

Copyright 2014, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2014, em Fortaleza/CE no mês de maio de 2014.

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

Efeito da concentração de polietilenoglicol na formulação de filmes híbridos aplicados em folhas de flandres

Sandra R. Kunst^a, Lilian V.R. Beltrami^b, Henrique R.P. Cardoso^c, Maria R. O. Vega^d,
Tiago L. Menezes^e, Célia F. Malfatti^f

Abstract

Alternatives for non-toxic pre-treatments have been developed during the last years to replace the chromatization process. Among those alternatives sol-gel obtained hybrid films with a higher layer thickness can be contemplated, in order to improve the barrier effect and improve the corrosion resistance. This layer thickness increase can be obtained with an increase in the sol viscosity, through the introduction of a plasticizer agent. In this context, the goal of this work is to coat tin plate with a hybrid film obtained from a sol constituted by the alkoxide precursors 3-trimethoxysilylpropyl methacrylate (TMSM) and tetraethoxysilane (TEOS) with addition of cerium nitrate 0.01 M. Polyethylene glycol (PEG 1500) plasticizer concentration (0, 20, 40, 60 and 80 g.L⁻¹) influence was evaluated. Films were obtained by dip coating process and characterized regarding morphological, electrochemical and physical-chemical behaviors. Results showed that the hybrid film obtained with the less plasticizer concentration (20 g.L⁻¹) enhanced the formation of an uncracked film and improved the electrochemical performance.

Keywords: Tin plate; TEOS; PEG; EIS.

Resumo

Alternativas não tóxicas de pré-tratamentos têm sido desenvolvidos nos últimos anos para substituir o processo de cromatização. Entre as possíveis alternativas, estão os filmes híbridos obtidos pelo processo sol-gel com maior espessura de camada, a fim de melhorar o efeito barreira e dessa forma contribuir para melhorar a resistência contra a corrosão. Este aumento da espessura pode ser obtido com o aumento da viscosidade do sol que pode ser promovido através da modificação das propriedades intrínsecas do gel pela introdução de um agente plastificante. Neste contexto, o objetivo do presente trabalho é revestir a folha de flandres com um filme híbrido obtido a partir de um sol constituído pelos precursores alcoóxidos: 3-(trimetoxisililpropil) metacrilato (TMSM) e tetraetoxisilano (TEOS) com adição de nitrato de cério na concentração de 0,01M. Avaliou-se a influência da concentração (0, 20, 40, 60 e 80 g/L) do plastificante polietilenoglicol (PEG 1500) na formulação do sol. Os filmes foram

^a Eng. Química, Doutoranda – LAPEC/PPGEM/UFRGS, Porto Alegre, RS, Brasil.

^b Eng. Química, Doutoranda – LAPEC/PPGEM/UFRGS, Porto Alegre, RS, Brasil.

^c Eng. Metalúrgico, Mestrando – LAPEC/PPGEM/UFRGS, Porto Alegre, RS, Brasil.

^d Eng. Química, Mestranda – LAPEC/PPGEM/UFRGS, Porto Alegre, RS, Brasil.

^e Eng. Químico, Doutorando – LACOR/PPGEM/UFRGS, Porto Alegre, RS, Brasil.

^f Eng. Metalúrgica, Professora Doutora – LAPEC/PPGEM/UFRGS, Porto Alegre, RS, Brasil.

obtidos pelo processo de *dip-coating* e caracterizados quanto ao comportamento morfológico, eletroquímico e físico-químico. Resultados mostraram que o filme híbrido obtido com a menor concentração de plastificante (20 g/L) apresentou o melhor desempenho eletroquímico e a formação de um filme híbrido sem fissuras.

Palavras-chave: Folha de flandres; TEOS; PEG; EIS.

Introdução

As folhas de flandres são muito utilizadas em embalagens, principalmente do setor alimentício (1) e, normalmente, é aplicado sobre elas tratamentos protetivos a base de cromatos para inibir a corrosão (2,3). Contudo, alternativas não tóxicas de pré-tratamentos têm sido desenvolvidos nos últimos anos, dentre elas estão os filmes híbridos obtidos pelo processo sol-gel (4). O processo sol-gel é uma tecnologia muito utilizada devido às suas propriedades de proteção de superfície correlacionada com a simplicidade do processo e a viabilidade econômica. Esse processo consiste na hidrólise e condensação dos precursores alcoóxidos com as cadeias metaloxano do metal, a fim de se obter uma rede tridimensional de siloxano. Após depositar o filme sobre o substrato, este fica exposto ao ar, dando início às reações de hidrólise e condensação. Após a secagem, por alguns minutos, forma-se um gel - rede híbrida (orgânica e inorgânica) - sobre o substrato (5). Por meio da sinterização (densificação) feita a uma temperatura apropriada, os grupos orgânicos e moléculas de água são eliminados, havendo a formação do óxido. O filme então passa por tratamento térmico final para que se tenha um controle da estrutura desejada (6). A fim de melhorar o efeito barreira e revestir de forma uniforme e homogênea o substrato metálico devem-se obter revestimentos com maior espessura de camada. Este aumento da espessura pode ser obtido de duas maneiras: com o aumento do número de camadas, considerando-se um limite para evitar problemas de delaminação (7); e com o aumento da viscosidade do sol, que pode ser obtida através da modificação da temperatura e/ou com a modificação das propriedades intrínsecas do gel pela introdução de um agente plastificante (8).

Neste trabalho revestiram-se amostras de folha de flandres com um filme híbrido, obtido a partir de um sol constituído pelos precursores alcoóxidos: 3-(trimetoxisililpropil) metacrilato (TMSM) e tetraetoxisilano (TEOS) com adição de nitrato de cério na concentração de 0,01M. Avaliou-se a adição de diferentes concentrações (20, 40, 60 e 80 g.L⁻¹) de plastificante de polietileno glicol (PEG 1500) ao filme híbrido. Os filmes foram obtidos pelo processo de *dip-coating* e curados na temperatura de 60 °C. A partir dos resultados dos ensaios eletroquímicos, avaliou-se a influência da temperatura de cura (60 e 90°C) na amostra com filme híbrido que apresentou melhor desempenho.

Metodologia

As folhas de flandres foram lavadas com acetona e secas com ar quente. Posteriormente, foram desengraxados com detergente neutro (pH=7), a 70°C por imersão durante 10 minutos. Em seguida foram lavados com água deionizada e secos e novamente foram lavados com acetona e secos com ar quente.

As reações de hidrólise do filme híbrido foram conduzidas com os precursores silanos (TMSM) 3-(trimetoxisililpropil) metacrilato (C₁₀H₂₀SiO₅) e (TEOS) tetraetoxisilano (C₈H₂₀SiO₄) com adição de nitrato de cério na concentração de 0,01M, utilizou-se água e álcool como solventes. Adicionou-se o PEG 1500 na formulação do sol e variou-se em quatro

diferentes concentrações (20, 40, 60 e 80 g.L⁻¹), além disso, analisou-se uma amostra sem plastificante (PEG). O tempo de hidrólise foi de 24 horas. A aplicação das soluções contendo a solução híbrida hidrolisada foi realizada pelo processo de *dip-coating*, com velocidade de retirada de 10 cm.min⁻¹ e com tempo de permanência na solução de 5 minutos. Após o processo de *dip-coating*, os substratos pré-tratados com os filmes híbridos foram curados empregando-se o mecanismo de cura térmica à temperatura de 60 ± 2 °C por 20 minutos em estufa. A **Erro! Fonte de referência não encontrada.** mostra a descrição das amostras utilizadas neste trabalho.

Erro! Fonte de referência não encontrada. – **Nomenclatura adotada para descrever as amostras**

Amostra	Descrição
F1P60M	Folha de flandres revestida filme híbrido sem a adição de 20 g.L ⁻¹ de PEG, curado a 60°C por 20 minutos com aplicação de monocamada.
F2P60M	Folha de flandres revestida filme híbrido com a adição de 40 g.L ⁻¹ de PEG, curado a 60°C por 40 minutos com aplicação de monocamada.
F3P60M	Folha de flandres revestida filme híbrido com a adição de 60 g.L ⁻¹ de PEG, curado a 60°C por 60 minutos com aplicação de monocamada.
F4P60M	Folha de flandres revestida filme híbrido com a adição de 80 g.L ⁻¹ de PEG, curado a 60°C por 80 minutos com aplicação de monocamada.
F5P60M	Folha de flandres revestida filme híbrido sem a adição, curado a 60°C por 20 minutos com aplicação de monocamada.
FI	Folha de flandres sem revestimento com filme híbrido

A morfologia dos revestimentos obtidos foi avaliada com uso de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Foram utilizados dois equipamentos para a caracterização: um microscópio JEOL 5800 acoplado a um equipamento de análise dispersiva de raios-X (EDS), marca Noran e outro microscópio JEOL 6060, ambos 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. Foi realizada também aquisição de micrografias após ensaio de impedância eletroquímica para verificar o efeito do meio corrosivo sobre a amostra.

A análise de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier foi realizada empregando a técnica de refletância total atenuada (ATR) em equipamento Nicolet IS10 Termo Scientific, onde cada espectro foi obtido pelo desempenho de 32 varreduras entre 4000 cm⁻¹ e 400 cm⁻¹.

A técnica de perfilometria é empregada para caracterizar a topografia superficial de um material e permite realizar medidas de rugosidade do filme. As imagens de perfilometria 3D e os valores de microrrugosidade das amostras foram obtidos com um perfilômetro PRO500 3D.

O ensaio eletroquímico de polarização potenciostática foi realizado com um potencistato/galvanostato Autolab e uma célula convencional de três eletrodos, sendo o eletrodo de referência o de calomelano saturado (ECS) e contra-eletrodo de platina. A medida foi realizada em meio não agitado, naturalmente aerado e à temperatura ambiente, o eletrólito utilizado foi NaCl na concentração de 0,05 M. O potencial de circuito aberto foi monitorado durante a primeira hora de imersão no eletrólito antes do ensaio de polarização e antes das análises de impedância eletroquímica. O intervalo de varredura foi de 200 mV abaixo do potencial de circuito aberto e 400 mV acima desse potencial, com velocidade de varredura de 1,0 mV.s⁻¹.

Para a realização das medidas de impedância eletroquímica foi utilizado o equipamento Autolab PGSTAT 30. As medidas foram realizadas no potencial de circuito aberto aplicando-se um sinal senoidal de 10 mV e varredura de 100kHz a 10mHz. As análises foram realizadas no eletrólito de NaCl 0,05 M sendo a área exposta de eletrodo de 0,626 cm². Os sistemas foram monitorados durante 96 horas de imersão.

Resultados e discussão

Na Figura 1 são apresentadas as micrografias obtidas por MEV para os filmes híbridos obtidos. Pode-se observar que os revestimentos F1P60M e F5P60M não apresentaram fissuras nos filmes enquanto os sistemas F2P60M, F3P60M e F4P60M apresentaram delaminação e fissuras na superfície dos filmes. O excesso de plastificante impediu a reação de hidrólise do TEOS, promovendo a formação de cadeias entrelaçadas e densas de PEG, o que provou as fissuras e a delaminação nos filmes.

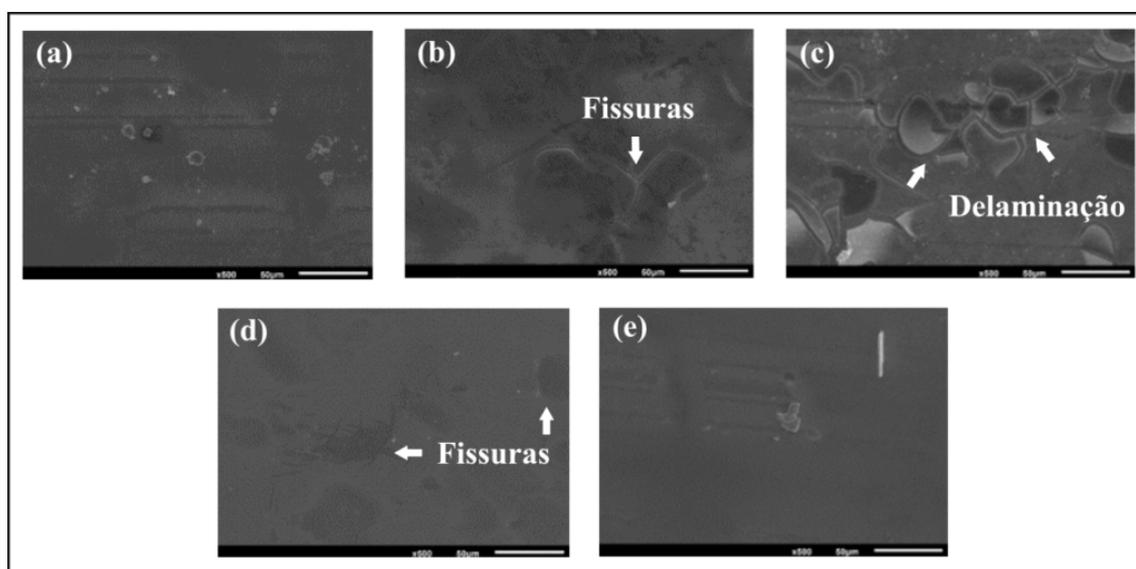


Figura 1 - Micrografia obtida por MEV para os filmes híbridos: (a) F1P60M, (b) F2P60M, (c) F3P60M, (d) F4P60M e (e) F5P60M.

A espessura de camada dos filmes por determinada por análise de imagens obtidas por MEV da secção transversal (Figura 2). Como se podem observar os sistemas que obtiveram maiores espessuras de camadas foram os filmes híbridos obtidos com maiores concentrações de PEG, (F2P60M, F3P60M e F4P60M). Esse aumento da espessura relacionado ao aumento da concentração de PEG se deve ao aumento das cadeias poliméricas nos filmes híbridos. O monômero de óxido de etileno é caracterizado por um único sítio de polimerização por molécula e, portanto, durante o processo de cura, cada monômero do polietilenoglicol pode ter apenas uma ligação covalente com o TMSM, o qual, por sua vez, tem três grupos hidrolisáveis. A copolimerização do TMSM com os monômeros de óxido de etileno aumenta havendo a formação de um composto reticulado híbrido com as cadeias de polietilenoglicol, ou seja, há a formação de cadeias entrelaçadas e densas do PEG em torno das partículas de siloxano. Entretanto, essas reações de polimerização só acontecem através de ligações fracas, (pontes de hidrogênio) não formando uma barreira protetiva efetiva e sim um filme poroso e frágil, com fissuras e delaminação, conforme mostrado Figura 1

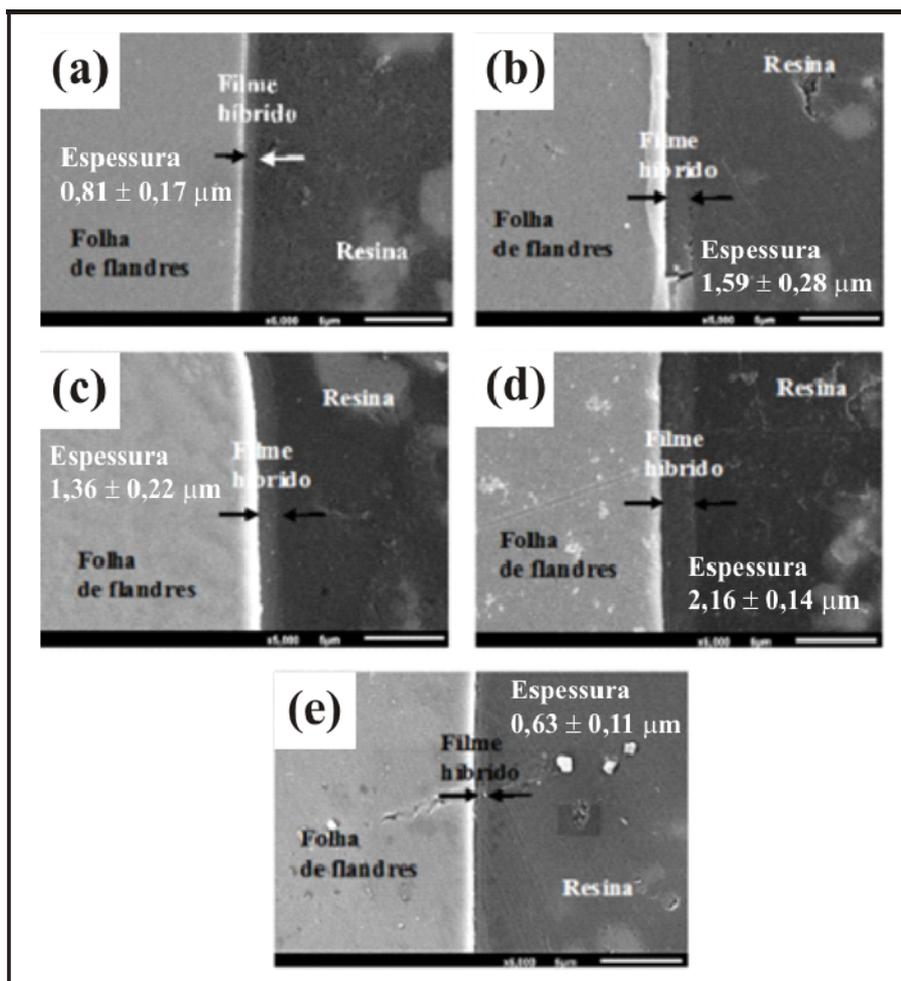


Figura 2 - Espessura de camada obtida para os filmes híbridos: (a) F1P60M, (b) F2P60M, (c) F3P60M, (d) F4P60M e (e) F5P60M.

A Figura 3 apresenta os espectros de FTIR dos filmes híbridos preparados com diferentes concentrações de PEG. Avaliando-se todos os espectros, observam-se bandas fortes entre 1000 e 1200 cm^{-1} são atribuídas a ligações Si-O-Si, que são as principais ligações da estrutura do material híbrido. As bandas entre 900 e 960 cm^{-1} surgem a partir do grupo $\text{SiOCH}_2\text{CH}_3$ devido à hidrólise incompleta de TEOS. As bandas em 1728 e 1622 cm^{-1} estão associadas com as vibrações de alongamento dos grupos C=O e C=C, respectivamente. Os picos em 2900 cm^{-1} estão associados ao alongamento simétrico e assimétrico das ligações CH (CH_2 e CH_3) na cadeia alifática do organossilano (TMSM). A ampla absorção entre 3200 cm^{-1} e 3700 cm^{-1} é característica da deformação axial do OH, que podem surgir a partir de grupos silanol (Si-OH) que não foram condensadas durante a síntese (9).

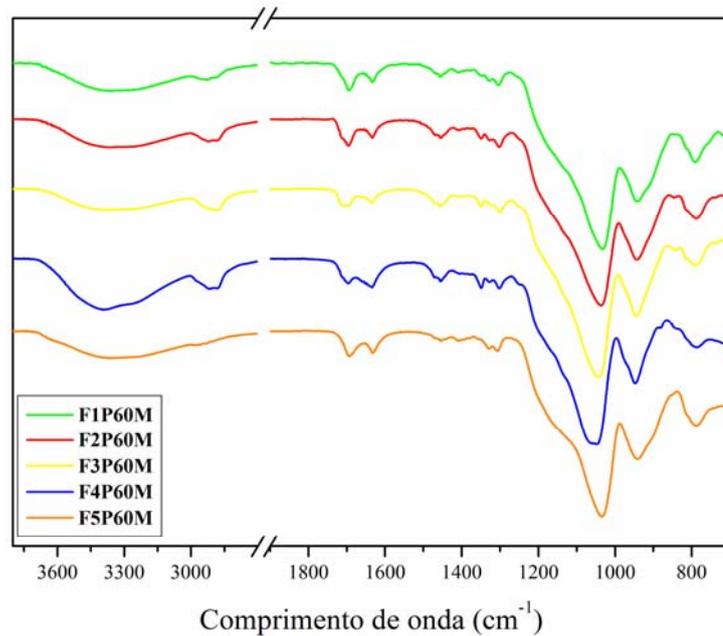


Figura 3 – Espectros de FTIR das amostras de filmes híbridos estudados.

A Figura as imagens obtidas por perfilometria para todos os sistemas estudados e os valores de rugosidade determinados estão apresentados na Tabela . Os resultados obtidos mostraram que os filmes híbridos sem PEG (F5P60M) e com menor concentração de PEG (F1P60M) apresentaram os menores valores de rugosidade, ou seja, os filmes que não apresentaram fissuras e nem delaminação ficaram menos rugosos em relação aos outros filmes estudados e a folha de flandres sem revestimento. Isso indica que quanto menor a quantidade da cadeia polimérica, aumentando a fase inorgânica do filme e conseqüentemente maior será a presença de grupos de silício. Além disso, o aumento das ligações covalentes dos precursores silanos melhora a densificação do filme formado e diminui a rugosidade do sistema formando um filme mais compacto. Isso demonstra o efeito sinérgico dos precursores TMSM e TEOS presentes no filme híbrido (10).

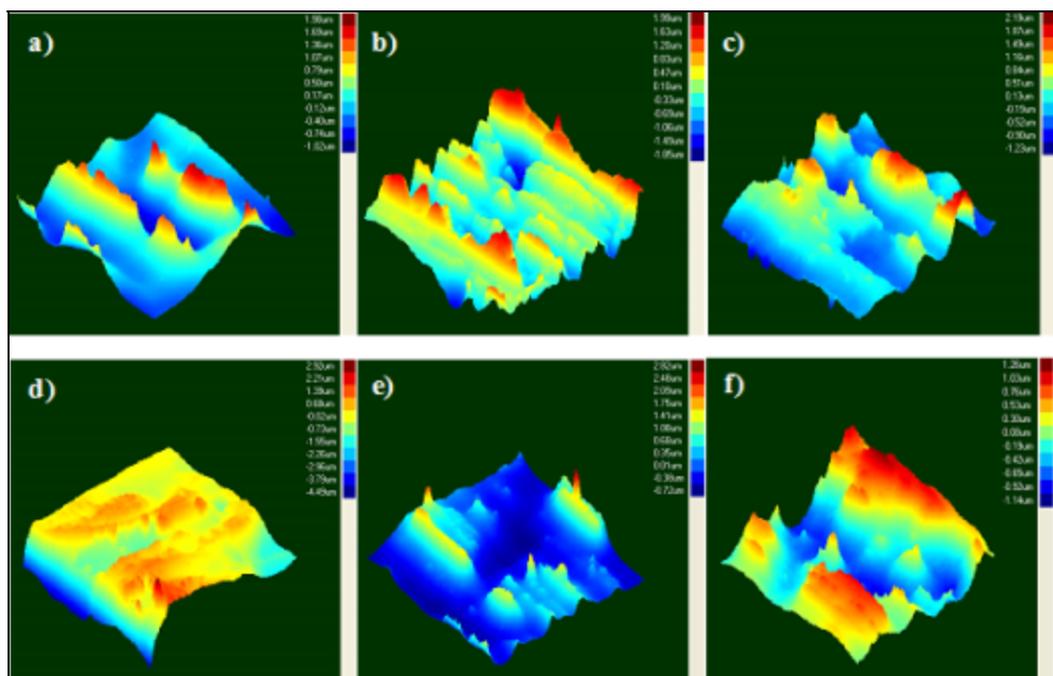


Figura 4 - Imagens obtidas por perfilometria: (a) F1P60M, (b) F2P60M, (c) F3P60M, (d) F4P60M, (e) F5P60M e (f) FI.

Tabela 2 - Os valores de rugosidade das amostras pela análise de perfilometria.

Amostra	Rugosidade da superfície		
	Ra (μm)	Rms (μm)	Pico a pico (μm)
F1P60M	$0,37 \pm 0,17$	$0,48 \pm 0,19$	$2,99 \pm 0,24$
F2P60M	$0,45 \pm 0,34$	$0,59 \pm 0,31$	$3,84 \pm 0,49$
F3P60M	$0,49 \pm 0,22$	$0,60 \pm 0,24$	$3,52 \pm 0,27$
F4P60M	$0,54 \pm 0,26$	$0,76 \pm 0,21$	$7,41 \pm 0,34$
F5P60M	$0,40 \pm 0,31$	$0,50 \pm 0,33$	$3,53 \pm 0,37$
FI	$0,43 \pm 0,27$	$0,51 \pm 0,31$	$2,40 \pm 0,83$

A Figura apresenta as imagens obtidas para a determinação do ângulo de contato pelo método da gota séssil. Nos resultados de molhabilidade pode-se observar que os filmes híbridos F1P60M e F5P60M foram os que apresentaram maiores valores de ângulo de contato e consequentemente menor molhabilidade. Esse comportamento está associado ao fato que a presença de PEG em concentração menor (20 g.L^{-1}) e o sistema sem adição do flexibilizante melhoraram a hidrólise e a condensação dos precursores silanos TMSM e TEOS formando uma rede tridimensional mais compacta impedindo a absorção da água, tornando o filme mais hidrofóbico quando comparado a amostra com excesso de PEG (F4P60M).

Além disso, a amostra F4P60M apresentou maior molhabilidade (menor valor de ângulo de contato), isso indica que o excesso de PEG no sistema fez com que houvesse um impedimento estérico nas duas reações de hidrólise e condensação. A taxa de reação torna-se mais lenta com a maior adição de concentração de PEG (80 g.L^{-1}) isso está relacionado com as cadeias entrelaçadas do PEG, o que reduz estericamente as reações de hidrólise e condensação dos precursores silanos tornando o filme mais hidrofílico (11).

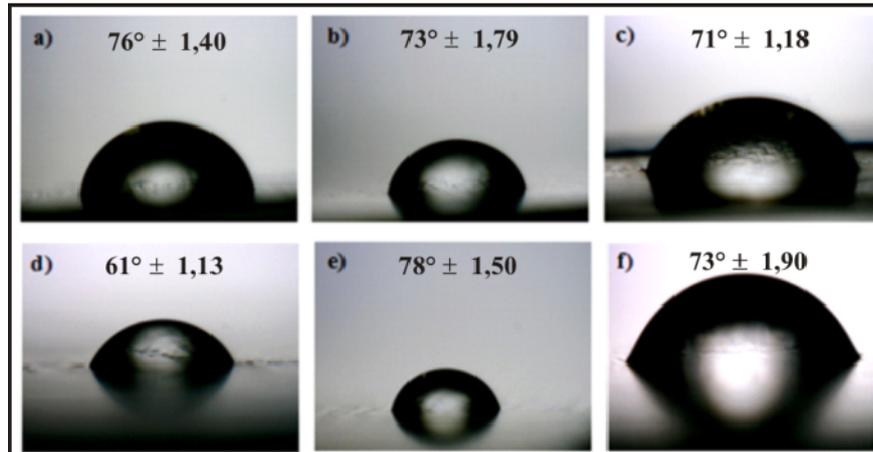


Figura 5 - Imagens obtidas para a determinação do ângulo de contacto através do método de gota sésil: (a) F1P60M, (b) F2P60M, (c) F3P60M, (d) F4P60M, (e) F5P60M e (f) FI.

Foram realizadas medidas de potencial de circuito aberto a fim de monitorizar a variação do potencial com o tempo de imersão em solução de NaCl a 0,05 M, conforme ilustrado na Figura -a e as curvas de polarização de todos os filmes híbridos estudados e para as folhas de flandres sem revestimento está apresentado na Figura -b.

A partir da Figura , observam-se que os filmes híbridos F1P60M e F5P60M deslocaram seu potencial no sentido positivo, enquanto que diminui a densidade de corrente catódica e anódica comparativamente a folha de flandres sem revestimento. Isto deve estar relacionada com a camada barreira entre o substrato e o eletrólito fornecido pelos filmes híbridos. Este comportamento é reforçado pela superfície mais regular obtido para essas amostras, conforme visto pelas micrografias de MEV (Figura 1) e pelo ensaio de rugosidade (Figura).

No entanto, para as amostras com maior adição do plastificante de polietilenoglicol, ou seja, as amostras F2P60M, F3P60M e F4P60M estes ficaram com os potenciais próximo a folha de flandres sem revestimento. Isso denota a fragilidade desses revestimentos permitindo a permeação do eletrólito através do filme. Embora a formulação desses sistemas tenha promovido um aumento da espessura de camada (Figura 2) devido a adição do flexibilizante, este formou uma estrutura frágil e permeável devido a formação de cadeias entrelaçadas e densas do PEG formada apenas por ligações fracas (pontes de hidrogênio) provocando fissuras e deslocamento nos filmes formados contribuindo para fraco desempenho dessas amostras na resistência à corrosão.

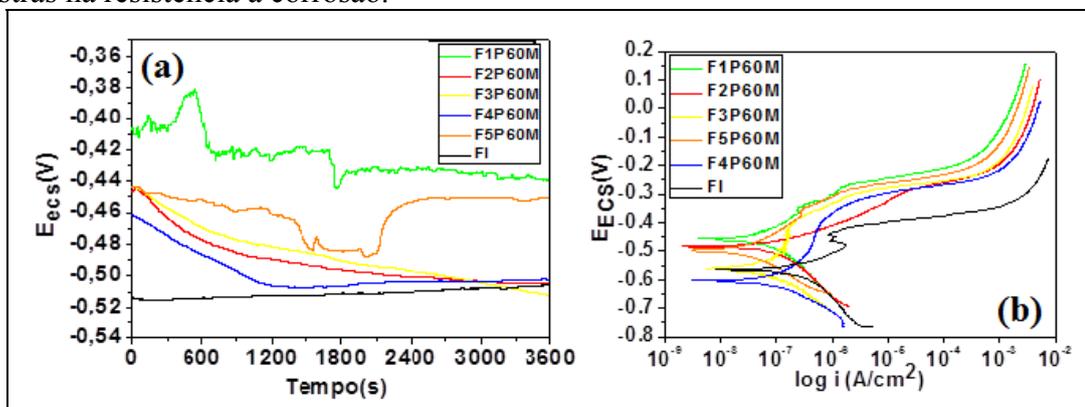


Figura 6 - (a) Monitoramento do potencial de circuito aberto e (b) curvas de polarização para as amostras estudadas.

Na Figura e na Figura estão apresentadas os diagramas de Nyquist e Bode respectivamente obtidos pelo ensaio de impedância eletroquímica para os tempos de 24 e 96 horas de imersão em NaCl 0,05M para todos os filmes estudados F1P60M, F2P60M, F3P60M, F4P60M e F5P60M e para a folha de flandres sem revestimento.

As tabelas 3 – tabela 7 apresentam parâmetros elétricos obtidos através da simulação circuito equivalente dos dados gerados pela técnica de impedância eletroquímica nos filmes híbridos durante 96h de imersão em NaCl 0,05M.

O modelo de circuito equivalente (Figura 9-a) foi proposto para a simulação em todos os tempos de imersão estudados (24, 48, 72 e 96 horas) do comportamento eletroquímico de amostras F1P90 e F4P60M. As amostras F2P60M e F3P60M apresentaram o mesmo circuito da figura 9-a até 72h de imersão. Estas amostras apresentaram uma constante de tempo na faixa de alta frequência associada a resistência de barreira associado ao filme híbrido. Já a amostra F5P60M apresentou para todos os tempos estudados (24, 48, 72 e 96 horas), enquanto as amostras F2P60M e F3P60M apresentaram apenas em 96h, o modelo de circuito da figura 9-b. Nesse caso foi observado duas constantes de tempo onde a primeira constata em alta frequência pode indicar um fenômeno associado ao efeito barreira do filme híbrido e o a outra constante de tempo observada em baixa frequência pode estar associado ao fato do filme estar sendo permeado pelo eletrólito através das descontinuidades e ou fissuras do filme conforme observado nas micrografias obtidas por MEV antes dos ensaios eletroquímicos (Figura 1).

Nestes circuitos (Figura 9-a e 9-b), R_{elec} representa a resistência do eletrólito, e R_{AF} e CPE_{AF} representam, respectivamente, a resistência e um elemento de fase constante associado à resistência híbrida película barreira. No mesmo circuito, R_{BF} e CPE_{BF} representam a resistência e um elemento de fase constante, indicando uma aceleração do processo interfacial associada permeação do eletrólito através do filme.

Pelos dados da simulação de impedância (Tabelas 3-7) observa-se que a amostra F1P60M apresentou maiores valores de resistência no diagrama de Nyquist (Figura) e maiores valores de ângulo de fase e módulo de impedância nos diagramas de Bode (Figura) em 24 e 96 horas de imersão em relação aos outros filmes híbridos estudados (F2P60M, F3P60M, F4P60M e F5P60M). Em relação à folha de flandres sem revestimento este sistema obteve uma resistência 6 vezes maior em 24 horas em imersão e até 8 vezes maior em 96 horas em NaCl 0,05M denotando a ação protetora desse filme híbrido contra a corrosão das folhas de flandres. O bom desempenho desse revestimento está associado ao fato que o pequeno aumento da ramificação da cadeia do radical de óxido de etileno (20 g.L^{-1}) foi suficiente para diminuir a taxa da reação da condensação dos grupos triorganosilanóis. A condensação dos alcoóxidos tetrafuncionais, também foi retardada com a presença desse monômero (PEG), devido ao aumento do impedimento estereoquímico no estado de transição obteve-se um filme com maior flexibilidade, melhor adesão à folha de flandres e conseqüentemente uma melhoria nas propriedades anticorrosivas desse revestimento.

Entretanto, observa-se que a resistência desse sistema (F1P60M) diminui pela metade de 24 para 96 horas de imersão. Isso é devido ao fato que a estrutura do filme consiste na ligação do radical de óxido de etileno com o precursor silano TMSM através de reações fracas de pontes de hidrogênio obtendo-se uma menor espessura de camada (Figura 2) e conseqüentemente não resistindo a longos períodos de imersão.

Para os filmes híbridos com maior concentração de PEG (F2P60M, F3P60M e F4P60M) que apresentaram valores baixos de resistência, ângulo de fase e módulo de impedância indica que o excesso da ramificação orgânica no revestimento fez com a reação de hidrólise e condensação ficasse mais lenta devido às cadeias entrelaçadas do PEG impedindo a reação de

formação dos grupos silanóis para grupos siloxanos e conseqüentemente havendo à formação de filmes irregulares com baixa resistência a corrosão.

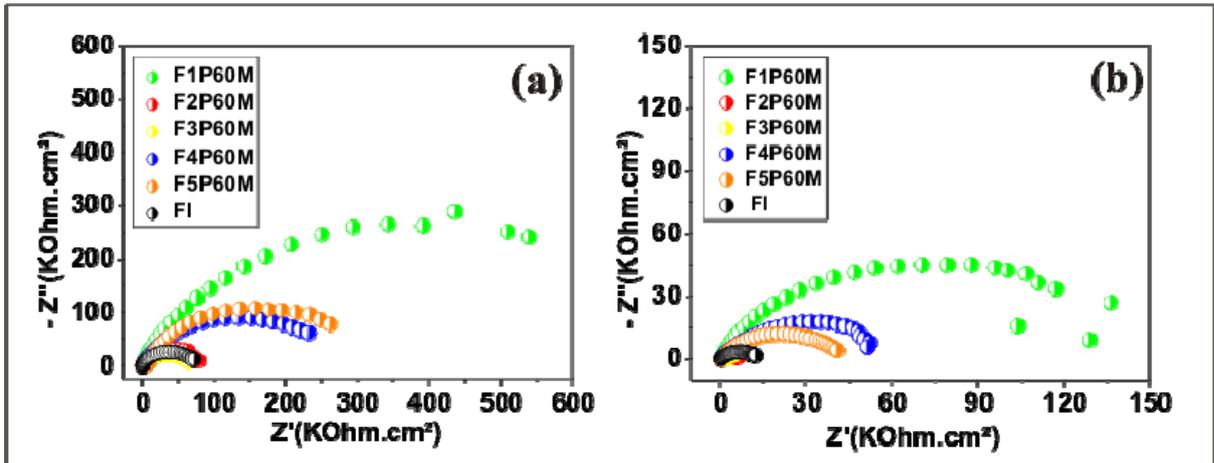


Figura 7 - Diagramas de Nyquist obtidos em (a) 24 horas de imersão e (b) 96 horas de imersão em solução de NaCl 0,05 M.

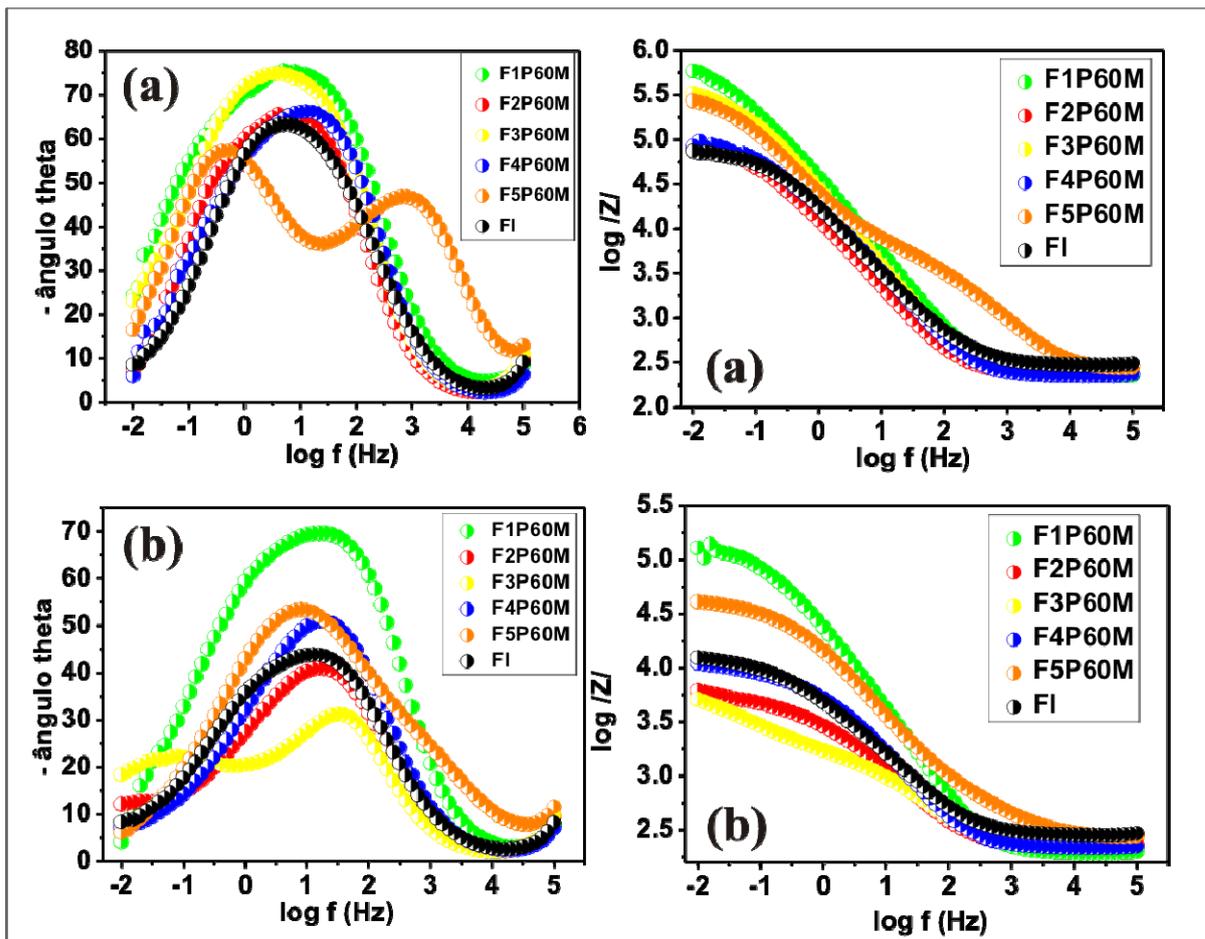


Figura 8 - Diagramas de Bode obtidos em (a) 24 horas de imersão e (b) 96 horas de imersão em solução de NaCl 0,05 M.

Tabela 3 - Valores dos parâmetros obtidos a partir da simulação do circuito equivalente do sistema F1P60M em uma solução 0,05 M de NaCl para diferentes tempos de imersão.

	R_{ele} ($\Omega.cm^2$)	R_{AF} ($\Omega.cm^2$)	CPE_{AF-Q} ($F.cm^2$)	CPE_{AF-n}	R_{BF} ($\Omega.cm^2$)	CPE_{BF-Q} ($F.cm^2$)	CPE_{BF-n}
1h	195	$1,21 \times 10^3$	$1,11 \times 10^{-6}$	0,72	$1,38 \times 10^6$	$5,79 \times 10^{-6}$	0,80
24h	238	664×10^3	$6,07 \times 10^{-6}$	0,83			
48h	206	410×10^3	$6,39 \times 10^{-6}$	0,84			
72h	194	225×10^3	$6,98 \times 10^{-6}$	0,83			
96h	235	125×10^3	$8,86 \times 10^{-6}$	0,81			

Tabela 4 - Valores dos parâmetros obtidos a partir da simulação do circuito equivalente do sistema F2P60M em uma solução 0,05 M de NaCl para diferentes tempos de imersão.

	R_{ele} ($\Omega.cm^2$)	R_{AF} ($\Omega.cm^2$)	CPE_{AF-Q} ($F.cm^2$)	CPE_{AF-n}	R_{BF} ($\Omega.cm^2$)	CPE_{BF-Q} ($F.cm^2$)	CPE_{BF-n}
1h	291	578×10^3	$1,19 \times 10^{-7}$	0,81			
24h	237	$82,5 \times 10^3$	$1,78 \times 10^{-7}$	0,78			
48h	216	28×10^3	$2,28 \times 10^{-7}$	0,75			
72h	222	$11,5 \times 10^3$	$3,82 \times 10^{-7}$	0,69			
96h	218	$3,73 \times 10^3$	$85,64 \times 10^{-7}$	0,68	$7,83 \times 10^3$	$1,02 \times 10^{-3}$	0,59

Tabela 5 - Valores dos parâmetros obtidos a partir da simulação do circuito equivalente do sistema F3P60M em uma solução 0,05 M de NaCl para diferentes tempos de imersão.

	R_{ele} ($\Omega.cm^2$)	R_{AF} ($\Omega.cm^2$)	CPE_{AF-Q} ($F.cm^2$)	CPE_{AF-n}	R_{BF} ($\Omega.cm^2$)	CPE_{BF-Q} ($F.cm^2$)	CPE_{BF-n}
1h	277	344×10^3	$7,77 \times 10^{-6}$	0,84			
24h	281	$63,5 \times 10^3$	$1,35 \times 10^{-5}$	0,78			
48h	274	$15,4 \times 10^3$	$1,99 \times 10^{-5}$	0,76			
72h	259	$9,47 \times 10^3$	$4,11 \times 10^{-5}$	0,67			
96h	263	$0,9 \times 10^3$	$41,5 \times 10^{-5}$	0,78	$8,73 \times 10^3$	$5,32 \times 10^{-4}$	0,51

Tabela 6 - Valores dos parâmetros obtidos a partir da simulação do circuito equivalente do sistema F4P60M em uma solução 0,05 M de NaCl para diferentes tempos de imersão.

	R_{ele} ($\Omega.cm^2$)	R_{AF} ($\Omega.cm^2$)	CPE_{AF-Q} ($F.cm^2$)	CPE_{AF-n}	R_{BF} ($\Omega.cm^2$)	CPE_{BF-Q} ($F.cm^2$)	CPE_{BF-n}
1h	225	177×10^3	$8,57 \times 10^{-6}$	0,81			
24h	218	$90,1 \times 10^3$	$1,26 \times 10^{-5}$	0,78			
48h	199	$42,5 \times 10^3$	$1,60 \times 10^{-5}$	0,76			
72h	201	$17,2 \times 10^3$	$2,03 \times 10^{-5}$	0,75			
96h	270	$12,4 \times 10^3$	$4,90 \times 10^{-5}$	0,63			

Tabela 7 - Valores dos parâmetros obtidos a partir da simulação do circuito equivalente do sistema F5P60M em uma solução 0,05 M de NaCl para diferentes tempos de imersão.

	R_{ele} ($\Omega.cm^2$)	R_{AF} ($\Omega.cm^2$)	CPE_{AF-Q} ($F.cm^2$)	CPE_{AF-n}	R_{BF} ($\Omega.cm^2$)	CPE_{BF-Q} ($F.cm^2$)	CPE_{BF-n}
1h	229	$6,69 \times 10^3$	$1,62 \times 10^{-6}$	0,72	$1,21 \times 10^6$	$6,28 \times 10^{-6}$	0,74
24h	238	$5,44 \times 10^3$	$3,03 \times 10^{-6}$	0,69	318×10^3	$1,0 \times 10^{-7}$	0,78
48h	220	$2,58 \times 10^3$	$9,31 \times 10^{-6}$	0,62	118×10^3	$1,13 \times 10^{-7}$	0,73
72h	226	$0,99 \times 10^3$	$2,85 \times 10^{-5}$	0,54	58×10^3	$1,18 \times 10^{-7}$	0,74
96h	235	$0,30 \times 10^3$	$9,68 \times 10^{-5}$	0,45	$41,3 \times 10^3$	$1,62 \times 10^{-7}$	0,69

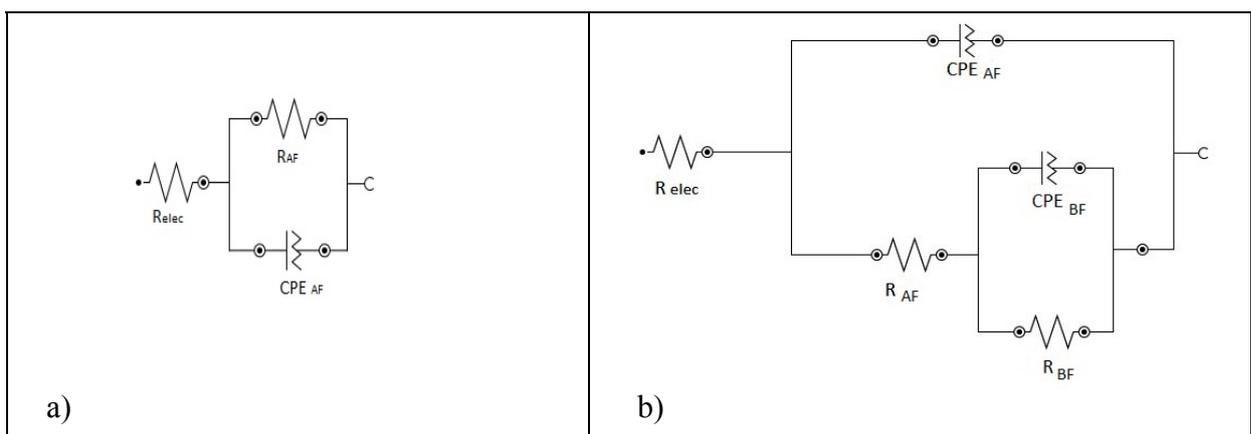


Figura 9 - Circuitos equivalentes (a) para as amostras F1P60M, F4P60M e até 72h para amostras F2P60M e F3P60M; (b) para amostra F5P60M e após 96h para as amostras F2P60M e F3P60M.

A **Erro! Auto-referência de indicador não válida.0** apresenta as imagens para todos os filmes híbridos estudados obtidas após 96 horas de ensaio de impedância eletroquímica em

solução de NaCl 0,05M. Na **Erro! Auto-referência de indicador não válida.0** observou-se que no final do experimento de impedância, o filme híbrido com maior concentração do flexibilizante, ou seja, as amostras F2P60M (**Erro! Auto-referência de indicador não válida.-b**), F3P60M (**Erro! Auto-referência de indicador não válida.0-c**) e F4P60M (**Erro! Auto-referência de indicador não válida.0-d**) foram os revestimentos que apresentaram mais produto de corrosão confirmando os resultados obtidos nos ensaios eletroquímicos. O filme híbrido com menor quantidade de PEG na formulação (20 g.L^{-1}), ou seja, a amostra F1P60M (**Erro! Auto-referência de indicador não válida.0-a**) foi o que apresentou menos produto de corrosão o que já era esperado devido bom desempenho desse filmes nos ensaios de impedância eletroquímica seguido pela amostra sem a adição de PEG, F5P60M (**Erro! Auto-referência de indicador não válida.0-e**) devido ao filme regular formado antes dos ensaios eletroquímicos.

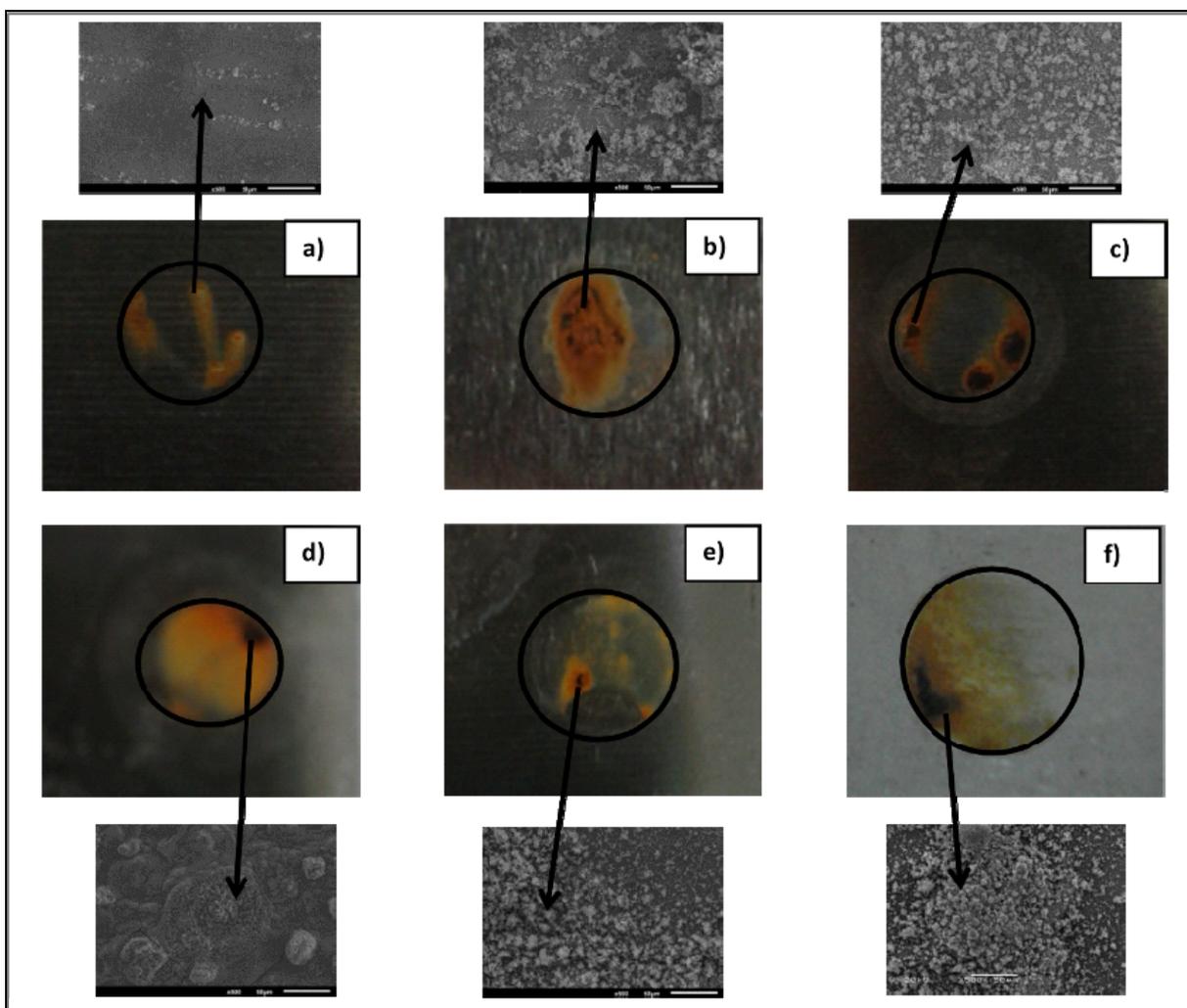


Figura 10 - Imagens obtidas após ensaio de impedância eletroquímica para as amostras: (a) F1P60M, (b) F2P60M, (c) F3P60M, (d) F4P60M, (e) F5P60M e (f) FI.

Conclusões

Os resultados mostraram que o filme híbrido F1P60M com menor concentração de PEG (20 g/L) apresentou o melhor desempenho nos ensaios eletroquímicos. Entretanto, maiores

concentrações de PEG nos filmes híbridos (40, 60 e 80 g/L) foram os que apresentaram pior desempenho nos ensaios físico-químicos e eletroquímicos, neste filmes também foi observado a formação de fissuras apesar desses sistemas apresentaram os maiores valores de espessura de camada. Ainda assim, pelos resultados obtidos foi possível verificar que a temperatura de 60 °C não ocasionou fissuras no filme híbrido sem a adição do flexibilizante, por isso esse sistema apresentou resultados eletroquímicos melhores que os filmes híbridos com maiores concentrações de PEG.

Referências bibliográficas

- (1) XIA D., SONG S., WANG J., BI H., JIANG Y., HAN Z. Corrosion behavior of tinplate in NaCl solution. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, v. 22, p. 717–724, 2012.
- (2) MONTEMOR M. F., TRABELSI W., CABRAL A. M., FERREIRA M. G. S. The corrosion resistance of hot dip galvanised steel, aluminum alloys pre-treated with bis-[triethoxysilylpropyl] tetrasulfide solutions doped with Ce(NO₃)₃. **Corrosion Science**, v. 48, p. 3740-3758, 2006.
- (3) XIA F., XU S. A. Effect of surface pre-treatment on the hydrophilicity and adhesive properties of multilayered laminate used for lithium battery packaging. *Applied Surface Science* 268, p. 337–342, 2013.
- (4) HU H., LI N., CHENG J., CHEN L. Corrosion behavior of chromium-free dacromet coating in seawater. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 472, p.219–224, 2009.
- (5) WANG D., BIERWAGEN G. P. Sol–gel coatings on metals for corrosion protection. **Progress in Organic Coatings**, v. 64, p. 327-338, 2009.
- (6) COSTA E. **Preparação e caracterização de filmes finos sol-gel de Nb₂O₅-TiO₂**. 1998, 83 p. Dissertação (Mestrado) – Área Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais da EESC, IQSC e IFSC, São Carlos, Universidade de São Paulo.
- (7) MERLATTI C., PERRIN F. X., ARAGON E., MARGAILLAN A. Evaluation of physico-chemical changes in sub-layers of multi-layer anticorrosive marine paint systems: Plasticizer and solvent release. **Progress in Organic Coatings**, v. 61, p. 53–62, 2008.
- (8) ONO S., TSUGE H., NISHI Y., HIRANO S. Improvement of Corrosion Resistance of Metals by an Environmentally Friendly Silica Coating Method. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 29, p. 147–153, 2004.
- (9) FLIS J., KANOZA M. Electrochemical and surface analytical study of vinyl-triethoxy silane films on iron after exposure to air. **Electrochimica Acta**, v. 51, 2338–2345, 2006.
- (10) SAKAI R. T., CRUZ F.M. D. L., MELO H. G., BENEDETTI A. V., SANTILLI C. V., SUEGAMA P.H. Electrochemical study of TEOS, TEOS/MPTS, MPTS/MMA and TEOS/MPTS/MMA films on tin coated steel in 3.5% NaCl solution. **Progress in Organic Coatings**, v. 74, p. 288–301, 2012.
- (11) CHENG-HSIEN WU, JIANN-SHING JENG, JIE-LUN CHIA, SHANGWU DING. Multi-nuclear liquid state NMR investigation of the effects of pH and addition of polyethyleneglycol on the long-term hydrolysis and condensation of tetraethoxysilane. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 353, p. 124–130, 2011.