

Copyright 2016, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2016, em Búzios/RJ no mês de maio de 2016.

As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

Revestimentos anticorrosivos PMMA-sílica de alta performance

Samarah Vargas Harb^a, Andressa de Lourdes Gasparini^b, Fábio Cesar dos Santos^c, Celso Valentim Santilli^d, Peter Hammer^e

Abstract

Organic-inorganic hybrids applied as anticorrosive coatings for metallic alloys have been prepared by the sol-gel process from the radical polymerization of methyl methacrylate (MMA) and 3-(trimethoxysilyl)propyl methacrylate (MPTS), using the thermal initiator benzoyl peroxide (BPO), followed by the hydrolytic condensation of tetraethoxysilane (TEOS) and MPTS. To investigate the influence of the synthesis conditions on the structural properties, the PMMA-silica hybrids were prepared by varying the temperature of the organic precursor reaction (80 - 100 °C) and of the BPO to MMA ratio (0.01 - 0.1). The structural properties of about 2 µm thick coatings, deposited on carbon steel by dip-coating, were correlated with their anticorrosive efficiency. Raman and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) results showed that a higher amount of BPO increases the degree of polymerization, while the effect of the variation of synthesis temperature is almost negligible. Thermal analysis of the hybrid synthesized at 80 °C and BPO/MMA of 0.05 showed an improvement of the thermal stability of 40 °C. Electrochemical assays in a saline medium (3.5% NaCl) showed for this coating the best anticorrosive performance with an impedance modulus of 10 GΩ cm², a value 6 orders of magnitude higher than that of bare carbon steel.

Keywords: Organic-inorganic hybrid, anticorrosive coating, structural properties

Resumo

Híbridos orgânico-inorgânicos PMMA-sílica, aplicados como revestimentos anticorrosivos para proteção de ligas metálicas foram preparados pela rota sol-gel a partir da polimerização radicalar de metacrilato de metila (MMA) com 3-metacriloxipropiltrimetoxisilano (MPTS), utilizando o iniciador térmico peróxido de benzoíla (BPO), seguida pela condensação hidrolítica do tetraetoxisilano (TEOS) e MPTS. Para investigar a influência das condições de síntese nas propriedades estruturais, os híbridos PMMA-sílica foram preparados variando a temperatura da reação do precursor orgânico (80 - 100 °C) e a razão BPO/MMA (0,01 - 0,1). As propriedades estruturais dos revestimentos com ~2 µm de espessura, depositados sobre aço carbono por dip-coating, foram correlacionados com a eficiência anticorrosiva. Os resultados das espectroscopias Raman e fotoelétrons excitados por raios X (XPS) mostraram que uma maior quantidade de BPO aumenta o grau de polimerização, enquanto o efeito da

^a Mestre, Instituto de Química, UNESP-Univ. Estadual Paulista, 14800-060, Araraquara/SP

^b Bacharel, Instituto de Química, UNESP-Univ. Estadual Paulista, 14800-060, Araraquara/SP

^c Mestre, Instituto de Química, UNESP-Univ. Estadual Paulista, 14800-060, Araraquara/SP

^d PhD, Instituto de Química, UNESP-Univ. Estadual Paulista, 14800-060, Araraquara/SP

^e PhD, Instituto de Química, UNESP-Univ. Estadual Paulista, 14800-060, Araraquara/SP

variação da temperatura de síntese é quase insignificante. A análise térmica do híbrido preparado a 80 °C e BPO/MMA igual a 0,05 mostrou um aumento da estabilidade térmica de 40 °C. Medidas eletroquímicas em solução salina (NaCl 3,5%) mostrou para este revestimento o melhor desempenho anticorrosivo, com um módulo de impedância de 10 GΩ cm², um valor de seis ordens de grandeza maior que do aço carbono não revestido.

Palavras-chave: híbrido orgânico-inorgânico, revestimento anticorrosivo, propriedades estruturais

1. Introdução

A corrosão metálica, causada pelas reações químicas entre a superfície do metal e o ambiente agressivo, contendo espécies de Cl⁻, O₂ e H₂O, induz a uma desintegração irreversível do metal e a formação de óxidos, hidróxidos e sais. O processo resulta na perda de aparência estética e integridade estrutural, pode ser acompanhado pela liberação de íons potencialmente tóxicos e gera custos econômicos extremamente altos. Um dos métodos mais aplicados de prevenção de corrosão é conversão de cromo hexavalente (Cr(VI)), formando produtos insolúveis de cromo trivalente. Entretanto, um grande problema é a toxicidade do cromo hexavalente, provocando danos à saúde humana e ao meio ambiente.

Neste contexto, o desenvolvimento de novos materiais ambientalmente corretos, que atuem como barreira contra a difusão de espécies agressivas, tem sido amplamente priorizado. A grande variedade das possíveis formas e propriedades dos híbridos orgânico-inorgânicos preparados pelo processo sol-gel aumentou significativamente as atividades nesta área de pesquisa. Os híbridos orgânico-inorgânicos são materiais multifuncionais que combinam as propriedades de processabilidade e flexibilidade dos compostos poliméricos com a estabilidade térmica, química e mecânica dos materiais cerâmicos [1,2]. Um dos focos das pesquisas atuais na área de revestimentos anticorrosivos altamente eficientes e ambientalmente compatíveis são os híbridos orgânico-inorgânicos à base de PMMA-sílica, que conjugam uma rede inorgânica extensa e ramificada através de grupos siloxano com cadeias poliméricas altamente polimerizadas, resultando em um nanocompósito denso e termicamente estável, que pode ser utilizado como uma eficiente barreira para proteção de superfícies metálicas. Resultados recentes têm mostrado que no sistema PMMA-sílica a fase inorgânica tem o importante papel de aumentar a estabilidade térmica e mecânica e promover alta adesão ao substrato metálico. Já a fase orgânica, ligada covalentemente aos domínios de sílica, sela hermeticamente a estrutura e permite assim a formação de revestimentos densos e hidrofóbicos que oferecem uma excelente proteção para as superfícies metálicas em meios salinos e salino/ácidos [2,3-8].

O desenvolvimento de revestimentos PMMA-sílica altamente eficientes e com grande durabilidade na proteção anticorrosiva de superfícies metálicas tem como pré-requisito primordial a otimização das condições de síntese e assim das propriedades estruturais do material. Portanto, este trabalho foca na investigação dos efeitos estruturais causados pela variação da temperatura da fase orgânica e da razão entre o iniciador térmico da polimerização e o monômero (BPO/MMA), visando à otimização do desempenho anticorrosivo dos revestimentos.

2. Metodologia

2.1 Síntese de híbridos PMMA-sílica

A síntese de híbridos PMMA-sílica foi realizada pela polimerização radicalar de MMA (metacrilato de metila) com o acoplador MPTS (3-metacriloxipropiltrimetoxissilano), usando peróxido de benzoíla (BPO) como iniciador térmico e tetra-hidrofurano (THF) como solvente, seguida pela hidrólise e policondensação de TEOS (tetraetoxissilano) e grupos de siloxano do MPTS, catalisada por ácido nítrico (pH 1) [5]. Os híbridos sintetizados foram depositados sobre substratos de aço de carbono (2,5 x 2,5 x 0,4 cm) por *dip-coating* (velocidade de retirada de 14 cm/min) e a solução remanescente foi colocada em suporte de Teflon para obtenção de filmes não suportados. As amostras foram secas a 60 °C durante 24 h e curadas a 160 °C durante 3 h. Antes da deposição, os substratos de aço carbono 1020 (C = 0,2%, Mn = 0,45%, Si = 0,14% P = 0,01% e S = 0,015%), foram polidos com lixas d'água granulometria 100, 300, 600 e 1500, colocados 10 min em banho de ultrassom contendo isopropanol e posteriormente secas com nitrogênio. Figura 1 mostra os precursores do híbrido com os respectivos grupos reativos e amostra de aço carbono com revestimento híbrido.

As seguintes razões molares foram mantidas constantes: MMA/MPTS = 8, etanol/H₂O = 0,5, TEOS/MPTS = 2 e H₂O/Si = 3,5. O híbrido utilizado como referência foi sintetizado com proporção molar de BPO/MMA = 0,01 e temperatura da fase orgânica de 80 °C (T80_B0.01). Para estudar a influência do grau de polimerização nas propriedades dos híbridos PMMA-sílica variou-se a razão molar BPO/MMA (0,01, 0,05 e 0,1) e a temperatura da fase orgânica (80, 90 e 100 °C). Os nomes das amostras e as condições de síntese são listadas na Tabela 1.

Tabela 1 – Parâmetros de síntese dos híbridos PMMA-sílica.

Amostra	Temperatura da fase orgânica (°C)	Razão molar BPO/MMA
T80_B0.01	80	0.01
T90	90	0.01
T100	100	0.01
B0.05	80	0.05
B0.10	80	0.10

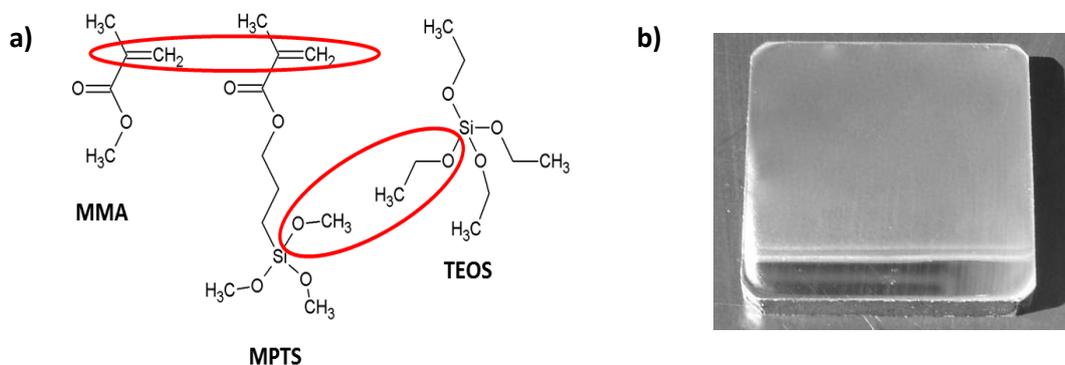


Figura 1 – a) Precursores da fase híbrida com os respectivos grupos reativos e b) aço de carbono 1020 revestido com filme híbrido com espessura de 2 µm.

2.2 Técnicas de caracterização

Os espectros Raman das amostras depositadas sobre aço carbono foram obtidos usando um espectrômetro Lab RAM HR 800 (Horiba Jobin-Yvon). O laser de He-Ne operando com uma linha de excitação de 632,8 nm foi aplicado como fonte de luz. Os espectros foram obtidos na faixa de 200 a 2000 cm^{-1} , o detector foi mantido resfriado com N_2 líquido e a linha de silício foi usada para calibração.

As análises de XPS foram realizadas utilizando o equipamento *UNI-SPECS UHV Surface Analysis System*. Para excitação dos fotoelétrons foi utilizada radiação Mg K α ($h\nu = 1253,6$ eV). Os espectros de alta resolução foram medidos com uma energia de passagem de 10 eV. O fundo inelástico dos picos de fotoemissão de C 1s, O 1s e Si 2p foi subtraído utilizando o método de Shirley. A composição da região superficial foi determinada a partir da razão das intensidades dos picos corrigidos pelos fatores de sensibilidade dos orbitais dos elementos correspondentes. Na análise estrutural os espectros foram deconvoluídos utilizando funções Pseudo-Voigt, uma de combinações Gaussianas e Lorentzianas.

As análises termogravimétricas dos híbridos não suportados foram obtidas utilizando um equipamento TA Instruments SDT Q600 em atmosfera de nitrogênio com fluxo contínuo de 70 mL min^{-1} , massa da amostra de aproximadamente 7,0 mg em cadinho de alumina e variação da temperatura entre 25 e 800 $^{\circ}\text{C}$, com taxa de aquecimento de 10 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

Para as medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) foi utilizada uma célula eletroquímica contendo o aço carbono revestido/ou não revestido como eletrodo de trabalho, com uma área exposta de 1 cm^2 , um eletrodo de referência de Ag/AgCl /KCl e uma grade de Pt como eletrodo auxiliar. Foi utilizado um Potenciostato/Galvanostato EG&G PRINCETON APPLIED RESEARCH modelo 273 A e um módulo de impedância SOLARTRON SI 1260. Os ensaios foram realizadas a 25 $^{\circ}\text{C}$ em 80 mL de uma solução aquosa neutra de NaCl 3,5% aplicando uma perturbação senoidal de 10 mV_{rms} após verificar a estabilidade do potencial de circuito aberto por 5 min. A evolução do comportamento eletroquímico foi acompanhada por medidas de EIS até verificação de uma queda abrupta do módulo da impedância.

3. Resultados e discussão

3.1 Propriedades estruturais

A espectroscopia Raman foi aplicada para analisar a eficiência de polimerização dos híbridos PMMA-sílica em função da temperatura da fase orgânica (Figura 2a) e da razão BPO/MMA (Figura 2b). As principais bandas extraídas dos espectros foram identificadas e estão resumidas na Tabela 2. A intensidade da banda referente à ligação C=O, em 1725 cm^{-1} , não se altera com variação na polimerização, e, portanto, foi utilizada como referência para calcular a razão (C=O)/(C=C), visando determinar a fração de grupos vinílicos (C=C) da fase orgânica, indicativos para grupos PMMA não polimerizados. Com aumento da temperatura de 80 - 100 $^{\circ}\text{C}$ a proporção (C=O)/(C=C) igual a 6 permaneceu inalterada, o que indicou que esta variação de temperatura não influencia de forma significativa a taxa de polimerização. Com o aumento da quantidade de iniciador térmico (BPO) ocorreu um desaparecimento da banda referente à ligação C=C (1640 cm^{-1}) e um aumento da intensidade do pico em 1600 cm^{-1} referente à vibração da ligação C-C, indicando claramente um aumento do grau de polimerização com aumento da razão BPO/MMA. Este aumento do grau de polimerização é

consequência da maior quantidade de radicais que iniciam a polimerização do monômero MMA.

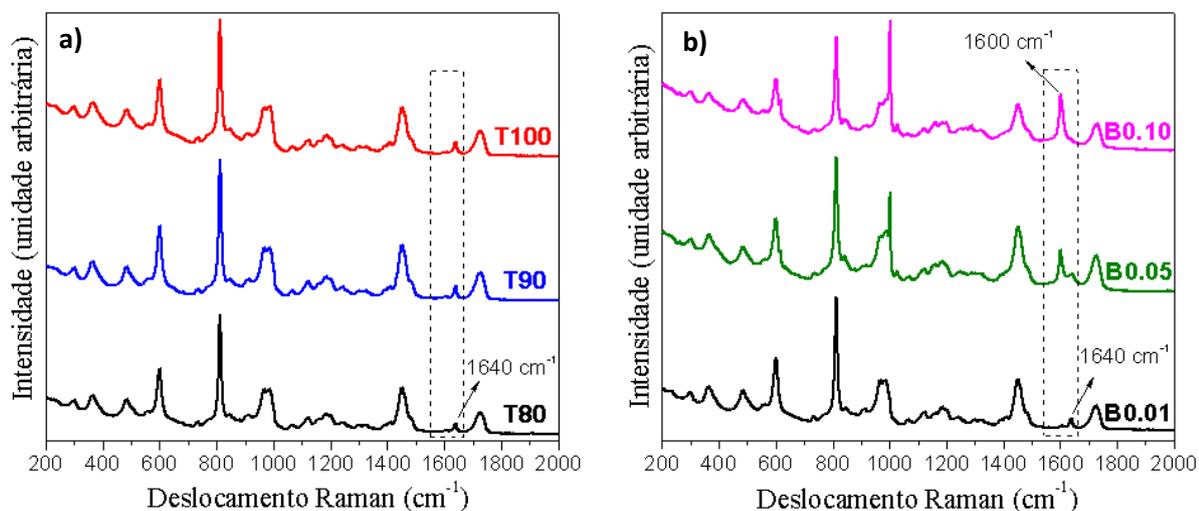


Figura 2- Espectros Raman dos híbridos PMMA-sílica sintetizados com a) diferentes temperaturas de fase orgânica e b) diferentes razões BPO/MMA.

Tabela 2 – Valores de deslocamento Raman medidos e da literatura [9-11] e as correspondentes atribuição dos grupos funcionais.

Deslocamento Raman medido (cm ⁻¹)	Deslocamento Raman relatado (cm ⁻¹) [9-11]	Atribuição
299	304	δ (C-C-C) de grupos CC ₄
483	487	ν C ⁻ -C ⁺ OO ⁻ (fora do plano)
555	537	δ (C-C-C)
601	604	ν C-C-O
732	736	ν (C-C)
813	818	ν (C-O-C)
842	833	δ CH ₂
911	914	THF retido
966	970	δ α -CH ₃
984	991	δ O-CH ₃
1122	1125	ν (C-C)
1158	1161	ν (C-O-C-)
1183	1188	ν (C-O-C-)
1241	1234	ν C-COO ou ν C-O
1409	1400	CH ₂ torção
1450	1456	δ (C-H) de O-CH ₃ e α -CH ₃
1485	1490	δ (CH ₂)
1640	1640	ν (C=C)
1725	1736	ν (C=O)

* δ – deformação; ν – estiramento

A espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) foi utilizada para determinar a composição elementar do híbrido, verificar a razão entre a fase orgânica e inorgânica e para monitorizar a alteração da estrutura das ligações químicas do carbono a partir do espectro C 1s, do oxigênio (O 1s) e do silício (Si 2p). A Figura 10 mostra o espectro XPS de revestimentos híbridos depositadas sobre aço de carbono com a variação de temperatura da fase orgânica.

Figura 3 mostra os espectros C 1s, O 1s e Si 2p do revestimento híbrido T80_B0.01, ajustados com componentes, relacionados com os diferentes ambientes químicos do híbrido. Os resultados mostraram que a estrutura local dos híbridos não muda significativamente com aumento de BPO e da temperatura da síntese da fase orgânica. Apenas uma pequena redução da componente O-Si em 532,7 eV do espectro O 1s foi detectada com aumento de temperatura e BPO. A mudança indica um aumento da fração da fase orgânica relativo à amostra de referência (T80_B0.01). Este resultado foi confirmado pelo aumento da razão carbono/silício, listada na Tabela 3 junto com a composição das amostras, expressa em porcentagens atômicas dos elementos presentes. Apesar do aumento da razão C/Si para ambas amostras, os resultados de Raman mostram apenas para variação de BPO um significativo aumento da grau de polimerização. Conseqüentemente, o aumento da razão C/Si no caso da variação da temperatura pode ser atribuído a presença de monômeros (MMA) residuais na matriz do híbrido.

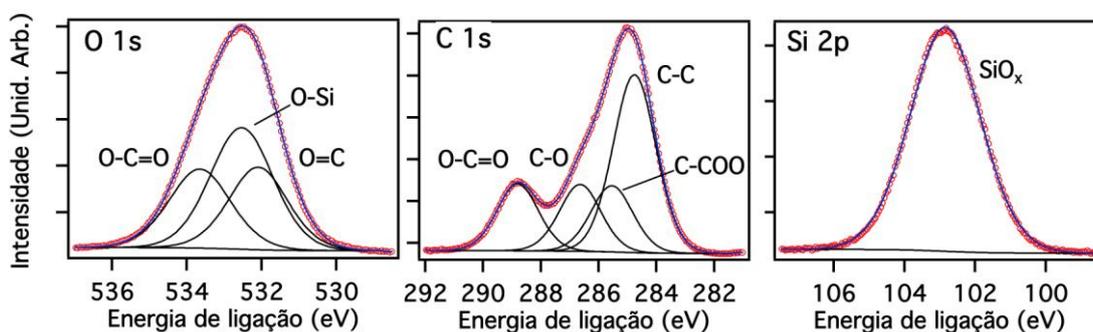


Figura 3 – a) Espectros XPS O 1s, C 1s e Si 2p da amostra híbrida T80_B0.01.

Tabela 3 - Porcentagens atômicas dos elementos presente nos híbridos e razão carbono/silício (C/Si).

	T80_B0,01 (%at.)*	T90 (%at.)*	T100	B0,05 (%at.)*	B0,1
Oxigênio (O 1s)	34,9	32,7	34,0	37,0%	35,6%
Carbono (C 1s)	56,6	59,0	59,1	54,8%	57,3%
Silício (Si 2p)	8,5	8,3	6,9	8,2%	7,1%
C/Si	6,6	7,1	8,6	6,7	8,1

* Erro experimental $\pm 5\%$

3.2 Propriedades térmicas

Para avaliar a estabilidade térmica e espécies formados na decomposição dos híbridos foi utilizada a termogravimetria (TG), medindo as perdas de massa em função da temperatura. A Figura 4 mostra as curvas de TG e DTG (primeira derivada da curva de TG) de amostras com a variação de temperatura até 800 °C. Em atmosfera de nitrogênio, PMMA degrada em seguintes três eventos (T_1 , T_2 e T_3) como aumento da temperatura: 1) T_1 é relacionado com a despolimerização iniciada pelos segmentos cabeça-cabeça; 2) T_2 indica a despolimerização de terminações insaturadas; e 3) T_3 refere-se a despolimerização generalizada de segmentos cabeça-cauda [12]. Nas altas temperaturas a fase polimérica é completamente degradada, enquanto a fase de sílica, contendo grupos silanois ($\text{Si}_x(\text{OH})$) que são transformadas em SiO_2 no evento T_4 a 520 °C, forma o resíduo (Fig. 4 *inset*) [10]. As temperaturas de todos eventos de decomposição são listadas na Tabela 4. O resíduo das amostras em torno de 24% concorda com a fração da fase SiO_2 determinada por XPS.

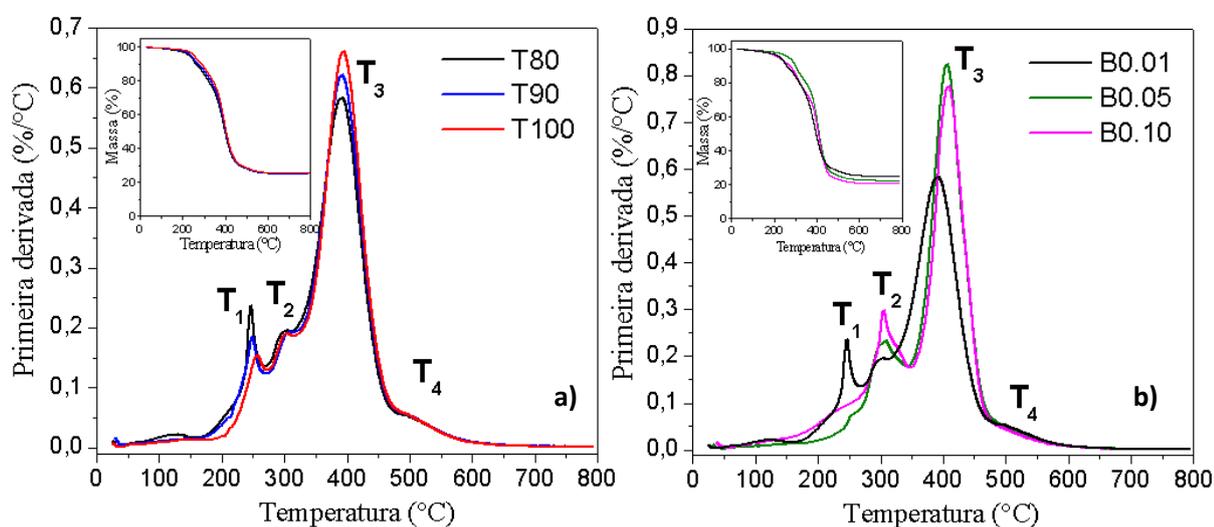


Figura 4 - Curvas DTG e TG (*inset*) dos híbridos PMMA-sílica sintetizados com a) diferentes temperaturas de fase orgânica e b) diferentes razões BPO/MMA.

Tabela 4 - Temperaturas referentes às etapas de degradação térmica dos híbridos.

Amostra	T_0 (°C)	T_1 (°C)	T_2 (°C)	T_3 (°C)	Resíduo (%)
T80_B0.01	230,0	245	300	390	24,8
T90	238,0	248	300	390	24,8
T100	250,0	255	300	390	25,4
B0.05	270,0	---	305	405	22,4
B0.10	223,0	---	305	407	20,5

T_0 : Temperatura que marca 5% de perda de massa (estabilidade térmica)

As curvas TG e DTG, mostraram que os híbridos de referência (T80_B0.01) é estável até aproximadamente 230 °C, valor definido pela temperatura T_0 que marca 5% de perda de massa (Tabela 4). A variação da temperatura da fase orgânica na síntese do híbrido não muda significativamente a estabilidade térmica do material, entretanto é possível notar um aumento

de T_0 para 250 °C para amostra preparada a 100 °C. Além disso observa-se um deslocamento do primeiro evento de degradação (T_1), acompanhado pela redução da intensidade do pico, que corresponde um redução da taxa de degradação (Figura 4a). Com aumento da quantidade de BPO o primeiro evento de degradação (T_1) é suprimido e para amostra B0,05 deslocamento de T_0 para 270 °C é indicativo para um significativo aumento da estabilidade térmica. Os resultados mostram que um cuidadoso ajuste da proporção de BPO permite aumentar o grau da polimerização e assim a conectividade da rede híbrida, resultando em um significativo aumento da estabilidade térmica do material (Figura 4b).

3.3 Propriedades anticorrosivas

Para analisar a eficiência anticorrosiva dos filmes híbridos foram realizadas medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) das amostras revestidas em contato com solução salina de NaCl 3,5%. As medidas foram realizadas até ser constatada uma significativa queda do módulo da impedância. Antes de cada aquisição dos dados de EIS, o potencial de circuito aberto (OCP) foi medido durante um período de 5 min. Os valores OCP medidos após um dia de imersão em ambiente salino, estão listados na Tabela 5. Os substratos revestidos apresentaram valores de OCP extremamente estáveis com o tempo, deslocados de forma significativa para a região passiva em comparação com o valor de -718 mV do substrato de aço carbono não revestido.

Tabela 5 – Potencial de circuito aberto após 24 h de imersão e tempo de vida dos filmes em meio salino.

Amostra	Potencial de circuito aberto (mV)	Tempo de vida (dias)
T80_B0.01	129	42
T90	129	7
T100	183	1
B0.05	164	14
B0.10	276	7

As resultados de EIS após 24 horas de imersão estão apresentadas na Figura 5. O último dia de medida anterior à queda no módulo de impedância foi chamado de tempo de vida (Tabela 5). Após a queda no valor de impedância foi observado o surgimento de pites da corrosão localizada. A partir do valor do módulo de impedância e do tempo de vida é possível determinar a eficiência e a estabilidade anticorrosiva dos revestimentos. Revestimentos com módulo inicial maior que $10^8 \Omega \text{ cm}^{-2}$ tipicamente fornecem excelente proteção, enquanto aqueles abaixo de $10^6 \Omega \text{ cm}^{-2}$ indicam uma pobre proteção.

O aço carbono não revestido apresenta um módulo de impedância de $10^4 \Omega \text{ cm}^{-2}$ e superfície totalmente corroída após 24 horas imerso em meio salino. Os filmes híbridos depositados sobre aço carbono apresentaram módulo de impedância de até 6 ordens de grandeza maior que o aço carbono sem revestimento e superfície completamente protegida várias semanas de imersão para as amostras com melhor desempenho.

A referência, T80_B0.01, apresentou módulo de impedância de $10^9 \Omega \text{ cm}^{-2}$ e tempo de vida de 42 dias. Com o aumento de 10 °C na temperatura da fase orgânica não ocorreu uma significativa mudança no módulo de impedância, entretanto a duração dos revestimentos sofreu um decréscimo. Com o aumento de 20 °C, uma queda de 2 ordens de grandeza no módulo de impedância foi observada e após um dia já ocorreu presença de pite. Em contraste,

o aumento da fração BPO/MMA de 0,05 para 0,10 melhorou o desempenho anticorrosivo do híbrido, atingindo um valor de $10^{10} \Omega \text{cm}^2$, resultado semelhante aos melhores revestimentos anticorrosivos já reportado na literatura [13].

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

O comportamento eletroquímico das amostras preparadas é visivelmente resultado da otimização estrutural da fase orgânica e do sinergismo entre as fases orgânica e inorgânica, que resulta em um novo material que pode ser variado de acordo com a aplicação final. A estrutura híbrida formada por uma ramificada rede de sílica covalentemente interconectada com curtas cadeias de PMMA, que resulta em extremamente baixa porosidade, aliada à excelente adesão dos filmes ao substrato favorece o alto desempenho anticorrosivo dos revestimentos [6].

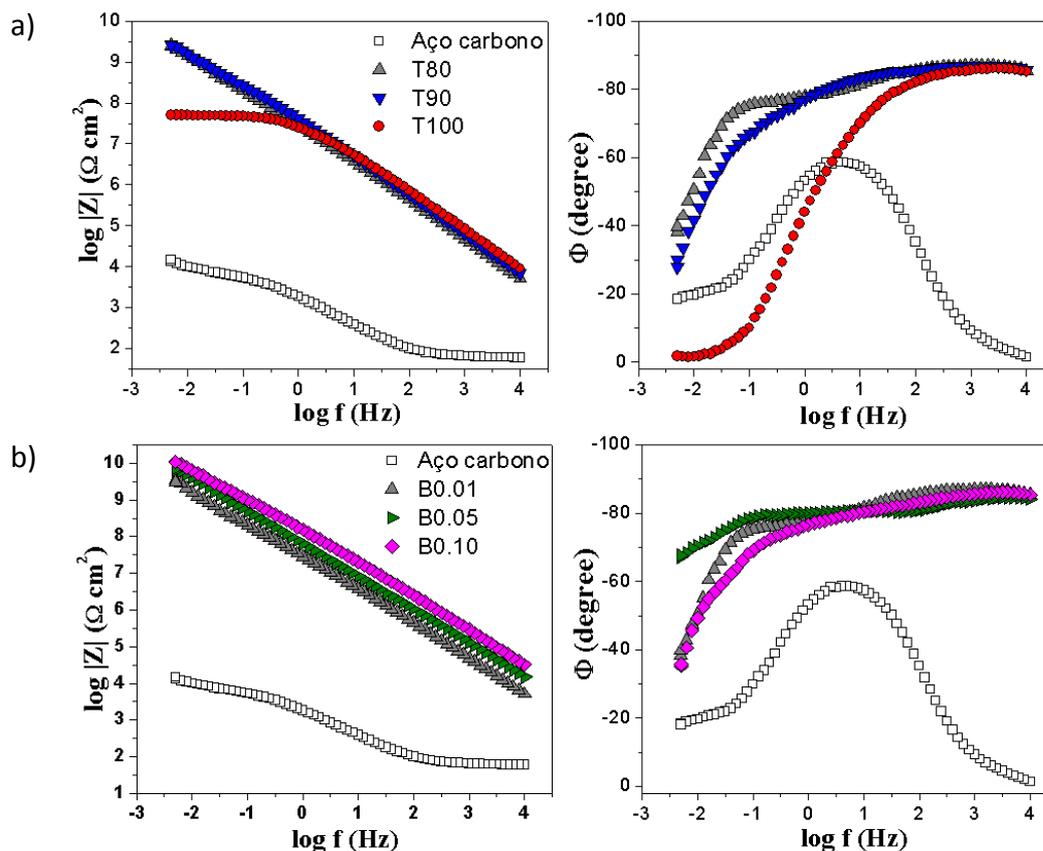


Figura 5 - Gráficos de Bode do módulo da impedância e do ângulo de fase em função da frequência obtidos por EIS do aço carbono sem revestimento e dos híbridos PMMA-sílica sintetizados com a) diferentes temperaturas de fase orgânica e b) diferentes razões BPO/MMA, após 24 h de imersão em solução de NaCl 3,5%.

4. Conclusões

A variação dos parâmetros de síntese proporcionou a otimização estrutural de revestimentos híbridos PMMA-sílica, resultando em materiais mais estáveis termicamente e com melhor desempenho anticorrosivo. Os resultados de espectroscopia Raman e XPS revelaram que o aumento da temperatura da fase orgânica é pouco eficiente no aumento do grau de polimerização, entretanto o aumento da quantidade de iniciador (BPO) levou a completa polimerização e a agregação de maior quantidade de carbono. O aumento da razão BPO/MMA melhorou a estabilidade térmica do híbrido e resultou em um revestimento mais denso que age de forma eficiente contra a entrada de eletrólitos, protegendo o substrato metálico contra corrosão. A amostra com temperatura de fase orgânica de 80 °C e razão BPO/MMA igual a 0,05 apresentou 40 °C de aumento de estabilidade térmica e excelente desempenho anticorrosivo, com um módulo de impedância de 10 GΩ cm², seis ordens de grandeza maior que do aço carbono não revestido.

Agradecimentos

Os autores agradecem pelo apoio financeiro do CNPq, CAPES e FAPESP.

Referências bibliográficas

- [1] BRINCKER C.J.; E SCHERER G.W. **Sol-gel science, the physics and chemistry of sol-gel processing**. New York: Academic Press, 1990.
- [2] HAMMER, P.; SANTOS, F. C. D.; CERRUTTI, B. M.; PULCINELLI, S. H.; SANTILLI, C. V. **Corrosion resistant coatings based on organic-inorganic hybrids reinforced by carbon nanotubes**. In: RAZAVI, R. S. Recent Researches in Corrosion Evaluation and Protection. ed. Rijeka: InTech, 2012. v. p. 117-142.
- [3] HAMMER, P.; SCHIAVETTO, M. G.; SANTOS, F. C. D.; BENEDETTI, A. V.; PULCINELLI, S. H.; SANTILLI, C. V. Improvement of the corrosion resistance of polysiloxane hybrid coatings by cerium doping. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 356, n. 44/49, p. 2606-2612, 2010.
- [4] SARMENTO, V.H.V.; SCHIAVETTO, M.G.; HAMMER, P.; BENEDETTI, A.V.; FUGIVARA, C.S.; SUEGAMA, P.H.; PULCINELLI, S.H.; SANTILLI, C.V. Corrosion protection of stainless steel by polysiloxane hybrid coatings prepared using the sol-gel process. **Surface and Coatings Technology**, v. 204, n. 16-17, p. 2689-2701, 2010.
- [5] HAMMER, P.; SANTOS, F. C. D.; CERRUTTI, B. M.; PULCINELLI, S. H.; SANTILLI, C. V. Highly corrosion resistant siloxane-polymethyl methacrylate hybrid coatings. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 63, n. 2, p. 266-274, 2012.
- [6] SANTOS, F. C. D.; HARB S.V.; MENU M.J.; TURQ V.; PULCINELLI, S.H.; SANTILLI, C.V.; HAMMER, P. On the structure of high performance anticorrosive PMMA-Siloxane-Silica hybrid coatings **RSC Advances: an international journal to further the chemical sciences** v. 5 p. 106754 – 106763, 2015.

-
- [7] HARB, SAMARAH VARGAS ; DOS SANTOS, FÁBIO CESAR ; Caetano, Bruno Leonardo ; Pulcinelli, Sandra Helena ; SANTILLI, CELSO VALENTIM ; HAMMER, PETER . Structural properties of cerium doped siloxane-PMMA hybrid coatings with high anticorrosive performance. **RSC Advances: an international journal to further the chemical sciences**, v. 5, p. 15414-15424, 2015.
- [8] HARB, SAMARAH VARGAS ; CERRUTTI, BIANCA MACHADO ; Pulcinelli, Sandra Helena ; SANTILLI, CELSO VALENTIM ; HAMMER, PETER . Siloxane-PMMA hybrid anti-corrosion coatings reinforced by lignin. **Surface & Coatings Technology**, v. 275, p. 9-16, 2015.
- [10] LANDRY, C. J. T.; COLTRAIN, B. K.; WESSON, J. A.; ZUMBULYADIS, N.; LIPPERT, J. L. In situ polymerization of tetraethoxysilane in polymers: chemical nature of the interactions. **Polymer**, v. 33, n. 7, p. 1496-1506, 1992.
- [9] WILLIS, H. A.; ZICHY, M. V. J. I.; HENDRA, P. J. The laser-Raman and infra-red spectra of poly (methyl methacrylate). **Polymer**, v. 10, p. 737-746, 1969.
- [11] EDWARDS, H. G. M.; JOHAL, K. S.; JOHNSON, A. F. FT-Raman spectroscopic monitoring of the group-transfer polymerization of methyl methacrylate. **Vibrational Spectroscopy**, v. 41, p. 160-169, 2006.
- [12] 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**, v. 104, p. 112-119, 2014.
- [13] BRUSCIOTTI, F.; SNIHIROVA, D. V.; XUE, H.; MONTEMOR, M. F.; LAMAKA, S.; FERREIRA, V. M. G. S. Hybrid epoxy-silane coatings for improved corrosion protection of Mg alloy. **Corrosion Science**, v. 67, p. 82-90, 2013.