

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

TATIANE DE MACEDO MICELI

**AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO DE UM FILME HÍBRIDO À BASE DE
ENR/GPTMS COMO REVESTIMENTO METÁLICO**

Porto Alegre, 2012

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

INSTITUTO DE QUÍMICA

TATIANE DE MACEDO MICELI

**AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO DE UM FILME HÍBRIDO À BASE DE
ENR/GPTMS COMO REVESTIMENTO METÁLICO**

Trabalho de conclusão de curso apresentado junto à atividade de ensino “Projeto Tecnológico” do Curso de Química Industrial, como requisito parcial para a obtenção do grau de Químico Industrial.

Profa. Dra. Marly Maldaner Jacobi
Orientador

Profa. Dra. Emilse Maria Agostini Martini
Co-orientador

Porto Alegre, 2012

Agradecimentos

À Prof^a Dr^a Marly Maldaner Jacobi pela oportunidade de fazer parte de seu grupo de pesquisa, pela orientação nesse trabalho e em toda a iniciação científica. Obrigada por toda confiança, dedicação e amizade.

À Prof^a Dr^a Emilse Agostini Martini por aceitar a orientação desse trabalho, por toda a dedicação e pelos valiosos ensinamentos nas técnicas eletroquímicas

Ao meu avô Fernando pelo amor e apoio emocional e financeiro que tornaram possível a conclusão do curso.

Ao meu amor Rafael, pela constante paciência, dedicação e compreensão durante a realização deste trabalho e em muitos momentos difíceis durante o curso.

Aos amigos, pela amizade e apoio, principalmente às amigas Camila Amavisca, Patrícia Furtado e Maria Cirne pelos momentos de descontração dentro e fora da universidade.

Ao meu tio Renato por toda ajuda e pelas sugestões que contribuíram para a finalização desse trabalho.

Aos colegas do laboratório K206 André, Andrea, Luana e Alexandra pela amizade e agradável convivência.

Enfim, a todos que de alguma forma ajudaram a tornar esse trabalho possível.

Resumo

O processo sol-gel, *in situ*, vem sendo aplicado como uma forma alternativa para se obter materiais híbridos elastoméricos. A depender das condições de síntese e do teor do precursor inorgânico, materiais com diferentes propriedades podem ser obtidos. Neste trabalho, obtiveram-se filmes a partir de borracha natural epoxidada comercial (ENR25 e ENR50) e do precursor inorgânico GPTMS (glicidoxipropiltrimetoxisilano), na proporção de 12 e 24 phr em relação à borracha, tendo como catalisador o BF_3 e o THF como solvente. Os filmes foram aplicados à superfície de placas de alumínio 1020 e o efeito dos filmes como barreira contra corrosão foi avaliado. Eletrodos ou placas de alumínio puro foram preparados por polimento até lixa d'água 600, desengraxa da superfície com etanol e acetona, seguida da aplicação do gel. As técnicas eletroquímicas utilizadas para a avaliação da proteção contra a corrosão foram medidas de Impedância Eletroquímica no Potencial de Corrosão durante um tempo de imersão de 56 dias. A célula eletroquímica utilizada foi a convencional de três eletrodos: eletrodo de trabalho de alumínio recoberto com filme de borracha, eletrodo de referência de calomelano saturado e rede de platina como contra-eletrodo. O meio eletrolítico consistiu de uma solução de NaCl 3%. Os experimentos foram realizados em triplicata, em célula aberta e na temperatura ambiente. Aplicou-se uma onda senoidal de potencial no E_{CORR} de 10 mV de amplitude, entre 1Hz e 10 mHz de frequência. Os baixos valores de capacitância obtidos caracterizam os filmes de borracha como dielétricos. Altos valores de resistência indicam a dificuldade ao transporte de massa através do filme, tanto no sentido dos íons Al^{3+} em direção à solução quanto no sentido de entrada de íons da solução em direção ao metal base. Todos esses fatores apontam para o potencial dos filmes de borracha de diferentes composições como barreira contra a corrosão do alumínio em meio de cloreto. Do gel restante resultaram em filmes híbridos elastoméricos, os quais foram caracterizados por ensaios de tração e quanto ao seu comportamento frente ao solvente THF. Os filmes não mais se dissolveram, apenas incharam, o que é um forte indicativo de que houve reação química entre o precursor inorgânico e a borracha epoxidada, gerando uma rede interpenetrante. Macroscopicamente, estes filmes, assim como os filmes que revestiram as placas de alumínio são homogêneos. Observou-se, um aumento significativo da resistência à tração com o aumento da carga incorporada.

Lista de Figuras

Figura 1 – Representação esquemática de uma interface de um composto (a) moléculas orgânicas imobilizadas numa rede inorgânica (b) material híbrido orgânico-inorgânico com ligações covalentes entre as fases	13
Figura 2 - Representação esquemática das reações envolvendo hidrólise e policondensação de precursores inorgânicos.	14
Figura 3 - Representação de alcoxi-silanos utilizados na modificação química de superfícies à base de sílica.	15
Figura 4 - Glicidoxipropiltrimetoxisilano.....	16
Figura 5 - Estrutura molecular do cis-1,4-poliisopreno.....	17
Figura 6 - Reação de epoxidação da borracha natural	18
Figura 7 - Reação de formação do material híbrido orgânico-inorgânico entre a ENR e um precursor inorgânico.....	20
Figura 8 - Influência do oxigênio na taxa de corrosão.....	24
Figura 9 - Decréscimo da taxa de corrosão relacionado com concentração de oxigênio.....	25
Figura 10 - Efeito do pH na faixa de corrosão do Ferro.	26
Figura 11 - Onda senoidal de potencial de excitação e onda senoidal de corrente resposta.....	42
Figura 12 - Circuito equivalente associado à interface metal/solução.....	43
Figura 13 - Diagrama de Nyquist da impedância associada ao circuito R(RC).	44
Figura 14 - Circuito equivalente associado à interface metal/filme/solução.	45
Figura 15 - Diagrama de Nyquist da impedância associada ao circuito R(RC)W.....	45
Figura 16 - Comportamento mecânico dos filmes ENR25 e ENR50 com diferentes teores de GPTMS.....	46

Figura 17 - Grau de inchamento dos filmes.....	47
Figura 18 - Diagrama de Pourbaix para o alumínio.....	49
Figura 19 - Potencial de Corrosão do alumínio com e sem revestimentos ao longo do tempo de imersão.....	50
Figura 20 - Diagrama de Nyquist para o alumínio sem revestimento, após 14 dias de imersão em solução aquosa de NaCl 3% em massa. Reprodutibilidade do ensaio..	52
Figura 21 - Diagrama de Nyquist para o alumínio sem revestimento, após diferentes tempos de imersão em solução aquosa de NaCl 3% em massa.	53
Figura 22 - Diagrama de Nyquist para o alumínio com revestimento ENR25 após diferentes tempos de imersão em solução aquosa de NaCl 3% em massa.....	54
Figura 23 - Diagrama de Nyquist para o alumínio com revestimento ENR25 24phr após diferentes tempos de imersão em solução aquosa de NaCl 3% em massa.	55
Figura 24 - Diagrama de Nyquist para o alumínio com revestimento ENR50 12phr após diferentes tempos de imersão em solução aquosa de NaCl 3% em massa.	56
Figura 25 - a)Diagrama de Nyquist para o alumínio com revestimento ENR50 24phr após diferentes tempos de imersão em solução aquosa de NaCl 3% em massa. b) Detalhe do mesmo gráfico para o 1º dia de imersão.....	57
Figura 26 - a) Diagrama de Nyquist para o alumínio com revestimento ENR25 puro (grau de epoxidação igual a 25) após diferentes tempos de imersão em solução aquosa de NaCl 3% em massa. b) Detalhe do mesmo gráfico, para o 1º dia de imersão.....	59
Figura 27 - a) Diagrama de Nyquist para o alumínio sem e com revestimentos de diferentes composições, após 28 dias de imersão em solução aquosa de NaCl 3% em massa. b) Detalhe do mesmo gráfico, para o alumínio puro e coberto com ENR25 24phr e ENR50 12phr.	60
Figura 28 - Variação da capacitância em função do tempo de imersão para o alumínio sem e com revestimentos de diferentes composições, em solução aquosa de NaCl 3% em massa.....	62

Figura 29 - Variação da resistência à polarização em função do tempo de imersão para o alumínio sem e com revestimentos de diferentes composições, em solução aquosa de NaCl 3% em massa.63

Figura 30 - Variação da resistência à polarização em função do tempo de imersão para o alumínio sem e com revestimentos de diferentes composições, em solução aquosa de NaCl 3% em massa, incluindo apenas alumínio recoberto com filmes ENR25 puro, ENR25 12phr, ENR2563

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Difusão de Cloreto de Sódio em Películas de Tintas (MG/cm ² /ano)	30
Tabela 2 - Filmes híbridos sintetizados	39
Tabela 3 - Custo para produzir os filmes com 12phr de GPTMS necessários para cobrir 3 corpos de prova.....	65
Tabela 4 Custo para produzir os filmes com 24phr de GPTMS necessários para cobrir 3 corpos de prova.....	66
Tabela 5 - Custo do processo de cromatização.	67

Sumário

1 INTRODUÇÃO	10
2. ESTADO DA ARTE	12
2.1 MATERIAIS HÍBRIDOS.....	12
2.2 PROCESSO SOL-GEL.....	14
2.2.1 Precursor Inorgânico	15
2.2.2 Precursores Orgânicos	16
2.3 BORRACHA NATURAL	17
2.3.1 Borracha Natural Epoxidada	18
2.4 MATERIAIS HÍBRIDOS A BASE DE BORRACHA NATURAL EPOXIDADA E GPTMS	19
2.5 CORROSÃO METÁLICA	20
2.5.1 Formas de Corrosão	21
2.5.1.1 Reações Anódicas e Catódicas.....	22
2.5.2 Velocidade de corrosão	22
2.5.3 Passivação Metálica	27
2.5.4 Controle da Corrosão	28
2.5.4.1 Revestimentos Orgânicos	29
2.5.4.1.1 Mecanismos Básicos de Proteção.....	30
2.5.5 Corrosão do Alumínio	31
3 OBJETIVOS	33
4 SITUAÇÃO ATUAL	34
5 PROPOSTA TECNOLÓGICA	36
6 METODOLOGIA	38
6.1 PREPARAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA DE ALUMÍNIO.....	38
6.2 FORMAÇÃO DOS FILMES	38
6.3 DEPOSIÇÃO DOS FILMES SOBRE O ALUMÍNIO	39

6.4 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES.....	39
6.4.1 Resistência Mecânica	40
6.4.2 Determinação do Grau de Inchamento em THF	40
6.5 TESTES DE CORROSÃO.....	41
6.5.1 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica	42
7 RESULTADOS E DISCUSSÃO	46
.7.1 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES.....	46
7.1.1 Resistência Mecânica	46
7.1.2 Determinação do Grau de Inchamento em THF	47
7.2 TESTES DE CORROSÃO.....	48
7.2.1 Potencial de Corrosão	48
7.2.3 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica	51
8 CUSTOS	65
9 CONCLUSÃO CRÍTICA.....	66
BIBLIOGRAFIA	70

1 INTRODUÇÃO

As mais recentes tecnologias requerem materiais com níveis de sofisticação e miniaturização cada vez maiores, que sejam ecologicamente corretos, confiáveis e de baixo consumo de energia na sua produção. Essas propriedades só podem ser encontradas com a combinação adequada de componentes o que tem gerado muitos estudos em busca de materiais que apresentem propriedades complementares, que não são encontradas em uma única substância.

Materiais híbridos orgânico-inorgânicos são de grande interesse na indústria e constituem uma alternativa para a produção de novos materiais multifuncionais devido às suas propriedades mecânicas, ópticas e térmicas, e por apresentarem uma ampla variedade de aplicações que lhes permite a combinação da resistência mecânica e flexibilidade dos componentes orgânicos com a estabilidade térmica e química dos componentes inorgânicos.

Nos últimos anos os revestimentos orgânicos para a proteção anticorrosiva de metais obtidos pelo processo sol-gel passaram a ser estudados na eletroquímica como uma alternativa ambientalmente correta para a substituição do processo de cromatização, que apesar de fornecer uma excelente proteção contra a corrosão, é tóxico e carcinogênico. Essas novas tecnologias têm chamado a atenção de muitas indústrias, já que o desenvolvimento de métodos adequados de prevenção e controle da corrosão proporciona não somente a redução de prejuízos financeiros, como também evita a ocorrência de danos ao homem e ao meio ambiente.

Filmes poliméricos híbridos a base de silanos vêm tendo um grande volume de aplicações como revestimento, através da formação de um filme barreira.

No campo dos materiais cerâmicos, um grande avanço resultou de técnicas de preparação baseadas em reações de hidrólise e condensação de alcóxidos de silício, como o glicidoxipropiltrimetoxisilano (GPTMS). É condição necessária que a temperatura de cura do revestimento polimérico para aplicação em áreas grandes seja a ambiente. O processo sol-gel é o método mais adequado para esses casos, pois geralmente a cura ocorre à temperatura ambiente.

No que diz respeito ao componente orgânico, vários polímeros vêm sendo aplicados, em particular os que apresentam capacidade de formar ligações de hidrogênio com os materiais inorgânicos, tais como elastômeros, polímeros amorfos

e polímeros semicristalinos. Os compósitos resultantes podem assim apresentar-se duros ou flexíveis, quebradiços ou tenazes, dependendo da estrutura química dos componentes orgânicos, da composição relativa do compósito, e das interações entre as fases inorgânica-orgânica.

Elastômeros, em especial, necessitam de cargas de reforço para adquirirem resistência mecânica. Entre as cargas mais utilizadas destacam-se o negro de fumo e a sílica. Para que se tenha reforço e ganho de propriedades como resistência ao rasgo aos materiais elastoméricos, necessita-se de uma boa interação entre a carga e a matriz. O fato de a sílica ser polar e a matriz elastomérica, normalmente, ser apolar, necessita-se introduzir grupos capazes de provocar estas interações. Este é o caso dos grupamentos epóxidos, presentes nas borrachas epoxidadas. Dada a sua funcionalidade, este pode interagir por dipolo-dipolo ou ainda reagir com outros grupamentos, como no caso dos grupos silanois, presente nos precursores a base de silanos.

Neste trabalho, em particular, utilizou-se a borracha natural epoxidada, ENR, e o precursor GPTMS para a obtenção de materiais híbridos orgânico-inorgânicos, flexíveis e resistentes mecanicamente e frente à corrosão.

Trabalhos realizados em nosso laboratório envolvendo o uso de borrachas epoxidadas, EpBR, EpSBR e ENR, mostraram que efetivamente os grupamentos epóxidos, em condições adequadas, podem participar das reações de policondensação, gerando dessa forma, redes interpenetrantes entre a fase orgânica e a fase inorgânica.

2 ESTADO DA ARTE

2.1 MATERIAIS HÍBRIDOS

Um dos mais antigos materiais constituídos de componentes orgânicos e inorgânicos provém da indústria de tintas, onde se adicionam pigmentos inorgânicos em misturas orgânicas, embora nessa época o termo “híbrido orgânico-inorgânico” ainda não fosse mencionado. Esse termo começou a ser aplicado, mais precisamente, nos últimos 20 anos, com o desenvolvimento dos ORMOSILS, silicatos organicamente modificados [JUDEINSTEIN, 1996].

Na própria natureza existem materiais híbridos admiráveis, sintetizados através de processos químicos em meio aquoso, sob condições de pressão e temperatura ambientes, com mecanismos de “auto-organização” envolvendo interações eletrostáticas, ligações de pontes de hidrogênio ou forças de Van der Waals. Alguns dos nanocompósitos que ocorrem na natureza apresentam uma arquitetura molecular e sinergia perfeitas entre os seus componentes. Um dos exemplos típicos é o nacre (revestimento das pérolas) que consiste em lamelas nanométricas de aragonite (CaCO_3) dispersas numa mistura de proteínas e polissacarídeos, além de ossos, dentes e conchas de alguns moluscos, que apresentam propriedades mecânicas extraordinárias. Seguindo esta bioinspiração os investigadores começaram a estudar uma forma de reproduzir estas propriedades, tentando aproximar-se do nível de controle da estrutura e propriedades dos compósitos naturais, numa tentativa de obter materiais avançados. Os nanocompósitos obtidos deste modo apresentam propriedades distintas dos compósitos tradicionais, podendo ser estabelecidas no processo de síntese [ESTEVEES, 2004].

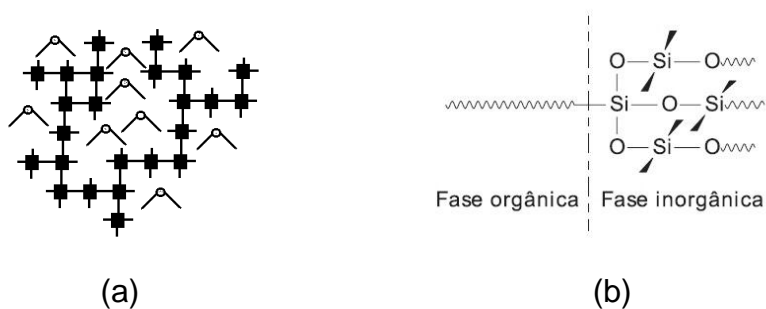
São materiais híbridos, materiais em que pelo menos um dos componentes tem dimensões nanométricas. Tal como acontece nos compósitos tradicionais, um dos componentes constitui a matriz, na qual as partículas do segundo material se dispersam. [ESTEVEES, 2004].

A incorporação de cargas inorgânicas em polímeros melhora suas propriedades originando materiais com maior resistência mecânica, maior estabilidade térmica podendo resultar em materiais com propriedades ópticas, magnéticas e elétricas diferenciadas a depender das propriedades da carga.

As propriedades dos materiais híbridos são únicas, não se restringindo apenas à soma das contribuições individuais dos componentes. Isso ocorre porque existe um sinergismo que depende da natureza química dos componentes orgânico e inorgânico, do tamanho e morfologia dos domínios da fase dispersa [BALLARD, 2001].

A natureza da interface entre os componentes é de fundamental importância nas propriedades dos híbridos. Nesta interface os componentes podem estar ligados apenas fisicamente, por interações fracas ou podem estar fortemente unidos através de ligações iônicas ou covalentes. [JOSÉ, 2005], como representado, esquematicamente, na figura 1.

Figura 1 – Representação esquemática de uma interface de um composto (a) moléculas orgânicas immobilizadas numa rede inorgânica (b) material híbrido orgânico-inorgânico com ligações covalentes entre as fases



Fonte: JOSÉ, Nadia et al., 2005.

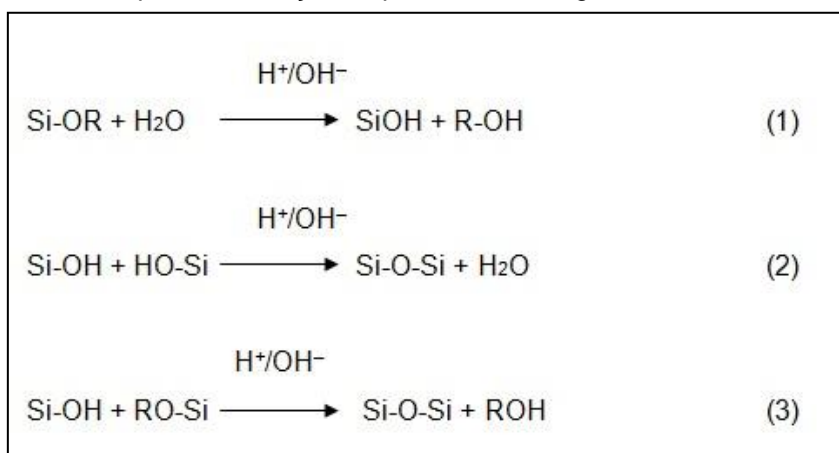
Uma das principais rotas de obtenção dos materiais híbridos é o processo sol-gel devido às características deste processo que produz materiais homogêneos em condições brandas de reação. Outras vantagens do processo sol-gel incluem a possibilidade de controle da estrutura do material em nível nanométrico e a produção desses em diversas formas físicas como matrizes porosas, fibras, filmes e monólitos [BECHI,2009].

2.2 PROCESSO SOL-GEL

Na última década o processo sol-gel tem sido muito aplicado na preparação de novos materiais híbridos, principalmente para aplicações em sistemas ópticos onde é requerida grande homogeneidade e transparência dos materiais [WILKES, 1996]. No caso dos nanocompósitos de matriz polimérica, este método permite a formação das cargas na presença de polímeros com grupos funcionais que estabeleçam interações com a fase inorgânica. As reações sol-gel ocorrem a partir de precursores inorgânicos do tipo $R'OM(OR)_3$ em que frequentemente M é Si ou Ti, e R' pode ser igual a R ou ser um grupo orgânico não hidrolisável.

As reações supostamente envolvidas no processo sol gel (Figura 2) são a hidrólise (reação 1), em meio ácido ou básico, na qual os grupos OR são substituídos por grupos silanol (Si-OH). Estes grupos silanois podem reagir entre si, (reação 2) ou com outros grupos OR (reação 3) através de reações de condensação formando ligações siloxano, dando origem a uma rede tridimensional de sílica. À medida que a condensação vai ocorrendo, moléculas do precursor podem ficar retidas no interior dos poros da estrutura, e obtém-se um gel que se torna progressivamente mais denso por aumento da massa molar [VAIA, 1993]. A hidrólise e condensação de alcóxidos de silício é um método relativamente barato e conveniente para a produção de silicatos, que podem ser finamente dispersos em diferentes matrizes poliméricas [JOSÉ, 2005].

Figura 2 - Representação esquemática das reações envolvendo hidrólise e policondensação de precursores inorgânicos.



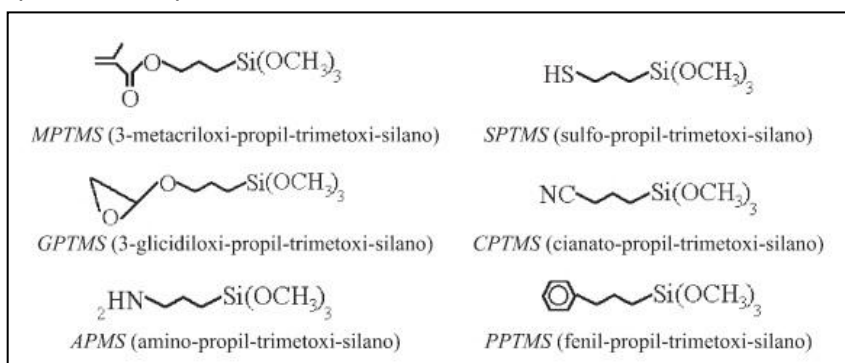
Na preparação de nanocompósitos elastoméricos utilizando o método sol-gel, a hidrólise dos grupos OR dos derivados alcóxido, seguida de reações de condensação, ocorre na presença da matriz polimérica que levam à formação de um gel. [WILKES, 1996].

O processo sol-gel é relativamente complexo, envolvendo diversas variáveis, como tempo e temperatura da reação, natureza do catalisador, concentração de reagentes, etc. Estas variáveis determinam as características finais dos materiais, incluindo a porcentagem de hidrólise e condensação de grupos reativos, densidade de reticulação, homogeneidade do produto, etc [HENCH, 1990].

2.2.1 Precursor Inorgânico

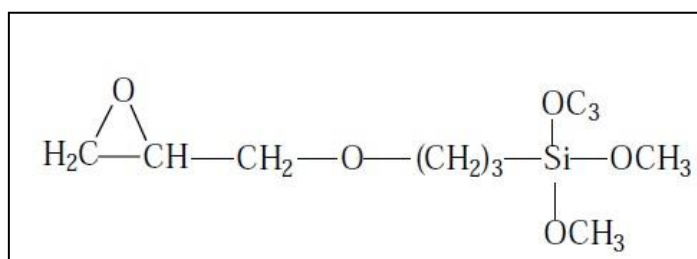
O processo sol-gel pode ser dividido em rotas, dependendo da natureza do precursor inorgânico utilizado: a dos sais (cloretos, nitratos, sulfetos, etc.) e a dos alcóxidos. A rota que envolve o uso de alcóxidos aparece como a mais adequada neste processo, por possuírem maior solubilidade em solventes orgânicos, maior facilidade para formação de espécies heterometálicas e maior suscetibilidade à hidrólise [ALFAYA, 2002]. Os alcóxidos mais estudados são os de silício, pois, devido a menor reatividade do silício, possuem uma cinética mais controlada [HENRY, 2001] Os alcóxidos podem conter diferentes funções químicas, como por exemplo, $(\text{H}_2\text{C}_5\text{O})_3\text{Si-X}$, onde $\text{X}=\text{Cl}$, NH_2 , SH , Ph etc, (Figura 3) usados com a finalidade de produzir superfícies modificadas.[BECHI, 2009].

Figura 3 - Representação de alcoxi-silanos utilizados na modificação química de superfícies à base de sílica.



3-Glicidoxipropiltrimetoxisilano (Figura 4) é um dos mais comuns precursores para a preparação dos híbridos orgânico-inorgânicos [INNOCENZI, 2009] É um alcóxido organicamente modificado, contendo um anel epóxi, cuja abertura permite uma grande variedade de reações, principalmente na formação de materiais híbridos orgânico-inorgânicos, pois confere aos polímeros a melhoria das propriedades mecânicas e químicas, produzindo filmes duráveis, resistentes ao risco, aderentes à superfícies metálicas e flexíveis [ZANDI-ZAND, 2005]. Muitas aplicações importantes têm sido relatadas para o GPTMS em diferentes campos, por exemplo, como camadas de proteção em polímeros orgânicos utilizados em lentes oftálmicas [WATLING, 2002], e como revestimentos anticorrosivos em ligas de alumínio [METROKE, 2002]

Figura 4 - Glicidoxipropiltrimetoxisilano



Fonte: BRASIL, 2006.

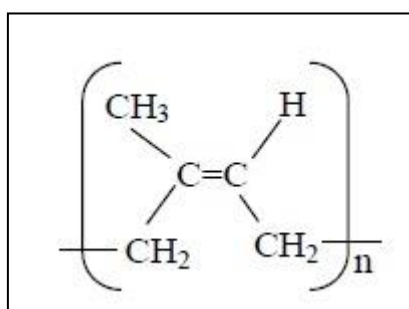
2.2.2 Precursores Orgânicos

Os precursores orgânicos são, de modo geral, moléculas orgânicas incorporadas fisicamente ou quimicamente em uma rede inorgânica, da qual se obtém uma variedade de aplicações. Esses precursores agregam, ao reagirem com uma rede inorgânica, as suas principais características ao material híbrido resultante [BRASIL, 2006].

2.3 BORRACHA NATURAL

Borracha natural (cis-1,4-poli-isopreno), (Figura 5), é um dos mais importantes polímeros produzidos naturalmente por plantas, porque é uma matéria-prima estratégica utilizada em mais de 40.000 produtos, incluindo mais de 400 dispositivos médicos. A única fonte comercial, no momento, é a borracha natural extraída da seringueira brasileira, *Hevea brasiliensis* [BEILEN, 2006].

Figura 5 - Estrutura molecular do cis-1,4-poliisopreno



Fonte: HOON, 2006

Principalmente devido à sua estrutura molecular e à massa molecular elevada, tem propriedades de alto desempenho que não podem ser facilmente imitadas por polímeros produzidos artificialmente, tais como aqueles derivados de, por exemplo, bacteriana de poli-hidroxicanoatos (PHAs). Estas propriedades de alto desempenho incluem elasticidade, resiliência, resistência à abrasão, dispersão de calor eficiente (minimizando o acúmulo de calor sob fricção), e resistência ao impacto. Por exemplo, luvas de borracha médicas precisam se encaixar bem, ser resistente à quebra e fornecer uma barreira eficaz contra patógenos. A soma de todas estas características ainda não é alcançada em luvas produzidas a partir de borrachas sintéticas [BEILEN, 2006].

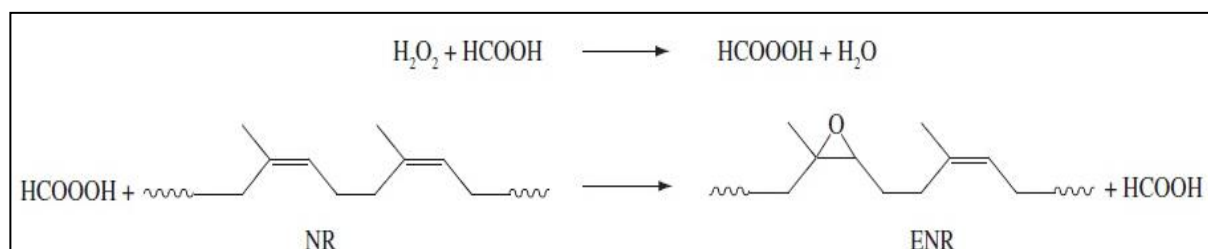
Com o crescente interesse na exploração de fontes renováveis de matérias-primas para o desenvolvimento de novos materiais, a borracha natural (NR) foi escolhida neste trabalho como matriz no desenvolvimento de formulações para revestimentos, pois além de ser de fácil aquisição em nosso país, tem baixo custo e elevadas propriedades de desempenho [JORGE, 2009].

2.3.1 Borracha Natural Epoxidada

Muitas aplicações tecnológicas da borracha natural são apenas alcançadas com a melhoria de suas propriedades que são feitas através de modificações químicas. Apesar das suas propriedades, citadas anteriormente, a borracha natural não apresenta grande estabilidade química frente a solventes orgânicos e à oxidação ao ar. Estas podem ser melhoradas a partir de modificações a partir de ligações duplas na cadeia do polímero que se comportam como olefinas simples. A epoxidação é um método conhecido e versátil para transformação das propriedades físicas limitantes da borracha natural, tais como, a resistência a óleo, ao oxigênio e ao ozônio. Uma propriedade importante em revestimentos é a aderência, que é aumentada pelo aumento da polaridade que cresce com a extensão da epoxidação [GELLING, 1990].

A epoxidação de elastômeros (Figura 6) como a borracha natural, pode ser obtida pela reação entre o peróxido de hidrogênio e o ácido fórmico gerando os perácidos.

Figura 6 - Reação de epoxidação da borracha natural



Fonte: JORGE, 2009.

Esse processo tem sido amplamente descrito na literatura [GNECCO, 1996] [HOON, 2006].

A partir de um controle rápido da reação, é possível alcançar de 1-90% de epoxidação da borracha natural, no entanto, apenas 3 tipos de ENR são consideradas como padrão comercial. Estes são ENR10, ENR25 e ENR50, onde os números inteiros designam 10, 25 e 50%, respectivamente, das ligações duplas que foram epoxidadas. Através da epoxidação, as propriedades da borracha são reforçadas; assim, ENR também podem exibir propriedades que são as mesmas de

um elastômero especializado, tais como decréscimo da permeabilidade do ar, que é comparável a uma borracha de estireno-butadieno (SBR) e de incremento na resistência ao óleo, que é comparável às borrachas nitrílicas (NBR) [HOON, 2006].

O grupo oxirano (epóxido) é muito reativo e é considerado um dos mais importantes intermediários em síntese orgânica. A borracha natural epoxidada (ENR) pode sofrer a reação de cura tanto pelas duplas ligações, pela vulcanização tradicional com enxofre, como também pelos grupos oxiranos [GELLING, 1990]. Além disso, a literatura cita que o grupo epóxido é o responsável pela interação da ENR com a carga, aumentando a compatibilidade entre carga-polímeros [ROCHA, 2006] ou em misturas físicas [OKWU, 2001], e também em sistemas contendo agente de reticulação e alta energia (radiação UV, feixe de elétrons, etc.) [RATNAM, 2001].

2.4 MATERIAIS HÍBRIDOS A BASE DE BORRACHA NATURAL EPOXIDADA E GPTMS

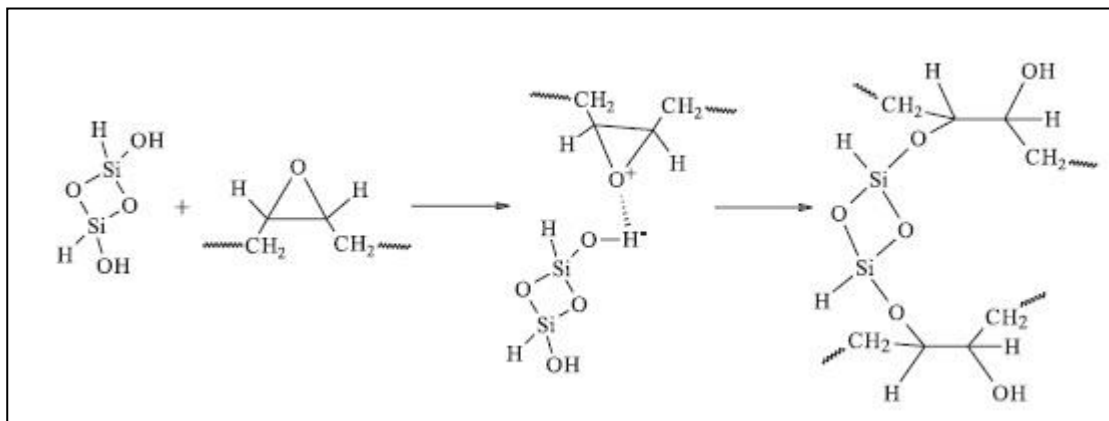
A utilização de borrachas como matéria-prima na obtenção de materiais híbridos através do processo sol-gel vem sendo investigada, com grande potencial, no campo dos materiais nanocompósitos.

Esses materiais híbridos podem ser preparados através da combinação de borrachas naturais ou sintéticas com precursores inorgânicos. Neste particular, a literatura descreve o material híbrido a partir da borracha SBR (styrene butadiene rubber) epoxidada com precursores inorgânicos 3-aminopropiltriétoxissilano (APTES) e tetraetoxissilano (TEOS) [DE LUCA, 2009], do elastômero poli(óxido de etileno-b-amida-6), PEBAX, e TEOS [ZOPPI, 1997], entre outros.

Utilizam-se polímeros puros ou modificados quimicamente para a preparação de filmes híbridos, os quais são caracterizados, principalmente, pelas suas propriedades de adesão, de dureza, de flexibilidade, entre outros, dependendo do tipo de aplicação a que se propõe.

Em particular, a borracha natural epoxidada, ENR, vem sendo utilizada na preparação de filmes híbridos com a finalidade de se alcançar uma maior interação entre o precursor inorgânico e a borracha, formando assim uma rede interpenetrante, a partir da reação de policondensação entre os grupos silanóis presentes no GPTMS e os grupamentos epóxidos da borracha (Figura 7).

Figura 7 - Reação de formação do material híbrido orgânico-inorgânico entre a ENR e um precursor inorgânico.



Fonte: ROCHA, 2003

2.5 CORROSÃO METÁLICA [GENTIL, 1999]

A corrosão é definida como a deterioração de um material, geralmente metálico, por ação química ou eletroquímica do meio ambiente aliada ou não a esforços mecânicos. A deterioração causada pela interação físico-química entre o material e o seu meio operacional representa alterações prejudiciais indesejáveis, sofridas pelo material, tais como desgaste, variações químicas ou modificações estruturais, tornando-o inadequado para o uso.

Os processos de corrosão são causados por reações químicas heterogêneas ou reações eletroquímicas que se passam geralmente na superfície de separação entre o metal e o meio corrosivo.

Na corrosão eletroquímica, o metal age como redutor, cedendo elétrons que são recebidos por uma substância, o oxidante, existente no meio corrosivo. Logo, a corrosão é um modo de destruição do metal, progredindo através de sua superfície.

A corrosão pode ocorrer através de diferentes formas e o seu conhecimento é muito importante no estudo e prevenção dos processos corrosivos.

2.5.1 Formas de Corrosão

As formas de corrosão podem ser apresentadas considerando-se a aparência ou modo de ataque, bem como as causas da corrosão e seus mecanismos. Assim, pode-se ter corrosão segundo:

- A morfologia – uniforme, por placas, alveolar, puntiforme ou por pite, intergranular (ou intercrystalina), filiforme, por esfoliação, grafítica, dizincificação, em torno de cordão de solda e empolamento pelo hidrogênio;
- As causas ou mecanismos – por aeração diferencial, eletrolítica ou por correntes de fuga, galvânica, associada a solicitações mecânicas (corrosão sob tensão fraturante), em torno de cordão de solda, seletiva (grafítica e dezincificação), empolamento ou fragilização pelo hidrogênio;
- Os fatores mecânicos – sob tensão, sob fadiga, por atrito, associada à erosão.
- O meio corrosivo – atmosférica, pelo solo, induzida por microrganismos, pela água do mar, por sais fundidos, entre outros;
- A localização do ataque – por exemplo, por pite, uniforme, intergranular, transgranular.

No estudo dos processos corrosivos devem ser sempre consideradas as variáveis dependentes do material metálico, do meio corrosivo e das condições operacionais, pois o estudo conjunto dessas variáveis permitirá indicar o material mais adequado para ser utilizado em determinados equipamentos ou instalações. Dentre essas variáveis devem ser consideradas:

- Material metálico – composição química, presença de impurezas, processo de obtenção, tratamentos térmicos e mecânicos, estado da superfície, forma, união de materiais;
- Meio corrosivo – composição química, concentração, impurezas, pH, temperatura, teor de oxigênio, pressão, sólidos suspensos;

Condições operacionais – solicitações mecânicas, movimento relativo entre material metálico e meio, condições de imersão no meio (total ou parcial), meios de proteção contra a corrosão, operação contínua ou intermitente.

2.5.1.1 Reações Anódicas e Catódicas

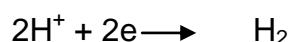
Generalizando para o caso de um metal M, as possíveis reações nas áreas anódica e catódica são:

- Reação anódica: oxidação do metal M

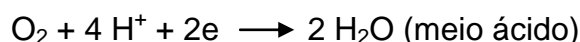
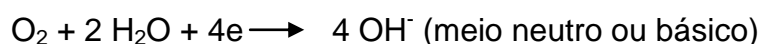


- Reações catódicas:

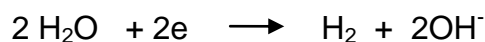
- redução no íon H^+ (meio ácido e não aerado)



- redução do oxigênio



- redução da água: em meio neutro não aerado:



2.5.2 Velocidade de corrosão

A taxa de corrosão ou a velocidade de corrosão pode ser classificada em velocidade média de corrosão e velocidade instantânea de corrosão. Com base na velocidade média de corrosão, o tempo de vida útil de uma determinada estrutura pode ser estimado. Já com base na variação da velocidade instantânea, por exemplo, a verificação da necessidade de aumento ou de diminuição da concentração de um inibidor num dado momento pode ser proposta.

A velocidade média de corrosão é obtida pela medida da diferença de peso apresentada pelo material metálico ou pela determinação da concentração de íons metálicos em solução durante intervalos de tempo de exposição ao meio corrosivo. A dimensão dessas medidas será sob a forma $ML^{-2}T^{-1}$ ($mg.dm^{-2}.dia^{-1}$, $g.m^{-2}.h^{-1}$, etc.)

Quando for necessário o conhecimento da taxa de corrosão instantânea, isto é, aquela com que um metal está corroendo num instante t , métodos capazes de medir a corrente de corrosão são utilizados, cujo valor está relacionado com a perda de massa, pela lei de Faraday:

$$m = \frac{Kit}{F}$$

m : massa do metal que se dissolve;

K : equivalente eletroquímico do metal;

i : corrente de corrosão; t : tempo;

F : Faraday.

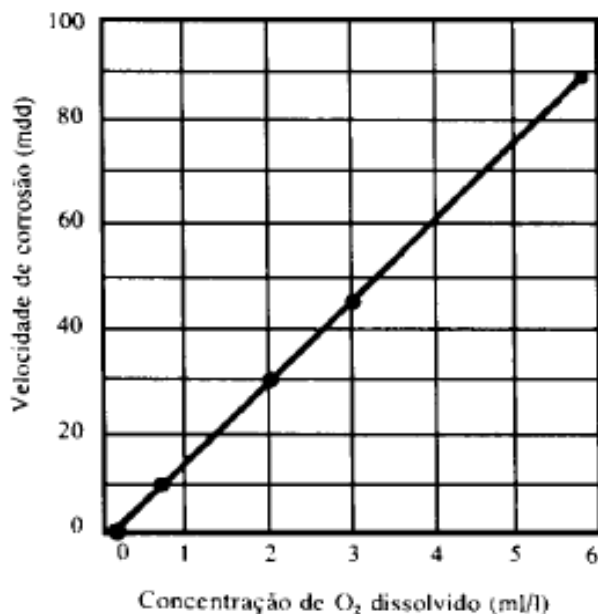
Logo, medir a corrente de corrosão de um metal é medir sua taxa de corrosão.

2.5.2.1 Fatores Influentes na Velocidade de Corrosão

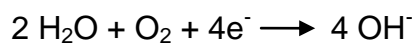
Vários fatores podem influenciar a taxa de corrosão. Para o ferro e o aço, que são os materiais metálicos mais usados em equipamentos industriais, os fatores mais importantes são:

- Efeito do oxigênio dissolvido: para que a água neutra, ou praticamente neutra, na temperatura ambiente, possa atacar o ferro, é necessário que ela contenha oxigênio dissolvido. Tendo isso, a taxa de corrosão é rápida, no início, tendendo a diminuir com a formação da camada de óxido, que irá funcionar como uma barreira na difusão do oxigênio. A figura 8 mostra que a taxa de corrosão para o ferro ou o aço, na temperatura ambiente e em ausência de oxigênio, é praticamente desprezível.

Figura 8 - Influência do oxigênio na taxa de corrosão

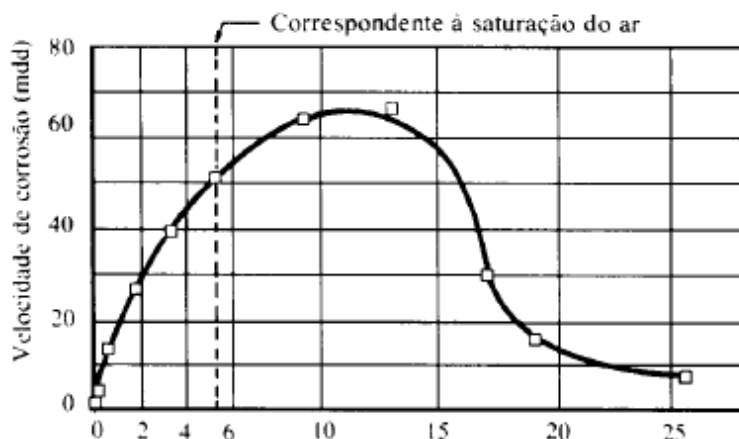


O aumento da concentração de oxigênio de início acelera a corrosão do ferro, pois o oxigênio consome os elétrons gerados na reação anódica, de acordo com a reação:



Entretanto, após uma concentração crítica de O₂, a taxa de corrosão decresce (Figura 9). Em água destilada, a concentração crítica do oxigênio, acima da qual a corrosão decresce, é cerca de 12 mL de O₂ por litro. Esse valor aumenta na presença de sais dissolvidos, e decresce com o aumento da vazão do eletrólito e do pH. O decréscimo na taxa de corrosão deve estar relacionado com a passivação do ferro pelo oxigênio.

Figura 9 - Decréscimo da taxa de corrosão relacionado com concentração de oxigênio.

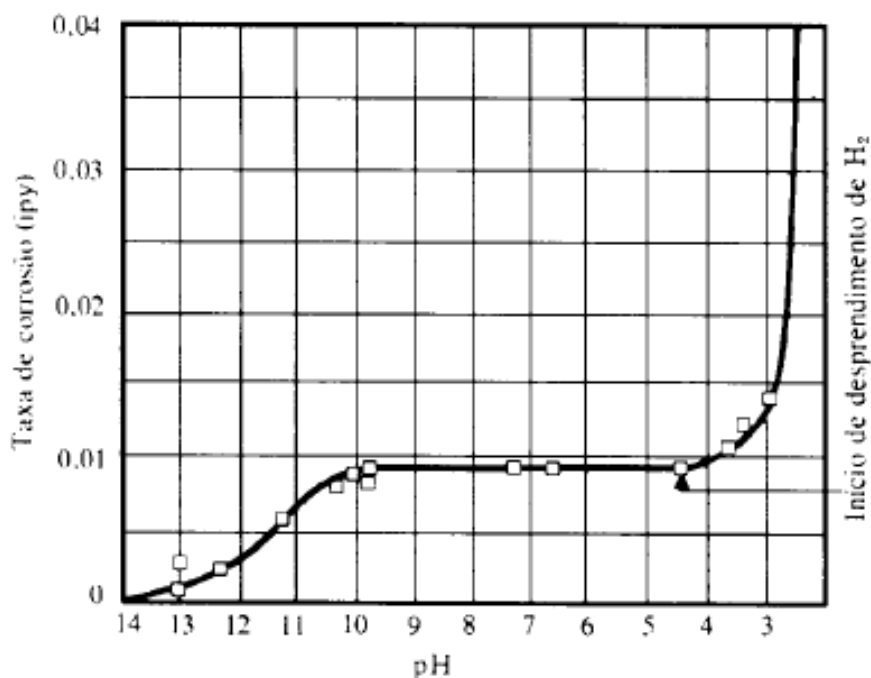


- Efeito do pH: o efeito do pH na taxa de corrosão do ferro, em água aerada e em temperatura ambiente, pode ser verificada na figura 10. Entre pH 4 e 10 a taxa de corrosão independe do pH e depende da rapidez com que o oxigênio difunde para a superfície metálica: a reação tem controle catódico. A concentração do oxigênio, a temperatura, a vazão da água, ou eletrólito, determinam a velocidade de reação de corrosão.

Na região ácida, $\text{pH} < 4$, o ferro fica em contato direto com o meio aquoso. O aumento da velocidade de corrosão deve-se ao fato da possibilidade de redução do H^+ , além do O_2 presente no meio. Neste caso, a difusão do O_2 não é fator de controle e sim a facilidade de desprendimento do hidrogênio. Esse desprendimento vai depender da sobretensão de hidrogênio, que depende das várias impurezas ou fases presentes nos aços.

Em $\text{pH} > 10$, a taxa de corrosão diminui, pois o ferro se torna passivo em presença de álcalis e oxigênio dissolvido.

Figura 10 - Efeito do pH na faixa de corrosão do Ferro.



- Efeito da temperatura: o aumento da temperatura acelera a corrosão de modo geral, pois ocorre a diminuição da polarização e da sobretensão, bem como o aumento de condutividade do eletrólito e da velocidade de difusão dos íons. Entretanto, pode retardar a corrosão porque diminui a solubilidade do oxigênio na água.
- Efeito de sais dissolvidos: os sais podem agir acelerando (ação despolarizante, aumento da condutividade) ou retardando (precipitação de produtos de corrosão coloidais, diminuição da solubilidade de oxigênio, ação inibidora ou passivadora) a taxa de corrosão.

2.5.3 Passivação Metálica

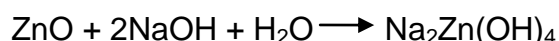
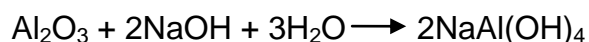
Experimentalmente, alguns metais podem apresentar comportamento diferente do que seria esperado pelas suas posições na tabela de potenciais. Nas condições em que um material se torna passivo, seu comportamento eletroquímico revela um potencial mais nobre, isto é, menos ativo que normalmente apresentado. O metal sofre então corrosão mais lenta.

A passivação é um processo que depende do material e do meio. Alguns metais e ligas passivam ao ar e outros somente em meios muito específicos como, por exemplo, o ferro que passiva em ácido nítrico concentrado, o chumbo em ácido sulfúrico e magnésio em água.

A passivação melhora a resistência à corrosão e é conseguida por oxidação em meio de substâncias convenientes ou por polarização anódica. Dessa forma são passivados metais como o alumínio e suas ligas. Em alguns casos, o filme de óxido formado pode ser facilmente destruído, bastando um leve choque para romper a película. Em outros, os filmes podem se formar novamente, desde que o meio seja propício.

A passividade de um metal pode ser destruída por substâncias redutoras, polarização catódica e íons halogenetos, principalmente cloreto, que penetra na camada de óxido ou a dispersa sob forma coloidal, aumentando sua permeabilidade. Na pilha ativa-passiva que se forma, a área anódica está localizada nos pontos em que houve destruição da passividade e, como essas áreas são muito pequenas em relação à área catódica, haverá corrosão acelerada nesses pontos.

Metais anfóteros, como zinco e alumínio, perdem sua passividade em soluções alcalinas, pois a película responsável pela passivação (Al_2O_3 e ZnO) é solúvel em álcalis. Por exemplo:



A passivação é causada por um filme muito fino de óxido na superfície metálica ou por um estado oxidado da superfície, que impedem o contato entre o metal e o meio corrosivo. A passivação pode ser ocasionada por oxigênio, íons ou moléculas, adsorvidos na superfície metálica. Outra explicação para a passivação

está baseada na teoria da configuração eletrônica. De acordo com esta teoria, a reação entre os átomos superficiais de um metal e o eletrólito provoca uma variação da configuração eletrônica, principalmente no caso dos metais de transição, isto é, aqueles que têm subníveis *d* incompletos. Essa variação pode ser ocasionada pelo oxigênio ou outras substâncias oxidantes fortemente adsorvidas na superfície metálica, que retiram elétrons do subnível *d*, provocando a passivação do metal. É evidente que, por cederem elétrons, os redutores eliminam a passivação.

2.5.4 Controle da Corrosão

A corrosão pode ter consequências diretas e indiretas, sendo algumas delas de natureza econômica, tais como:

- Substituição de equipamento corroído;
- Paralisação do equipamento por falhas ocasionadas pela corrosão;
- Emprego de manutenção preventiva – pintura, adição de inibidores de corrosão, revestimentos;
- Contaminação ou perda de produtos e
- Perda de eficiência do equipamento, como ocorre em caldeiras, trocadores de calor, bombas, entre outros equipamentos.

O conhecimento do mecanismo das reações envolvidas nos processos corrosivos é pré-requisito para um controle efetivo dessas reações. Nem a corrosão nem seu controle podem ser tratados isoladamente: o estudo de um pressupõe o estudo do outro, pois o próprio mecanismo de corrosão pode sugerir alguns modos de combate ao processo corrosivo.

No estudo de um processo corrosivo devem ser sempre consideradas as variáveis dependentes do material metálico, da forma de emprego e do meio corrosivo.

Entre as muitas formas de controle da corrosão, existem os métodos baseados nos revestimentos protetores:

- Revestimentos com produtos da reação: tratamento químico ou eletroquímico da superfície metálica;
- Revestimentos orgânicos: tintas, resinas ou polímeros;
- Revestimentos inorgânicos: esmaltes, cimentos;
- Revestimentos metálicos;
- Protetores temporários.

Em todos os métodos usados para controlar a corrosão, o fator econômico é primordial. Qualquer medida de proteção será vantajosa, economicamente, se o custo da manutenção baixar.

2.5.4.1 Revestimentos Orgânicos

Dentre as técnicas de proteção anticorrosivas existentes, a aplicação de tintas ou sistemas de pintura é uma das mais empregadas. A pintura, como técnica de proteção anticorrosiva, apresenta uma série de propriedades importantes, tais como facilidade de aplicação e de manutenção, relação custo-benefício atraente, além de proporcionar outras propriedades como, por exemplo:

- Finalidade estética;
- Auxílio na segurança industrial;
- Sinalização;
- Identificação de fluidos em tubulações ou reservatórios;
- Impedir a incrustação de microrganismos marinhos em cascos de embarcações;
- Impermeabilização;
- Permitir maior ou menor absorção de calor, através do uso correto das cores;
- Diminuição da rugosidade superficial.

A pintura é um conjunto de operações que visam a depositar, sobre uma superfície, metálica ou não, uma película de viscosidade moderada, que tende a endurecer com o tempo ou com a aplicação de meios auxiliares. Essa película é formada por vários constituintes que podem ser orgânicos ou inorgânicos.

Nos últimos anos, o desenvolvimento tecnológico neste setor tem sido intenso, não só no que diz respeito a novos tipos de resina e de outras matérias-primas empregadas na fabricação das tintas, mas, também, em relação a novos métodos de aplicação. Outro aspecto importante a ressaltar é que as restrições impostas pelas leis ambientais têm levado os fabricantes a desenvolver novas formulações de tintas com teores mais baixos de compostos orgânicos voláteis que, como consequência, possuem teor de sólidos mais alto.

2.5.4.1.1 Mecanismos Básicos de Proteção

Os mecanismos de proteção anticorrosiva, conferidos por uma tinta ou sistema de pintura, são definidos em relação ao aço como substrato de referência.

Nesse sentido, existem basicamente três mecanismos de proteção: barreira, inibição (passivação anódica) e eletroquímico (proteção catódica). Será descrito o mecanismo de proteção por barreira que é o principal mecanismo responsável pela proteção anticorrosiva no presente projeto tecnológico.

Barreira é a colocação, entre o substrato e o meio corrosivo, de uma película, a mais impermeável possível, introduzindo no sistema substrato-meio corrosivo uma altíssima resistência que abaixe a corrente de corrosão a níveis desprezíveis. Contudo, como exemplificado na Tabela 1, todas as películas são parcialmente permeáveis e, com o tempo, o eletrólito alcança a base, e o processo corrosivo tem início.

Nesse tipo de mecanismo, a eficiência da proteção depende da espessura do revestimento e da resistência das tintas ao meio corrosivo.

Tabela 1 - Difusão de Cloreto de Sódio em Películas de Tintas (MG/cm²/ano)

Veículo	NaCl	H₂O
Resina Alquílica	0,04	825
Resina Fenólica	0,004	717
Resina Polivinil-butiral	0,002	397
Poliestireno	0,132	485

2.5.5 Corrosão do Alumínio

O alumínio e suas ligas são usados, sob as formas de chapas corrugadas ou trapezoidais, para cobertura ou tapamento lateral de fábricas, de estruturas tubulares e de componentes anodizados, principalmente na indústria de construção civil, visando não só a maior resistência à corrosão do alumínio anodizado como também o bom aspecto decorativo.

A película de óxido de alumínio, Al_2O_3 , formada quando exposto ao ar ou quando submetido ao processo de anodização, é responsável pela resistência que o alumínio, ou suas ligas, apresentam à corrosão atmosférica. Entretanto, em atmosferas contendo poluentes ácidos, principalmente ácido clorídrico, ocorre a solubilização do óxido de alumínio e posterior solubilização do alumínio, com formação de cloreto de alumínio, $AlCl_3$, solúvel.

Em atmosferas marinhas, o fator mais influente é a deposição de particulados, principalmente se forem higroscópicos: embaixo do depósito há processo corrosivo por aeração diferencial, com formação de pites. Por isso a superfície de alumínio, ou do alumínio anodizado, deve ser mantida limpa para obtenção de adequada proteção contra corrosão e, quando possível, após limpeza, a superfície pode ser protegida com finíssima película de óleo protetor ou vaselina.

No caso de chapas, de estruturas tubulares e de componentes de alumínio anodizado usados na construção civil, o contato com argamassa de cimento úmida deve ser evitado, pois seu caráter alcalino, $pH=13$, é corrosivo, atacando o óxido de alumínio, formando aluminato, que é solúvel. Mesmo que o ataque seja superficial, o anodizado perde todo o seu aspecto decorativo. Devido a essas reações, os componentes anodizados vêm protegidos, geralmente, com fina película de plástico até o momento de sua utilização.

Chapas de alumínio armazenadas superpostas em ambientes úmidos sofrem processo de corrosão por aeração diferencial entre as chapas, com formação de óxido de alumínio pulverulento, não aderente e não protetor, ficando as chapas, depois de retirada desse óxido, com manchas de aspecto escurecido. Eliminada a superposição, elimina-se, também, o processo de corrosão, e as chapas podem ser

usadas, porém permanecem as manchas, perdendo o alumínio seu aspecto característico.

Coberturas de instalações industriais, ou fábricas, têm usado telhas de alumínio com revestimento de tintas para maior duração dessas coberturas. Na fixação dessas telhas, estruturas ou chapas de alumínio, deve-se evitar o uso de materiais que sejam catódicos em relação ao alumínio, como cobre ou suas ligas, por exemplo, o que acarretaria corrosão galvânica no alumínio. O ideal para evitar essa corrosão seria o emprego de fixadores de alumínio, mas, devido a sua pequena resistência mecânica, eles não são empregados. Têm sido usados, com bons resultados, fixadores de aço galvanizado. A indústria aeronáutica usa rebites de aço cadmiado para fixação de chapas de ligas de alumínio. O Cd é menos nobre que o alumínio, mas forma filme passivo após a oxidação.

3 OBJETIVOS

O objetivo deste projeto tecnológico é avaliar o potencial de filmes híbridos-elastoméricos obtidos a partir de borracha natural epoxidada e do precursor inorgânico glicidoxipropiltrimetoxissilano (GPTMS) como agente de proteção anticorrosiva do alumínio 1020 através de testes de corrosão utilizando técnicas eletroquímicas. A influência do grau de epoxidação da borracha natural, do teor de precursor inorgânico, a viabilidade química e econômica, e uma utilização industrial serão avaliadas.

4 SITUAÇÃO ATUAL

Para tratar do contexto atualidade são relacionadas abaixo algumas patentes nacionais e internacionais que apresentam propostas de utilização de revestimentos orgânicos a base de silanos na proteção anticorrosiva.

1 - BRPI 0517301-9 (A), Kolberg Thomas; Walter Manfred; Schubach Peter, (2008), Processo para o revestimento de superfícies metálicas com uma composição aquosa a partir de vários componentes: Esta invenção relata o uso de um revestimento anticorrosivo com composição contendo silano/silanol/siloxano/polissiloxano e um teor em pelo menos um composto orgânico escolhido a partir de monômeros, oligômeros, polímeros, copolímeros e copolímeros em blocos.

2 - BRPI0800519-2 (A2), Denise Schermann Azambuja; Edilson Valmir Benvenuto; Tania Maria Haas Costa; Silvia Margonel Tamborim Takeuchi; Leliz Ticona Arenas, (2008), Revestimento para alumínio, processo para preparação de um revestimento para alumínio, processo de revestimento de alumínio e alumínio revestido: Esta invenção se relaciona com a síntese de um sal organossilano contendo dois silícios polimerizáveis (bis-silano) e o grupo orgânico diazabicyclo[2.2.2]octano. Esta proposta resulta em uma alta eficiência anticorrosiva e não apresenta toxidez.

3 - BR0708167-7 (A2), Andreas Dierdorf, Frank Osterod, Gunter Motz, Hubert Liebe, Martin Gunthner, Stefan Brand, (2011), Revestimentos contendo polissilazanos para prevenir incrustação e corrosão: Esta invenção refere-se a revestimento para superfícies compreendendo um polissilazano e quando necessário, um co-aglutinante para prevenir a corrosão de superfícies metálicas, tornando um ótimo revestimento contra corrosão.

4 - US2001/0032568 (A1), John B. Schutt, Silver Spring, MD (US), (2001) *Silane-based, coating compositions, coated articles obtained therefrom and methods of using same*: Esta invenção refere-se a revestimentos anticorrosivos baseados em organossilanos como metiltrimetoxissilanos e feniltrimetoxissilanos e mostra-se além de alta eficiência anticorrosiva, forte aderência no substrato.

A grande maioria das patentes encontradas na literatura cita o desenvolvimento de revestimentos à base de diferentes silanos, organossilanos, além de revestimentos híbridos orgânico-inorgânicos com diferentes matrizes poliméricas. Nenhuma patente foi encontrada empregando revestimentos híbridos a base de borracha natural epoxidada.

5 PROPOSTA TECNOLÓGICA

Os tratamentos convencionais de passivação de superfícies metálicas utilizam revestimentos à base de cromatos e tem como princípio a conversão de Cr(VI) a Cr(III) por meio de reações de oxi-redução com o elemento metálico da liga. Nesses casos, uma camada passiva, a qual confere proteção anticorrosiva, é formada, resultando em compostos que são capazes de impedir a difusão das espécies que atuam no processo de corrosão. Entretanto, os compostos de cromo hexavalente são muito oxidantes e podem atuar como agente carcinogênico em humanos além de provocar sérios problemas ambientais.

Neste contexto, o desenvolvimento de novos materiais que atuem como barreira contra a difusão de espécies agressivas tem sido amplamente investigada, motivado principalmente pela necessidade de substituir os inibidores de corrosão a base de cromo, principalmente na forma Cr(VI). Para esta finalidade, diferentes tipos de revestimentos têm sido desenvolvidos, tanto orgânicos (tintas), como inorgânicos (revestimentos cerâmicos ou de conversão como a anodização) ou até mesmo uma combinação entre compostos orgânicos e inorgânicos. Entretanto, filmes com componentes puramente orgânicos deixam a desejar devido à baixa estabilidade térmica e a pobre adesão em superfícies metálicas. Já os com constituintes apenas inorgânicos apresentam limitações, tais como, micro rachaduras, porosidade e limitações de espessura devido a tensões internas. Contudo, o desenvolvimento de materiais híbridos orgânico-inorgânicos, depositados em vários tipos de substratos, na maioria metálicos, tem aumentado nos últimos anos e os resultados obtidos são promissores. Consequentemente, os filmes híbridos preparados via processo sol-gel, surgem como revestimentos ecologicamente compatíveis com grande potencial para a proteção de superfícies metálicas, pois atuam devido a uma estrutura altamente interligada formando uma barreira quimicamente inerte, impedindo a difusão de espécies que iniciam os processos corrosivos [SARMENTO, 2010].

As inovações desta proposta tecnológica consistem: **i)** no uso de filmes híbridos elastoméricos sintetizados a partir de borracha natural epoxidada e Glicidoxipropiltrimetoxisilano, os quais diferem do tipo de revestimento que é normalmente utilizado pela indústria por serem compostos obtidos de fonte renovável e preparados via processo ecologicamente correto; e **ii)** na avaliação da

cobertura e proteção que estas resinas podem fornecer como revestimento do alumínio 1020 quanto ao aspecto anticorrosivo, com a utilização da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica.

6 METODOLOGIA

6.1 PREPARAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA DE ALUMÍNIO

Corpos de prova de alumínio 1020 foram manufaturados na forma de placas com dimensões de 4 cm x 2 cm x 1 mm, com orifício com 2 mm de raio, próximo de uma das extremidades, para o contato elétrico.

A fim de tornar mais eficiente a aderência do filme a ser depositado sobre a superfície metálica, foi feito um pré-tratamento mecânico de polimento da superfície do alumínio. Cada placa de alumínio foi previamente polida com lixa d'água de granulometria #400 até que só apresentasse ranhuras na mesma direção e, da mesma forma, de granulometria #600, até que não se visse maiores defeitos em sua superfície metálica (arranhões, manchas).

Após o polimento, em cada placa foi feito um “desengraxe” da superfície com álcool e acetona.

6.2 FORMAÇÃO DOS FILMES

Para a formação dos filmes, 2g de borracha epoxidada foram dissolvidas, sob agitação, em 40mL do solvente tetrahidrofurano (THF). A essas soluções, adicionou-se o precursor inorgânico Glicidoxipropiltrimetoxisilano (GPTMS) em proporções calculadas para comprometer um determinado teor de grupamentos epóxidos, representadas em unidades de massa de precursor para cada cem unidades de massa de borracha (phr – do inglês: parts of hundred of rubber). Foram feitos 5 filmes de diferentes teores de GPTMS e grau de epoxidação da borracha que estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 - Filmes híbridos sintetizados

Filme	Grau de epoxidação da borracha (%)	Teor de precursor inorgânico (phr)
ENR25 puro	25	0
ENR25 12phr	25	12
ENR25 24phr	25	24
ENR50 12phr	50	12
ENR50 24phr	50	24

O sistema foi mantido, sob agitação, por dez minutos para garantir a completa homogeneização. O catalisador BF_3 , previamente diluído a 5%, foi adicionado gota a gota e, sob forte agitação, até a mistura reacional atingir o pH próximo a 3. Após a homogeneização do sistema, segue-se a deposição do filme.

6.3 DEPOSIÇÃO DOS FILMES SOBRE O ALUMÍNIO

O processo de deposição do filme consiste na imersão da placa metálica, previamente polida na solução contendo o polímero e o precursor inorgânico. As placas foram mantidas imersas na mistura por 10 minutos, retiradas e suspensas possibilitando-se uma evaporação lenta do solvente.

6.4 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES

Após a retirada das placas de alumínio, o sistema foi vertido em placas de *teflon* que foram colocadas na capela sob copos Becker invertidos, para garantir uma evaporação lenta do solvente, com o objetivo de obter um filme liso e uniforme. A secagem final dos filmes foi feita em estufa a vácuo a 50°C até os filmes atingirem peso constante.

6.4.1 Resistência Mecânica

Os corpos de prova foram dimensionados com um tamanho fixo para o ensaio, de 30mm de comprimento, aproximadamente 8mm de largura e espessura variável entre 0,3 e 1mm. As medidas exatas do corpo de prova foram determinadas com o auxílio de um paquímetro e um medidor de espessura. Os ensaios de tensão-deformação foram realizados em máquina de ensaios EMIC DL 10000, utilizando-se célula de carga de 50N e velocidade de deformação de 50 mm/min.

6.4.2 Determinação do Grau de Inchamento em THF

Amostras de filmes foram imersas em THF. Observou-se o comportamento dos filmes e mediu-se o aumento da massa do filme (filme inchado), depois de 3 dias de inchamento, sob temperatura constante de 30°C. Para calcular o índice de inchamento utilizamos a seguinte expressão:

$$Q = \frac{(m - m_0)}{(m_0 \times f \times d)}$$

onde:

Q = grau de inchamento (mL de solvente/g de borracha);

m = massa da amostra após o inchamento (g);

m_0 = massa inicial da amostra (g);

f = fração de borracha do filme;

d = densidade do solvente utilizado, THF (g/mL).

6.5 TESTES DE CORROSÃO

Todos os testes de corrosão foram realizados em triplicata, na temperatura ambiente, em célula aberta e em solução de cloreto de sódio 3%.

Os ensaios de corrosão consistiram em medidas do Potencial de Corrosão e experimentos de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica. Os corpos de prova submetidos a esta técnica foram placas de alumínio 1020 sem aplicação de filme e com aplicação de filmes híbridos de borracha epoxidada e precursor inorgânico, de diferentes composições, todos em triplicata. Conjuntos formados por placas nas especificações acima foram submergidos na solução de NaCl 3%. Os testes de corrosão foram feitos durante 4 dias seguidos, no sétimo dia, e, após, a cada 7 dias, totalizando 56 dias de imersão.

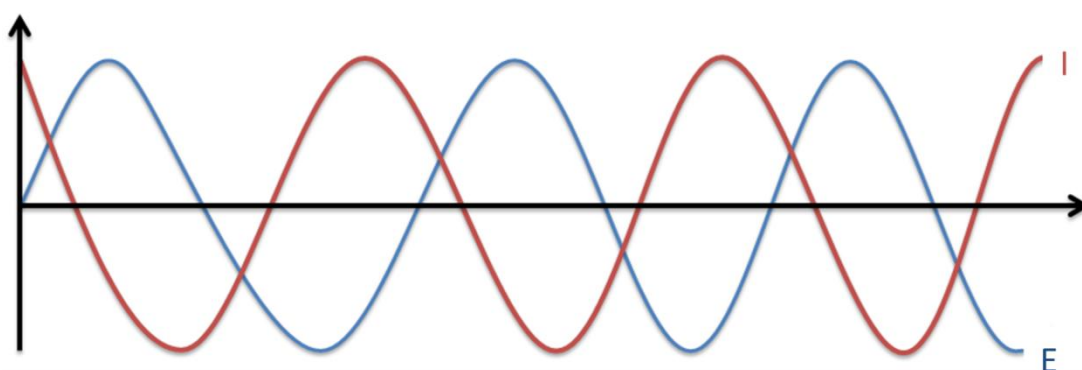
Os testes foram realizados em célula eletroquímica convencional com três eletrodos: um de alumínio 1020, como eletrodo de trabalho, outro de calomelano saturado (SCE), como eletrodo de referência, e mais um de fio de platina, como contraeletrodo.

As medidas de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica foram realizadas no Potencial de Corrosão com amplitude da onda senoidal de potencial de 10 mV, e na faixa de frequência de 1 Hz a 10 mHz, em um potenciostato Autolab modelo PGSTAT 30 acoplado a um analisador com resposta em frequência FRA2.

6.5.1 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

A técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica consiste na aplicação de um potencial de corrente alternada com diferentes valores de frequência a um sistema eletroquímico. A resposta do eletrodo será na forma de uma onda senoidal de corrente, com mesma frequência da onda de potencial, mas com diferente amplitude e ângulo de fase (Figura 11).

Figura 11 - Onda senoidal de potencial de excitação e onda senoidal de corrente resposta.



A Impedância do sistema é a razão entre o potencial aplicado e a corrente resposta. Tanto o potencial aplicado quanto a corrente resposta são fasores e podem ser decompostos em parte real e em parte imaginária. Já a impedância não é uma grandeza fasorial, mas sim um determinante complexo. Por isso, também pode ser decomposta em componente real (Z') e componente imaginário (Z''). O módulo da impedância é calculado através do Teorema de Pitágoras. Uma das formas de representação da impedância é o diagrama de Nyquist, que gera um gráfico da impedância real versus a impedância imaginária ($Z' \times jZ''$), onde $j = (-1)^{1/2}$.

A impedância de uma interface eletroquímica gerada por um metal imerso em uma solução eletrolítica (Figura 12) é definida como o impedimento à transferência de carga, isto é, a oxidação do metal passando para a solução na forma de cátion hidratado. A técnica consiste em fazer analogia a um circuito elétrico e correlacionar os elementos do circuito aos fenômenos que ocorrem na interface. Normalmente, a interface corroente pode ser representada pelo circuito $R_S(R_P C_d)$, como mostrado na figura 12. Esse circuito produz um arco no diagrama de Nyquist (Figura 13), onde a resistência R_S , definida como impedância reativa em alta frequência, representa a resistência da solução, relacionada com sua condutividade.

R_p , também uma impedância reativa, mas na baixa frequência, é a resistência à polarização ou, no caso de uma interface metal/solução, é a resistência à transferência de carga para produzir os íons metálicos que passam para a solução. Quanto maior a resistência à transferência de carga, menor a corrente elétrica gerada entre o corpo de prova e o contraeletrodo e menor a tendência do metal em corroer naquele meio testado. C_d representa a capacitância da interface metal/solução e está relacionada com a impedância capacitiva. Na interface metal/solução, normalmente ocorre uma separação de cargas gerando a dupla camada elétrica, que se comporta como um capacitor de placas paralelas. A impedância capacitiva é dada por $Z_C = (2\pi f C_d)^{-1}$, onde f é a frequência e C_d a capacitância desta dupla camada elétrica. Quanto menor a capacitância da dupla camada, maior a impedância capacitiva e menos tendência tem o metal para passar para a solução na forma de cátion. A soma das impedâncias reativas R_s e R_p e da impedância capacitiva Z_C produzem a impedância total da interface. Quanto maior for o seu valor, menor a tendência do metal corroer na solução teste, e vice-versa.

Figura 12 - Circuito equivalente associado à interface metal/solução.

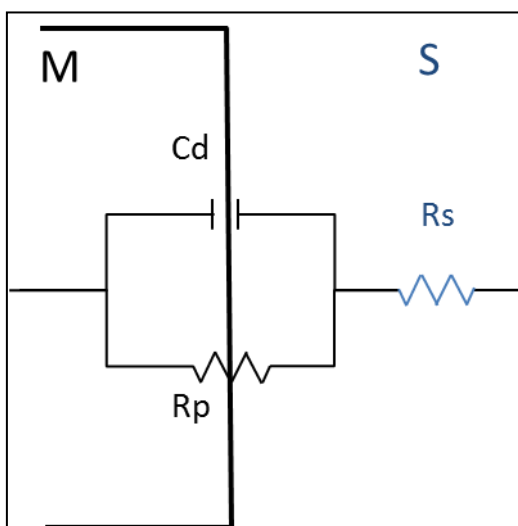
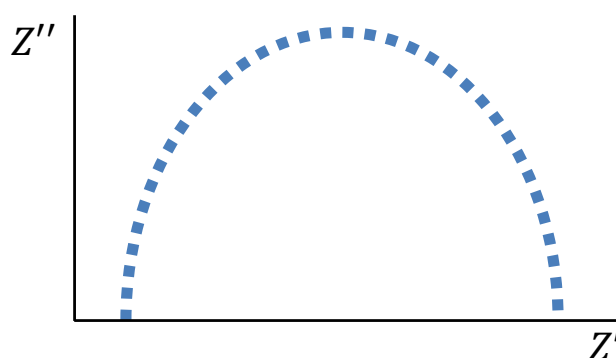


Figura 13 - Diagrama de Nyquist da impedância associada ao circuito R(RC).



Quando uma barreira física é interposta entre o metal e a solução, na forma de um filme de óxido passivante, de uma tinta ou de uma resina, o arco capacitivo obtido nas medidas de impedância pode ser seguido por uma reta com inclinação de 45°. O circuito elétrico equivalente é representado por $R_S(R_FC_F)W$, onde R_F representa a resistência do filme à passagem de carga elétrica, isto é, à oxidação do alumínio na interface metal/filme, e o transporte dos cátions Al^{3+} gerados através da camada de óxido de alumínio. C_F é a capacitância do filme e está relacionada com a capacidade de polarização das espécies químicas formadoras, ou seja, com sua permissividade. A capacitância é dada por $C = \epsilon\epsilon_0 A/d$, onde ϵ é a permissividade do material do filme, ϵ_0 é a permissividade do vácuo, A é a área e d a espessura do filme. W é a impedância de Warburg, associada à dificuldade ao transporte de massa através dos poros do filme de revestimento, que atua como uma barreira física entre o metal e a solução contendo íons agressivos (Figura 14). O diagrama de Nyquist correspondente é apresentado na Figura 15, onde o subcircuito $R_S(R_FC_F)$ aparece nas altas frequências, seguido pela reta de Warburg, representando a impedância difusional W , nas baixas frequências.

Figura 14 - Circuito equivalente associado à interface metal/filme/solução.

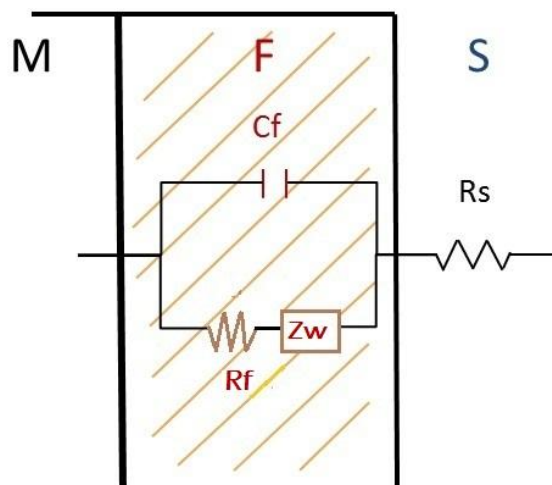
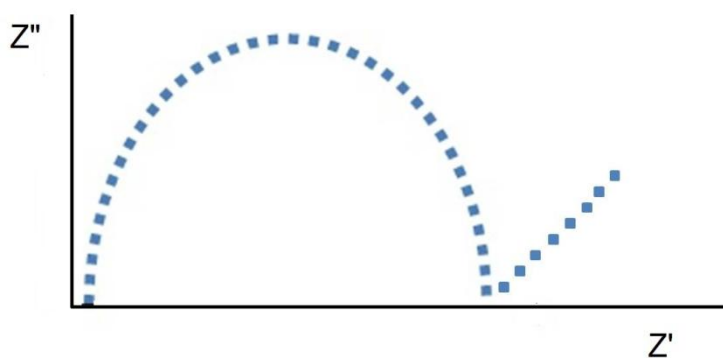


Figura 15 - Diagrama de Nyquist da impedância associada ao circuito R(RC)W.



Medidas de Impedância Eletroquímica permitem avaliar a capacitância, a resistência do filme depositado sobre o corpo de prova ao longo do tempo de imersão. Quanto maior a resistência e menor a capacitância, maior a impedância total do filme e maior a proteção oferecida por esse filme contra a corrosão.

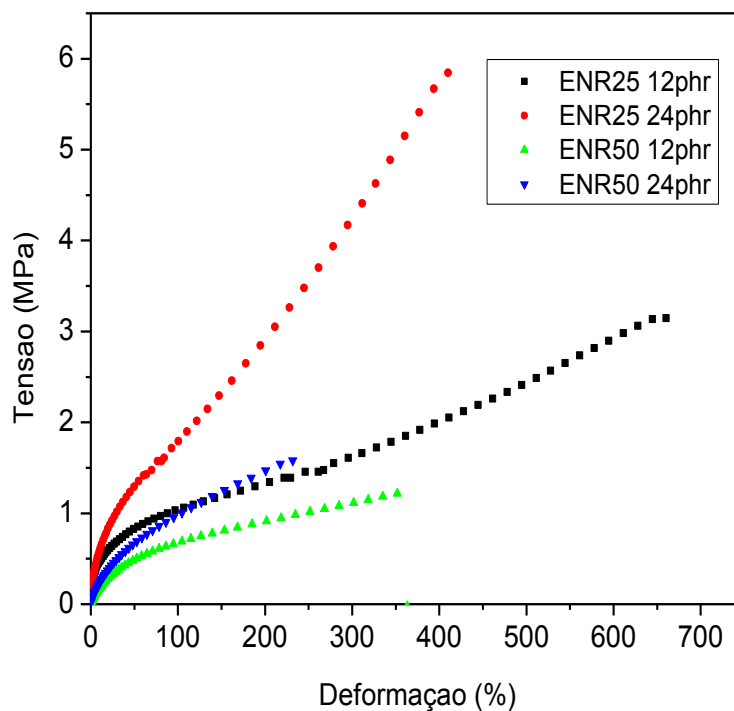
7 RESULTADOS E DISCUSSÃO

.7.1 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES

7.1.1 Resistência Mecânica

Como já mencionado, anteriormente, as cargas conferem resistência aos materiais poliméricos e, quanto maior a interação carga-matriz, maior será o reforço que a carga transfere à matriz polimérica. O filme ENR25 puro, por não conter cargas de reforço, apresentou-se de espessura muito fina impossibilitando a avaliação de seu comportamento mecânico. A resistência dos filmes híbridos frente à deformação pode ser analisada a partir da Figura 16, a qual registra a evolução da tensão ao longo da deformação até a ruptura dos filmes sintetizados ENR25 com 12 e 24 phr de precursor inorgânico GPTMS e ENR50 com as mesmas proporções de GPTMS.

Figura 16 - Comportamento mecânico dos filmes ENR25 e ENR50 com diferentes teores de GPTMS.



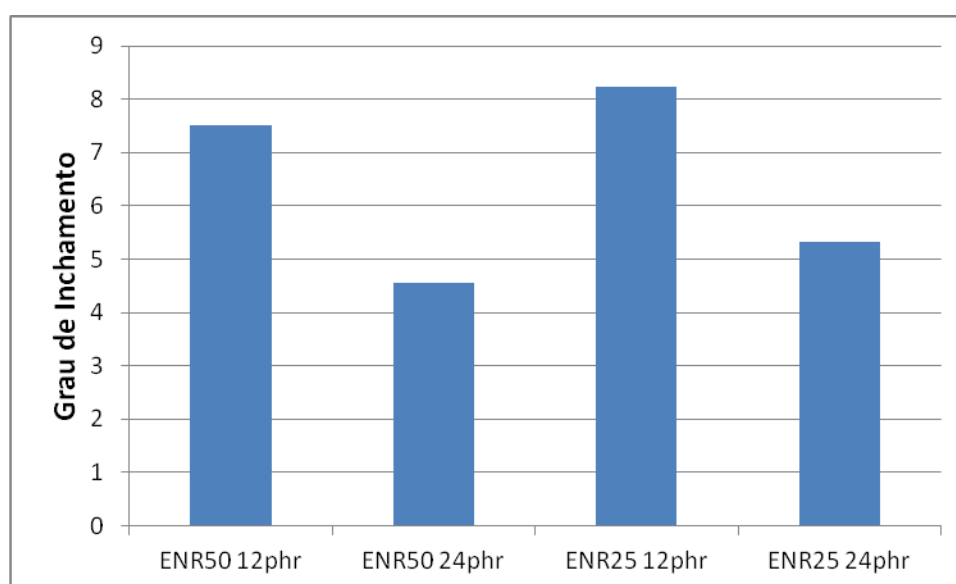
Observa-se que os filmes híbridos a base de ENR 25 apresentam uma maior resistência à tração e maior deformação do que os filmes com derivados da ENR 50. Já os filmes com maior grau de epoxidação apresentaram maior resistência à deformação.

O melhor desempenho do filme ENR25 24phr frente à ENR25 12phr, deve estar relacionado com a sua morfologia, ou seja, com a forma de distribuição e o tamanho dos domínios da sílica, gerada *in situ* e dispersa na matriz polimérica, já que a quantidade de carga, 12 phr é menor e imprimi uma resistência mecânica menor ao material polimérico.

7.1.2 Determinação do Grau de Inchamento em THF

As amostras dos filmes preparados a partir de GPTMS foram imersos em THF (solvente), não se dissolvendo mais, apenas absorvendo solvente, ou seja, incharam, o que é um grande indicativo de que realmente houve interligação química entre a fase elastomérica e a fase inorgânica. No caso de elastômeros reticulados convencionais, o grau de inchamento é inversamente proporcional à densidade de interligações que são formadas e é diretamente proporcional à dimensão da malha da rede. O comportamento de cada filme em THF pode ser observado no gráfico abaixo (Figura 17). Os pontos são valores médios obtidos com 3 medidas.

Figura 17 - Grau de inchamento dos filmes.

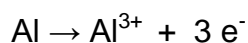


Os resultados mostram que aumentando o teor de sílica diminui o grau de inchamento. Isto deve ao fato de que a sílica não interage com o THF e à medida que aumenta o teor de sílica diminui a fração de borracha no híbrido. Paralelamente, o tamanho da rede deve ser menor nos filmes com maior teor de sílica. O fato dos híbridos à base de ENR25 incharem mais deve ser atribuído a maior afinidade desta borracha com o THF, pois o inchamento também depende da interação do solvente com borracha.

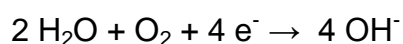
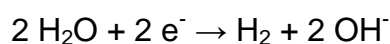
7.2 TESTES DE CORROSÃO

7.2.1 Potencial de Corrosão

O potencial de corrosão (E_{corr}) é o potencial em circuito aberto do sistema alumínio/solução de NaCl. O E_{corr} é um potencial misto resultante da combinação da reação de oxidação do alumínio metálico com a reação de redução, normalmente do solvente. A oxidação do alumínio é representada por:



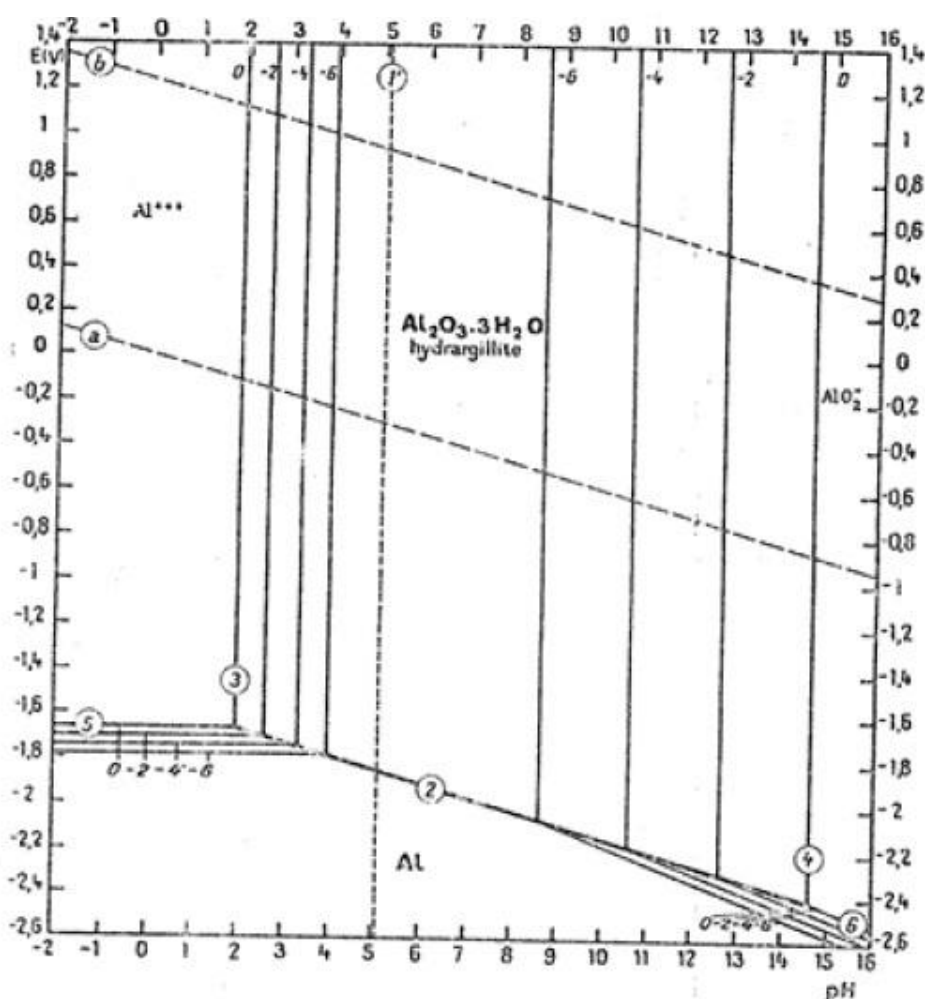
Dois são as reações possíveis para a redução do solvente que, no presente caso, é a água:



O grau de aeração da água determinará qual das duas reações tem maior probabilidade de ocorrer. Como tanto a reação de oxidação do alumínio quanto a reação de redução da água ocorrem sobre diferentes regiões da superfície do metal, os produtos de ambas em solução aquosa, isto é, íons OH^{-} e Al^{3+} , formam uma película de $\text{Al}(\text{OH})_3$, que se desidrata a Al_2O_3 , formando um filme passivante de caráter protetor contra à corrosão do alumínio. A verificação da possibilidade de corrosão do metal em um determinado meio é feita por comparação do E_{corr} medido com o potencial de equilíbrio do Al^{3+}/Al , obtido no Diagrama de Pourbaix (Figura 18). Esse gráfico é um diagrama de equilíbrio termodinâmico Potencial x pH, definindo as

regiões onde o metal é estável na forma metálica (imunidade), na forma de íons (corrosão) ou na forma de óxido (passivação). O diagrama de Pourbaix é um conveniente dispositivo para: *i)* verificar a possibilidade de ocorrência de corrosão; *ii)* verificar as possíveis composições dos produtos de corrosão; *iii)* verificar as possíveis modificações que podem impedir ou minimizar a corrosão.

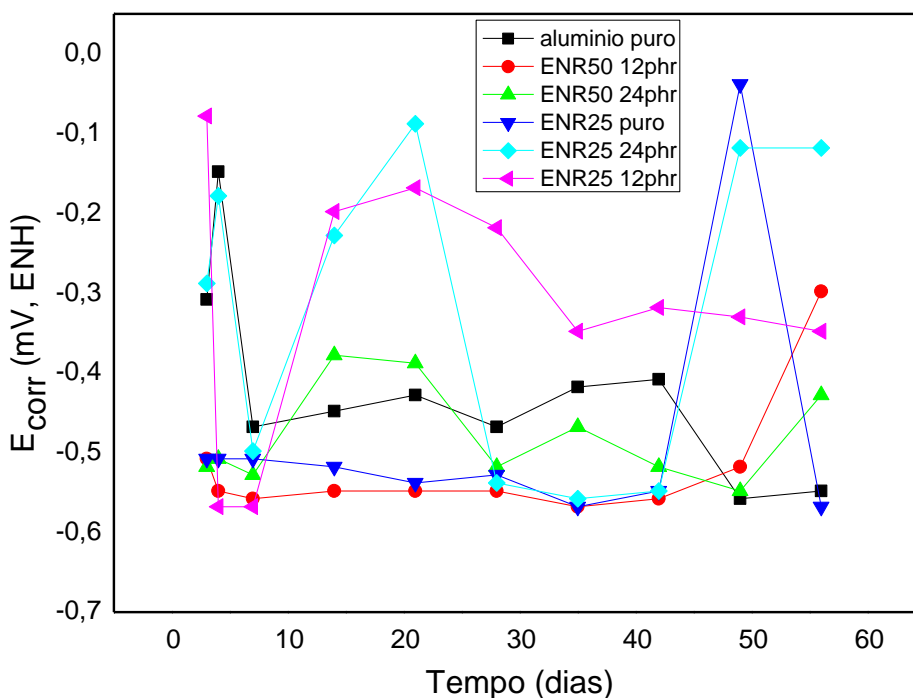
Figura 18 - Diagrama de Pourbaix para o alumínio.



Todas as considerações obtidas a partir do diagrama de Pourbaix são de natureza termodinâmica, não sendo possível a obtenção de indicação da cinética do processo de corrosão. Por isso, as medidas do E_{corr} foram feitas ao longo do tempo.

A Figura 19 apresenta os valores do E_{corr} medidos para o alumínio puro e recoberto com filmes à base de borracha de diferentes composições, ao longo de 56 dias de imersão em solução aquosa de NaCl 3% em massa e pH 6. Esse meio simula água do mar, um ambiente reconhecidamente agressivo para metais.

Figura 19 - Potencial de Corrosão do alumínio com e sem revestimentos ao longo do tempo de imersão.



No primeiro dia de imersão, o alumínio puro e o alumínio recoberto com filmes ENR 25 12phr e ENR25 24phr apresentaram os mais altos valores de E_{corr} . Esses valores, no diagrama de Pourbaix, correspondem ao alumínio passivado com uma película de $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$, provavelmente formada ao ar durante a preparação dos corpos de prova. Para o alumínio recoberto, o óxido está interposto entre o substrato metálico e o filme híbrido de borracha, que deve possuir poros, permitindo parcialmente a entrada de solução e a medida. O alumínio recoberto com filmes ENR 50 12phr, ENR 50 24phr e ENR 25 puro apresentaram os menores valores de E_{corr} , no primeiro dia de imersão, mas ainda dentro da faixa de passividade do alumínio, isto é, com indicativo da presença do filme de óxido de alumínio de caráter protetor. Após 56 dias de imersão, o E_{corr} do alumínio decresce para baixos valores, indicando o ataque do filme de óxido e sua solubilização pelo cloreto. Já os filmes com recobrimento ENR 25 12phr e ENR25 24phr mantêm valores mais altos de E_{corr} , indicando a proteção da camada de filme híbrido por estabilização do óxido da base metálica, isto é, através do impedimento do seu contato com os íons cloreto. O alumínio recoberto com os filmes ENR 50 12phr, ENR 50 24phr e ENR 25 puro, após 56 dias de imersão, apresentaram maiores valores de E_{corr} do que o Al puro, também mostrando caráter protetor, mas de forma menos eficiente que os filmes

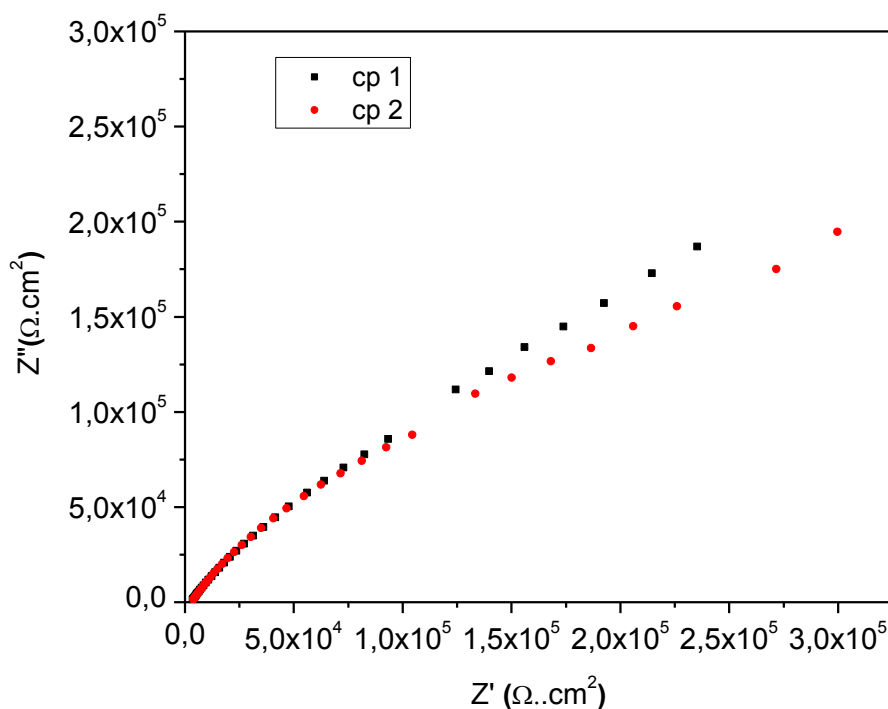
ENR 25 12phr e ENR25 24phr. Provavelmente, a presença de maior teor de ligas duplas, isto é, de ligas não epoxidadas, auxilia na adesão com o substrato. A presença do precursor glicidoxipropiltrimetoxisilano também parece estabilizar a camada de óxido sob o filme, conferindo adesão através de interações entre os átomos de silício e os grupos óxido do $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Essa maior interação confere um aumento do caráter impermeabilizante do filme de borracha, dificultando a entrada da solução com íons agressivos.

Conclusão parcial: a avaliação do Ecorr com o tempo de imersão mostra que o alumínio recoberto com filmes ENR 25 12phr e ENR25 24phr apresentou as melhores propriedades anticorrosivas em meio de cloreto. Provavelmente a maior percentagem de ligas duplas na borracha não epoxidada associada à presença do precursor à base do grupo silano torna o filme de borracha mais aderente e impermeabilizante, dificultando o ataque por cloreto.

7.2.3 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

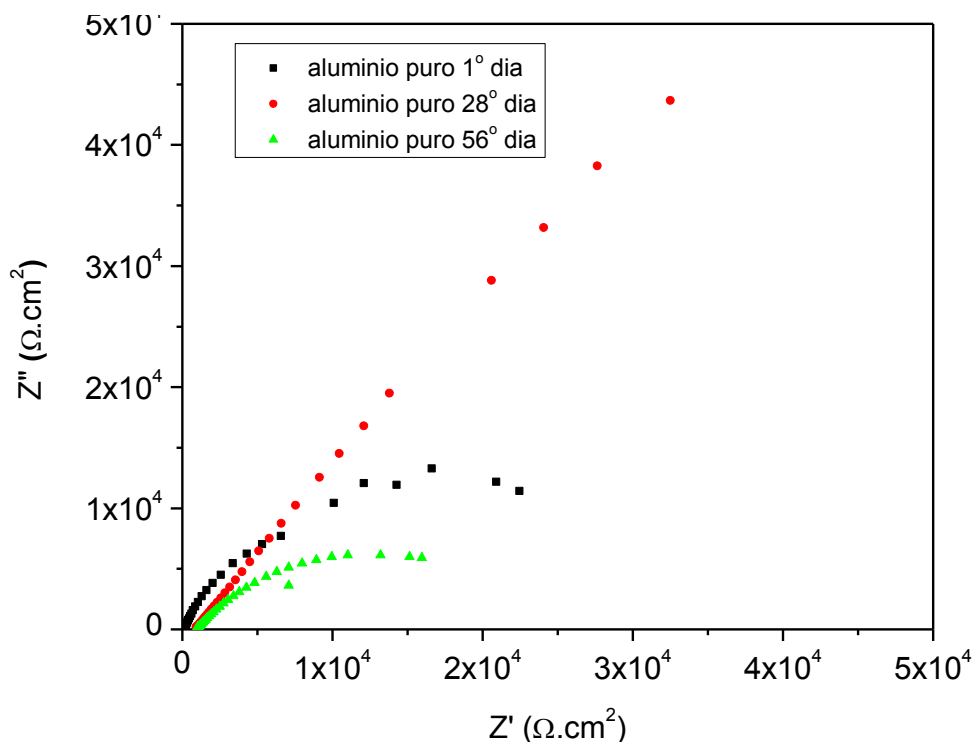
Os experimentos de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) foram feitos no E_{corr} , ao longo dos dias de imersão em NaCl. As medidas foram realizadas em triplicata porque o processo de corrosão metálica é um fenômeno estocástico. A Figura 20 apresenta o diagrama de Nyquist obtido para dois experimentos nas mesmas condições, indicando uma boa reprodutibilidade, mesmo após 14 dias de imersão do corpo de prova de alumínio sem revestimento na solução de trabalho. As maiores diferenças encontradas foram na região da baixa frequência, relativa a processos de transporte de massa. Esse transporte está relacionado à difusão de íons e de água através dos poros do filme passivante de óxido de alumínio.

Figura 20 - Diagrama de Nyquist para o alumínio sem revestimento, após 14 dias de imersão em solução aquosa de NaCl 3% em massa. Reprodutibilidade do ensaio.



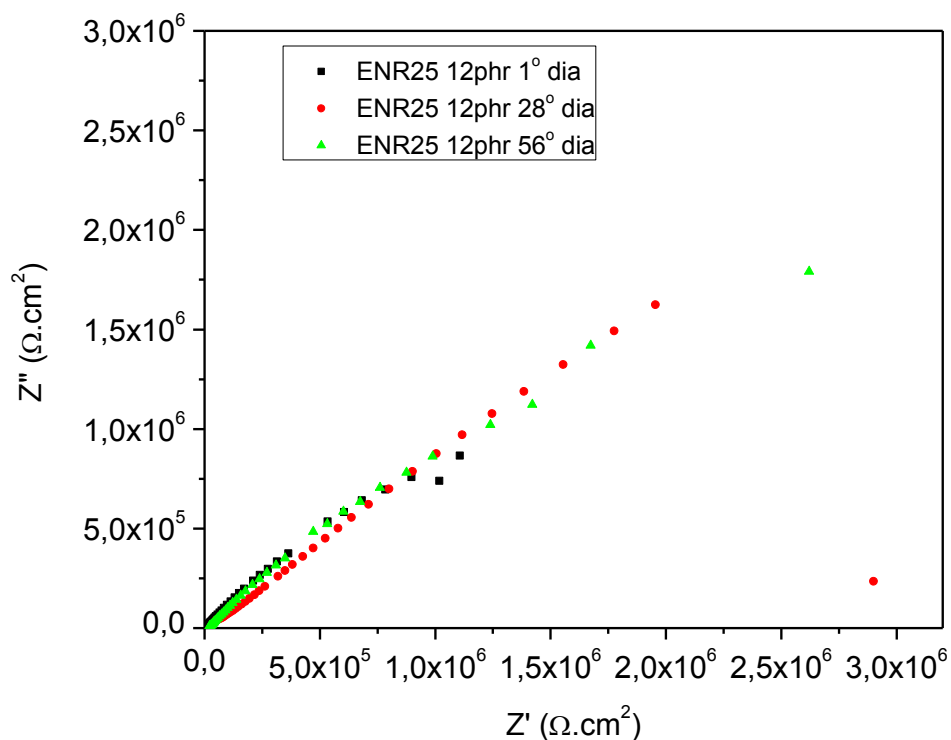
Os diagramas de impedância obtidos para o alumínio puro após o 1º, o 28º e o 56º dias de imersão são mostrados na Figura 21. No primeiro dia de imersão o diagrama de Nyquist apresenta dois arcos capacitivos acoplados. O filme de óxido sobre o alumínio tem uma estrutura de bicamada, consistindo de uma camada espessa, porosa e hidratada, em contato com a solução, e uma camada barreira e compacta, em contato com o metal (JÜTTNER, 1989). O arco na alta frequência está associado ao filme poroso, mais externo, e o arco na baixa frequência, ao filme compacto, interno, de caráter protetor. No 28º dia, o diagrama de impedância apresenta uma reta com inclinação próxima a 45° , característica da impedância de Warburg, associada a processos de transporte de massa. Portanto, ao longo do tempo, a cinética de oxidação do metal é limitada pelo transporte de solução através dos poros do filme. Após 56 dias de imersão, o desaparecimento da impedância de Warburg e sua substituição por um único arco capacitivo indicam a degradação do filme poroso e a presença de um único filme, provavelmente hidratado e menos protetor, já que os valores de impedância, real e imaginária, diminuíram de valor.

Figura 21 - Diagrama de Nyquist para o alumínio sem revestimento, após diferentes tempos de imersão em solução aquosa de NaCl 3% em massa.



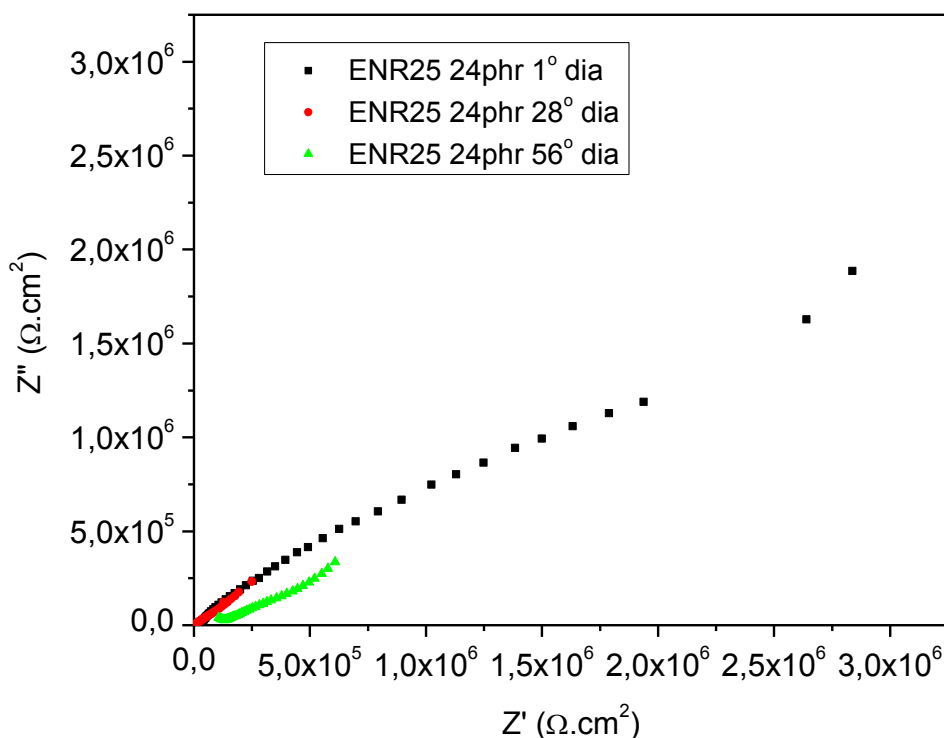
Quando o filme ENR25 12phr é aplicado sobre o de alumínio, os diagramas de impedância tem o mesmo formato para qualquer tempo de imersão (Figura 22). A reta com ângulo de 45° indica uma cinética limitada pelo transporte de massa da solução através dos poros do filme de borracha. A dificuldade imposta pela barreira física, aderente e impermeável, confere ao filme valores de impedância da ordem de 10^6 ($M\Omega.cm^2$). Impedância real (Z') desta ordem de magnitude reflete a resistência do filme ao transporte iônico, que é um impedimento aos processos de corrosão. Impedância imaginária (Z'') também desta ordem reflete baixos valores de capacitância, associadas a filmes espessos, com pouca área em contato com a solução, aderente e protetor. O tempo de imersão parece não ter conferido efeitos deletérios ao filme híbrido de composição ENR25 12phr. O aumento da impedância (real e imaginária) com o tempo de imersão indica a maior dificuldade de a solução difundir através dos poros do filme híbrido.

Figura 22 - Diagrama de Nyquist para o alumínio com revestimento ENR25 após diferentes tempos de imersão em solução aquosa de NaCl 3% em massa.



Para uma cobertura de filme de borracha com a composição ENR25 24phr, isto é, com maior teor de precursor à base de silano (Figura 23), o diagrama de impedância para o 1º dia de imersão apresenta um arco capacitivo na baixa frequência, acoplado a uma reta com ângulo menor que 45°. O arco está associado à cobertura da superfície do alumínio, incluindo filme de óxido e de borracha, e a reta representa a impedância ao transporte de massa acoplada à resistência do filme. Portanto, o impedimento ao transporte de massa é menos marcante na cinética de oxidação do metal do que o filme anteriormente discutido. Provavelmente, os poros são mais abertos ou a cobertura é mais heterogênea, facilitando o acesso de solução, em relação ao filme ENR25 12phr. Mesmo assim, o alto valor de impedância atesta seu caráter protetor.

Figura 23 - Diagrama de Nyquist para o alumínio com revestimento ENR25 24phr após diferentes tempos de imersão em solução aquosa de NaCl 3% em massa.

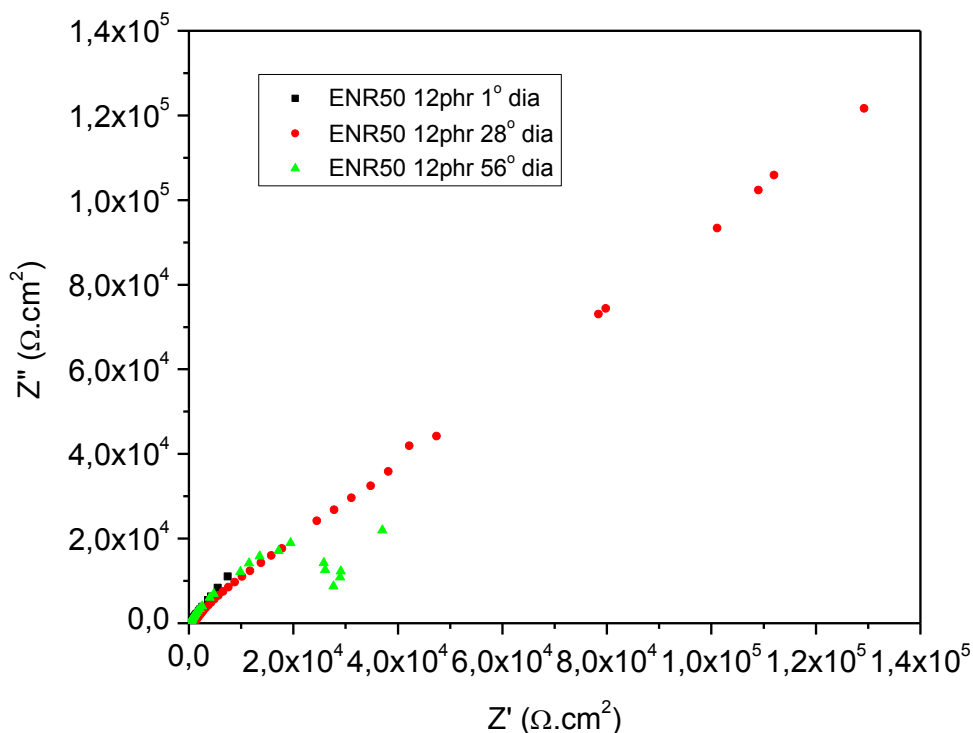


Com o aumento do tempo de imersão, a impedância do sistema diminui. Portanto, o caráter protetor também diminui, mas ainda assim é maior que o do óxido sobre o alumínio puro. Portanto, mesmo que o grupo silano auxilie na estabilização do filme de óxido prévio sobre o metal, seu maior teor causa heterogeneidades morfológicas no filme de borracha que diminuem seu caráter impermeabilizante.

Para o alumínio coberto com o filme de borracha ENR50 12phr, os diagramas mostram um baixo valor de impedância no 1º dia de imersão, comparável ao do alumínio passivado, mas sem filme de borracha (Figura 24). Após 28 dias, a impedância aumenta e tem características de ser ocasionada por dificuldade ao transporte de solução através da camada de filme, atingindo valores maiores do que aqueles apresentados pelo alumínio sem cobertura de borracha, para o mesmo tempo de imersão. Porém, no 56º dia, a impedância, ou seja, o fator de proteção diminuiu novamente. Pode ser concluído, a partir desses resultados, que o aumento do grau de epoxidação diminuiu o poder de adesão e a impermeabilidade do filme híbrido de borracha sobre o substrato. O óxido passivante ficou exposto ao meio

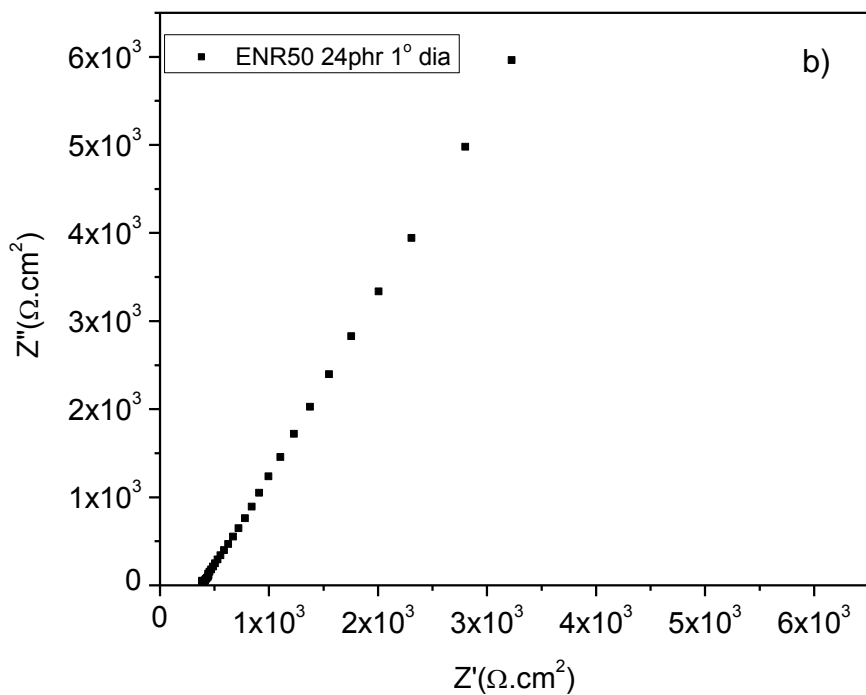
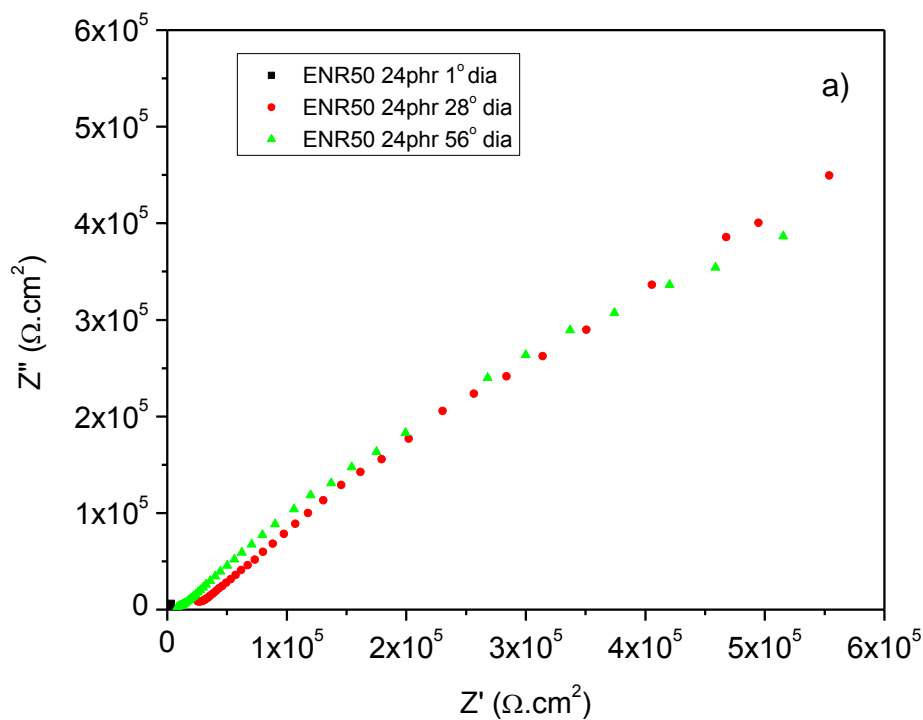
com cloreto, sofrendo seus efeitos dissolutivos e se tornando menos protetor com o tempo.

Figura 24 - Diagrama de Nyquist para o alumínio com revestimento ENR50 12phr após diferentes tempos de imersão em solução aquosa de NaCl 3% em massa.



Para o mesmo grau de epoxidação, mas com o aumento do teor de precursor inorgânico à base de silano, o diagrama de impedância apresenta baixos valores no 1º dia de imersão, que aumentam com o tempo. O diagrama mostra uma reta indicativa de impedância por transporte de massa (Figuras 25, a e b). Esta reta diminui de inclinação com o tempo de imersão. No primeiro dia (detalhe na Fig. 25.b), a inclinação é característica de um sistema capacitivo, onde o filme de borracha atua como dielétrico, dificultando a oxidação do alumínio na interface com o óxido interno. A mudança da inclinação com o tempo mostra que a solução penetra através do filme de borracha, mas ainda assim com uma dificuldade maior que no Al sem cobertura.

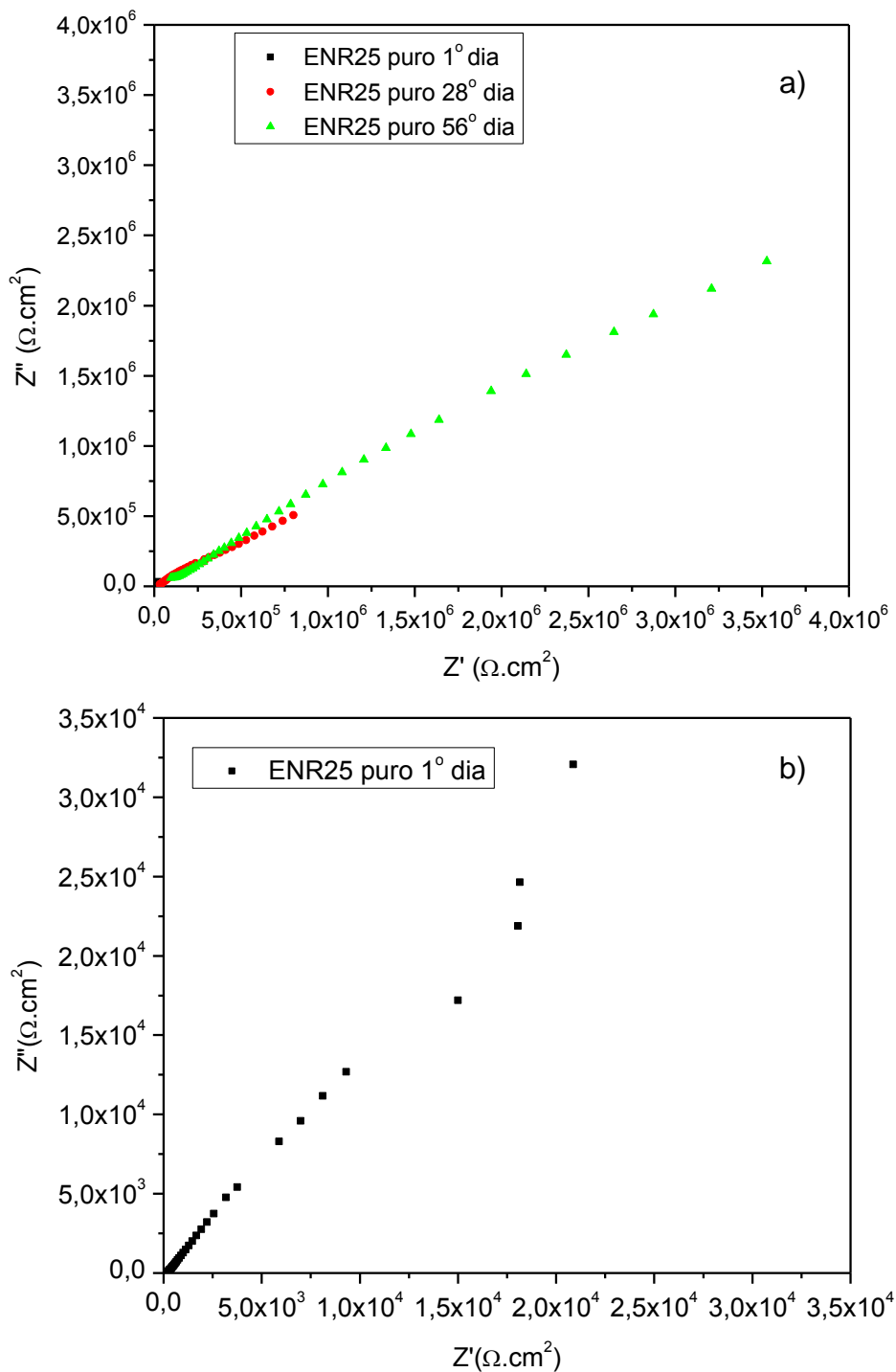
Figura 25 - a) Diagrama de Nyquist para o alumínio com revestimento ENR50 24phr após diferentes tempos de imersão em solução aquosa de NaCl 3% em massa. b) Detalhe do mesmo gráfico para o 1º dia de imersão.



Esses resultados indicam que filmes híbridos obtidos com NR com menor grau de epoxidação (ENR25) foram mais protetores que com maior grau (ENR50). A impedância, ou seja, o fator de proteção principal, é devido à dificuldade ao transporte de solução aquosa através dos poros do filme. Portanto, o filme é mais aderente e homogêneo, provavelmente devido a maior densidade eletrônica das ligações duplas. Para um mesmo grau de epoxidação, o aumento da quantidade de precursor à base de silano adicionado (de 12phr para 24phr) diminui a inclinação da reta representativa da impedância devido ao transporte de solução através dos poros do filme. Isso significa que o transporte foi facilitado e a proteção conferida pelo filme de borracha diminuiu. Provavelmente esse precursor aumenta a heterogeneidade do filme e, com isso, provoca mudanças morfológicas que diminuem sua impermeabilidade. Para comprovar esse efeito, foi feito um experimento com alumínio recoberto apenas com borracha epoxidada ENR25, isto é, sem o precursor inorgânico. Os diagramas de impedância obtidos são apresentados na Figura 26a, com detalhe para o primeiro dia de imersão, na Figura 26b.

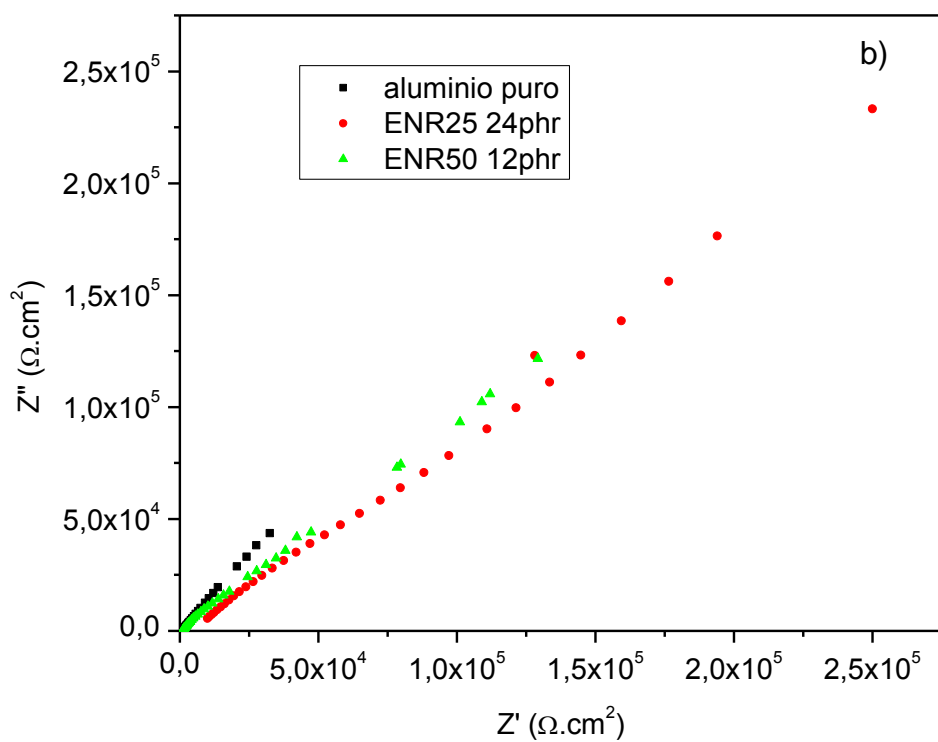
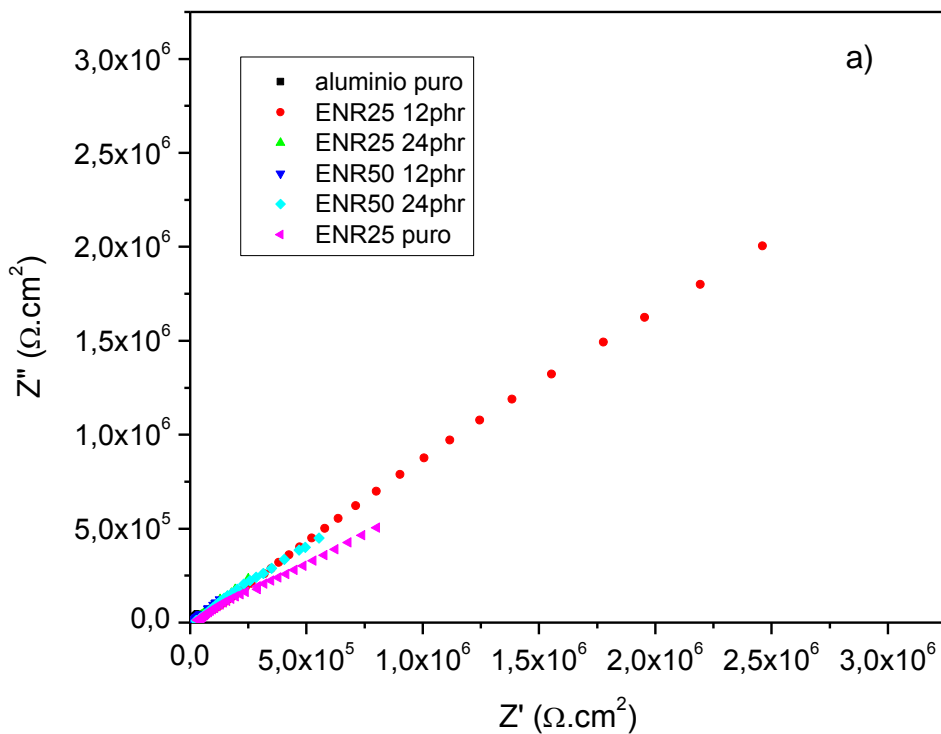
Os resultados apontam para um aumento da impedância com o tempo de imersão, e valores da mesma ordem de grandeza que os filmes com mesmo grau de epoxidação (ENR25), independentemente da presença do precursor glicidoxipropiltrimetoxisilano.

Figura 26 - a) Diagrama de Nyquist para o alumínio com revestimento ENR25 puro após diferentes tempos de imersão em solução aquosa de NaCl 3% em massa. b) Detalhe do mesmo gráfico, para o 1º dia de imersão.



Uma comparação dos diagramas de impedância obtidos para o alumínio coberto com óxido ou com óxido e diferentes filmes de borracha é apresentada na Figura 27a, com detalhe para algumas composições na Figura 27b.

Figura 27 - a) Diagrama de Nyquist para o alumínio sem e com revestimentos de diferentes composições, após 28 dias de imersão em solução aquosa de NaCl 3% em massa. b) Detalhe do mesmo gráfico, para o alumínio puro e coberto com ENR25 24phr e ENR50 12phr.



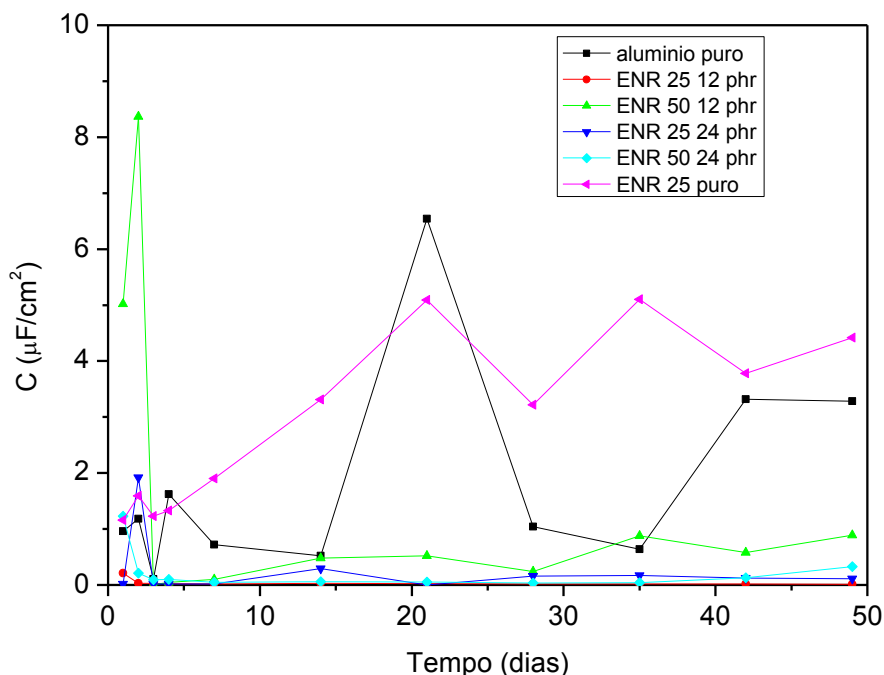
Os gráficos da Figura 27 (a e b) comprovam que os maiores valores de impedância, após 28 dias de imersão, são obtidos para o alumínio recoberto com filme com grau de epoxidação ENR25. Os resultados também mostram que a presença de glicidoxipropiltrimetoxisilano estabiliza o óxido de alumínio, em relação a sua ausência, já que a impedância do filme de borracha ENR25 12phr é maior do que aquele de ENR25 puro. Portanto, a presença do precursor à base de silano parecer influenciar o grau de proteção do filme de borracha através de dois fatores opostos: sua presença estabiliza o óxido metálico sob o filme, provavelmente através de ligações O-Si, mas em excesso origina heterogeneidades morfológicas que permitem o acesso de solução contendo íons agressivos ao filme de óxido.

A Figura 28 mostra os valores da capacitância obtidos para os sistemas substrato de alumínio/óxido de alumínio/solução e substrato de alumínio/óxido de alumínio/filme de borracha/solução, a partir dos resultados de impedância. Essas interfaces podem ser simuladas por um capacitor, onde o óxido de alumínio ou o óxido de alumínio + filme de borracha atuam como dielétrico. A capacitância é definida como $C = (2 \pi f Z_C)^{-1}$. Z_C é a impedância capacitiva, obtida no gráfico de impedância em uma determinada frequência f . Quanto maior a impedância, menor a capacitância do sistema e mais efetivo é o dielétrico à entrada da solução. Portanto, baixos valores de capacitância indicam filmes protetores. Além disso, a capacitância também é definida como: $C = \epsilon \epsilon_0 A/d$, onde ϵ é a constante dielétrica do óxido de alumínio ou do óxido de alumínio + filme de borracha, ϵ_0 é a permissividade do vácuo, A é a área do alumínio e d , a espessura da camada dielétrica, isso é, do filme sobre o metal. Essa equação mostra que filmes mais espessos apresentam menor capacitância, podendo significar maior dificuldade à penetração de solução contendo íons agressivos, como cloreto. A constante dielétrica ϵ depende da composição e da estrutura do dielétrico. É definida como a tendência à polarização, por aplicação de potencial elétrico. A polarização, isto é, o alinhamento em direção ao campo elétrico imposto, depende da viscosidade e da presença de ramificações polares.

Os resultados indicam pouca variação da capacitância do sistema com o tempo de imersão, com exceção para o alumínio sem filme de borracha e com o filme ENR25 puro. Para esses filmes, a solução penetrou nos poros do filme de óxido de alumínio durante o tempo de imersão, aumentando a área de contato filme/solução e, conseqüentemente, a capacitância do sistema. Para os demais

filmes, os baixos e constantes valores de capacitância, principalmente aqueles com formulação ENR25 12phr e ENR25 24phr, indicam seu grau de impermeabilidade e proteção do metal base.

Figura 28 - Variação da capacitância em função do tempo de imersão para o alumínio sem e com revestimentos de diferentes composições, em solução aquosa de NaCl 3% em massa.



A resistência do filme, obtida na região de baixas frequências nos diagramas de impedância, está relacionada à dificuldade à transferência de carga na interface Al/óxido de alumínio. O Al^{+3} gerado nessa interface deve difundir através das camadas de filmes até à solução, para dar prosseguimento a um processo corrosivo. Se a resistência ao movimento iônico é alta, a difusão é dificultada e o processo de corrosão é eliminado. A Figura 29 apresenta os valores de resistência obtidos para o alumínio sem e com filmes de diferentes composições. Os valores de resistência obtidos também são altos, inclusive para o alumínio recoberto com seu óxido, independentemente da presença do filme de borracha. Portanto, a oxidação do Al na interface Al/óxido é dificultada essencialmente pela presença do óxido passivante. Essa situação não varia, mesmo após 56 dias de imersão em solução de cloreto. Após esse tempo, os mais altos valores de resistência foram obtidos para os filmes

com 25% de grau de epoxidação, mostrando mais uma vez seu grau de adesão e proteção do óxido de alumínio (Figura 30).

Figura 29 - Variação da resistência à polarização em função do tempo de imersão para o alumínio sem e com revestimentos de diferentes composições, em solução aquosa de NaCl 3% em massa.

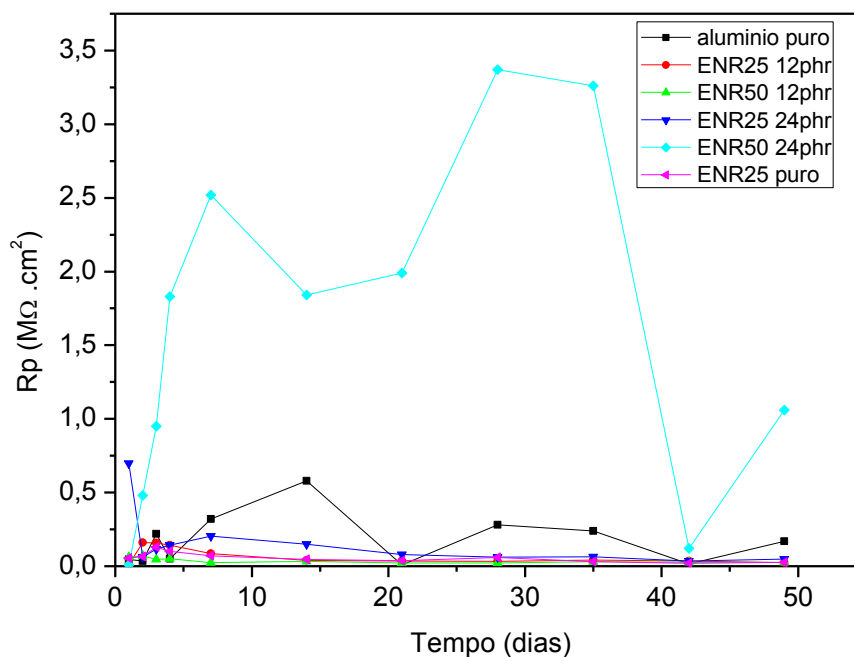
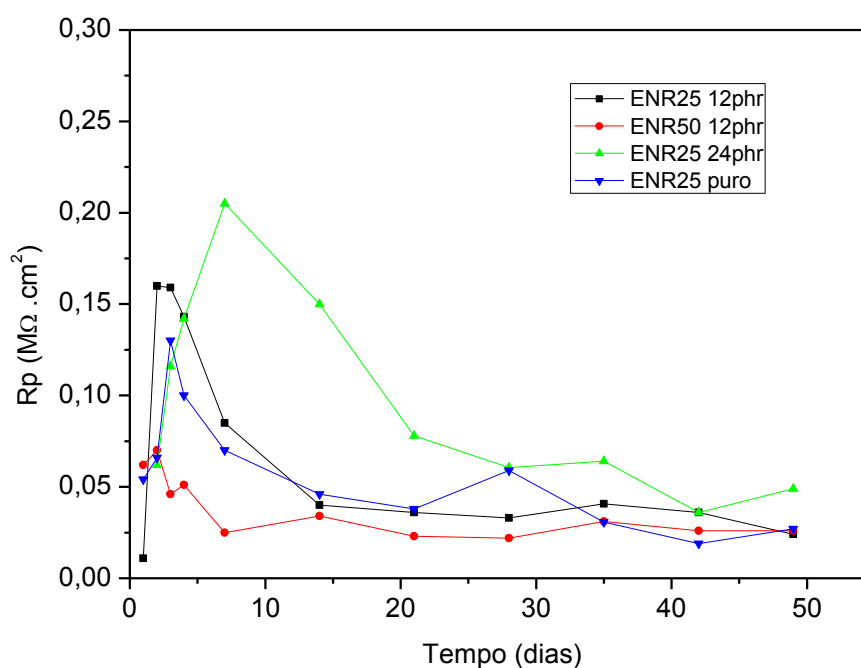


Figura 30 - Variação da resistência à polarização em função do tempo de imersão para o alumínio sem e com revestimentos de diferentes composições, em solução aquosa de NaCl 3% em massa, incluindo apenas alumínio recoberto com filmes ENR25 puro, ENR25 12phr, ENR25



Conclusão Parcial: medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica ao longo do tempo de imersão indicam que a proteção conferida pelos filmes de borracha com diferentes composições ao alumínio estão relacionadas principalmente à dificuldade do transporte de solução através de poros e lamelas. Os resultados não comprovam alteração na camada prévia de óxido de alumínio sob o filme híbrido de borracha, como ocorre para o alumínio sem cobertura. Entre os diversos filmes testados, os que apresentaram maior caráter impermeabilizante foram os com composição ENR25 12phr e ENR25 24phr, indicando que um menor grau de epoxidação colabora para maior aderência. Para um mesmo grau de epoxidação, os resultados mostram que a presença de glicidoxipropiltrimetoxisilano estabiliza o óxido de alumínio, em relação a sua ausência mas, em excesso, origina heterogeneidades morfológicas que permitem o acesso de solução contendo íons agressivos ao filme de óxido.

8 CUSTOS

As tabelas a seguir apresentam os custos referentes aos produtos químicos necessários para produzir os filmes sintetizados neste projeto tecnológico. Para obter o valor do filme para cada corpo de prova, o custo final do filme foi dividido por três pois as imersões foram feitas em triplicata.

Tabela 3 - Custo para produzir os filmes com 12phr de GPTMS

Componentes	Quantidade	Custos (R\$)
ENR	2 g	0,06
GPTMS	0,224 mL	0,44
THF	40 mL	7,16
$\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	3 mL (5%)	0,246
Filme		7,90
Preço por corpo de prova		2,63

Tabela 4 Custo para produzir os filmes com 24phr de GPTMS

Componentes	Quantidade	Custos (R\$)
ENR	2 g	0,06
GPTMS	0,448 mL	0,88
THF	40 mL	7,16
$\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	3 mL (5%)	0,246
Filme		8,35
Preço por corpo de prova		2,80

Nas tabelas acima, para o cálculo dos custos, foram utilizadas as seguintes bases de preços:

- GPTMS p.a. (100mL) – R\$197,00
- THF alto teor de pureza (L) – R\$179,00
- $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (100mL) – 164,00
- Borracha Natural (Kg) – R\$14,00

Todos os reagentes foram utilizados como fornecidos pelos fabricantes.

O GPTMS p.a e o $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ foi adquirido da Empresa Sigma-Aldrich e o THF p.a fornecido pela Empresa Merck. A Qualidade do solvente THF é requisito para o sucesso da formação do híbrido.

O valor do fardo da borracha natural foi informado pela empresa Mafer – RubberSul.

A fim de avaliar a viabilidade econômica dos filmes sintetizados, uma análise de custo do processo de cromatização, convencional processo anticorrosivo em metais, também foi feita como comparação ao método proposto nesse trabalho.

O processo de cromatização utilizado na indústria tem como composição:

- dicromato de sódio = 200 g/L
- ácido sulfúrico = 10 g/L

Para uma camada fina transparente, é necessário 0,5 g de cromo depositado por metro quadrado de peça.

Assim, para peças de dimensões 4cmx2cm (medidas dos corpos de prova utilizados nesse projeto), as quantidades dos reagentes necessárias para cobri-los, assim como seus valores, estão descritas na Tabela 5.

Tabela 5 - Custo do processo de cromatização.

Reagentes	Quantidade (g)	Valor (R\$)
Dicromato de sódio	0,0007	0,36
Ácido sulfúrico	0,000035	0,28
Preço por corpo de prova		0,64

Na tabela acima, para o cálculo dos custos, foi utilizada como base de preços a empresa Sigma Aldrich:

Dicromato de sódio (1Kg) = R\$520,00

Ácido Sulfúrico (100mL) = R\$152,00

O custo do processo de corrosão é significativamente barato, por isso é ainda é o processo mais utilizado na indústria atualmente. Ainda que mais caro, o método proposto é viável economicamente, considerando a alta eficiência na proteção

anticorrosiva e, principalmente, pelo fato de ser ambientalmente correto e não ser prejudicial à saúde humana.

Ainda, como descrito anteriormente, a deposição dos filmes no metal, foram feitas por imersão e o gel formado não foi todo utilizado na cobertura dos corpos de prova. Isso significa que é possível realizar um maior controle da quantidade de filme aplicado obtendo-se uma maior área de metal coberta, o que torna o produto ainda mais barato.

9 CONCLUSÃO CRÍTICA

É possível obter filmes híbridos a partir de borracha natural epoxidada e Glicidoxipropiltrimetoxisilano (GPTMS). As propriedades finais dependem tanto do grau de epoxidação da borracha quanto do teor de precursor inorgânico utilizado na obtenção do filme. Após a gelificação do sistema e da evaporação do solvente, os filmes apresentam-se, macroscopicamente homogêneos e não mais se dissolvem em THF, o que é um indicativo de que ocorre uma interligação da borracha epoxidada e o precursor inorgânico.

Dentre as composições analisadas, a de melhor desempenho mecânico foi o filme ENR25 com 24 phr de GPTMS, como consequência da morfologia, tamanho dos domínios da sílica e do teor de carga.

Tanto as avaliações dos potenciais de corrosão, quanto as medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica, apontaram os filmes ENR25 12phr e ENR25 24phr como os de melhor desempenho frente à corrosão do alumínio 1020. Apresentam propriedades de barreira que dificultam a passagem de solução, impedindo o ataque corrosivo da solução salina ao alumínio. Isto pode também ser atribuído à formação de redes interpenetrantes do precursor inorgânico com a matriz polimérico, o que permitiu um bloqueio dos poros dos revestimentos, resultando em uma melhoria anticorrosiva significativa.

Os Diagramas de Nyquist apresentaram-se como arcos capacitivos incompletos, indicando que os filmes caracterizam-se como dielétricos.

Os filmes híbridos, além de ambientalmente corretos, são viáveis economicamente, tornando possível a substituição do processo de cromatização na indústria.

BIBLIOGRAFIA

- AIROLDI, C. et al. Alcóxidos como precursores na síntese de novos materiais através do processo sol-gel. **Química Nova**. Campinas, v.27, n.1, p 84, 2004.
- ALFAYA, A. A. S. et al. A utilização de materiais obtidos pelo processo de sol-gel na construção de Biossensores. **Química nova**, Campinas, v. 25, n.5, p. 835-841, 2002.
- BALLARD, R. L. et al. Inorganic-organic hybrid coatings with mixed metal oxides. **European Polymer Journal**, USA, v. 37, n. 2, p.391, 2001.
- BRASIL, M.C. Filmes híbridos orgânico-inorgânicos a partir de óleo de soja funcionalizado. 2006. 124f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2006.
- BECHI, D. M. **Filmes híbridos orgânico-inorgânicos baseados em óleo de mamona funcionalizado**. 2009. 111f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.
- BEILEN, J. V. et al. **Alternative Sources of Natural Rubber**, Newbury: CPL Press, 2006. 65p.
- DALMORO, V. Revestimentos a base de TEOS com incorporação de ácidos fosfônicos como pré-tratamento para ligas de alumínio. 2009. 104f. Dissertação (Mestrado em química) – Universidade Federal do Rio Grande do sul, Porto alegre, 2009.
- DE LUCA, M. A. et al. Synthesis and characterization of epoxidized styrene-butadiene rubber/silicon dioxide hybrid materials. **Journal of Applied Polymer Science**, Porto Alegre, v.92, p. 798-803, 2004.
- DE LUCA, M. A. et al. Synthesis and characterisation of elastomeric composites prepared from epoxidised styrene butadiene rubber, 3-aminopropyltriethoxysilane and tetraethoxysilane. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, Porto Alegre, v.49, p. 150-158, 2009.
- DUNN, B. et al. Molecules in Glass: Probes, Ordered Assemblies, and Functional Materials. **Accounts of Chemical Research**, California, v.40, n.9, p. 747, 2007.
- ESTEVES A.C.C. et al. Nanocompósitos de matriz polimérica: estratégias de síntese de materiais híbridos. **Química Nova**, Portugal, v.27, n.5, p.798-806, 2004.
- GELLING, I. R et al. Chemical Modification of Natural Rubber. In: ROBERTS, A. D. **Natural rubber science and technology**, Oxford , Malaysian Rubber Producers Research Association, Oxford University Press, 1990, p. 361-449.
- GENTIL, V. **Corrosão**, 3.ed. Rio de Janeiro: Afiliada, 1999. 348p

HENCH, L. L. et al. The sol-gel process. **Chemical. Reviews**, Florida, v.90, n.1, p. 33-72, 1990.

HENRY, M. et al. Role of Complexation in the Sol-Gel Chemistry of Metal-Oxides. **ChemInform**, New York, v.24, n5, p. 26-28, 1992.

HOON, C.T. Epoxidized Natural Rubber (ENR-50) Stabilized Gold and Platinum Organosols. 2006. 131f. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Universiti Sains Malaysia, Malásia, 2006.

HIRATSUKA, R. S. et al, O processo sol-gel: uma visão físico-química. **Química Nova**, Araraquara, v.18, n. 1, p.171, 2005.

IKEDA, Y. et al. Effect of catalyst on *in situ* silica reinforcement of styrene-butadiene rubber vulcanizate by the sol-gel reaction of tetraethoxysilane. **Journal of Materials Chemistry**, Kyoto, v.7, n.3, p. 455-458, 1997.

INNOCENZI, P. et al. Sol-gel reactions of 3-glycidoxypropyltrimethoxysilane in a highly basic aqueous solution. **Dalton Transactions**, Cambridge, v.42, p.9146–9152, 2009.

JORGE, R. M. et al. Caracterização físico-mecânica de filmes de borracha natural epoxidada curáveis em temperatura ambiente. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Paulo, v.19, n.4, p.329-335, 2009.

JOSE, N. et al. Materiais híbridos orgânico-inorgânicos: preparação e algumas aplicações. **Química Nova**, Salvador, v.28, n.2, p.281-288, 2005.

JUDEINSTEIN, P. et al. Hybrid organic–inorganic materials: a land of multidisciplinary. **Journal of .Materials. Chemistry**, France, v.6, n.4, p.511, 1996.

JÜTTNER, W. J. et al. The role of surface in homogeneities in corrosion processes- electrochemical impedance spectroscopy (EIS) on different aluminium oxide films. **Corrosion Science**, Berlin, v.29, n.2-3, p.270-288, 1989.

MARK, J. E., Ceramic-reinforced polymers and polymer-modified ceramics. **Polymer Engineering and Science**, v.36, n.24, p.2905-2915, 1996.

METROKE, T. L. et. al. Spectroscopic and corrosion resistance characterization of GLYMO–TEOS Ormosil coatings for aluminum alloy corrosion inhibition. **Progress in Organic Coatings**, Estados Unidos, n.44, p.295-305, 2002.

OKWU, U. N. et al. Preparation and properties of thioglycollic acid modified epoxidised natural rubber and its blends with natural rubber. **European Polymer Journal**, Nigeria, v.37, n.11, p.2253-2258, 2001.

PILZ, M. et. al. Sol-gel derived coatings for outdoor bronze conservation. **Journal of. Sol-Gel Science and. Technology**. Germain, v.8, n.3, p 8, 1997.

POLSHETTIWAR, V. et al. Pd-N-heterocyclic carbene (NHC) organic silica: synthesis and application in carbon-carbon coupling reactions. **Tetrahedron**, Estados Unidos, v. 64, n.4, p. 4637, 2008.

RATNAM, C. T. et al. The effect of electron beam irradiation on the tensile and dynamic mechanical properties of epoxidized natural rubber. **European Polymer Journal**, Malaysia, v. 37, n. 8, p.1667-1676, 2001.

ROCHA, T. L. A. C. et al. Estudo da Modificação Química de Polidienos do Tipo SBR e BR. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, Germain, v. 14, n 5, p. 318-321, 2004.

ROCHA, T.L.A.C. Influência da Modificação Química de Polidienos sobre suas Propriedades Finais, 2003, 141f. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2003.

SARMENTO, V.H.V. et al. Corrosion protection of stainless steel by polysiloxane hybrid coatings prepared using the sol-gel process. **Surface and Coatings Technology**, Araraquara, v. 204, n. 16-17, p. 2689-2701, 2010.

SCHOTTNER, G. Hybrid sol-gel-derived polymers: applications of multifunctional materials. **Chemistry of Materials**. Germain, v.13, n10, p 3422, 2001.

VAIA, R. A. et al. Synthesis and properties of two-dimensional nanostructures by direct intercalation of polymer melts in layered silicates. **Chemistry of Materials**, New York, v.5, n.12, p.1694, 1993.

WATLING, J. D. et. al. Condensation of Glycidoxypropyltrimethoxysilane to Afford Siloxane Pre-polymers Useful in the Preparation of Hardcoating Resins. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, Australia, v.28, p.167–174, 2003

WILKES, G. L. et al. Organic-Inorganic Hybrid Network Materials by the Sol-Gel Approach. **Chemistry of Materials**, Virginia, v.8, n.8, p.1667, 1996.

ZANDI-ZAND, R. Organic-inorganic hybrid coatings for corrosion protection of 1050 aluminum alloy. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Iran, p.1307–1311, 2005.

ZOPPI, R. A. et al. Uso do processo sol-gel na obtenção de materiais híbridos organo-inorgânicos: preparação, caracterização e aplicação em eletrólitos de estado sólido. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, Campinas, v.7, n.4, p 27-36, 1997.