Copyright 2008, ABRACO
Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2008, em Recife/PE, no mês de maio de 2008.
As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

Estudo Eletroquímico Da Influência Dos Parâmetros De Processamento Sol-Gel E A Proporção Inorgânica/Orgânica Na Formação De Um Filme Híbrido De Siloxano-Pmma Sobre Aço Carbono 1010

P. H. Suegama[1] , V. H. V. Sarmento[2], C. V. Santilli[3], I. V. Aoki[4]

Abstract

The aim of this work is to study the influence of the sol-gel process varying the organic and inorganic proportion with the addition of the methyl methacrylate (MMA) in the formation of hybrid coatings based on siloxane phase-PMMA on carbon steel 1010 by dip-coating technique and evaluating the corrosion resistance provided to the steel in NaCl 3.5%. The electrochemical techniques used were: open circuit potential, electrochemical impedance spectroscopy, linear polarization and polarization curves. Structural and thermal characterization was also performed by infrared spectroscopy (IR) and thermogravimetric analysis (TGA), respectively. The thickness of the hybrid coatings was obtained by perfilometry and the samples surface were observed before and after the electrochemical tests, by scanning electron microscopy (SEM). The results showed the hybrid coatings deposited provided an additional corrosion resistance to the carbon steel 1010, the organic and inorganic phases proportions changes the protective properties of hybrid coatings, the growth of organic phase in the coating leads to a less thick film and the highest corrosion resistance was obtained for 1 molar ratio MMA (organic phase) to 4 MPTS (organic phase). IR measurements showed that in this condition, the coating presents a higher reticulation degree.

Resumo

O objetivo deste trabalho é estudar a influência do processamento sol-gel variando a proporção da parte orgânica e inorgânica com a adição de metacrilato de metila (MMA) na formação de revestimentos híbridos à base de siloxano-PMMA sobre aço carbono 1010 pela técnica de dip-coating e avaliar a resistência à corrosão fornecida ao aço em meio de NaCl 3,5%. As técnicas eletroquímicas utilizadas foram: monitoramento de potencial de circuito aberto, medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica, curvas de polarização e polarização linear e para a caracterização química e morfológica foram realizadas medidas de espectroscopia na região do infravermelho (IR), análise termogravimétrica (TG) e perfilometria, e as amostras foram observadas antes e após os ensaios eletroquímicos, por microscopia eletrônica de varredura. Os resultados mostraram que os revestimentos híbridos depositados forneceram uma resistência à corrosão adicional ao aço carbono 1010; as proporções das fases orgânicas e inorgânicas alteram as propriedades protetoras dos revestimentos híbridos; o aumento de fase orgânica no revestimento leva a uma menor espessura do filme e que a maior resistência à corrosão foi obtida para a razão molar 1 MMA (fase orgânica): 4 MPT (fase orgânica). As medidas de IR mostraram que nesta condição, o filme apresenta maior grau de reticulação.

1 Mestre, Engenheiro de Petróleo - EMPRESA
2 Engenheiro Civil – EMPRESA
3 PHD, Engenheira Civil – EMPRESA

Palavras-chave: aço carbono, corrosão, revestimentos híbridos, siloxanos e polimetilmetacrilato.

Introdução

A corrosão metálica é um grave problema tecnológico que causa grandes custos anuais nas mais variadas atividades. Atualmente, além da preocupação com gastos dispendiosos para manutenção de materiais metálicos; há também, uma enorme preocupação quanto aos tratamentos empregados para proteção anticorrosiva (principalmente, cromatação). Cromatos e dicromatos são extremamente prejudiciais ao meio ambiente e podem provocar tumores carcinogênicos aos seres humanos. Por isso, a pesquisa para o desenvolvimento de alternativas de proteção de materiais metálicos no combate à corrosão, levando em consideração fatores econômicos e ambientais, primordiais numa sociedade moderna, têm-se destacado [1,2]. Entre os vários métodos que fornecem estabilidade eletroquímica e resistência à corrosão de metais, aparecem os revestimentos híbridos protetores obtidos pelo processo sol-gel (PSG), pois estes agem como uma barreira física, que isola a superfície do metal protegendo da difusão de agentes corrosivos como água, oxigênio e íons cloreto para a interface revestimento/metal. O PSG vem sendo amplamente utilizado na síntese, em condições de temperatura próximas à ambiente, de novos materiais com elevado grau de pureza, homogeneidade química e estrutura (nano, micro e macro) planejada [3,4]. As condições brandas utilizadas no PSG são fundamentais para a fabricação de nanocompósitos híbridos orgânico-inorgânicos, que são materiais bifásicos, onde há uma interpenetração das fases em uma escala nanométrica. Estes materiais combinam a estabilidade química, térmica e a resistência à abrasão dos materiais cerâmicos com as propriedades mecânicas e ópticas dos polímeros orgânicos [4-10]. Desta forma, o objetivo deste trabalho é estudar a influência do processamento sol gel variando a proporção da parte orgânica e inorgânica com a adição de metacrilato de metila (MMA) na formação de revestimentos híbridos à base de siloxano-PMMA sobre aço carbono 1010 pela técnica de dip-coating e avaliar a resistência à corrosão fornecida ao aço em meio de NaCl 3,5%. As técnicas eletroquímicas utilizadas foram: monitoramento de potencial de circuito aberto (OCP), medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS), curvas de polarização e polarização linear. A estrutura e a estabilidade térmica dos híbridos foram avaliadas por espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) e análise termogravimétrica (TGA), respectivamente. A espessura dos revestimentos foram obtidas por perfilometria e os aspectos morfológicos foram analisados antes e após os ensaios eletroquímicos por microscopia eletrônica de varredura.

Experimental

- Preparação dos sóis híbridos

Todos os reagentes utilizados estão disponíveis comercialmente: 3-metacrilóxi propiltrimetoxissilano (MPTS, Fluka), tetraetoxi-silano (TEOS, Aldrich) e etanol (Mallinckrodt) foram utilizados sem qualquer purificação prévia. Metacrilato de metila (MMA, Fluka) foi destilado para a remoção do inibidor (hidroquinona) e impurezas antes do uso. Peróxido de benzoíla (BPO, Reagen) foi recristalizado a partir de solução etanólica.

A síntese do sol híbrido foi realizada em duas etapas: a primeira, consistiu na mistura e agitação por 1 h à 60°C de TEOS, MPTS, água acidificada a pH 1 (HCl) e etanol. As razões molares utilizadas foram TEOS:MPTS = 2,0, H_2O:Si = 3,5 e etanol:H_2O = 0,5. A segunda etapa consistiu na polimerização do MMA utilizando o BPO (razão molar BPO:MMA = 0,01)

como agente iniciador à temperatura ambiente. Ambas as etapas foram efetuadas em recipientes fechados e os conteúdos misturados, com isto um sol híbrido transparente foi obtido.

Para determinar a influência da fase orgânica sobre os aspectos estruturais do híbrido e na proteção à corrosão, foram estudadas quatro razões molares MMA:MPTS= 0,25; 0,5; 0,75 e 1 (nomeados de M025, M05, M075 e M1, respectivamente).

Os revestimentos híbridos foram depositados sobre aço-carbono 1010 (3,0 x 5,0 x 0,5 cm^3). Os substratos foram lixados em uma politriz de disco giratório Struers, que funciona mediante refrigeração por água. Papéis abrasivos de SiC de granulometrias 320, 400 e 600 foram utilizados nessa sequência. Em seguida, os substratos foram lavados várias vezes com água, álcool e acetona para remover as partículas de abrasivo resultantes do lixamento. Após a etapa de limpeza, os corpos-de-prova foram imersos por 10 min em solução aquosa de NaOH 2,5% (tratamento alcalino).

A deposição foi efetuada pelo método dip-coating a uma velocidade controlada de 14 cm/min. O processo foi efetuado 3 vezes e após as deposições, as amostras foram secas à 55°C durante 24 h e submetidas a um tratamento térmico de 160°C for 3h (cura).

- Caracterização estrutural

As curvas de TGA foram obtidas utilizando um sistema de termoanálise modelo SDT Q600 (TA Instruments) com fluxo de N_2 de 70 ml min^{-1}, com taxa de aquecimento de 10°C min^{-1}. As medidas de FTIR foram realizadas em um equipamento Pelkin Elmer. As amostras foram diluídas em KBr e preparadas na forma de pastilha. A espessura dos revestimentos foi obtida utilizando perfilômetro Taylor-Robson.

- Caracterização eletroquímica

Célula eletroquímica e eletrodos

O esquema da célula eletroquímica utilizada é mostrado esquematicamente na **Figura 1**, de área de 1 cm^2.

Como eletrodo de referência foi utilizado o eletrodo de Ag/AgCl,KCl saturado, colocado num compartimento de vidro cuja extremidade inferior termina na forma de capilar de Luggin perto do eletrodo de trabalho, a fim de minimizar a diferença de potencial devida à resistência não compensada da solução entre o eletrodo de trabalho e a extremidade do capilar e como eletrodo auxiliar foi utilizado uma chapa de platina de grande área.

As técnicas eletroquímicas utilizadas foram polarização linear, curvas de polarização e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS). Também foi acompanhado o potencial de circuito aberto em função do tempo (E_{OC}).

As medidas eletroquímicas foram realizadas no potenciostato-galvanostato EG&G/PAR, modelo 283 controlado pelos programas Softcorr M352. Foi utilizado também um analisador de freqüências Solartron modelo 1255B.

Ensaios eletroquímicos

Os experimentos de potencial de circuito aberto foram realizados em solução arejada e não agitada de NaCl 3,5% a temperatura ambiente.

As curvas de polarização foram obtidas após 2 h de imersão. A velocidade de varredura foi 0,5 mV s^{-1}, e os intervalos de potenciais foram de $-0,150 < E_{oc} < 0,350$ V vs Ag/AgCl,KCl saturado, relativo ao potencial em circuito aberto. E as medidas de resistência de polarização foram obtidas varrendo-se a 0,166 mV s^{-1}, $-0,02 < E_{oc} < 0,02$ V vs Ag/AgCl,KCl saturado.

As medidas de EIS foram realizadas aplicando o potencial de circuito aberto, medido após estabilização do potencial do eletrodo em solução. O intervalo de freqüências foi de 50 kHz a 5 mHz com amplitude de 15 mV rms e 7 pontos por década.

Resultados e Discussão

- Caracterização estrutural

A presença de uma rede fortemente interconectada na estrutura do revestimento híbrido é essencial para que este adquira propriedades de proteção à corrosão. No caso dos revestimentos preparados à base de siloxano-PMMA, o alto grau de polimerização do PMMA, da policondensação inorgânica, que leva a formação de ligações siloxano (Si-O-Si) e as interligações entre as fases orgânica e inorgânica resultam na formação de uma rede densa que limita a difusão de agentes corrosivos para a interface revestimento/metal, pois age como uma barreira física contra o ataque corrosivo.

A **Figura 2** apresenta os espectros de FTIR dos revestimentos híbridos de siloxano-PMMA em função da quantidade de MMA (fase orgânica). Na figura, a formação das ligações Si-O-Si é evidenciada, pois se observa uma banda intensa em 1050 cm^{-1}, atribuída a estas ligações, cuja intensidade aumenta com a diminuição de MMA, enquanto a intensidade da banda em 940 cm^{-1} atribuída à presença de Si-OH formada na hidrólise dos grupos alcóxi pertencentes ao TEOS e ao MPTS diminui. Estes resultados confirmam a presença de uma rede estrutural inorgânica para todos os híbridos estudados, e sugerem que a amostra M025 (menor quantidade de MMA) possui o maior grau de reticulação, ou seja, maior presença de ligações Si-O-Si interligadas.

O grau de polimerização dos revestimentos híbridos também foi estimado por FTIR. A **Figura 2** mostra uma banda em 1640 cm^{-1} atribuída à presença de C=C e a banda em 1740 cm-1 atribuída a C=O pertencentes aos grupos metacrilato do MMA e do MPTS. O aumento do pico de intensidade da C=O pode estar relacionado com a quantidade de monômeros de MMA, que é a principal fonte de C=O. Ou seja, aumentando a quantidade de MMA, o C=O estará em maior quantidade. A quebra destas ligações leva à formação de híbridos com alto grau de polimerização, o que é evidenciado pela diminuição da intensidade da banda no espectro com a diminuição de MMA na composição dos híbridos. Estes resultados revelam que as menores razões de MMA, sobretudo a M025, possuem grupos polimerizados em quantidade maior em sua estrutura.

As curvas de TGA e DTG dos híbridos siloxano-PMMA sob fluxo de N_2 são apresentadas na **Figura 3**. As curvas mostram que os híbridos se decompõem a temperaturas acima de 300 ^{0}C, que é bem maior do que o PMMA puro (300^{0}C) [15]. Isto pode ser atribuído a forte interação entre a fase orgânica (PMMA) e a rede de sílica. O teor de resíduos para M025, M05, M075 e M1 são 53, 43, 32 e 30%, respectivamente, o que está associada à quantidade de espécies siliciosas na amostra (Si-O-Si). Como podemos observar a amostra M025 apresentou a maior concentração destas espécies, confirmando os resultados de FTIR.

- Ensaios Eletroquímicos

Foram realizadas medidas de potencial de circuito aberto (E_{OC}) em função do tempo para todas as amostras de aço carbono revestidas (**Figura 4**), e estas foram interrompidas após 1 hora, para obter as medidas de impedância eletroquímica, que foram repetidas após 24 h e 48 h de imersão. O gráfico mostra que todos os aços revestidos apresentam E_{OC} maior que o do aço carbono. A amostra M075 apresenta maior potencial de circuito aberto, depois obedecendo à seguinte ordem: M05>M025>M1.

Medidas de espessura foram obtidas por perfilometria, sendo M025 = 1,52 µm; M05 = 1,26 µm; M075 = 0,95 µm e M1 = 0,80 µm. O maior valor de espessura foi obtido para a amostra M025, onde se utilizou menor quantidade da fase orgânica (MMA), isto ocorre devido ao MMA ter a propriedade de diminuir a viscosidade dos sóis híbridos durante a síntese, com isto quanto menor a quantidade deste monômero, maior a viscosidade do sistema

o que leva à revestimentos com maior espessura. A amostra M1, por ter maior quantidade de MMA apresenta conseqüentemente, viscosidade muito baixa e com isto terá a menor espessura dentre as outras composições, favorecendo um valor potencial de circuito aberto mais próximo ao aço, o que pode levar a um efeito barreira de qualidade inferior em relação às demais.

Na **Tabela 1** são apresentados os valores de Rp após 1, 24 e 48 h de imersão em NaCl 3,5%. Após 1 h de imersão a amostra M025 apresenta maior resistência, seguida das amostras M05, M075 e M1. Mesmo após 24h e 48 h de imersão, a amostra M025 é a que apresenta maior resistência de polarização. Esta maior resistência pode estar relacionada à maior espessura e melhor reticulação do revestimento.

Na **Figura 5** são apresentados os diagramas de impedância do aço utilizado como substrato, obtidos após 1, 24 e 48 h de imersão. É possível observar que com o aumento do tempo de imersão, há um aumento da impedância total, isto está relacionado com a camada de óxidos de ferro que ficam sobre a superfície do metal e neste caso, atuando como um obstáculo adicional à difusão do eletrólito ao metal base.

Os diagramas de impedância para as amostras revestidas obtidos após 1 h de imersão, são apresentados na **Figura 6**. Assim, como nas medidas de polarização linear, a amostra M025 é a que apresenta maior impedância total (**Figura 6A**). Na **Figura 6B** é possível observar a presença de duas constantes de fase, uma atribuída ao filme (alta freqüência) e outra atribuída ao processo de transferência de carga (baixa freqüência).

Com o aumento do tempo de imersão (**Figura 7**), a primeira constante de tempo relacionada ao filme diminui seu ângulo de fase e desloca-se para freqüências mais baixas, indicando a degradação do filme e a segunda constante desloca-se para freqüências mais altas, indicando que o eletrólito já iniciou a degradação do substrato.

Após 48 h (**Figura 8**), é possível observar que as constantes de tempo se sobrepõem indicando uma maior degradação tanto do substrato como do filme. As amostras M025, M05 e M075 já apresentam valores de impedâncias totais muito próximos.

As curvas de polarização foram obtidas após 2 h de imersão em NaCl 3,5%, pode-se observar que as amostras revestidas apresentam potencial de corrosão superior ao do aço carbono e que fixando-se o potencial em -0,300 V, a menor corrente é observada para a amostra M025 seguidas por M075<M05<M1<<Aço carbono, indicando que estes filmes podem fornecer uma maior resistência à corrosão em meio de cloreto ao aço carbono.

Após os ensaios de impedância (48h de imersão), as amostras foram observadas e fotografadas em estereomicroscópio e as imagens dos corpos de provas são apresentadas na **Figura 10**. Nesta figura, é possível observar que a amostra M025 é a menos atacada e a M1 a mais atacada pela solução de NaCl 3,5%, indicando que o filme M025 que combina uma maior espessura do filme com a melhor reticulação é a que apresenta melhor resistência à corrosão.

Na **Figura 11**, são apresentas as imagens obtidas por SEM por elétrons secundários, na região central da amostra, onde é possível observar que as amostras **M1** e **M075** (**Figura 11A** e **11B**) apresentam produtos de corrosão sobre a superfície e restos de filme sobre a superfície do aço, respectivamente, e que para **M025** (**Figura 11C**), o filme parece estar homogêneo e uniforme sobre a superfície, indicando este está protegendo o aço carbono do ataque do eletrólito.

Conclusões

Os revestimentos híbridos depositados fornecem uma resistência adicional ao aço carbono 1010.

As proporções das fases orgânicas e inorgânicas alteram as propriedades protetoras dos revestimentos híbridos. O aumento de fase orgânica no revestimento leva a uma menor espessura do filme.

A maior resistência à corrosão foi obtida na razão molar MMA:MPTS= 0,25 e também foi observado que nesta condição, o filme apresenta maior reticulação.

Agradecimentos

Os autores gostariam de agradecer à R. N. Diniz pela preparação das amostras e à FAPESP (Proc. 05/51851-4) e ao CNPq (Proc. 310860/2005-9) pelo suporte financeiro.

Refereências

[1] ZANDI-ZAND, R. et al. Silica based organic–inorganic hybrid nanocomposite coatings for corrosion protection. **Prog. Org. Coat.**, v. 53, n. 4, p. 286-291, Aug. 2005.

[2] ARAMAKI, K. Preparation of chromate-free, self-healing polymer films containing sodium silicate on zinc pretreated in a cerium(III) nitrate solution for preventing zinc corrosion at scratches in 0.5 M NaCl. **Corros. Sci**., v. 44, n. 6, p. 1375-1389, Jun. 2002.

[3] SARMENTO, V. H. V. **Estrutura e propriedades de materiais híbridos siloxano-PMMA preparados pelo processo sol-gel**. 2005. 168 f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2005.

[4] JOSÉ, N. M. et al. Materiais híbridos orgânico-inorgânicos: preparação e algumas aplicações. **Quim. Nova**, v. 28, n. 2, p. 281-288, Mar. 2005.

[5] SANCHEZ, C. et al. Optical properties of functional hybrid organic-inorganic nanocomposites. **Adv. Mater.,** v. 15, n. 23, p. 1969-1994, Dec. 2003.

[6] SANCHEZ, C.; RIBOT, F. **Proceeding of the First International Workshop on Hybrid Organic-Inorganic Materials: Synthesis, Properties, Applications**. Bierville-France, 1993.

[7] JUDEINSTEIN, P. et al. Hybrid organic-inorganic materials: A land of multi-disciplinarity. **J. Mat. Chem.**, v. 6, n. 4, p. 511-525, Apr. 1996.

[8] SOLOUKHIN V. A. et al. Mechanical properties of silica-(meth)acrylate hybrid coatings on polycarbonate substrate. **Polymer,** v. 43, n. 23, p. 6169-6181, Nov. 2002.

[9] YANG, F. et al. PMMA/silica nanocomposite studies: Synthesis and properties. **J. Appl. Polym. Sci.**, v. 91, n. 6, p. 3844-3850, Mar. 2004.

[10] LIU, Y. L. et al. Poly(methylmethacrylate)-silica nanocomposites films from surface-functionalized silica nanoparticles. **Polymer**, v. 46, n. 6, p. 1851-1856, Feb. 2005.

Figuras

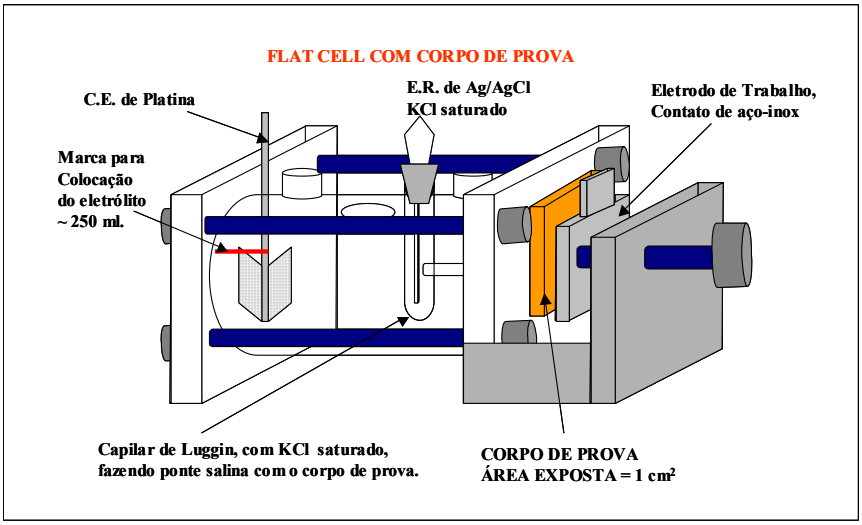


Figura 1: Esquema da célula eletroquímica.

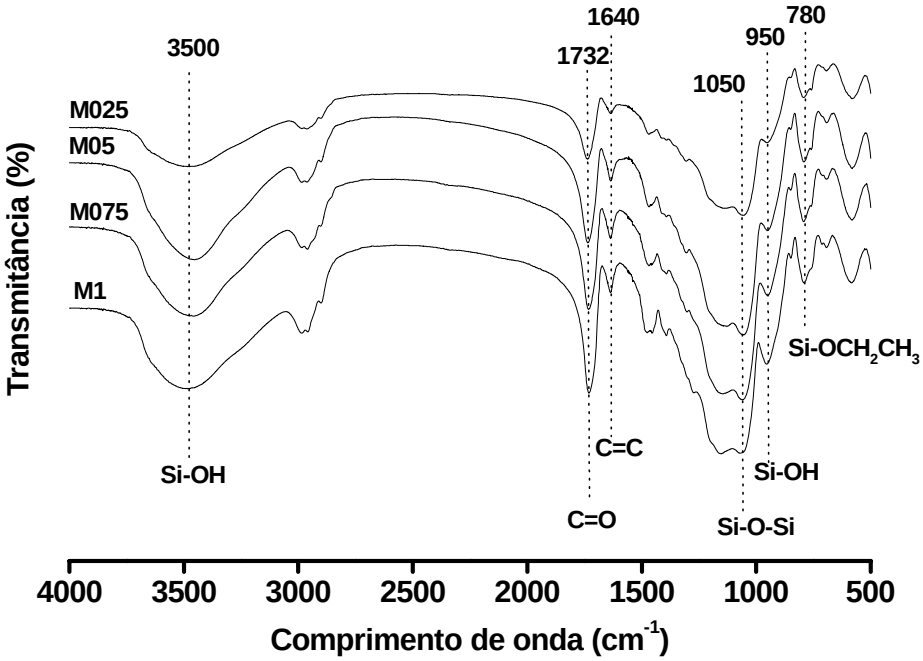


Figura 2: Espectro s de FTIR de revestimentos híbridos siloxano-PMMA em função do teor de MMA

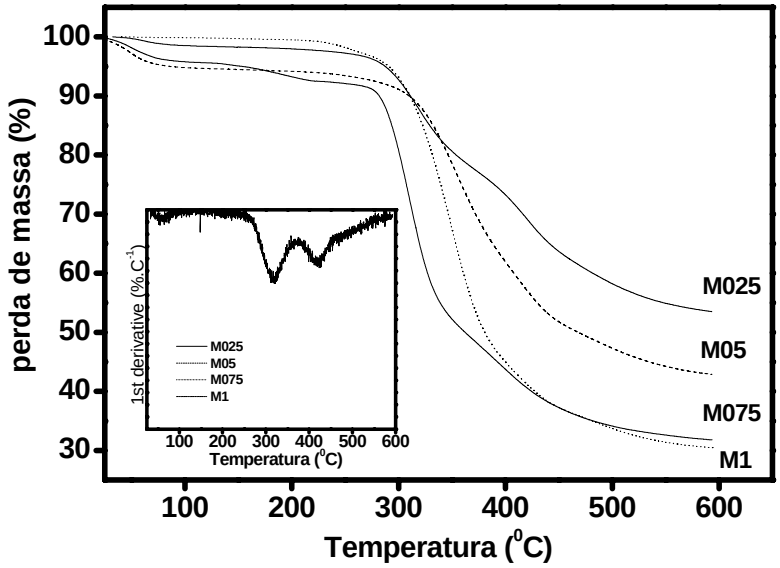


Figura 3: Curvas de TGA e DTG (inserido) de híbridos siloxano-PMMA preparado em função da quantidade de MMA.

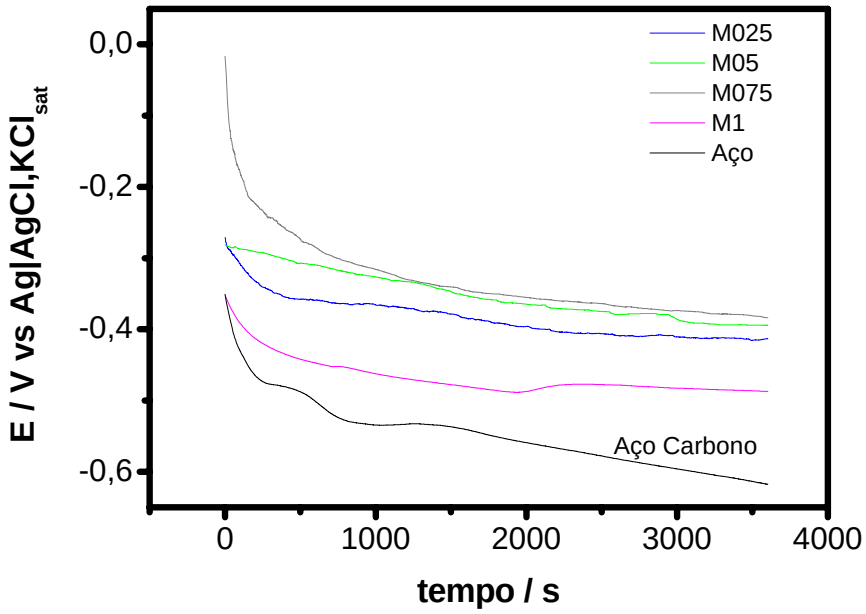
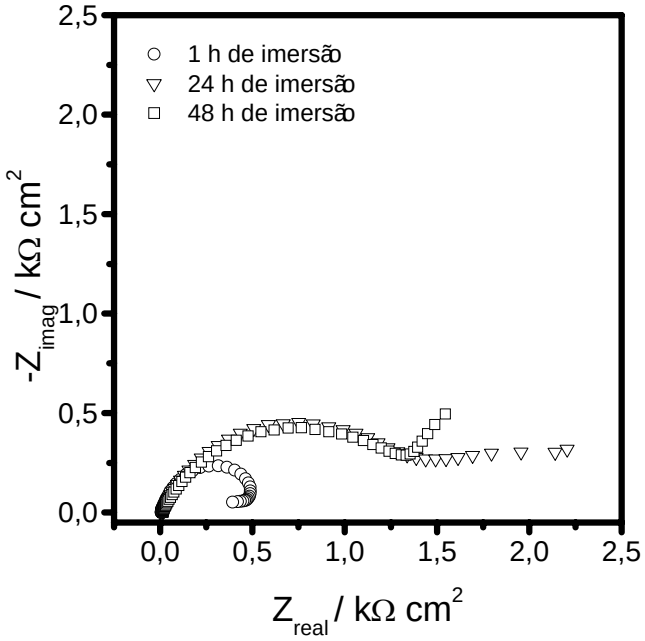
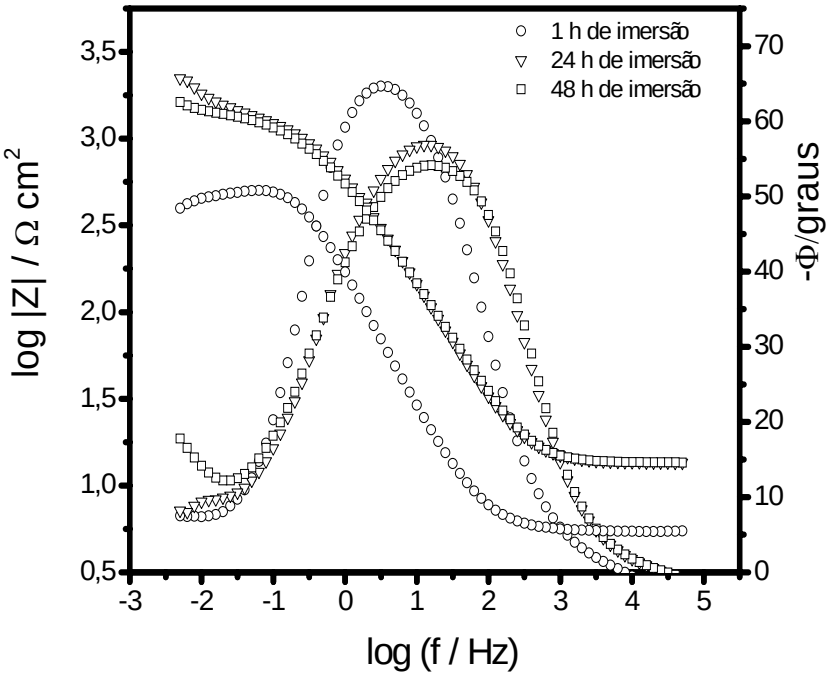


Figura 4: Curvas de potencial de circuito aberto em função do tempo para o aço carbono e as amostras revestidas obtidas em solução de NaCl 3,5%.

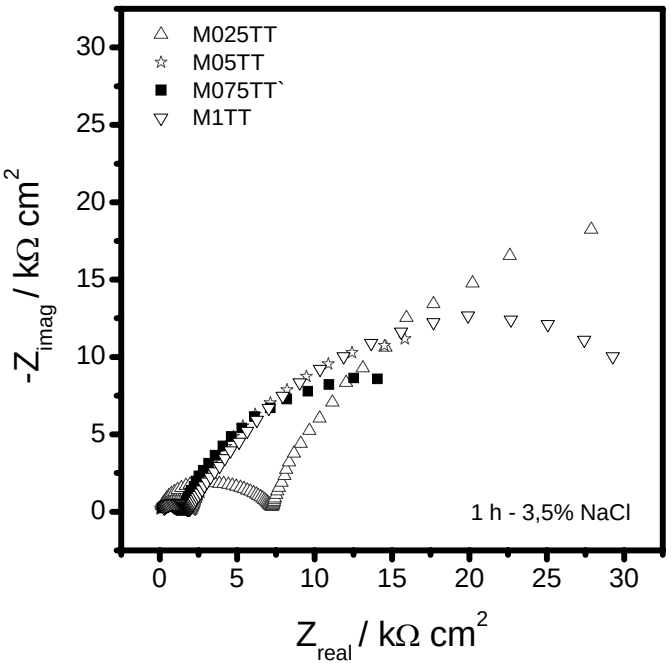


(A)

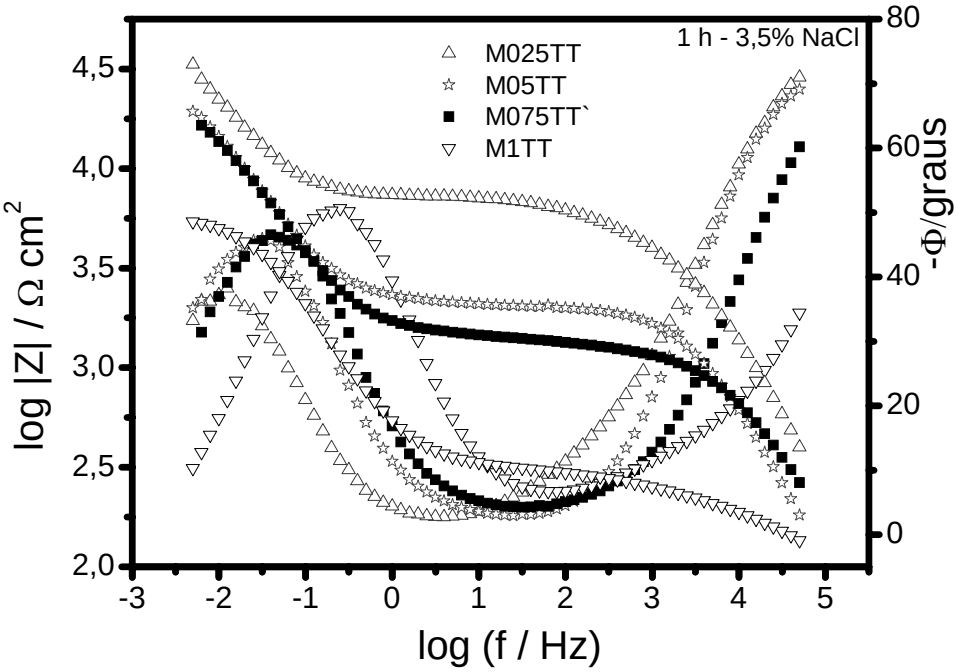


(B)

Figura 5: Diagramas de impedância experimental (A) gráfico de Nyquist e (B) gráfico de log|Z| e Φ em função do log f, para o aço carbono obtidos após 1, 24 e 48 h de imersão em NaCl 3,5%.

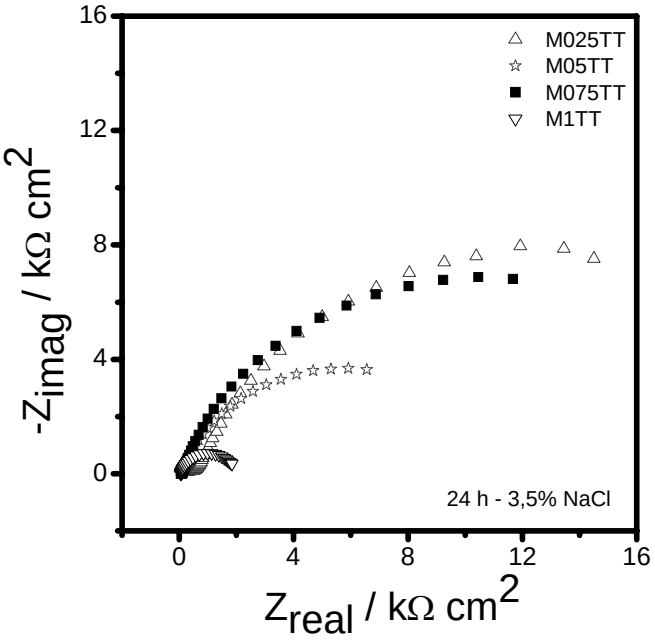


(A)

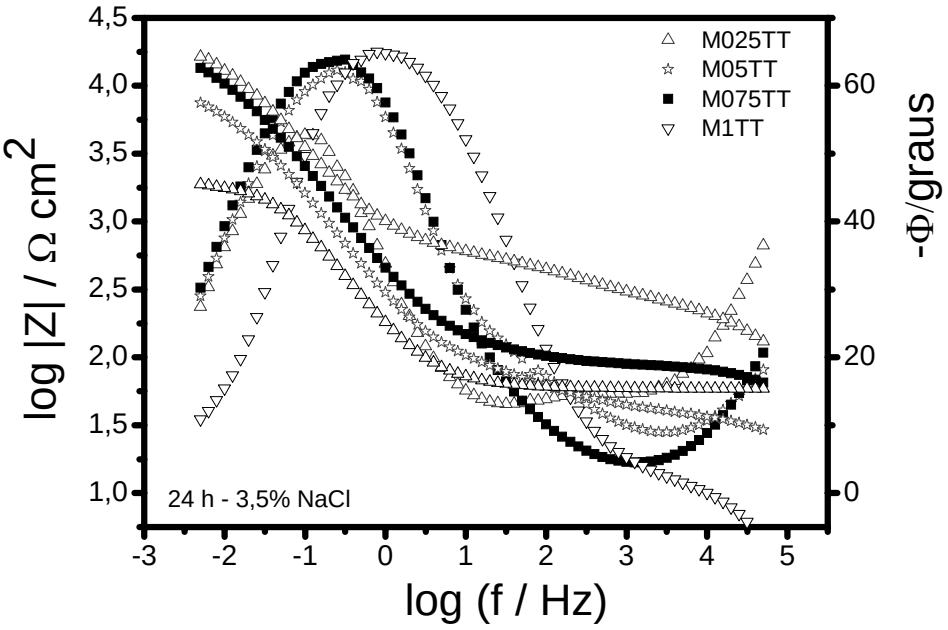


(B)

Figura 6: Diagramas de impedância experimental (A) gráfico de Nyquist e (B) gráfico de log|Z| e Φ em função do log f, para as amostras revestidas obtidas após 1 h de imersão em NaCl 3,5%.

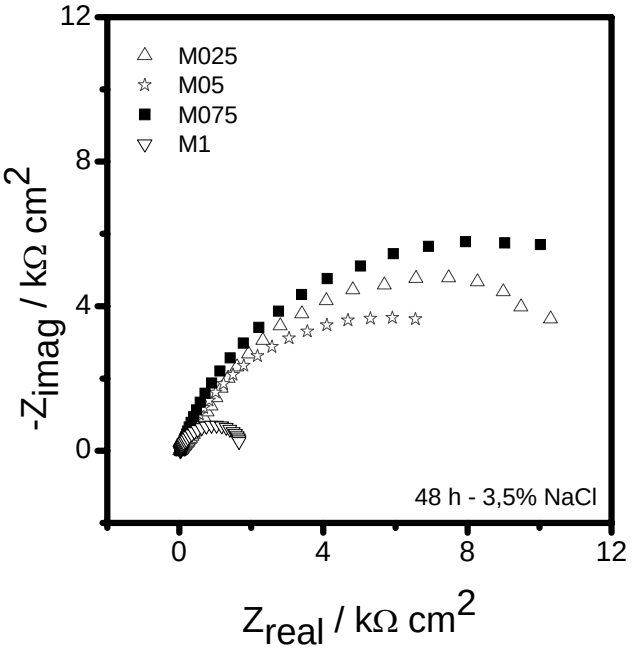


(A)

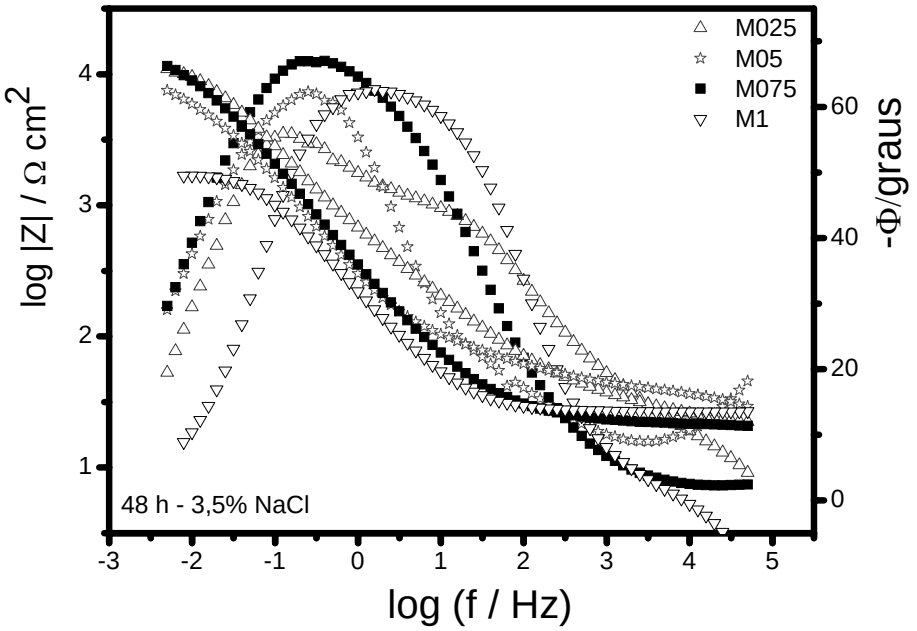


(B)

Figura 7: Diagramas de impedância experimental (A) gráfico de Nyquist e (B) gráfico de log|Z| e Φ em função do log f, para as amostras revestidas obtidas após 24 h de imersão em NaCl 3,5%.



(A)



(B)

Figura 8: Diagramas de impedância experimental (A) gráfico de Nyquist e (B) gráfico de log|Z| e Φ em função do log f, para as amostras revestidas obtidas após 48 h de imersão em NaCl 3,5%.

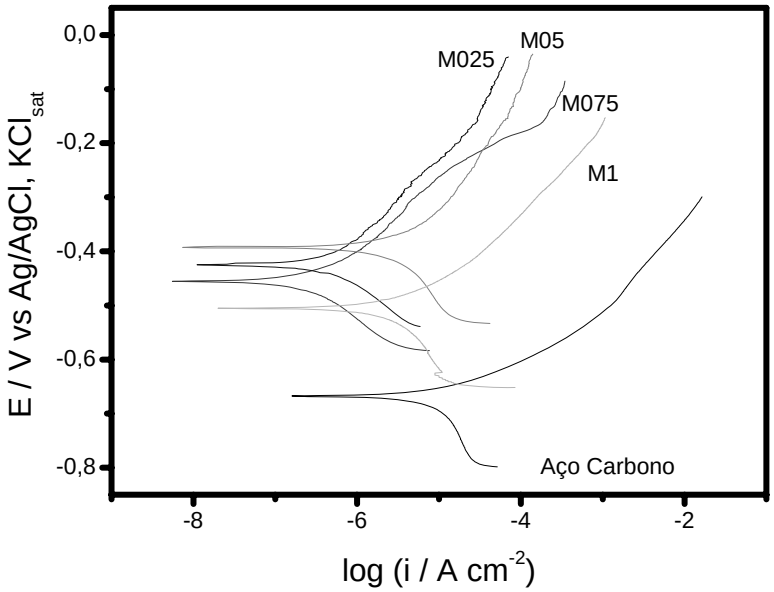


Figura 9: Curva de polarização para as amostras com tratamento térmico obtidas em solução de NaCl 0,1 mol L^{-1} partindo de -0,150 V até +0,350 V/E_{OC}, v=0,5 mV s^{-1}, após 2 h de imersão em NaCl 3,5%.

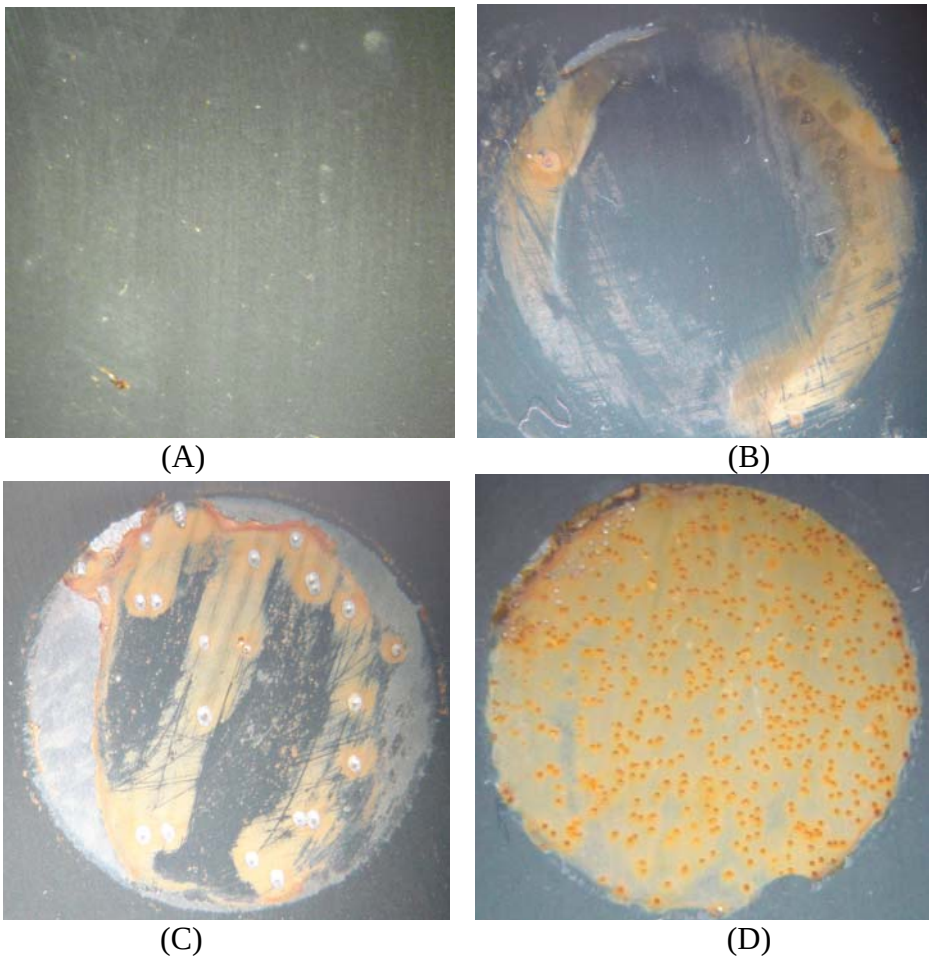


Figura 10: Imagens das amostras (A) M025, (B) M05, (C) M075 e (D) M1 após 48 h de imersão em NaCl 3,5%.

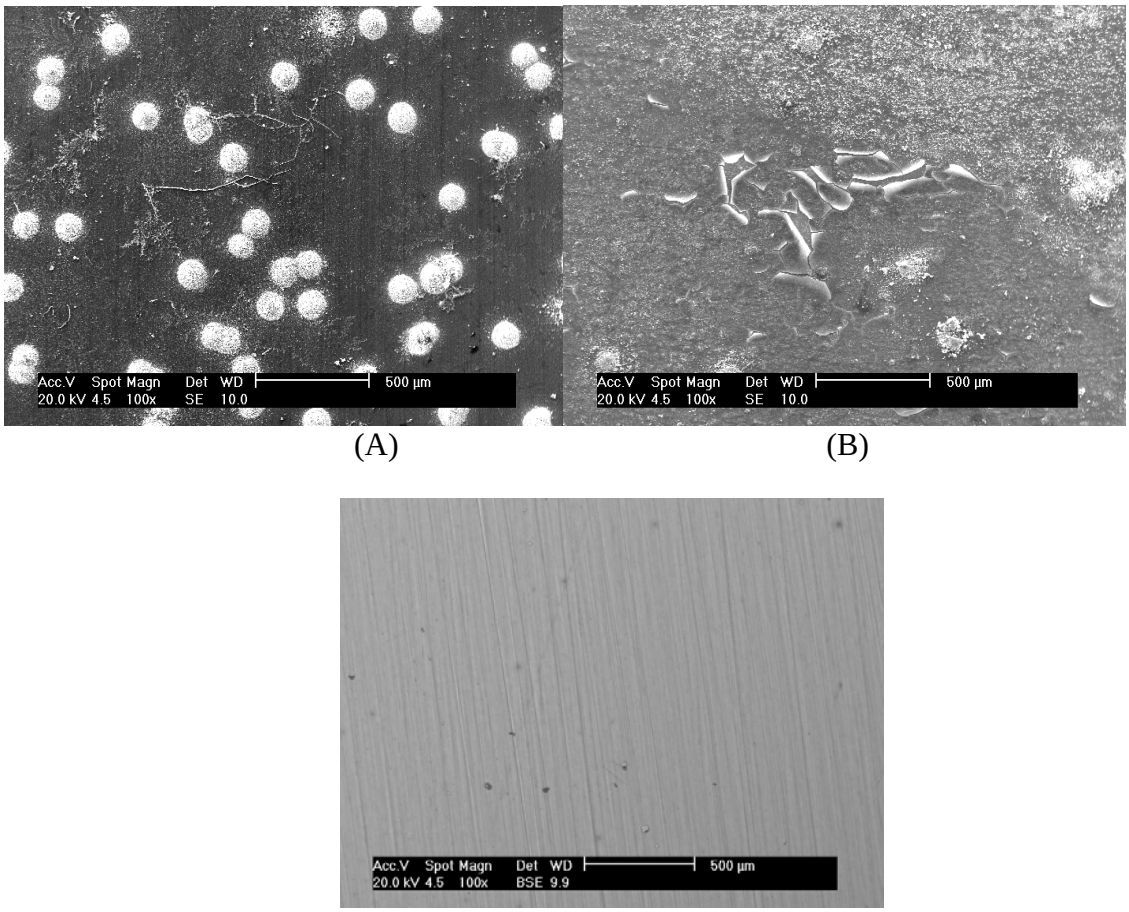


Figura 11: Imagem SEM por elétrons secundários da amostra (A) **M1**, (B) **M075** e (C) **M025** após 48 h de imersão em NaCl 3,5%.

Tabela

Tabela 1: Valores de Rp após 1, 24 e 48 h de imersão em NaCl 3,5%.

Amostra	Espessura (µm)	Rp após 1h de imersão/ kΩ	Rp após 24h de imersão/ kΩ	Rp após 48h de imersão/ kΩ
M025	1,52	46	27	21,4
M05	1,26	35,3	17	11,6
M075	0,95	24	16	11,3
M1	0,80	7,2	1,8	1,6