

AValiação DO COMPORTAMENTO DE UM FILME HÍBRIDO ELASTOMÉRICO A BASE DE NR/GPTMS COMO REVESTIMENTO METÁLICO

Tatiane de Macedo Miceli^{1*}, Marly Maldaner Jacobi¹, Emilse Agostini Martini¹

¹ Instituto de Química - UFRGS – RS (tatimiceli@hotmail.com)

Resumo– Filmes híbridos orgânico-inorgânicos a partir de borracha natural epoxidada (ENR) e do precursor inorgânico o glicidoxipropiltrimetoxissilano (GPTMS) foram sintetizados e avaliados como revestimento protetor anticorrosivo em alumínio 1020 através O seu potencial da Espectroscopia de Impedância Eletroquímica. Os baixos valores de capacitância determinados caracterizam os filmes 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 inverso. Estes fatores apontam para o potencial dos filmes híbridos como barreira contra a corrosão do alumínio em meio de cloreto. Os filmes híbridos apresentam boa resistência mecânica dependente do teor de GPTMS e não mais se dissolvem em THF, apenas incham. Estes fatores são um forte indicativo de que houve reação química entre o precursor inorgânico e a ENR, gerando uma rede interpenetrante entre os dois componentes.

Palavras-chave: materiais híbridos, borracha natural epoxidada, corrosão, alumínio 1020.

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 matéria prima.[1]

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. [2]

Desde a década de 80 vem se acentuando o número de estudos nesta área, destacando-se a preparação de géis inorgânicos, impregnados por polímeros orgânicos [3] com um grande número de aplicações para os materiais orgânico-inorgânicos em diversas áreas, tais como em catálise [4], optoeletrônica [5], dispositivos magnéticos, tintas e revestimentos [6].

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 [7]

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 Glicidoxipropiltrimetoxissilano (GPTMS). É condição necessária que a temperatura de cura do revestimento polimérico para aplicação em áreas grandes seja a ambiente [8]. O processo sol-gel é o método mais adequado para esses casos, pois geralmente a cura ocorre à temperatura ambiente [9].

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 [10].

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 silanos, 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 [11], [12].

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 matéria prima.[1]

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. [2]

Desde a década de 80 vem se acentuando o número de estudos nesta área, destacando-se a preparação de géis inorgânicos, impregnados por polímeros orgânicos [3] com um grande número de aplicações para os materiais orgânico-inorgânicos em diversas áreas, tais como em catálise [4], optoeletrônica [5], dispositivos magnéticos, tintas e revestimentos [6]

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 [7]

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 Glicidoxipropiltrimetoxissilano (GPTMS). É condição necessária que a temperatura de cura do revestimento polimérico para aplicação em áreas grandes seja a ambiente [8]. O processo sol-gel é o método mais adequado para esses casos, pois geralmente a cura ocorre à temperatura ambiente [9].

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 [10].

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 [11], [12].

Parte Experimental

1) Materiais e Metodologia

Materiais: ENR 25 e ENR 50, Borracha natural epoxidada comercial em 25 e 50% de suas unidades unidas epoxidadas, GPTMS (3-Glicidoxipropiltrimetoxissilano, placas de alumínio 1020.

1.1) Preparação das peças de alumínio

A fim de tornar mais eficiente a aderência do filme depositado sobre a superfície metálica, um pré-tratamento mecânico de polimento da superfície do alumínio foi feita. O processo de lixamento consiste no polimento com 2 granulações de lixas diferentes, lixa 600 e lixa 400, seguido de um “desengraxe” da superfície com álcool e acetona.

1.2) Formação dos filmes

Para a formação dos filmes, 2g de borracha epoxidada foram dissolvidas, sob agitação, em cerca de 40mL de THF. A essas soluções adicionou-se o precursor 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). O sistema foi mantido sob agitação por dez minutos para garantir a homogeneização. Foi adicionado gota a gota e, sob forte agitação, o catalisador BF₃ previamente diluído a 5%, até a mistura reacional atingir o pH próximo a 3. Após, a homogeneização do sistema, seguiu-se a deposição do filme.

1.3) Deposição do filmes no 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 por aproximadamente 10 minutos imersas na mistura e em seguida foram retiradas da mistura possibilitando-se uma evaporação lenta do solvente.

1.4) Caracterização dos filmes

Os corpos de prova foram dimensionados com um tamanho fixo para o ensaio, de 30 mm de comprimento, aproximadamente 8 mm 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.

Para a avaliação de inchamento em THF, observou-se o comportamento dos filmes quando imersos em THF. e mediu-se o aumento da massa do filme (filme inchado), depois de 3 dias de inchamento, sob temperatura constante de 30°C.

1.5) Testes de Corrosão

A técnica eletroquímica utilizada para a avaliação da proteção contra a corrosão foram medidas de Impedância Eletroquímica no Potencial de Corrosão durante um tempo de imersão de 30 dias. A célula eletroquímica 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 a 3,5%. Os experimentos foram realizados em triplicata, em célula aberta e na temperatura ambiente. Aplicou-se uma onda senoidal de potencial no ECORR de 10 mV de amplitude, entre 1MHz a 100 mHz de frequência, utilizando um potenciostato Autolab - PGSTAT 30.

Resultados e Discussão

1. Resistência Mecânica

A Figura 1 apresenta o comportamento tensão-deformação dos filmes híbridos. Os filmes puros de NR não puderam ser analisados porque sem carga de reforço e não reticulados são muito difíceis de manusear. A melhor resistência é apresentada pela filme ENR25 com 24 phr de precursor inorgânico GPTMS. O filme ENR25 12 phr apresentou boa elongação, mas uma resistência à tração bem menor. Os filmes da ENR50 apresentaram baixa elongação o que em parte pode ser atribuído a maior rigidez desta borracha proveniente do alto grau de epoxidação. A resistência mecânica deve estar relacionada à morfologia do filme, ao número de interligações da fase inorgânica com a fase orgânica.

A Figura 2 apresenta o grau de inchamento (gramas de solvente/grama de borracha) dos filmes em THF. Observa-se que o mesmo está mais relacionado ao teor de sílica do que à natureza da matriz. Os filmes à base de ENR25 apresentaram um grau de inchamento levemente superior aos de ENR50, fato que pode estar relacionado ao grau de epoxidação. O fato dos filmes não mais se dissolverem e apresentarem boas propriedades mecânicas é um forte indicativo de que realmente, temos um material híbrido, ou seja a interligação entre a matriz borracha e o precursor inorgânico GPTMS.

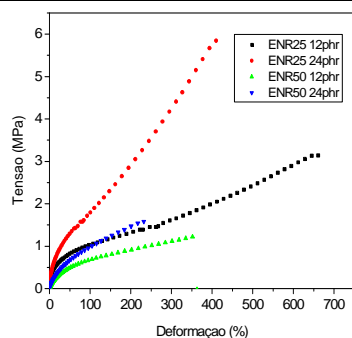


Figura 1 - Comportamento mecânico dos filmes ENR25 e ENR50 com diferentes teores de GPTMS

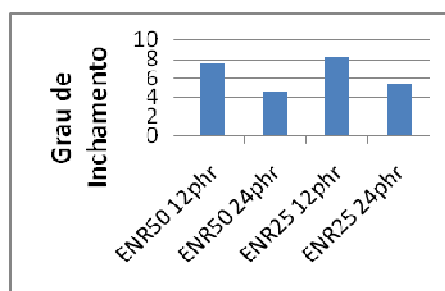


Figura 2 : Grau de inchamento dos filmes.

2. Comportamento frente à Corrosão

2.1 Potencial de Corrosão

A avaliação do Ecorr com o tempo de imersão (Fig 3) 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 não epoxidadas restantes na ENR25 associada à presença do precursor à base do grupo silano torna estes filmes mais aderentes e impermeabilizante, dificultando o ataque por cloreto.

2.2 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

Medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica ao longo do tempo de imersão (Figs. 4 e 5) 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 glicidoxipropiltrimetoxissilano 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.

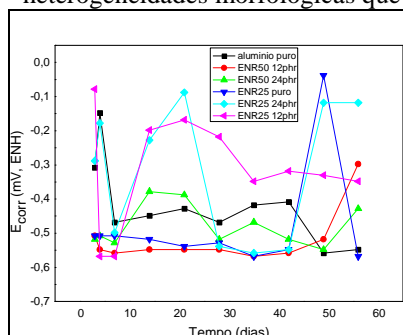


Figura 3. Potencial de Corrosão do alumínio com e sem revestimentos ao longo do tempo de imersão

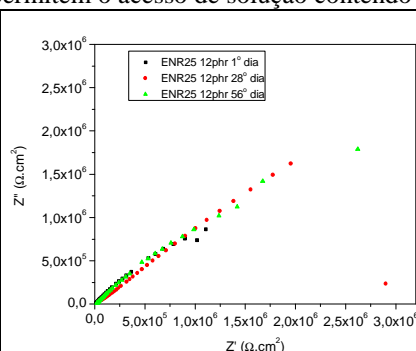


Figura 4. Diagrama de Nyquist para o alumínio com revestimento ENR25 12phr em função do tempo de imersão.

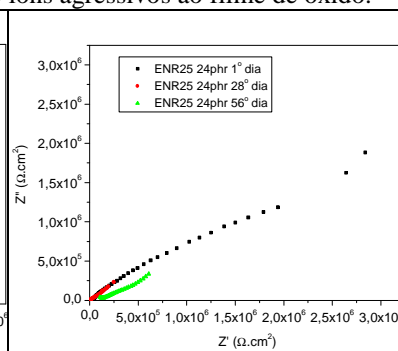


Figura 5. Diagrama de Nyquist para o alumínio com revestimento ENR25 24phr em função do tempo de imersão.

Conclusão

É possível obter filmes híbridos a partir de borracha natural epoxidada e Glicidoxipropiltrimetoxissilano (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, o que deve ser consequência da natureza da borracha e da carga, do teor de carga e da morfologia, distribuição e tamanho dos domínios da sílica. Estes filmes podem ser utilizados como revestimento de placas metálicas. O seu potencial de recobrimento de placas de alumínio 1020 foi avaliado. 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 em solução de NaCl a 3%. Esses filmes apresentam propriedades de barreira que dificultaram 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 polimérica, o que permitiu um bloqueio dos poros dos revestimentos, resultando em uma melhoria anticorrosiva significativa.

Referências

- [1] Y. Ikeda, et al. *Journal of Materials Chemistry*, Kyoto, v.7, n.3, p. 455-458, 1997.
- [2] J. E., Mark, *Polymer Engineering and Science*, v.36, n.24, p.2905-2915, 1996.
- [3] R. S., Hiratsuka et al, *Química Nova*, Araraquara, v.18, n. 1, p.171, 2005.
- [4] V. Polshettiwar, et al. *Tetrahedron*, Estados Unidos, v. 64, n.4, p. 4637, 2008.
- [5] B. Dunn et al. *Accounts of. Chemical Research*, California, v.40, n.9, p. 747, 2007.
- [6].G. L.Wilkes et al. **Chemistry of. Materials**, Virginia, v.8, n.8, p.1667, 1996.
- [7]. DALMORO, V. Dissertação (Mestrado em química) – Universidade Federal do Rio Grande do sul, Porto alegre, 2009.
- [8] M. Pillz et. al. **Journal of. Sol-Gel Science and. Technology**. Germain, v.8, n.3, p 8, 1997.
- [9] C. Airoidi et al. **Química Nova**. Campinas, v.27, n.1, p 84, 2004.
- [10] G. Schottner. **Chemistry of. Materials**. Germain, v.13, n10, p 3422, 2001.
- [11] M. A. De Lucca et al. **Journal of Applied Polymer Science**, Porto Alegre, v.92, p. 798-803, 2004.
- [12], M. A. De Lucca et al. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, Porto Alegre, v.49, p. 150-158, 2009.