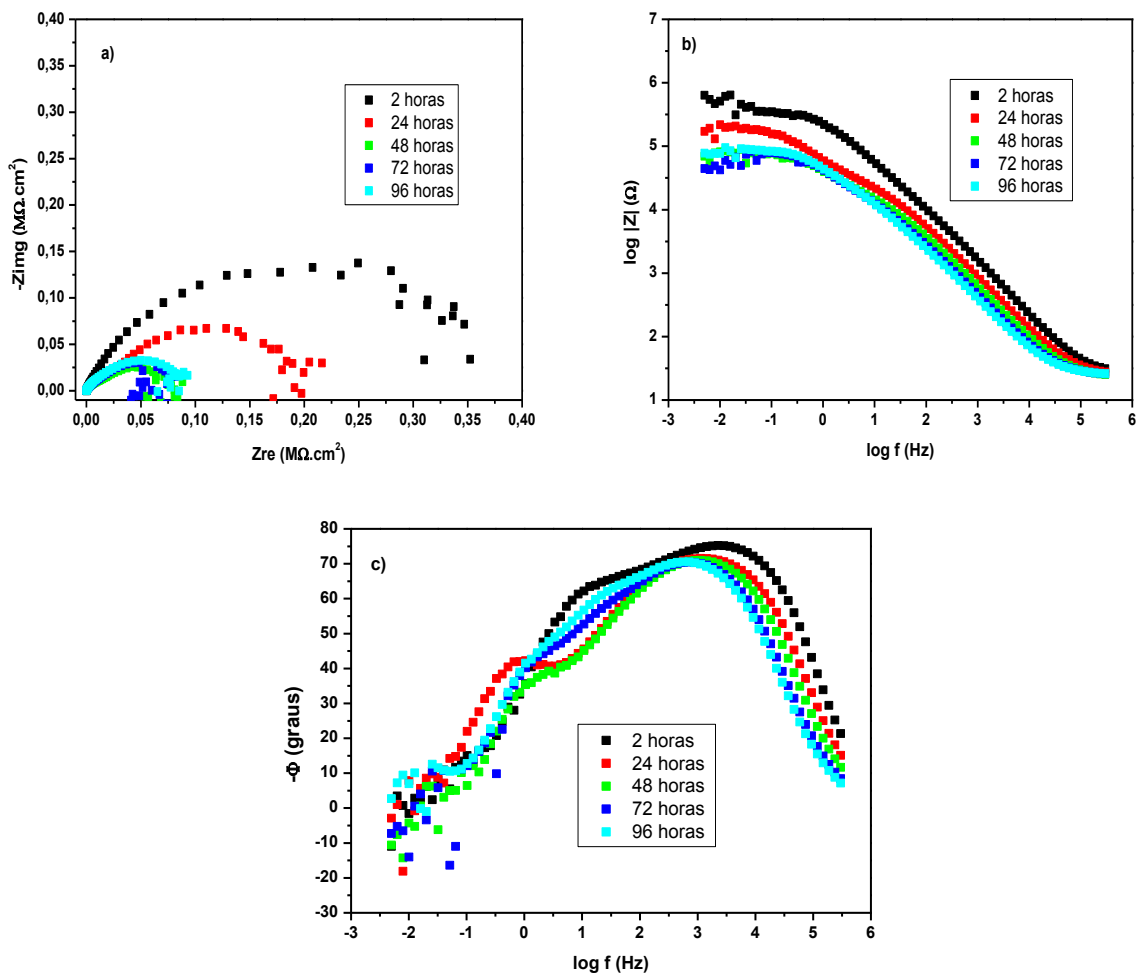


Figura 32. Diagramas de impedância experimental com o tempo (a) Nyquist e (b) Módulo de Bode e (c) ângulo em função do $\log f$, para a liga de alumínio com o revestimento com concentração 100 ppm de molibdato em solução de NaCl 3,5%.

A Figura 33 apresenta os resultados dos ensaios de impedância para a amostra com concentração de 500 ppm do sal de molibdato. Observa-se muitos pontos dispersos e aglomerados em alta frequência (HF) e MF quando comparado à 0 ppm e 100 ppm. Isso pode indicar deterioração rápida do revestimento e entrada de cloreto em comparação as demais. O valor de Z real também diminui com o tempo de imersão em 3,5% NaCl com valor de impedância real em aproximadamente 0,125 Mohm (frequência alta-antes do ponto de dispersão) a 96 horas de imersão. Porém com

bastante pontos dispersos quando comparado a 100 ppm. A diferença do módulo da impedância é pouco notada devido aos pontos dispersos em baixa frequência (LF) e MF. O módulo da impedância também diminui com o tempo de imersão em 3,5% NaCl, sendo que em 96 horas de imersão essa amostra (500ppm) tem $\log |Z|$ aproximadamente 5 em baixa frequência (LF). O ângulo de fase diminui com o tempo de 70° (2h) para aproximadamente 60° (menor que o de 100 ppm) nas horas seguintes (24, 48, 72 e 96 horas). Muitos pontos dispersos e com perfil mais instável do que a amostra a 100ppm. Em média frequências (MF) a 96 horas reaparece o ombro quando comparado ao de 100ppm [67].

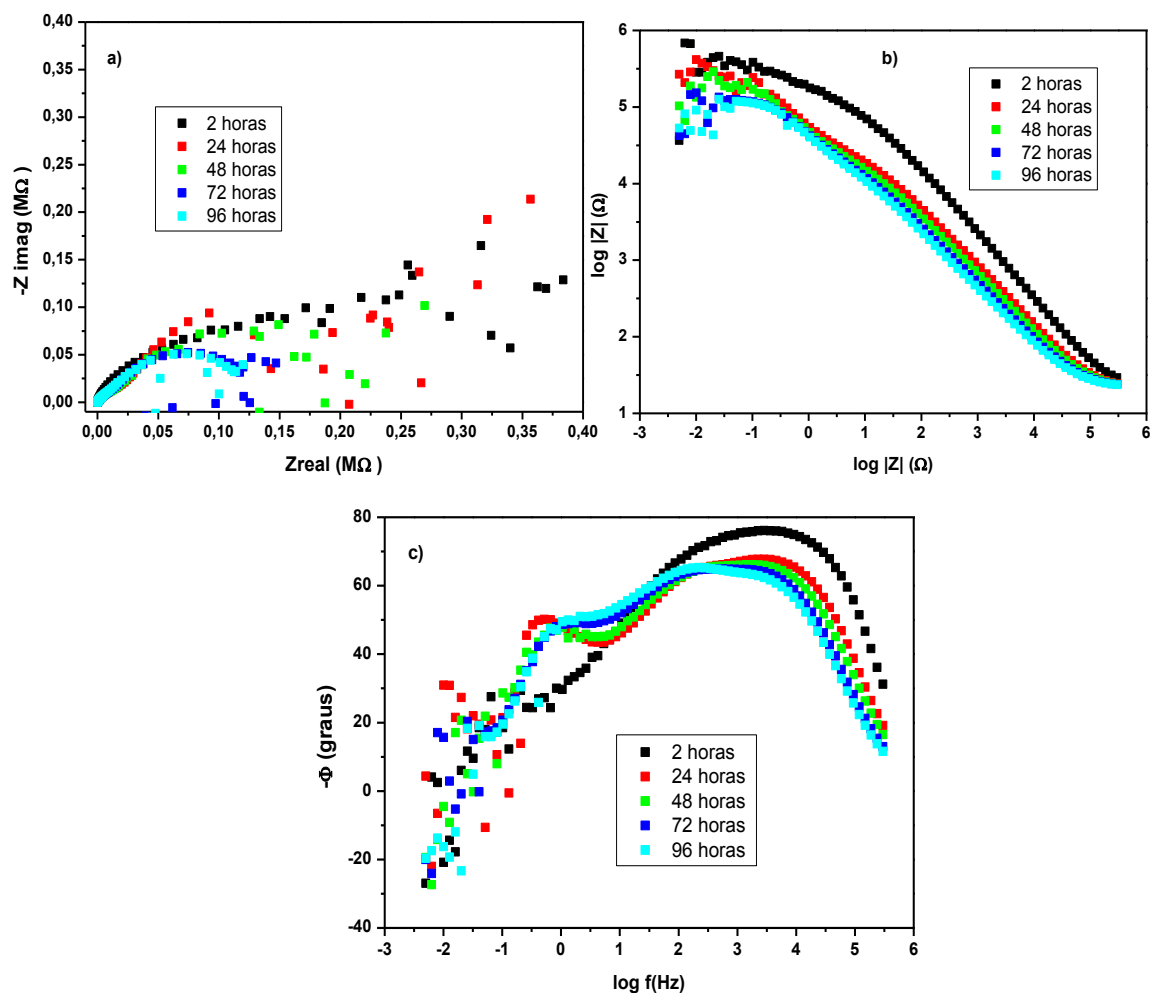


Figura 33. Diagramas de impedância experimental com o tempo (a) Nyquist e (b) Módulo de Bode e (c) ângulo em função do $\log f$, para a liga de alumínio com o revestimento com concentração 500 ppm de molibdato em solução de NaCl 3,5%.

A Figura 34 apresenta os valores dos ensaios de impedância para a amostra com concentração 1000 ppm do sal. Assim como nas demais amostras, o valor de Z real diminui com o tempo de imersão em 3,5% NaCl com valor de impedância real em aproximadamente 0,1 Mohm em frequência alta (antes dos pontos de dispersão) a 96 horas, praticamente o mesmo valor nos tempos de imersão subsequentes (360h, 720h). Pontos dispersos também em baixas frequências indicando deterioração do revestimento e entrada de cloreto, porém quando comparado ao de 500 ppm tem perfil mais comportado, a qual tem início de dispersão já em medias frequências .

O módulo da impedância também diminui com o tempo de imersão em 3,5% NaCl, sendo que em 96 horas de imersão essa amostra (1000ppm) tem $\log |Z|$ aproximadamente 6 em baixa frequência (LF). Vai sumindo o ombro em MF (médias frequência) quando comparado ao 0ppm, 100ppm, 500ppm, e com menos pontos dispersos comparado ao 500 ppm na mesma região de frequência. Isso indica para a amostra 1000 ppm comportamento mais estável. Vê-se também mais nitidamente um ombro em média frequência e um ombro com pontos dispersos em baixa frequência, o quê pode corresponder duas constantes de tempo, a primeira constante relacionada a uma região intermediária de híbrido-Mo, e a outra interfacial entre a liga/eletrolito. O ângulo de fase diminui com o tempo até 96 horas, e depois o ângulo de fase aumenta nos tempos seguintes, em aproximadamente 80°. A 720 horas de imersão observou-se comportamento mais estável e sem dispersão e claramente duas constantes de tempo .

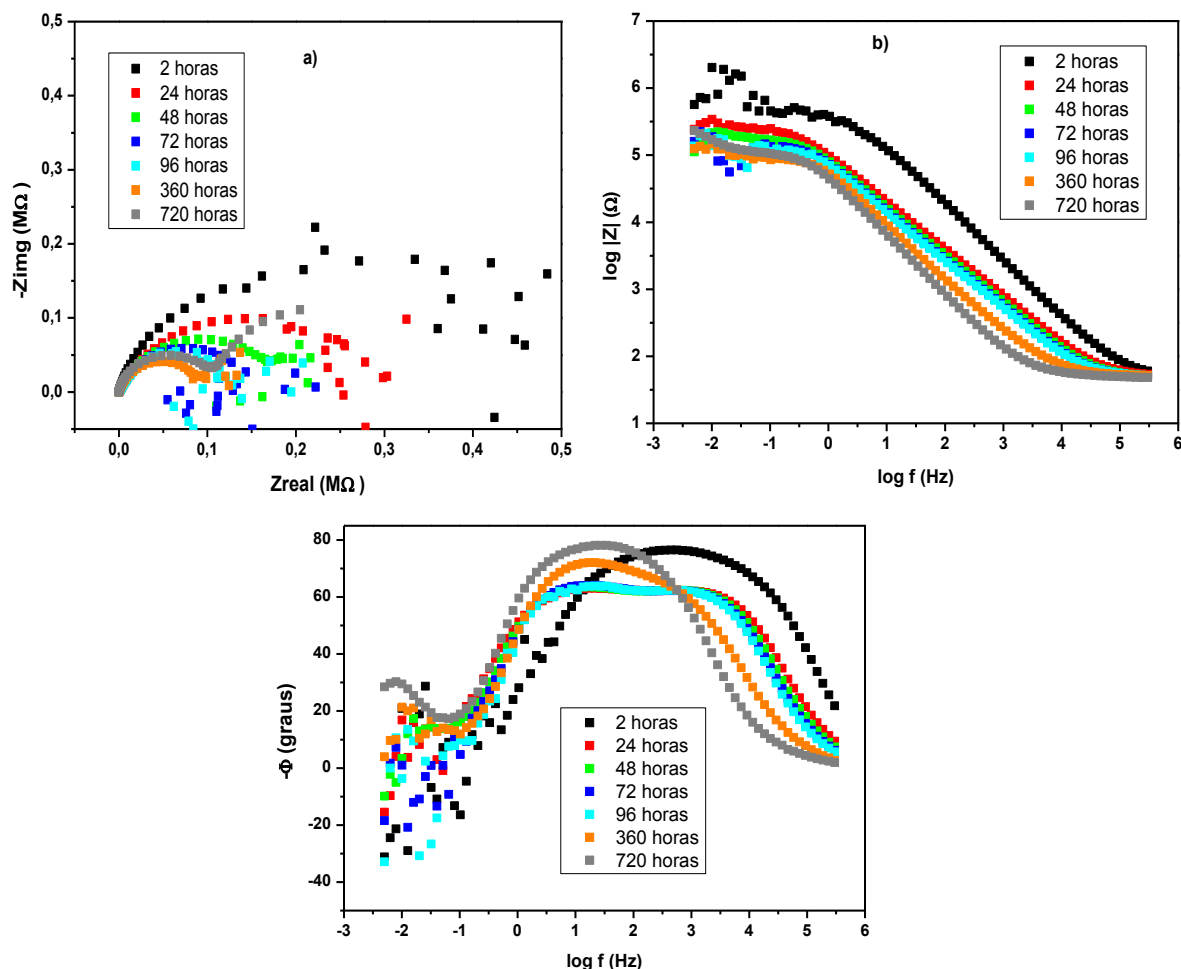


Figura 34. Diagramas de impedância experimental com o tempo (a) Nyquist e (b) Módulo de Bode e (c) ângulo em função do $\log f$, para a liga de alumínio com o revestimento com concentração 1000 ppm de molibdato em solução de NaCl 3,5%.

Pelo melhor desempenho das amostras da liga dopadas a 1000 ppm e 3000 ppm permitiu que prolongássemos o tempo de exposição, e foi constatado que com um tempo de imersão de 720 horas em 3,5% NaCl o ombro em HF praticamente desaparece nestas amostras o que sugere deterioração do revestimento com início de processo corrosivo.

A Figura 35 apresenta os diagramas de impedância para a amostra com 3000 ppm de concentração de sal. Volta o ombro em 96 horas em MF e 720 horas some o ombro em MF e aparece um ombro em HF. O ângulo de fase também diminui com o tempo até 96 horas, e depois o ângulo de fase aumenta nos tempos seguintes, em aproximadamente 80° . A 720 horas de imersão também observou-se comportamento mais estável e sem dispersão e claramente duas constantes de tempo. Comportamento muito semelhante, porém a amostra a 1000 ppm com maiores pontos dispersos, o que

pode significar melhor desempenho e eficiência de proteção para esta amostra (3000ppm).

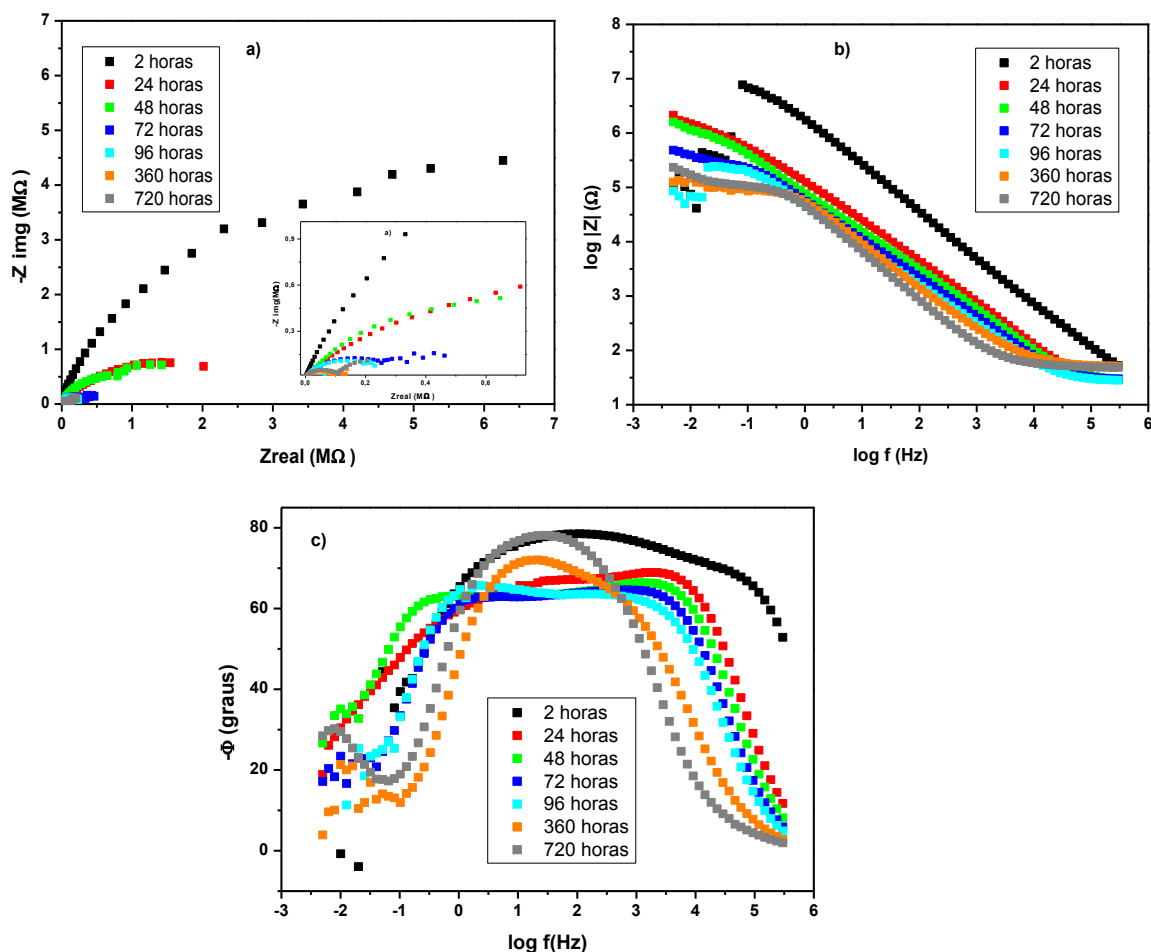


Figura 35. Diagramas de impedância experimental com o tempo (a) Nyquist e (b) Módulo de Bode e (c) ângulo em função do log f, para a liga de alumínio com o revestimento com concentração 3000 ppm de molibdato em solução de NaCl 3,5%.

Nas amostras a 100 ppm (Figura 32a), 500 ppm (Figura 33a), e 1000 ppm (Figura 34a) os resultados no plano complexo revelam que a impedância total diminui com o tempo de exposição, e que ocorre aglomeração e pontos dispersos em LF durante as 96 horas de imersão em 3,5% NaCl indicando instabilidade do sistema possivelmente pela acomodação do cloreto no revestimento e, possivelmente deterioração pela entrada de espécies agressiva (O_2 , H_2O , Cl^-) o que pode ter desencadeado início de processo de corrosão. Para a amostra a 3000 ppm (Figura 34a) o sistema se manteve mais estável com poucos pontos dispersos após 96 horas, e a magnitude da impedância total foi superior às demais amostras durante o tempo de imersão analisado. Isso pode ter influência da maior concentração de Mo nesta amostra, que pelas análises de FTIR,

SAXS e XPS observou-se que o aumento da concentração de Mo das amostras, favorece o aumento da quantidade atômica de Si na superfície do revestimento, o que pode ter facilitado o entrelaçamento de redes de Si e que contribui para aumentar sua resistência mecânica, e possivelmente seu melhor desempenho e eficiência de proteção da liga (AA6063T5) pelo efeito barreira do revestimento.

A Tabela 9 apresenta os valores de impedância real após 96 horas de imersão em 3,5% NaCl a frequências de 0,01 Hz, 0,02 Hz e 0,1 Hz para as amostras revestidas e dopadas (100 ppm, 500 ppm, 1000 ppm, 3000 ppm), não dopada (0 ppm) e para a liga AA6063T5 não revestida. Observa-se melhor desempenho de impedância para as amostras a 3000 ppm e 1000 ppm.

Tabela 9. Valores de impedância real a frequências de 0,01Hz, 0,02 Hz, 0,1 Hz após 96 horas de imersão em 3,5% NaCl para todas as amostras.

Amostra	$Z_{\text{Real}}(f=0,01\text{Hz})$	$Z_{\text{Real}}(f=0,02\text{Hz})$	$Z_{\text{Real}}(f=0,1\text{Hz})$
Liga	35.435,3	25.121,3	14.215,4
0 ppm	15.718,1	18.784,5	30.103,2
100 ppm	76.701,7	65.386,8	81.415,6
500 ppm	87.482,9	39.716,2	106.037,31
1000 ppm	138.814,1	84.155,4	111.105,1
3000 ppm	61.648,1	210.977,5	164.054,1

Os gráficos do Módulo de Bode (Figuras 32b, 33b, 34b e 35b) mostram que o módulo de impedância ($\log Z$) diminui com o tempo de imersão em 3,5% NaCl em baixas frequências indicando que o processo de deterioração do revestimento e entrada de cloreto progride o processo de corrosão, sendo que o melhor desempenho de efeito barreira está nas amostras da liga revestida e dopadas a 3000 ppm e 1000 ppm.

Os gráficos de Bode (Figuras 32c, 33c, 34c e 35c) mostram no mínimo três constantes de tempo uma em HF associada ao revestimento, outra em MF associada a uma região intermediária entre o filme e a liga, e outra constante de tempo relacionada a interface liga/solução. O ângulo de fase diminui em regiões de alta frequência (HF) e com deslocamento para frequências menores, o que sugere nesta região de frequência

deterioração dos revestimentos dopados (100 ppm, 500 ppm, 1000 ppm, 3000 ppm) durante o tempo de imersão de 96 horas em 3,5% NaCl. O decaimento do ângulo de fase em regiões de HF com o tempo de imersão em cloreto ficou em torno de $\theta = -15^\circ$ para as amostras da liga dopadas a 500 ppm, 1000 ppm e 3000 ppm, enquanto para a amostra a 100 ppm ficou em $\theta = -5^\circ$. Esse menor decaimento de θ para a amostra a 100 ppm pode ser esclarecido pela menor espessura e menor contribuição das redes de Si, que permitiu a entrada de cloreto mais rapidamente neste revestimento.

4.6. Mecanismo de atuação do molibdato no híbrido

4.6.1. Mecanismo da influência do molibdato na estrutura do híbrido

Em todas as concentrações a presença do Mo favorece a formação da sílica, porém de acordo com a variação do sal no meio é possível propor diferentes mecanismos. Em concentrações mais baixas do sal as espécies HMoO_4^- e H_2MoO_4 são favorecidas. Devido ao favorecimento do composto ácido H_2MoO_4 em concentrações mais baixas o mecanismo de catálise ácida é mantido e as reações de policondensação favorecidas devido a maior presença de H^+ no meio. Em concentrações elevadas do molibdato (MoO_4^{2-}) a presença desse íon é dominante, porém há um aumento do pH do meio devido a formação do íon HMoO_4^- , o que pode favorecer o mecanismo de catálise básica para as maiores concentrações do sal [97].

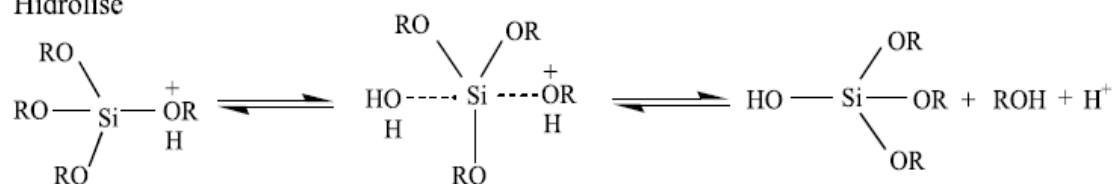
A reação de condensação é dependente do valor do pH do meio. O ponto isoelétrico da sílica é em pH 2,2, na qual a sílica tem em seu estado neutro após um considerável grau de condensação. A um pH próximo a dois a reação é mais lenta e mais rápida entre valores de três e cinco. Em valores de pH menores que dois os grupos silanóis estão protonados, como é possível observar no espectro de FTIR (Figura 17) para as amostras com 100 e 500 ppm do Mo a presença do grupo Si-OH. Em pH superior ao ponto isoelétrico da sílica os grupos silanóis estão desprotonados, o qual é possível observar para as amostras com maior concentração de molibdato, 1000 e 3000 ppm, nos quais há uma intensificação da banda referente ao Si-O⁻ livre. Essas razões sugerem que a um pH inferior a 2 há um predomínio do silanol protonado e configura um mecanismo de catálise ácida, enquanto que a pH superiores a dois ocorre o mecanismo de catálise básica [103].

A solubilização do sal antes de adicioná-lo ao híbrido possibilitou adicionar o composto favorecido de acordo com a variação da concentração do sal na matriz híbrida. A catálise básica favorece a formação de partículas maiores, mas o tipo de catálise não influencia na condensação dos alcóxidos [84], portanto o aumento da porcentagem de sílica para cada amostra se deve a maior presença de cada fase favorecida de acordo com a variação da concentração do sal no híbrido.

Não foi observado por FTIR a presença da ligação Si-O-Mo o que sugere que o molibdato influenciou no pH do meio, mas não participou diretamente das reações de hidrólise e condensação, as quais seguiram mecanismo conhecidos na literatura. Em reações catalisadas por ácido, o oxigênio é protonado mais rapidamente, tornando o silício mais eletrofílico e mais susceptível ao ataque pela água, devido ao deslocamento da densidade para o grupo protonado. A reação ocorre com formação de um intermediário tetraédrico e com inversão de configuração, caracterizando-se como mecanismo do tipo S_N2 [8]. O mecanismo de catálise ácida está representado na Figura 33.

CATÁLISE ÁCIDA

Hidrólise



Condensação

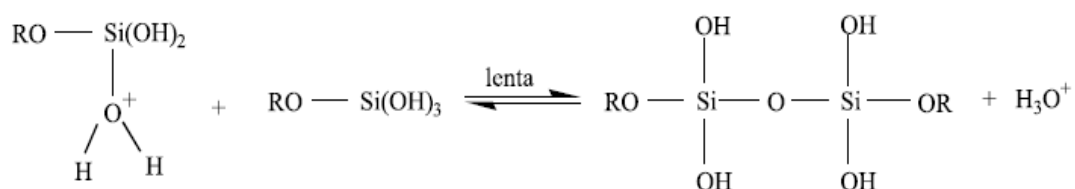
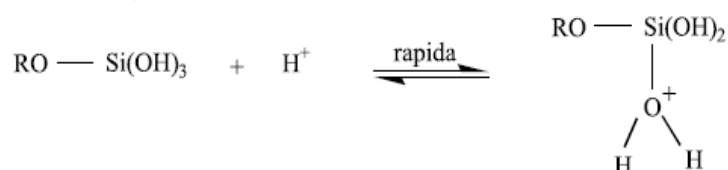
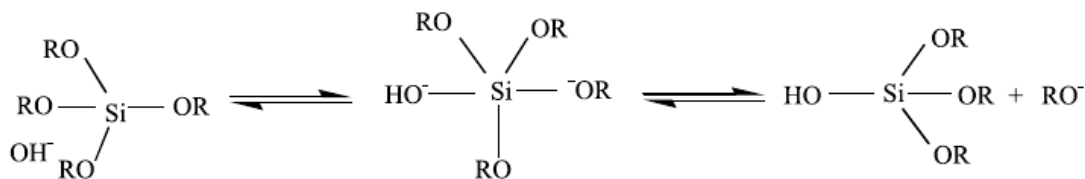


Figura 36. Representação do mecanismo de hidrólise e condensação catalisada por ácido [84].

Em condições básicas, o nucleófilo é o próprio íon hidróxido formados a partir da dissociação da água, os íons que tendem a atacar o silício. É também observado o mecanismo $\text{S}_{\text{N}2}$, no qual o grupo OR é substituído pelo grupo OH com uma inversão do tetraedro do silício. As reações de condensação mais aceitáveis para este tipo de mecanismo envolvem o ataque de um nucleofílico silanol desprotonado em consequência de um ácido silício neutro [8]. O mecanismo de catálise básica está representado na Figura 34.

CATÁLISE BÁSICA



Condensação

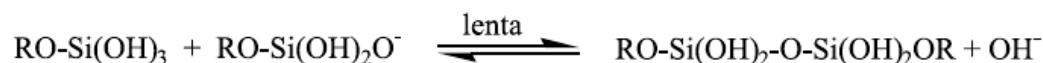
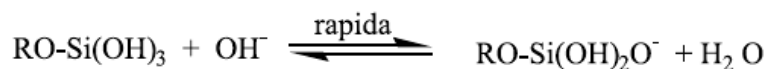


Figura 37. Representação do mecanismo de hidrólise e condensação catalisada por base [84].

4.6.2. Mecanismo de inibição da corrosão

Durante o processo de secagem é possível observar uma das vantagens do PSG, que é a formação de uma interação de Van der Waals entre as moléculas de silano hidrolisado e a superfície metálica. Essas interações podem ser transformadas em ligações covalentes durante a fase de secagem, o que pode conferir ao revestimento uma boa aderência à liga [99].

A Figura 35 representa a formação da ligação entre o revestimento e a superfície metálica. Em ambientes úmidos a superfície do metal contém diversas hidroxilas livres, as quais ao entrarem em contato com a solução coloidal com as moléculas de silano hidrolisadas são atraídas para a superfície do metal por interações de Van der Waals. Durante a cura do filme, ligações covalentes estáveis são formadas entre a superfície do metal e as moléculas de silano durante a condensação, possibilitando a formação da ligação Al-O-Si com a liga de alumínio utilizada [99].

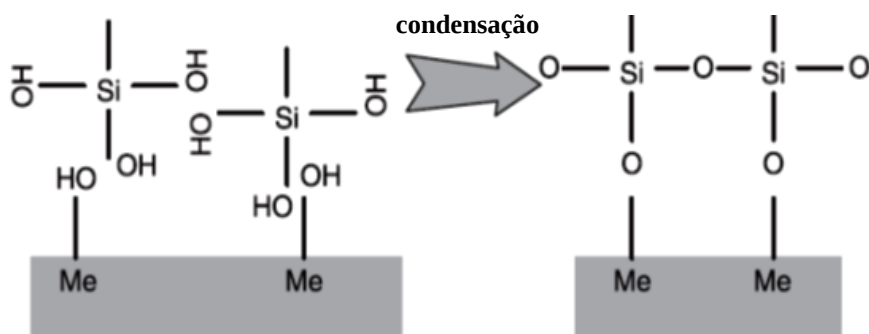


Figura 38. Representação da formação de ligações covalentes entre o substrato metálico e a sílica formada no processo sol-gel [99].

A incorporação de um inibidor em uma matriz sol-gel pode ocorrer de diferentes maneiras diferentes. O mecanismo mais simples (Figura 36a) baseia-se no inibidor acoplado na matriz, sem interação química. O segundo mecanismo (Figura 36b) implica na integração do inibidor na matriz sol-gel através de ligações com os grupos funcionais orgânicos e inorgânicos. Um terceiro possível mecanismo (Figura 36c) inclui a interação de inibidores com grupos funcionais presentes na matriz de sol-gel e através da formação de complexos com os óxidos metálicos. Por conseguinte, as moléculas dos inibidores ficam imobilizadas e podem ser utilizados para controlar a liberação do inibidor a partir da matriz de sol-gel [99].

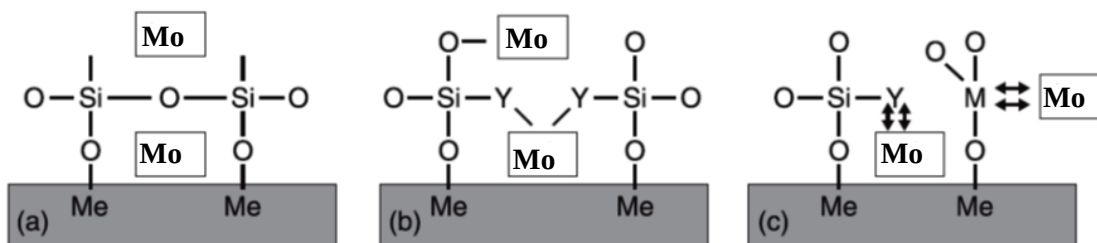
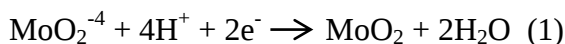


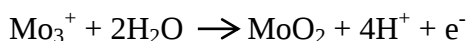
Figura 39. Representação da incorporação do inibidor na matriz híbrida: (a) ausência de interação entre inibidor e matriz; (b) integração do inibidor dentro da matriz orgânica inorgânica e (c) interação do inibidor com grupos funcionais constituintes orgânicos ou inorgânicos [99].

O mecanismo mais sugestivo para os resultados observados nesse trabalho é a representação da Figura 36a, na qual não ocorre nenhuma interação química entre as moléculas inibidoras e a rede sol-gel. A liberação do inibidor é regulada pela sua difusão quando a água penetra na matriz híbrida. Quando começa a corrosão, o inibidor se torna disponível no local da corrosão ativa e restringe o processo de corrosão [99].

Os resultados de FTIR e RMN sugerem a formação de óxidos de molibdênio no híbrido, fases que são confirmadas pelas medidas de XPS dos revestimentos: MoO_2 , Mo_4O_{11} e MoO_3 . As fases MoO_3 e MoO_2 são reportadas na literatura como responsáveis pela inibição a corrosão diminuindo a adsorção do cloreto na superfície [65]. A formação das fases dá-se através da redução do molibdato [104]:



ou através da redução de molibdatos para Mo (III), seguido pela oxidação a Mo (IV) e (VI):



A formação do Mo_4O_{11} dá-se pela redução do dióxido de molibdênio:



5. Conclusões

O método de síntese proposto possibilitou obter materiais híbridos de Classe II, a base de sílica e PMMA que foram utilizados com êxito como revestimentos anticorrosivos sobre a liga de alumínio 6063T5. Os revestimentos não apresentaram descamações, o que significa uma boa adesão a liga e eficiência do PSG como método de síntese.

A variação do tempo de refluxo do copolímero não influenciou significativamente a estrutura final do híbrido. O maior tempo de refluxo favoreceu em pequena proporção as reações de polimerização e policondensação, porém a diferença de tempo comparada para aos resultados obtidos não é vantagem. Portanto, o menor tempo de síntese, 3 horas, além de necessitar de menos tempo apresentou resultados satisfatórios.

O molibdênio apesar de não atuar como substituinte na matriz híbrida formando a ligação Si-O-Mo, influencia diretamente nas propriedades dos híbridos de acordo com a quantidade do sal no meio. Todas as quantidades do sal favorecem a policondensação

dos híbridos. Havendo um menor grau de favorecimento da fase inorgânica para a amostra 500 ppm, a qual o sal aparenta não estar totalmente interagido na matriz. As diferentes concentrações do sal sugerem mecanismos de hidrólise e condensação diferentes, as amostras 100 e 500 ppm favorecem o meio ácido e assim uma catálise ácida, enquanto que as maiores concentrações favorecem um mecanismo de catálise básica.

Os resultados sugerem que os óxidos formados estão atuando como barreira para a corrosão, no qual apesar de não estarem ligados a matriz híbrida atuam se difundindo quando os íons cloretos permeiam na superfície da liga, impedindo a corrosão ativa. O Mo adicionado ao revestimento híbrido tem bastante influência frente ao mecanismo de proteção à corrosão da liga, a concentração de 3000 ppm em Mo no híbrido tem melhor desempenho e comportamento mais protetivo pelos valores de impedância real em todos os tempos de imersão analisados, e menos pontos de dispersão, o que pode indicar maior estabilidade desse revestimento frente a entrada de cloreto ou oxigênio ou entrada de água no revestimento. Esse comportamento mais protetivo é devido ao maior favorecimento da formação dos óxidos MoO_3 e MoO_2 de acordo com a maior concentração do sal e maior entrelaçamento da rede de sílica favorecida com a maior concentração do sal.

6. Perspectivas

Algumas medidas serão feitas para complementar os resultados:

- Medidas de perfilometria do filme devem ser feitas na tentativa de esclarecer a rugosidade da amostra 3000 ppm de acordo com a espessura do filme.
- Medidas de Espectroscopia Raman serão completadas para confirmar a não presença da ligação Si-O-Mo e confirmar o mecanismo de atuação do íon.
- A MEV da amostra com 1000 ppm de concentração deve ser refeita em duplicata para confirmar as fissuras do revestimento, o qual nos parece aleatório.

Além do molibdênio outros dois íons Ce (VI) e Ce (III) estão sendo estudados nessa pesquisa. A análise estrutural de todos estão no mesmo nível do molibdênio, porém as medidas eletroquímicas para as amostras com molibdênio serão priorizadas por ser um sistema de atuação mais desconhecido. Os resultados com os íons de cério serão utilizados em futuras publicações.

7. Referências Bibliográficas

- [1] Ming-Shien Y.; Mu-Cheng K. Sol-gel synthesis of organic/inorganic hybrid materials comprising boehmite, silica, and thiazole dye. *Dyes and Pigments*, 94, p. 349-354, 2012.
- [2] Kickelbick, G. *Introduction to Hybrid Materials*, cap. 1 - Hybrid Materials: Synthesis, Characterization, and Applications.
- [3] José N.M. Materiais híbridos orgânico-inorgânicos: preparação e algumas aplicações; *Química Nova* , 28, p. 281-288, 2005.
- [4] Zarezba-Grod, I.; Mi, W.; Strezk, W.; Bukowska,E.; Hermanowicz, K.; Maruszewski, K.. Synthesis and properties of an inorganic–organic hybrid prepared by the sol–gel method. *Optical Materials*, 26,p. 207-211,2004.
- [5] Jeon, In-Yup e Baek, Jong-Beom. Nanocomposites derived from polymers and inorganic. *Nanoparticles Materials*, p.3654-3674, 2010.
- [6] Xie Z. ; Dao B. ; Hodgkin J.; Hoang M.; Hill A.; Gray S. Synthesis and characterization of hybrid organic–inorganicmaterials based on sulphonated polyamideimide and silica. *Journal Polymer Researchers*, 18, p.965–973, 2011.
- [7] Wang, D.; Bierwagen, G. P. Sol–gel coatings on metals for corrosion protection. *Progress in Organic Coatings*, 64, p.327–338, 2009.
- [8] Nunes, S.C.C. Síntese e Caracterização de materiais nanohíbridos orgânicos/inorgânicos multifuncionais obtidos pelo PSG. Tese (Doutorado em ciências e engenharia de materiais) 2008 Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro.
- [9] Hiratsuka, R,S. ;Santilli, C.S. ; Pucinelli, S.H. O PSG: uma visão físico-química. *Química Nova*, 18(2), 1995.
- [10] Brinker, C.J. e Scherer, G.W. *Sol-gel Science: The physics and chemistry of sol-gel processing*. Academic press, 1990.
- [11] Sarmento V. H. V.; Frigério M.R.; Dahmouche K; Pulcinelli S.H.; Santilli C.V.; Evolution of rheological properties and local structure during gelation of siloxane-polymethylmethacrylate hybrid materials. *Journal Sol-Gel Science Technology*, 37, p.179–184, 2006.
- [12] Hammer P. ,Santos F.C. ,Cerrutti B.M. ;Pulcinelli, S.H. ;Santilli C.V. Carbon nanotube-reinforced siloxane-PMMA hybrid coatings with high corrosion resistance. *Progress in Organic Coatings* ,76, p.601– 608, 2013.

- [13] Sarmento, V.H.V. Schiavetto M.G. Hammer P. Benedetti A.V. Fugivara C.S. Suegama P.H. Pulcinelli S.H. Santilli C.S. Corrosion protection of stainless steel by polysiloxane hybrid coatings prepared using the sol–gel process *Surface & Coatings Technology* , 204, p.2689–2701,2010.
- [14] Zivković, L.S. ,Jegdić, B.V. ,Popić, J.P. ,Bajat J.B. ,Misković-Stanković V.B.; The influence of Ce-based coatings as pretreatments on corrosion stability of top powder polyester coating on AA6060. *Progress in Organic Coatings* 2013,
- [15] Mascia, L. ;Prezzi, L. ;Wilcox, G.D. ;Lavorgna, M. ;Molybdate doping of networks in epoxy–silica hybrids: Domain structuring and corrosion inhibition. *Progress in Organic Coatings*, 56, p.13–22, 2006.
- [16] Rahman, I.A. ;Padavettan, V. ;Synthesis of silica nanoparticles by sol-gel: size-dependent properties, surface modification, and applications in silica-polymer nanocomposites-a review. *Journal of Nanomaterials*, p.1-15, 2012.
- [17] Kango, S. ;Kalia, S. ;Celli, A. ;Njugunad, J. ;Habibi, Y. ;Kumar, R.; Surface modification of inorganic nanoparticles for development of organic–inorganic nanocomposites-A review. *Progress in Polymer Science*, 2013.
- [18] Khelifa, F. ;Druart, M. ;Habibi, Y. ;Benard, F. ;Leclere, P.;Olivier, M. ;Dubois, P.; Sol–gel incorporation of silica nanofillers for tuning the anti-corrosion protection of acrylate-based coatings *Progress in Organic Coatings*, 76, p. 900– 911, 2013.
- [19] Bechi, D.M.; Luca, M.A.; Martinelli, M.; Mitidieri, S.; Organic–inorganic coatings based on epoxidized castor oil with APTES/TIP and TEOS/TIP . *Progress in Organic Coatings*, 76, 736– 742, 2013.
- [20] Bevenutti, E. V.; Moro, C. C.; Costa, T. M. H. ;Materiais híbridos à base de sílica obtidos pelo método sol-gel. *Química Nova*, 32; 1926-1933, 2009.
- [21] Dadash, M.S.; Karbasi, S. ;Esfahani, M.S. ;Ebrahimi, M.R. ;Vali, H. ;Influence of calcinated and non calcinated nanobioglass particles on hardness and bioactivity of sol–gel-derived TiO₂–SiO₂ nano composite coatings on stainless steel substrates. *J Mater Sci: Mater Med*, 22; 829–838, 2011.
- [22] Segro, S.S. ;Triplett, J. ;Malik, A. ;Sol-gel germania triblock polymer coatings of exceptional ph stability in capillary microextraction online-coupled to high-performance liquid chromatography. *Anal. Chem*, 82, 4107–4113, 2010.
- [23] Mohammadi, S. ;Abdizadeh, H. ;Golobostanfard. M.R. ;Opto-electronic properties of molybdenum doped indium tin oxide nanostructured thin films prepared via sol–gel spin coating. *Ceramics International*, 39, 6953–6961, 2013.

- [24] Tohidifar, M.R. ; Alizadeh, P. ;Aghaei, A.R. Controlling the sol–gel process of nano-crystalline lithium-mica glass-ceramic by its chemical composition and synthesis parameters. *Materials Characterization*, 99, 61–67, 2015.
- [25] Flury, M. ;Claude Pédri, C. ;Laser Induced Reverse Transfer with metal and hybrid material prepared with sol–gel process used on glass substrate. *Applied Surface Science*, 278, 142–145,2013.
- [26] Lebeau, B.; Innocenzi, P. ;Hybrid materials for optics and photonics. *Chemical Society Reviews*, 40, 886–906,2011.
- [27] Trabelsi, O.; Tighzert, L.; Jbara, O.; Hadjadj, A. ; Synthesis via sol–gel process and characterization of novel organic–inorganic coatings *Journal of Non-Crystalline Solids*, 357, 3910–3916,2011.
- [28] Ballarre, J. ;Seltzer , R.; Emigdio, M. ; E.; Orellano , J.C.; Yiu-Wing M. ;García , C.; Ceré , S.M. Morphologic and nanomechanical characterization of bone tissue growth around bioactive sol–gel coatings containing wollastonite particles applied on stainless steel implants *Materials Science and Engineering C* , 2011, 31, 545–552.
- [29] Piccinini, F. ;Levi, M. ;Turri, S.; Photoactive sol–gel hybrid coatings from modified fluorocarbon polymers and amorphous titania. *Progress in Organic Coatings* 2013.
- [30] Kirtay, S. Preparation of hybrid silica sol–gel coatings on mild steel surfaces and evaluation of their corrosion resistance. *Progress in Organic Coatings*, 77, 1861–1866, 2014.
- [31] Taurino, R. ; Fabbri, E. ; Pospiech, D. ;Synytska, A. ;Messori, M. Preparation of scratch resistant superhydrophobic hybrid coatings by sol–gel process. *Progress in Organic Coatings*, 77, 1635–1641, 2014.
- [32] Jeon, Y.S. ;Jing Lei, J.; Chung, D.J.; Kim, J. Sol–gel derived organic/inorganic hybrid gels based on poly(2-hydroxyethyl aspartamide) and silica. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 15; 544–549, 2009.
- [33] Rios, X.; Moriones, P.; Echeverría , J.C.; Luquin, A.; Laguna, M.; Garrido, J.J.; Ethyl group as matrix modifier and inducer of ordered domains in hybrid xerogels synthesised in acidic media using ethyltriethoxysilane (ETEOS) and tetraethoxysilane (TEOS) as precursors .*Materials Chemistry and Physics*, 1-9, 2013.
- [34] Rahimi, H.; Mozaffarinia, R.; Najafabadi, A.H.; Reza, R.S.; Ebrahim Paimozd; Optimization of process factors for the synthesis of advanced chrome-free

nanocomposite sol–gel coatings for corrosion protection of marine aluminum alloy AA5083 by design of experiment *Progress in Organic Coating*, 76, 307–317, 2013.

[35] Criado, M.; Sobrados, I.; Sanz, J.; Polymerization of hybrid organic–inorganic materials from several silicon compounds followed by TGA/DTA, FTIR and NMR techniques. *Progress in Organic Coatings*. 77, 880–891, 2014.

[36] Catauro, M.; Bollino, F.; Papale, F.; Marciano, F.; Pacifico, S. TiO_2 /PCL hybrid materials synthesized via sol–gel technique for biomedical applications. *Materials Science and Engineering C*. 47, 135–141, 2015

[37] El-Hadad, A.A.; Barranco, V.; Samaniego, V.; Llorente, I.; García-Galván, F.R.; Jiménez-Morales, A.; Galván, J.C.; Feliu Jr., S. Influence of substrate composition on corrosion protection of sol–gel thin films on magnesium alloys in 0.6 M NaCl aqueous solution. *Progress in Organic Coatings*. 77, 1642–1652, 2014.

[38] Singh A.; Kulkarni S. K.; Khan-Malek C. Patterning of SiO_2 nanoparticle PMMA polymer composite microstructures based on soft lithographic techniques. *Microelectronic Engineering*, 88; 939–944, 2011.

[39] Hammer P.; Santos, F.C.; Cerrutti, B.M.; Pulcinelli, S.H.; Santilli, C.V. Highly corrosion resistant siloxane-polymethyl methacrylate hybrid coatings, *J Sol-Gel Sci Technol*, 2012.

[40] Otsuka, T. e Chujo, Y. Poly(methyl methacrylate) (PMMA) based hybrid materials with reactive zirconium oxide nanocrystals. *Polymer Journal*, 42, 58–65, 2010.

[41] Hu, Y.; Gu, G.; Zhou, S.; Wu, L. Preparation and properties of transparent PMMA/ ZrO_2 nano composites using 2-hydroxyethyl methacrylate as a coupling agent. *Polymer*. 52, 122–129. 2011.

[42] Alvarado-Rivera, J.; Muñoz-Saldaña, J.; Ramírez-Bom, R.; Nanoindentation testing of SiO_2 -PMMA hybrid films on acrylic substrates with variable coupling agent content. *J Sol-Gel Sci Technol*. 54, 312–318, 2010.

[43] Morales-Acosta, M.D.; Alvarado-Beltrán, C.G.; Quevedo-López, M.A.; Gnade, B.E.; Mendoza-Galván A.; Ramírez-Bom R.; Adjustable structural, optical and dielectric characteristics in sol–gel PMMA– SiO_2 hybrid films. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 362; 124–135, 2013.

[44] Suegama, P. H.; Sarmiento, V. H. V.; Montemor, M. F.; Benedetti, A. V.; Melo, H. G. de; Aoki, I. V.; Santilli, C. V. Effect of cerium (IV) ions on the anticorrosion

properties of siloxane-poly(methyl methacrylate) based film applied on tin coated steel. *Electrochimica Acta*. 55, 5100-5109, 2010.

[45] Kunst, S.R. ; Cardoso, H.R.P. ; Oliveira, C.T. ; Santana, J.A ; Sarmiento, V.H.V. ; Muller, I.L. ; Malfatti, C.F.; Corrosion resistance of siloxane–poly(methyl methacrylate) hybrid films modified with acetic acid on tin plate substrates: Influence of tetraethoxysilane addition. *Applied Surface Science*. 298; 1–11, 2014.

[46] Canché-Escamilla, G.; Duarte-Aranda, S.; Toledano, M. Synthesis and characterization of hybrid silica/PMMA nanoparticles and their use as filler in dental composites. *Materials Science and Engineering C*, 42, 161–167, 2014

[47] The Aluminium automotive manual. European Aluminium Association (auto@eaa.be) versão 2002.

[48] Catálogo de perfis dissipadores. Companhia brasileira de alumínio. Votorantim, atualizado em 20/03/2012.

[49] Teixeira, D. G. Estudos da preparação da superfície da liga AA6063T5 e do desenvolvimento de revestimentos híbridos orgânico-inorgânicos a base de siloxano-PMMA para aplicação anticorrosiva. 2010. 122 f. Tese (Doutorado em Química)-Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara.

[50] Ezuber H., El-Houd A., El-Shawesh F. A study on the corrosion behavior of aluminum alloys in seawater. *Materials and Design*. 29 ; 801–805, 2008.

[51] Yan, L. ; Zhang, Y; Li, X.; Li, Z.; Wang, F.;Liu H. , Xiong, B. Microstructural evolution of Al–0.66 Mg–0.85 Si alloy during homogenization. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 24; 939–945, 2014.

[52] Immarigeon. J.P. ;Holt, R. T. ;Koul, A. K ;Zhao, L. ;Wallace, W. ;Beddoes J. C.; Lightweight materials for aircraft applications. *Materials characterization*; 35; 41-67, 1995.

[53] Mrowka-novotnik, G. Analysis of intermetallics particles in Al Si Mg Mn aluminium alloy. *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*. 20; 155-158, 2007.

[54] Kondoh K., Fukuda , Umeda J., Imai H., Fugetsu B. Microstructural and mechanical behavior of multi-walled carbon nanotubes reinforced Al–Mg–Si alloy composites in aging treatment . *Carbon*. 72; 15 –21, 2014.

[55] Cheng Yu, H. ; Huang, X.Y. ; Lei, F.H. ; Tan, X.C. ;Han, Y.Y. Preparation and electrochemical properties of Cr(III)-Ti-based coatings on 6063 Al alloy. *Surface & Coatings Technology*, 218, 137–141, 2013.

- [56] Almaraz, G.M.A.; Ambriz, J.L.A.; Calderon, E.C. .Fatigue endurance and crack propagation under rotating bending fatigue tests on aluminum alloy AISI 6063-T5 with controlled corrosion attack. *Engineering Fracture Mechanics*. 93; 119–131, 2012.
- [57] Siddiqui, R.A. ;Abdul-Wahab, S.A. ;Pervez, T. Effect of aging time and aging temperature on fatigue and fracture behavior of 6063 aluminum alloy under seawater influence. *Materials and Design* ,29,70-79, 2008.
- [58] Guney, M.S. ;Kaygusuz, k. Hydrokinetic energy conversion systems: A technology status review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14, 2996–3004, 2010.
- [59] Pantoja, M. ;Díaz-Benito, M.;Velasco, B.; Abenojar, F. ; del Real, J.C . Analysis of hydrolysis process of g-methacryloxypropyltrimethoxysilane and its influence on the formation of silane coatings on 6063 aluminum alloy. *Applied Surface Science*, 255, 6386–6390, 2009.
- [60] Hu J. , Zhao X.H. , Tang S.W., Sun M.R. Corrosion protection of aluminum borate whisker reinforced AA6061 composite by cerium oxide-based conversion coating. *Surface & Coatings Technology* , 201; 3814–3818, 2006.
- [61] Rosero-Navarro, N. C.; Pellice, S. A.; Castro, Y.; Aparicio, M.; Duran, A. Improved corrosion resistance of AA2024 alloys through hybrid organic–inorganic sol–gel coatings produced from sols with controlled polymeri. *Surface & Coatings Technology*, 203; 1897-1903, 2009.
- [62] Rodič, P.; Iskra, J.; Milošev, I. ;Study of a sol–gel process in the preparation of hybrid coatings for corrosion protection using FTIR and ^1H NMR methods. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 396–397 ; 25-35, 2014.
- [63] Li, Y.; Church, J. S.; Woodhead A. L, Vecchio N. E., Yang J. Infrared and Raman spectroscopic studies of tris-[3-(trimethoxysilyl)propyl] isocyanurate, its sol-gel process, and coating on aluminum and copper. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 132; 225–231, 2014.
- [64] Lakshmi R.V. Yoganandan G. Kavya, K.T. Basu B.J. Effective corrosion inhibition performance of Ce^{3+} doped sol–gel nano composite coating on aluminum alloy. *Progress in Organic Coatings*, 76; 367-374, 2013.
- [65] Banu, M.S. Studies on Corrosion Behaviour of various Surface treated Aluminium: Corrosion Behaviour of Molybdate Conversion Coated Aluminium. Tese de Doutorado. Department of Chemistry Periyar University Salem, Dezembro de 2011.

- [66] Vukasovich, M.S. Molybdate in corrosion inhibition-a review. *Polyhedron*, 5, 551-559, 1986.
- [67] Emregul, K.C.; Aksut, A.A.; The effect of sodium molybdate on the pitting corrosion of aluminum. *Corrosion Science*, 45; 2415–2433, 2003.
- [68] Li, X. ; Deng, S.; Fu, H. ;Sodium molybdate as a corrosion inhibitor for aluminium in H_3PO_4 solution. *Corrosion Science* 2011; 53 ; 2748–2753, 2011.
- [69] Yasakau, K.A. ; Kallip S., Zheludkevich M.L., Ferreira M.G.S.. Active corrosion protection of AA2024 by sol–gel coatings with cerium molybdate nanowires. *Electrochimica Acta*, 112; 236– 246, 2013.
- [70] Zhang, H.M. ;Wu, L.; Ouyang, Z.H.Y. D.L. Hua, Q.; Tao, M.S.; Qin, Y.; Li, D; Study of Corrosion Behaviour of Molybdenum Series Coatings on Galvanized Steel; *Advanced Materials Research*, 1972; 399-401, 2011.
- [71] Hamdy, A. S. A clean low cost anti-corrosion molybdate based nano-particles coating for aluminum alloys. *Progress in Organic Coatings*, 56, 146–150, 2006.
- [72] Hamdy, A.S.;Beccaria, A.M. ; Traverso, P. Corrosion protection of AA6061 T6-10% Al_2O_3 composite by molybdate conversion coatings. *Journal of Applied Electrochemistry*, 35, 467–472, 2005.
- [73] Liang C., Lva Z., Zhua Y., Xua S. , Wang H.. Protection of aluminium foil AA8021 by molybdate-based conversion coatings. *Applied Surface Science*, 288 ; 497–502, 2014.
- [74] Feng, Li; Guo-xi, Li; Jing, Z.; Gui-hong, G.; Molybdate-Doped Copolymer Coatings for Corrosion Prevention of Stainless Steel. *J. Appl. Polym. Sci.* 40602, 2014.
- [75] Winiarski, J. ;Tylus, W. ;Winiarska, K. ;Szczygieł, B. The influence of molybdenum on the corrosion resistance of ternary Zn–Co–Mo alloy coatings deposited from citrate–sulphate bath. *Corrosion Science*, 91, 330–340, 2015.
- [76] Carvalho, H.W.P.;Suzana, A.F.; Santilli, C.V.; Pulcinelli, S.H.; Synthesis, Structure, and Thermal Stability of Poly(methyl methacrylate)-co-Poly(3-tri(methoxysilyl)propyl methacrylate)/montmorillonite nanocomposites. *Polymer engineering and science*, 2013.
- [77] Climax Molybdenum- A Freeport- McMoran Company . Preparation of Molybdate Solution.
- [78] Fernandes f.a.n. Iona l.m.f. Introdução à modelagem de sistemas de polimerização. São Carlos, SP: Editora Booklink, 2004.

- [79] Carvalho, H.W.P.; Suzana, A.F.; Santilli, C.V.; Pulcinelli, S.H. Structure and thermal behavior of PMMA polysilsesquioxane organic/inorganic hybrids. *Polymer Degradation and Stability*, 104, 112-119, 2014.
- [80] Namouchi, F.; Smaoui, H.; Fourati, N.; Zerrouki, C.; Guermazi, H.; Bonnet, J.J. Investigation on electrical properties of thermally aged PMMA by combined use of FTIR and impedance spectroscopies. *Journal of Alloys and Compounds*, 469; 197–202, 2009.
- [81] Socrates G. Infrared and raman characteristic group frequencies. John Wiley & Sons, LTD. 2001.
- [82] M. Asomoza, M. ; Domínguez, M.P. ;Solís, S.;Lara, V.H.;Bosch, P. ;López, T. Hydrolysis catalyst effect on sol–gel silica structure. *Materials Letters*, 36, 249–253, 1998.
- [83] Santilli, C.V. ;Sarmiento, V. H. V. ;Dahmouche, K. ;Pulcinelli, S.H. Craievich A.F. Effects of Synthesis Conditions on the Nanostructure of Hybrid Sols Produced by the Hydrolytic Condensation of (3-Methacryloxypropyl) trimethoxy silane. *J. Phys. Chem. C*. 113; 14708–14714, 2009.
- [84] Nassar, E.J. Influência da catálise ácida e básica na preparação da sílica funcionalizada pelo método sol-gel. *Quim. Nova*, 25(1), 27-31, 2002.
- [85] Delattre, L. ;Dupuy, C. ;Babonneau, F. Characterization of the Hydrolysis and Polymerization Processes of Methacryloxy propyl trimethoxy silane. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* ,2; 185-188, 1994.
- [86] Han, Y.; Taylor A.; Mantle M.D.; Knowles K.M. UV curing of organic–inorganic hybrid coating materials. *Journal Sol-gel Science and Technology*, 353, 313–320, 2007.
- [87] Lewis E. M. Thermal Degradation of Poly(methyl methacrylate). 2. Vinyl-Terminated Polymer .*Macromolecules*, 22, 2673-2677, 1989.
- [88] Franken L., Santos L.S.S., Caramão E.B., Costa T.M.H. Benvenutti E.V. Xerogel *p*-anisidinapropilsílica. Estudo da estabilidade térmica e da resistência à lixiviação com solventes. *Química Nova*, 25 , 563-566, 2002.
- [89] Jean-Baptiste Cambon, J. ;Esteban, J.;Ansart, F.;Bonino, J. ;Turq, V.;Santagneli, S.H.; Santilli, C.V. ; Pulcinelli, S.H. Effect of cerium on structure modifications of a hybrid sol–gel coating, its mechanical properties and anti-corrosion behavior. *Materials Research Bulletin* , 47, 3170–3176, 2012.

- [90] Sassi, Z. ; Bureau, J.C. ; Bakkali, A. Structural characterization of the organic/inorganic in the hybrid material (TMOS-TMSM-MMA). Vibrational spectroscopy, 28, 251-262, 2002.
- [91] Nocun M. , Leja E., Jedlinski J., Najman J. Structure and optical properties of hybrid glasses based on tetraethylorthosilicate–trimethoxyoctylsilane and tetraethylorthosilicate–tetraethylorthotitanate–trimethoxyoctylsilane systems. Journal of Molecular Structure, 744–747 ; 597–602, 2005.
- [92] Cornac M. ,Janin A. ,Lavalley J. C. Application of FTIR spectroscopy to the study of sulfidation of mo catalysts supported on alumina or silica (4000-400 cm^{-1} range). Infrared Phys, 213,143-150, 1984.
- [93] Yano S. ,Iwata K. ,Kurita K. Physical properties and structure of organic-inorganic hybrid materials produced by sol-gel process. Materials Science and Engineering C. 75-90, 1998.
- [94] Saladino, M.L.; Motaung, T.E. ;Luyt, A.S.; Spinella, A. ;Nasillo, G.;Caponetti E. The effect of silica nanoparticles on the morphology, mechanical properties and thermal degradation kinetics of PMMA. Polymer Degradation and Stability, 97 ;452-459, 2012.
- [95] D. Briggs, M.P. Seah, Practical Surface Analysis, Vol. 1 Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy, John Wiley & Sons, Chichester, Reino Unido, 1990.
- [96] G.C. Smith, Surface Analysis by Electron Spectroscopy, Plenum, New York, Estados Unidos, 1994.
- [97] Garrity, O.L. ;Frankel, G.S. Corrosion Inhibition of Aluminum Alloy 2024-T3 by Sodium Molybdate. Journal of The Electrochemical Society, 161 ,3, 95-106, 2014.
- [98] J.F. Moulder, W.F. Stickle, P.E. Sobol, K.D. Bomben, Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy, editado por J. Chastain, (Perkin-Elmer Corporation, Physical Electronics Division, Eden Prairie, Minnesota, Estados Unidos, 1992.
- [99] Ferreira, M. G. S.; Zheludkevich, M. L.; Tedim, J. E Yasakau, K. A. Self-Healing Nanocoatings for Corrosion Control. In: Viswanathan, S. Saji e Ronald Cook. Corrosion protection and control using nanomaterials. Ed. Woodhead Publishing Limited, 2012.
- [100] Zheludkevich, M.L.; Salvado, I.M. ; Ferreira, M.G.S. Sol–gel coatings for corrosion protection of metals. 2005, J. Mater. Chem.,15, 5099–5111, 2005.
- [101] Szklarska-smialowska, Z. Pitting corrosion of aluminium. Corrosion Science, 41,1743-1767, 1999.

- [102] Yu, H. C.; Chen, B. Z.; Shi, X.; Sun, X.; Li, B. Improved electrochemical performance of trivalent-chrome coating on 6063 alloy via urea and thiourea addition. *Electrochimica Acta*, 54,720-726, 2008.
- [103] Pires, G.P. Implicações da utilização de organossilanos sobre a síntese de sílica híbridas pelo processo sol-gel dopadas com antocianinas. Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul – Porto Alegre, 2010.
- [104] Yasakau, K.A. ; Kallip, S. ; Zheludkevich, M.L.; Ferreira, M.G.S. Active corrosion protection of AA2024 by sol–gel coatings withcerium molybdate nanowires. *Electrochimica Acta*,112 ,236– 246, 2013.