

Copyright 2012, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2012, em Salvador/BA no mês de maio de 2012.

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

Preparation and characterization of hybrid coating siloxane-PMMA on the galvanized steel

Sandra Raquel Kunst^a, Cícero Inácio da Silva Filho^b, Leonardo Marasca Antonini^c, Elen Leal da Silva^c, Victor Hugo Vitorino Sarmiento^d, Célia de Fraga Malfatti^e

Abstract

Hybrid materials siloxane-poly (methyl methacrylate) PMMA have been proposed as pretreatment of galvanized steel and zinc alloys, replacing chromate coatings. In this context, the objective of this work is to obtain hybrid film on galvanized steel substrate. The coatings were obtained by dip-coating method from a sol constituted by the alcoxidos precursors 3-(trimetoxisililpropil) methacrylate (TMSM), poly (methyl methacrylate) and tetraethoxysilane (TEOS). The films obtained cured for 3 hours at 160 ° C. The systems were characterized by the evolution of the open circuit potential and electrochemical impedance spectroscopy in a 0.05 M NaCl solution. The film hydrophobicity was determined by the contact angle measurements and the film morphology was evaluated by SEM. The results obtained showed the influence of TEOS addition in the film properties. Hybrid films siloxane- PMMA obtained with TEOS addition presented the higher thickness and good corrosion resistance.

Keywords: galvanized steel, siloxane-PMMA, corrosion resistance.

Resumo

Materiais híbridos siloxano-poli(metacrilato de metila) tem sido aplicados como pré-tratamento para o aço galvanizado e ligas de zinco em substituição aos revestimentos anticorrosivos a base de cromatos. Nesse contexto o objetivo do presente trabalho é revestir o aço galvanizado com um filme híbrido obtido pelo processo de *dip-coating* a partir de um sol constituído pelos precursores alcoxidos 3-(trimetoxisililpropil)metacrilato (TMSM), poli(metacrilato de metila) PMMA e tetraetoxisilano (TEOS). O filme foi curado por 3 horas a uma temperatura de 160°C. Os sistemas foram caracterizados por monitoramento do potencial de circuito aberto e medidas de impedância eletroquímica em uma solução de NaCl 0,05M. A hidrofobicidade dos filmes foi determinada a partir de medidas de ângulo de contato e a morfologia dos filmes foi avaliada por MEV. Os resultados obtidos evidenciaram o efeito da adição de TEOS sobre as propriedades dos filmes obtidos. Os filmes híbridos siloxano-PMMA obtidos com adição de TEOS apresentaram maior espessura de camada e boa resistência à corrosão.

Palavras-chaves: Aço galvanizado, siloxano-PMMA, resistência à corrosão.

^a Doutoranda – LAPEC/Departamento de Metalurgia – PPGEM – UFRGS.

^b Graduando em Química – Departamento de Química – UFS.

^c Mestranda – LAPEC/Departamento de Metalurgia – PPGEM – UFRGS .

^d Prof^o Dr./ Departamento de Química – UFS.

^e Prof^a Dra. - LAPEC/Departamento de Metalurgia – UFRGS.

1 - Introdução

A obtenção de novos materiais a partir do PMMA vem sendo investigada na tentativa de obter melhores propriedades. Dentre os principais tipos de materiais estudados incluem-se as blendas de polímeros (1, 2) e os materiais híbridos orgânicos-inorgânicos (3- 7). Entretanto, um dos maiores desafios na preparação destes materiais compósitos é o controle da microestrutura e da separação entre as fases orgânica e inorgânica. Mas as propriedades dos híbridos SiO₂/PMMA podem ser melhoradas pela formação de ligações covalentes entre as fases. Neste sentido, a estratégia utilizada pela maioria dos pesquisadores é o emprego de agentes acopladores tais como triálcoxidos de silício funcionalizados com ligantes vinílicos que permitem a interconexão entre as fases orgânica e inorgânica (8). Um triálcoxi-silano funcionalizado muito utilizado como agente acoplador é o 3-metacriloxi-propil-trimetóxi-silano (TMSM, também conhecido com MPTS). O TMSM além de ótimo acoplador entre as fases orgânicas e inorgânicas, contribuindo para evitar a separação entre as fases, é fotossensível à radiação UV, podendo ser empregado em variações onde a variação controlada do índice de refração é importante, como em dispositivos ópticos e na obtenção de materiais com baixa constante dielétrica (9). Estas características, adicionadas a possibilidade de obtenção de revestimentos com espessura de alguns micrometros sem trincas, a estabilidade do PMMA a radiação laser e a facilidade de polimerização dos grupos metacrilato (MMA) seja por radiação UV (10) ou por tratamentos térmicos, o que possibilita aumentar o índice de refração.

Esses híbridos podem ser aplicados também em revestimentos anticorrosivos de metais e ligas metálicas, substituindo os cromatos que já são utilizados há muito anos, mas que dependo da espécie (principalmente o Cr⁺⁶) apresenta alta toxicidade. O objetivo do presente trabalho é revestir o aço galvanizado com filme híbrido obtido a partir de um sol constituído pelos precursores alcoóxidos 3-(trimetoxisililpropil)metacrilato (TMSM), poli(metacrilato de metila) e tetraetoxisilano (TEOS).

2 - Metodologia

2.1 - Material utilizado

Para realização deste trabalho foi utilizada uma chapa de aço galvanizado, cuja composição química, de acordo com a especificação do fornecedor, está descrita na Tabela 1.

Tabela 1 - Composição da camada do aço galvanizado utilizado.

Composição Química					
Elemento	C	Mn	S	P	Zn
(% wt máximo)	0,15	0,6	0,04	0,04	Restante

Os corpos de prova empregados nas análises de MEV, ângulo de contato e monitoramento do potencial de circuito aberto, foram cortados com dimensões de 20 mm x 20 mm As amostras com dimensões aproximadas de 20 mm x 40 mm foram usadas para os ensaios de impedância eletroquímica.

2.2 - Preparação de superfície

A metodologia da preparação da superfície do substrato está representada de acordo com o fluxograma da Figura 1.



Figura 1 - Fluxograma de preparação da superfície.

2.3 - Preparação do híbrido siloxano-PMMA

Os filmes híbridos orgânico-inorgânicos foram preparados pelo processo sol-gel. A síntese destes materiais envolveu três etapas principais: a hidrólise do alcoóxido de silício; a condensação, que leva a formação da fase inorgânica (polisiloxano); e a polimerização dos grupos metacrilato. A Figura 2 apresenta a fórmula estrutural dos reagentes que serão utilizados na síntese dos nanocompósitos híbridos siloxano-PMMA.

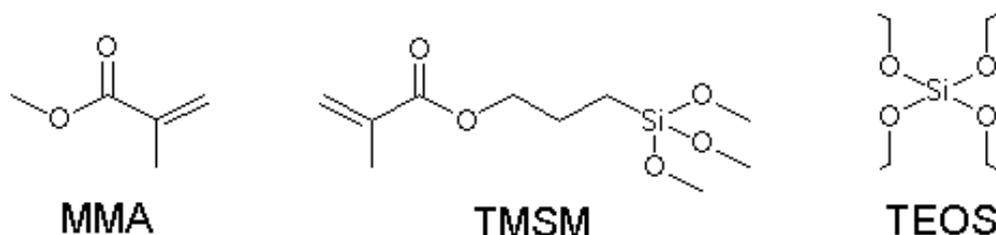


Figura 2 - Fórmulas estruturais dos compostos utilizados na síntese do híbrido: metacrilato de metila (MMA), 3-metacriloxi-propil-trimetoxi-silano (TMSM) e tetraetoxi-silano (TEOS), (adaptado de 11).

O TMSM é um alcoóxido modificado por um grupo metacrilato que atuará como agente acoplador entre o componente orgânico PMMA (forma polimerizada do MMA) e o inorgânico TEOS, permitindo formar o material híbrido de classe II (são caracterizados pela ligação covalente entre os componentes orgânicos e inorgânicos) conforme ilustrado na Figura 3.

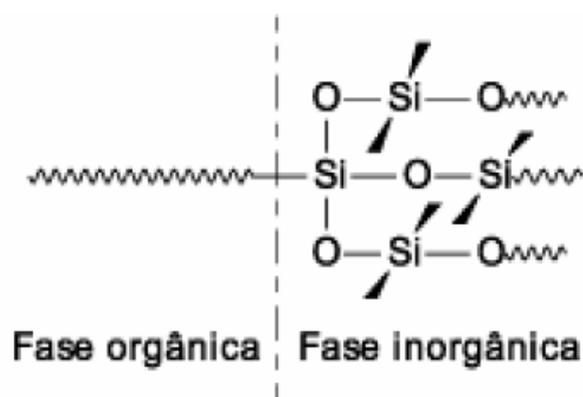


Figura 3 - Material híbrido orgânico-inorgânico com ligações covalentes entre as fases (adaptado de 11).

Na primeira etapa da síntese os precursores TEOS, que é o responsável por modular o teor de silício na fase siloxano do híbrido, e TMSM foram misturados a 60 °C por 1 hora e a hidrólise foi efetuada em meio de pH ácido, utilizando HCl como catalisador e etanol. Ocorreram então as reações de hidrólise e policondensação dos alcoóxidos. As combinações entre os compostos que possuem grupos silanóis ($\text{Si}(\text{OH})_n$), provenientes da hidrólise do TMSM e do TEOS formaram as ligações siloxanos por policondensação. A segunda etapa consistiu na homogeneização à temperatura ambiente do MMA e o iniciador térmico peróxido de benzoíla (BPO). Finalmente as duas soluções foram misturadas. Este procedimento levou à obtenção de uma solução homogênea e transparente.

2.4 - Aplicação e cura dos filmes híbridos siloxano-PMMA

A deposição do filme híbrido nos corpos de aço galvanizado foi realizada utilizando o processo de *dip-coating* com velocidade de retirada de 14 $\text{cm}\cdot\text{min}^{-1}$. Durante o movimento de retirada, o sol é arrastado com o substrato, causando um aumento na área de evaporação e na taxa de secagem, o que leva à formação de uma camada de gel. Com a evaporação do solvente na etapa seguinte, uma camada sólida é formada. Desse modo, esse processo pode ser dividido em cinco etapas: imersão, retirada do sol com velocidade controlada, deposição, nivelamento e evaporação.

Os substratos revestidos com o filme foram levados à estufa por 24h a uma temperatura de 55°C, nesta etapa ocorreu o início das reações de polimerização que promovem a formação do PMMA por poliadição radicalar. A ligação covalente com PMMA deve ocorrer através da extremidade vinílica do TMSM por meio da iniciação radicalar promovida pelo BPO, dando origem à formação de cadeias híbridas. Posteriormente, os substratos revestidos foram tratados termicamente (cura) a uma temperatura próxima de 160°C por 3 horas sob uma taxa de aquecimento de 5°C/minuto. Este tratamento aumenta o grau de polimerização, pois favorece a formação de radicais livres a partir das ligações C=C existentes no TMSM e no MMA.

2.5 - Descrição das amostras

A Tabela 2 mostra a descrição das amostras utilizadas neste trabalho.

Tabela 2. Descrição das amostras utilizadas.

Amostra	Descrição
AG	Aço galvanizado sem revestimento.
T0AN01	Aço galvanizado revestido com filme híbrido siloxano-PMMA sem adição de TEOS.
T4AN01	Aço galvanizado revestido com filme híbrido siloxano-PMMA com adição de TEOS.

2.6 - Caracterização dos revestimentos

2.6.1 - Caracterização morfológica

A morfologia dos revestimentos foi avaliada com uso de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Foi utilizado o microscópio da marca JEOL 6060, com sistema computacional de aquisição de imagens. As amostras foram observadas em vista de topo para identificação da morfologia superficial e também em corte transversal para observação da espessura dos filmes obtidos.

2.6.2 - Molhabilidade

O teste foi realizado pelo método da gota séssil a partir de um aparato desenvolvido pelo Laboratório Pesquisa em Corrosão (LAPEC) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. O ângulo de contato foi determinado por meio de um programa de análise de imagens.

2.6.3 - Caracterização eletroquímica

Para as medidas de impedância eletroquímica foi utilizado um potenciostato (Omnimetra Mod. PG-05) acoplado a um analisador de reposta em frequência (Solartron 1255). As medidas foram realizadas aplicando-se um sinal senoidal de 10mV e varredura de 100kHz a 10mHz. O eletrólito utilizado foi uma solução de NaCl na concentração de 0,05M. O monitoramento do potencial de circuito aberto foi realizado em um potenciostato PAR 273 acoplado a um computador para aquisição de dados. As análises eletroquímicas foram realizadas empregando-se uma célula de três eletrodos, sendo o eletrodo de referencia de calomelano saturado e o contra-eletrodo de platina.

3 - Resultados e discussão

3.1 - Caracterização morfológica

As Figura 4 e Figura 5 apresentam as micrografias obtidas por MEV antes dos ensaios eletroquímicos, para os sistemas estudados T0AN01 e T4AN01 respectivamente. O aspecto morfológico dos revestimentos obtidos já evidencia a influência da adição de TEOS na formação do filme. A partir das micrografias obtidas por MEV (Figura 4 e Figura 5) pode-se observar que a amostra T0AN01 (Figura 4) apresentou pequenas fissuras no revestimento e a

formação de um filme heterogêneo, enquanto, a amostra T4AN01 (Figura 5) apresentou filme homogêneo porém com a formação de fissuras de forma acentuada.

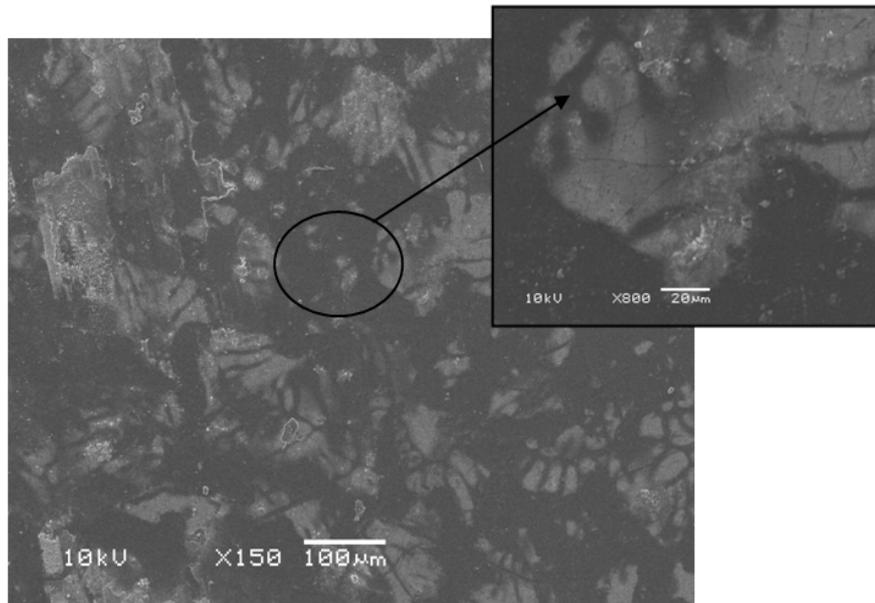


Figura 4 - Micrografias obtidas ao MEV para o sistema T0AN01.

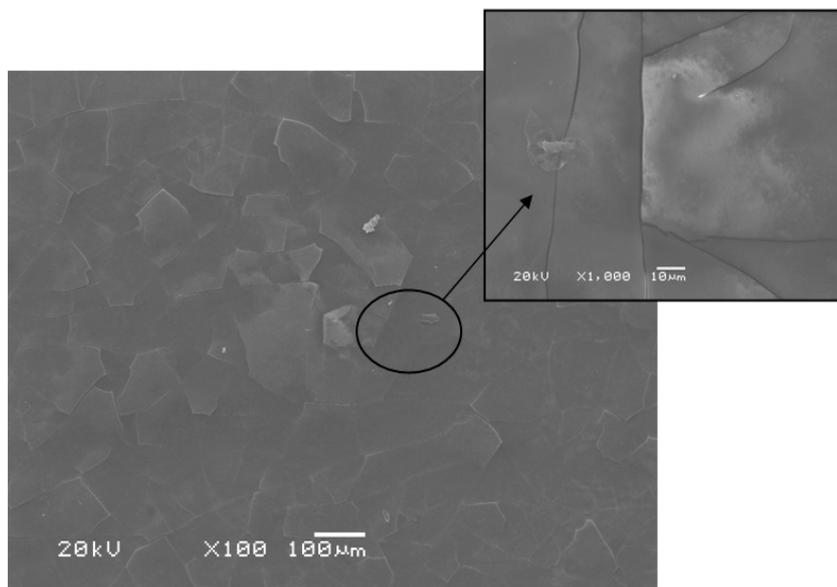


Figura 5 - Micrografias obtidas ao MEV para o sistema T4AN01.

A espessura de camada dos filmes foi determinada a partir das análises das imagens obtidas por MEV da seção transversal das amostras (Figura 6) e os resultados estão apresentados na Tabela 3. Como pode-se observar o sistema que obteve maior espessura de camada foi o filme obtido com adição de TEOS, ou seja, o sistema T4AN01 (Figura 6-b) isso está associado ao fato a adição de TEOS em uma concentração importante no sistema promove o aumento de grupos silanóis, ou seja, aumenta a fase inorgânica (siloxano) do sistema. A densidade real do

híbrido siloxano-PMMA aumenta com o teor de siloxano no sistema, pois a densidade da fase siloxano ($2,2 \text{ g/cm}^3$) é maior que a densidade do PMMA ($1,2 \text{ g/cm}^3$) (12). No entanto, pode-se observar que o sistema T0AN01 (Figura 6-a) apresentou uma espessura de camada relativamente alta (Tabela 3.). Isso deve estar associado aos valores elevados de MMA que promovem o aumento da cadeia polimérica no filme.

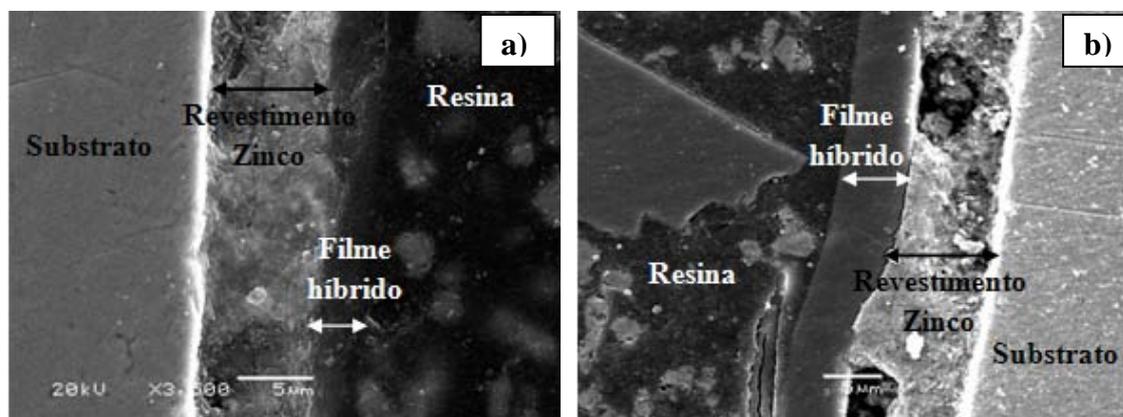


Figura 6 - Micrografias obtidas por MEV com corte transversal para a determinação da espessura de camada para os sistemas: (a) T0AN01 e (b) T4AN01.

Tabela 3 - Espessura de camada dos revestimentos obtidos.

Amostra	Espessura (μm)	Desvio Padrão (μm)
T0AN01	2,88	$\pm 0,42$
T4AN01	5,12	$\pm 0,76$

3.2 - Molhabilidade

A Figura 7 mostra as imagens obtidas para a determinação do ângulo de contato pelo método da gota séssil. A partir da Tabela 4 é possível observar os valores dos ângulos de contato obtidos para os sistemas estudados.

Pode-se observar, que o sistema T0AN01 (Figura 7-b), sem adição de TEOS, apresentou o mais alto valor para o ângulo de contato, e conseqüentemente a menor molhabilidade, comparativamente ao substrato. Entretanto, a adição de TEOS (o sistema T4AN01 mostrado na Figura 7-c) promoveu a diminuição do ângulo de contato em relação ao aço galvanizado sem revestimento (Figura 7-a) e mesmo em relação ao sistema T0AN01. Esse comportamento pode estar associado à característica hidrofílica do TEOS. De qualquer forma é preciso também considerar que a molhabilidade é influenciada pela morfologia da superfície e conforme observado anteriormente, o filme T4AN01 apresentou-se fissurado, enquanto a superfície o revestimento T0AN01 apresentou pequenas fissuras e formação de um filme heterogêneo (Figura 1).

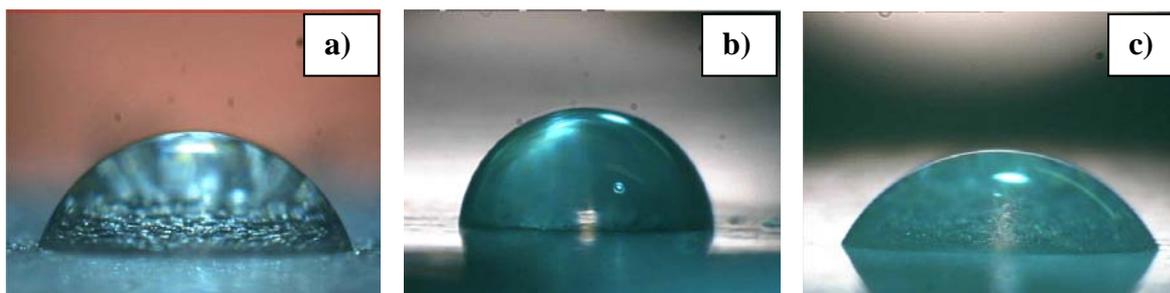


Figura 7 - Imagens obtidas para determinação do ângulo de contato: (a) AG, (b) T0AN01 e (c) T4AN01.

Tabela 4 - Ângulo de contato médio e desvio padrão obtidos.

Amostra	Valor
AG	$70 \pm 0,74$
T0AN01	$87 \pm 0,35$
T4AN01	$62 \pm 0,61$

3.3 - Caracterização eletroquímica

3.3.1 - Potencial de circuito aberto

Foram realizadas medidas de potencial de circuito aberto (OCP) durante 1 hora, com o objetivo de monitorar a variação do potencial com o tempo de imersão, em solução de NaCl 0,05M, conforme ilustrado na Figura 8.

Analisando-se os valores de OCP, para os filmes híbridos estudados (T0AN01 e T4AN01) foi possível observar que esses sistemas apresentaram valores de potenciais deslocados no sentido de potenciais menos ativos em relação ao aço galvanizado sem revestimento (AG). Ou seja, os revestimentos híbridos obtidos promoveram a formação de uma barreira entre o substrato e o meio. Contudo, não foi possível verificar uma diferença significativa do potencial de circuito aberto entre os dois sistemas estudados.

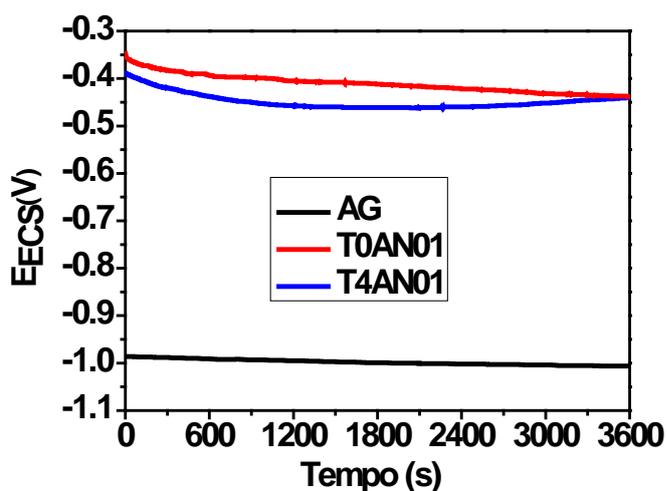


Figura 8 - Curvas de potencial de circuito aberto para os sistemas estudados e para o aço galvanizado sem revestimento (AG).

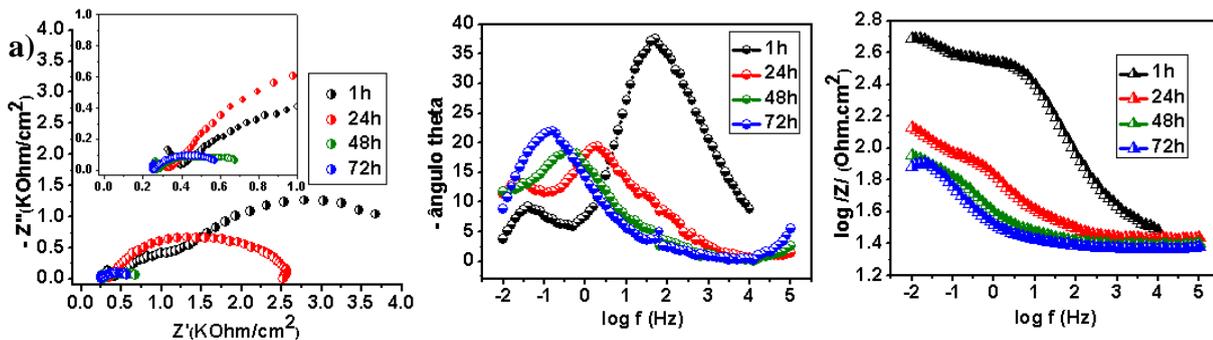
3.3.2 - Espectroscopia de impedância eletroquímica

Na Figura 9 são apresentadas o gráfico de impedância para os revestimentos híbridos siloxano-PMMA estudados e o aço galvanizado em função do tempo de imersão (1, 24, 48, 72 e 96 horas) no eletrólito de NaCl 0,05M. Esses diagramas foram obtidos sequencialmente para uma mesma amostra e, portanto, representam a evolução da resposta do eletrodo em função do tempo de imersão na solução de ensaio.

Observa-se em 1, 24, 48 e 72 horas de imersão um fenômeno em alta frequência apenas para o sistema T4AN01 (Figura 9-c), pois apesar desse revestimento ter apresentado fissuras, este apresentou uma elevada espessura de camada, ou seja, este fenômeno em alta frequência possivelmente está associado ao efeito barreira do filme. No entanto, esse fenômeno não aparece tão bem definido como nos tempos de imersão inferiores a 72 horas. Em todo o tempo de imersão (1, 24, 48, 72 e 96 horas) observa-se um fenômeno em média frequência, associado ao efeito da permeabilidade do eletrólito através do filme. O sistema T4AN01 foi o que obteve o maior módulo de impedância evidenciando o melhor desempenho desse revestimento frente à corrosão quando comparado ao revestimento T0AN01 e ao aço galvanizado sem revestimento.

Para o sistema T0AN01 (Figura 9-b), que apresentou pequenas fissuras e formação de um filme heterogêneo com uma espessura de camada correspondente a aproximadamente a metade da espessura de camada do sistema T4AN01 (Figura 6 e Tabela 3), esse fenômeno em alta frequência, associado ao efeito barreira do filme, não foi observado. Nesse caso, foi observado apenas um fenômeno em média frequência, de forma mais acentuada, em 1h e 24 horas de imersão, possivelmente associado, ao efeito da permeabilidade do eletrólito através do filme. A partir de 48 horas de imersão esse fenômeno continua aparecendo de forma menos significativa. Em uma hora de imersão e após 48 horas foi observado um fenômeno em baixa frequência que está possivelmente associado à presença de produtos de corrosão do zinco.

Para o aço galvanizado sem revestimento (Figura 9-a) observa-se um fenômeno em média frequência associado ao efeito da permeabilidade do eletrólito através de produtos de corrosão do zinco, apenas na primeira hora de imersão. Para os tempos de imersão de 24 e 48 horas, há o surgimento de um terceiro fenômeno em alta frequência, neste caso, referente ao fenômeno de difusão através do produto de corrosão formado sobre a superfície do zinco. Em todo o tempo de imersão (1, 24, 48, 72 e 96 horas) observa-se um fenômeno em baixa frequência, que está associado à presença de produtos de corrosão do zinco.



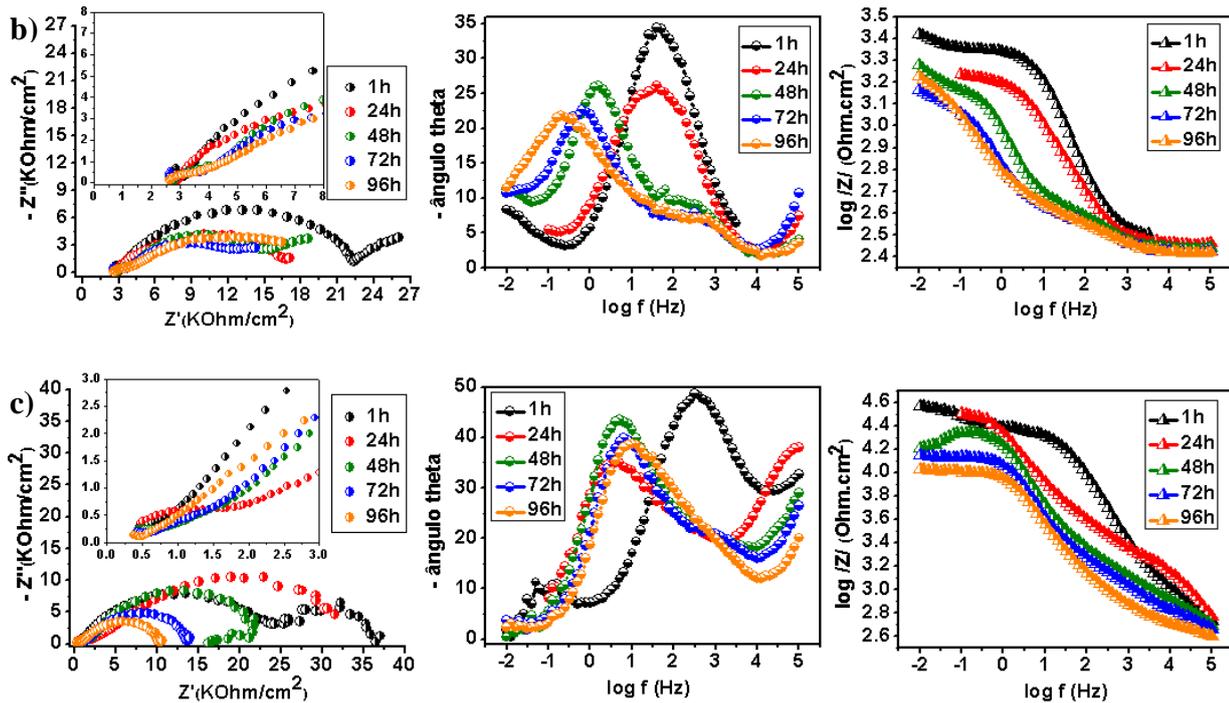


Figura 9 - Diagramas de impedância obtidos em função do tempo de exposição em solução de NaCl 0,05M, sendo que: (a) AG, (b) T0AN01 e (c) T4AN01.

As micrografias obtidas por MEV para o aço galvanizado sem revestimento e para os sistemas siloxano-PMMA (T0AN01 e T4AN01) após ensaio de impedância eletroquímica são apresentadas na Figura 10. Como pode-se observar para o aço galvanizado sem revestimento (Figura 10-a), o zinco foi totalmente consumido pelos íons cloretos. E quando comparamos os dois revestimentos, nota-se que o sistema T4AN01 (Figura 10-c) foi o que obteve menor ataque no filme, denotando o melhor desempenho desse revestimento conforme já analisado nos ensaios eletroquímicos.

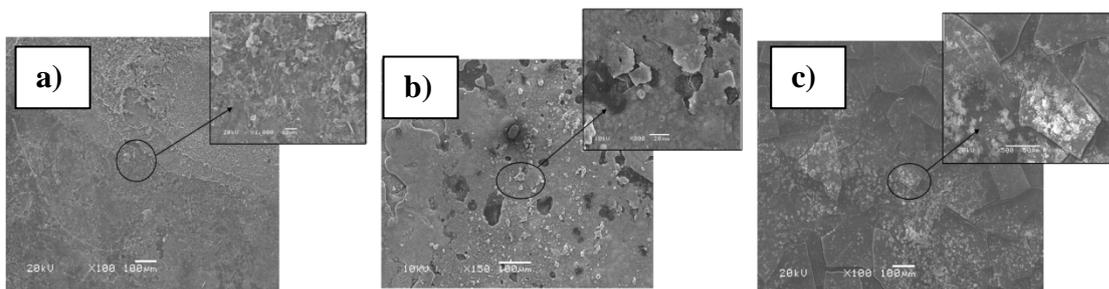


Figura 10 - Micrografias obtidas ao MEV após 96 horas de ensaio de impedância eletroquímica, sendo que: (a) AG, (b) T0AN01 e (c) T4AN01.

Com base nos resultados de impedância eletroquímica, foi proposto um modelo para o comportamento do filme híbrido siloxano-PMMA com adição de TEOS (T4AN01) que obteve melhor desempenho nos ensaios eletroquímicos. Neste sistema foram observados três fenômenos: um fenômeno em alta frequência associado ao efeito barreira do filme, um fenômeno em média frequência associado à permeabilidade do eletrólito através do filme e um fenômeno em baixa frequência associado ao produto de corrosão.

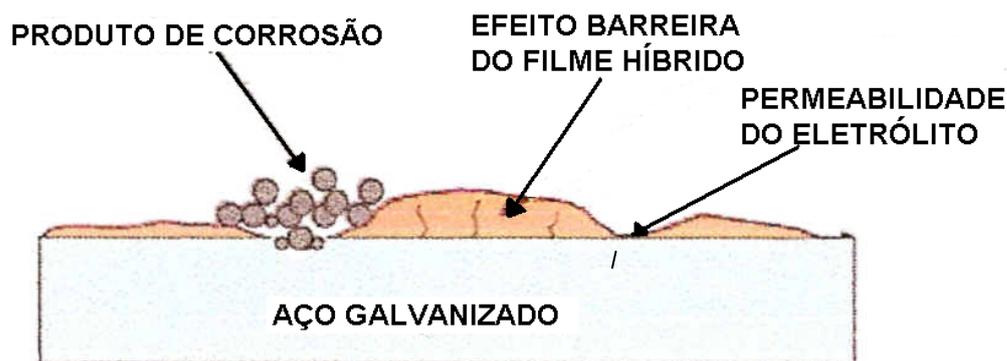


Figura 11. Modelo físico para o filme híbrido siloxano-PMMA (T4AN01) após ensaio de impedância.

4 - Conclusões

Através dos resultados obtidos observou-se que os filmes híbridos siloxano-PMMA estudados T0AN01 e T4AN01 apresentaram uma cobertura regular sobre o aço galvanizado tendo sido verificadas, no entanto, fissuras nesses revestimentos na superfície do filme comprometendo o sistema T0AN01, sem adição de TEOS devido a sua baixa espessura de camada quando comparada ao sistema com adição de TEOS que obteve o dobro de espessura de camada, o que fez com que não comprometesse o mecanismo de proteção por barreira desse filme. Ainda assim, foi possível observar o deslocamento dos potenciais de circuito aberto no sentido de potenciais menos ativos após a aplicação dos filmes híbridos. Os resultados de EIE mostraram que o revestimento T4AN01 foi o que apresentou o melhor resistência à corrosão, evidenciando a importância da adição de TEOS nas propriedades do filme.

Referências bibliográficas

- (1) D. Cangialosi, P. T. Mcgrail, G. Emmerson, A. Valenza, E. Calderaro, G. Spadaro. "Properties and morphology of PMMA/ABN blends obtained via MMA in situ polymerization through γ -rays", **Nuclear Instruments & Methods in Physics Research B**, v. 185, p. 262-266, 2001.
- (2) Y. T. Shieh, K. H. Liu, T. L. Lin. "Effetc of supercritical CO2 on morphology of compatible crystalline/amorphous PEO/PMMA blends", **The Journal Supercritical Fluids**, v. 28, p. 101-112, 2004.
- (3) V. H. V. Sarmiento, K. Dahmouche, S. H. Pulcinelli, C. V. Santilli, A. F. Craievichi. "Small- angle X-ray and nuclear magnetic resonance study of siloxane-PMMA hybrids prepared by the sol gel process", **Journal of Applied Crystallography**, v. 36, p. 473-477, 2003.
- (4) A. E. Langroudi, S. Gharazi, A. Rahimi, D. Ghasemi. "Synthesis and morphological study on the nanocomposite hydrophilic coatings", **Applied Surface Science**, v. 255, p. 5746-5754, 2009.

-
- (5) S. Kozhukharov, V. Kozhukharov, M. Schem, M. Aslan, M. Wittmar, A. Wittmar, M. Veith. "Protective ability of hybrid nano-composite coatings with cerium sulphate as inhibitor against corrosion of AA 2024 aluminium alloy", v. 73, p. 95-103, 2012.
- (6) M. Fedel, M. E. Druart, M. Oliver, M. Poelman, F. Deflorian, S. Rossi. "Compatibility between cathodic electro-coating and silane surface layer for the corrosion protection of galvanized steel", v. 69, p. 118-125, 2010.
- (7) M.F. Montemor, M.G.S. Ferreira. **Electrochimica Acta**, v. 52, p. 7486-7495, 2007.
- (8) B. K. Coltrain, C. J. T. Landry, J. M. O'Reilly, A. M. Chamberlain, G. A. Rakes, J. S. Sedita, L. W. Kelts, M. R. Landry, V. K. Long. "Role of trialkoxysilane functionalization in the preparation of organic-inorganic composites", **Chemistry of Materials**, v. 5, p. 1445-1455, 1993.
- (9) J. U. Park, W. S. Kim, B. S. Bae. "Photoinduced low refractive index in a photosensitive organic-inorganic hybrid material", **Journal of Materials Chemistry**, v. 13, p. 738-741, 2003.
- (10) L. Delattre, C. Dupuy, F. Babonneau. "Characterization on the hydrolysis and polymerization processes of methacryloxypropyltrimethoxylane", **Journal of Sol-gel Science and Technology**, v. 2, p. 185-188, 1994.
- (11) V. H. V. Sarmiento. "**Estrutura e propriedades de materiais híbridos siloxano-PMMA preparados pelo processo sol-gel**". 168 p. Tese (doutorado em química) – Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2005.
- (12) S. R. Kunst. "**Obtenção e caracterização de revestimentos híbridos à base de precursores alcoóxidos sobre o aço galvanizado**". 143 p. Dissertação (mestrado em engenharia) – Programa de pós Graduação de Minas, Metalurgia e de Materiais (PPGE3M) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011.