ERNESTO BRAVO ANÁGUA

REVESTIMENTO HÍBRIDO À BASE DE TEOS/MPTS/MMA PARA PROTEÇÃO DE AÇO-CARBONO E QUINONAS COMO AGENTE ANTI-GELIFICANTE

São Paulo

2016

ERNESTO BRAVO ANÁGUA

REVESTIMENTO HÍBRIDO À BASE DE TEOS/MPTS/MMA PARA PROTEÇÃO DE AÇO-CARBONO E QUINONAS COMO AGENTE ANTI-GELIFICANTE

Dissertação apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para a obtenção do Título de Mestre em Ciências

Área de Concentração:
Engenharia Química

Orientadora: Profa. Dra. Idalina Vieira Aoki

São Paulo

2016

Este exemplar foi revisado e corrigido em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, _____ de _____ de _____

Assinatura do autor: _____

Assinatura do orientador: _____

Catalogação-na-publicação

Bravo-Anagua, Ernesto Bravo Anagua
REVESTIMENTO HÍBRIDO À BASE DE TEOS/MPTS/MMA PARA PROTEÇÃO DE AÇO-CARBONO E QUINONAS COMO AGENTE ANTI GELIFICANTE / E. B. A. Bravo-Anagua -- versão corr. -- São Paulo, 2016.
174 p.

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Química.

1.Revestimento híbrido 2.Sol-gel 3.Quinonas 4.Tempo de prateleira 5.Gelificação I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Química II.t.

RESUMO

O problema de corrosão é frequente para ligas ferrosas, notadamente o aço carbono. Para evitar os danos causados pela corrosão, uma série de processos é utilizada como o uso de ligas mais resistentes, filmes de pré-tratamento e a aplicação posterior de tintas ou vernizes, aplicação de banhos eletrolíticos para eletrodeposição de metais e outros. Os últimos desenvolvimentos tecnológicos relacionados à nanotecnologia trazem alternativas que consiste na aplicação de uma camada muito fina baseada em silanos como pré-tratamento de aço carbono para posterior pintura a fim de aumentar a aderência desta ao substrato pintado.

Este pré-tratamento surge como alternativa ao uso de materiais nocivos ao meio ambiente e à saúde, como são o processo de fosfatização e os compostos de cromo hexavalente aplicados como eventuais passivantes após a fosfatização.

Questões ambientais, de segurança e de custos têm sido consideradas, atualmente, no que diz respeito à utilização desses processos. Por esta razão, aumentaram as pesquisas de outros métodos de proteção contra a corrosão para aço carbono. O uso de silanos tem demostrado ser uma alternativa promissora como pré-tratamento por serem promotores de aderência e conferirem melhor resistência contra a corrosão em diferentes aplicações. A aplicação de pré-tratamentos com filmes híbridos, isto é, com características de filmes orgânicos como flexibilidade e características de filmes inorgânicos ou cerâmicos como elevada dureza e resistência a altas temperaturas, tem sido estudada com relativo sucesso.

O presente trabalho apresenta o uso de revestimentos híbridos tetraetilortosilicato/metacriloxipropiltrimetoxisilano/metacrilato de metila, TEOS/MPTS/MMA, como pré-tratamento para aço-carbono com a finalidade de retardar ou diminuir o processo da corrosão e o emprego de quinonas como agente anti-gelificante da solução precursora do híbrido, aumentando sua vida de prateleira. A avaliação da resistência à corrosão dos filmes obtidos foi feita por técnicas eletroquímicas como espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), medida da resistência de polarização linear (Rp) e levantamento de curvas de polarização. Também foi realizado o estudo com quinonas para retardar o envelhecimento das soluções de híbrido e aumentar o tempo de vida em prateleira. Alguns fatores

estudados foram: tempo de polimerização, uso de quinonas como agente anti-gelificante (nesse estudo foi feito um projeto fatorial de experimentos) e tempo de vida de prateleira da solução de híbrido. As variáveis resposta, do projeto de experimentos, para avaliação do filme de híbrido obtido foram: medidas de EIE, de Rp, levantamento de curvas de polarização, espessura de camada e medida de viscosidade das soluções com o tempo de envelhecimento. Os resultados obtidos foram: o melhor tempo de polimerização foi de 30 minutos e foi para esse tempo de polimerização que se fez o estudo de uso das diferentes quinonas (hidroquinona e p-benzoquinona), tendo sido a p-benzoquinona o melhor anti-gelificante. Verificou-se que a espessura de camada do filme híbrido aumenta com o tempo de vida de prateleira da solução precursora do híbrido e com o tempo de permanência na solução do híbrido, o que leva o filme a funcionar como uma barreira mais eficiente contra a corrosão. A viscosidade foi determinada para cada uma das soluções de híbrido, tanto para aquelas que não foram usadas para a deposição de filmes e para aquelas que foram usadas para a deposição de filmes, com e sem quinonas. Observou-se que a viscosidade da solução de híbrido sem ser usada para deposição de filmes se manteve praticamente constante, mas a viscosidade da solução de híbrido que serviu para as deposições do filme híbrido no substrato aumentou com o tempo de prateleira, devido provavelmente à presença de íons metálicos do substrato liberados na solução de híbrido que podem catalisar as reações de polimerização dos silanos e do monômero MMA gerando moléculas de maior peso molecular.

Palavras Chaves: revestimento híbrido, corrosão, sol-gel, TEOS/MPTS/MMA, pré-tratamento, aço carbono, quinonas, tempo de prateleira, gelificação.

ABSTRACT

The corrosion problem is common for ferrous alloys, especially carbon steel. To avoid corrosion damage a series of processes are used such as the use of resistant alloys, films of pre-treatment and the subsequent application of paints or varnishes, the application of electrolytic baths for the electrodeposition of metals and others. The latest technological developments related to nanotechnology bring an alternative process consisting in appling a very thin layer based on silanes as pretreatment for subsequent painting carbon steel in order to increase the adhesion of this to the painted substrate.

This pretreatment is an alternative to the use of hazardous materials to the environment and health, as are the process of phosphating and hexavalent chromium compounds applied as eventual passivating substances after phosphating.

Environmental, safety and costs concerns have been considered today in the use of these processes. Therefore, increased research for other methods of protection against corrosion of carbon steel has been developed. The use of polysilane films has been demonstrated to be a promising alternative as pre-treatment mainly because they have been employed as adhesion promoters what confers better corrosion resistance in different applications.

This paper presents the use of hybrid coatings tetraethilorthosilicate /methacryloxypropyltrimethoxysilane/methylmethacrylate, TEOS/MPTS/MMA, as pre-treatment for carbon steel in order to delay or reduce the corrosion process and the use of quinones as anti-gelling agents of the hybrid precursor solution increasing its shelf life. The evaluation of the corrosion resistance of the films was made by electrochemical techniques such as electrochemical impedance spectroscopy (EIS), measurement of linear polarization resistance (Rp) and polarization curves. The use of quinones to slow the aging of hybrid solutions and increase their shelf-life time was also studied. A factorial design of experiments was performed for these purposes.

The variables studied were: polymerization time, residence time of the substrate in the hybrid solution, use of quinones as anti-gelling agent and shelf life of the hybrid solution. The response variables for the design of experiments for evaluation of the hybrid films obtained were: EIS and Rp measurements, polarization curves, layer thickness and kinematic viscosity measurement of the solutions with aging time. The

results obtained for best polymerization time was 30 minutes and for this polymerization time the study of use of different quinones (hydroquinone and p-benzoquinone) was made and p-benzoquinone was found to be the best anti-gelling agent. It was found that the thickness of the film layer increases with longer shelf life of the hybrid solution, which leads to more effective barrier films against corrosion. The viscosity was measured for each hybrid solution: for those that were not used for the deposition of films and for those that were used for the deposition of films, with or without quinones. It has been noted that the viscosity of the hybrid solution not used for the deposition of films was kept nearly constant but the viscosity increased with the shelf life for the hybrid solution that served for the hybrid film deposition on the metallic substrate, due to the influence of the metallic ions from the substrate released in the hybrid solution that can catalyze polimerization reactions of silanes and MMA monomer generating molecules of high molecular weight.

Key words: hybrid coating, corrosion, sol-gel, TEOS/MPTS/MMA, pretreatment, carbon steel, quinones, ageing time, gelation.

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a meu pai Don Juán (in Memorium) um grandioso homem, por todo o conhecimento que me deu em vida, à minha querida mãe Dona Hilaria que me ensinou valores de amor, dedicação e, sobretudo, perseverança e demonstração de Fé. A meu filho Juan Ernesto para que seja exemplo de superação. Aos meus queridos irmãos: José, Bertha, Victor e Humberto por terem acreditado em mim e deixado claro que jamais é tarde para alguém poder se superar.

Ernesto Bravo Anagua

AGRADECIMENTOS

Agradeço em primeiro termo a Deus pela vida e pelas coisas maravilhosas que está colocando na minha vida a cada dia que passa.

À Profa. Dra. Idalina por todo o conhecimento vertido em mim, pela confiança, pela orientação certa no desenvolvimento do presente trabalho, gratidão infinita que nunca esquecerei.

Aos professores doutores Hercilio Gomes de Melo, Cristiane Reis Martins e Jean Ferrari pelo auxilio e aporte significativo na apresentação deste documento e pelo conhecimento que me transmitiram.

À Profa. Dra. Maria Elena Takeda, pela ajuda no tratamento estatístico dos resultados da pesquisa.

Aos professores Doutores Reinaldo Giudici, Ardson dos Santos Vianna Junior, Zebour Panossian, Osvaldo Shigueru Nakao, Jose Aquiles Baesso Grimoni, que nas suas aulas magistrais contribuíram e ampliaram meu conhecimento no âmbito das pesquisas.

A todo o pessoal administrativo do bloco 18 pelo apoio incondicional, especialmente para minha querida amiga Teresa e meu padrinho Alexandre.

A meus colegas que compartilharam comigo momentos gratos e ingratos: Jesus (Panzus), Fernando (Profito), Rocio, Victor (Empresário), Marco (Marquito), Karine (Kalindaa). Alfredo (San José de los Campos), Diego (Potencia), obrigado pela convivência e conselhos.

À empresa Momentive pelo fornecimento dos silanos.

Eliete, obrigado pela paciência, dedicação e compreensão para comigo durante todo este tempo.

Ao senhor Antonio Carlos Ferrari (ACL metais) pela amizade incondicional e pelo apoio financeiro.

À CAPES pela ajuda financeira.

A meu filho Juan Ernesto pelo apoio incondicional e compreensão durante tudo este tempo que estou ficando longe dele.

A meus irmãos José, Bertha Victor e Humberto pelo apoio moral, incondicionado e incentivo de lograr meus objetivos.

A meus pais Juan (In memorium) e Hilária, gratidão eterna pelo amor, coragem, luta, força, confiança, sabedoria que me transmitiram na minha vida e fizeram de mim o que sou hoje em dia. OBRIGADO.

A Kumon Pedro Poveda, Santa Cruz de la Sierra, Bolivia pelo apoio incondicional (Bertha Bravo).

A Bracco Consultora, Engenharia e Construção. Pelo apoio total. (Humberto Bravo).

A todos vocês um abraço no coração e na alma, razão da existência.

SUMÁRIO

SUMÁRIO i

ÍNDICE DE FIGURAS v

ÍNDICE DE TABELAS xi

1. INTRODUÇÃO 1

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 6

2.1 DEFINIÇÃO DE HÍBRIDO 6
2.2 CLASSIFICAÇAO DOS HÍBRIDOS 7
2.3 DESENVOLMIENTO DE MATERIAIS HÍBRIDOS 11
2.4 PREPARAÇÃO DE MATERIAIS HÍBRIDOS PELO MÉTODO SOL-GEL.....16
2.4.1 Hidrólise dos alcóxidos 20
2.4.1.1 Hidrólise catalisada em meio ácido 23
2.4.1.2 Hidrólise catalisada em meio básico.....24
2.4.2 Reações de condensação e polimerização 25
2.4.3 Obtenção do filme híbrido por *dip coating* 27
2.4.3.1 Aglomerações das estruturas poliméricas seguida da formação de redes poliméricas na superfície do substrato durante a cura 29
2.5 VARIÁVEIS QUE INFLUENCIAM NA OBTENÇÃO DO FILME HÍBRIDO NO SUBSTRATO METÁLICO 31
2.5.1 Etapa de obtenção da solução de híbrido 32
2.5.2 Etapa de tratamento da superfície dos cp de aço carbono.....42
2.5.3 Etapa de aplicação da sol. híbrido sobre o substrato e cura do filme...43
2.6 POLIMERIZAÇÃO 46
2.6.1 TÉCNICAS E PROCESSOS DE POLIMERIZAÇÃO 47
2.7 ANTI-GELIFICANTES.....50

3. MATERIAIS E MÉTODOS 57

3.1 MATERIAIS 58
3.2 PREPARO DO HÍBRIDO PELO MÉTODO SOL-GEL 59
3.2.1 Solução de híbrido para o estudo do tempo de polimerização 60

3.2.2 Solução de híbrido para determinação do tempo de vida útil e propriedades físicas e reológicas 60
3.2.3 Solução de híbrido sem quinonas como parâmetro de comparação 61
3.2.4 Solução do híbrido com hidroquinona 61
3.2.5 Solução do híbrido com p-benzoquinona 61
3.3 PROJETO DE EXPERIMENTOS NO ESTUDO DA INFLUÊNCIA DAS QUINONAS COMO ANTI-GELIFICANTE 62
3.4 MEDIDA DE VISCOSIDADE CINEMÁTICA DAS SOLUÇÕES DE HÍBRIDO 63
3.5 MEDIDA DA ESPESSURA DE CAMADA SECA DO FILME HÍBRIDO 64
3.6 PREPARO DOS CORPOS DE PROVA 65
3.7 DEPOSIÇÃO DOS FILMES HÍBRIDOS 66
3.8 CURA DO FILME HÍBRIDO 67
3.9 ENSAIOS ELETROQUÍMICOS 67
3.10 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL E MORFOLÓGICA 68
3.10.1 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) 68
3.10.2 MICROSCOPIA ÓTICA 70
3.11 ENSAIOS DE ADERÊNCIA POR CORTE EM GRADE E USO DE FITA ADESIVA FILAMENTOSA 70
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES 72
4.1 AVALIAÇÃO DO TEMPO DE POLIMERIZAÇÃO NA EFICIÊNCIA DE PROTEÇÃO CONTRA A CORROSÃO DOS FILMES HÍBRIDOS OBTIDOS 73
4.1.1 Resultados para tempo de polimerização de 60 minutos 73
4.1.1.1 Ensaios Eletroquímicos 73
4.1.1.2 Microscopia eletrônica por varredura (MEV) 78
4.1.1.3 Ensaio de aderência segundo ABNT-NBR11003:2009 79
4.1.1.4 Aspecto visual da solução durante o envelhecimento em prateleira 80
4.1.2 Resultados para tempo de polimerização de 45 minutos 80
4.1.2.1 Ensaios Eletroquímicos 80
4.1.2.2 Microscopia eletrônica por varredura (MEV) 85
4.1.2.3 Ensaio de aderência segundo ABNT-NBR11003:2009 86
4.1.2.4 Aspecto visual da solução durante o envelhecimento em prateleira 87
4.1.3 Resultados para tempo de polimerização de 30 minutos 87
4.1.3.1 Ensaios Eletroquímicos 87

4.1.3.2 Microscopia eletrônica por varredura (MEV) 92
4.1.3.3 Ensaio de aderência segundo ABNT-NBR11003:2009.....93
4.1.3.4 Aspecto visual da solução durante o envelhecimento em prateleira.....94
4.1.3.5 Análise conjunta dos parâmetros de avaliação do tempo de polimerização na proteção contra corrosão do filme de híbrido com o tempo de envelhecimento da solução.....94
4.1.3.6 Avaliação da influência da espessura do filme do híbrido na proteção anticorrosiva com o tempo de envelhecimento de prateleira 96
4.2 AVALIAÇÃO DO TEMPO DE VIDA UTIL DA SOLUÇÃO DO HÍBRIDO TEOS/MPTS/MMA EM FUNÇAO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DO FILME PARA DIFERENTES TEMPOS DE PERMANÊNCIA NA SOL DE HÍBRIDO. 97
4.2.1 Ensaios Eletroquímicos.....98
4.2.2 Análise da resistência à corrosão do filme híbrido TEOS/MPTS/MMA e da espessura em função ao tempo de envelhecimento em prateleira ao longo da vida útil da solução do híbrido.....103
4.2.3 Avaliação da influência da viscosidade na proteção anticorrosiva durante o envelhecimento de prateleira, com e sem aplicação no substrato metálico ao longo da vida útil da solução do híbrido 105
4.2.4 Avaliação do tempo de vida útil do filme híbrido TEOS/MPTS/MMA com melhor desempenho depositado no cp de aço carbono 107
4.3 AVALIAÇÃO DAS QUINONAS COMO AGENTE ANTI-GELIFICANTE DA SOLUÇÃO DE HÍBRIDO E COMPORTAMENTO ANTICORROSIVO DO REVESTIMENTO OBTIDO A PARTIR DESSAS SOLUÇÕES 109
4.3.1 Análise estatística da influência das variáveis, tipo de quinona, concentração destas e tempo de envelhecimento nas respostas de impedância, resist. de polarização linear, viscosidade e espessura do filme do híbrido 109
4.3.2 Resultados eletroquímicos para algumas condições consideradas no projeto de experimentos.....115
4.3.3 Avaliação da solução do híbrido sem quinonas para servir como parâmetro de comparação 117
4.3.4 Análise conjunta de todos os parâmetros: avaliação do comportamento e eficácia das quinonas como agente anti-gelificante no híbrido TEOS/MPTS/MMA com o tempo de envelhecimento em prateleira.....122

4.3.5 Avaliação da influência da viscosidade da solução do híbrido não aditivado e aditivado com quinonas como agente anti-gelificante na proteção anticorrosiva com o tempo de envelhecimento de prateleira 126
4.3.6 Avaliação da influência da espessura do filme do híbrido não aditivado e aditivado com quinonas como agente anti-gelificante na proteção anticorrosiva com o tempo de envelhecimento de prateleira.....127
4.3.7 Avaliação da homogeneidade da camada do filme híbrido contendo quinonas pela medida de sua espessura.....129
4.3.8 Caracterização das melhores condições das soluções de híbridos contendo quinonas como anti-gelificante na formação do filme protetor 132
4.3.8.1 Avaliação da influência da imersão em solução salina na proteção anticorrosiva para os cp com melhor performance do filme híbrido. 133
4.3.8.2 Microscopia eletrônica por varredura (MEV) 135
4.3.8.3 Ensaio de aderência ABNT-NBR11003:2009 138
4.3.8.4 Aspecto visual da solução híbrido com quinonas após preparo e 55 dias de envelhecimento em prateleira 139
5. CONCLUSÕES 141
6. REFERÊNCIAS..... 144

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 Tipos de ligações apresentados nos materiais híbridos e a força relativa de ligação. **Fonte:** Piscitelli (2010).....8
Figura 2.2 Moléculas orgânicas imobilizadas numa rede inorgânica preparada via sol-gel a partir de precursores inorgânicos. 9
Fonte: José e Prado (2005).....9
Figura 2.3 Monômeros orgânicos embebidos em uma matriz inorgânica seguida da polimerização, com o correspondente polímero 9
Figura 2.4 Formação simultânea de duas redes a partir de monômeros orgânicos e precursores inorgânicos. 10
Figura 2.5 Material híbrido orgânico-inorgânico com ligações covalentes entre as fases. 10
Figura 2.6 Material híbrido orgânico-inorgânico formado por ligações covalentes apresentando pontes de hidrogênio. 11
Figura 2.7 Número de publicações desde 1990 – 2013 referentes a híbridos orgânico-inorgânicos CLASSE II. 13
Figura 2.8 Percentuais de publicações apresentadas no período de 1990 – 2013 referentes a híbridos orgânico-inorgânicos CLASSE II a) de acordo com o substrato b) de acordo com o precursor empregado. 14
Figura 2.9 Mecanismo de acoplamento do agente de acoplamento. 18
Figura 2.10 Diagrama de fase-ternário TEOS/Etanol(95%)/Água a T=25 °C. 20
Figura 2.11 Hidrólises no processo sol-gel na obtenção de material híbrido. 22
Figura 2.12 Mecanismo de hidrólise catalisada por ácido. 23
Figura 2.13 Mecanismo de hidrólise catalisada por uma base. 24
Figura 2.14 Imagens de microscopia eletrônica de varredura MEV 60.000X a) sintetizado em meio ácido; b) sintetizado em meio básico. 25
Figura 2.15 Mecanismos de condensação a) substituição nucleofílica b) substituição eletrofílica. 26
Figura 2.16 Reações de condensação geral na obtenção de híbridos sol-gel. 27
Figura 2.17 Mecanismos de ligação entre as moléculas de silano e hidroxilas da superfície do metal no momento do *dip coating* (imersão). 28
Figura 2.18 Etapas envolvidas na técnica de deposição do *dip coating*.....28

Figura 2.19 Esquema do processo de deposição (*dip coating*) em estado estacionário de emersão. 29
Figura 2.20 Reticulação da camada de híbrido no processo de cura.....30
Figura 2.21 Conformação do retículo da camada de híbrido no substrato metálico (*cross-linking*). 31
Figura 2.22 Estrutura química da provável conformação do filme híbrido obtido no aço carbono (— • • • continuação da cadeia polimérica) na presença do anti-gelificante hidroquinona. 56
Figura 3.1 Fluxograma simplificado: metodologia, etapas e procedimentos 57
Figura 3.2 Estruturas moleculares dos principais constituintes da solução híbrido TEOS/MPTS/MMA 58
Figura 3.3 Reator para obtenção do híbrido TEOS/MPTS/MMA 60
Fonte: Departamento de Engenharia Química-LEC -USP. 60
Figura 3.4 Viscosimetro, Tamson Instruments a) e tubo de Cannon-Fenske b).....64
Figura 3.5 Medidor de espessura Dual Scope® MP-40 Fisher® a) e distribuição dos pontos para determinação da espessura do filme híbrido b).....65
Figura 3.6 Dip-coater - Aparelho de aplicação da solução do híbrido 66
Figura 3.7 Estufa de secagem – para cura do filme híbrido 67
Figura 3.8 Sistema Potenciostato-galvanostato e analisador de freqüência a) e Sistema de célula eletroquímica (na Gaiola de Faraday) b).....68
Figura 3.9 Microscópio Eletrônico de Varredura marca PHENOM modelo PRO-X. .69
Figura 3.10 Microscópio Ótico Olympus BX 60M 70
Figura 3.11 Kit para ensaio de aderência e esquema do cutter em grade 71
Figura 4.1 E_{OC} com o tempo (a) Diagramas de Nyquist (b) e de Bode (c) e (d) comparando corpos de prova de aço-carbono revestido com híbrido TEOS/MPTS/MMA, obtido com 60 minutos de polimerização e após 120 minutos de imersão em NaCl 0,1 mol/L, para diferentes tempos de envelhecimento em prateleira. 74
Figura 4.2 Curvas de polarização comparando corpos de prova de aço-carbono revestido com híbrido TEOS/MPTS/MMA com 60 minutos de polimerização e imerso em NaCl 0,1 mol/L, para tempos crescentes de envelhecimento em prateleira. Tempo fixo de 60 s de imersão na solução de híbrido. 77
Figura 4.3 Imagens MEV para amostra revestida com híbrido TEOS/MPTS/MMA cuja solução envelheceu por 5 dias em prateleira e foi polimerizado por 60 min.

Visão geral do filme e área de análise por EDS antes a) e após imersão b) na solução de NaCl 0,1mol/L por 3 horas. 78
Figura 4.4 Espectros de EDS do filme híbrido TEOS/MPTS/MMA na superfície do aço carbono para amostra com 5 dias de envelhecimento em prateleira com tempo de polimerização de 60 minutos. Antes a) e após imersão b) na solução de NaCl 0,1mol/L depois de 3 horas. 79
Figura 4.5 Resultado do ensaio de aderência com corte em grade do filme híbrido TEOS/MPTS/MMA na superfície do aço carbono. Corpo de prova a) micrografia 5X antes da aplicação da fita b) e depois da aplicação da fita c). 79
Figura 4.6 Aspecto visual da solução de híbrido TEOS/MPTS/MMA com 60 minutos de tempo de polimerização. 1 dia a) e 15 dias b) de envelhecimento em prateleira. 80
Figura 4.7 E_{OC} com o tempo (a), diagramas de Nyquist (b) e de Bode (c) e (d) comparando corpos de prova de aço-carbono revestido com híbrido TEOS/MPTS/MMA com 45 minutos de polimerização, após imersão por 120 minutos em NaCl 0,1 mol/L, para diferentes tempos de envelhecimento em prateleira. 81
Figura 4.8 Curvas de polarização comparando corpos de prova de aço-carbono revestido com híbrido TEOS/MPTS/MMA com 45 minutos de polimerização e imersos em NaCl 0,1 mol/L, para tempos crescentes de envelhecimento em prateleira. Tempo fixo de 60 s de imersão na solução de híbrido. 84
Figura 4.9 Imagens MEV para amostra com 10 dias de envelhecimento em prateleira revestido com híbrido TEOS/MPTS/MMA que foi polimerizado por 45 min. Visão geral do filme com aumento de 500X e área de análisepor EDS antes a) e após imersão b) na solução de NaCl 0,1mol/L depois de 3 horas. 85
Figura 4.10 Espectros de EDS do filme híbrido TEOS/MPTS/MMA na superfície do aço carbono para amostra com 10 dias de envelhecimento em prateleira e 45 minutos de polimerização. Antes a) e após imersão b) na solução de NaCl 0,1mol/L depois de 3 horas. 86
Figura 4.11 Ensaio de aderência por corte em grade do filme híbrido TEOS/MPTS/MMA na superfície do aço carbono com 45 min de polimerização 10 dias de envelhecimento da solução. Corpo de prova a) micrografia 5X antes da aplicação da fita b) e depois da aplicação da fita c). 86
Figura 4.12 Aspecto visual da solução de híbrido TEOS/MPTS/MMA com 45 minutos de tempo de polimerização. 1 dia a) e 25 dias b) de envelhecimento em prateleira. 87

Figura 4.13 Diagramas de E_{OC} com o tempo (a), Nyquist (b), de Bode (c) e (d)comparando corpos de prova de aço-carbono revestido com híbrido TEOS/MPTS/MMA com 30 minutos de polimerização, após imersão por 120 minutos em NaCl 0,1 mol/L, para tempos crescentes de envelhecimento em prateleira. 88
Figura 4.14 Curvas de polarização comparando corpos de prova de aço-carbono 1020 revestido com híbrido TEOS/MPTS/MMA, com 30 minutos de polimerização e imersos em NaCl 0,1 mol/L, para tempos crescentes de envelhecimento de prateleira. Tempo fixo de 60 s de imersão na solução de híbrido. 91
Figura 4.15 Imagens MEV para amostra revestida com híbrido TEOS/MPTS/MMA com 15 dias de envelhecimento em prateleira e 30 min de polimerização. Visão geral do filme e área de análise por EDS antes a) e após imersão b) na solução de NaCl 0,1mol/L depois de 3 horas. 92
Figura 4.16 Espectros de EDS do filme híbrido na superfície do aço carbono para amostra com 15 dias de envelhecimento em prateleira e 30 min de polimerização. Antes a) e após imersão b) na solução de NaCl 0,1mol/L por 3 horas. 93
Figura 4.17 Ensaio de aderência no esquema do Cutter em grade do filme híbrido TEOS/MPTS/MMA na superfície do aço carbono. Corpo de prova a) micrografia 5X antes da aplicação da fita b) e depois da aplicação da fita c). 93
Figura 4.18 Aspecto visual da solução de híbrido TEOS/MPTS/MMA com 30 minutos de tempo de polimerização. 1 dia a) e 25 dias b) de envelhecimento em prateleira. 94
Figura 4.19 Módulo de Impedância em 30 mHz em função do tempo de prateleira (dias) para aço-carbono revestido com híbrido TEOS/MPTS/MMA após 120 minutos de imersão em NaCl 0,1mol/L para diferentes tempos de polimerização 30, 45 e 60 minutos e diferentes tempos de envelhecimento. 95
Figura 4.20 Espessura do filme do híbrido depositado nos corpos de prova com 60 segundos de imersão no *dip coating* em função do tempo de prateleira. 97
Figura 4.21 Diagramas de Nyquist (a) e de Bode (b) e (c) comparando corpos de prova de aço-carbono revestido com híbrido com 30 minutos de polimerização, após imersão por 120 min.em NaCl 0,1 mol/L, para tempos crescentes de envelhecimento em prateleira e diferentes tempos de imersão na solução de híbrido. 100
Figura 4.22 Curvas de polarização comparando corpos de prova de aço-carbono revestido com híbrido TEOS/MPTS/MMA, com 30 minutos de polimerização e

imersos em NaCl 0,1 mol/L, em função ao tempo de envelhecimento de prateleira e diferentes tempos de imersão na solução do híbrido (entre parênteses). 103
Figura 4.23 Módulo de Impedância em 30 mHz a) e Espessura do filme b) com diferentes tempos de permanência para tempos crescentes de envelhecimento em prateleira da solução híbrido. 104
Figura 4.24 Viscosidade da solução do híbrido em função do tempo de prateleira (dias), para tempo de polimerização de 30 minutos. (η_{H2O}=0,658 cSt a 40°C) 106
Figura 4.25. Diagramas de Nyquist a), Bode b), Módulo de impedância em 30 mHz c) e visão geral do cp de prova depois de 135 dias de imersão em NaCl 0,1 mol L^{-1} d) do cp após 15 dias de envelhecimento da solução de híbrido. 108
Figura 4.26 Análise por gráfico do efeito do tempo de envelhecimento em prateleira da solução de híbrido para a resposta módulo de Impedância em 30 mHz. 111
Figura 4.27 Análise por gráfico do efeito do tempo de envelhecimento em prateleira da solução de híbrido e tipo de quinona para a resposta Rp. 112
Figura 4.28 Análise por gráfico de efeitos do tempo de envelhecimento em prateleira da sol de híbrido e concentração de quinonas para a resposta de viscosidade. 113
Figura 4.29 Análise por gráfico de efeitos do tempo de envelhecimento em prateleira e concentração de quinonas da solução de híbrido para a resposta de espessura do filme como barreira contra a corrosão. 114
Figura 4.30. Diagramas de Bode quando adicionados 100 ppm de hidroquinona na solução do hibrido após preparo a) 24 dias após o preparo c), e adicionando 100 ppm de p-benzoquinona após preparo b) e 24 dias após o preparo d). 116
Figura 4.31 Diagramas de Nyquist (a), de Bode (b) e (c) e E_{OC} com o tempo (d) comparando cdp de aço-carbono revestido com híbrido sem quinonas, 30 min. de polimerização, após imersão por 120 min. em NaCl 0,1 mol/L. 118
Figura 4.32 Curvas de polarização comparando corpos de prova de aço-carbono revestido com híbrido TEOS/MPTS/MMA, sem quinonas e para 30 minutos de polimerização, em NaCl 0,1 mol/L, para diferentes tempos de envelhecimento. 122
Figura 4.33 Módulo de impedância em 30 mHz em função do tempo de envelhecimento de prateleira para aço-carbono revestido com híbrido TEOS/MPTS/MMA aditivado com 50, 100 e 200 ppm de; Hqui a) e p-Bqui b) após 120 min. de imersão em NaCl 0,1mol/L. com 60 s de tempo de permanência. 123
Figura 4.34 Módulo de Impedância em 30 mHz em função do tempo de envelhecimento de prateleira para aço-carbono revestido com híbrido

TEOS/MPTS/MMA aditivado COM QUINONAS todas a) e as melhores b) após 120 min. de imersão em solução de NaCl 0,1mol/L e 30 min. de polimerização. 125
Figura 4.35 Viscosidade da solução do híbrido em função do tempo de envelhecimento de prateleira para 30 minutos de tempo de polimerização: hidroquinona a) e p-benzoquinona (b). (η_{H2O}=0,658 cSt a 40°C). 126
Figura 4.36 Espessura do filme do híbrido depositado nos corpos de prova com 60 segundos de imersão no *dip coating* em função do tempo de prateleira. Com hidroquinona a) e com p-benzoquinona b). 128
Figura 4.37 Diagramas de Nyquist e de Bode após 35 dias de envelhecimento da solução do híbrido e micrografias da região de estudo antes e depois do ataque para 100 ppm de Hidroquinona (Hqui) a) e b), 100 ppm de p-benzoquinona (Bqui) c) e d) e para 200 ppm de p-benzoquinona (Bqui) e) e f) para 2h, 6h, 1d, 2d, 3d e 6dias de imersão em NaCl 0,1 mol L^{-1}. 134
Figura 4.38 Módulo de Impedância em 30 mHz para o filme híbrido TEOS/MPTS/MMA em função do tempo de imersão em NaCl 0,1mol/L para 2h, 6h, 1d, 2d, 3d e 6dh aditivado com 100 ppm de hidroquinona (Hqui), 100 ppm de p-benzoquinona (Bqui) e para 200 ppm de p-benzoquinona (Bqui). 135
Figura 4.39 Imagens MEV dos cp sendo coluna esquerda antes do ataque e coluna direita após imersão na solução de NaCl 0,1mol/L por 6 dias, aditivadas com 100 ppm de Hidroquinona a) e b), 100 ppm de p-benzoquinona c) e d) e 200 ppm de p-benzoquinona e) e f). 136
Figura 4.40 EDS da superfície do aço carbono com filme do híbrido TEOS/MPTS/MMA antes e após imersão na solução de NaCl 0,1mol/L por 6 dias, aditivadas com 100 ppm de hidroquinona a), 100 ppm de p-benzoquinona (Bqui) b) e 200 ppm de Bqui c). Para 35 dias de envelhecimento de prateleira 138
Figura 4.41 Ensaio de aderência no esquema do cutter em grade do filme híbrido TEOS/MPTS/MMA aditivadas com 100 ppm hidroquinona, 100 e 200 ppm p-benzoquinona na superfície de aço carbono. Corpo de prova a), micrografia 5X antes da aplicação da fita b) e depois da aplicação da fita c). 139
Figura 4.42 Aspecto visual das soluções de híbrido TEOS/MPTS/MMA com 30 minutos de polimerização aditivados com 100 ppm de hidroquinona 100 ppm de p-benzoquinona e 200 ppm de p-benzoquinona no primeiro dia a) e 55 dias b) de envelhecimento de prateleira. 140

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 3.1 Matriz de ensaios para o projeto de experimentos no estudo da influência das quinonas como anti-gelificante na eficiência da proteção contra a corrosão do filme do híbrido TEOS/MPTS/MMA com 30 minutos de polimerização e 60 segundos de tempo de permanência no híbrido. 63

Tabela 4.1 Potencial de circuito aberto (E_{OC}) para o aço-carbono tratado ou não com híbrido TEOS/MPTS/MMA em NaCl 0,1mo/L com 60 minutos de polimerização e para tempos crescentes de envelhecimento em prateleira 76

Tabela 4.2 Valores de resistência de polarização linear, Rp, apresentados pelo aço carbono revestido com o híbrido TEOS/MPTS/MMA com 60 minutos de polimerização imerso em NaCl 0,1mol/L para tempos crescentes de envelhecimento em prateleira 76

Tabela 4.3 Potencial de circuito aberto (E_{OC}) para o aço-carbono tratado ou não com híbrido TEOS/MPTS/MMA com 45 minutos de polimerização em NaCl 0,1mol/L e para tempos crescentes de envelhecimento em prateleira 83

Tabela 4.4 Valores de Resistência de Polarização Rp apresentados pelo aço carbono revestido com o híbrido TEOS/MPTS/MMA, tempo de polimerização de 45 minutos, imersão em NaCl 0,1 mol/L e tempos crescentes de envelhecimento em prateleira. 83

Tabela 4.5 Potencial de circuito aberto (E_{OC}) para o aço-carbono tratado ou não com híbrido TEOS/MPTS/MMA com 30 minutos de polimerização imerso em NaCl 0,1 mol/L para tempos crescentes de envelhecimento em prateleira..... 90

Tabela 4.6 Valores de resistência de polarização linear, Rp, apresentados pelo aço carbono revestido com o híbrido TEOS/MPTS/MMA, 30 minutos de polimerização, imersos em NaCl 0,1 mol/L para tempos crescentes de envelhecimento em prateleira. 91

Tabela 4.7 Potencial de circuito aberto (E_{OC}) para o aço-carbono tratado ou não com híbrido TEOS/MPTS/MMA com 30 minutos de polimerização imerso em NaCl 0,1 mol/L para tempos crescentes de envelhecimento em prateleira..... 101

Tabela 4.8 Valores de resistência de polarização linear, Rp, apresentados pelo aço carbono revestido com o híbrido TEOS/MPTS/MMA, 30 minutos de polimerização, imersos em NaCl 0,1 mol/L para tempos crescentes de envelhecimento em prateleira. 102

Tabela 4.9 Valores de viscosidade para a solução de híbrido TEOS/MPTS/MMA sem aplicação e com aplicação nos substratos no envelhecimento em prateleira. 106
Tabela 4.10 Matriz de ensaios e resultados para as variáveis independentes e dependentes (respostas) para o filme híbrido TEOS/MPTS/MMA com e sem quinonas depositado em aço carbono.....110
Tabela 4.11 Análise estatística de regressão para os resultados apresentados na matriz de ensaios considerando a variável resposta: Módulo de Impedância.....111
Tabela 4.12 Análise estatística de regressão para os resultados apresentados na matriz de ensaios considerando a variável resposta: Resistência de Polarização Linear. 112
Tabela 4.13 Análise estatística de regressão para os resultados apresentados na matriz de ensaios considerando a variável resposta: Viscosidade.....113
Tabela 4.14 Análise estatística de regressão para os resultados apresentados na matriz de ensaios considerando a variável resposta: Espessura do filme híbrido...114
Tabela 4.15 Potencial de circuito aberto (E_{OC}) para o aço carbono tratado com o híbrido TEOS/MPTS/MMA sem quinonas para tempos crescentes de envelhecimento em prateleira 119
Tabela 4.16 Resultados de resistência de polarização linear, Rp, apresentados pelo aço carbono revestido com o híbrido TEOS/MPTS/MMA sem quinonas para tempos crescentes de envelhecimento em prateleira. 121
Tabela 4.15 Valores de espessura seca obtidos para o filme híbrido TEOS/MPTS/MMA depositado em aço carbono com e sem quinonas. 130
Tabela 4.16 Valores de CV (%) para todos os cp com filme híbrido TEOS/MPTS/MMA com quinonas. (C= craquelou). 131
Tabela 4.17 Análise estatística ANOVA para os resultados apresentados de coeficiente de variação C.V. para aceitar o valor médio como o valor de comparação e a homogeneidade do filme nos cp de aço carbono 131

1. INTRODUÇÃO

O uso dos metais data de milhares de anos atrás e além dos benefícios do seu uso principalmente pelo elenco de propriedades mecânicas, também se conhece o fraco desempenho das ligas ferrosas em vista da baixa resistência ao contato com os diferentes meios agressivos e, portanto, surge a necessidade de retardar o fenômeno de corrosão que é um dos grandes problemas no uso desses materiais metálicos. O uso de revestimentos orgânicos à base de resinas, que constituem as tintas, é uma das formas mais frequentes de proteger os metais do contato com meios agressivos. Segundo Almeida (2012) o consumo de tintas no mercado interno é de 1434 milhões de litros, tendo uma taxa de crescimento anual de 2,3%, mercado que não deixa de crescer no percorrer dos anos sendo o principal mercado o das tintas imobiliárias (79,4%), seguida por tintas anticorrosivas para indústrias (13%) e o restante é destinado a tintas automotivas e repintura de carros. Uma das principais propriedades de uma tinta anticorrosiva é a sua excelente aderência ao substrato. Para melhorar essa qualidade de uma tinta, alguns promotores de adesão são utilizados e entre esses estão alguns pré-tratamentos clássicos para os aços ao carbono, destacando-se o processo de fosfatização, que cria uma camada insolúvel de fosfatos sobre a superfície do aço, criando um perfil de rugosidade que confere ancoragem mecânica à camada de tinta que será posteriormente aplicada no substrato. Hench e West (1990) indicam que a partir da década de 50, os compostos híbridos chamados silanos passaram a ser usados como promotores de aderência para as formulações de tintas comerciais, aditivos, primers para pintura, tintas, revestimentos adesivos e selantes onde eles migram para a interface entre o produto aderido e o substrato, alguns silanos de estes promotores de aderência passaram a ser usados como agentes de acoplamento entre superfícies metálicas e camadas orgânicas de tintas. Logo, foi considerada a possibilidade de seu uso como pré-tratamento para o substrato metálico, incluindo o aço carbono, garantindo uma excelente adesão ao substrato e às subsequentes camadas de tinta aplicadas, camadas finas, aplicação de forma simples, por imersão. Esse pré-tratamento surge como alternativa ambientalmente correta ao consagrado processo de fosfatização que gera muitos resíduos sólidos contendo metais pesados, pois sais de cobalto, níquel e manganês são utilizados. Segundo Simas (2009) o estado de São Paulo gera 234.000 t (toneladas) de resíduos sólidos por ano provenientes da fosfatização

dos quais 27,5 % (64.000 t) têm como destino final os esgotos ou aterros sanitários e lixões particulares e 25,6 % (60.000 t) são estocadas em tambores ou lagoas e o restante de 110.000 t passam por algum tipo de tratamento ou reutilização. O lodo gerado na fosfatização também contém água (65 a 70%), água que vem das etapas intermediárias do processo de fosfatização geralmente das etapas de lavagem, que segundo o mesmo autor, Simas (2009), representa um volume anual de 165.000 m^3/ano. O lodo também contém sais solúveis de ferro com molibdato, vanadato e wolframato (tungstênio e ferro), além de carbonatos e sulfatos e outros insolúveis como, fosfatos de cálcio, hidróxidos, óxidos hidratados de alumínio, cádmio, chumbo, cobre, cromo, estanho, ferro, níquel e zinco que, dependendo do tipo de lodo, a recuperação de metais torna-se inviável.

Preparar um litro de híbrido TEOS/MPTS/MMA representa um custo de R$49,46, o quilograma de banho de fosfatização é R$60 sem incluir o preço das etapas intermediárias (ácidos, desengraxante e água). O consumo de solução do híbrido TEOS/MPTS/MMA está em torno de 0,010 – 0,015 g/cm^2 e da fosfatização está em torno de 0,021 g/cm^2.

O Processo de fosfatização requer uma série de passos, como pré-tratamento com emprego de ácidos fortes para a decapagem, onde sempre se tem uma etapa de lavagem que emprega muita água e gera rejeitos contaminantes perigosos para a saúde e meio ambiente. O emprego da solução de híbrido TEOS/MPTS/MMA é mais amigável e não gera rejeitos em grande quantidade comparado com a fosfatização. Todos estes resultados técnicos apontam de sobremaneira que a opção de substituir os processos de fosfatição por esta nova técnologia demonstra ser factível tanto técnica como econômicamente.

Têm-se demostrado em muitos trabalhos de pesquisa que a utilização de filmes de silanos é uma alternativa promissora como promotores de aderência, e como aditivos para melhorar a resistência à corrosão em diferentes aplicações. Os híbridos compreendem usar uma fonte de sílica, o silano TEOS (tetra etil ortosilicato), um monômero orgânico clássico como o MMA (metil metracrilato) e um terceiro composto, um silano de acoplamento, que possui na sua molécula a função do monômero orgânico e o grupo com silício, como o γ-MPTS (Gama-metacriloxipropiltrimetoxisilano).

O filme depositado durante o pré-tratamento consiste de um material híbrido obtido pelo processo sol-gel, este constituído pela combinação adequada de componentes orgânicos e inorgânicos que, apresentam propriedades complementares e que podem atuar como filme de barreira à corrosão (SAKAI *et al.*, 2012). O filme híbrido obtido pela técnica de *dip coating* e posterior cura numa faixa de temperatura de 100 a 150 °C, durante 20 a 100 minutos trata-se de um material homogêneo, devido à mistura dos componentes em nível molecular, usualmente, em escala nanométrica.

O filme tem boa aderência com aço carbono, não apresenta imperfeições, espessura adequada e estabilidade ótima devido a que os grupos silanóis gerados na etapa da hidrólise e polimerização se adsorvem na superfície do aço carbono formando ligações Metal-O-Si com a cura, além do alinhamento da cadeia alifática e consequente condensação entre as moléculas dos componentes do híbrido as camadas são pouco defeituosas, relativamente bem organizada fazendo que a passagem de espécies capazes de oxidar o substrato sejam diminuídas e como resultado se tem uma maior resistência contra a corrosão (de SOUZA; SUEGAMA; AOKI, 2010).

Em vista da solução de híbrido TEOS/MPTS/MMA ir envelhecendo com o tempo, por conta de reações de condensação formando enlaces Si-O-Si na mesma solução híbrido como resultado da ruptura das duplas ligações que contém os precursores C=O ou ligações do tipo Si-OH, levando ao desequilíbrio do sol-gel e gelificando de fato, é necessário prever essa situação, e a solução é o emprego de anti-gelificantes como as quinonas (hidroquinona e p-benzoquinona), compostos que são empregados justamente como agentes terminadores de polimerização nos processos de polimerização ou copolimerização (MARINANGELO; HIROTA; GIUDICI, 2011), fazendo que a vida útil do híbrido seja aumentada e o híbrido se torne mais viável econômica e tecnicamente falando, no pré-tratamento de aço carbono. Não foram encontrados trabalhos tratando da vida de prateleira dessas soluções precursoras de filmes híbridos.

A importância de estudar este tipo de pré-tratamento em substratos de aço-carbono é porque esse material é usado em diferentes setores da indústria como a automobilística, ferramentaria, aeroportuária, construção civil e industrial e aeronáutica susceptíveis à corrosão. Esses setores demandam pré-tratamentos que ofereçam boa aderência entre a tinta e a superfície do substrato, uma efetiva

proteção contra a corrosão, resistência à abrasão (se dopado com nanopartículas de sílica e outras), e, no caso de regiões porosas do substrato, uma ótima penetração nos poros da superfície do material.

As variáveis a serem avaliadas serão: tempo de polimerização, tempo de permanência dos substratos na solução híbrido no *dip coating* sem quinonas, influência das quinonas como anti-gelificante da solução precursora do híbrido e tempo de vida de prateleira tanto para as soluções sem quinonas e com quinonas. As medidas de resposta que mostram a qualidade da solução ou do filme híbrido serão a espessura do filme depositado, a viscosidade da solução de híbrido tanto para a que não foi empregada para deposição de filmes nos substratos metálicos como para aquelas que foram empregadas para fazer o depósito dos filmes híbridos nos corpos de prova de aço carbono.

Neste sentido, o presente trabalho tem como objetivo geral desenvolver, caracterizar e avaliar por meio de técnicas eletroquímicas como espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), medida da resistência de polarização linear (Rp) e levantamento de curvas de polarização o híbrido TEOS/MPTS/MMA obtido pelo processo sol-gel no pré-tratamento de aço carbono ABTN 1020, com a finalidade de retardar ou diminuir o processo de corrosão e o emprego de quinonas como agente anti-gelificante da solução precursora do híbrido. Para este último estudo, foi feito um projeto estatístico com o objetivo de estudar a influência das diferentes variáveis do processo para determinar as condições que levam ao ótimo e qual a melhor quinona como agente anti-gelificante da solução de híbrido.

Os objetivos específicos propostos são:

- Avaliar o desempenho anticorrosivo do filme obtido por *dip coating* nos diferentes estudos, no pré-tratamento do aço carbono ABTN 1020.
- Avaliar o efeito do tempo de polimerização (30, 45 e 60 minutos) durante o preparo da solução de híbrido **TEOS/MPTS/MMA** na eficiência de proteção contra a corrosão do substrato com o tempo de envelhecimento em prateleira.
- Avaliar o tempo de vida útil da solução do híbrido **TEOS/MPTS/MMA** em função da resistência à corrosão do filme.
- Avaliar o desempenho e eficácia das quinonas (hidroquinona e p-benzoquinona) como agente anti-gelificante para o híbrido com melhor

desempenho no estudo da variável tempo de polimerização no preparo da solução híbrido **TEOS/MPTS/MMA**.

- Determinar a espessura dos filmes de híbrido depositados nos corpos de prova (aço carbono ABTN 1020) dos diferentes estudos e a influência da mesma na eficiência de proteção contra a corrosão.
- Estudar o comportamento do tempo de envelhecimento em prateleira das soluções do híbrido com e sem a presença de hidroquinona e p-benzoquinona para a solução de híbrido. Medir a viscosidade cinemática de todas as soluções do híbrido, tanto daquela sem contato com os substratos como daquelas que entraram em contato com os corpos de prova para serem avaliadas com o tempo de envelhecimento em prateleira e verificar sua influência na qualidade dos filmes híbridos obtidos.
- Caracterizar a morfologia do filme híbrido depositado nos corpos de prova por microscopia eletrônica de varredura (MEV) com melhores condições de proteção.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 DEFINIÇÃO DE HÍBRIDO

O termo material híbrido é usado em diferentes sistemas que abrangem uma grande área de materiais como os polímeros cristalinos altamente ordenados, compostos amorfos sol-gel, materiais com ou sem interação entre as unidades orgânicas e inorgânicas. Assim, se define material híbrido como um material composto de duas porções em escala molecular, geralmente uma delas é inorgânica e a outra é de natureza orgânica (KICKELBICK, 2007). Há 20 anos o termo híbrido ainda não era mencionado só o foi depois do desenvolvimento dos Ormosils que são os silicatos organicamente modificados e depois foi tendo forma e emprego o termo “híbrido” (JOSÉ; PRADO, 2005).

Figueira (2014) indica que os materiais híbridos são uma geração nova de materiais multifuncionais com um amplo espectro de propriedades que podem ser aproveitadas para muitas aplicações. São constituídos de uma parte inorgânica que é o silício ou alcóxidos de metais de transição formados pela hidrólise, e outra parte orgânica baseada em uma diversidade de moléculas orgânicas que dependendo de como a estrutura da matriz é obtida, podem ser segmentos contínuos macromoleculares inseridos ou colados na parte do esqueleto inorgânico, ligados através de ligações C-Si ou cadeia oligomérica ou polimérica de siloxano. Estes dois componentes, óxidos hidrofílicos e moléculas orgânicas hidrofóbicas normalmente difíceis de combinarem dentro da rede molecular que se está formando, para fazer que elas interajam, devem ser aplicados em condições especiais como, por exemplo, concentração dos componentes, tempo de hidrólise, temperatura do processo, pH, etc.

Piscitelli (2010) indica que os polímeros orgânicos geralmente têm propriedades com relação à dureza, flexibilidade e facilidade de processamento, e por sua vez, os materiais inorgânicos têm elevada resistência ao calor e excelentes propriedades mecânicas alem de ópticas, que no momento de serem acopladas estas duas partes por meio de um agente de acoplamento, que geralmente é outro silano que se caracteriza por têr um grupo organofuncional, por exemplo, amino, metracriloxi, epoxi, etc, se unem e se obtem un novo material (híbrido) com propriedades e caracteristicas diferentes, comparadas com as dos materiais puros de partida.

O produto resultante da mistura desses materiais apresenta propriedades de proteção contra corrosão, resistência à abrasão e promove aderência nas superfícies onde é aplicado, incluindo aquelas porosas, e de superfícies não homogêneas. Estes híbridos estão conformados por enlaces muito fortes entre a parte orgânica e inorgânica resultando estruturas espaciais muito ordenadas fazendo que as deposições sejam homogêneas e diminuindo a formação de poros pela formação de polímeros orgânicos a partir do monômero impedindo a penetração de agentes externos oxidantes em direção ao substrato. Estes têm muitas aplicações tecnológicas como, por exemplo, na fabricação de sensores químicos e eletroquímicos, membranas, catalisadores, aplicações ópticas, construção de matrizes porosas usadas para imobilizar enzimas, aplicações na área odontológica, materiais adsorventes para processos de separação, adsorção de compostos orgânicos de interesse ambiental, processo de microextração em fase sólida (SPME), carregadores de fármacos por sua biocompatibilidade e recobrimentos protetores, entre outros (JOSÉ; PRADO, 2005; ALFAYA; KUBOTA, 2002; BENVENUTTI *et al.*, 2009; DE SOUZA; SUEGAMA; AOKI, 2010).

2.2 CLASSIFICAÇAO DOS HÍBRIDOS

Anteriormente se falou que as propriedades de um material híbrido é a soma das contribuições individuais de seus constituintes tanto da parte orgânica como da inorgânica, sinergismo que é função da natureza e propriedades destes dois segmentos químicos (parte orgânica e inorgânica), alem do tamanho, morfologia, dimensões moleculares das mesmas, características das estruturas formadas como as propriedades óticas, entre outras.

A classificação dos híbridos segundo José e Prado (2005), Kickelbick (2007) e Piscitelli (2010) estão baseados no tipo de ligação química entre as estruturas orgânica e inorgânica, como mostra a Figura 2.1, obtendo-se diferentes tipos de híbridos que são classificados em três classes de acordo com o tipo de ligação química e interação entre eles:

- **CLASSE I:** Ligações ponte de hidrogênio, forças de Van der Waals e interações eletrostásticas débeis.
- **CLASSE II:** Ligações covalente e covalente-iônica
- **CLASSE III:** A combinação das CLASSE I e a CLASSE II.

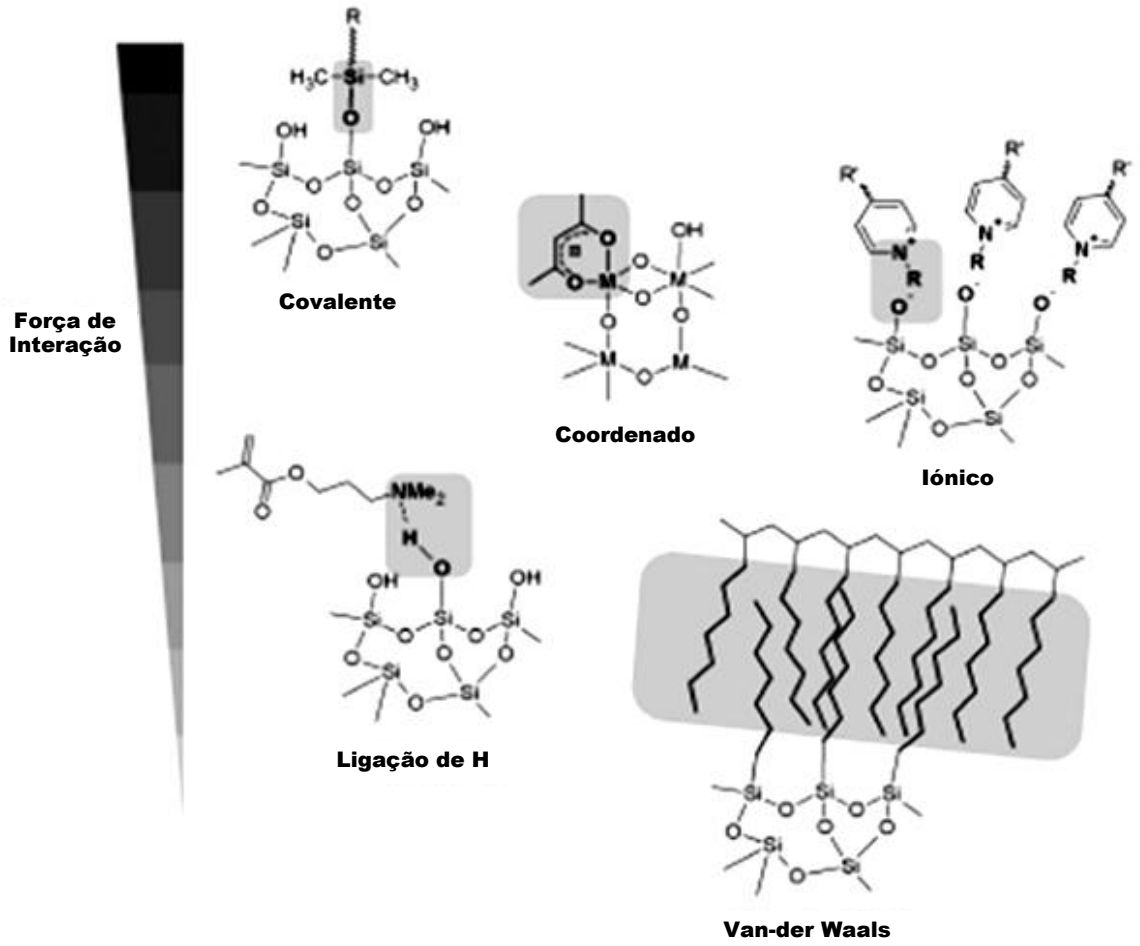


Figura 2.1 Tipos de ligações apresentados nos materiais híbridos e a força relativa de ligação. **Fonte:** Piscitelli (2010)

CLASSE I: Os componentes do híbrido, parte orgânica e inorgânica interagem ou estão ligados por pontes de hidrogênio, forças de Van der Waals ou ligações iônicas fracas. Os híbridos pertencentes à classe I de acordo com a preparação por diferentes rotas sintéticas são classificados em três grupos que são descritos a seguir (JOSÈ; PRADO, 2005; KICKELBICK, 2007; PISCITELLI, 2010).

a) Componentes orgânicos, como catalizadores e corantes podem ser imobilizados numa rede inorgânica, uma mistura homogênea das anteriores em solução em um solvente comum em meio de um precursor inorgânico. No processo de policondensação do precursor inorgânico as moléculas orgânicas ficam aleatoriamente dispersas e quando atinge o ponto de gel ficam aprisionadas nos interstícios da rede orgânica permanecendo neles até a etapa de cura onde se remove o solvente. Outra forma de obter este tipo de híbrido é por meio de um xerogel inorgânico (gel seco inorgânico) em uma solução de um precursor

orgânico onde após a remoção do solvente eles ficam dentro da rede inorgânica (JOSÉ; PRADO, 2005). A Figura 2.2 mostra exemplos desse tipo de híbrido.

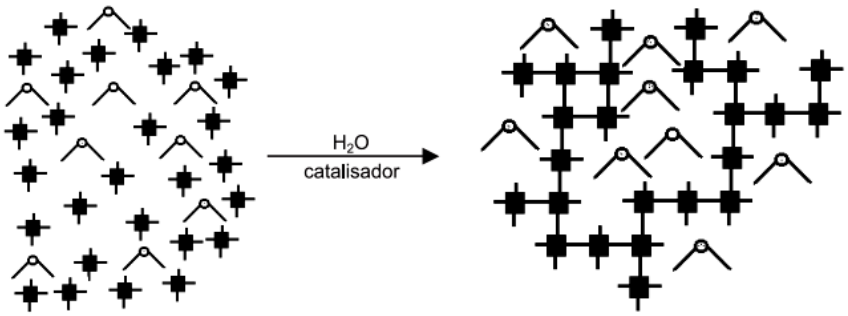


Figura 2.2 Moléculas orgânicas ( ) imobilizadas numa rede inorgânica ( ) preparada via sol-gel a partir de precursores inorgânicos ( ).
Fonte: José e Prado (2005)

Indica-se também, como exemplo, a produção de biocatalisadores com propriedades de maior seletividade e estereoespecificidade empregando enzimas de uréia e invertase imobilizadas numa rede polimérica preparada no processo sol-gel com TEOS (tetraetilortosilicato) e APTS (aminopropiltrietoxissilano) (JOSÉ; PRADO, 2005).

b) Monômeros orgânicos podem ser colocados dentro dos poros de uma matriz inorgânica empregando um iniciador de polimerização, iniciado por radiação UV num processo térmico. O polímero obtido fica entrelaçado na rede inorgânica gerando uma rede polimérica semi-interpenetrante (semi-IPN). Ver Figura 2.3.

Como exemplos indicam-se os copolímeros e polímeros baseados em sílica e silsesquioxanos dopados com polímeros orgânicos, TEOS (tetraetilortosilicato) e MMA (metracrilato), ou co-monômero (co-MMA) (KICKELBICK, 2007).

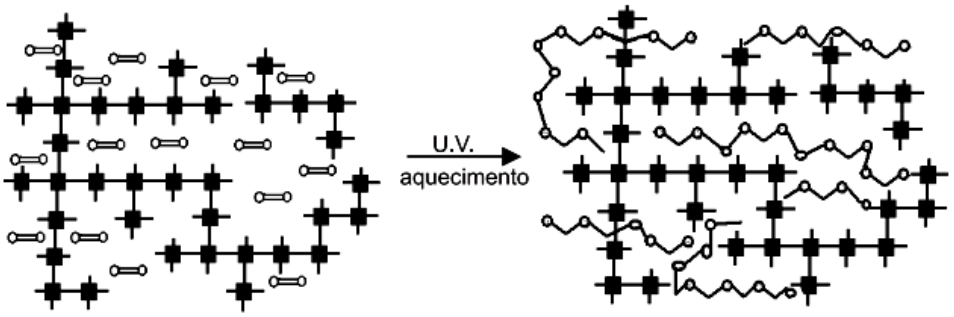


Figura 2.3 Monômeros orgânicos ( ) embebidos em uma matriz inorgânica ( ) seguida da polimerização, com o correspondente polímero ( )
Fonte: José e Prado (2005)

c) Formação de duas redes independentes, a partir de precursores orgânicos e inorgânicos sem ligação química entre as fases compostas; o híbrido resultante é considerado como uma verdadeira rede polimérica interpenetrante (IPN). Um exemplo desta classe de híbrido e a reação do componente orgânico constituída por resina epóxi curada com amina polifuncional ou componente inorgânico constituído de sílica, preparado a partir da hidrólise e condensação de TEOS (tetraetilortosilicato), e podem-se ver os detalhes desse tipo na figura 2.4.

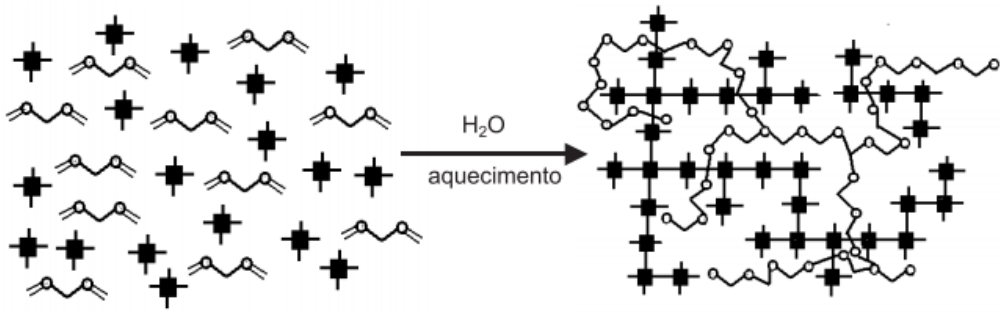


Figura 2.4 Formação simultânea de duas redes a partir de monômeros orgânicos ( ) e precursores inorgânicos ( ).
Fonte: José e Prado (2005)

CLASSE II: Os componentes do híbrido, parte orgânica e inorgânica interagem ou estão ligados por ligação covalente ou por ligação covalente-iônica como se apresenta na figura 2.5. Exemplo deste tipo de híbrido são os ORMOSILS (silicatos organicamente modificados) ou chamados também de CERAMERS sintetizados através do processo sol-gel, baseados em TEOS e polidimetilsiloxano (PDMS) (JOSÉ; PRADO, 2005). Este tipo de híbrido é que serve para compor filmes híbridos protetores contra a corrosão, aplicados sobre superfícies metálicas.

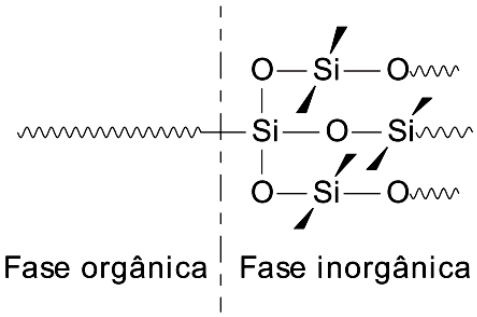


Figura 2.5 Material híbrido orgânico-inorgânico com ligações covalentes entre as fases. **Fonte:** José e Prado (2005)

CLASSE III: Esta classe de híbrido está baseada na combinação das duas classes I e II anteriores. Um exemplo característico de este tipo de híbrido alcoxissilanos $Si(OR)_3$, que no momento da hidrólise haverá íons hidrogênio para que grupos

aceptores desses íons hidrogênio como a amina, imida, carbonila, etc possam formar ligações covalentes e pontes de hidrogênio. Ver Figura 2.6.

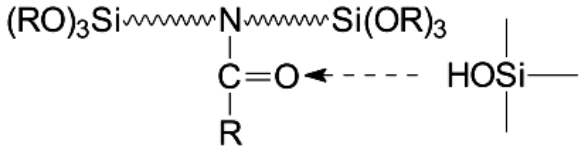


Figura 2.6 Material híbrido orgânico-inorgânico formado por ligações covalentes apresentando pontes de hidrogênio. **Fonte:** José e Prado (2005)

O híbrido do presente estudo que é constituído por um precursor inorgânico TEOS (tetraetilortosilicato), um agente de acoplamento, o MPTS (3-metracriloxi-propiltrimetoxissilano), e um precursor orgânico, o MMA (metacrilato de metila), pertence ao híbrido **CLASSE II**, por apresentar na rede polimérica ligações do tipo covalente e covalente-iônico.

2.3 DESENVOLMIENTO DE MATERIAIS HÍBRIDOS

O interesse de materiais orgânico-inorgânicos começou em meados de 1800 com Ebelmann e Graham em gel de sílica, onde eles fizeram a hidrólise de tetraetilortosilicato (TEOS), em condições ácidas e obtiveram sílica, SiO_2 sob a forma de um material parecido com o vidro, em forma de fibras que poderiam se empregar na construção de aparelhos ópticos, mas estas fibras parecidas com o vidro que levaram quase um ano para secar, tiveram pouco interesse tecnológico (HENCH; WEST, 1990).

Não se conhece a data certa de quando surgiram os materiais híbridos. Está claro que a mistura de componentes orgânicos e inorgânicos é uma prática que está no mundo há muito tempo, por exemplo, as tintas coloridas com o uso de pigmentos (parte inorgânica) e a resina (parte orgânica), que é usada há muito tempo, ou seja, os materiais híbridos não é uma invenção da década passada, mas do final do século passado. Neste século se fizeram caracterizações, novas investigações, avaliações do tipo físico-químico no campo da nanociência aberta para novas perspectivas e pesquisas de novos materiais baseados na tecnologia sol-gel (KICKELBICK, 2007).

Segundo Fedel (2010), nas últimas duas décadas se incrementaram muito os estudos relativos a substituir por silanos e híbridos os tratamentos de conversão de cromo, como, por exemplo, os trabalhos de Pluddemann (1983), e os mais recentes

de Van Ooij (2005), Venvenutti (2009), [a]Suegama *et al.* (2010), de Souza (2010), Sakai *et al.* (2012) entre outros.

Os pré-tratamentos para a proteção contra a corrosão de metais baseados em silanos foi iniciada há alguns anos por Van Ooij e seu grupo de pesquisadores que propuseram o emprego de organossilanos em diferentes substratos metálicos como alumínio, cobre, aço carbono, zinco e suas ligas também em magnésio, destacando-se os estudos para aço e alumínio e suas ligas.

Van Ooij (2005) indica que foi demonstrado que películas finas de silanos organofuncionais podem substituir com sucesso o cromato e outros pré-tratamentos metálicos. A tecnologia que envolve os silanos é versátil e funciona com muitos metais e sistemas de pintura, por conferir homogeneidade e uma boa adesão entre substrato-híbrido ela é compatível com qualquer pintura. Van Ooij (2002) afirma que os bis-silanos são mais efetivos na diminuição da corrosão de metais que os monosilanos e as diferenças estão diretamente relacionados aos mecanismos pelos quais os silanos protegem os metais contra a corrosão, que é primeiramente por efeito barreira.

Zhu e Van Ooji (2004) indicam que o emprego de bis-silanos além de conferir boa adesão às tintas devido à formação de ligações Al-O-Si (ligações covalentes), estes filmes têm boa resistência a água evitando que moléculas de água atinjam o substrato metálico e também diminui a possibilidade de hidrólise das ligações Al-O-Si porque os filmes são homogêneos e com reduzida presença de poros.

Figueira (2014) faz uma cronologia muito precisa das publicações entre os anos 2001 a 2013 acerca do desenvolvimento de revestimentos híbridos orgânico-inorgânicos (OIH) sol-gel **Classe II** que melhoram a resistência à corrosão/oxidação de diferentes substratos metálicos e são baseados nos siloxanos, caracterizados por seus componentes estarem ligados por ligações covalentes formadas a partir de reações de condensação entre os componentes precursores do híbrido. Desde a década de 70, os materiais híbridos têm alcançado muito interesse acadêmico, tendo-se publicado muito material com relação aos híbridos, situação que se acelerou nos anos 90 num ritmo exponencial. Por exemplo, o número de publicações científicas para o ano 2012 foi de quase 4400 que incrementou quase em 1000 publicações com relação ao ano de 2011, (ver Figura 2.7) com artigos

sobre materiais preparados com o objetivo de diminuir a corrosão e na procura de potenciais candidatos amigáveis para o meio ambiente e saúde, no objetivo de substituir a fosfatização e cromatização.

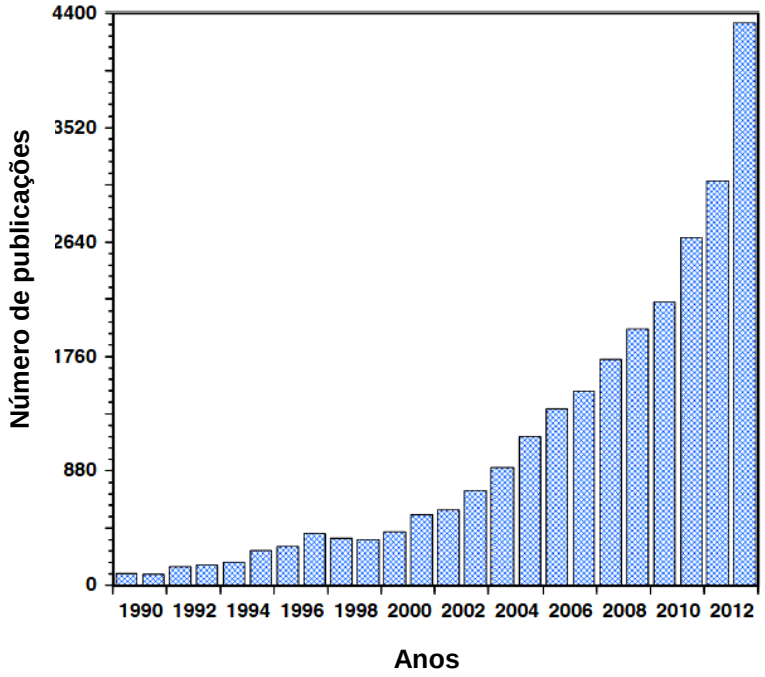


Figura 2.7 Número de publicações desde 1990 – 2013 referentes a híbridos orgânico-inorgânicos CLASSE II. **Fonte:** Figueira (2014)

Figueira (2014) mostra que é no alumínio e suas ligas onde se têm maior número de pesquisas para conseguir um revestimento eficiente capaz de substituir o recobrimento de conversão química baseado em cromatos (Cr VI), seguida por publicações sobre híbridos para substratos de aço e ligas de zinco e alumínio e em último lugar as publicações para o cobre e suas ligas (Ver Figura 2.8a). Independentemente do tipo de substrato utilizado, os precursores mais frequentemente empregados ou usados foram GPTMS, TEOS e TMOS. (Ver Figura 2.8b)

Figueira (2014) diz que estes materiais além de terem essas propriedades marcantes, são firmes candidatos para inúmeras aplicações como os revestimentos inteligentes com propriedades de autorreparação e revestimentos protetivos funcionais e também para serem aplicados em sistemas de multicamadas.

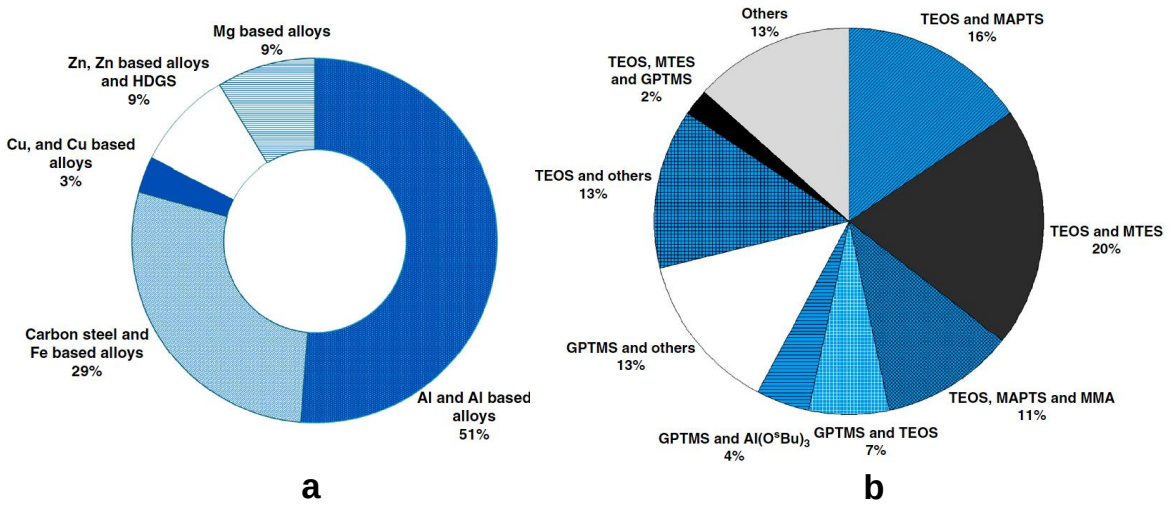


Figura 2.8 Percentuais de publicações apresentadas no período de 1990 – 2013 referentes a híbridos orgânico-inorgânicos CLASSE II a) de acordo com o substrato b) de acordo com o precursor empregado. **Fonte:** Figueira (2014)

O primeiro trabalho aplicando híbrido pelo processo sol-gel registrado nesse levantamento de Figueira (2014), de artigos publicados para o aço carbono, aço inox e suas ligas é dos pesquisadores Chou; Chandrasekaran e Cao (2001). Eles prepararam o híbrido relativamente denso e uniforme por copolimerização de TEOS/MPTS 90/10 hidrolisado em meio ácido com H_2O/Et-OH (agua/etanol) 2/5 aplicado em aço inox 304 e 316 aplicado por *dip coating* e curado à temperatura de 300 °C por 30 minutos, obtendo um filme denso uniforme e sem defeitos, demonstrando ser uma boa barreira contra a corrosão que pode melhorar aumentando a espessura do filme. Demonstraram excelente adesão atribuída à formação de ligações químicas na interfase; testes preliminares têm sugerido que poderiam ter boa compatibilidade em aplicações bio-médicas.

Um dos últimos trabalhos publicados foi de Chawada e Dholakiya (2013), prepararam um híbrido baseado em um precursor epóxi bissilano o qual foi preparado pela reação de resina epóxi (bisfenol-a) com aminopropiltrietexissilano (APTES) como endurecedor e que foram aplicados em substratos de aço carbono e demonstraram bom desempenho frente à corrosão e que o filme formado tem boa aderência e espessura na faixa de 2-10 µm.

Schiavetto (2009), Do Amaral (2010), Beer e Passarelli (2010) e Peng *et al.* (2013), entre outros, pesquisaram os revestimentos híbridos empregando o processo sol-gel aplicados em substratos metálicos (aço carbono), empregando como precursor inorgânico TEOS (tetraetilortosilicato), agente de acoplamento MPTS (3-metracriloxipropiltrimetoxissilano), precursor orgânico MMA (metacrilato de metila).

Os autores indicam que é importante considerar as relações de MMA/TEOS, TEOS/MPTS, H_2O/Et-OH, tipo de ácido usado na hidrólise e pH, porque delas depende muitas das propriedades do filme como resistência a riscos, adesão, flexibilidade e homogeneidade.

Para melhorar ainda mais a qualidade dos filmes híbridos, outros autores adicionaram diferentes tipos de óxidos metálicos para melhorar as propriedades físicas do filme ou como inibidor de corrosão. Kiruthika *et al.* (2010) utilizou glicidoxipropiltrimetoxisiliano GPTMS com ZrO_2, obteve filmes aderentes baseados no processo sol-gel para melhorar as propriedades mecânicas e proteção contra a corrosão sobre aço doce, obtendo bons resultados, no mesmo objetivo, Cambon *et al.* (2012) estuda os efeitos da concentração de cério na forma de $Ce(NO_3)_3$ na polimerização do híbrido no processo sol-gel com o precursor GPTMS em aço inoxidável martensítico, não obteve um resultado claro do efeito da concentração de Ce(III) sobre as propriedades mecânicas do filme mas melhorou a resistência à corrosão, boa adesão entre substrato e filme híbrido. De Souza; Seugama e Aoki (2010) estudaram o efeito de íons Ce^{+4} na formação de revestimentos sobre aço carbono baseados em silano bis-1,2-(trietoxisilil)etano (BTSE), concluíram que aumenta a resistência à corrosão, melhorando as propriedades de barreira com 150 ppm de Ce^{+4}. Peng *et al.* (2013) preparou ó híbrido para ser depositado em aço carbono com íons Ce^{+3} como catalizador em meio ácido, demostrando que esses íons trabalham como inibidor de corrosão no filme depositado no aço.

O interesse da aplicação de híbridos está tomando cada vez mais força devido a apresentar estabilidade, versatilidade e boa processabilidade das ligações Si-C pontos que facilitam a formação da rede polimérica no processo de obtenção. Pelo grande número de produtos já conhecidos baseados na tecnologia sol-gel na obtenção de híbridos, eles têm que ser direcionados de acordo com o tipo de síntese destes materiais orgânicos-inorganicos baseados na: (a) Sua engenharia molecular, (b) Sua organização en função do tamanho das partículas (micrômetros e nanômetros), (c) Transição de material funcional para os híbridos multifuncionais, e (d) Sua combinação com componentes bioactivos (KICKELBICK, 2007).

Na atualidade, os materiais híbridos, representam uma parte importante da área de pesquisa e desenvolvimento e atividade tecnológica em empresas como a Bayer, a Boeing GE, Honeywell, a BASF, a Akzo-Nobel, Sumitomo, Asahi Kasei, Asahi Glass,

Dow Corning, etc. Eles também são importantes em empresas mais especializadas em tratamento de superfícies como a Henkel, Procter & Gamble, a Wacker, Nissan Chemicals, Toppan, Shin-Etsu, Mitsubishi Chemicals, Nepes, Merck, Micro Resist Technologies, entre outros (FIGUEIRA, 2014).

2.4 PREPARAÇÃO DE MATERIAIS HÍBRIDOS PELO MÉTODO SOL-GEL

Os materiais híbridos se preparam por meio do processo denominado **SOL-GEL**, amplamente difundido para obter redes ou cadeias de tipo bi e tridimensional de óxidos metálicos por meio de reações de hidrólises e poli-condensação de precursores moleculares de tipo orgânico e inorgânico em meio líquido junto a um agente de acoplamento e um iniciador de polimerização. O produto obtido tem uma peculiaridade que marca a diferença frente a outros materiais obtidos por este processo sol-gel que é a propriedade de adesão com substratos metálicos e orgânicos como os plásticos e borrachas protegendo-os da corrosão (FEDEL, 2010; PISCITELLI, 2010).

Com relação aos revestimentos baseados no processo sol-gel, segundo Wang e Bierwagen (2009), apresentam excelentes vantagens no controle da corrosão em superfícies metálicas comparados com outros tipos de tratamentos. Esses filmes híbridos obtidos apresentam excelente adesão, homogeneidade, pouco porosos, boa espessura de camada por *dip coating* que é em torno de 0,6 e 20 micrometros, não apresentam fissuras, temperaturas de cura menores que 180 °C, e as camadas resultantes deste pré-tratamento são ideais para serem adicionados inibidores, pigmentos ou aplicação de uma segunda camada de híbrido, fazendo que a barreira de proteção à corrosão seja melhorada.

Os autores Hench e West (1990) indicam que pelo método sol-gel se obtem produtos de alta pureza e homogeneidade, temperatura de trabalho baixa comparada com aquelas associadas a métodos como a fundição de pós de sílicas vítreas e cerâmicas. Os autores indicam que muitos investigadores aportaram muito com relação ao emprego deste método como, por exemplo, Kistler (1954) preparou monólitos de sílica de baixa densidade, denominados aerogéis (sílica gel) com pontos de secagem hipercríticos que posteriormente Zarzycky (1954) e seu equipe demostraram que a secagem em condições hipercríticas de sílica gel produziam

monólitos ou xerogéis (cadeias esqueléticas produto da solidificação do gel) vítreos de sílica, de alta densidade.

Roy (1969) como Brinker (1990) tentaram explicar e compreender os mecanismos das reações de gelificação na preparação destes monólitos pelo método sol-gel. Indicam também que outros pesquisadores como Dell e Woodhead (1972) prepararam esferas de óxidos radioativos pelo mesmo método, baseadas em sílicas e cerâmicas os quais eram colocadas nos reatores nucleares que sem esse método depois de curto tempo, formavam um pó que danificava os reatores. O mesmo autor indica que Levene e Thomas (1971) e Dislish (1972) controlaram os processos de hidrólise e condensação de alcóxido na preparação de vidros multicomponentes pelo método sol-gel, surgindo deste modo os precursores “metalo-orgânicos”.

A química dos silanos, base dos híbridos, e os mecanismos de interação destas moléculas com os precursores orgânicos no recobrimento de substratos metálicos e orgânicos, está amplamente difundida e reportada na literatura especializada científica. Podemos citar: Zhu e Van Ooij (2004) o estudo de proteção contra a corrosão de metais por mistura aquosa de silanos de bis-[trimetoxisililpropilamina e viniltriacetoxissilano. Sarmento *et al.* (2010) estudaram a proteção contra a corrosão de aço inox com um híbrido baseado em TEOS, MPTS e MMA em meio ácido (HNO_3) com o processo sol-gel. [d]Suegama *et al.* (2010) fez um estudo do efeito de íons Ce(IV) como propriedade de anticorrosão do siloxano-polimetilmetacrilato aplicado em placas de aço estanhado. Kunst *et al.* (2014) fizeram um estudo de resistência à corrosão do filme híbrido siloxano-poli(metilmetacrilato) modificado com ácido acético no substrato folha de flandres. Como o preparo destes materiais híbridos está baseado no método sol-gel, Wang e Bierwagen (2009), indicam que este método oferece três vantagens fundamentais que são:

- Este processo trabalha geralmente em temperaturas baixas, frequentemente na temperatura ambiente e desta maneira a volatilização e degradação térmica de espécies retidas ou aprisionadas como os inibidores é minimizada.
- Desde que sejam empregados precursores líquidos é possível depositar o híbrido em substratos de superfícies não homogêneas e formas complexas, além de fazer depósitos sem necessidade de trabalho mecânico ou fusão das peças.

- O híbrido e os filmes produzidos por meio deste método são considerados processos tecnologicamente amigáveis em relação ao meio ambiente, porque não produzem subprodutos, impurezas ou resíduos que afetem ao meio ambiente, a metodologia não inclui a etapa de lavagem depois da aplicação na superfície do substrato.

Na obtenção do híbrido é empregado um agente de acoplamento que tem a função importante de unir ou ligar a parte orgânica com a inorgânica melhorando a propriedade de adesão e a de híbrido propriamente dito. Eles são derivados organometálicos do tipo R_nMX_{4-n}, onde M é um metal (Si ou Ti) e X pode ser um cloreto ou um grupo alcoxi e R é o grupo organofuncional (KICKELBICK, 2007).

Os agentes de acoplamento para a obtenção de híbrido contém silício, representada pela forma geral R_nSiX_{4-n} o qual na polimerização reage com grupos hidroxila (grupos potencialmente reativos) resultado da hidrólise do precursor inorgánico segundo a seguinte reação química:

$$R_nSi\text{-}OH_{4-n}, + R1_nSiX_{4-n} \rightarrow R_nSi\text{-}O\text{-}Si\text{-}R1_n + (4\text{-}n)X\text{-}H$$

Onde X é un grupo alcoxi. O agente de acoplamento pode ser monofuncional (R_3SiX) e difuncional (R_2SiX_2) Brinker (1990).

Com relação a isto, a [a]Dow Corning (2005) define que os agentes de acoplamento são produtos químicos baseados em silício, que contêm dois tipos de reatividade tanto inorgânica como orgânica na mesma molécula, tendo uma estrutura geral $(RO)_3\text{-}Si\text{-}CH_2CH_2CH_2\text{-}X$, onde RO é o grupo hidrolisável (metoxi, etoxi ou acetoxi), X é o grupo organofuncional (amino, metacriloxi, epóxi, etc). O agente de acoplamento atua na interfase entre o substrato inorgânico (vidro, metal) e o material orgânico (polímero orgânico, revestimento ou adesivo) para unir ou acoplar os dois materiais diferentes. A Figura 2.9 mostra o mecanismo de acoplamento em forma resumida.

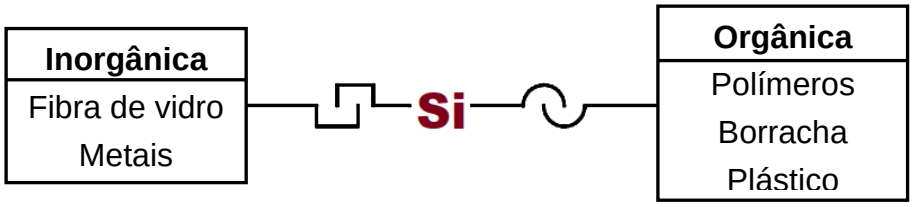


Figura 2.9 Mecanismo de acoplamento do agente de acoplamento.
Fonte: Dow Corning (2005)

Os agentes de acoplamento por terem propriedades físico-químicas únicas são usados para incrementar a adesão entre o metal e o material híbrido (força de ligação pequena), fazendo que a película de híbrido seja hidrofóbica, criando forças de ligação muito resistente à água na interfase entre os materiais orgânico e inorgânico, estes agentes de acoplamento não só servem para aumentar a força da ligação entre os componentes do híbrido, mas eles servem para a prevenção da ruptura das ligações formadas na interfase durante o envelhecimento e uso do mesmo e também para resistir à umidade e outras condições adversas do meio ambiente ([a]DOW CORNING, 2005).

Os agentes de acoplamento mais empregados nas investigações e áreas de desenvolvimento de pesquisa tecnológica são: vinil trimetoxisilano (VTMS), meta-criloxipropiltrimetoxisilano (MPTS), propanotioltrimetoxisilano (PTTMS), amino-propiltrimetoxisilano (APTS), glicidoxipropiltrimetoxisilano (GLYMO), diisopropil metacril isosterol titanato (KRT), Trimetacril isopropil titanato (KRT), diisopropil diisosterol titanato (KR-TTS) (KICKELBICK, 2007).

Estes agentes de acoplamento contêm três grupos reativos em silício (geralmente metoxi, etoxi ou acetoxi) os quais podem se ligar a grupos metal-OH com facilidade, como, por exemplo, com alumínio, silício, ferro, e outros metais pesados. Formando ligações Metal-O-Si e Si-O-Si muito estáveis espalhados em toda a superfície do substrato. A seleção do agente de acoplamento estará sujeita ao grupo organofuncional X do qual está conformada (amino, metacriloxi, epóxi, etc), ou seja, o monómero (precursor orgânico) tem que ser compatível ou ter o mesmo grupo funcional X do que o agente de acoplamento, isto para obter híbridos com melhores resultados porque eles influem em certa medida na interpenetração dos componentes do filme híbrido depositado na superfície dos substratos ([b]DOW CORNING, 2005).

Os mecanismos que intervém na deposição de híbridos em substratos, geralmente ocorrem em quatro etapas que são: (FEDEL, 2010).

- Hidrólise dos alcóxidos das moléculas de silanos.
- Reações de condensação e polimerização de monômeros para formar as cadeias ou partículas que posteriormente serão depositadas nos substratos.
- Crescimento das partículas ou cadeias na superfície do substrato.

- Aglomeração das estruturas poliméricas seguida da formação de redes poliméricas na superfície do substrato na etapa da cura.

2.4.1 Hidrólise dos alcóxidos

A hidrólise ocorre em presença de água, e se formam moléculas de silanóis do tipo Si-OH a partir de grupos alcoxissilanos (silanos) que contém Si-$(OR)_n$ (n= 1,2,3,4) onde R representa um grupo orgânico. A hidrólise é afetada por diferentes variáveis que são fáceis de parametrizar como a temperatura, pH, natureza dos alcóxidos, idade da solução, concentração, proporção água/álcool etc., variáveis que podem modificar a cinética da reação (FEDEL, 2010). Sabe-se que à medida que ocorre a hidrólise do silano também se produz o mecanismo de condensação dos silanóis (Si-OH + OH-Si ⇄ Si-O-Si + H_2O) (DE SOUZA; SUEGAMA; AOKI, 2010).

A água e os alcoxissilanos (TEOS, TMOS) são imiscíveis, este último reage com a água em presença de álcool como solvente (hidrólise) que trabalha como um agente homogeneizante entre a água/alcoxissilano e água/alcool, estas proporções são importantes na obtenção de híbrido. Estas proporções H_2O/TEOS e álcool/H_2O (molar) definem se o sistema é miscível ou não alem de medir qualidade do grau de hidrólise dos componentes, existem diagramas de fase para determinar as quantidades molares destes constituintes para um sistema ternário entre água/TEOS/álcool (ver Figura 2.10) onde se identifica claramente a área miscível e a área imiscível para ter condições ótimas de hidrólise do TEOS valores que definiram que tipo de material vai ser obtido (HENCH; WEST, 1990).

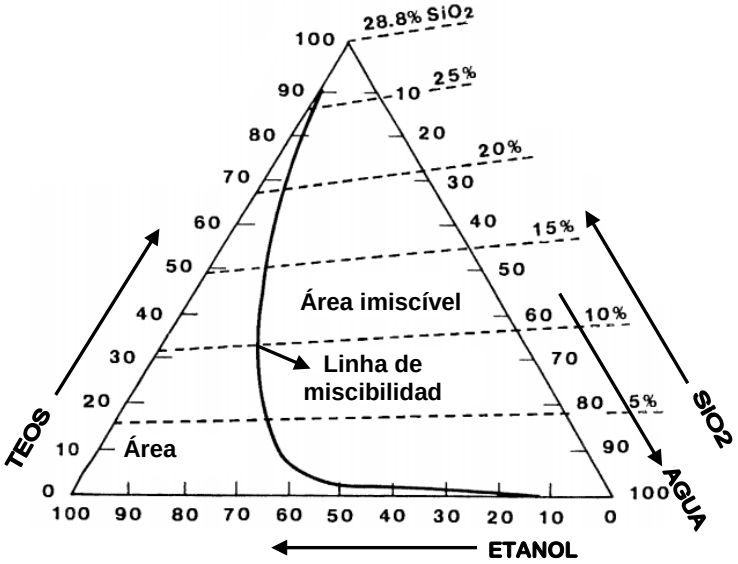


Figura 2.10 Diagrama de fase-ternário TEOS/Etanol(95%)/Água a T=25 °C.
Fuente: Brinker e scherer (2009)

Podem-se obter fibras utilizando relações molares de H_2O/TEOS=1-1,2 e álcool/H_2O=10-11 em meio ácido (0,001 M HCl, pH=0,05); Se obtém soluções para produzir filmes por deposição empregando H_2O/TEOS=11 e álcool/H_2O= 0,5 – 0,7 em meio ácido (0,0035 M HCl pH=0,05), também podem ser produzida esferas monodispersas com H_2O/TEOS=53,6 e álcool/H_2O= 0,65 – 1,0 em meio alcalino (0,21 M NH_3 pH=9,95) (BRINKER; SCHERER, 1990).

A hidrólise começa pelo ataque nucleofílico do oxigênio contido na molécula de água ao átomo de silício, formando grupos silanóis do tipo Si-OH e liberando álcool na solução que ajuda na homogeneização da água com o organossilano que são imiscíveis; a mesma função tem outros álcoois, dioxanos, acetona, etc. Estas reações de hidrólise são lentas, por este motivo se empregam catalizadores ácidos ou básicos. Entre os catalizadores ácidos podemos mencionar HCl, HNO_3, H_2SO_4, HBO_3, CH_3-COOH, e os básicos como a amônia, hidróxido de potássio, hidróxido de sódio (BRINKER; SCHERER, 1990).

Estudos apontam que utilizando HCl e HNO_3 na preparação da solução híbrido como catalisador se obtêm filmes híbridos com boas propriedades contra a corrosão no pré-tratamento em superfícies de aço carbono, mas também por eles serem ácidos fortes, os filmes sofrem vários inconvenientes como por exemplo: os íons cloreto (Cl^-) ou Nitrato (NO_3^-) junto com a H_2O e O_2 são agentes corrosivos ativos nos metais e a elevada acidez da solução de híbrido comprometendo o substrato inclusive no momento de ser aplicado nele, empregando o ácido acético se obtêm filmes livres de fissuras que melhora o desempenho à corrosão nos substratos e diminui a porosidade significativamente comparados com aqueles outros empregando outros tipos de ácidos ([b]KUNST *et al.*, 2014).

Neste contexto, De La torre *et al.* (2009), estudaram o híbrido baseado em TEOS, MPTS e MMA, em meio ácido (HCl) pH=2 com catalizador azo-bis-isobutironitrilo contendo isopropóxido de alumínio aplicado em aço inox 316, tendo apresentado boas propriedades contra a corrosão. Outro trabalho com as mesmas características foi feito por [d]Suegama *et al.* (2010) que utilizou TEOS, MPTS, MMA e íons Ce (IV), em meio ácido (HCl) pH=2, com BPO (peróxido de benzoila) como iniciador de polimerização, tendo obtido filmes híbridos com excelentes propriedades de resistência contra a corrosão quando aplicados sobre aço carbono. Sakai *et al.* (2012) também preparam um híbrido contendo TEOS, MPTS, MMA, em meio ácido

(HNO_3) pH=1, com BPO, claramente revelou que o filme obtido melhora a propriedade protetora contra a corrosão da folha de flandres.

A Figura 2.11 mostra as etapas de processo de hidrólise de alcoxissilanos.

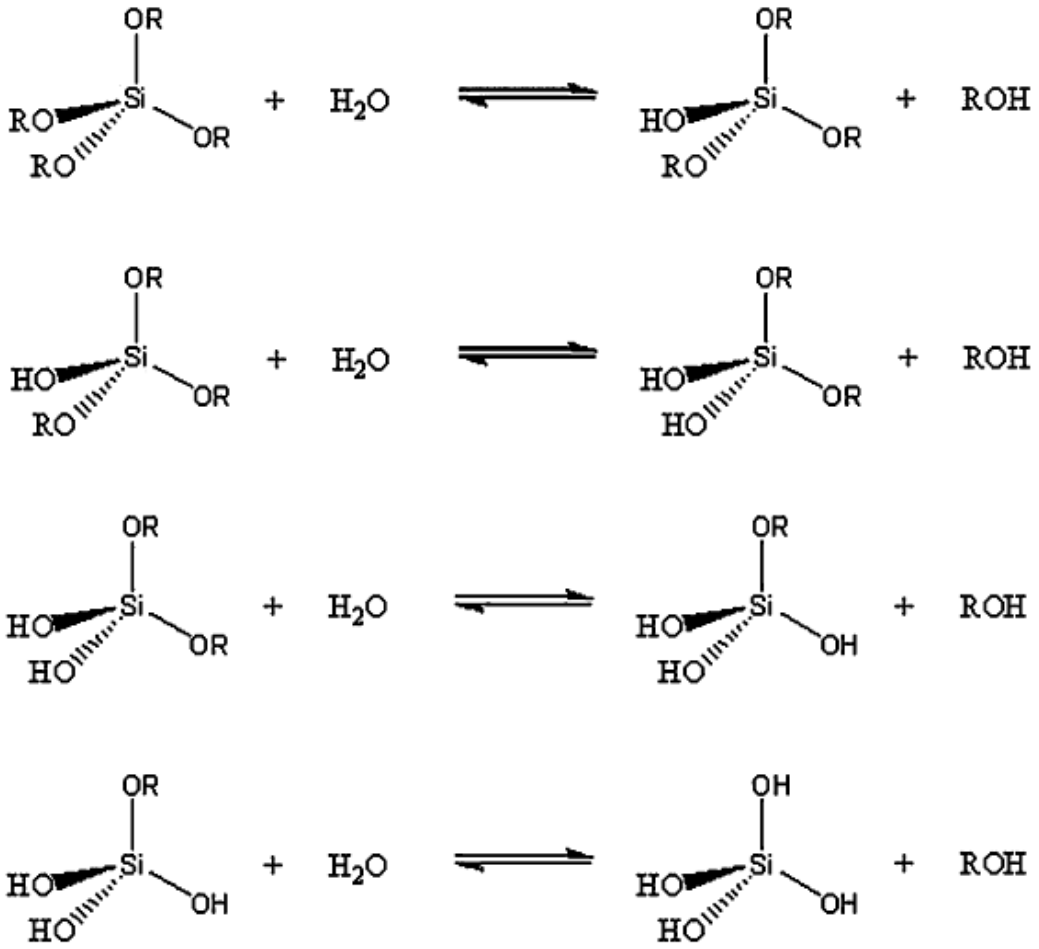


Figura 2.11 Hidrólises no processo sol-gel na obtenção de material híbrido.
Fonte: Wang e Bierwagen (2009)

Plueddemann (1991), no entanto escreve que a maioria das moléculas dos trialcoxissilanos tem velocidade de hidrólise rápida e velocidade de condensação relativamente baixa, quando o pH é ajustado a 4; se o pH fosse ajustada acima de 4 seriam favorecidas as reações de condensação entre grupos Si-OH presentes na solução (gelificação Si-O-Si) como resultado justamente da hidrólise, obtendo-se compostos precipitados que dificultariam na hora da aplicação nos substratos, fazendo que o híbrido não tenha muito tempo de vida útil antes de gelificar.

Atualmente o grupo de pesquisadores do Laboratório de Eletroquímica e Corrosão – LEC do Departamento de Engenharia Química, da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, está empregado ácido acético como catalisador e

acidificante do meio no processo de hidrólise, porque não afeta a composição nem as propriedades do híbrido e nem o substrato comparado com aqueles ácidos fortes empregados como HCl e HNO_3.

2.4.1.1 Hidrólise catalisada em meio ácido

Segundo Souza (2010), na hidrólise ácida, o alcóxido é rapidamente protonado, a densidade eletrônica do silício é deslocada tornando-o mais eletrofílico, portanto mais susceptível ao ataque por moléculas de água (nucleofílico), onde o grupo deslocado –OR passa para HOR sendo este último mais estável, e formando um estado de transição intermediária contendo uma ligação parcial entre o oxigênio da água e o silício, produzindo álcool e invertendo o tetraedro de silício, porém a velocidade de reação decresce, e como mais grupos de alcóxido são hidrolisados, no final da reação, são favorecidas as cadeias contendo silício, produtos poliméricos de cadeia linear, fibras, a gelificação é lenta e pouca condensação ocorre onde:

$$R_1\text{-Si-}(OR_2)_3 \text{ é mais reativo que Si-}(OR_2)_4$$

Onde: R_1= grupo funcional (amino, sulfosilano, metacriloxi, etc)

OR_2= grupo hidrolisável (metoxi, etoxi ou acetoxi).

A catálise ácida (SCHMIDT; SCHULZE; KAISER, 1984; BRINKER; SCHERER, 1990; YOUNG, 2002; FEDEL, 2010; SOUZA, 2010) ocorre seguindo o seguinte mecanismo mostrado na Figura 2.12.

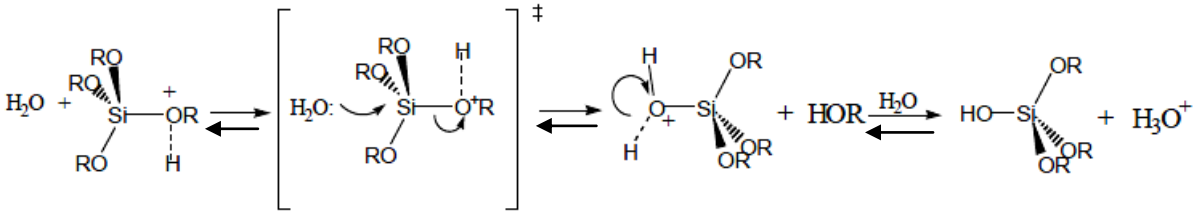


Figura 2.12 Mecanismo de hidrólise catalisada por ácido.
Fonte: Piscitelli (2010)

Brinker e Scherer (1990) escreveram que com baixa relação H_2O/Si entre 1-3 se obtêm soluções híbridas fracamente ramificadas, para maiores relações entre H_2O/Si na etapa de hidrólise se obtêm ramificações poliméricas de maior peso molecular dentro da solução híbrida.

2.4.1.2 Hidrólise catalisada em meio básico

Em presença de uma base como catalizador, as moléculas de água se dissociam produzindo OH^- em uma primeira etapa rápida, nessas condições os átomos de oxigênio do ligante alcóxido tendem a repelir o grupo nucleofílico (OH^-) fazendo mais fácil o ataque no silício, os OH^- substituem os grupos –OR; a catálise neste meio é mais lenta que na catálise ácida. Se a molécula de silano é maior que o nucleófilo, dificultará a aproximação da mesma, tornando mais difícil a formação da ligação entre as mesmas, fazendo que o estado de transição se forme mais lentamente do que numa molécula de silício menos ramificada, ou seja, menor tamanho do grupo alcóxi, maior a velocidade de hidrólise. Porém, a velocidade de reação se incrementa e como mais grupos alcóxido são hidrolisados, os núcleos de silício são favorecidos bem como as ramificações dos polímeros e partículas esféricas, nesta situação se verifica gelificação rápida porem uma taxa de crescimento por condensação alta (SOUZA, 2010).

R_1-Si-$(OR_2)_3$ é menos reativo que Si-$(OR_2)_4$

Se Si-OH se torna mais ácido aumenta as ligações de Si-O-Si

Onde: R_1= grupo funcional (amino, sulfosilano, metacriloxi, etc)

OR_2= grupo hidrolisável (metoxi, etoxi ou acetoxi)

A catálise básica se apresenta na seguinte reação: (SCHMIDT; SCHULZE; KAISER, 1984; BRINKER; SCHERER, 1990; YOUNG, 2002; FEDEL, 2010; SOUZA, 2010). O mecanismo está mostrado na Figura 2.13.

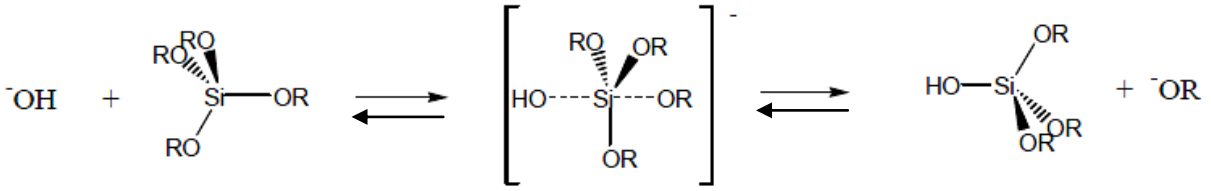


Figura 2.13 Mecanismo de hidrólise catalisada por uma base.
Fonte: Kicklelbick (2007) e Piscitelli (2010)

Brinker e Scherer, (1990) tambem se referem à influência da relação H_2O/Si e indicam que empregando uma relação maior que 30, se obtêm partículas altamente condensadas, esféricas e monodispersas.

Benvenutti; Moro e Costa (2009) mostram (ver figura 2.14) por meio de imagens de MEV (microscopia eletrônica de varredura) de híbridos obtidos no laboratório. a) Híbrido gelificado à base de sílica em presença de catalizador ácido onde as cadeias poliméricas após a secagem dão origem a uma matriz compacta com baixo volume de poros e cujo tamanho é, geralmente, menor que 2 nm, chamados microporos. b) Híbrido gelificado à base de sílica, sintetizado em presença de catalisador básico. Pode-se observar claramente que é constituído de partículas primárias esféricas. O gel resultante da interconexão das partículas primárias é chamado de gel coloidal que, após a secagem, resultará em matriz com maior porosidade que o gel polimérico, com grande quantidade de poros entre 2 e 50 nm de diâmetro, chamados mesoporos.

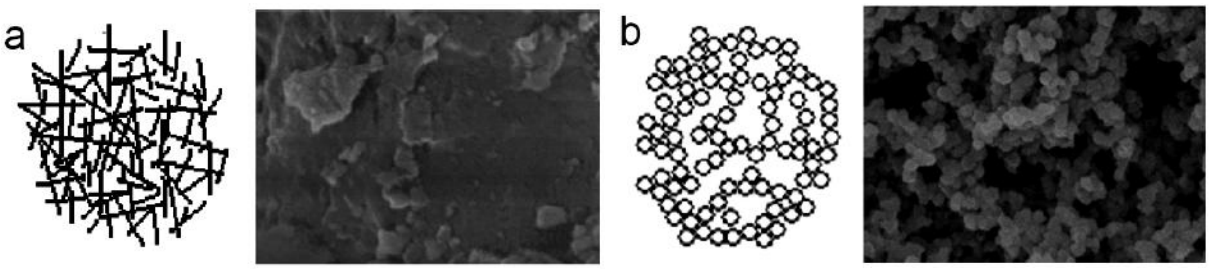


Figura 2.14 Imagens de microscopia eletrônica de varredura MEV 60.000X a) sintetizado em meio ácido; b) sintetizado em meio básico.
Fonte: Benvenutti; Moro e Costa (2009)

2.4.2 Reações de condensação e polimerização

A reação de condensação tem lugar no momento em que se apresentam as primeiras moléculas do precursor hidrolisado (silanóis); a hidrólise e condensação podem ocorrer ao mesmo tempo pela interação entre os silanóis formados na hidrólise dos alcóxidos.

Piscitelli (2010) indica que a condensação pode ter duas vias ou por substituição nucleofílica ou por substituição eletrofílica; a primeira se apresenta quando a faixa de pH é 3-12 (primeiramente proposta por Iler, 1979), onde o silanol protonado é atacado por um silanol desprotonado (nucleófilo), formando ligações do tipo ≡Si-O-Si≡ deslocando radical $OH^{\bullet}$ no processo (Figura. 2.15 a). Esta reação se produz acima do ponto isoeléctrico da sílica onde silanóis superficiais podem ser desprotonados que dependeram da sua acidez. A acidez de um silanol depende dos outros substituintes no átomo de silício. Se o OR e OH são substituídos por O-Si, a

redução da densidade de elétrons em Si aumentando a acidez, obtendo cadeias menores e relativamente ramificadas. A taxa de condensação é maximizada perto do pH neutro, onde se apresenta concentrações significativas em equilíbrio de silanol protonado e silanol desprotonado (BRINKER; SCHERER, 1990).

No caso da condensação por substituição eletrofílica, ela se apresenta em pH<3 onde o grupo Si-OH é protonado e pronto para ser substituído eletrofilicamente, formando ligações do tipo ≡Si-O-Si≡ deslocando radical H_3O^+ no processo, como se mostra na Figura 2.15 b (PISCITELLI, 2010).

A protonação do silanol faz com que o silício mais eletrofílico neste caso aquela espécie mais susceptível a ataque nucleófilo. A maioria das espécies silanol básicos (silanóis contidos em monómeros ou oligómeros fracamente ramificada) são os mais susceptíveis a ser protonado, portanto, reações de condensação por substitução eletrofílica preferencialmente ocorre entre espécies neutras e silanóis protonados situados em monômeros e grupos terminais de cadeias.

No mesmo sentido, Van Ooij (2005) indica que a condensação é afetada pelo pH; em quanto as reações se desenvolvem em meios básicos favorecem o aumento da velocidade de condensação das moléculas hidrolisadas tendo uma rápida gelificação. Ao contrário, em meio ácido, a velocidade de hidrólise é favorecida, com gelificação lenta. A hidrólise e a condensação são processos simultâneos, a menos que um deles esteja limitado a condições especificas, por exemplo, prevenção de precipitação ou gelificação empregando algum composto ou solvente adequado que possa retardar ou impedir a condensação.

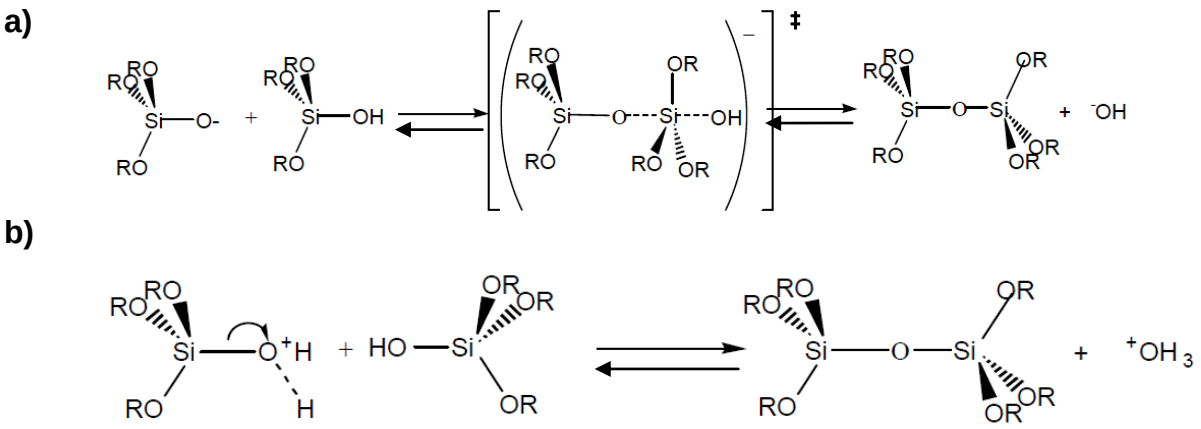


Figura 2.15 Mecanismos de condensação a) substituição nucleofílica b) substituição eletrofílica. **Fonte:** Kicklelbick (2007) e Piscitelli (2010)

Neste trabalho, um dos objetivos é o emprego de quinonas como agente anti-gelificante para impedir ou retardar a condensação no envelhecimento da solução do híbrido TEOS/MPTS/MMA acidificado com ácido acético.

O mecanismo de condensação descrito acima pode ser descrito em termos gerais como a forma de se obter o híbrido que constituirá o material do filme a ser depositado no substrato metálico. Ver Figura 2.16

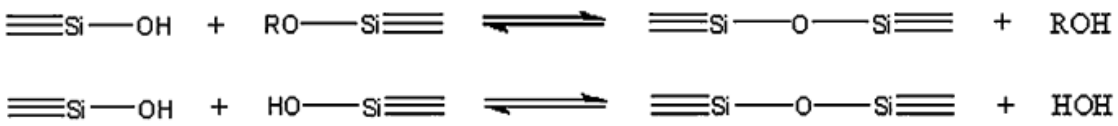


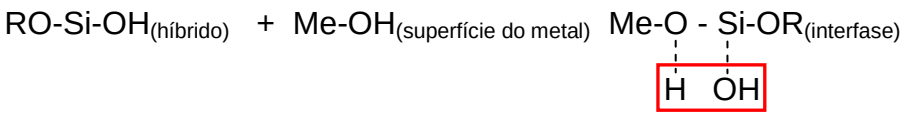
Figura 2.16 Reações de condensação geral na obtenção de híbridos sol-gel.
Fonte: Kicklelbick (2007)

2.4.3 Obtenção do filme híbrido por *dip coating*

Os corpos de prova ao serem mergulhados na solução híbrida por *dip coating* começam a ter sobre sua superfície a formação de complexas matrizes onde as interações moleculares entre as macromoléculas existentes no híbrido e superfície metálica pré-tratada são extremadamente relevantes para as propriedades do material, como boa adesão ao substrato, baixa porosidade e rigidez, resistência à fadiga que melhoram a proteção contra a corrosão, erosão e boas propriedades de isolamento térmico e elétrico (FIGUEIRA, 2014).

Segundo Brinker e Scherer (1990) na obtenção de filme híbrido por *dip coating* a entrada e saída do substrato cria seis tipos de força no contacto com a solução híbrido: 1) força de arraste viscoso ascendente sobre o líquido pelo substrato em movimento, 2) força de gravidade, 3) força resultante da tensão superficial no menisco, 4) força de inércia da película líquida de híbrido que atinge o substrato na região de depósito, 5) gradiente de tensão superficial e 6) a pressão de disjunção ou conjunção.

O crescimento das partículas poliméricas começa quando o híbrido fica em contato com o substrato, previamente aplicado por *dip coating*, onde os grupos silanóis (OH-Si-OR) do híbrido reagem com os grupos hidróxido (Me-OH) presentes na superfície do substrato metálico (Ver Figura 2.17), segundo a seguinte reação:



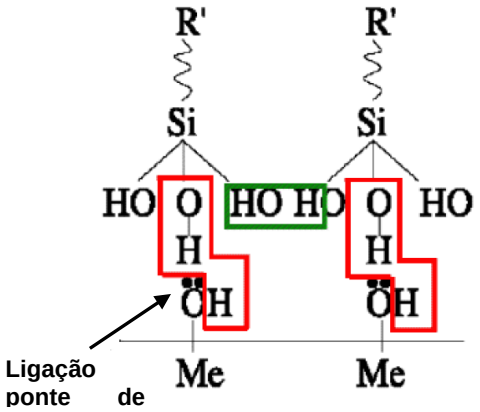


Figura 2.17 Mecanismos de ligação entre as moléculas de silano e hidroxilas da superfície do metal no momento do *dip coating* (imersão).
Fonte: Kicklelbick (2007)

A técnica do *dip coating* para depositar híbridos na superfície dos corpos de prova (cp) metálicos, por imersão, se caracteriza por ser uma técnica simples e de baixo custo. Neste processo se controla a velocidade de imersão e emersão e durante a imersão quase a totalidade dos pontos que contém hidróxidos são tomados pelo híbrido. A emersão se faz a maior velocidade que a imersão, para ter camada depositada mais espessa e também aumenta a área de evaporação à medida que o corpo de prova (cp) é retirado do híbrido. O processo de *dip coating* envolve seis etapas que são: imersão, permanência, emersão, deposição, evaporação e drenagem. O processo pode ser visto na Figura 2.18 (SCHIAVETTO, 2009).

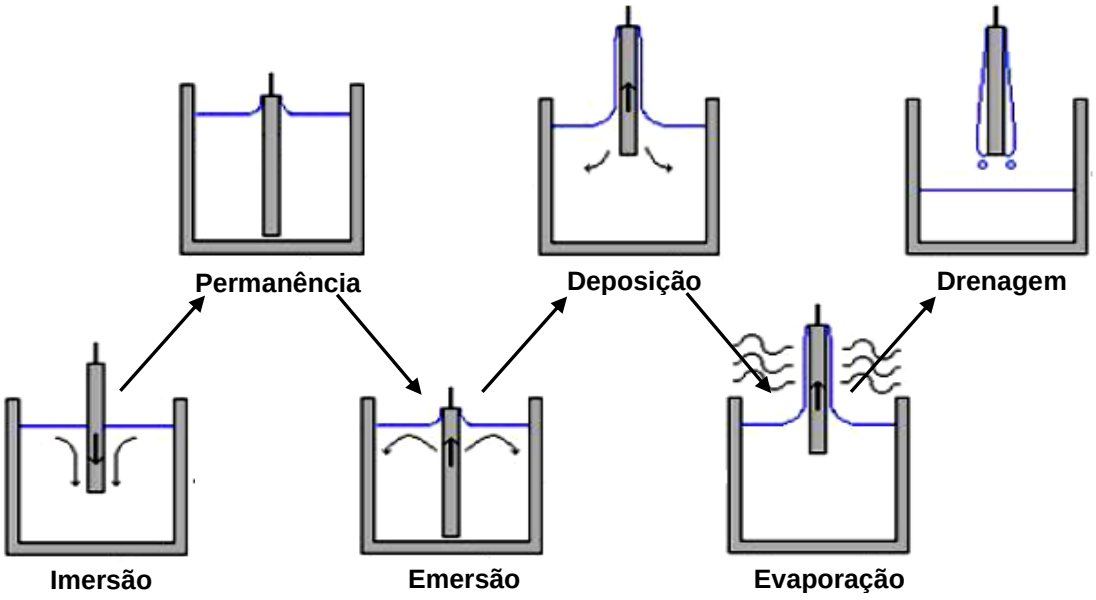


Figura 2.18 Etapas envolvidas na técnica de deposição do *dip coating*.
Fonte: Schiavetto (2009)

Quatro fatores estruturais que dependem das características físicas e químicas da solução de híbrido que governam o crescimento e gelificação do polímero na formação do filme híbrido nos cp se apresentam segundo relatam Brinker e Scherer (1990): 1) Competição entre evaporação (compactação do filme) e as reações de condensação (o filme endurece incrementando a resistência à compactação, 2) O tempo de processo de obtenção de filme híbrido (*dip coating*) que depende do tipo de deposição nos substratos e das características do filme, 3) tempo de permanência na solução de híbrido e 4) fluxo da solução de híbrido no momento da drenagem e a evaporação que depende das propriedades reológicas da solução. A figura 2.19 mostra o esquema de formação do filme híbrido sobre o cp em função dos quatro fatores estruturais mencionados, desde o momento que ele emerge da solução de híbrido mostrando as diferentes etapas sequenciais que abrangem a drenagem, evaporação do solvente seguida das reações de condensação até obter um filme homogêneo ao final do processo.

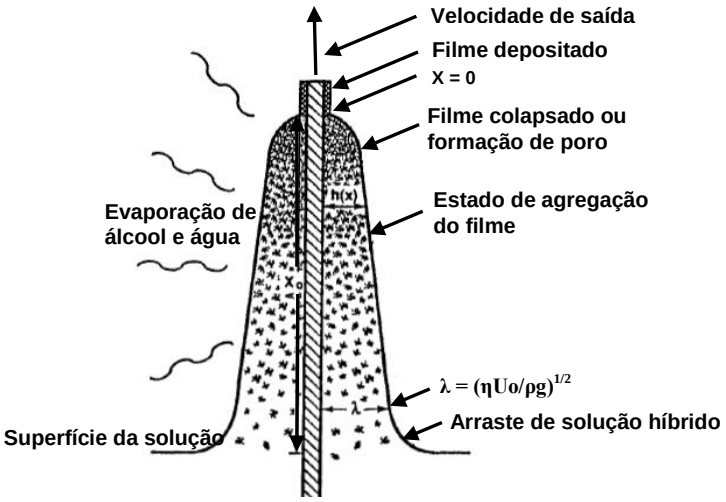


Figura 2.19 Esquema do processo de deposição (*dip coating*) em estado estacionário de emersão. **Fonte:** Brinker e Scherer (1990)

2.4.3.1 Aglomerações das estruturas poliméricas seguida da formação de redes poliméricas na superfície do substrato durante a cura

Esta é a última etapa da deposição do híbrido nos corpos de prova (cp). Na evaporação já começam a se formar redes poliméricas na superfície dos cp a baixa velocidade e a temperatura ambiente, para ter melhores resultados de um filme mais compacto e homogêneo ao aumentar a velocidade de emersão, o cp com o filme depositado deve passar pela etapa de cura à temperatura superior que a do ambiente até um máximo de 200 °C (SOUZA, 2010).

Segundo [a]Franquet; Terryn e Vereecken (2003) e Van Ooij *et al.* (2005) a cura contribui para a reticulação da camada do filme híbrido depositado nos substratos metálicos (cp) e consequentemente maior efeito de barreira protetora contra a corrosão, porque com o aumento de temperatura se induz maior formação de grupos Si-O-Si que fazem parte da reticulação da camada de híbrido como resultado das reações de condensação entre os grupos Si-OH presentes no filme com o substrato metálico e isso levará à redução do tempo de reticulação (*cross-linking*). Ver Figura 2.20.

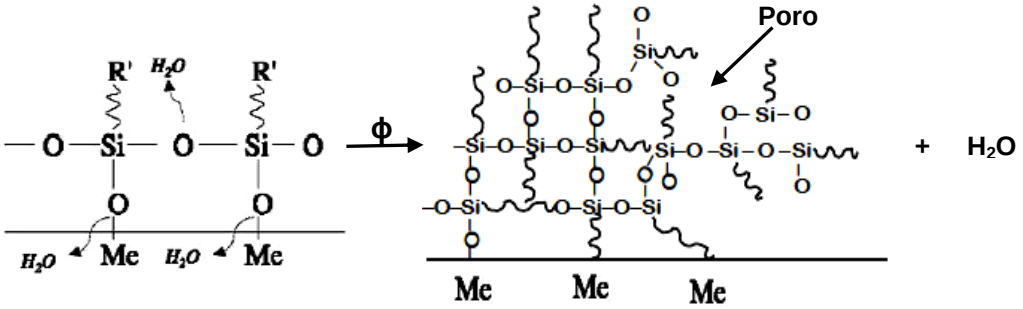


Figura 2.20 Reticulação da camada de híbrido no processo de cura (*cross-linking*). **Fonte:** Van Ooij *et al.* (2005)

Na etapa da cura, em consequência da temperatura, as reações de condensação vão se multiplicando formando ligações metal-siloxano (Me-O-Si) que aumenta a adesão dos silanos com os substratos metálicos e os grupos Si-OH se condensam formando ligações do tipo Si-O-Si, estrutura que forma o esqueleto central do filme na superfície do metal impedindo a penetração de espécies agressivas que com a presença de grupos metil no átomo de silício da rede formada, faz que ela seja hidrofóbica (KUNST *et al.*, 2014; PHANASGAONKAR; RAJA, 2009).

Apesar da sua hidrofobicidade, estes híbridos não oferecem proteção por longo tempo devido à presença de microporos, fissuras e áreas com densidade baixa de reticulação, estes facilitam a difusão de eletrólito agressivo à interfase filme/substrato que são locais propícios para se iniciar a corrosão. A incorporação de agente de acoplamento no preparo da solução híbrido formam ligações mais estáveis entre a parte orgânica e inorgânica além de homogêneas fazendo que os requisitos de temperatura de cura sejam menores ([b]DOW CORNING, 2005).

Se bem produzido, o filme do híbrido na superfície do substrato metálico será uma excelente barreira contra a corrosão, mas também é reativo na presença de água

podendo hidrolisar lentamente a camada da superfície do filme até atingir o metal ou hidrolisar nos poros que são os pontos mais fracos ou mais próximos ao metal.

Para ter uma idéia mais clara de como os componentes orgânico e inorgânico estão conformados na superfície do substrato e como o agente de acoplamento é muito importante nas propriedades físico-químicas da solução híbrida, na Figura 2.21 se mostra como o agente de acoplamento forma novas ligações estáveis entre os componentes orgânico-inorgânicos, fechando os poros com estas novas ligações Si-O-Si (siloxanos), fazendo que a superfície do filme fique mais homogênea e mais hidrofóbica. Possui a interfase unida quimicamente.

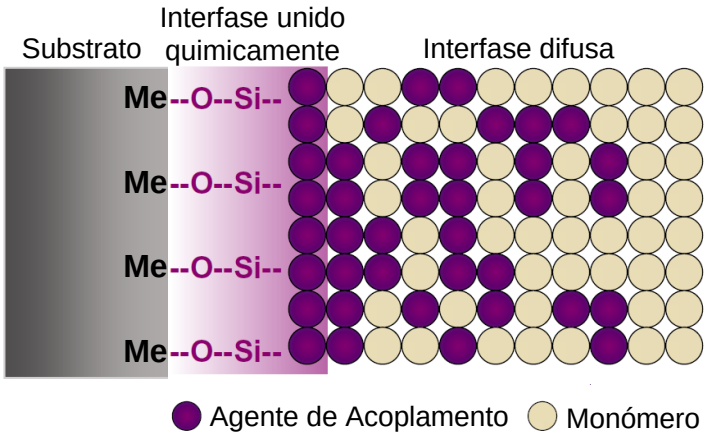


Figura 2.21 Conformação do retículo da camada de híbrido no substrato metálico (*cross-linking*). **Fonte:** [a]Dow Corning (2005)

2.5 VARIÁVEIS QUE INFLUENCIAM NA OBTENÇÃO DO FILME HÍBRIDO NO SUBSTRATO METÁLICO

Primeiro enumeram-se alguns estudos realizados no presente trabalho:

- Tempo de polimerização na obtenção da solução do híbrido.
- Tempo de envelhecimento em prateleira das soluções de híbrido.
- Emprego da hidroquinona e p-benzoquinona como agentes anti-gelificantes.
- Viscosidade das soluções híbridas empregadas no estudo com o tempo de envelhecimento.
- Espessura do filme híbrido depositado nos cp de aço carbono.

Esta última depende de muitas variáveis que afetam na proteção contra a corrosão, variáveis que serão estudadas e comparadas com os resultados de outros autores,

para assim melhorar o desenvolvimento do híbrido TEOS/MPTS/MMA no pré-tratamento do aço carbono, que é o objetivo deste trabalho.

As variáveis que influem na obtenção do filme híbrido são muitas, que foram encontradas em diferentes publicações, as quais se classificam de acordo com a etapa do processo, que segundo a prática, vamos dividir em três etapas:

- Etapa de obtenção da solução de híbrido
- Etapa de pré-tratamento dos corpos de prova de aço carbono
- Etapa de obtenção do filme híbrido

2.5.1 Etapa de obtenção da solução de híbrido

A obtenção da solução de híbrido é a etapa mais importante do processo de obtenção do filme protetor no pré-tratamento de aço carbono como barreira de proteção contra a corrosão, pois é nela que se define se a solução de híbrido tem as propriedades e características propícias para ser empregado na obtenção do filme.

A etapa de obtenção da solução de híbrido se caracteriza por ter uma série de parâmetros que são: relação dos precursores inorgânicos e monômero orgânico, Agente de acoplamento, iniciador de polimerização, proporção água/etanol, pH da solução (meio ácido o básico), tempo de hidrólise, temperatura de reação (temperatura no reator) e tempo de reação.

Muitos pesquisadores indicam que a concentração dos precursores é importante no momento da obtenção de híbrido, que garantirá as boas propriedades e qualidade do híbrido para ser depositado na superfície do aço carbono 1020.

A concentração dos precursores e um fator determinante no preparo do híbrido e no filme, maiores concentrações delas, mostrou um filme mais espesso e com melhor proteção contra a ação da corrosão, mas o fato do aumento a concentração, gera um aumento do custo total de produção que imediatamente repercutira na produção a nível industrial (MONTEMOR *et al.*, 2004).

Plueddemann (1991) indica que o cp previamente tratado numa solução alcalina no instante do contato com a solução de híbrido, se formam ligações Me-O-Si em toda a superfície em número máximo, e nenhuma mais pode ser depositada mesmo após períodos longos de permanência na solução de híbrido. Os grupos silanol restantes

condensam entre si formando uma rede densa composta de ligações Si-O-Si que são interligadas com o agente de acoplamento, fazendo que a camada tenha propriedades ótimas para passar na etapa da cura.

Do Amaral (2010); Beer e Passarelli (2010), afirmam que quanto maior a relação MMA/TEOS e menor a relação TEOS/MPTS, maior o poder de proteção do híbrido contra a corrosão no aço galvanizado e no aço carbono. No que respeita à relação água/etanol se ela é maior que (2:1), melhora a cinética de hidrólise fazendo com que a rede inorgânica seja mais extensa e o filme mais resistente mecanicamente. Pode-se indicar que o aumento da concentração de silanos é diretamente proporcional à espessura do filme que se deposita na superfície do substrato, onde se tem um máximo, acima de esse máximo o híbrido não deposita mais e simplesmente gelifica, obtendo-se um híbrido muito viscoso e com alta espessura de filme, demonstrado em estudos feitos por elipsometria (ZHU; VAN OOIJ, 2004).

A proporção destes componentes TEOS/MPTS na hidrólise influi na eficiência do filme, e como resultado, afeta o desempenho de proteção contra a corrosão dos substratos metálicos. Os organossilanos são imiscíveis na água e a presença de álcool é importante porque ele ajuda na homogeneização entre eles produzindo as reações de hidrólise, que é muito lenta e neste sentido o catalizador ácido ou básico faz seu trabalho, aumentando a taxa da reação de hidrólise. Beer e Passarelli (2010) indicam que a quantidade de monômero influi diretamente na polimerização e nas propriedades do filme híbrido obtido e a maior quantidade de MMA conduz a uma maior resistência como barreira contra a corrosão pela formação de cadeias mais longas de PMMA (polimetilmetracrilato). Sarmento *et al.* (2010) indicam que a relação molar TEOS/MPTS com valor de até 2, incrementa o grau de policondensação e polimerização entre silanos e monômero, como resultado uma melhor conformação do filme polimérico que atua como uma eficiente barreira na difusão de agentes corrosivos em direção ao substrato.

[b]Fidalgo e Ilharco (2003) estudaram o efeito do solvente na espessura, morfologia e estrutura do filme híbrido de sílica-politetrahidrofurano usando como precursor inorgânico, TEOS, numa relação molar de TEOS:THF:etanol:água igual a 1:11:4:4 demonstraram que o solvente (álcool) não tem efeito sobre a estrutura molecular dos filmes, mas sim influi fortemente na textura e morfologia da superfície do filme tendo um tempo de gelificação menor daquele híbrido sem solvente, a espessura do filme

é mais fina naqueles que não tem solvente e os filmes são quebradiços sendo mais susceptíveis à corrosão. O etanol faz que a espessura do filme aumente em consequência de aumentar as reações de condensação entre dois grupos Si-OH fazendo que o filme seja menos quebradiço na região adjacente das bordas do substrato, porem melhora a rugosidade. Por tanto o etanol se torna no solvente ideal para preparação deste híbrido em meio ácido.

Sakai *et al.* (2012) também falaram da catálise na hidrólise dos silanos, meios acidificados com HNO_3 e HCl exibem boa resistência à corrosão em folha de flandres, mas o emprego destes ácidos tem desvantagens no momento da preparação do híbrido, produzindo severos inconvenientes como: os íons Cl^-, juntamente com a água e O_2, são os principais agentes da corrosão e a elevada acidez da solução do híbrido pode comprometer o substrato, mesmo antes de protegê-lo. O ácido acético é uma alternativa para se livrar dos inconvenientes dos outros ácidos inorgânicos, obtendo boa adesão, uniformidade e boa proteção contra a corrosão. Zajícová; Exnar e Staňová (2011) prepararam o mesmo híbrido variando as concentrações de TEOS/MPTS e o meio ácido (HCl, ácido acético, H_3PO_4) utilizando como dissolvente o isopropanol. Concluíram que o aumento na relação molar entre TEOS/MPTS diminui a espessura de camada e também diminui a barreira de proteção contra a corrosão, a diferença de uma medida para outra não é tão marcante, mas quando se estuda o tipo de ácido empregado a diferença é notória, para ácidos inorgânicos a espessura de camada é de 154 nm e para o ácido acético é de 85 nm tendo melhor desempenho contra a corrosão aquele com ácido acético. Aparentemente a porosidade do filme híbrido é maior para aqueles preparados com ácidos inorgânicos.

A quebra das ligações C=C dos monômeros MMA não polimerizados auxilia na densificação do filme pelo aumento no grau de policondensação através da formação de ligações covalentes entre os grupos siloxanos RO-Si-OH melhorando as propriedades do revestimento contra a corrosão, por obter filmes mais homogêneos, com boas propriedades mecânicas, transparentes e sem trincas, evitando a difusão de componentes corrosivos em direção ao substrato, Kiruthika *et al.* (2010). Este fato foi demonstrado por espectroscopia de fotoelétrons induzida por raios X (XPS) e também foi verificado que o aumento da relação TEOS/MPTS afeta a estrutura do filme híbrido, ficando mais ramificada, mas não afetou a extensão

orgânica polimerizada de MMA, ou seja, esta permanece inalterada (SCHIAVETTO, 2009).

De Oliveira (2006) demonstra com seus resultados a sólida ancoragem das ligações Si-O-Me formadas na etapa de deposição e cura do filme, a partir do pré-tratamento do aço carbono em uma solução alcalina de NaOH 5% (massa) resultando em grupos Me-OH em toda a superfície, que, por sua vez, interagem com -Si-OH como resultado da hidrólise do silano e dão origem aos grupos siloxanos Si-O-Si, responsáveis pela adesão e proteção do substrato.

Piscitelli (2010) indica que para se ter uma completa hidrólise, a relação água/TEOS tem que ser igual a 2, alcool-etílico/TEOS igual a 4, de onde resulta que a relação alcool/água é 2, em meio ácido. Se a quantidade de água fosse mais baixa do que a requerida, a condensação do monômero hidrolisado (cujo produto é água) seria inibida por uma mudança do equilíbrio da reação de condensação em favor da reação inversa, consequentemente incentivar mais a hidrólise. No caso em que o meio fosse básico, o efeito não seria diferente que em condições ácidas, pois o excesso de água afeta em maior proporção a hidrólise que a condensação.

Filmes coloridos obtidos a partir de soluções de híbridos é outra aplicação que além de fornecer proteção contra a corrosão imprime estética visual para serem empregados como revestimentos de camada externa em metais. Kumar *et al.* (2012) estudaram um híbrido com o propósito de obter filmes coloridos com TEOS/MMA/água/etanol, PhTMOS (Phenil-trimetoxisilano) como agente de acoplamento em meio ácido (HCl) e o pigmento de mica preto (IRIODIN) à temperatura de polimerização de 30 °C por 20 h em sistema fechado e agitação continuada, no final se obteve a solução de híbrido de cor preta pronta para ser aplicado em substratos de aço inox 316 pré-tratadas em meio alcalino para posterior cura a 150 °C por 2 h. Obtendo filmes hidrofóbicos pela presença de componentes provenientes do agente de acoplamento com maior peso molecular e com espessura do filme entre 2,5–3,2 µm, muito homogênea e aderente. Filmes resistentes à corrosão comparados com o substrato sem revestimento e boas propriedades mecânicas, demonstraram também que com maiores tempos de hidrólise e incremento da relação TEOS/PhTMOS se obtêm soluções híbridas mais viscosas que influem na estrutura do filme e nas propriedades mecânicas pela interação dos grupos –OR e Fenil no momento de formar o polímero (KUNIYOSHI *et al.*, 2006).

Na atualidade conta-se com muitos estudos feitos com relação à preparação de soluções de híbridos para serem empregados como pré-tratamento de substratos de aço carbono como barreira de proteção contra a corrosão empregando diferentes constituintes orgânicos e inorgânicos além de aditivos, inibidores e a nanotecnologia.

Os filmes depositados nos substratos metálicos não fornecem uma solução definitiva contra a corrosão, em vista de que a atividade química em todo o sistema é ativa, especialmente na interfase metal-filme, porem a atividade corrosiva não para, os defeitos, os microporos no filme são os pontos fracos dos filmes híbridos. Para aumentar mais a proteção destes filmes se adicionam inibidores de corrosão na síntese mesma da solução híbrida, tais como fosfonatos, vanadatos, elementos das terras raras como o cério, lantânio que forma hidróxidos insolúveis nas posições intermetálicas prevenindo o incremento local de pH e pela baixa toxicidade que atua como uma barreira de difusão dificultando os processos de corrosão nas zonas ativas (ZHENG; LI, 2010). O emprego destas alternativas e outras tem por objetivo substituir em definitiva aqueles pré-tratamentos que afetam negativamente á saúde e ao meio ambiente, neste sentido Ferreira *et al.* (2004) empregam sais de nitrato de lantânio e cério na obtenção de filmes com silano bis-funcional como bis-trietoxisililpropil tetrasulfeto (BTESPT) obtendo melhor resultado de barreira contra a corrosão aquela com lantânio. A presença de átomos de enxofre no filme sugere que estes elementos de La e Ce formem com maior facilidade hidróxidos insolúveis nas regiões intermetálicas conjuntamente com o silício, melhorando a resistência à corrosão.

Existem muitos trabalhos referentes ao uso de íons Ce (III e IV) adicionados aos filmes híbridos. Shusen *et al.* (2013) encontrou que o $Ce(NO_3)_3$, além de trabalhar como inibidor de corrosão de metais também pode promover a reatividade das ligações de Si-OR (alcoxisilano) com Si-OH, formando estruturas Si-O-Si por condensação (Si-OR + Si-OH → Si-O-Si + ROH). O desempenho da propriedade anti-corrosiva melhorada do revestimento obtido pela solução de híbrido obtido pelo método sol-gel com íons Ce (III) pode resultar de duas razões seguintes: (a) $Ce(NO_3)_3$, tal como um catalisador poderia aliviar os efeitos negativos de pH baixo com o uso de um catalisador ácido de tipo inorgânico como o HNO_3 ou HCl, que pode atacar o substrato metálico e (b) $Ce(NO_3)_3$ poderia impedir a corrosão do aço de carbono como inibidor de corrosão pela precipitação de hidróxido de Ce(III)

$Ce(OH)_3$. Também fala do efeito que têm os íons Ce (III) na diminuição da dissolução de íons ferro no momento da deposição do híbrido acidificado com ácido fórmico (pH=3), devido às propriedades inibidoras do Ce(III), o trabalho indica que esta diminuição provavelmente é pela baixa concentração de H^+. Os resultados de EIE destes híbridos preparados como proteção contra a corrosão de metais, diminuem na seguinte ordem: (Sol-Ce > Sol-Acido fórmico-Ce > Sol-Ac.fórmico), onde Sol=MPTS/TEOS/H_2O/etanol e Ce=$Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$. O autor conclui dizendo que, no entanto, mais estudos são necessários para entender o mecanismo catalítico de íons Ce (III).

Do Amaral (2010) indica que o dopagem com íons Ce(III) e Ce(IV) na solução híbrido TEOS/MPTS/MMA afeta o poder de proteção contra a corrosão dependendo do substrato metálico, aumentando para o aço galvanizado e diminuindo para o aço carbono, comparados com o filme não dopado, sendo maior esta proteção com Ce (IV) em ambos substratos. Os mesmos resultados foram demonstrados por Da Cruz (2013) quando os híbridos foram aplicados em folha de flandres. Tendo propriedade de inibidor de corrosão, os íons Ce (III) tendo uma ação maior quando a concentração é maior. O fato pode ser explicado pelo aumento das ligações covalentes de grupos orgânicos e inorgânicos formando uma camada compacta, altamente reticulada, que contém óxidos insolúveis e hidróxidos de cério. (HAMMER *et al.*, 2012). Os íons Ce (IV) participam ajudando nos processos de polimerização, tanto na obtenção da solução de híbrido como nas reações de polimerização (condensação) no filme, na etapa de cura, sendo a concentração ótima a de 900 ppm de Ce(IV).

O etanol na preparação (Et-OH/água 1/2) do híbrido TEOS/MPTS/MMA 2/1/6 molar contendo íons Ce (IV) contribui com radicais $OH^\bullet$ na complexação de íons Ce (IV), complexo que é essencial para propiciar polimerização do etanol e dos silanóis por condensação ([c]SUEGAMA *et al.*, 2009). A formação desses radicais $OH^\bullet$ é similar ao que acontece com as reações de Fenton onde as reações redox do cério e um mediador promovem as reações químicas de obtenção destes radicais (BRAVO-ANAGUA; AOKI, 2015; SILVA, 2010).

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \leftrightarrow Fe^{3+} + OH^\bullet + OH^-$$

$$Fe^{2+} + OH^\bullet \rightarrow Fe^{3+} + OH^-$$

No estudo feito por De Souza *et al.* (2010) indicam que durante a formação do filme sobre o substrato, os grupos silanóis adsorvidos na superfície do metal reagem não só com os grupos hidroxilas do metal (Me-OH) formando uma ligação covalente Si-O-Me, mas também a reação entre os grupos silanóis por condensação, formando ligações Si-O-Si. Concluindo que as ligações Si-O-Me diminuem a quantidade dos sítios ativos capazes de proporcionar corrosão no metal, enquanto que as ligações Si-O-Si diminuem a porosidade da camada sobre o metal, impedindo a passagem de espécies capazes de oxidar o substrato.

[c]Suegama *et al.* (2009), fizeram o estudo da influência de íon Ce(IV) nos mecanismos de polimerização de bis-[trietoxisilil]etano (BTSE) aplicado em aço carbono, obtendo resultados que mostraram claramente a melhoria nas propriedades de proteção da película com 50 ppm de íons Ce(IV), como uma conseqüência da formação de uma película de silano mais uniforme e densamente reticulada. Propõem um mecanismo para explicar a função de aceleração de íons de Ce(IV) na reticulação da camada de silano. Eles indicam que a oxidação do álcool e do silanóis por íon Ce(IV) provavelmente é por um desproporcionamento de complexos de coordenação, baseadas em reações radicalares compreendendo as etapas de iniciação, propagação e terminação.

Os metais de transição (Ti, V, Fe, Nb, Mo, Rh, W, Pt, Au, Ta, entre outros) por não possuirem o orbital “d” podem se tornar cátions com orbital incompleto por isto eles têm a tendência de formar complexos em presença de agentes de acoplamento ou monômeros. Rodic; Iskra e Misolev, (2014) prepararam um híbrido contendo metal de transição, zircônio (Zr)/TEOS/1-propanol/água/MPTS/MMA. Demonstraram a presença de ligações Si-O-Si, Si-O-Zr, Si-O-Me, Zr-O-Zr. A incorporação de MMA (agente quelante) na obtenção de híbrido e demonstraram a formação de complexos com ZTP (reações de quelação) que no momento da polimerização eles se transformam em compostos com ligações estáveis, fazendo que a película de híbrido possua uma excelente adesão com o substrato metálico e rugosidade ótima para conferir ancoragem para posterior aplicação de tinta.

Têm-se outros inibidores que são empregados na obtenção de soluções de híbridos para serem empregados no revestimento de substratos metálicos. Mascia *et al.* (2006) obtiveram um híbrido hidrolisando TEOS, γ-glicidoxi-trimetoxisilano (GTMS) numa relação molar de 1/0,12 em uma mistura de água/etanol, 1:1 molar, agitado

por 1 hora à temperatura ambiente. Foi polimerizado com PACM (nome não revelado), bis-ciclohexa-amina, dimolibdato de amônio $(NH_4)_2Mo_2O_7$ e um agente de acoplamento bis-(γ-propil-trimetoxisilano)- amina (bPTMA) com catalizador dibutil-tin-dilaurate (DBTD) a 60 °C por 15 minutos; solução resultante de híbrido foi depositado em substrato de aço carbono curado primeiro por 48 h à temperatura ambiente, depois a 80°C por 6 horas e à 120°C por 2 horas. O filme obtido em aço carbono foi homogêneo, sem trincas e com diâmetro de poro entre 5 a 7 nm (mesoporo) com rugosidade ótima e boa aderência para posterior aplicação de tinta e boas propriedades de barreira contra a corrosão, devido à formação de ligações Si-O-Si, Si-O-Mo, Si-O-Metal e Si-O-O-Mo-O-Si, muito estáveis. A incorporação de ânions molibdato na estrutura polimérica permite que estes ânions sejam liberados lentamente no seio da interfase aumentando assim a passivação do metal substrato inibindo as reações de corrosão e a barreira se torne mais protetiva.

Suegama e Aoki (2008) trabalharamm no comportamento eletroquímico de aço carbono pré-tratado com o filme de bis-[trimetoxisililpropil]amina (BTSPA) adicionado diferentes quantidades de inibidor de ftalocianina de cobre (Cu-Ph) em diferentes temperatura de cura (120 e 150 °C); adicionaram uma segunda camada naquelas amostras curadas a 150 °C de temperatura e demonstraram que a quantidade de Cu-Ph adicionada ao filme de polissilano apresentou influência na resistência à corrosão, principalmente quando a amostra é curada a 150 °C onde partículas de Cu-ph são fixadas na estrutura de reticulação de silano. Os resultados mostraram que menores concentrações de inibidor forneceram maior resistência à corrosão e a segunda camada aumentou em uma ordem de grandeza a resistência à corrosão porque fecha os defeitos gerados na primeira deposição do filme contendo o inibidor.

Hoje em dia o número de tecnologias novas de processos relacionados a nano ciência aplicadas na área da corrosão, esta crescendo cada vez mais, com ótimos resultados, por exemplo: revestimento com soluções de híbrido nano estruturado, com nanotubos, com nanocontainers, com nanopartículas são uma alternativa ótima e promissora como barreira contra a corrosão. A incorporação destes materiais nanométricos afeta na estrutura polimérica do filme, nas propriedades químicas e físicas, na qualidade do filme, etc.

Neste contexto, a utilização de nanopartículas de titânio é uma alternativa porque elas apresentam características protetoras, inibem a redução de oxigênio, não

permitem que as reações catódicas dos processos eletroquímicos de corrosão comecem e é compatível com diferentes grupos de silanos. Guin *et al.* (2012) prepararam um híbrido com N-fenil-3-aminopropil-trietoxisilano (FAPTS) como agente de acoplamento e precursor inorgânico que è hidrolisado em água/etanol por 3 horas, depois é adicionado o precursor de titânio em forma de isopropóxido de titânio com 2-metoxiglicol e acetílacetona. Demonstraram a presença de ligações Si-O-Si, Si-OH, Ti-O-Ti, Ti-O-Si, por espectroscopia no infravermelho (FTIR). O estudo termogravimétrico revela que o filme é bastante hidrofóbico, homogêneo e evita a difusão de componentes agressivos, favorece processos fotocatalíticos e antimicrobianos pela presença de titânio.

Witmar *et al.* (2012) empregaram nanopartículas de SiO_2 (LEVASIL-300), dopadas com diferentes íons metálicos (terras raras) como isopropóxido de titânio, butóxido de zircônio com TEOS/GPTMS/BPA (BPA=2,2-bis(4-hidroxifenil)propano) e 1-metil-imidazole como agente de reticulação; demonstraram a presença dos diferentes silanos empregados como precursores interligados com íons metálicos de terras raras, formando uma rede interligada uniforme e compacta e no caso com zircônio, a presença de microporos. Os resultados de nevoa salina demonstram a alta resistência destes filmes à solução de NaCl (3,5%) alcançando 2000 horas para aqueles contendo íons de titânio e 1500 horas para aquela contendo zircônio.

[b]Santana *et al.* (2015) prepararam um híbrido similar dos autores anteriores baseado em TEOS/GPTMS com uma sílica coloidal (LUDOX AS-40 nano partícula) de 15 nm de tamanho, em meio ácido (HNO_3), hidrolisado em água/etanol dopado com íons Ce (III); a polimerização foi feita em sistema fechado com agitação continua por 2 horas à temperatura ambiente, tendo por resultado um híbrido transparente totalmente homogêneo. Foi aplicado em substratos de aço carbono pré-tratados com H_3PO_4, com o objetivo de formar na superfície metálica cristais de hematita e magnetita, para melhorar a adesão do filme, com velocidades de imersão de 3 cm/min e emersão 35 cm/min, curados a 120 °C e 120 minutos obtendo filmes homogêneos livre de trincas e descontinuidades, obtendo espessuras entre 2 µm a 4 µm de espessura que varia conforme aumenta a concentração de LUDOX AS-40. Na mesma relação a impedância é maior para aquele filme com maior concentração de nano partículas comparado com o substrato sem revestimento. Quantificaram os componentes do filme híbrido indicando que estão presentes C, O, Si, Fe(II), Fe(III),

Ce(III) e Ce(IV). Conformando toda a rede polimérica em ligações C-C, C-H, C-O, C-Si, Si-O-Si, Si-O-Me, Si-O-Ce, graças à presença do agente de acoplamento (MPTS).

A utilização de nanocontainers é uma opção de não deixar os inibidores em contato direto com a matriz da tinta, isolando o inibidor de reações com a matriz ou de ser liberado ao meio, no caso de ser tóxico. Estes nanocontainers que possuem um inibidor de corrosão encapsulado neles devem estar homogeneamente distribuídos na película depositada e, neste sentido, os nanocontainers são adicionados na fase de produção da solução de híbrido, e quando eles sentem uma mudança de pH pela presença de agentes corrosivos, os inibidores são liberados do material hospedeiro (nanocontainer) enquanto dure o estímulo, até atingir níveis de estabilidade (ZHENG; LI, 2010).

Óxidos porosos podem ser utilizados como nanocontainers de inibidores de corrosão, por exemplo, partículas de SiO_2 (70 nm), poly-(etilenoimina) e poli-(estireno sulfonato) (PEI/PSS) e ZrO_2 (butóxido de zircônio) ou íons de cério (III) $Ce(NO_3)_3{\cdot}6H_2O$ como inibidor, misturado na etapa de polimerização com os componentes do híbrido TEOS/MPTS/MMA para serem depositados em liga de alumínio AA2024-T3 e aço carbono. Foram obtidos filmes homogêneos, aderentes, porosidade mínima contendo na sua estrutura polimérica ligações estáveis Si-O-Si I-O-I, I-O-Si (I= inibidor íons Ce(III), Zr) (ZHENG; Li, 2010) ou no caso empregando inibidores orgânicos como benzotriazol (BTAH) ou benzimidazol (BZM) encapsulados nos nanocontainers numa relação de 95 mg de inibidor por 1 grama de nano container. A introdução de inibidores inorgânicos dentro dos nanocontainers dá resultados relativamente inferiores, podendo ocasionar efeitos negativos ao filme, enfraquecendo a propriedade de barreira contra a corrosão, gerando empolamento do filme e diminuição da adesão (ZHELUDKEVICH *et al.*, 2010).

Outra técnica que envolve as nanopartículas como opção para poder ser aplicados em substrato metálicos como barreira de proteção contra a corrosão é o uso de nano partículas de CeO_2. Montemor; Pinto e Ferreira (2009), prepararam uma solução híbrida contendo bis-[trietoxisililpropil] tetrassulfeto (BTESPT) com nano partículas de CeO_2 aditivadas em solução de $Ce(NO_3)_3{\cdot}6H_2O$, aplicadas em substrato de aço galvanizado e posterior cura a 120 °C por 40 minutos. Os ensaios eletroquímicos mostraram o melhoramento da barreira contra a corrosão e o efeito

inibidor que tem os íons de Cério (III) e as nanopartículas de Cério no substrato de aço galvanizado demonstrando por SVET a presença de nanopartículas de CeO_2. Estas nanopartículas se complexam com o etanol que posteriormente se decompõe em forma de radical livre que reagindo com outro radical livre ou grupos silanóis se polimerizam (reação radicalar processo redox) do tipo Si-O-Si, o mecanismo destas reações radicalares pode se ver no trabalho de (SUEGAMA *et al.*, 2010).

2.5.2 Etapa de tratamento da superfície dos corpos de prova de aço carbono

Nesta etapa quase todos os autores concordam que o tratamento prévio da superfíciede aço carbono 1020 depois de passar pelo tratamento mecânico que consiste no lixamento, que ele seja tratado numa solução alcalina à temperatura que varia entre 25-70 °C, durante um tempo de 5-10 minutos para obter na superfície dos substratos, hidroxilas correspondentes ao metal de estudo Me-OH, com o objetivo de tornar mais fácil a interação com os silanóis presentes no híbrido como produto da hidrólise e do processo de polimerização. Alguns autores como, Zhu e van Ooij (2004) empregam uma solução alcalina denominada Cleaner AC1055 à temperatura de 65°C, durante cinco minutos, obtendo uma superfície hidrofílica, depois de lavado e seco com ar comprimido à temperatura ambiente.

Aballe *et al.* 2004, estudaram como influi o acabamento da superfície no comportamento contra a corrosão da liga de alumínio AA5083, para isto empregaram lixas de granas de 80 e 1200. Estudaram a corrosão localizada que ocorre em torno dos grãos do metal (alumínio). Os resultados indicam que as amostras polidas com lixa 1200 apresentam maior ataque com processos de corrosão alcalina localizada que para aquelas polidas com lixa de grana 80, quantificados em função da densidade de partículas intermetálicas catódicas expostas na superfície do metal em estudo. Aquino (2006); Do Amaral (2010) e Baggio (2011) e, indicam que para o tratamento de aço carbono empregaram uma solução alcalina de NaOH 2,5% por 10 minutos a temperatura ambiente e depois de lavados os cp com água destilada, realizavam o teste de quebra-d'água na superfície do aço. Neste mesmo sentido, Capelossi (2011), emprega um desengraxante comercial alcalino por 10 min à temperatura de 60-70°C para remover as gorduras e simultaneamente gerar hidroxilas na superfície dos substratos de aço galvannealed. De maneira similar, De Souza (2010) emprega soluções alcalinas desengraxantes comerciais para o tratamento dos substratos de

aço carbono depois da etapa de desengraxe com acetona, com o produto Surtec 185 e para aço galvanizado Surtec 1124, ambos numa solução de 5%, tempo de tratamento 10 minutos a temperatura de 60°C. Van Ooji (2005) emprega também uma solução alcalina denominada Cleaner AC1050 a uma temperatura entre 60 - 70°C entre 3-5 minutos, lavando posteriormente com água deionizada e depois é feito o teste de quebra de água.

[a]Santana *et al.* (2013) pré-trataram o substrato de aço carbono com H_3PO_4, com o objetivo de formar na superfície metálica cristais de hematita e magnetita, para melhorar a adesão do filme, e incrementar a resistência à corrosão. Obtiveram filmes homogêneos livre de trincas com melhorada adesão e boa resistência à corrosão comparada com o metal nu, devida justamente a presença de íons Ce (III) na solução híbrido que atua como um inibidor.

2.5.3 Etapa de aplicação da solução híbrido sobre o substrato e cura do filme

Nesta etapa as variáveis que mais influem são a velocidade de imersão e emersão, o tempo de permanência dos corpos de prova na solução de híbrido, o número de camadas e a cura dos mesmos, variáveis que determinaram a qualidade do filme obtido.

Baggio (2011) ajustou a velocidade de imersão em 10 cm/min e de emersão em 20 cm/min variando o tempo de permanência em 2, 10 e 20 min, e concluiu que o efeito quase não muda a barreira contra a corrosão e obteve bom resultado para 2 minutos. Com relação à temperatura de cura, os filmes obtidos apresentaram descontinuidades e falhas comprometendo o efeito da barreira contra a corrosão tanto para as temperaturas de 60 °C como para 120 °C.

Aquino (2006) estudou o efeito da temperatura de cura para 60 °C, 100 °C, 120 °C e 150 °C diferentes tempos de cura (30 minutos) nos filmes de diferentes silanos em monocamada BTSE (bis-1,2-trietoxilil-etano), VTES (viniltrietoxisilano) e BTSPA (bis-γ-trimetoxilil-propil-amina) e o estudo de dupla camada conformada com os silanos de estudo aplicados em aço carbono 1008 e concluiu que se obtêm maiores impedâncias a temperaturas mais elevadas, tempos maiores de cura, e a dupla camada conformada por (BTSE+BTSPA) porque estas condições propiciam uma melhor reticulação do filme fazendo que a camada se torne mais hidrofóbica e apresente uma melhor qualidade protetora contra a corrosão, obtendo curvas

anódicas mais polarizadas em relação ao substrato nu, além do espectro IR revelar a presença justamente de maior quantidade de ligações Si-O-Si com o incremento da temperatura de cura. Também observou que a deposição da camada era homogênea.

Zajícová; Exnar e Staňová (2011) estudam a influência de temperatura de cura nas propriedades do filme obtido pelo híbrido TEOS/MPTS e com diferentes tipos de ácido como catalisador (HCl, ácido acético, H_3PO_4) utilizando como dissolvente álcool isopropanol e iniciador de polimerização BPO. Concluíram que a temperatura de cura afeta as propriedades mecânicas do filme, indicam que o agente de acoplamento influi diretamente na espessura do filme a diferentes temperaturas. Sem MPTS a espessura do filme praticamente è a mesma à temperatura de cura de 90 °C e de 150 °C (150nm e 145 nm); Com 75% de MPTS/TEOS a espessura a 90 °C é de 174 nm e para 150 °C é de144 nm. Esta diferença na espessura depende do tratamento térmico e este determina a compactação da estrutura polimérica e a conclusão da policondensação da rede à 150 °C; o agente de acoplamento (MPTS) influi na espessura do filme aumentando em 20% com relação ao híbrido sem MPTS. Eles estudaram também o efeito do tipo de ácido na espessura do filme em função da temperatura de cura empregando 75% de agente de acoplamento, resultando maior a espessura para o HCl, a 90 °C se obteve 178 nm de espessura e para 150 °C, 154 nm de espessura e menor espessura empregando ácido acético, pois para 90 °C se obteve 94 nm de espessura e para 150 °C, 85 nm. Este resultado é muito importante para nosso estudo porque indica que usando-se ácido inorgânico se elevam os níveis de condensação na etapa de hidrólise comparado com aqueles níveis de condensação empregando ácido acético, o que afeta a velocidade de condensação. Isto pode ser um parâmetro para poder mensurar o tempo de vida útil em prateleira da solução híbrido, ou seja, com ácido acético a vida em prateleira poderia ser considerada maior comparada com aquela empregando ácidos inorgânicos. Eles também concluíram que a porosidade é menor naqueles filmes curados a 150 °C, tendo estes maior reticulação e grau de condensação.

[a,b]Fidalgo e Ilharco (2003) também estudaram o efeito do solvente na espessura e morfologia e [b]Franquet (2003) pesquisou o efeito da concentração e o tempo de cura de bis-[trietoxisilil]etano (BTSE) (organo-silanos não funcional) aplicados em alumínio. O tempo de cura modifica a estrutura da camada de híbrido fazendo que

as reações de condensação de grupos Si-OH produzam ligações Si-O-Si gerando uma camada menos porosa e o efeito é notório a partir de 30 minutos de cura. Esse mesmo autor num outro estudo demonstrou, por elipsometria, que quando se incrementa o tempo de cura, a espessura da camada diminui. Encontrou que na temperatura de 200 °C de cura, por um tempo de 30 minutos, o filme alcança o máximo de reticulação, concordando estes resultados com aqueles encontrados no seu primeiro estudo.

Kunst *et al.* (2014) estudou o efeito da temperatura de cura em híbridos TEOS/MMA/MPTS de mono e bicamada modificados com polietilenoglicol a 60 °C e 90 °C de temperatura, aplicados em substratos de folha de flandres. Os resultados mostraram que o filme do híbrido de bicamada obtido a 60 °C de temperatura tinha uma espessura de camada superior que para 90 °C, melhorando o desempenho dos ensaios eletroquímicos e melhorando a condição hidrofóbica em relação a outras amostras. Para os sistemas de monocamada, aqueles feitos com cura a 90 °C de temperatura mostrou uma espessura de camada inferior, muito mais compacta, uniforme e menos porosa e as medidas de impedância eletroquímica resultaram superirores em comparação com os resultados para 60 ° C.

Do Amaral (2010); Beer e Passarelli (2010) indicam que quando foram aplicadas duas demãos do híbrido TEOS/MPTS/MMA, a proteção melhora com relação a uma demão, com boa adesão tanto para a primeira como para a segunda demão, tendo cuidado na hora de fazer a cura, a primeira demão tem que ser feita a uma temperatura de 150°C por um tempo de 15 minutos, deixando-se esfriar a temperatura ambiente e posteriormente aplicar a segunda demão e curar à mesma temperatura por um tempo de 1 hora; evidenciaram também que este híbrido confere maior proteção ao aço carbono que ao aço galvanizado.

Nos trabalhos de Sakai *et al.* (2012) e Da Cruz (2013) aplicaram o híbrido em folha de flandres (aço estanhado) para fabricação de latas de conservas alimentícias estudam o efeito da velocidade de emersão do substrato da solução de híbrido no *dip coating* em 10, 30 e 50 cm/min. Observou que a maiores velocidades de saída do substrato a proteção também aumentava em vista de que a espessura também aumentava, tendo uma grande diferença com relação àquela a 10 cm/min quando são comparados os valores de módulo de impedância. A temperatura de cura primeiro a baixa temperatura 55 °C favorece a formação de radicais livres do BPO

não reagido na etapa de polimerização e formar polímero de monômeros de MMA e ter maior conformação e densificação da rede polimérica do híbrido, além de provocar a evaporação dos componentes voláteis e água durante 24 horas. Depois foi curado a 160 °C na mesma estufa, durante 3 horas, para ter a total condensação dos componentes da película do híbrido na superfície do substrato, garantindo um filme hidrofóbico, homogêneo e com boas propriedades de barreira de proteção contra a corrosão.

2.6 POLIMERIZAÇÃO

Um polímero é uma macromolécula formada a partir de unidades estruturais menores denominados monômeros (baixa massa molecular) unidas por meio de ligações covalentes a massa delas varia entre dez mil e dez milhões gr/mol.

O polímero se forma graças às reações de polimerização por meio de um mecanismo químico onde o número de repetições do monômero é medida mediante grau de polimerização, o polímero pode estar conformado pelo mesmo monômero, denominado homopolímero se a cadeia esta conformada por dois tipos de monômeros e denominada copolímero (NEVES, 2002).

Os polímeros conforme a arquitetura que apresentam podem se classificar em: **Cadeias lineares:** constituída apenas de uma cadeia principal. **Cadeias ramificadas:** A cadeia principal apresenta prolongamentos formando uma arquitetura aleatória, estrelada e pente gerando as cadeias poliméricas semi interpenetrantes e as interpenetrantes e por último as **Cadeias com ligações cruzadas:** as cadeias principais estão ligadas ao outras cadeias por ligações covalentes estáveis e conforme ao número de ligações cruzadas, o polímero pode ser de alta ou baixa densidade.

Os copolímeros são polímeros que apresentam na estrutura mais de um monômero em diferentes tamanhos que vai depender dos constituintes e das condições de polimerização. Podem ser: **Copolímeros aleatório ou estatístico:** A distribuição disposição e sequencia dos monômeros não é definida (--- A-A-B-A-B-B-A-B-B-A-A-B ---). **Copolímero alternado:** Os monômeros estão dispostos em forma alternada (--- A-B-A-B-A-B-A-B-A-B ---). **Copolímero em bloco:** formação em sequencia de grandes blocos contendo o mesmo monômero em forma alternada. (--- SSS ---SSS-BBB---BBB-SSS---BBB-SSS----) todas estas são cadeias lineares também

apresentam copolímero de cadeias ramificadas. **Copolímero grafitizado ou exertado** a cadeia principal conformada por um monômero e a ramificação composta pelo outro monômero. As formações de ligações cruzadas nas soluções híbridas com o tempo de envelhecimento ficam mais viscosas e elas na etapa de cura são inúmeras ate praticamente o polímero ficar imóvel (reações de condensação) (CANEVAROLO, 2006; MANO; MENDES, 2002).

2.6.1 TÉCNICAS E PROCESSOS DE POLIMERIZAÇÃO

A escolha da técnica de polimerização será definida pelo número de fatores que na maioria dos casos é específica e do tipo de reator empregado, que depende de: tipo de precursores empregados, purezas, condições de processo, etc. Estas técnicas são quatro: **Polimerização em massa:** emprega como solvente o monômero, precisam tão sómente de um iniciador de polimerização, são reações fortemente exotérmicas, a viscosidade cresce rapidamente, isto faz que no mesmo seio polimérico exista regiões superaquecidas, negativas para o polímero, e que afeta o peso molecular, estrutura da cadeia, propriedades físicas e químicas, difícil remoção do iniciador, a vantagem é que podem ser obtidas peças moldadas diretamente a partir do polímero obtido, exemplo o polimetacrilato de metila. **Polimerização em solução:** além do monômero e iniciador, usa-se solvente; a vantagem é que a temperatura é homogênea no polímero, o polímero esta na fase líquida, pronta para ser empregada, por exemplo, no revestimento como pré tratamento de superfícies metálicas, que precisa de uma etapa de cura para terminar as reações de poli condensação. Para obter polímeros sólidos, é preciso um tratamento térmico para evaporar o solvente. **Polimerização em emulsão:** os monômeros para serem polimerizados estão dissolvidos em água com o iniciador, em presença de um emulsificante (sabão); a velocidade de reação é maior que nas técnicas anteriores e o peso molecular é alto. Os radicais livres são formados na fase aquosa e migram para a fase dispersa onde ocorre a polimerização, dentro das micelas formadas durante a emulsão. **Polimerização em suspensão;** os precursores são dispersos por meio de agitação vigorosa e contínua, em água (não solúveis). Neste caso a polimerização ocorre em cada micro gota suspensa na água e o iniciador deve ser solúvel no monômero; normalmente são usados estabilizadores para evitar a coalescência das microgotas de polímero viscoso (NEVES, 2002).

Quanto aos métodos de preparação ou processos de produção de polímeros, existem duas vias: obtenção de polímeros por adição e por condensação baseados em mecanismos via radical livre que consta de três etapas: iniciação, propagação e terminação.

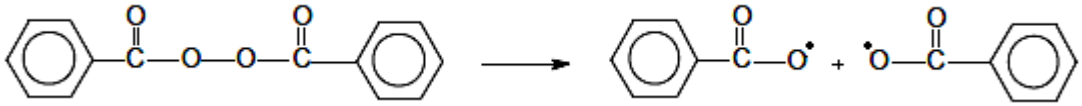
Os polímeros por adição são aqueles polímeros que durante sua formação, os monômeros (mesmo precursor) que reagem nas diferentes etapas de formação não perdem massa em forma de componentes moleculares de baixo peso molecular, o peso total do polímero e igual à soma dos componentes monoméricos. Estes polímeros são formados por cadeias carbônicas, por exemplo PE, PP, PVC, PMMA, etc.

Os polímeros por condensação, são aqueles que usualmente envolvem dois diferentes monômeros ou precursores na reação química, e a cadeia polimérica resultante recebe o nome de **copolímero** alem da formação de componentes de baixo peso molecular (H_2O, NH_3, HCl, etc.) geralmente precisam de uma etapa de cura, para provocar uma reticulação completa do polímero. Estes polímeros têm pesos moleculares menores do que os polímeros de adição. Como exemplo, indica-se a reação de hexametileno com ácido adípico formando a ligação amida, náilon 6,6-hexametilenoadipamina, com eliminação de água. (CANEVAROLO, 2006).

A polimerização radicalar ou por radicais livres é um método usado na produção de polímeros tanto na escala industrial como em laboratório, devido a ter um baixo custo, adequação a um grande número de monômeros e utilizar condições reacionais amenas. Os processos de polimerização são exotérmicos e pelo menos tem que ter monômeros com ligações C=C, C=O ou C=N e tendo a presencia de silanos os polímeros serão de cadeia heterogênea que ajudaram que os poros sejam pequenos com melhores propriedades físicas e químicas. Apresenta as seguintes etapas (DE ARAUJO, 1996):

Etapa de Iniciação: O iniciador (BPO) se decompõe termicamente dando origem a dois radicais livres ativos que ataca a dupla ligação (C=O) do monômero transferindo o centro ativo (DE DEUS, 2002).

$$I \rightarrow 2R^{\bullet}$$



Etapa de Propagação: O crescimento da cadeia polimérica, onde os radicais poliméricos formados atacam as moléculas de monômero (MMA) sucessivamente transferindo o centro ativo ao novo monômero incorporado (DE DEUS, 2002).

$$R^{\bullet} + M \rightarrow R\text{-}M^{\bullet}$$

$$R\text{-}M^{\bullet} + M \rightarrow R\text{-}M\text{-}M^{\bullet}$$

$$R\text{-}M\text{-}M^{\bullet} + M \rightarrow R\text{-}(M)_n\text{-}M^{\bullet}$$

As moléculas ramificadas da polimerização podem formar cadeias com massas molares menores. A ramificação é favorecida por certos processos de polimerização como a temperatura e grau de conversão durante a polimerização (MESQUITA, 2002).

Etapa de terminação: A propagação pode continuar até praticamente o esgotamento do monômero, porém, este resultado é muito improvável. Mais frequentemente, o crescimento de uma cadeia de polímero é detido pela reação de terminação. A terminação acontece tipicamente de três maneiras diferentes: Por combinação, por desproporcionamento e pela adição de um agente terminador. O crescimento da cadeia é interrompido por mutua aniquilação de dois radicais (MESQUITA, 2002).

A **terminação por combinação** acontece quando o crescimento do polímero é parado através da formação de uma ligação covalente entre os elétrons desemparelhados de duas cadeias crescentes, formando uma cadeia única.

$$R\text{-}(M)_n\text{-}M^{\bullet} + {}^{\bullet}M\text{-}(M)_n\text{-}R \rightarrow R\text{-}(M)_n\text{-}M\text{-}M\text{-}(M)_n\text{-}R$$

A **terminação por desproporcionamento** detém a reação de propagação quando um radical abstrai um átomo de hidrogênio de uma cadeia ativa. Uma ligação dupla carbono-carbono toma o lugar do hidrogênio perdido. (MESQUITA, 2002)

$$R\text{-}(M)_n\text{-}M^{\bullet} + {}^{\bullet}M\text{-}(M)_n\text{-}R \rightarrow R\text{-}(M)_n\text{-}M\text{-}H + M{=}(M)_n\text{-}R$$

Em polimerização devem-se favorecer preferencialmente a terminação por combinação, porque produzem moléculas saturadas, mas dependendo das condições de reação e dos próprios componentes da estrutura polimérica se apresenta a terminação por desproporcionamento, que para nosso objetivo é

negativo, pois a dupla ligação remanescente no final da cadeia é um ponto facilmente atacável quimicamente. Para evitar isto, existem meios mais simples e eficientes para diminuir o desproporcionamento que é o uso de agentes de transferência de cadeia que tem a função de abstrair um próton (hidrogênio) de qualquer posição da cadeia polimérica interrompendo o crescimento da cadeia, onde o centro ativo e transferido para a cadeia permitindo a formação de ramificações e aquela outra cadeia fica morta com uma cadeia de peso molecular ótima, entre os mais comuns são os mercaptanos, principalmente o dodecilmercaptano (DDM) ou mercaptano laurilico (MESQUITA, 2002).

A terminação por um agente terminador (shortstops) - O agente terminador evita justamente a terminação por desproporcionamento ou interrupção da polimerização. O terminador pode formar um radical livre, ele pode se combinar com uma cadeia em crescimento, dando molécula inativa. Mas, se o radical livre escolhido para inibidor não é de baixa reatividade, ele tanto pode iniciar como terminar cadeias. Como, na realidade, o inibidor reage com a cadeia em crescimento, entre os quais podemos mencionar: a hidroquinona, o p-t-butil-catecol, enxofre, tiocarbamatos alcalinos, etc. (NEVES, 2002).

$$T \rightarrow T^{\bullet}$$

$$R\text{-}(M)_n\text{-}M^{\bullet} + T^{\bullet} \rightarrow R\text{-}(M)_n\text{-}M\text{-}T$$

2.7 ANTI-GELIFICANTES

O termo **SOL** é geralmente empregado para definir uma dispersão de partículas coloidais (aglomeração de partículas densas que tem dimensões compreendidas entre 1 e 100 nm) estável em um fluido, enquanto que **GEL** pode ser visto como sendo o sistema formado pela estrutura rígida de partículas coloidais (gel coloidal) ou de cadeias poliméricas (gel polimérico) que tem a característica de imobilizar a fase líquida nos seus interstícios. Desse modo o **gel coloidal** resulta da agregação linear de partículas primárias que só ocorre pela alteração apropriada das condições físico-químicas da suspensão. Por outro lado o **gel polimérico** é geralmente preparado a partir de soluções onde se promovem as reações de polimerização, neste caso, a gelificação ocorre pela interação entre as longas cadeias poliméricas lineares resultado dos processos químicos de polimerização atribuídos geralmente a

processos simultâneos de hidrólise e condensação. (HIRATSUKA; SANTILLI; PULCINELLI, 1995).

À medida que as partículas do sol crescem e colidem por efeito das reações de condensação, partículas cada vez maiores são geradas, chegando a um ponto no qual o sol não pode suportar as tensões elásticas e um gel é formado, e denominado este o ponto de gelificação. Neste ponto não existe uma energia de ativação que possa ser medida nem pode ser definido o ponto onde justamente o líquido viscoso muda um gel elástico. Esta mudança é gradual à medida que o a solução de híbrido vai envelhecendo justamente pelas reações de condensação do sistema e a viscosidade da solução híbrida aumenta no decorrer do tempo. (HENCH, WEST, 1990).

Segundo Lee *et al.* (2010) a viscosidade da solução sol-gel do híbrido TEOS/MMA/anilina influi na espessura do filme obtido e a quantidade de água usada na hidrólise influi na viscosidade da solução de híbrido, além do tempo de envelhecimento, da temperatura, quantidade de solvente presente ou empregado no momento de preparo do híbrido, pH e a perda de material volátil no momento de fazer a deposição do filme no substrato.

Hench e West, (1990) indicam que a viscosidade de uma solução submetida às reações de hidrólise e policondensação de grupos Si-OH, se altera, fazendo que seja dependente do tempo e do tamanho das partículas. Quanto maiores forem as moléculas dos componentes da solução do híbrido, maior a viscosidade desta, portanto, qualquer variação dos parâmetros de processamento que induzem a um aumento do tamanho aparente das partículas, aumenta a viscosidade. Por exemplo, os sol-géis obtidos em presença de catalizador ácido tem uma viscosidade maior que aquelas soluções preparadas em meio neutro ou empregando catalizador básico. O efeito da quantidade de água é mais complexo e à medida que se incrementa a quantidade de água, a viscosidade aumenta até um valor máximo; se o conteúdo de água aumenta mais a viscosidade diminui; o mesmo efeito é obtido com a concentração de alcóxido, ou seja, se se aumenta o conteúdo de alcóxido a viscosidade aumenta porque ele é diretamente proporcional ao grau de hidrólise, ou seja, a formação de silanóis é relativamente pequena, a polimerização é rápida aumentando o tamanho de partícula rapidamente. Um aumento de alcóxido propicia maior quantidade de formação de silanóis, então a formação de polímeros se produz

em um volume maior, fazendo que o tamanho de partícula seja menor e viscosidade também seja menor.

Quando se craquela ou delamina, o filme na superfície dos substratos, indica que é o tempo máximo de vida da solução de híbrido em prateleira, neste momento a solução de híbrido ainda não gelificou, ele ainda fica no estado líquido, só que não tem condições de formar filme no substrato metálico, porque a propriedade reológica como a viscosidade está elevada e o grau de polimerização está no ponto máximo, onde quase não há mais grupos Si–OH para reagir com seus similares da superfície do substrato metálico que ficou rico em hidroxilas após pré-tratamento alcalino, ficando grupos hidroxila HO-Me sem reagir; como estes hidróxidos de Fe são solúveis, então o filme delamina imediatamente depois do *dip coating* ou craquela no momento da cura (BRAVO-ANAGUA; AOKI, 2015).

No processo sol-gel de obtenção de híbridos para aplicação no pré-tratamento de metais com propriedades de diminuir a corrosão destes, ocorre tudo o que foi descrito acima, mas o que interessa é deter ou diminuir os processos de condensação que levam à precipitação em solução, evitando a formação de grupo Si-O-Si em solução para que o sol-gel obtido tenha maior tempo de vida em prateleira que é um dos objetivos deste estudo.

Rosero-Navarro *et al.* (2009) prepararam híbridos modificados com sílica LUDOX AS-40 em meio acido (HNO_3 pH=2-3) com TEOS/MPTS eprecursor orgânico o monômero etilenoglicolmetacrilato (EGDMA) empregando como iniciador de polimerização a azo(bis)-isobutilnitrila (AIBN) a 65 °C. Os autores investigaram a cinética de hidrólise, condensação dos silanos e polimerização. Determinaram que a reação de hidrólise termina após 12 minutos de agitação, mas enquanto ocorre a hidrólise, ocorre também a condensação, levando a ligações Si-O-Si nos denominados microgéis, que dependendo, da quantidade de solvente, o ponto da gelificação, pode variar conforme o grau de polimerização da dupla ligação C=C (presente no agente de acoplamento), que segundo encontraram por espectroscopia de infravermelho (FTIR), o tempo de gelificação da solução de híbrido depende do grau de conversão destas ligações C=C, sendo inversamente proporcional à concentração de TEOS/MPTS, ou seja, aumentando esta relação o tempo de gelificação diminui; a relação ótima encontrada foi de 30% v/v, e solução de híbrido que ficou estabilizada por mais de 400 horas sem gelificar à temperatura de 5 °C

(geladeira); concentrações maiores geram filmes com defeitos, menos homogêneos e mais porosos porem menos resistentes à corrosão.

Não foi encontrada informação bibliográfica sobre como diminuir o processo de gelificação em soluções de híbridos para pré-tratamento de metais, mas se tem muita informação relativa a compostos terminadores de polimerização que se emprega muito em qualquer processo de obtenção de polímeros ou co-polímeros. Por exemplo, nas indústrias de borracha sintética, plásticos, emulsões, tintas, etc. que geralmente empregam quinonas como hidroquinona, p-benzoquinona, antraquinona, p-t-butil-catecol e o eugenol, para essa finalidade.

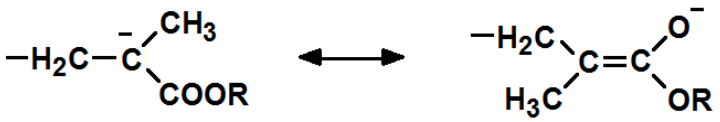
Marinangelo; Hirota e Giudici, (2011) usaram a copolimerização de grupos estireno e acrílico e um iniciador de polimerização (persulfato de sódio) na obtenção de Latex. A polimerização foi feita num reator fechado com agitação contínua a 85 °C durante 90 minutos como ponto de partida para tirar a primeira amostra. A hidroquinona é empregada como um agente terminador das reações de polimerização por emulsão. Durante o avanço da polimerização, em tempos programados de 20 em 20 minutos até completar 9 horas de polimerização, foram tiradas amostras do reator de polimerização e se adicionou a hidroquinona numa relação de 50ppm para deter o processo de polimerizaçãopara que a amostra pudesse ser analisada quanto à conversão do monômero, por gravimetria e para determinação do tamanho médio das partículas formadas de polímero.

Pakdel *et al.* (2014) avaliaram a conversão do monômero e distribuição de tamanho de partícula em polimerização por emulsão de cloreto de vinila usando persulfato de potássio como iniciador de polimerização (KPS). Utilizaram um reator fechado com atmosfera de nitrogênio, agitação contínua a 40 °C e 80 mbar de presão, por 24 horas. Estudaram os efeitos que têm a concentração de iniciador e emulsificador na conversão do monômero a PVC, além da distribuição de tamanho das partículas obtidas na solução. Empregaram a hidroquinona também como um terminador da reação química de polimerização por emulsão. No momento de tirar uma amostra do reator, para ser analisada e avaliada, a hidroquinona era adicionada.

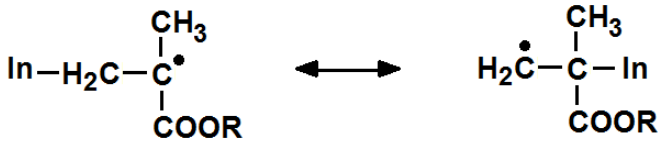
Neste estudo é fundamental que, na etapa da obtenção da solução de híbrido, se tenham tanto precursores orgânico e inorgânico com o mesmo grupo funcional (grupo acrílico). Na parte inorgânica o grupo acrílico esta presente no agente de

acoplamento MPTS (metacriloxipropil-trimetoxisilano) que reage com o silano TEOS no momento da hidrólise (e condensação) e na parte orgânica, o monômero de MMA (ácido metacrílico). É importante que se adicionem quinonas como um inibidor de polimerização, denominado anti gelificante.

Os grupos metacrílicos geram polímeros com excelentes propriedades e podem polimerizar tanto via radicais livres quanto pelo mecanismo de transferência do grupo (mecanismo aniônico), ambos fornecendo polímeros com estrutura bem definida e com estabilidade térmica. A dupla ligação do metacrilato encontra-se bastante polarizada e em presença de um iniciador, reagentes eletrofílicos ou nucleofílicos, reagem entre si ou com o agente de acoplamento quase instantaneamente, havendo necessidade de um inibidor de polimerização para deter o processo de polimerização. A dupla ligação C=C é bifuncional, ou seja, a ligação pode ser rompida hetero ou homolíticamente pelo iniciador de polimerização. A reação química seguinte a ser comentada é a polimerização por via aniônica (DE ARAUJO, 1996).

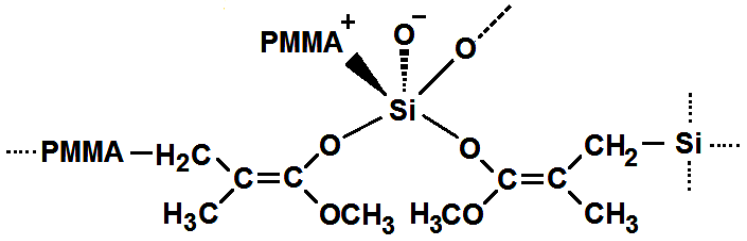


A reação abaixo mostra a formação de radicais livres:

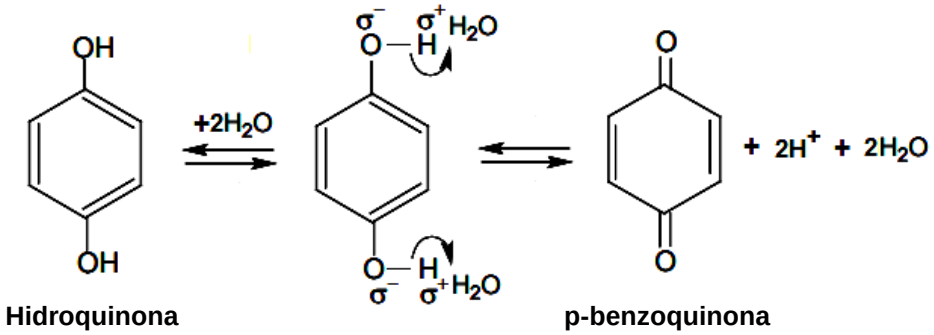


Em vista da presença de cargas na espécie que facilita a propagação, a polimerização aniônica é bastante sensível a deslocamentos eletrônicos do substituinte R e na polimerização via radical livre, a espécie de propagação fica estabilizada por resonância (eletricamente neutra), por tanto menos sensível a efeitos do substituinte R. Assim, os metacrilatos não sofrem polimerização por via catiônica. No grupo funcional acrílico do MPTS (agente de acoplamento), acontecem as mesmas reações além da hidrólise catalisada pelo ácido para se tornar mais reativo pela presença de grupos –OH dos silanóis, virando um catalisador nucleofílico que forma ligações covalentes entre estas duas espécies em torno do átomo de silício, originando uma espécie pentacoordenada uma vez que o silício

pode aumentar o número de coordenação por possuir orbitais “d” sem elétrons, formando um intermediário hexacoordenado na presença de iniciador e monômero e, nesse momento, começar outro ponto de polimerização do precursor orgânico (monômero) e a reação prossegue até consumir o monômero ou pela interrupção da polimerização por meio de terminadores de polimerização (DE ARAUJO, 1996; CHATGILIALOGLU, 2004).



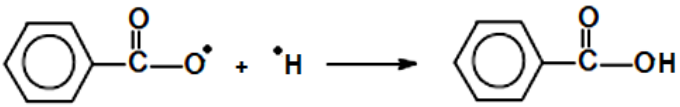
A hidroquinona (Hqui) é um terminador muito eficiente que é chamado normalmente de inibidor, onde sua oxidação produz p-benzoquinona (Bqui) e dois átomos de hidrogênio e é compatível com grupos metacrilato em meio ácido. A reação é a seguinte (BOLDRINI, 2005):



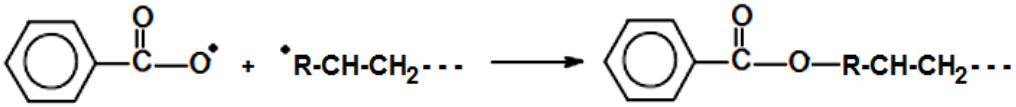
Os hidrogênios produzidos pela reação da hidroquinona reagem com um radical livre da cadeia em crescimento.

$$- - - - -CH_2\text{-}CH\text{-}R^{\bullet} \quad + {}^{\bullet}H \quad \rightarrow \quad - - - - -CH_2\text{-}CH_2\text{-}R$$

O radical hidrogênio reage com o próprio peróxido do iniciador:



Ou peróxido com a cadeia em crescimento:



A Figura 2.22 propõe a provável conformação do filme híbrido **TEOS/MPTS/MMA** em presença do anti-gelificante hidroquinona.

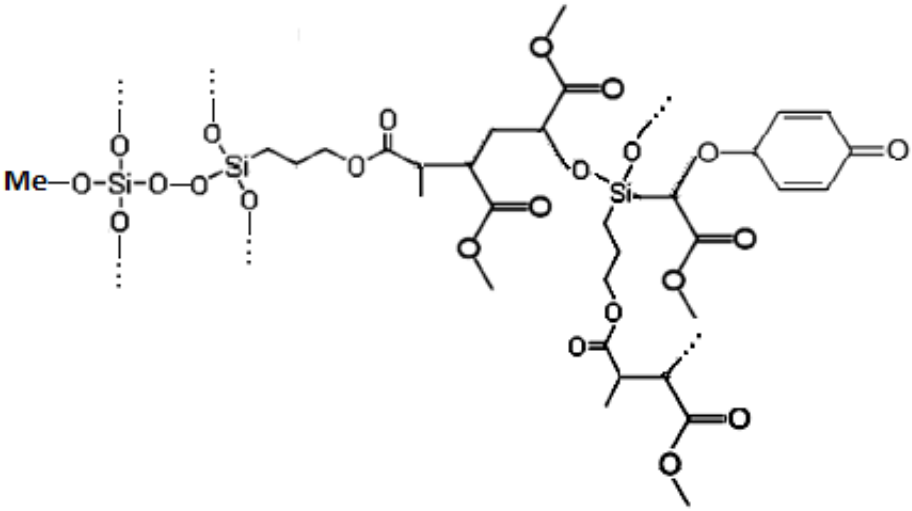


Figura 2.22 Estrutura química da provável conformação do filme híbrido obtido no aço carbono (— • • • continuação da cadeia polimérica) na presença do anti-gelificante hidroquinona.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

A metodologia de preparação da solução do híbrido TEOS/MPTS/MMA sem quinonas e com quinonas como antigelificante e as diferentes etapas e procedimentos de estudo, se apresenta no seguinte fluxograma simplificado (figura 3.1):

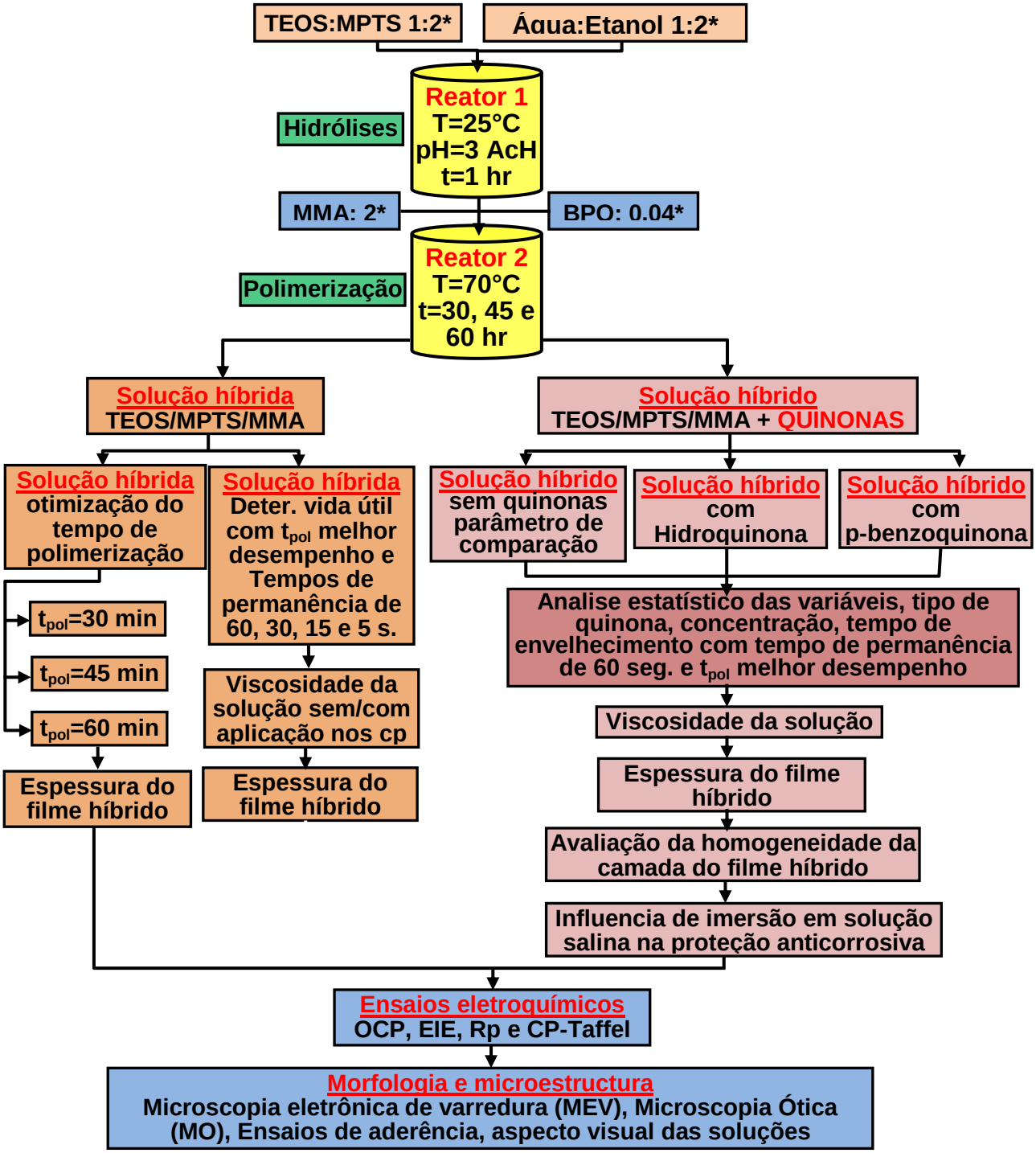


Figura 3.1 Fluxograma simplificado: metodologia, diferentes etapas e procedimentos do estudo da solução do híbrido TEOS/MPTS/MMA sem e com quinonas (*=Mol).

3.1 MATERIAIS

Os reagentes empregados para a síntese da solução de híbrido TEOS/MPTS/MMA em meio ácido são de grau industrial ou para análise (P.A.) , que comumente são encontrados nas empresas de comércio de compostos químicos:

TEOS (tetraetil ortosilicato – 28%SiO_2) - (Pioneira) Precursor inorgânico

γ-MPTS (3-metacriloxipropril trimetoxisilano) – (Momentive) Agente de acoplamento

MMA (metacrilato de metila) – (Osvaldo Cruz Quimica) Precursor orgânico

BPO (peróxido de benzoíla) – P.A. (Merck) Iniciador de polimerização radicalar

HQUI (hidroquinona) – (Labimpex) Agente antigelificante

p-BQUI (p-benzo quinona) – P.A.(Acros Organics) Agente antigelificante

Etanol (álcool etílico absoluto 99,3% em volume) – P.A. (Synth) dissolvente

AcH (Ácido acético glacial) – P.A. (Synth) para acerto do pH de hidrólise

Corpos de prova de aço carbono 1020 obtidos comercialmente em forma de chapa e que foram cortados nas dimensões 35mm x 50mm x 2mm.

A Figura 3.2 apresenta a estrutura molecular dos principais constituintes da solução de híbrido TEOS/MPTS/MMA utilizado para obter os filmes protetivos pela técnica *dip coating* em aço carbono.

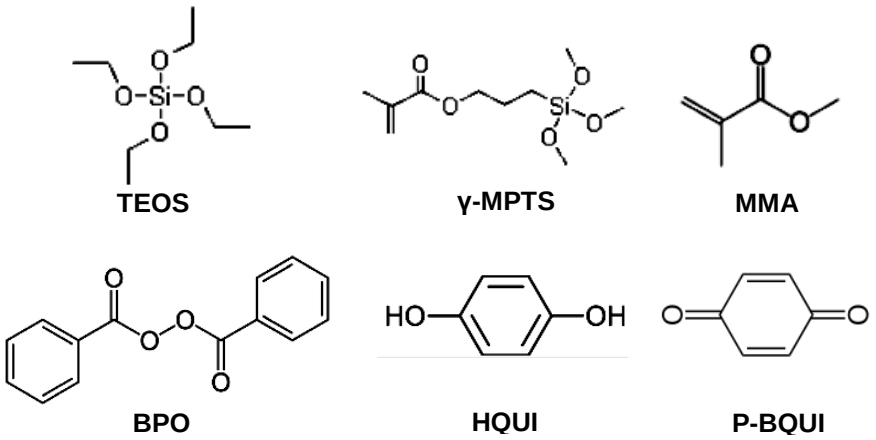


Figura 3.2 Estruturas moleculares dos principais constituintes da solução híbrido TEOS/MPTS/MMA

3.2 PREPARO DO HÍBRIDO PELO MÉTODO SOL-GEL

Neste estudo o híbrido foi preparado a partir dos melhores resultados obtidos pelo grupo de pesquisadores do LEC (Laboratório de Eletroquímica e Corrosão - Engenharia Química – USP), Evangelista (2013). A proporção molar entre os constituintes do híbrido foi a seguinte:

1 TEOS: 2 MPTS : 2 MMA : 3 Si : 1 H_2O : 2 Etanol : 0,04 BPO

O precursor inorgânico TEOS e o agente de acoplamento γ-MPTS, foram adicionados num bequer, juntando-se água destilada e etanol para iniciar a hidrólise, acertando-se o pH em 3 com ácido acético glacial, e mantidos sob agitação constante durante 60 minutos. A solução ficava límpida ao final desse tempo, indicando uma hidrólise completa. O pH (medido com eletrodo combinado de vidro) foi acertado em torno de 3,0 ± 0,2. Ao final, a mistura foi transferida para um balão, previamente aquecido à temperatura de 65°C em banho de óleo de silicone (para manter a temperatura), onde se adicionou o precursor orgânico (MMA) e o iniciador de polimerização (o peróxido de benzoíla - BPO). O MMA foi previamente destilado para remoção do inibidor de polimerização (hidroquinona) e possíveis impurezas. Depois se manteve em agitação continuada por diferentes tempos de polimerização, quando, então, o balão foi tirado do banho de óleo de silicone para ser submerso em banho de água e gelo para interrupção imediata da polimerização do híbrido. Logo em seguida foi colocado num recipiente de vidro fechado até a aplicação nos corpos de prova de aço carbono (ITEM 3.7 e seguintes). Depois da aplicação do híbrido o recipiente era mantido hermeticamente fechado. A Figura 3.3, mostra a montagem do reator de obtenção do híbrido. Cada volume produzido equivale a 150 mL de solução do híbrido TEOS/MPTS/MMA.

Este procedimento será empregado para preparar as 5 soluções de híbridos de estudo que são:

1. Solução de híbrido para a otimização do tempo de polimerização.
2. Solução de híbrido para determinação da vida útil e propriedades.
3. Solução de híbrido sem quinonas como parâmetro de comparação.
4. Solução de híbrido com Hidroquinona.
5. Solução de híbrido com p-Benzoquinona.

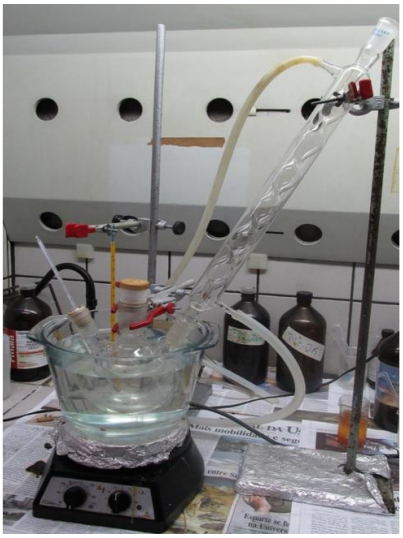


Figura 3.3 Reator para obtenção do híbrido TEOS/MPTS/MMA
Fonte: Departamento de Engenharia Química-LEC -USP.

3.2.1 Solução de híbrido para o estudo do tempo de polimerização

Prepararam-se 3 híbridos com diferentes tempos de polimerização: 30 minutos, 45 minutos e 60 minutos. No estudo da otimização do tempo de polimerização serão avaliadas as soluções com o tempo de envelhecimento em prateleira da solução de híbrido e aquela solução que atinje melhores propriedades de barreira contra a corrosão (estudo IES), será considerada o melhor híbrido. Os depósitos foram realizados começando após um dia da preparação da solução com 60 segundos de tempo de permanência dos cp de aço carbono na solução de híbrido no *dip coating* e depois as deposições foram feitas a cada 5 dias.

3.2.2 Solução de híbrido para determinação do tempo de vida útil e propriedades físicas e reológicas

Foram preparados dois volumes desta solução de híbrido com o tempo de polimerização otimizado no primeiro estudo da forma descrita. Uma foi utilizada para o estudo da vida útil de prateleira da solução, em função do tempo de envelhecimento começando o estudo com 60 segundos de tempo de imersão na solução de híbrido no *dip coating*, posteriormente este tempo foi diminuído a 30, 15 y 5 segundos com o objetivo de determinar qual o tempo máximo que a solução de híbrido mantém condições ótimas de fazer depósitos de híbrido nos cp no decorrer do tempo sem craquelar (tempo de vida útil), nesta mesma solução se determinou a evolução da viscosidade e espessura do filme com o tempo de envelhecimento. A outra solução foi mantida sem fazer depósito nos cp e foi utilizada para determinar a

viscosidade no envelhecimento da solução de híbrido em estudo. As determinações foram feitas a cada 5 dias após preparo da solução.

3.2.3 Solução de híbrido sem quinonas como parâmetro de comparação

Empregando o resultado obtido no primeiro estudo da otimização do tempo de polimerização foi preparada a solução de híbrido da forma descrita anteriormente. Esta solução do híbrido sem quinonas será empregada no estudo das quinonas como agente anti-gelificante como parâmetro de comparação. Essa solução ficou envelhecendo pelo tempo (dias) em que o híbrido atingiu o valor máximo do módulo de impedância, tempo no qual a solução do híbrido ficou sem trabalhar, ou seja, sem depositar filme nos substratos metálicos. Este tempo transcorrido se tornará o primeiro dia do estudo, quando a solução do híbrido começa trabalhar. Os depósitos serão feitos a cada 10 dias com as mesmas condições de *dip coating*, tempo de permanência do corpo de prova metálico na solução de híbrido (60 s) e 150 °C de temperatura de cura do filme.

3.2.4 Solução do híbrido com hidroquinona

Prepararam-se três volumes da solução do híbrido com diferentes concentrações de hidroquinona (50ppm, 100ppm e 200ppm) como agente anti-gelificante. Depois de se deter o processo de polimerização por abaixamento da temperatura, se manteve a solução de híbrido envelhecendo pelo tempo (dias) em que o híbrido atingiu o valor máximo da impedância (maior arco capacitivo) do estudo apresentado no item 3.2.1, tempo no qual a solução do híbrido ficou sem trabalhar, ou seja, sem depositar filme nos substratos metálicos. Depois deste tempo de se adicionar a hidroquinona e a solução foi agitada por 20 minutos em sistema fechado (lacrado com filme plástico) para evitar a perda de material por evaporação. Os depósitos do filme foram feitos a cada 10 dias com as mesmas condições de *dip coating*, tempo de permanência de 60 s e 150 °C de temperatura de cura.

3.2.5 Solução do híbrido com p-benzoquinona

Prepararam-se três volumes da solução do híbrido com diferentes concentrações de p-benzoquinona (50ppm, 100ppm e 200ppm) como agente anti-gelificante. Da mesma maneira anterior (ITEM 3.2.4) depois de se deter o processo de polimerização por abaixamento da temperatura, se mantem a solução de híbrido

envelhecendo por o tempo (dias) em que o híbrido atingiu o valor máximo da impedância do estudo apresentado no item 3.2.1, tempo no qual a solução do híbrido ficou sem depositar filme nos substratos metálicos. Em seguida adicionou-se a p-benzoquinona e se manteve a solução em agitação por 20 minutos em sistema fechado (lacrado com parafilm para evitar a perda de material por evaporação. Os depósitos do filme foram feitos a cada 10 dias com as mesmas condições de *dip coating*, 60 s de tempo de permanência e 150°C de temperatura de cura.

O tempo de envelhecimento em prateleira: este termo neste estudo é empregado como o tempo que decorre (dias) do preparo da solução do híbrido até que esta tenha condições de formar filme na superfície dos substratos sem delaminar ou craquelar, ou seja, aquela que resista mais tempo será a solução do híbrido ótima. A solução do híbrido empregada para fazer a primeira deposição no aço carbono no primeiro dia é guardada em recipiente fechado hermeticamente à temperatura ambiente, solução que será empregada para fazer a deposição nos cp no segundo tempo de envelhecimento em prateleira (após 5 dias), novamente guardada com fechamento hermético, a terceira amostra (10 dias) e as seguintes deposições foram feitas empregando a mesma solução do híbrido de partida denominada para este trabalho, solução do híbrido em trabalho.

3.3 PROJETO DE EXPERIMENTOS NO ESTUDO DA INFLUÊNCIA DAS QUINONAS COMO ANTI-GELIFICANTE

O planejamento experimental estatístico visou o estudo da influência de variáveis como:

Tipo de quinona = 2 níveis

Concentração de quinonas = 3 níveis

Tempo de envelhecimento = 5 níveis

Foi feito um projeto fatorial completo de experimentos com 30 ensaios (2x3x5 = 30 ensaios). A matriz de ensaios é mostrada na Tabela 3.1. As variáveis resposta serão: módulo de impedância a 30mHz, valor de Rp (Resistência de polarização linear), viscosidade cinemática da solução de híbrido e espessura seca do filme híbrido obtido, mostradas na tabela 4.10.

Tabela 3.1 Matriz de ensaios para o projeto de experimentos no estudo da influência das quinonas como anti-gelificante na eficiência da proteção contra a corrosão do filme do híbrido TEOS/MPTS/MMA com 30 minutos de polimerização e 60 segundos de tempo de permanência no híbrido.

N° Ensaio	Tipo de quinona	Concentração de quinona	Tempo de envelhecimento (dias)
1	Hidroquinona (1)	50 ppm (1)	15 (1)
2	Hidroquinona (1)	50 ppm (1)	25 (2)
3	Hidroquinona (1)	50 ppm (1)	35 (3)
4	Hidroquinona (1)	50 ppm (1)	45 (4)
5	Hidroquinona (1)	50 ppm (1)	55 (5)
6	Hidroquinona (1)	100 ppm (2)	15 (1)
7	Hidroquinona (1)	100 ppm (2)	25 (2)
8	Hidroquinona (1)	100 ppm (2)	35 (3)
9	Hidroquinona (1)	100 ppm (2)	45 (4)
10	Hidroquinona (1)	100 ppm (2)	55 (5)
11	Hidroquinona (1)	200 ppm (3)	15 (1)
12	Hidroquinona (1)	200 ppm (3)	25 (2)
13	Hidroquinona (1)	200 ppm (3)	35 (3)
14	Hidroquinona (1)	200 ppm (3)	45 (4)
15	Hidroquinona (1)	200 ppm (3)	55 (5)
16	p-benzoquinona (2)	50 ppm (1)	15 (1)
17	p-benzoquinona (2)	50 ppm (1)	25 (2)
18	p-benzoquinona (2)	50 ppm (1)	35 (3)
19	p-benzoquinona (2)	50 ppm (1)	45 (4)
20	p-benzoquinona (2)	50 ppm (1)	55 (5)
21	p-benzoquinona (2)	100 ppm (2)	15 (1)
22	p-benzoquinona (2)	100 ppm (2)	25 (2)
23	p-benzoquinona (2)	100 ppm (2)	35 (3)
24	p-benzoquinona (2)	100 ppm (2)	45 (4)
25	p-benzoquinona (2)	100 ppm (2)	55 (5)
26	p-benzoquinona (2)	200 ppm (3)	15 (1)
27	p-benzoquinona (2)	200 ppm (3)	25 (2)
28	p-benzoquinona (2)	200 ppm (3)	35 (3)
29	p-benzoquinona (2)	200 ppm (3)	45 (4)
30	p-benzoquinona (2)	200 ppm (3)	55 (5)

Obs.: (1,2 . . .) níveis.

3.4 MEDIDA DE VISCOSIDADE CINEMÁTICA DAS SOLUÇÕES DE HÍBRIDO

A viscosidade é uma das propriedades da solução híbrido que varia de acordo com o grau de gelificação pelas reações de polimerização, condensação e tempo de prateleira. Para medir esta propriedade utilizou-se um **viscosímetro cinemático:** TV2000AKV (Tamson Instruments-Holland) que contém banho de glicerina para manter homogênea a temperatura em 42 °C no momento de fazer a determinação

da viscosidade cinemática. (Figura 3.4). A solução do híbrido num volume de 20 mL é vertida no tubo do viscosímetro (tubo Cannon Fenske) adequado que depende do intervalo de viscosidades a serem determinadas.

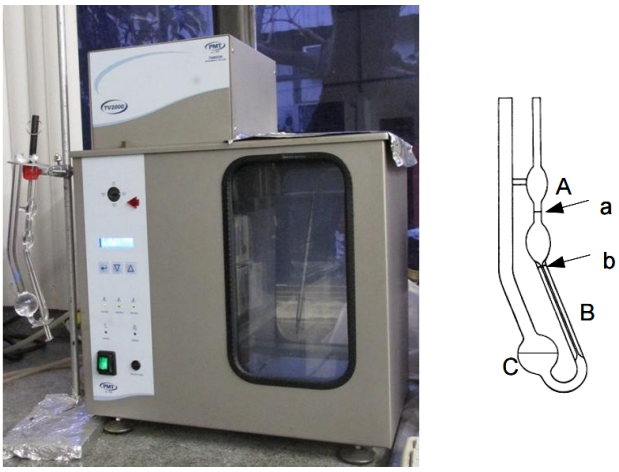


Figura 3.4 Viscosimetro, Tamson Instruments a) e tubo de Cannon-Fenske b)
Fonte: Departamento de Engenharia Química-LEC-USP.

A medição da viscosidade cinemática está fundamentada na resistência oferecida pela solução do híbrido ao seu fluxo ou movimento. O tubo de Cannon-Fenske mede o tempo de escoamento do líquido num capilar (B), a solução do híbrido é vertida no braço esquerdo ate ¾ do volume do bulbo (C), por sucção no braço direito eleva se o líquido até o bulbo (A) 5 mm acima da marca “a”. Para cada determinação se espera um tempo até que a temperatura do sistema se mantenha constante, momento no qual foi cronometrado o tempo que demora em descer a solução de híbrido entre dois pontos de referência no tubo, “a” e “b”, Repetiu-se o processo 4 vezes para cada prova, calculada a média, determinou-se a viscosidade cinemática com a seguinte equação, para posterior elaboração das tabelas de estudo.

$$\mu c = 0{,}008 * t \text{ (segundos) [=] cSt (centistokes)}$$

A viscosidade foi determinada em cada uma das soluções do híbrido preparadas para os diferentes estudos.

3.5 MEDIDA DA ESPESSURA DE CAMADA SECA DO FILME HÍBRIDO

A medida da espessura de camada é outra variável muito importante para poder descrever o comportamento do híbrido como barreira de proteção contra a corrosão, o medidor de camada é da marca Dual Scope® MP-40 Fisher® previamente calibrada no momento de fazer a medição. O aparelho pode medir filmes orgânicos

ou inorgânicos (Figura 3.5a). O princípio de medição dos medidores de espessuras de camadas baseia-se fundamentalmente na Lei de Indução de Faraday, onde o campo magnético, gerado por uma bobina quando alimentada por uma corrente elétrica alternada, induz, na peça a ser ensaiada, correntes elétricas, também denominadas correntes parasitas. A variação de fluxo das correntes parasitas geradas na peça ensaiada que contém o filme híbrido e embaixo no metal substrato (condutividade diferente), implica em variações da impedância na bobina, diferença que se traduz na espessura do filme híbrido. O aparelho requer calibração prévia para ter medições com menor incerteza.

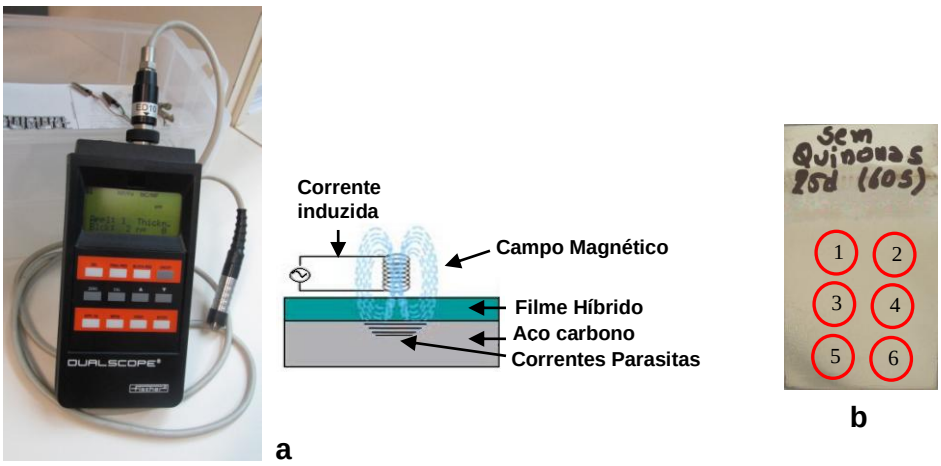


Figura 3.5 Medidor de espessura Dual Scope® MP-40 Fisher® a) e distribuição dos pontos para determinação da espessura do filme híbrido b).
Fonte: Departamento de Engenharia Química-LEC-USP.

Para ter uma melhor leitura dos resultados, se efetuaram 6 medições para cada corpo de prova nos pontos pré-estabelecidos, distribuídas em duas colunas porque a espessura do filme é afetada diretamente pela gravidade devido a estarem os corpos de prova na posição vertical no momento da deposição do filme híbrido (Figura 3.5b). Calculada a média da espessura e o desvio padrão se elaboraram e apresentaram as tabelas para cada estudo.

3.6 PREPARO DOS CORPOS DE PROVA

Para este trabalho se empregaram chapas de aço carbono 1020 de 2 mm de espessura, com uma área exposta de 35mmx50mm.

Para obter uma superfície uniforme e garantir a presença do filme por toda a extensão dos corpos de prova, primeiramente estes foram lixados em politriz com lixas de água de C-Si de granas 120, 320 e 400, em sequência. Em seguida, foram

lavados com água deionizada e submersos em acetona, e mantidas em banho de ultrassom por 6 minutos para o desengraxamento, e, depois, lavados com água deionizada e secos em jato de ar quente. Foram mergulhados em solução NaOH 2,5% (pH=11,5) por 10 minutos à temperatura ambiente, onde, após retirados, realizou-se o teste de “quebra d’água” (lavagem com água deionizada) para verificar se havia a formação de um filme contínuo na superfície do corpo de prova, o que indica a eficiência no tratamento, e superfície totalmente hidrofílica e consequente boa interação com o sol-gel híbrido e boa adesão. Após o teste de quebra d’água, os cp devem ser revestidos em seguida com o híbrido.

3.7 DEPOSIÇÃO DOS FILMES HÍBRIDOS

A aplicação da solução de híbrido TEOS/MPTS/MMA, sobre os corpos de prova de aço carbono foi feita com a ajuda do equipamento conhecido por *dip-coater*, onde é possível controlar as velocidades de entrada e saída da peça na solução de híbrido e assim a espessura da camada formada. A velocidade de imersão foi fixada em 10 $cm.min^{-1}$, onde o corpo de prova (cp) foi mantido por 1 minuto, depois com uma velocidade 20 $cm.min^{-1}$ o corpo emergiu-se. Para o caso do estudo do efeito das quinonas como agente gelificante, se mantêm a mesma técnica e procedimento que para sem quinona.

A Figura 3.6 mostra o dip-coater Construmak de indústria brasileira, onde foram aplicados os corpos de prova de aço carbono em solução de híbrido TEOS/MPTS/MMA.

Figura 3.6 Dip-coater - Aparelho de aplicação da solução do híbrido
Fonte: Departamento de Engenharia Química-LEC-USP.

3.8 CURA DO FILME HÍBRIDO

Imediatamente depois que é depositado o filme híbrido na superfície do substrato, passa à etapa da cura que foi feita em estufa previamente aquecida à 150°C durante 60 minutos. Quando retirados, os corpos de prova foram guardados em dessecador para análises posteriores.

A figura 3.7 mostra a estufa de secagem (estufa de cura) QUIMIS Q317M, de aço inox no interior e a estrutura externa de chapa de aço revestida com resina epóxi eletrostática com microcontrolador eletrônico.

Figura 3.7 Estufa de secagem – para cura do filme híbrido
Fonte: Departamento de Engenharia Química-LEC-USP.

3.9 ENSAIOS ELETROQUÍMICOS

As análises eletroquímicas foram feitas através do monitoramento do potencial de circuito aberto (OCP), espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) e medida da resistência de polarização linear (Rp) em solução de NaCl 0,1mol/L, utilizando-se um potenciostato-galvanostato EG&G/PAR - modelo 273A, juntamente com um analisador de frequências Solartron - modelo SI 1255B. (Figura 3.8a).

Na montagem da célula eletroquímica temos que verificar os contatos elétricos com auxílio de um multímetro digital, contatos entre os eletrodos do sistema e o potenciostato – eletrodo de trabalho (corpo de prova, cp), eletrodo de referência (Ag/AgCl, KCl saturado) e contra-eletrodo (fio/placa Pt-platina de grande área exposta). Em vista do filme híbrido ser isolante, lixou-se a superfície revestida forma do contato com o eletrólito para o contato com os terminais do potenciostato, na figura 3.8b), se mostra o esquema de montagem do corpo de prova dentro da célula eletroquímica com os eletrodos da mesma.

Figura 3.8 Sistema Potenciostato-galvanostato e analisador de freqüência a) e Sistema de célula eletroquímica (na Gaiola de Faraday) b).
Fonte: Departamento de Engenharia Química-LEC-USP.

Primeiramente, executou-se o monitoramento do potencial de circuito aberto por 120 minutos e em seguida se realizaram as medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) em solução de NaCl 0,1 mol/L, na faixa de freqüências de 50 kHz a 10 mHz, com amplitude de perturbação do potencial de 15 mV rms em torno do potencial de circuito aberto e 10 medidas realizadas por década logarítmica de frequência. Em seguida, realizou-se a medida da resistência de polarização linear, no intervalo de potencial ±0,020 V em torno do potencial de circuito aberto e com velocidade de varredura (vv) = 0,167mV/s, e o levantamento da curva de polarização de Tafel, no intervalo de potencial de ±0,250 V vs. Ecorr ou potencial de circuito aberto, com a mesma velocidade de varredura de 0,167mV/s. Este procedimento foi executado para cada corpo de prova analisado.

3.10 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL E MORFOLÓGICA

As características microestrutural e morfológica do filme híbrido depositado nos substratos de aço carbono com e sem presença de quinonas antes e após imersão nas soluções de NaCl 0,1 $molL^{-1}$ por 3 horas e 144 horas (6 dias) foram caracterizadas pela microscopia eletrônica de varredura (MEV) e pela microscopia óptica (MO).

3.10.1 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma importante técnica analítica, em escala milimétrica a nanométrica, empregada na caracterização de materiais em diversos campos do conhecimento, que pode mensurar parâmetros como

composição, superfície topográfica, morfologia e associações de fases, obtidos a partir da resposta da interação de um fino feixe de elétrons com a área e o microvolume de trabalho.

As amostras dos substratos metálicos sem quinonas e com quinonas foram preparadas nas dimensões de 20mmx10mm para o analise por MEV.

O microscópio eletrônico de varredura de bancada PHENOM modelo (PROX), com aceleração de voltagem de 0,3-15 kV, equipado com um software próprio PPS (Phenom Pro Suite), para fazer análises quantitativas na determinação de fases constituintes. O microscópio de varredura pode operar em alto vácuo, em baixo vácuo e em modo ambiental, ou seja, condições próximas às ambientais, o que dispensa o preparo das amostras tendo um rango de amplificação entre 80-100000X com uma resolução < 17 nm. Isso abre um leque enorme de aplicações, especialmente na área de biociências, já que nessas condições é possível fazer análises de tecidos e materiais orgânicos. Permite realizar a análise micro-estrutural e ensaios não destrutivos de metais para identificar variações que ocorrem após o tratamento, e para determinar contraste de composição. A vasta variedade de suportes de amostra permite um fácil manuseio das amostras. (Figura 3.9).

Figura 3.9 Microscópio Eletrônico de Varredura marca PHENOM modelo PRO-X.
Fonte: Anacom Científica

Este equipamento tem um acessório essencial no estudo de caracterização microscópica de materiais, o detector de EDS (Energy Dispersive Espectrometer) que quando o feixe de elétrons incide sobre a amostra, os elétrons mais externos dos átomos e os íons constituintes são excitados, mudando de níveis energéticos, que no momento de retornarem a sua posição inicial liberam a energia adquirida à qual é emitida em comprimento de onda no espectro de raios x, que é detectado por meio de uma câmara de vácuo instalado no MEV que mede a energia associada a

esse elétron que é diferente para cada átomo, fazendo um mapeamento (distribuição espacial) dos elementos químicos presentes na superfície da amostra no local do ponto de incidência do feixe.

3.10.2 MICROSCOPIA ÓTICA

È importante conhecer o estado dos substratos de aço carbono antes e depois que eles foram submetidos à solução corrosiva de NaCl 0,1 $molL^{-1}$ por diferentes tempos de exposição, para determinar se eles modificaram, ou não, a estrutura morfológica da superfície dos substratos. Utilizou-se um microscópio óptico Olympus, modelo BX 60M, com uma fonte de iluminação halógena ideal para visualização de luz refletida, com dois filtros embutidos de densidade neutra: um filtro de equilíbrio de luz do dia e outro filtro para o iluminador de fluorescência para as fotos micrografias a 100X. O cabeçote pentaocular contém os objetivos de 5X, 10x, 20X, 50x e 100X. Está conectado a um computador que contém um software gráfico de alta resolução para ter imagens de excelente resolução para facilitar o estudo morfológico (Figura 3.10).

As imagens foram obtidas na região exposta à solução corrosiva em estudo com 100X de aumento.

Figura 3.10 Microscópio Ótico Olympus BX 60M
Fonte: Departamento de Engenharia Química – LEC - USP.

3.11 ENSAIOS DE ADERÊNCIA POR CORTE EM GRADE E USO DE FITA ADESIVA FILAMENTOSA

Este ensaio esta baseado na norma internacional ASTM 3359 equivalente a norma brasileira, ABNT-NBR11003:2009 que consiste na realização de corte no revestimento aderido ao substrato metálico em uma área pequena da superfície em corte X ou corte em grade, depois por meio da fita adesiva (força de adesão=55gf/mm, resistência a tração= 4,6 kgf/mm) que é colocada na superfície de

avaliação e é tracionada de maneira uniforme para logo em seguida ser avaliada visualmente por meio de lupa ou algum outro instrumento ótico (microscópio). A resistência de adesão é avaliada pela quantidade de material desprendida da superfície com relação a uma escala parametrizada para poder classificar a adesão da amostra dentro de um limite estabelecido pela norma.

A figura 3.11 mostra o kit para este ensaio marca TKB Ericksen Instruments de fabricação brasileira. O cutter tem lâminas a cada 1 mm e largura de 5 mm.

Figura 3.11 Kit para ensaio de aderência e esquema do cutter em grade
Fonte: Departamento de Engenharia Química-LEC-USP.

A escala parametrizada de adesão que vamos considerar é a mostrada na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 Escala do destacamento na área quadriculada

CÓDIGO	FIGURA	CÓDIGO	FIGURA
G_{r0} Nenhuma área de película destacada.		**G_{r2}** Área de película destacada, cerca de 15% da área quadriculada.	
G_{r1} Área de película destacada, cerca de 5% da área quadriculada.		**G_{r3}** Área de película destacada, cerca de 35% da área quadriculada.	

Fonte: Norma Brasileira ABNT – NBR 11003:2009.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Foram analisados alguns parâmetros na obtenção do híbrido como o tempo de polimerização, as quinonas como agente antigelificante. As variáveis resposta para avaliação dos filmes foram medidas de impedância eletroquímica, da viscosidade e da espessura de camada do filme de híbrido. A avaliação dos parâmetros foi estendida para tempos crescentes de envelhecimento da solução de híbrido.

Todos os estudos feitos levam em conta o tempo de envelhecimento em prateleira, com o objetivo de estudar o comportamento do híbrido com o tempo. Este determinará a qualidade da solução do híbrido, ou seja, quanto maior o tempo de transcorrido pela solução híbrido que se deposita no substrato sem o filme híbrido depositado nos substratos craquelar ou delaminar, se conclui que é melhor a solução do híbrido.

O béquer que contém o híbrido é o mesmo para cada deposição, ou seja, ele está simulando um tanque de trabalho de deposição em uma indústria de tratamento de superfícies. O objetivo é saber por quanto tempo a solução de híbrido pode ser usada para se obterem filmes de híbrido com qualidade nos corpos de prova de aço carbono, sem gelificar.

Se determinou o consumo de solução do híbrido TEOS/MPTS/MMA em torno de 0,010 – 0,015 g/cm^2 e massa de filme híbrido depositado no substrato depois da cura está em torno de 0,0026-0,0046 g/cm^2, a diferença e a perda de massa no tratamento de cura das substâncias voláteis presentes no filme híbrido depois de sair do dip coating e dos subprodutos formados na condensação térmica (H_2O, etanol, MMA). O consumo de energia elétrica é em torno de 2 kWh equivalente a R$ 0,48 (1 Kwh = R$ 0,24, AES EletroPaulo dezembro, 2015), equivalente a uma espessura do filme em torno de 4 µm. No caso da fosfatização (por imersão) segundo a ficha técnica da ATOTECH, consegue-se depositar 0,53 µm de espessura num tempo de 45 minutos, consumindo 1,56 kWh no aquecimento do desengraxante eletrolítico e 0,83 kWh de aquecimento do banho por 1 h (1kWh = R$ 0,24) tendo um custo aproximado de R$ 0,60. A massa de fosfato de Zn depositada está em torno de 0,021 g/cm^2.

Preparar um litro de solução de híbrido TEOS/MPTS/MMA representa um custo de R$49,46 (preço MOMENTIVE, 2015), o quilograma de banho pronto para a fosfatização tem um preço de R$ 60 (preço ATOTECH, 2015), sem incluir o ácido sulfúrico para decapagem, desengraxante e água.

O processo de fosfatização requer uma série de passos, como pré-tratamento com emprego de ácidos fortes para a decapagem, onde sempre se tem uma etapa de lavagem que emprega muita água e gera rejeitos contaminantes perigosos para a saúde e meio ambiente. O emprego da solução de híbrido TEOS/MPTS/MMA è mais amigável e não gera rejeitos em grande quantidade comparados com o cromo duro. Todos estes resultados técnicos apontam que a opção de substituir os processos de fosfatização por esta nova técnica demonstra ser factível tanto técnica como econômicamente.

4.1 AVALIAÇÃO DO TEMPO DE POLIMERIZAÇÃO NA EFICIÊNCIA DE PROTEÇÃO CONTRA A CORROSÃO DOS FILMES HÍBRIDOS OBTIDOS

Neste estudo se preparou a solução de híbrido TEOS/MPTS/MMA para diferentes tempos de polimerização no reator de polimerização: 60, 45 e 30 minutos.

4.1.1 Resultados para tempo de polimerização de 60 minutos

4.1.1.1 Ensaios Eletroquímicos

As análises eletroquímicas foram feitas através do monitoramento do potencial de circuito aberto (OCP-E_{oc}), espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), medida da resistência de polarização linear (Rp) e o levantamento da curva de polarização de Tafel em solução de NaCl 0,1mol/L.

Os diferentes resultados destes estudos são mostrados nas Figuras 4.1 e 4.2 com tempo de 60 segundos de imersão do cp na solução de híbrido.
A avaliação foi feita em 1, 5, 10 e 15 dias após o preparo do híbrido. As curvas de potencial de circuito aberto, Figura 4.1.a mostram em todos os casos que os valores são sempre maiores para os cp recobertos com o filme de híbrido e atingem a estabilização em altos valores para os tratamentos em 1, 5 e 10 dias, o que sugere a formação de uma camada mais compacta com menos defeitos fazendo que o eletrólito demore em atingir a interfase entre o aço-carbono e o eletrólito.

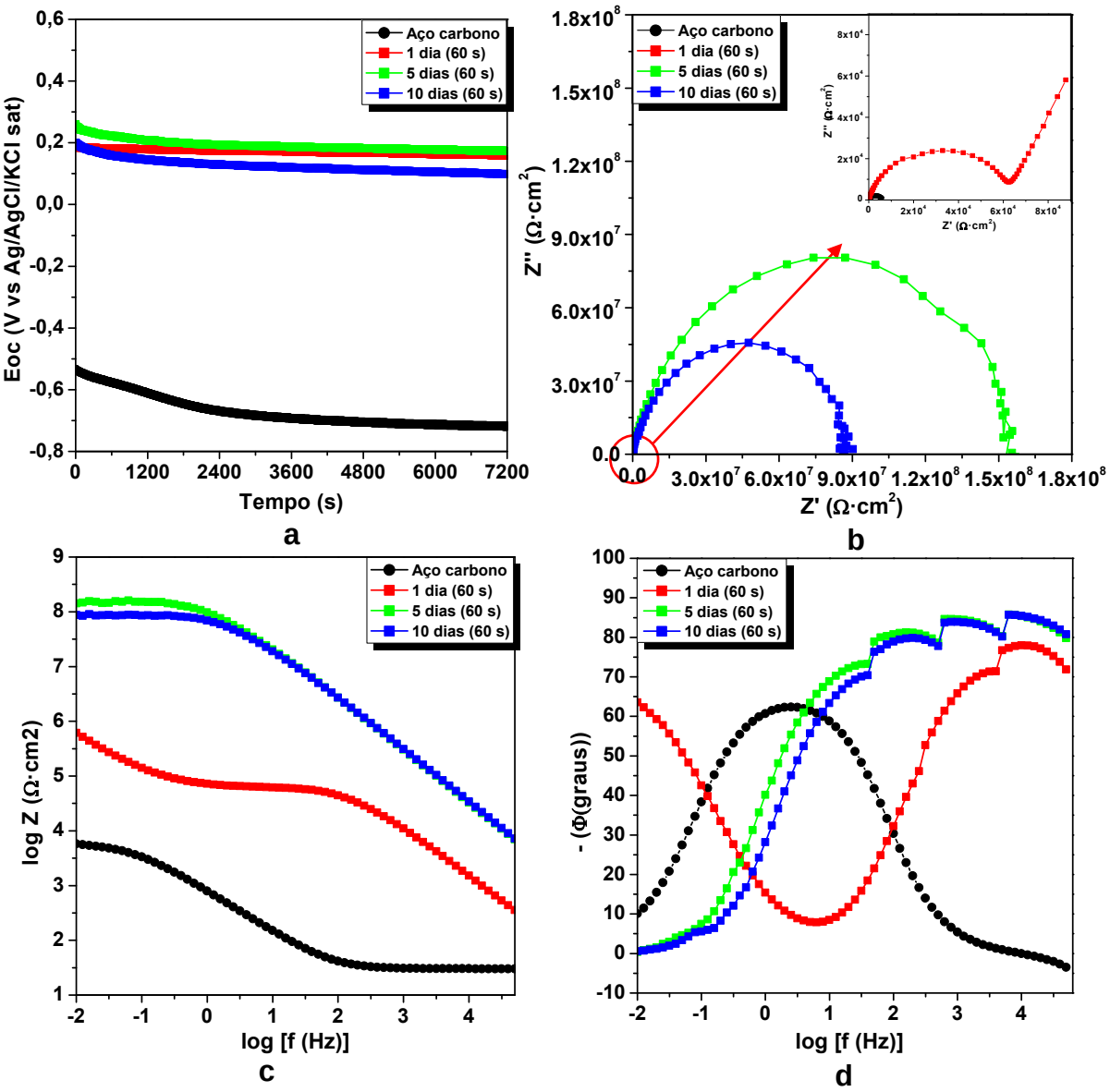


Figura 4.1 E_{OC} com o tempo (a) Diagramas de Nyquist (b) e de Bode (c) e (d) comparando corpos de prova de aço-carbono revestido com híbrido TEOS/MPTS/MMA, obtido com 60 minutos de polimerização e após 120 minutos de imersão em NaCl 0,1 mol/L, para diferentes tempos de envelhecimento em prateleira.

Através da análise em conjunto dos Diagramas de Nyquist, Figura 4.1b e de Bode, Figura 4.1c e ângulo de fase x log f, Figura 4.1d, indicaram a existência de uma camada protetora sobre o aço carbono em todos os ensaios, evidenciada pelos arcos capacitivos de maior diâmetro que o módulo de impedância para as amostras contendo o filme híbrido é maior que para o aço sem aplicação de híbrido. Após 15 dias de envelhecimento da solução do híbrido, o filme híbrido obtido sobre o cp se craquela, inclusive antes de entrar na estufa. concluindo que a solução do híbrido não pode ser mais utilizada.

Comparando-se o diâmetro dos arcos capacitivos dos diagramas de Nyquist - uma vez que, quanto maior o diâmetro do arco capacitivo, maior a eficiência protetiva do filme híbrido nos substratos de aço-carbono; o arco capacitivo para 1 dia é o menor, devido a que a solução do híbrido está se estabilizando; após 5 dias tem o máximo valor de $1,5x10^8$ Ωcm^2 e no 10° dia diminui para $9x10^7$ Ωcm^2, ou seja, a resistência cresce nos primeiros dias e diminui após tempos maiores de prateleira ou envelhecimento do híbrido. O metal recoberto vai se tornando menos resistente à corrosão devido ao ingresso de espécies agressivas especialmente nas zonas menos protegidas como os poros e defeitos do filme, provocados por deposição não uniforme no corpo de prova. Pela observação dos Diagramas de Bode, Figura 4.1c, constata-se que, em baixas frequências, os valores de |Z| são sempre maiores para aço-carbono com híbrido indicando a melhoria na resistência à corrosão. O valor da impedância é maior após 5 dias de envelhecimento da solução híbrida, caindo após esse tempo.

A análise dos valores de ângulo de fase do Diagrama de Bode, Figura 4.1d para as amostras revestidas mostra duas constantes de tempo, sendo uma em altas frequências referente ao filme e a outra em baixa referente à reação de transferência de carga (troca de carga) na interface aço carbono/eletrólito. Para as amostras referentes a 1, 5 e 10 dias de envelhecimento, o ângulo de fase se mantém acima de 70° por larga faixa de frequência, indicando um melhor efeito de barreira de proteção contra a corrosão.

Para um dia nota-se além da formação de um filme protetor em alta frequências que funciona como barreira eficiente à chegada do eletrólito na interface metal-revestimento. O ângulo de fase em baixas frequências refere-se aos processos de troca de cargas na interface e, quanto maior o ângulo nessas frequências, mais polarizada ou dificultada serão essas reações de transferência de carga como ângulo de fase crescente.

Nos trabalhos de Beer e Passarelli (2010) e Hammer *et al.* (2012), se observam resultados similares aos encontrados neste trabalho, tendo obtido valores de impedância entre $4,5x10^6$ e $7,5x10^7$ Ωcm^2 para o primeiro dia, da mesma maneira os resultados do ângulo de fase que atinge valores superiores a 70 graus por larga faixa de frequência. Não se tem resultados na literatura para o envelhecimento em

prateleira da solução de híbrido, sendo o estudo dessa variável o diferencial deste trabalho.

A tabela 4.1 mostra os valores de potencial de circuito aberto mais positivos do que para a amostra sem revestimento. Todas se encontram quase no mesmo elevado potencial positivo devido provavelmente a que o filme seja mais compacto e homogêneo e pouco condutor.

Tabela 4.1 Potencial de circuito aberto (E_{OC}) para o aço-carbono tratado ou não com híbrido TEOS/MPTS/MMA em NaCl 0,1mo/L com 60 minutos de polimerização e para tempos crescentes de envelhecimento em prateleira

Amostras	E_{OC} (V vs Ag/AgCl/KCl sat)
Aço carbono	**-0,72**
1 dia (60 s)	0,16
5 dias (60 s)	0,17
10 dias (60 s)	0,10
15 dias (60 s)	Craquelou

Obs.: (60 s) tempo de imersão dos cp na solução de híbrido no *dip coating*.

A Tabela 4.2 mostra os valores de Rp para tempos crescentes de envelhecimento da solução de híbrido e os resultados são coerentes com os encontrados pela técnica de EIE, mostrando que após 5 dias se obteve um filme mais protetor e que para 10 dias de envelhecimento em prateleira a proteção diminui e que após 15 dias o filme craquelou, muito provavelmente pela ocorrência de reações de condensação e aumento da viscosidade da solução de híbrido por conta do longo tempo de polimerização na obtenção do híbrido.

Tabela 4.2 Valores de resistência de polarização linear, Rp, apresentados pelo aço carbono revestido com o híbrido TEOS/MPTS/MMA com 60 minutos de polimerização imerso em NaCl 0,1mol/L para tempos crescentes de envelhecimento em prateleira

Amostras	Rp ($\Omega \cdot cm^2$)
Aço carbono	**$4,15x10^3$**
1 dia (60 s)	$2,33x10^4$
5 dias (60 s)	$1,00x10^8$
10 dias (60 s)	$7,00\ x10^7$
15 dias (60 s)	Craquelou

Obs.: (60 s) tempo de imersão dos cp na solução de híbrido no *dip coating*.

As curvas de polarização para este híbrido obtido com 60 minutos de tempo de polimerização (Figura 4.2) mostram que todos os potenciais de corrosão para as amostras revestidas são maiores que para o aço carbono, demonstrando o caráter de proteção do híbrido. No primeiro dia o filme fica pouco protetor, provavelmente porque a solução híbrida está estabilizando as propriedades reológicas, chegando ao máximo após 5 dias e logo diminui a partir do décimo dia de envelhecimento em prateleira.

As densidades de corrente que representa a corrosão para todas as amostras que contém revestimento híbrido são menores do que para o aço carbono, por outro lado a parte anódica mostra para todas as amostras com filme híbrido que o processo de corrosão é retardado pelo fato de apresentarem potenciais mais positivos e densidades de corrente menor estando mais polarizadas comparadas com o cp de aço carbono; conclui se que o filme híbrido é bom protetor para o aço carbono contra os processos de corrosão, provavelmente porque o filme apresenta maior homogeneidade.

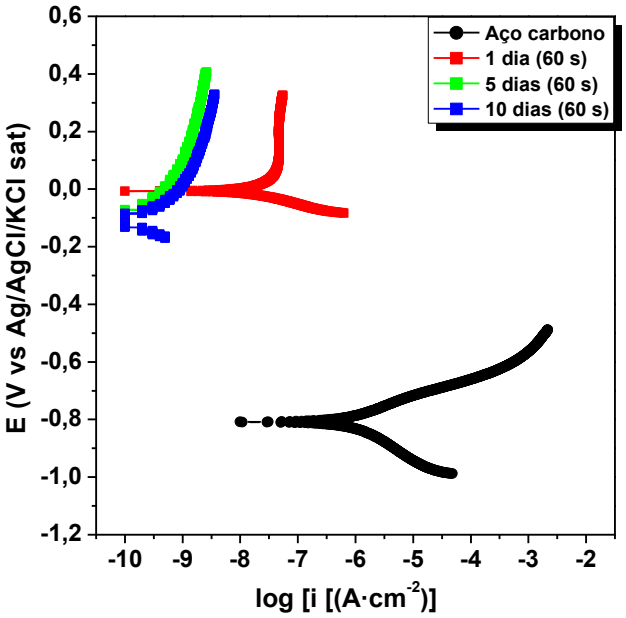
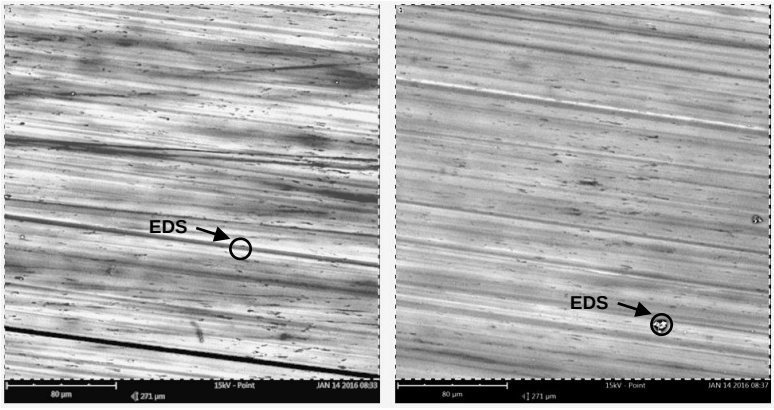


Figura 4.2 Curvas de polarização comparando corpos de prova de aço-carbono revestido com híbrido TEOS/MPTS/MMA com 60 minutos de polimerização e imerso em NaCl 0,1 mol/L, para tempos crescentes de envelhecimento em prateleira. Tempo fixo de 60 s de imersão na solução de híbrido.

4.1.1.2 Microscopia eletrônica por varredura (MEV)

A Figura 4.3 mostra as imagens de MEV do filme híbrido depositado nos substratos de aço carbono antes e após imersão na solução de NaCl 0,1 mol/L por 3 horas para o cp com o melhor desempenho de proteção contra a corrosão em termos de impedância, ou seja, para 5 dias de envelhecimento em prateleira. Observa-se, antes da imersão, na Figura 4.3a, uma elevada homogeneidade do filme, pouca porosidade provavelmente pela formação de uma maior reticulação no momento da cura não permitindo a passagem de agentes corrosivos, as linhas são ranhuras do lixamento e o filme é transparente. Depois da imersão por 3 horas em NaCl 0.1 mol/L, Figura 4.3b, o filme aparentemente não apresenta nenhum tipo de ataque químico e não apresenta produtos de corrosão, concluindo-se ser boa barreira de proteção contra a corrosão.



a b

Figura 4.3 Imagens MEV para amostra revestida com híbrido TEOS/MPTS/MMA cuja solução envelheceu por 5 dias em prateleira e foi polimerizado por 60 min. Visão geral do filme e área de análise por EDS antes a) e após imersão b) na solução de NaCl 0,1mol/L por 3 horas.

A Figura 4.4 mostra os espectros de energia dispersiva (EDS) e constata-se a presença dos diferentes elementos químicos presentes no filme do híbrido TEOS/MPTS/MMA antes, Figura 4.4a e depois do ataque, Figura 4.4b. Observa-se em ambas a presença de carbono, silício, hidrogênio e oxigênio presente nos precursores orgânico e inorgânico que se empregou para a obtenção do híbrido com tempo de polimerização de 60 minutos. Na região que ficou exposta A ação de NaCl 0,1 mol/L percebeu-se na superfície do filme uns pequenos pontos esbranquiçados, ver Figura 4.3.b, que poderiam indicar a presença de produto da corrosão. Depois de fazer o EDS se confirma que esses pontos são NaCl, e se detecta a presença de

sódio nessa região, Figura 4.4b. A presença de Fe antes e depois da imersão é consequência da pequena espessura do filme de híbrido fazendo com que o feixe de elétrons atinja o substrato.

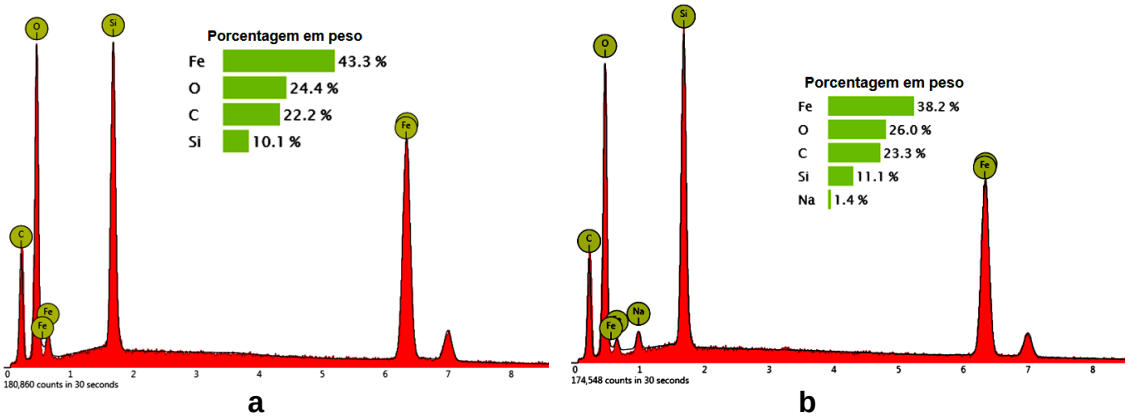


Figura 4.4 Espectros de EDS do filme híbrido TEOS/MPTS/MMA na superfície do aço carbono para amostra com 5 dias de envelhecimento em prateleira com tempo de polimerização de 60 minutos. Antes a) e após imersão b) na solução de NaCl 0,1mol/L depois de 3 horas.

4.1.1.3 Ensaio de aderência segundo ABNT-NBR11003:2009

O filme híbrido TEOS/MPTS/MMA depositado no aço carbono para 5 dias de envelhecimento em prateleira que apresenta o melhor desempenho contra a corrosão, não apresenta nenhum tipo de destacamento no momento de fazer o corte em grade com o estilete, provavelmente porque tem boa adesão, Figura 4.5b, depois da aplicação da fita adesiva, não se percebe material do filme híbrido desprendido da superfície de estudo pela fita adesiva e a grade permanece intacta.

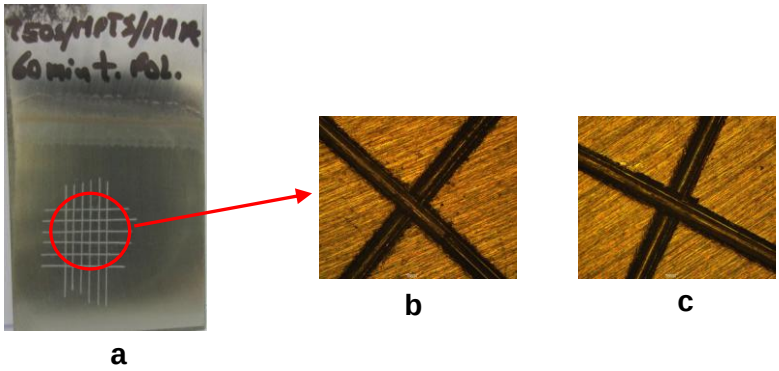


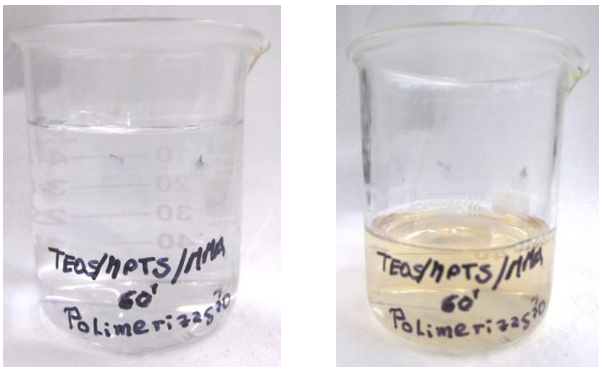
Figura 4.5 Resultado do ensaio de aderência com corte em grade do filme híbrido TEOS/MPTS/MMA na superfície do aço carbono. Corpo de prova a) micrografia 5X antes da aplicação da fita b) e depois da aplicação da fita c).

Comparada com a escala parametrizada da norma, este filme é classificado como **G_{r0}** ou seja “Nenhuma área de película destacada” como se pode ver na Figura 4.5c.

Este alto grau de adesão do filme é provavelmente pela formação de ligações Me-O-Si distribuídas uniformemente em toda a superfície do substrato metálico e pelo alto grau de reticulação no filme pela formação de ligações estáveis Si-O-Si.

4.1.1.4 Aspecto visual da solução durante o envelhecimento em prateleira

A Figura 4.6 mostra o aspecto visual da solução de híbrido TEOS/MPTS/MMA obtido com 60 minutos de reação de polimerização. No primeiro dia, a solução apresenta uma cor transparente, volume homogêneo e não apresenta resíduos sólidos; depois de 15 dias de envelhecimento em prateleira, tempo no qual o filme híbrido craquelou na superfície do cp, a solução ainda tem aspecto homogêneo de cor amarelado e não apresenta precipitados sólidos.



a **b**

Figura 4.6 Aspecto visual da solução de híbrido TEOS/MPTS/MMA com 60 minutos de tempo de polimerização. 1 dia a) e 15 dias b) de envelhecimento em prateleira.

4.1.2 Resultados para tempo de polimerização de 45 minutos

4.1.2.1 Ensaios Eletroquímicos

O estudo foi baseado em medidas eletroquímicas através do monitoramento do potencial de circuito aberto (OCP-E_{OC}), espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), medida da resistência de polarização linear (Rp) e o levantamento da curva de polarização de Tafel, em solução de NaCl 0,1mol/L.

Os diferentes resultados destes estudos são mostrados na Figura 4.7 com tempo de 60 segundos de imersão do cp na solução de híbrido.

Para o tempo de polimerização de 45 minutos, a avaliação foi feita para o aço carbono revestido, para os tempos de vida em prateleira de 1, 5, 10, 15 e 20 dias após o preparo do híbrido. As curvas de potencial de circuito aberto, Figura 4.7a

mostram em todos os casos uma rápida estabilização do potencial em valores elevados e sem ruído para os cp recobertos com o filme de híbrido e atingem a estabilização em altos valores para os tratamentos em 1, 5, 10, 15 e 20 dias, o que sugere a formação de uma camada mais compacta com menos defeitos fazendo com que o eletrólito demore em atingir a interfase entre o aço-carbono e o eletrólito.

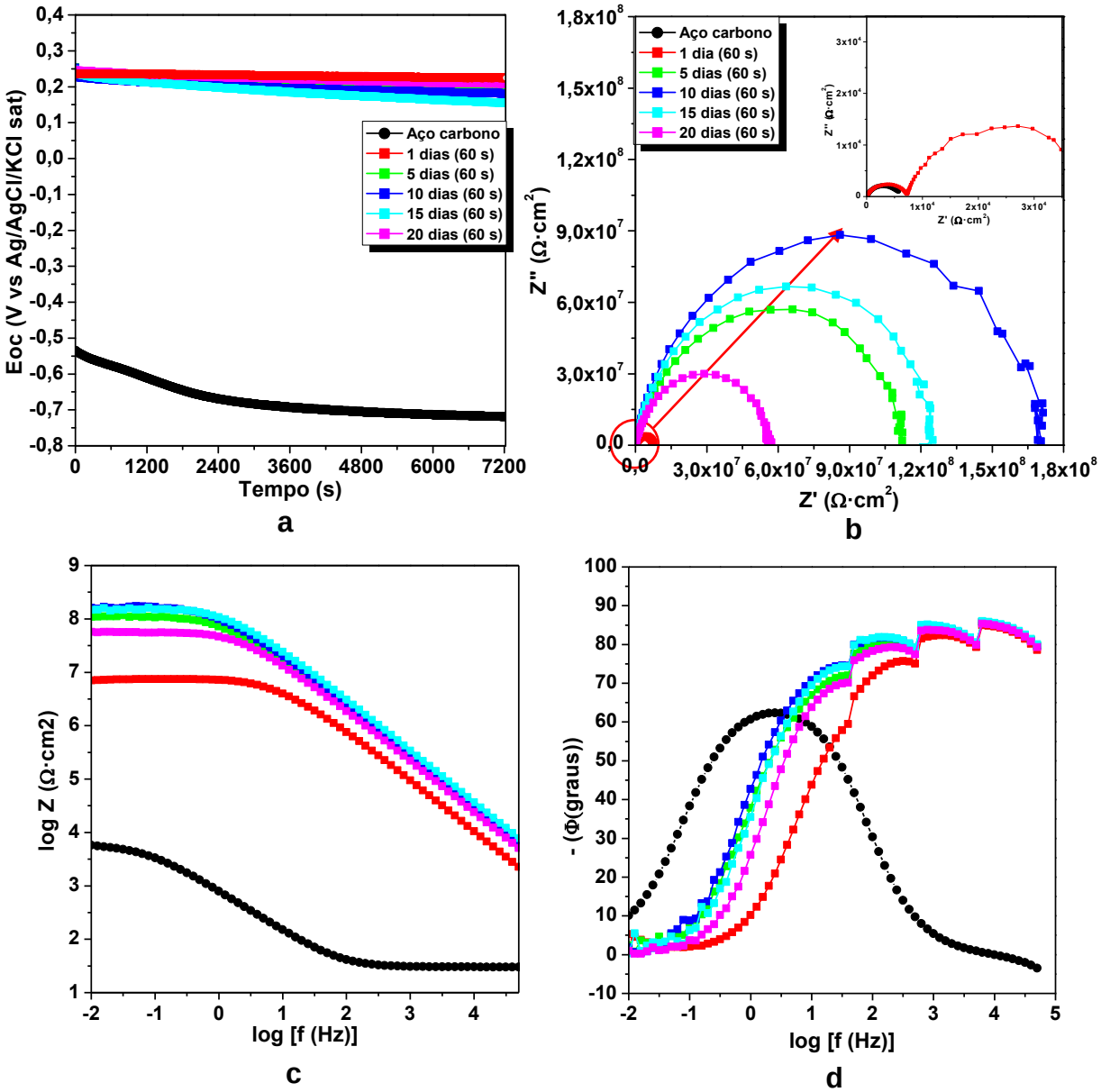


Figura 4.7 E_{OC} com o tempo (a), diagramas de Nyquist (b) e de Bode (c) e (d) comparando corpos de prova de aço-carbono revestido com híbrido TEOS/MPTS/MMA com 45 minutos de polimerização, após imersão por 120 minutos em NaCl 0,1 mol/L, para diferentes tempos de envelhecimento em prateleira.

Através da análise em conjunto dos Diagramas de Nyquist, Figura 4.7b e de Bode, Figura 4.7c, indicaram a existência de uma camada protetora sobre o aço carbono em todos os ensaios. Constata-se que, em baixas frequências, os valores de log |Z|

são maiores para aço-carbono com híbrido indicando a melhoria da impedância e resistência à corrosão, a partir do 1° dia depois de preparada a solução do híbrido, ele vai aumentando com o tempo de envelhecimento ate atingir um máximo em 10 dias e depois diminui nas posteriores aplicações até alcançar 20 dias. No 25^0 dia o filme depositado craquela na superfície do corpo de prova. Como a impedância foi alta aos 20 dias, considerando que ela sofre uma repentina queda de qualidade até craquelar, decidiu se diminuir o tempo de permanência do cp na solução do híbrido para 30 segundos e o filme não craquelava, concluindo que a solução de híbrido ainda tinha condições para depositar filme híbrido na superfície dos cp.

Comparando-se o diâmetro dos arcos capacitivos dos diagramas de Nyquist - uma vez que, quanto maior o diâmetro do arco capacitivo, maior a eficiência protetiva do filme híbrido nos substratos de aço-carbono; o arco capacitivo para o 1° dia é o menor igual a $7{,}47x10^6$ Ωcm^2, devido a que a solução do híbrido está se estabilizando; impedância que cresce até atingir o máximo valor para 10 dias igual a $1{,}55x10^8$ Ωcm^2, e nos seguintes tratamentos este valor cai até $5{,}92x10^7$ Ωcm^2, ou seja, a resistência cresce nos primeiros dias e diminui após tempos maiores de prateleira ou envelhecimento do híbrido. O metal recoberto vai se tornando menos resistente à corrosão devido ao ingresso de espécies agressivas especialmente nas zonas menos protegidas como os poros e defeitos do filme, provocados por deposição não uniforme no corpo de prova. Pela observação dos Diagramas de Bode, Figura 4.7c, constata-se que, em baixas frequências, os valores de |Z| são sempre maiores para aço-carbono com híbrido indicando a melhoria na resistência à corrosão. O valor da impedância é maior após 10 dias de envelhecimento da solução híbrida, caindo após esse tempo.

A análise dos valores de ângulo de fase do Diagrama de Bode Figura 4.7d para os cp de aço carbono revestidos, mostra duas constantes de tempo, sendo uma em altas frequências referente ao filme e a outra em baixas frequências referente à reação de transferência de carga (troca de carga) na interface aço carbono e o eletrólito. Para as amostras referentes a 1, 5, 10 e 15 dias de envelhecimento, o ângulo de fase se mantém acima de 70° por uma larga faixa de frequências, indicando uma melhor barreira contra a corrosão.

Os valores de impedância elevados obtidos, concordam com aqueles encontrados por Beer e Passsarelli (2010) e Hammer *et al.* (2012), da ordem de $4{,}5x10^6$ e $7{,}5x10^7$

Ωcm^2 para o primeiro dia, Não se tem resultados na literatura para o envelhecimento em prateleira da solução de híbrido.

A Tabela 4.3 mostra os valores dos potenciais de circuito aberto mais positivos do que a amostra sem revestimento. Todas se encontram quase no mesmo elevado potencial positivo devido, provavelmente a que o filme seja mais compacto, homogêneo e pouco condutor.

Tabela 4.3 Potencial de circuito aberto (E_{OC}) para o aço-carbono tratado ou não com híbrido TEOS/MPTS/MMA com 45 minutos de polimerização em NaCl 0,1mol/L e para tempos crescentes de envelhecimento em prateleira

Amostras	E_{OC} (V vs Ag/AgCl/KCl sat)
Aço carbono	**-0,72**
1 dia (60 s)	0,22
5 dias (60 s)	0,18
10 dias (60 s)	0,18
15 dias (60 s)	0,15
20 dias (60 s)	0,21
25 dias (60 s)	Craquelou

Obs.: (60 s) tempo de imersão dos cp na solução de híbrido no *dip coating*.

Tabela 4.4 Valores de Resistência de Polarização Rp apresentados pelo aço carbono revestido com o híbrido TEOS/MPTS/MMA, tempo de polimerização de 45 minutos, imersão em NaCl 0,1 mol/L e tempos crescentes de envelhecimento em prateleira.

Amostras	Rp ($\Omega \cdot cm^2$)
Aço carbono	**$4,15x10^3$**
1 dia (60 s)	$9,40x10^6$
5 dias (60 s)	$1,45x10^8$
10 dias (60 s)	$1,49x10^8$
15 dias (60 s)	$1,38x10^8$
20 dias (60 s)	$7,99x10^7$
25 dias (60 s)	Craquelou

Obs.: (60 s) tempo de imersão dos cp na solução de híbrido no *dip coating*.

A Tabela 4.4 mostra os valores de Rp para tempos crescentes de envelhecimento da solução de híbrido e os resultados são coerentes com os encontrados pela técnica de EIE, mostrando que após 10 dias se obteve um filme mais protetor e que para 15 dias de envelhecimento em prateleira a proteção diminui e que após 25 dias

o filme craquelou, muito provavelmente pela ocorrência de reações de condensação e aumento da viscosidade da solução de híbrido por conta do longo tempo de polimerização na obtenção do híbrido.

As curvas de polarização para este híbrido obtido com 45 minutos de tempo de polimerização, Figura 4.8 mostram que todos os potenciais de corrosão para as amostras revestidas são maiores que para o aço carbono, demonstrando o caráter de proteção do híbrido. No primeiro dia o filme fica pouco protetor, provavelmente porque a solução híbrida está estabilizando as propriedades reológicas, chegando ao máximo após 10 dias e logo diminui a partir do décimo quinto dia de envelhecimento em prateleira.

As densidades de corrente que representa a corrosão para todas as amostras que contém revestimento híbrido são menores do que para o aço carbono sem revestimento; por outro lado a parte anódica mostra para todas as amostras com filme híbrido que o processo de corrosão é retardado pelo fato de apresentarem potenciais mais positivos e densidades de corrente menores, estando mais polarizadas comparadas com o cp de aço carbono; conclui se que o filme híbrido é bom protetor para o aço carbono contra os processos de corrosão, provavelmente porque o filme apresenta maior homogeneidade.

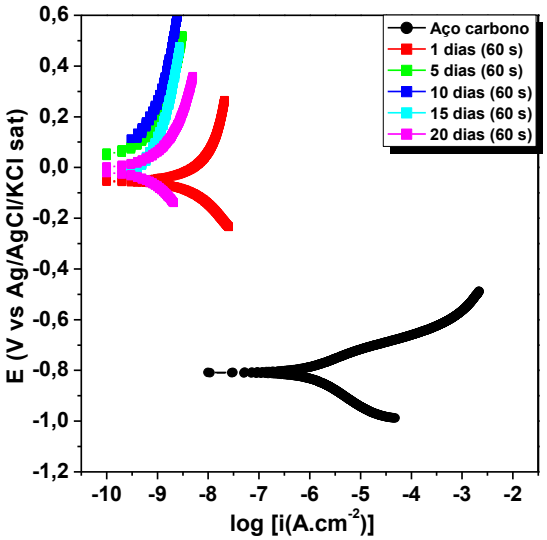
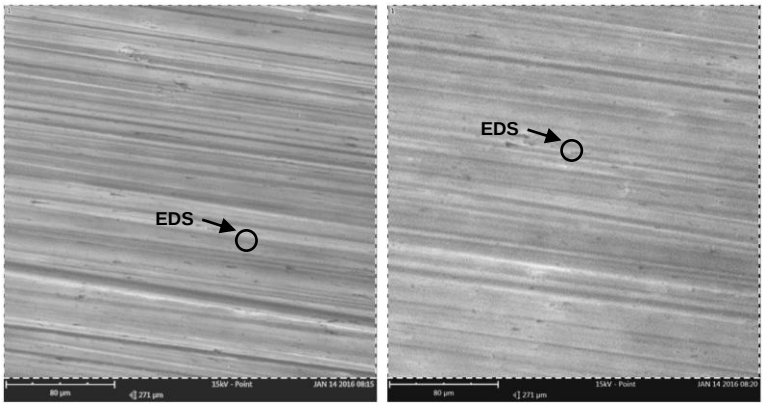


Figura 4.8 Curvas de polarização comparando corpos de prova de aço-carbono revestido com híbrido TEOS/MPTS/MMA com 45 minutos de polimerização e imersos em NaCl 0,1 mol/L, para tempos crescentes de envelhecimento em prateleira. Tempo fixo de 60 s de imersão na solução de híbrido.

4.1.2.2 Microscopia eletrônica por varredura (MEV)

A Figura 4.9 mostra as imagens de MEV do filme híbrido preparado com 45 minutos de polimerização e depositado nos substratos de aço carbono antes e após imersão na solução de NaCl 0,1 mol/L por 3 horas para o cp com o melhor desempenho de proteção contra a corrosão, ou seja, para 10 dias de envelhecimento em prateleira.



a b

Figura 4.9 Imagens MEV para amostra com 10 dias de envelhecimento em prateleira revestido com híbrido TEOS/MPTS/MMA que foi polimerizado por 45 min. Visão geral do filme com aumento de 500X e área de análisepor EDS antes a) e após imersão b) na solução de NaCl 0,1mol/L depois de 3 horas.

Observa-se, antes da imersão, na Figura 4.9a, uma elevada homogeneidade do filme, pouca porosidade, as linhas que se vêem são resultado do lixamento no pré-tratamento e pelo fato que o filme é transparente. Depois da imersão por 3 horas em NaCl 0.1 mol/L, Figura 4.9b, o filme apresenta um leve esbranquiçamento provavelmente pela presença de NaCl, não apresenta nenhum tipo de ataque físico ou químico e não apresenta produtos de corrosão.

A Figura 4.10 mostra os espectros de EDS onde se constata a presença dos diferentes elementos químicos presentes no filme do híbrido TEOS/MPTS/MMA preparado com 45 minutos de tempo de polimerização antes, Figura 4.10a e depois do ataque, Figura 4.10b. Observa-se em ambos a presença de carbono, silício, hidrogênio e oxigênio presente nos precursores orgânico e inorgânico de formação. Na região que ficou exposta à ação de NaCl 0,1 mol/L, percebeu-se na superfície do filme uns pequenos pontos esbranquiçados, Figura 4.9.b que poderiam indicar a presença de produto da corrosão Depois de fazer o EDS se confirma que esses pontos são NaCl proveniente do eletrólito, ver Figura 4.10b, pela presença do

elemento sódio no espectro. O Fe presente antes e depois da imersão é consequência da pequena espessura do filme de híbrido analisando-se o substrato.

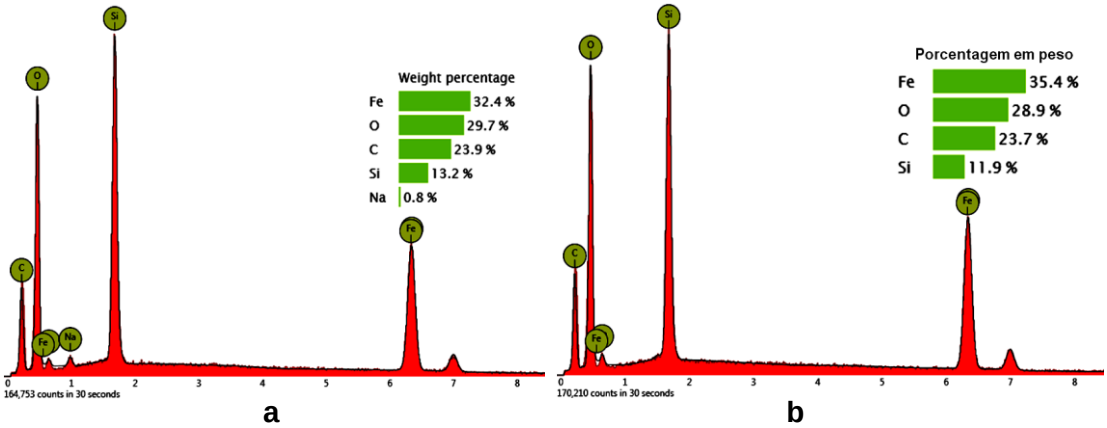


Figura 4.10 Espectros de EDS do filme híbrido TEOS/MPTS/MMA na superfície do aço carbono para amostra com 10 dias de envelhecimento em prateleira e 45 minutos de polimerização. Antes a) e após imersão b) na solução de NaCl 0,1mol/L depois de 3 horas.

4.1.2.3 Ensaio de aderência segundo ABNT-NBR11003:2009

O ensaio se fez no cp que apresenta o melhor desempenho contra a corrosão, ou seja para 10 dias, observa-se que não apresenta nenhum tipo de destacamento no momento de fazer o corte em grade com o estilete, provavelmente porque tem boa

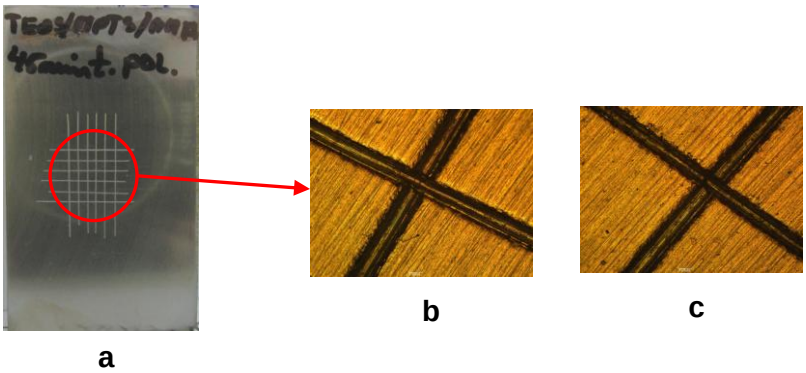


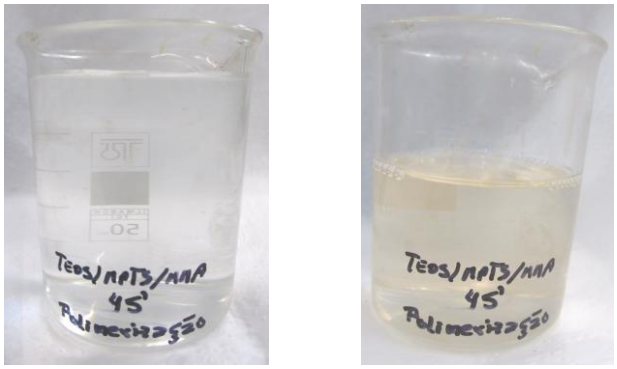
Figura 4.11 Ensaio de aderência por corte em grade do filme híbrido TEOS/MPTS/MMA na superfície do aço carbono com 45 min de polimerização 10 dias de envelhecimento da solução. Corpo de prova a) micrografia 5X antes da aplicação da fita b) e depois da aplicação da fita c).

adesão, Figura 4.11b. Depois da aplicação da fita adesiva, não se percebe arrancamento do filme híbrido. Comparada com a escala parametrizada da norma, este filme é classificado como $\mathbf{G_{r0}}$ ou seja “Nenhuma área de película destacada”, Figura 4.11c, este alto grau de adesão do filme é provavelmente pela formação de ligações Me-O-Si distribuídas uniformemente em toda a superfície do substrato

metálico e pela formação de ligações estáveis Si-O-Si na etapa de cura aumentando o grau de reticulação no filme.

4.1.2.4 Aspecto visual da solução durante o envelhecimento em prateleira

A Figura 4.12 mostra o aspecto visual da solução de híbrido TEOS/MPTS/MMA obtido com 45 minutos de reação de polimerização. No primeiro dia, a solução é transparente, homogênea e não apresenta resíduos sólidos; depois de 25 dias de envelhecimento em prateleira, tempo após o qual o filme híbrido craquelou na superfície do cp, a solução ainda tem aspecto homogêneo, amarelada e não apresenta resíduos sólidos.



a **b**

Figura 4.12 Aspecto visual da solução de híbrido TEOS/MPTS/MMA com 45 minutos de tempo de polimerização. 1 dia a) e 25 dias b) de envelhecimento em prateleira.

4.1.3 Resultados para tempo de polimerização de 30 minutos

4.1.3.1 Ensaios Eletroquímicos

Neste estudo as análises eletroquímicas foram feitas através do monitoramento do potencial de circuito aberto (E_{OC}), espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), medida da resistência de polarização linear (Rp) e o levantamento da curva de polarização de Tafel em solução de NaCl 0,1mol/L.

Os diferentes resultados destes estudos com 30 minutos de polimerização são mostrados na Figura 4.13 com tempo de 60 segundos de imersão do cp na solução de híbrido.

A avaliação de aço carbono revestido com o híbrido foi feita em 1, 5, 10, 15, 20 e 25 dias após o preparo do híbrido. As curvas de potencial de circuito aberto, Figura 4.13a mostram em todos os casos que os valores são sempre maiores para os cp

recobertos com o filme de híbrido e atingem a estabilização para os tratamentos após 1, 5 e 10 dias, o que sugere a formação de uma camada mais compacta com menos defeitos fazendo que o eletrólito demore em atingir a interfase entre o aço-carbono e o eletrólito. Através da análise em conjunto dos Diagramas de Nyquist, Figura 4.13b e de Bode, Figura 4.13c e ângulo de fase x log f, Figura 4.13d, indicaram a existência de uma camada protetora sobre o aço carbono em todos os ensaios, evidenciada pelos arcos capacitivos de maior diâmetro e o módulo de impedância para as amostras contendo o filme híbrido é maior que para o aço sem aplicação de híbrido. Se observa no 25^0 dia que o filme depositado craquela na superfície do corpo de prova.

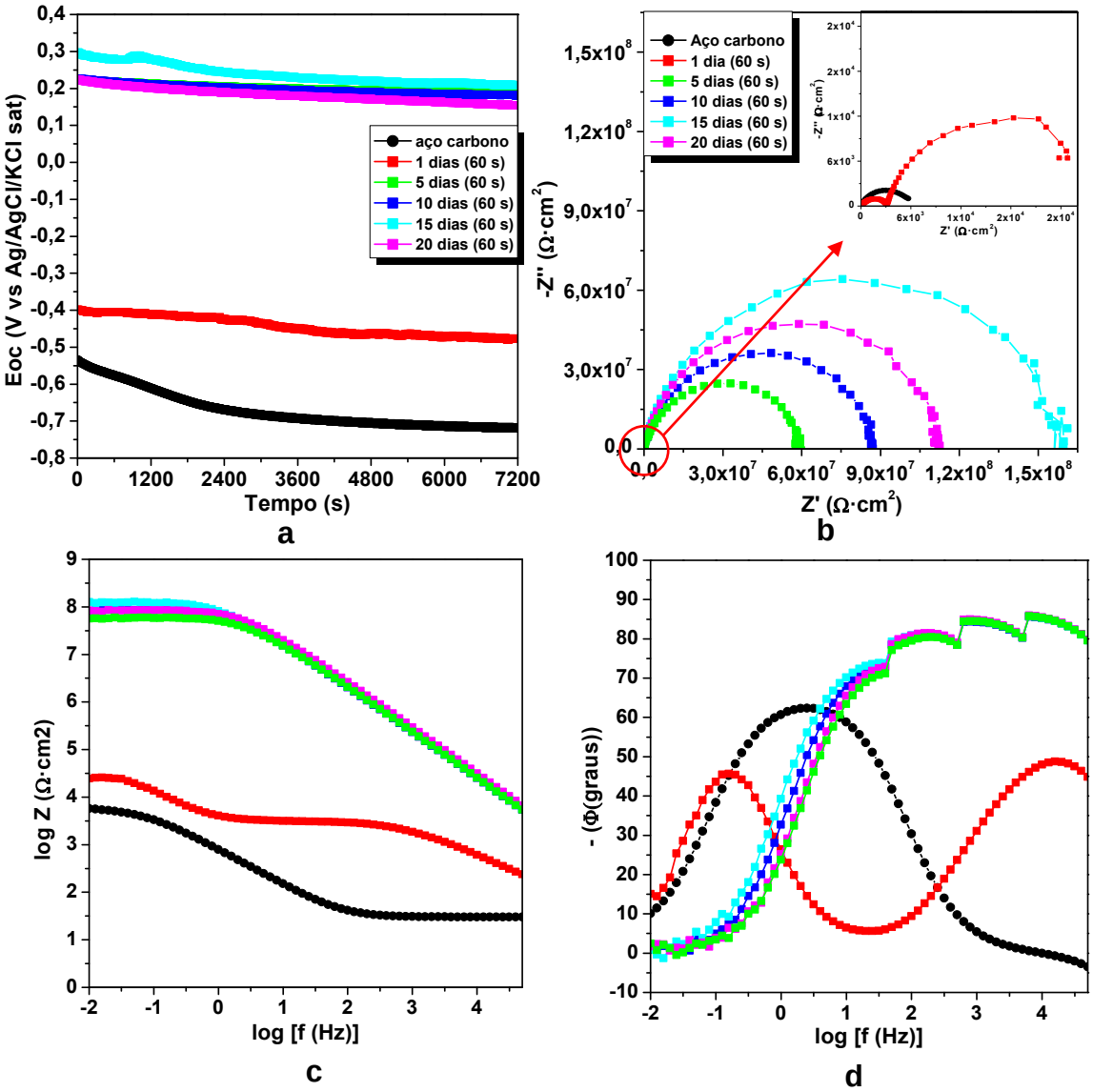


Figura 4.13 Diagramas de E_{OC} com o tempo (a), Nyquist (b), de Bode (c) e (d)comparando corpos de prova de aço-carbono revestido com híbrido TEOS/MPTS/MMA com 30 minutos de polimerização, após imersão por 120 minutos em NaCl 0,1 mol/L, para tempos crescentes de envelhecimento em prateleira.

Comparando-se o diâmetro dos arcos capacitivos dos diagramas de Nyquist - uma vez que, quanto maior o diâmetro do arco capacitivo, maior a eficiência protetiva do filme híbrido nos substratos de aço-carbono; o arco capacitivo para 1 dia de envelhecimento em prateleira é o menor, devido a que a solução do híbrido está se estabilizando; após 15 dias tem o máximo valor de $1{,}61x10^8$ Ωcm^2 e no 20° dia diminui para $1{,}2x10^8$ Ωcm^2, ou seja, a resistência cresce nos primeiros dias e diminui após tempos maiores de prateleira ou envelhecimento do híbrido. O metal recoberto vai se tornando menos resistente à corrosão devido ao ingresso de espécies agressivas especialmente nas zonas menos protegidas como os poros e defeitos do filme, provocados por deposição não uniforme no corpo de prova. Pela observação dos Diagramas de Bode, Figura 4.13c, constata-se que, em baixas frequências, os valores de |Z| são sempre maiores para aço-carbono com híbrido indicando a melhoria na resistência à corrosão. O valor da impedância é maior após 15 dias de envelhecimento da solução híbrida, caindo após esse tempo.

A análise dos valores de ângulo de fase do Diagrama de Bode, Figura 4.13d para as amostras revestidas mostra duas constantes de tempo, sendo uma em altas frequências referente ao filme e a outra em baixa referente à reação de transferência de carga (troca de carga) na interface aço carbono/eletrólito. Para as amostras referentes a 1, 5, 10, 15 e 20 dias de envelhecimento, o ângulo de fase se mantém acima de 70° por larga faixa de frequência, indicando um melhor efeito de barreira de proteção contra a corrosão.

Para 1 dia nota-se além da formação de um filme protetor em altas frequências que funciona como barreira eficiente à chegada do eletrólito na interface metal-revestimento. O ângulo de fase em baixas frequências refere-se aos processos de troca de cargas na interface e, quanto maior o ângulo nessas frequências, mais polarizada ou dificultada serão essas reações de transferência de carga como ângulo de fase crescente, atingindo um máximo valor aos 45 dias e depois ele novamente cai.

Nos trabalhos de Beer, Passsarelli, 2010 e Hammer, et al, 2012, se observam resultados similares aos encontrados neste trabalho, referidos aos valores de impedância altos entre $4{,}5x10^6$ e $7{,}5x10^7$ Ωcm^2 para o primeiro dia, da mesma maneira os resultados do ângulo de fase que atinge valores superiores a 70 graus por larga faixa de frequência. Em vista de não se ter resultados na literatura para o

envelhecimento em prateleira da solução de híbrido, essa variável de estudo é o diferencial deste trabalho.

Os valores de potencial de circuito aberto que se mostram na tabela 4.5, exceto para um dia que se encontra quase no mesmo valor que para aquela sem revestimento híbrido, todas se encontram quase no mesmo elevado potencial positivo devido provavelmente a que o filme seja mais compacto e homogêneo e pouco condutor.

Tabela 4.5 Potencial de circuito aberto (E_{OC}) para o aço-carbono tratado ou não com híbrido TEOS/MPTS/MMA com 30 minutos de polimerização imerso em NaCl 0,1 mol/L para tempos crescentes de envelhecimento em prateleira.

Amostras	E_{OC} (V vs Ag/AgCl/KCl sat)
Aço carbono	**-0,72**
1 dias (60 s)	-0,48
5 dias (60 s)	0,19
10 dias (60 s)	0,18
15 dias (60 s)	0,20
20 dias (60 s)	0,15
25 dias (60 s)	Craquelou

Obs.: (60 s) tempo de imersão dos cp na solução de híbrido no *dip coating*.

A Tabela 4.6 mostra os valores de Rp para tempos crescentes de envelhecimento da solução de híbrido e os resultados são coerentes com os encontrados pela técnica de EIE, mostrando que após 15 dias se obteve um filme mais protetor e que para 20 dias de envelhecimento em prateleira a proteção diminui e que após 25 dias o filme craquelou, muito provavelmente pela ocorrência de reações de condensação e aumento da viscosidade da solução de híbrido. Pode se evidenciar que o máximo valor de Rp se apresenta a 5 dias mais do envelhecimento com relação a aquela obtida com 45 minutos de tempo de polimerização, em vista de que neste o grau de polimerização é menor, e as reações indicadas são mais amenizadas no seio da solução de híbrido, atingindo-se uma boa qualidade do filme na etapa de cura a alta temperatura, que diminui a presença de ligações Si-OH (hidrofílicos) tornando-os por meio de condensação em ligações Si-O-Si ou Si-O-Me (hidrofóbicos) que é fundamental para a melhoria da propriedade de barreira do filme contra a corrosão (VAN OOJI; ZHU, 2001 e AQUINO; AOKI, 2005).

Tabela 4.6 Valores de resistência de polarização linear, Rp, apresentados pelo aço carbono revestido com o híbrido TEOS/MPTS/MMA, 30 minutos de polimerização, imersos em NaCl 0,1 mol/L para tempos crescentes de envelhecimento em prateleira.

Amostras	Rp ($\Omega \cdot cm^2$)
Aço carbono	**4,15**x10^3
1 dia (60 s)	3,50x10^4
5 dias (60 s)	1,33x10^6
10 dias (60 s)	1,03x10^8
15 dias (60 s)	1,43x10^8
20 dias (60 s)	9,92x10^7
25 dias (60 s)	Craquelou

Obs.: (60 s) tempo de imersão dos cp na solução de híbrido no *dip coating*.

As curvas de polarização para este híbrido obtido com 30 minutos de tempo de polimerização, Figura 4.14 mostram que todos os potenciais de corrosão para as amostras revestidas são maiores que para o aço carbono, demonstrando o caráter de proteção do híbrido. No primeiro dia o filme fica pouco protetor, provavelmente porque a solução híbrida está estabilizando suas propriedades reológicas, chegando ao máximo após 15 dias e logo diminui a partir deste, com o tempo de envelhecimento em prateleira.

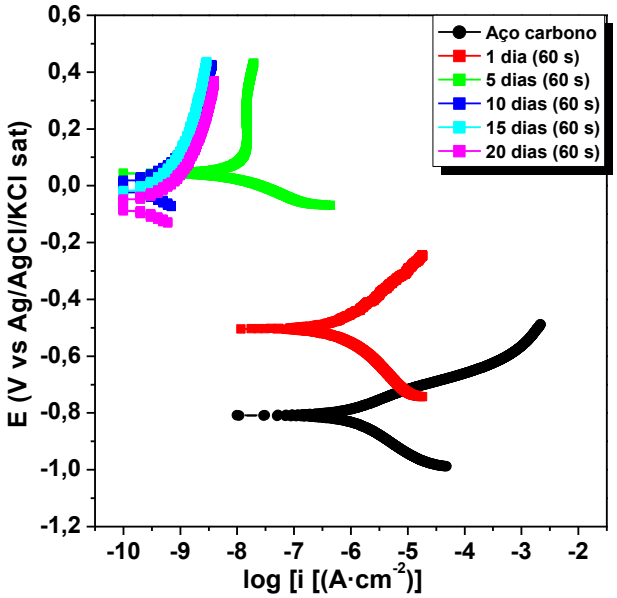
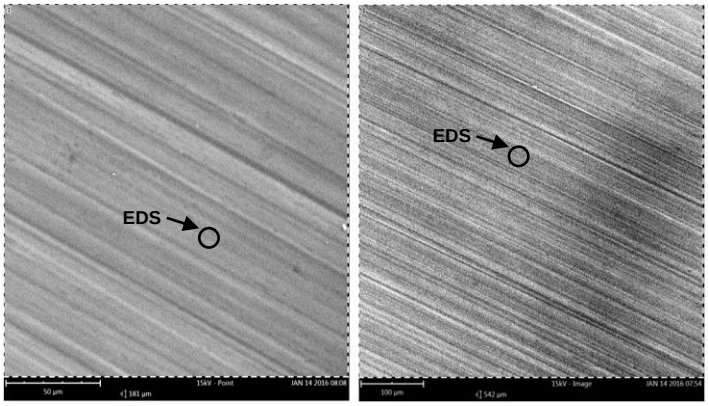


Figura 4.14 Curvas de polarização comparando corpos de prova de aço-carbono 1020 revestido com híbrido TEOS/MPTS/MMA, com 30 minutos de polimerização e imersos em NaCl 0,1 mol/L, para tempos crescentes de envelhecimento de prateleira. Tempo fixo de 60 s de imersão na solução de híbrido.

As densidades de corrente de corrosão para todas as amostras que contém revestimento híbrido são menores do que para o aço carbono, por outro lado a parte anódica mostra para todas as amostras que o processo de corrosão é retardado pelo fato de apresentarem potenciais mais positivos e densidades de corrente menores estando mais polarizadas comparadas com o cp de aço carbono; conclui se que o filme híbrido é bom protetor para o aço carbono contra os processos de corrosão, provavelmente porque o filme apresenta maior homogeneidade.

4.1.3.2 Microscopia eletrônica por varredura (MEV)



a b

Figura 4.15 Imagens MEV para amostra revestida com híbrido TEOS/MPTS/MMA com 15 dias de envelhecimento em prateleira e 30 min de polimerização. Visão geral do filme e área de análise por EDS antes a) e após imersão b) na solução de NaCl 0,1mol/L depois de 3 horas.

A Figura 4.15 mostra as imagens de MEV do filme híbrido preparado com 30 minutos de polimerização depositado nos substratos de aço carbono antes e após imersão na solução de NaCl 0,1 mol/L por 3 horas para aquele com melhor desempenho protetivo à corrosão, ou seja, para 15 dias de envelhecimento de prateleira. Observa-se, antes da imersão, na Figura 4.15a, uma elevada homogeneidade do filme, pouca porosidade, as linhas são resultado do lixamento no pré-tratamento e o filme é transparente. Depois da imersão por 3 horas em NaCl 0.1 mol/L, Figura 4.15b., não apresenta nenhum tipo de ataque químico e não apresenta produtos de corrosão.

A Figura 4.16 mostra os espectros de EDS, que confirmam a presença dos diferentes elementos químicos presentes nos precursores orgânico e inorgânico do filme do híbrido TEOS/MPTS/MMA preparado com 30 minutos de tempo de polimerização antes, Figura 4.16a, e depois do ataque, Figura 4.16b. Observa-se em ambas a presença de carbono, silício, hidrogênio e oxigênio presente nos

precursores orgânico e inorgânico de formação. O elemento Na encontrado na análise da região de ataque é da solução de NaCl 0,1 mol/L.

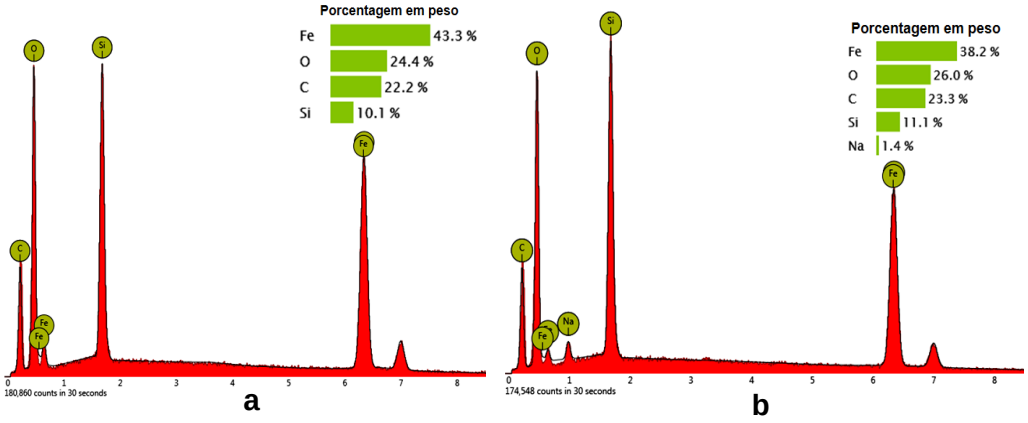


Figura 4.16 Espectros de EDS do filme híbrido na superfície do aço carbono para amostra com 15 dias de envelhecimento em prateleira e 30 min de polimerização. Antes a) e após imersão b) na solução de NaCl 0,1mol/L por 3 horas.

4.1.3.3 Ensaio de aderência segundo ABNT-NBR11003:2009

O filme híbrido TEOS/MPTS/MMA depositado no aço carbono para 15 dias de envelhecimento em prateleira que apresenta o melhor desempenho contra a corrosão, não apresenta nenhum tipo de destacamento no momento de fazer o corte em grade com o estilete, provavelmente porque tem boa adesão, Figura 4.17b. Depois da aplicação da fita adesiva, não se percebe arrancamento de material do filme híbrido. Comparada com a escala parametrizada da norma, este filme é classificado como **G_{r0}, ou seja,** "Nenhuma área de película destacada" como se pode ver na Figura 4.17c, este alto grau de adesão do filme é provavelmente pela formação de ligações estáveis e mais reticuladas entre o híbrido e os grupos hidroxila presentes na superfície do metal.

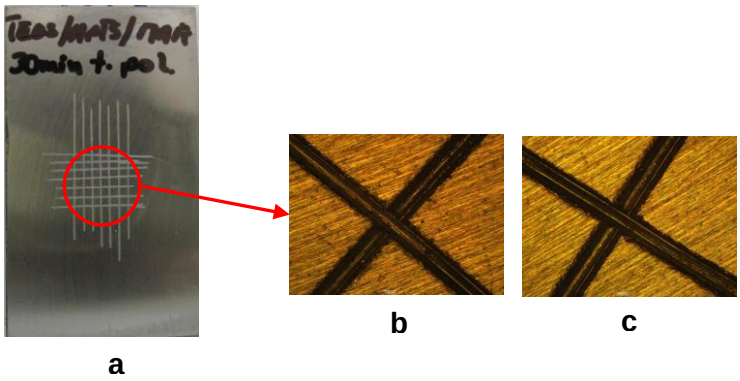
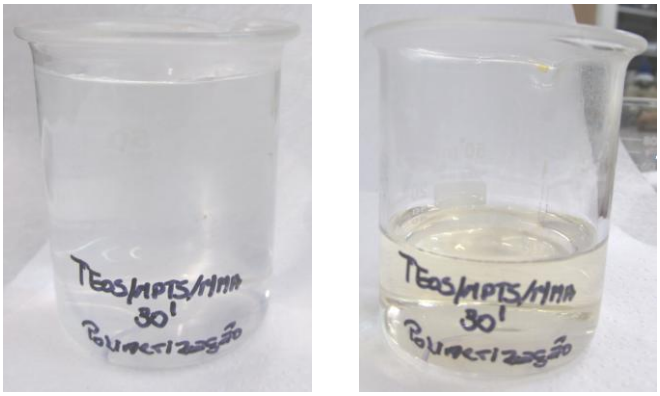


Figura 4.17 Ensaio de aderência no esquema do Cutter em grade do filme híbrido TEOS/MPTS/MMA na superfície do aço carbono. Corpo de prova a) micrografia 5X antes da aplicação da fita b) e depois da aplicação da fita c).

4.1.3.4 Aspecto visual da solução durante o envelhecimento em prateleira

A Figura 4.18 mostra o aspecto visual da solução de híbrido TEOS/MPTS/MMA obtido com 30 minutos de reação de polimerização. No primeiro dia, a solução apresenta uma cor totalmente transparente, volume homogêneo e não apresenta resíduos sólidos; depois de 25 dias de envelhecimento em prateleira, tempo no qual o filme híbrido craquelou da superfície do cp, a solução ainda tem aspecto homogêneo de cor levemente amarelada e não apresenta precipitados sólidos.



a b

Figura 4.18 Aspecto visual da solução de híbrido TEOS/MPTS/MMA com 30 minutos de tempo de polimerização. 1 dia a) e 25 dias b) de envelhecimento em prateleira.

4.1.3.5 Análise conjunta dos parâmetros de avaliação do tempo de polimerização na proteção contra corrosão do filme de híbrido com o tempo de envelhecimento da solução

Para poder iniciar a análise de qual é o melhor tempo de polimerização tem que se pensar que, com um maior tempo de polimerização, se obtém um híbrido com maior grau de polimerização que leva à mudança das propriedades reológicas (maior viscosidade) a consequência do alto grau de polimerização e faz que o filme híbrido depositado seja mais protetivo em vista de que quase todas as ligações Si-OH e C=O estão esgotadas, ou seja, tem maior quantidade de ligações estáveis e os precursores que contém ligações hidrolisáveis também estão minimizadas fazendo que a solução do híbrido tenha menor vida de prateleira. Isso é o que parece acontecer com a solução do híbrido preparado com 60 minutos de tempo de polimerização. Diminuindo o tempo de polimerização, também se diminui o grau de polimerização, então mais possibilidade de que a solução do híbrido tenha maior tempo de vida em prateleira e possa formar filmes mais protetivos que é o caso da

preparação de solução híbrido com 45 e 30 minutos de polimerização. Esta consideração é valida ao analisar a Figura 4.19 em vista de que para 30 minutos de tempo de polimerização o grau de polimerização após preparo é menor que para 45 minutos, isto pode se observar na mesma Figura para o 1° dia de aplicação do híbrido, a proteção para 30 minutos de polimerização é menor comparada com as outras obtidas em tempos maiores de polimerização, logo nas aplicações seguintes a impedância vai se incrementando.

Usando o parâmetro de proteção anticorrosiva do filme como o módulo da impedância a 30 mHz, a Figura 4.19, para 60 minutos de polimerização, no primeiro dia tem uma alta impedância chegando em 5 dias a atingir o valor máximo. Depois vai diminuindo até que aos 15 dias o filme craquela. Para 45 minutos de polimerização, a impedância é também alta no primeiro dia de depósito de filme híbrido e nas aplicações seguintes a impedância aumenta até o máximo aos 10 dias. Depois vai caindo até o 20^0 dia. No 25^0 dia o filme híbrido depositado na superfície dos cp de aço carbono craquela.

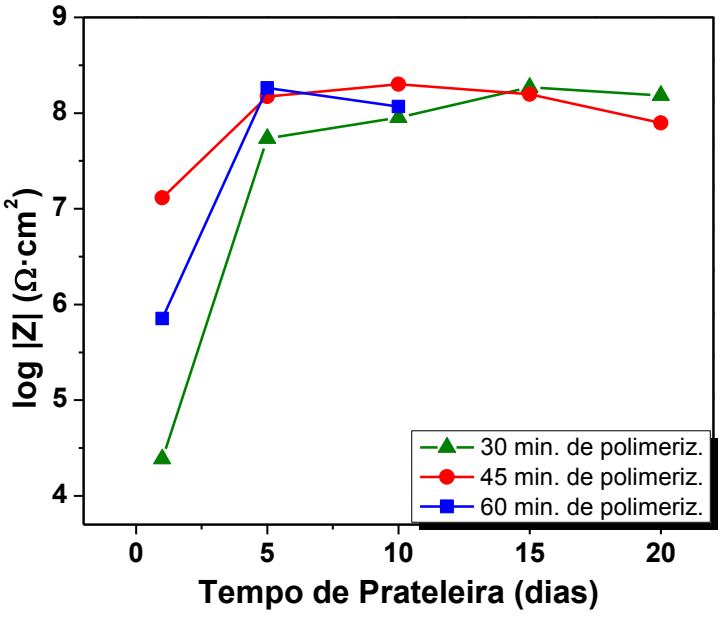


Figura 4.19 Módulo de Impedância em 30 mHz em função do tempo de prateleira (dias) para aço-carbono revestido com híbrido TEOS/MPTS/MMA após 120 minutos de imersão em NaCl 0,1mol/L para diferentes tempos de polimerização 30, 45 e 60 minutos e diferentes tempos de envelhecimento.

No caso da preparação do híbrido TEOS/MPTS/MMA com 30 minutos de polimerização, no primeiro dia, se tem pobres propriedades protetivas contra a corrosão, ele é o menor entre todos, em vista de que o grau de polimerização é o menor comparado com os outros já analisados, logo este caráter protetivo se

incrementa com o tempo de envelhecimento até o 15º dia obtendo o máximo valor de impedância que cai levemente na seguinte aplicação (20 dias) e aos 25 dias craquela.

Comparando as três curvas a pior é para 60 minutos de polimerização, pois para 45 minutos de polimerização se tem boa proteção contra a corrosão. Para tempos maiores de envelhecimento em prateleira, há uma tendência a cair, mas para 30 minutos de polimerização a tendência de proteção contra a corrosão é maior com o tempo de envelhecimento e a impedância é maior a partir dos 15 días comparado com as outras.

Por todas estas razões analisadas indicamos que o melhor tempo de polimerização para prepararar o híbrido **TEOS/MPTS/MMA é de 30 minutos.**

4.1.3.6 Avaliação da influência da espessura do filme do híbrido na proteção anticorrosiva com o tempo de envelhecimento de prateleira

Na Figura 4.20 se observa que a espessura do filme do híbrido TEOS/MPTS/MMA da solução de híbrido obtido com 60 segundos de tempo de permanência no *dip coating* têm valores crescentes com o tempo de envelhecimento em prateleira.

Para 60 minutos de tempo de polimerização, no primeiro dia após preparo da solução do híbrido, o filme apresenta um mínimo valor de espessura, que aumenta com o tempo de envelhecimento até alcançar um valor máximo de 20,2 µm. No caso em que a solução é preparada com 45 minutos de polimerização, no primeiro dia também a espessura é a mínima e aumenta com o tempo de envelhecimento, mas se pode observar que o aumento em cada medição é menor que para 60 minutos de polimerização, sendo máxima para 20 dias e igual a 20,5 µm. A mesma situação se apresenta para aquela solução preparada com 30 minutos de polimerização, com a diferença que todas as medições são inferiores que para 45 minutos, alcançando o valor máximo aos 20 dias de envelhecimento de prateleira e igual a 17,5 µm. Para tempos maiores em vista de que as reações de condensação, hidrólise e quebra de ligações radicalares conduzem à formação de cadeias mais estáveis, a formação de ligações Si-O-Si ou Si-O-M (M=monômero) são maiores, fazendo que a solução híbrida alcance o ponto de gelificação (SUEGAMA; AOKI, 2010) BRAVO-ANAGUA; AOKI, 2015).

Pode-se observar em todas as amostras estudadas, no momento de se apresentar o craquelamento, o filme híbrido alcança uma espessura de camada próxima a 20 µm. As partículas ativas do híbrido presentes crescem e colidem por efeito das reações de condensação, formando partículas cada vez maiores, chegando a um ponto no qual o sol não pode suportar as tensões elásticas e não deposita mais, simplesmente gelifica. Obtendo-se uma solução de híbrido muito viscoso e com alta espessura de filme, demonstrado com estudos feitos por elipsometria (ZHU; VAN OOIJ, 2004).

Conclui-se que a espessura do filme híbrido depositado é diretamente proporcional à proteção contra a corrosão do aço carbono, comparadas as Figuras 4.19 e 4.20, em função do tempo de envelhecimento de prateleira.

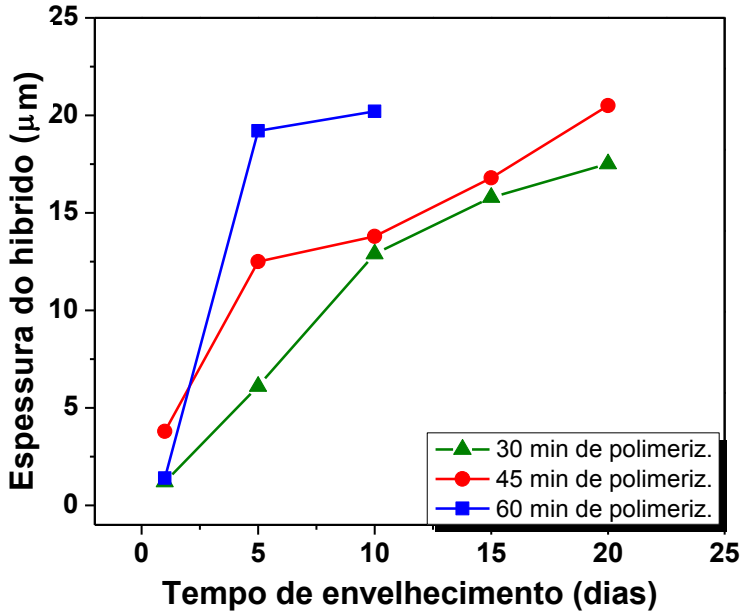


Figura 4.20 Espessura do filme do híbrido depositado nos corpos de prova com 60 segundos de imersão no *dip coating* em função do tempo de prateleira.

4.2 AVALIAÇÃO DO TEMPO DE VIDA UTIL DA SOLUÇÃO DO HÍBRIDO TEOS/MPTS/MMA EM FUNÇAO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DO FILME PARA DIFERENTES TEMPOS DE PERMANÊNCIA NA SOLUÇÃO DE HÍBRIDO.

Resolveu-se fazer o estudo com solução de híbrido TEOS/MPTS/MMA com 30 minutos de tempo de polimerização que é considerada a melhor condição (ITEM 4.1). O estudo inicialmente foi projetado para um só tempo de permanência na solução de híbrido no *dip coating* , em vista que se observou que com 60 segundos de permanência a solução de híbrido alcança o máximo tempo de vida de prateleira em 15 dias e logo ele diminuia, até que para 25 dias o filme craquelava. Como os

valores da impedância antes de craquelar eram muito altos, decidiu-se diminuir o tempo de permanência do cp no *dip coating* para 30 segundos e o filme não craquelava ou delaminava, ou seja, ainda tinha propriedades boas de barreira contra a corrosão, obtendo-se impedâncias razoáveis. A mesma consideração se fez para diminuir a 15 e 5 segundos de tempo de permanência na solução de híbrido TEOS/MPTS/MMA..

4.2.1 Ensaios Eletroquímicos

As análises eletroquímicas foram feitas através do monitoramento do potencial de circuito aberto (E_{OC}), espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), medida da resistência de polarização linear (Rp) e o levantamento da curva de polarização de Tafel em solução de NaCl 0,1mol/L.

A avaliação foi feita em 1, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50 dias após o preparo do híbrido com tempo de permanência de 60, 30, 15 e 5 segundos na solução de híbrido, através da análise em conjunto dos Diagramas de Nyquist, Figura 4.21a e de Bode, Figura 4.21b, e ângulo de fase x log f, Figura 4.21c. Os resultados indicaram a existência de uma camada protetora sobre o aço carbono em todos os ensaios, evidenciada pelos valores maiores módulo de impedância para as amostras contendo o filme híbrido em compração com o aço sem aplicação de híbrido. Após 25 dias de envelhecimento da solução do híbrido com 60 segundos de permanência no *dip coating*, o filme híbrido obtido sobre o cp se craquela, inclusive antes de entrar na estufa. Em vista disso se decidiu diminuir o tempo de imersão para 30 segundos e aí o filme obtido não craquelava, obtendo-se valores altos de impedância demonstrando boa proteção contra a corrosão e a solução de híbrido ainda tinha condições para depositar filme híbrido na superfície dos cp. Aos 35 dias, o filme híbrido novamente craquela mesmo com permanência de 30 segundos e se diminuiu a tempo de permanência a 15 segundos, obtendo-se bons resultados. Aos 45 dias novamente craquelava o filme e se diminuiu o tempo de permanência para 5 segundos, até que aos 55 dias novamente craquelava a 5 segundos indicando que a solução do híbrido não pode mais ser usada para depositar filme nos cp de aço carbono.

Comparando-se o diâmetro dos arcos capacitivos dos diagramas de Nyquist - uma vez que, quanto maior o diâmetro do arco capacitivo, maior a eficiência protetiva do

filme híbrido nos substratos de aço-carbono, o arco capacitivo para 1^0 dia é o menor, devido a que a solução do híbrido não está completamente estabelecida; após 15 dias se tem o máximo valor de $1{,}5x10^8$ Ωcm^2 e no 20° dia diminui para $9x10^7$ Ωcm^2; aos 25 craquela, então decidiu-se diminuir o tempo de permanência do cp na solução de híbrido para 30 segundos e o filme formado ainda apresentava boas propriedades e elevada resistência à corrosão (não craquelou), obtendo um arco de diâmetro de $5{,}96x10^7$ $\Omega \cdot cm^2$. Situação semelhante foi considerada após 35 dias com 30 segundos de permanência na solução de híbrido, o filme craquelava, e se diminuiu o tempo de permanência na solução de híbrido a 15 segundos. Aos 40 dias o filme craquelava com 15 segundos e por último se baixou a 5 segundos, alcançando um arco de $1{,}52x10^6$ Ωcm^2 para 50 dias. No 55° dia de vida de prateleira, o filme híbrido craquelava na superfície do cp mesmo com apenas 5 segundos de permanência, se destacando dele. A solução do híbrido não podia mais ser utilizada.

Observa-se que quando se diminui o tempo de permanência do cp na solução de híbrido, no *dip coating*, o valor do diâmetro do arco aumenta até atingir um máximo que com o tempo diminui porque o filme gradualmente vai se tornando menos resistente à corrosão devido ao ingresso de espécies agressivas via poros e defeitos provocados pela deposição não uniforme no corpo de prova, provavelmente pelo aumento do grau de polimerização que incrementa as propriedades reológicas da solução de híbrido como é a viscosidade. Pela observação dos Diagramas de Bode, Figura 4.21b, constata-se que, em baixas frequências, os valores de |Z| são sempre maiores para aço-carbono com híbrido indicando a melhoria na resistência à corrosão. O valor da impedância é maior após 15 dias de envelhecimento da solução híbrida, caindo após esse tempo, mesmo após 50 dias de vida de prateleira da solução do híbrido, o filme híbrido ainda apresenta elevados valores de módulo de impedância, demonstrando ainda o caráter de barreira de proteção do filme frente à corrosão.

A análise dos valores de ângulo de fase do Diagrama de Bode, Figura 4.21c, para as amostras revestidas, mostra duas constantes de tempo, sendo uma em altas frequências referente ao filme e a outra em baixa referente à reação de transferência de carga (troca de carga) na interface aço carbono/eletrólito. Para todas as amostras referentes a, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50 dias de envelhecimento, o ângulo

de fase se mantém acima de 70° por larga faixa de frequência, indicando um melhor efeito de barreira de proteção contra a corrosão.

Para 1 dia, nota-se a presença de um filme protetor em alta frequências, que funciona como barreira eficiente à chegada do eletrólito na interface metal-revestimento. O ângulo de fase em baixas frequência refere-se aos processos de troca de cargas na interface e, quanto maior o ângulo nessas frequências, mais polarizadas ou dificultadas serão essas reações de transferência de carga com o ângulo de fase crescente.

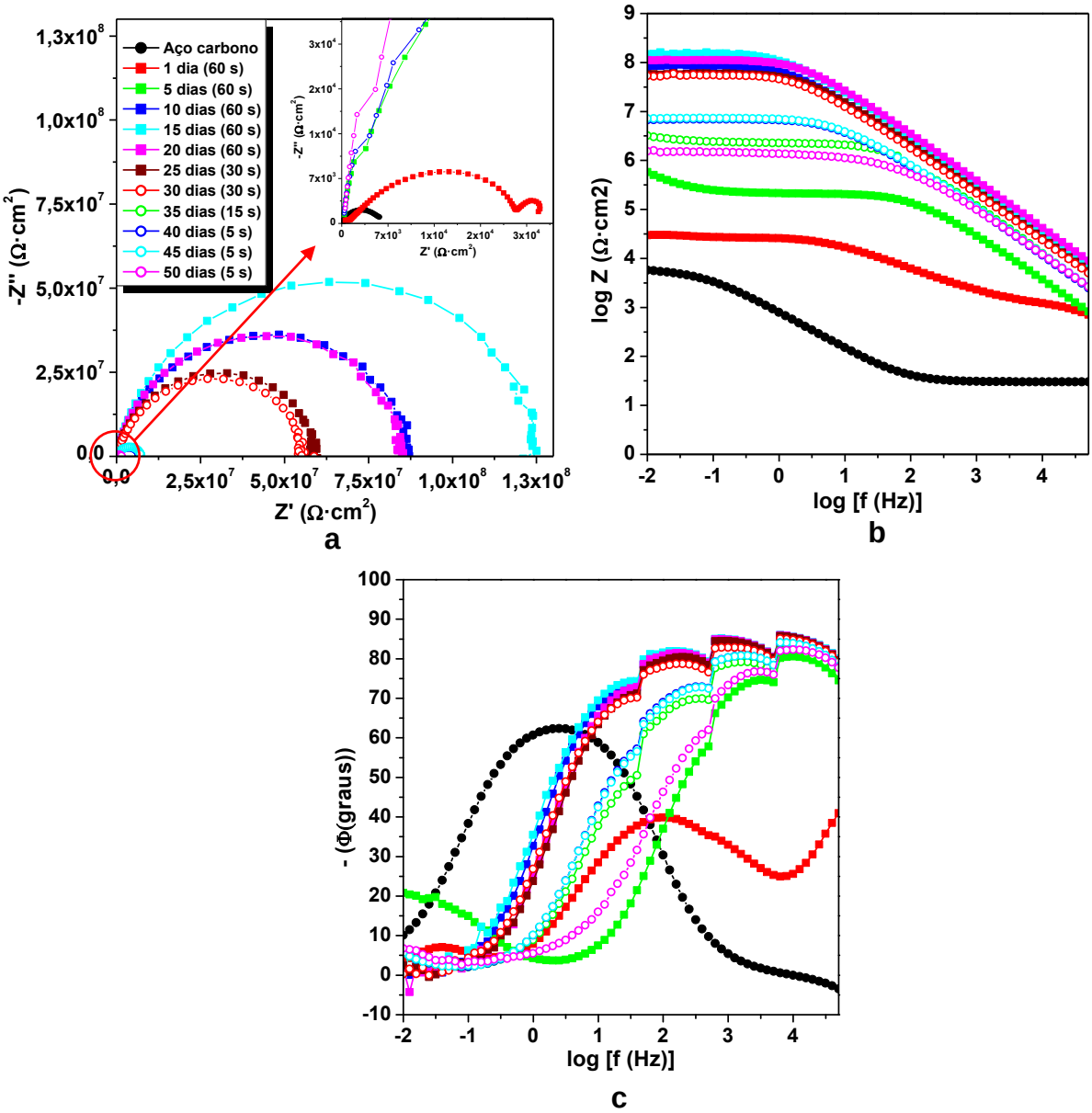


Figura 4.21 Diagramas de Nyquist (a) e de Bode (b) e (c) comparando corpos de prova de aço-carbono revestido com híbrido TEOS/MPTS/MMA com 30 minutos de polimerização, após imersão por 120 minutos em NaCl 0,1 mol/L, para tempos crescentes de envelhecimento em prateleira e diferentes tempos de imersão na solução de híbrido.

A Tabela 4.7 mostra os valores dos potenciais de circuito aberto das amostras revestidas com híbrido TEOS/MPTS/MMA sendo todos eles mais positivos do que a amostra sem revestimento. Todos apresentam valores positivos de E_{OC}, provavelmente porque a camada é mais compacta e homogênea e pouco condutora. Exceto no caso para 1 dia com 60 segundos de imersão na solução híbrido, obtendo se um valor negativo igual a -0,31 V. Isso provavelmente se deve a presença de defeitos no filme, aumento da porosidade e baixa homogeneidade e pouca reticulação em vista que o grau de polimerização com 30 minutos de polimerização é baixo, mas mesmo com este valor negativo se observa que o filme é bom protetor pelo alto valor de módulo de impedância obtido.

Tabela 4.7 Potencial de circuito aberto (E_{OC}) para o aço-carbono tratado ou não com híbrido TEOS/MPTS/MMA com 30 minutos de polimerização imerso em NaCl 0,1 mol/L para tempos crescentes de envelhecimento em prateleira.

Amostras	E_{OC} (V vs Ag/AgCl/KCl sat)
Aço carbono	**-0,72**
1 dias (60 s)	-0,31
5 dias (60 s)	0,18
10 dias (60 s)	0,20
15 dias (60 s)	0,18
20 dias (60 s)	0,17
25 dias (30 s)	0,17
30 dias (30 s)	0,23
35 dias (15 s)	0,20
40 dias (5 s)	0,21
45 dias (5 s)	0,21
50 dias (5 s)	0,21
55 dias (5 s)	Craquelou

Obs.: o valor entre parênteses é o tempo de imersão na solução de híbrido

A Tabela 4.8 mostra os valores de Rp para tempos crescentes de envelhecimento da solução de híbrido e diferentes tempos de permanência no *dip coating* e os resultados são coerentes com os encontrados pela técnica de EIE, mostrando que após 15 dias se obteve um filme mais protetor e que a partir de 20 dias de envelhecimento em prateleira, a proteção diminui e com diferentes tempos de imersão até 5 segundos e que, após 55 dias, o filme craquelou e a solução não pode mais ser utilizada, muito provavelmente pela ocorrência de reações de condensação e aumento da viscosidade da solução de híbrido. Mas todos os resultados obtidos

confirmam a superioridade de proteção contra a corrosão do filme híbrido, frente aos corpos de prova sem revestimento.

Tabela 4.8 Valores de resistência de polarização linear, Rp, apresentados pelo aço carbono revestido com o híbrido TEOS/MPTS/MMA, 30 minutos de polimerização, imersos em NaCl 0,1 mol/L para tempos crescentes de envelhecimento em prateleira.

Amostras	Rp ($\Omega \cdot cm^2$)
Aço carbono	**4,15**x10^3
1 dia (60 s)	2,72x10^5
5 dias (60 s)	1,24x10^6
10 dias (60 s)	1,31x10^8
15 dias (60 s)	1,38x10^8
20 dias (60 s)	1,01x10^7
25 dias (30 s)	7,29x10^7
30 dias (30 s)	7,58x10^7
35 dias (15 s)	1,54x10^6
40 dias (5 s)	1,01x10^7
45 dias (5 s)	1,08x10^7
50 dias (5 s)	1,97x10^6
55 dias (5 s)	Craquelou

Obs.: o valor entre parênteses é o tempo de imersão na solução de híbrido

As curvas de polarização para este estudo do tempo de vida útil da solução de híbrido obtido com 30 minutos de tempo de polimerização (Figura 4.22) mostram que todos os potenciais de corrosão para as amostras revestidas com diferentes tempo de tempo de permanência na solução de híbrido (60, 30, 15 e 5 segundos) são maiores que para o aço carbono, demonstrando o caráter de proteção do híbrido. No primeiro dia o filme fica pouco protetor, provavelmente porque a solução híbrida está estabilizando as suas propriedades reológicas, chegando ao máximo após 15 dias e logo diminui a partir do 20° dia de envelhecimento em prateleira.

As densidades de corrente de corrosão para todas as amostras que contém revestimento híbrido são menores do que para o cp sem revestimento. Por outro lado a parte anódica mostra para todas as amostras com filme híbrido que o processo de corrosão é retardado pelo fato de apresentarem potenciais mais positivos e densidades de corrente menor estando mais polarizadas comparadas com o cp de aço carbono; conclui se que o filme híbrido é bom protetor para o aço

carbono contra os processos de corrosão, provavelmente porque o filme apresenta maior homogeneidade.

.

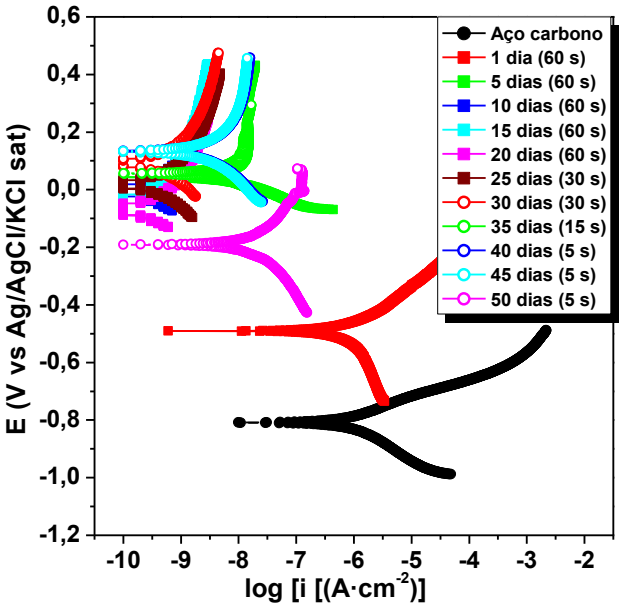


Figura 4.22 Curvas de polarização comparando corpos de prova de aço-carbono revestido com híbrido TEOS/MPTS/MMA, com 30 minutos de polimerização e imersos em NaCl 0,1 mol/L, em função ao tempo de envelhecimento de prateleira e diferentes tempos de imersão na solução do híbrido (entre parênteses).

Depois da interpretação dos resultados obtidos nos diferentes estudos para este ITEM se conclui que o tempo de vida útil em prateleira da solução do híbrido **TEOS/MPTS/MMA** pode ser de até 50 dias, se o temp ode permanência for diminuído.

4.2.2 Análise da resistência à corrosão do filme híbrido TEOS/MPTS/MMA e da espessura em função ao tempo de envelhecimento em prateleira ao longo da vida útil da solução do híbrido.

Para a avaliação vamos fazer uso do parâmetro de proteção anticorrosiva do filme como o módulo da impedância a 30mHz e a espessura do filme em função do tempo de envelhecimento em prateleira, Figura 4.23, e para diferentes tempos de permanência (tempo de imersão) do cp na solução do híbrido no *dip coating*, fator que influi nas propriedades do filme híbrido sobre o substrato, especificamente na aderência, homogeneidade e espessura do filme, afetando diretamente nas propriedades de proteção contra a corrosão, fatores que determinam a qualidade do híbrido, no transcurso do envelhecimento ou vida de prateleira. (ZHU; VAN OOIJ, 2004).

A Figura 4,23a mostra que com 60 segundos de permanência no híbrido, o módulo de impedância aumenta paulatinamente após preparo da solução do híbrido até atingir um máximo em 15 dias, momento no qual começa a diminuir; aos 25 dias craquelava. Como os valores da impedância eram muito altos antes de ocorrer craquelamento, se decidiu diminuir o tempo de permanência do cp no *dip coating* a 30 segundos e o filme não craquelava, ou seja, ainda tinha propriedades de barreira contra a corrosão. O módulo de impedância diminuiu levemente até 30 dias; aos 35 dias craquelava, se abaixou o tempo de permanência a 15 segundos e a impedância diminuiu, mas o filme ainda era bom protetor e se mantinha em níveis aceitáveis de proteção contra a corrosão; para 5 segundos de permanência aos 35 dias se vê que a impedância começa num mínimo e depois aumenta até um máximo aos 45 dias, depois cai levemente até que aos 55 dias o filme híbrido craquela e a solução do híbrido não pode mais ser utilizada.

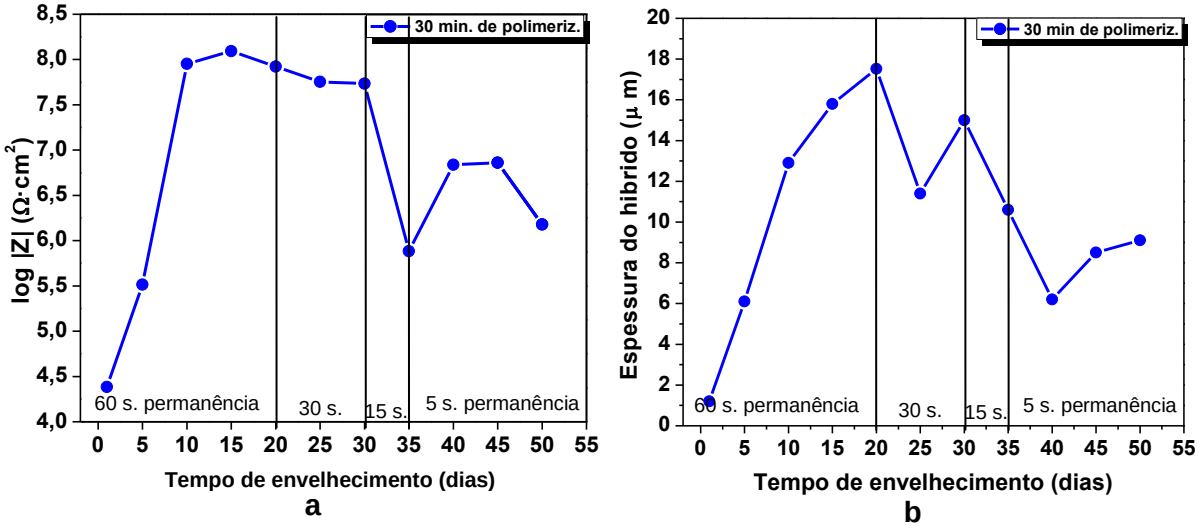


Figura 4.23 Módulo de Impedância em 30 mHz a) e Espessura do filme b) com diferentes tempos de permanência para tempos crescentes de envelhecimento em prateleira da solução híbrido.

Os resultados da espessura, Figura 4.23b, mostram que com 60 segundos de tempo de permanência a espessura do filme aumenta com o tempo de envelhecimento em prateleira atingindo o valor máximo aos 20 dias, em vista que aos 25 dias craquela. Com 30 segundos de permanência na solução com 25 dias, a espessura do filme é menor que para 20 dias, posteriormente como aconteceu com 60 segundos a espessura do filme aumenta até os 30 dias e aos 35 dias, novamente craquela. Com 15 segundos de tempo de permanência, se observa que aos 35 dias a espessura do filme diminui com relação aos 30 dias obtida com 30 segundos de

permanência, e após 40 dias craquelava com 15 segundos. Finalmente com 5 segundos de tempo de permanência na solução com 40 dias se obtêm uma espessura de camada menor que para o último tratamento, que com o tempo começa novamente a aumentar ate alcançar o máximo aos 50 dias. No 55^0 dia o filme craquelava dando-se o estudo por encerrado.

No tempo de vida útil da solução de híbrido a espessura da camada aumenta com o tempo de envelhecimento da solução até atingir um valor máximo que é função do tempo de permanência dos corpos de prova de aço arbono na solução de híbrido, no *dip coating*.

Conclui-se que a espessura do filme híbrido é uma característica muito importante na proteção anticorrosiva do cp de aço carbono que depende diretamente do tempo de permanência na solução do híbrido no processo de *dip coating*; maior espessura, maior barreira de proteção contra a corrosão para um mesmo tempo de imersão. Para cada tempo de permanência, a espessura de camada vai aumentando com o tempo de envelhecimento desde um valor mínimo até um valor máximo antes de craquelar. A impedância também aumenta ate um valor máximo e antes de craquelar, a impedância do filme diminui, Há uma relação clara entre a espessura do filme e o valor de módulo de impedância obtido.

4.2.3 Avaliação da influência da viscosidade na proteção anticorrosiva durante o envelhecimento de prateleira, com e sem aplicação no substrato metálico ao longo da vida útil da solução do híbrido

Na Tabela 4.9 e Figura 4.24 se observa que a viscosidade da solução de híbrido TEOS/MPTS/MMA que não foi empregada para aplicação do filme nos substratos se mantém quase constante, a primeira medição foi efetuada imediatamente após preparo da solução do híbrido tendo o valor de 2,11 cSt e a última medição após 50 dias que é igual a 2,01 cSt ,mantendo-se em um valor médio de 2 centistokes, demonstrando uma tendência linear quase horizontal a se manter nesse valor quase constante, provavelmente porque o grau de gelificação é mínimo, ou seja, a velocidade das reações que encaminham à gelificação da solução híbrida é baixa. Este resultado leva a concluir que a solução do híbrido TEOS/MPTS/MMA pode ser guardada por períodos de tempo prolongados, em condições adequadas, sem mudar as suas propriedades.

Tabela 4.9 Valores de viscosidade para a solução de híbrido TEOS/MPTS/MMA sem aplicação e com aplicação nos substratos no envelhecimento em prateleira.

Tempo de prateleira do híbrido (dias)	Viscosidade sem aplicação nos cp (cSt)	Viscosidade com aplicação nos cp (cSt)
Após preparo	2,03	1,99
1	2,03	2,12
5	2,05	2,19
10	2,03	2,26
15	2,00	2,31
20	1,97	2,34
25	1,97	2,39
30	1,99	2,46
35	1,99	4,48
40	2,02	2,50
45	2,03	2,52
50	2,01	2,54

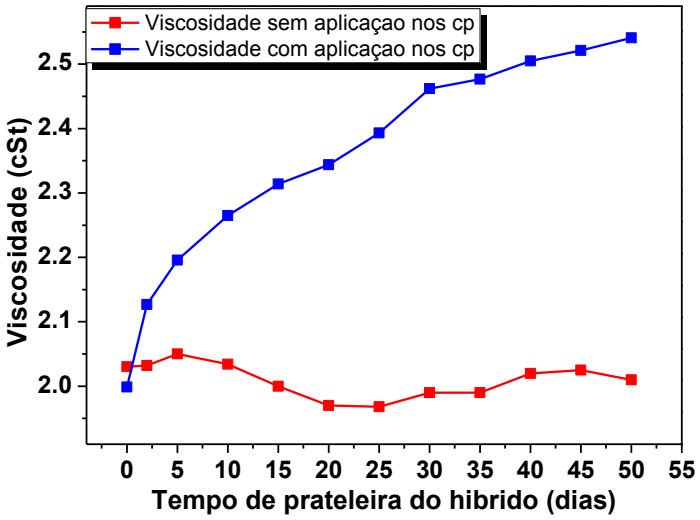


Figura 4.24 Viscosidade da solução do híbrido em função do tempo de prateleira (dias), para tempo de polimerização de 30 minutos. (η_{H2O}=0,658 cSt a 40°C)

No caso da solução do híbrido TEOS/MPTS/MMA aplicada nos corpos de prova, a viscosidade aumenta sempre com o tempo de envelhecimento. A viscosidade após preparo da solução do híbrido é 1,97 cSt, valor que vai crescendo à medida que a solução envelhece; aos 50 dias atinge o valor de 2,54 cSt. Provavelmente porque as reações de hidr[olise e as reações de polimerização estão ainda acontecendo as quais conduzem à formação de cadeias mais estáveis, neste caso a formação de ligações Si-O-Si ou Si-O-M (M=monômero) são maiores, fazendo que a solução híbrida alcance o ponto de gelificação (VAN OOJI; ZHU, 2001 E BRAVO-ANAGUA; AOKI, 2015).

4.2.4 Avaliação do tempo de vida útil do filme híbrido TEOS/MPTS/MMA com melhor desempenho depositado no cp de aço carbono .

Foi avaliado o cp com filme híbrido de TEOS/MPTS/MMA obtido com 30 minutos de polimerização, depositado no aço carbono na condição que leva ao melhor desempenho de proteção contra a corrosão, que corresponde àquela para 15 dias de envelhecimento em prateleira com 60 segundos de tempo de imersão na solução do híbrido, em solução de NaCl 0,1 mol/L.

No diagrama de Nyquist da Figura 4.25.a é possível observar que a impedância obtida após 2 horas de imersão no eletrólito NaCl 0,1 mol/L é máxima e igual a $1,17x10^8$ $\Omega \cdot cm^2$. Esta diminui de forma lenta com o tempo de imersão; se observa que depois de 137 dias de imersão no eletrólito NaCl 0,1 mol/L, o filme perde o caráter protetivo, alcançando o valor de $7,04x10^3$ $\Omega \cdot cm^2$; nota-se que a impedância baixou em 5 ordens de grandeza; aos 18 dias começa a se apresentar o processo de difusão em baixa frequência provavelmente pela formação de microporos numa área não homogênea com baixa reticulação ou pela degradação do filme, mas ele ainda é protetivo. Os Diagramas de Bode, Figura 4.25b mostram em frequências baixas que todos os resultados do módulo de impedância do cp até 33 dias têm valores muito superiores ao aço sem revestimento, confirmando a eficácia do filme sobre a superfície do aço carbono, como barreira de proteção contra a corrosão. Também pode ser ver em baixas frequências que a partir do 18^0 dia o módulo de impedância vai se mantendo constante em vista de que no processo de difusão está se formando algum produto de corrosão que bloqueia poros do híbrido e que ajuda na proteção do substrato.

Usando o parâmetro de proteção anticorrosiva do filme como o módulo da impedância a 30mHz, a Figura 4.25c mostra como a ação protetiva do revestimento vai diminuindo com o tempo de imersão em NaCl 0,1 mol/L. Até os 40 dias se apresenta uma diminuição gradual, atingindo o valor de $2,28x10^5$ $\Omega \cdot cm^2$; após 40 dias, o módulo de impedância se mantém constante numa média de $2,1x10^5$ $\Omega \cdot cm^2$ até os 102 dias de imersão em NaCl 0,1 mol/L e depois ele sofre uma leve queda e aos 118 dias, o módulo de impedância tem um valor igual a $1,38x10^5$ $\Omega \cdot cm^2$; o filme do híbrido ainda tem propriedades de proteção contra a corrosão (o caráter protetivo ainda é aceitável), em vista de que o filme híbrido esta em constante contato com o eletrólito de NaCl 0,1 mol L^{-1} e o filme sofre uma constante degradação; tanto é

assim que a partir do 120° dia o módulo de impedância cai até um valor de 7,04x10^3 Ω·cm^2 para 135 dias de imersão na solução de NaCl, que é comparável com a impedância de aço carbono sem revestimento, 4,83x10^3 Ω·cm^2 e a região de estudo no cp fica muito atacada perdendo o filme toda a propriedade de proteção contra a corrosão. A Figura 4.25d mostra a região de estudo do corpo de prova depois dos 135 dias onde se evidencia que o filme híbrido praticamente está destruído, apresenta sinais de ataque ao metal pela presença de óxidos de ferro e o destacamento do filme da superfície do metal em estudo.

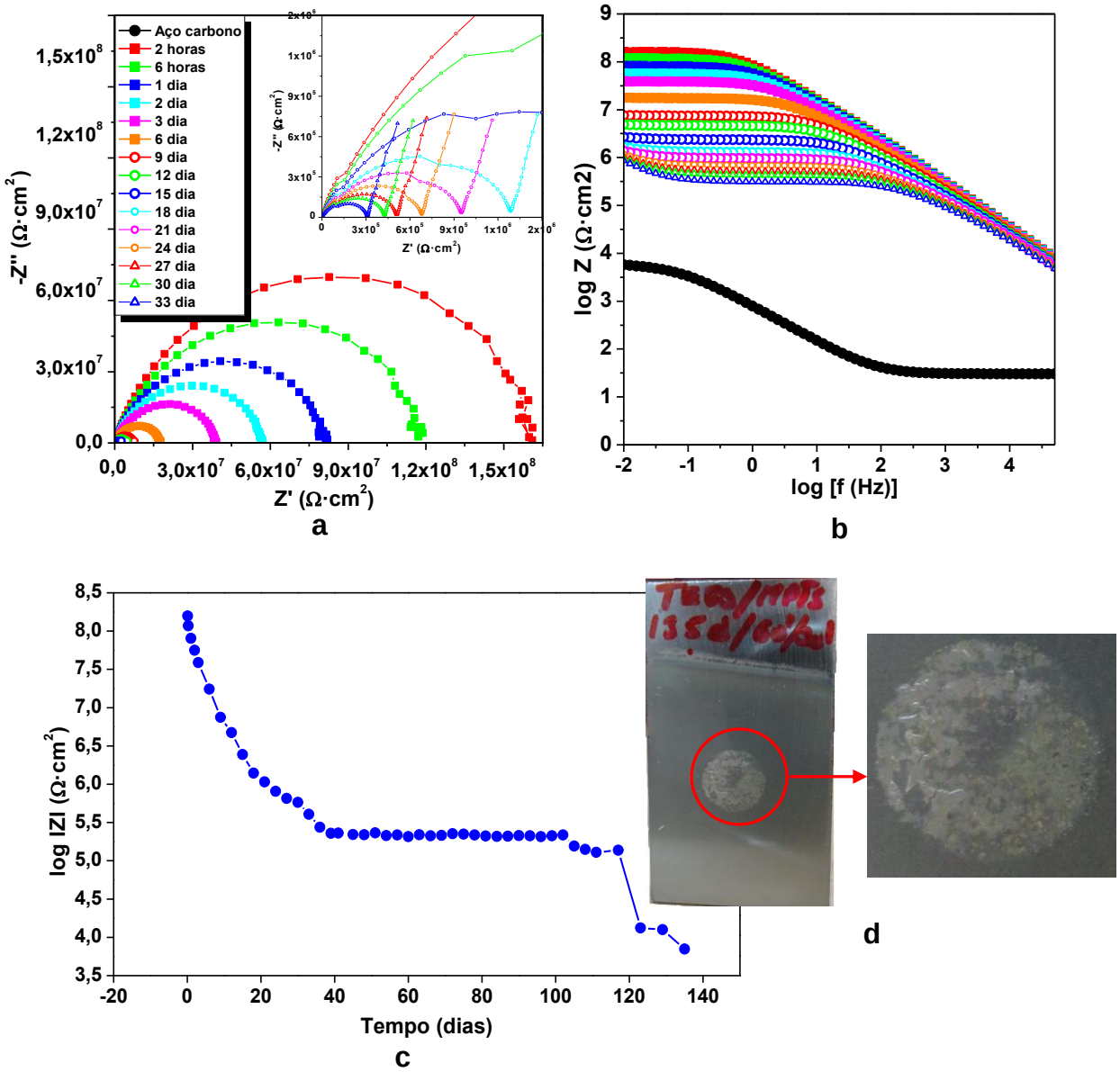


Figura 4.25. Diagramas de Nyquist a), Bode b), Módulo de impedância em 30 mHz c) e visão geral do cp de prova depois de 135 dias de imersão em NaCl 0,1 mol L^{-1} d) do cp após 15 dias de envelhecimento da solução de híbrido.

4.3 AVALIAÇÃO DAS QUINONAS COMO AGENTE ANTI-GELIFICANTE DA SOLUÇÃO DE HÍBRIDO TEOS/MPTS/MMA E COMPORTAMENTO ANTICORROSIVO DO REVESTIMENTO OBTIDO A PARTIR DESSAS SOLUÇÕES

4.3.1 Análise estatística da influência das variáveis, tipo de quinona, concentração destas e tempo de envelhecimento nas respostas de impedância, resistência de polarização linear, viscosidade e espessura do filme do híbrido

O estudo foi feito com o objetivo de poder deter ou diminuir o processo de gelificação como consequência do crescimento das partículas do sol por efeito das reações de condensação (Si-O-Si ou Si-O-M) até o ponto no qual o sol pode suportar uma tensão elástica, tornando a solução do híbrido TEOS/MPTS/MMA um gel. No estudo feito para determinar qual o melhor tempo de polimerização por meio do envelhecimento em prateleira, concluiu se que o melhor tempo de polimerização é de 30 minutos. Para o estudo das quinonas como agente anti-gelificante, se empregará esta solução do híbrido na qual se adicionam quinonas, no dia em que se atingiu o máximo de impedância no estudo mostrado no item 4.1, ou seja, no 15^0 dia de envelhecimento da solução em prateleira, (tempo em que fica a solução do híbrido sem ser usada para depósito do filme) para posterior aplicação nos corpos de prova de aço carbono com tempo de imersão constante de 60 segundos no *dip coating*. Decidiu-se adicionar as quinonas aos 15 dias de envelhecimento da solução do híbrido porque se viu que adicionando quinonas após preparo da solução do híbrido ou depois de 24 dias após preparo do híbrido, as impedâncias eram muito baixas mostrados no item 4.3.2.

Para a análise estatística da influência de algumas variáveis como tipo de quinonas (dois níveis), concentração de quinonas (três níveis) tempo de envelhecimento (cinco níveis) foi feito um projeto fatorial completo de experimentos com 30 ensaios (2x3x5 = 30 ensaios). As variáveis resposta foram: módulo de impedância a 30mHz, valor de Rp, viscosidade cinemática da solução de híbrido e espessura seca do filme híbrido obtido.

Tabela 4.10 Matriz de ensaios e resultados para as variáveis independentes e dependentes (respostas) para o filme híbrido TEOS/MPTS/MMA com e sem quinonas depositado em aço carbono

N°	Tipo de quinona	Concentração de quinona	Tempo de envelhecim. (dias)	Módulo IZI 30 mHz ($\Omega \cdot cm^2$)	R_P ($\Omega \cdot cm^2$)	Viscosidade (cSt)	Espessura (µm)
1	1	1	1	2,61E+4	3,28E+4	2,13	1,5
2	1	1	2	9,32E+7	8,24E+7	2,32	14,48
3	1	1	3	1,88E+8	1,23E+8	2,70	16,2
4	1	1	4	3,35E+8	2,01E+8	3,17	18,2
5	1	1	5	craquelou	craquelou	3,56	craquelou
6	1	2	1	3,54E+4	4,62E+4	2,06	1,5
7	1	2	2	2,34E+7	2,24E+7	2,25	14,4
8	1	2	3	2,15E+8	1,50E+8	2,65	17,3
9	1	2	4	1,81E+8	9,47E+7	3,01	19,7
10	1	2	5	1,49E+8	6,57E+7	3,46	19,4
11	1	3	1	1,82E+4	1,54E+4	2,15	1,6
12	1	3	2	2,03E+6	2,74E+6	2,27	4,6
13	1	3	3	1,39E+8	9,61E+7	2,72	13,1
14	1	3	4	1,26E+8	9,92E+7	3,09	13,7
15	1	3	5	1,22E+8	1,02E+8	3,50	14
16	2	1	1	2,25E+4	1,88E+4	2,15	1,4
17	2	1	2	1,59E+8	9,61E+7	2,34	14,7
18	2	1	3	1,18E+8	9,77E+7	2,64	18,7
19	2	1	4	1,40E+8	1,13E+8	3,12	18,8
20	2	1	5	craquelou	craquelou	3,52	craquelou
21	2	2	1	2,60E+4	2,80E+4	2,07	1,4
22	2	2	2	1,57E+8	9,43E+7	2,24	15,1
23	2	2	3	1,48E+8	1,20E+8	2,60	16,4
24	2	2	4	2,06E+8	1,56E+8	2,94	16,9
25	2	2	5	1,69E+8	9,76E+7	3,50	17,3
26	2	3	1	3,02E+5	1,14E+6	2,21	1,3
27	2	3	2	6,92E+6	7,30E+6	2,35	3,2
28	2	3	3	2,10E+8	1,94E+8	2,65	14,7
29	2	3	4	2,76E+8	1,22E+8	2,99	15,4
30	2	3	5	2,45E+8	1,53E+8	3,51	15,9

Obs.: Coluna 2: 1=hidroquinona, 2=p-benzoquinona; **Coluna 3:** 1=50ppm, 2=100ppm 3=200ppm; **coluna 4:** 1,2,3,4,5 tempo de envelhecimento de 15, 25, 35, 45 e 55 dias

A tabela 4.10 mostra a matriz de ensaios e resultados para as variáveis independentes: tipo de quinona (hidroquinona e p-benzoquinona), concentração das quinonas (50, 100 e 200 ppm), e o tempo de envelhecimento (15, 25, 35, 45, 55 dias). As variáveis dependentes ou resposta foram: módulo de impedância a 30 mHz usado como parâmetro de proteção contra a corrosão do filme híbrido |Z|, resistência

de polarização linear (Rp), viscosidade cinemática da solução de híbrido e espessura seca em mícrons do filme híbrido. Todos os ensaios foram feitos para o híbrido produzido com 30 min de polimerização e a aplicação do híbrido foi sempre feita com 60 segundos de imersão na solução do híbrido. A seguir se mostram as diferentes análises feitas destes resultados obtidos.

Na tabela 4.11 se mostram diferentes efeitos das diferentes variáveis de estudo indicadas pelo modelo de regressão feita pela técnica estatística ANOVA-THREE WAY.

Tabela 4.11 Análise estatística de regressão para os resultados apresentados na matriz de ensaios considerando a variável resposta: Módulo de Impedância

Efeito	Anova Three-way - resposta módulo de impedância				
	Soma de quadrados	Graus de liberdade	Media de quadrados	F	p
Modelo	3,09E+17	1	3,09E+17	84,74	0,00
Quinona	5,87E+14	1	5,87E+14	0,16	0,69
Concentração	4,70E+15	2	2,35E+15	0,64	0,54
Tempo Envelhecimento	1,62E+17	3	5,41E+16	14,84	**0,00**
Erro	6,20E+16	17	3,65E+15		

A regressão mostra que apenas a variável tempo de envelhecimento tem efeito significativo sobre a resposta módulo de impedância (só é significativa a variável cujo valor de $p < 0,05$ para 95% de confiança).

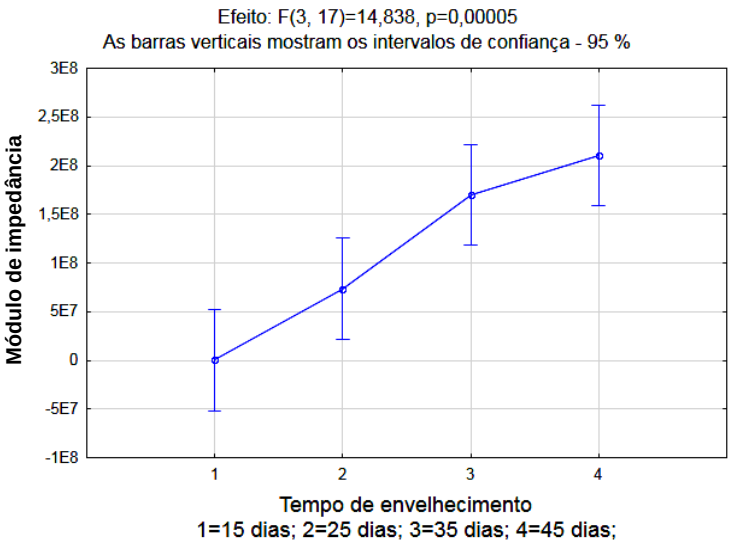


Figura 4.26 Análise por gráfico do efeito do tempo de envelhecimento em prateleira da solução de híbrido para a resposta módulo de Impedância em 30 mHz.

A Figura 4.26 mostra que a variável tempo de envelhecimento é a que tem efeito significativo sobre a resposta módulo de impedância.

Para a resposta resistência de polarização linear (Rp), a análise estatística de regressão dos resultados mostrados na matriz de ensaios estão mostrados na tabela 4.12. Verifica-se que o modelo é estatisticamente significativo para a resposta Rp e as variáveis com efeito significativo são o tipo de quinona (com 83% de confiança) e o tempo de envelhecimento (com 95% de confiança).

Tabela 4.12 Análise estatística de regressão para os resultados apresentados na matriz de ensaios considerando a variável resposta: Resistência de Polarização Linear.

Efeito	Anova Three-way – resposta Rp				
	Soma de quadrados	Graus de liberdade	Media de quadrados	F	p
Modelo - Rp	1,46E+17	1	1,46E+17	112,15	0,00
Tipo de Quinona	7,00E+14	1	7,00E+14	0,54	**0,017**
Concentração	2,30E+15	2	1,15E+15	0,88	0,43
Tempo envelhecimento	7,39E+16	3	2,46E+16	18,89	**0,00**
Erro	2,22E+16	17	1,30E+15		

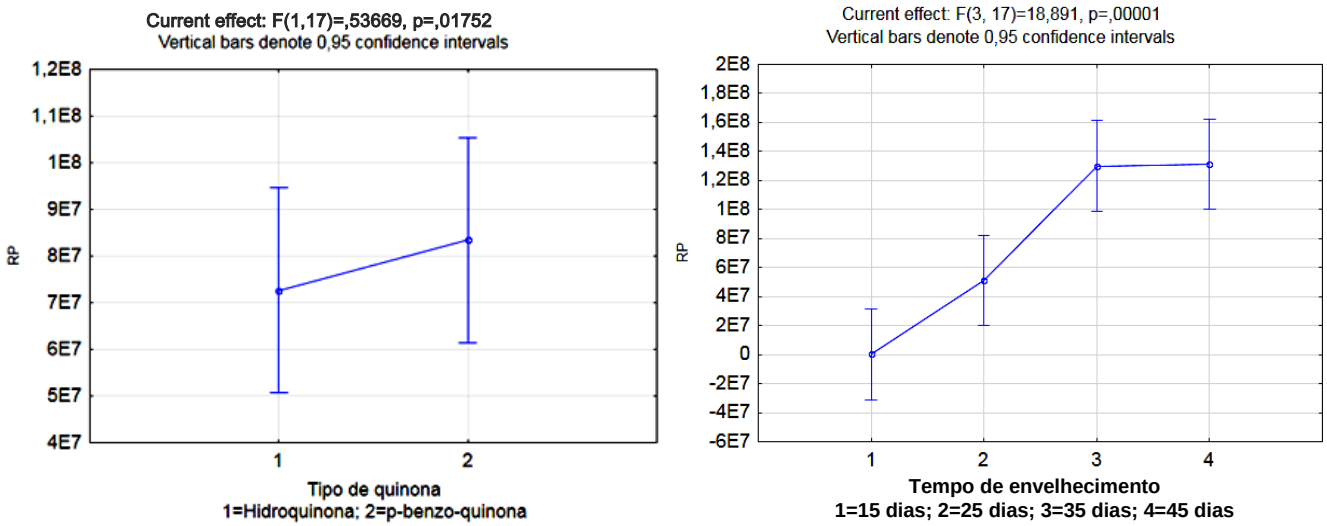


Figura 4.27 Análise por gráfico do efeito do tempo de envelhecimento em prateleira da solução de híbrido e tipo de quinona para a resposta Rp.

Na Figura 4.27, são mostrados os gráficos de efeitos das variáveis tempo de envelhecimento e tipo de quinonas para a resposta Rp e a condição para se obter o maior valor de Rp é aditivando a solução de híbrido com p-benzoquinona e quando se tem maior tempo de envelhecimento da solução de híbrido.

Para a resposta viscosidade da solução de híbrido, a análise estatística para a obtenção de regressão dos resultados mostrados na matriz de ensaios (tabela 4.10) estão mostrados na tabela 4.13. Verifica-se que o modelo é estatisticamente significativo e as variáveis com efeito significativo sobre a resposta viscosidade são a concentração de quinonas e o tempo de envelhecimento.

Tabela 4.13 Análise estatística de regressão para os resultados apresentados na matriz de ensaios considerando a variável resposta: Viscosidade.

Efeito	Anova Three-way contemplando o tipo de quinona, a concentração da quinona e o tempo de envelhecimento para a resposta viscosidade				
	Soma de quadrados	Graus de liberdade	Media de quadrados	F	p
Modelo	223,50	1,00	223,50	140255,10	0,00
Tipo de Quinona	0,00	1,00	0,00	0,89	0,36
Concentração de quinona	0,04	2,00	0,02	12,51	**0,00**
Tempo envelhecimento	7,59	4,00	1,90	1190,77	**0,00**
Erro	0,04	22,00	0,00		

Na Figura 4.28, se mostram os efeitos da concentração de quinona e tempo de envelhecimento sobre a viscosidade cinemática da solução de híbrido.

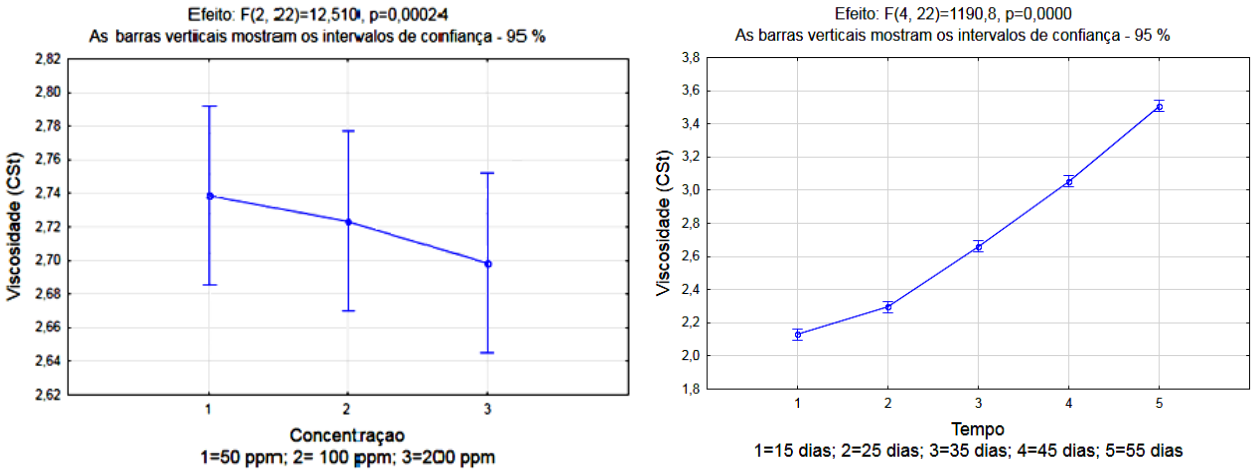


Figura 4.28 Análise por gráfico de efeitos do tempo de envelhecimento em prateleira da solução de híbrido e concentração de quinonas para a resposta de viscosidade.

Verifica-se que os menores valores de viscosidade são obtidos para as maiores concentrações de quinonas e que a viscosidade da solução de híbrido aumenta com o tempo de envelhecimento da solução.

Para a resposta espessura seca do filme híbrido, a análise estatística ANOVA-THREE WAY para obtenção da regressão dos resultados mostrados na matriz de ensaios estão mostrados na tabela 4.14. Verifica-se que o modelo é estatisticamente significativo com efeito significativo sobre a resposta espessura é o tempo de envelhecimento (95% de confiança) e a concentração de quinona usada (com 86% de confiança).

Tabela 4.14 Análise estatística de regressão para os resultados apresentados na matriz de ensaios considerando a variável resposta: Espessura do filme híbrido.

Efeito	Anova Three-way contemplando a concentração da quinona e o tempo de envelhecimento para a espessura				
	Soma de quadrados	Graus de liberdade	Media de quadrados	F	p
Contribuição da grande média	1271,84	1	1271,84	147,23	0,00
Tipo de quinona	0,26	2	0,0014	0,16	0,49
Concentração quinona	68,28	3	22,76	2,63	**0,14**
Tempo envelhecimento	510,43	2	255,22	29,54	**0,00**
Error	51,83	8	8,64		

Na Figura 4.29, se mostram os efeitos das variáveis tempo de envelhecimento e concentração de quinonas sobre a espessura do filme híbrido. Observam-se filmes mais espessos para maiores tempos de envelhecimento indicando que têm maior proteção contra a corrosão.

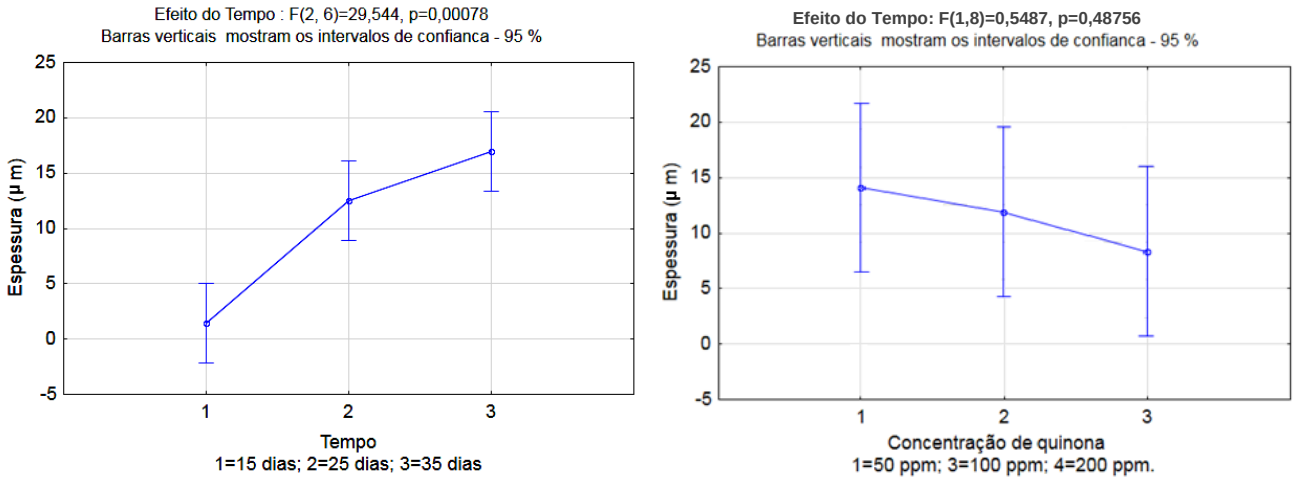


Figura 4.29 Análise por gráfico de efeitos do tempo de envelhecimento em prateleira e concentração de quinonas da solução de híbrido para a resposta de espessura do filme como barreira contra a corrosão.

O resultado do projeto estatístico provou que o tempo de envelhecimento melhora a proteção contra corrosão dos filmes híbridos porque a viscosidade da solução de híbrido aumenta com o tempo e por consequência a espessura do filme obtido. A concentração das quinonas é variável significativa na viscosidade das soluções de híbrido e na espessura consequente dos filmes de híbridos.

A viscosidade é um fator importante porque controla os processos de condensação na polimerização no seio da solução do híbrido no envelhecimento de prateleira. O ideal é que a viscosidade se mantenha em níveis mais baixos para permitir que a solução do híbrido possa ter maior tempo de vida, como acontece com a solução de híbrido sem fazer depósito nos cp de aço carbono, que se mantém praticamente constante.

A concentração de quinona usada também se mostrou ser fator influente na resposta viscosidade e espessura, sendo que os melhores resultados foram obtidos para 100 ppm ou 200 ppm. A análise estatística não permitiu concluir com segurança qual das quinonas utilizadas é melhor.

4.3.2 Resultados eletroquímicos para algumas condições consideradas no projeto de experimentos

Aqui são apresentados os resultados quando se utiliza a concentração de 100ppm de hidroquinona e de p-benzoquinona na solução recém preparada de híbrido.

As Figuras 4.30a e Figura 4.30b mostram o módulo de impedância com log de frequência (diagramas de Bode) quando se adicionam 100 ppm de hidroquinona e p-benzoquinona, logo após preparo da solução do híbrido. Observa-se que as impedâncias são muito baixas como, por exemplo, para um dia de envelhecimento após a adição de quinonas se obtêm impedâncias de $6{,}45 \times 10^5$ $\Omega \cdot cm^2$ para hidroquinona e $5{,}32 \times 10^4$ $\Omega \cdot cm^2$ para p-benzoquinona, valores estes que caem mais para maior tempo de envelhecimento em prateleira, porque provavelmente as quinonas estão detendo com muita intensidade os processos de polimerização dentro da solução do híbrido, obtendo filmes com polímeros de baixos pesos moleculares ou pouco reticulados, e, que na cura, provavelmente se formam redes débeis, resultando em filmes não homogêneos e porosos.

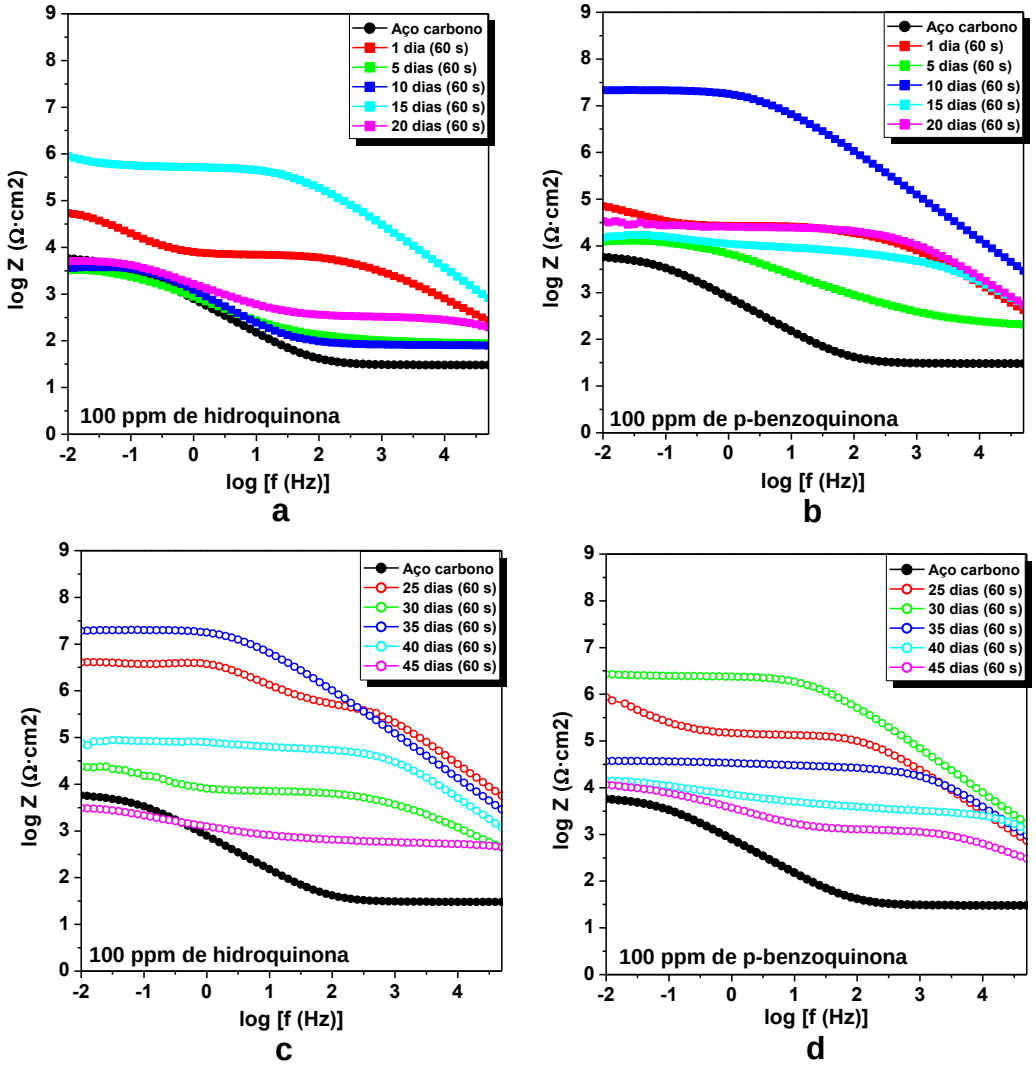


Figura 4.30. Diagramas de Bode quando adicionados 100 ppm de hidroquinona na solução do hibrido TEOS/MPTS/MMA após preparo a) 24 dias após o preparo c), e adicionando 100 ppm de p-benzoquinona após preparo b) e 24 dias após o preparo d).

Também se adicionou a mesma quantidade de quinonas (100ppm) 24 dias após preparo da solução de híbrido; imediatamente depois de adicionadas as quinonas a solução foi agitada por 30 minutos. No 25° dia começou-se a depositar o filme, e se continuou a cada 5 dias. Neste caso, parece que os filmes híbridos se comportam melhor contra a ação corrosiva da solução de NaCl 0,1 mol/L (Figuras 4.30c e d) obtendo valores de $4{,}06 \times 10^{6}$ $\Omega \cdot cm^{2}$ para hidroquinona e $7{,}34 \times 10^{5}$ $\Omega \cdot cm^{2}$ para p-benzoquinona, mas rapidamente caem os valores de módulos de impedância, provavelmente porque após o tempo de 24 dias sem depositar nos cdp, as soluções do híbrido atingiram níveis de polimerização elevados e as quinonas podem atrapalhar a formação de retículos deixando separadas as unidades de polímero de

MMA de baixo peso molecular que se formam na solução, sem possibilidade de se unirem ao polímero de siloxano.

Os resutlados indicaram que o uso de p-benzoquinona como agente anti-gelificante, leva a resultados levemente melhores.

4.3.3 Avaliação da solução do híbrido sem quinonas para servir como parâmetro de comparação

Segundo anteriormente descrito, as quinonas empregadas no estudo estatístico foram: hidroquinona e p-benzoquinona, que se adicionaram nas quantidades de 50, 100 e 200 ppm em cada solução de híbrido aos 15 dias de envelhecimento em prateleira, e esta foi homogeneizada, por agitação continuada por um tempo de 30 minutos. No estudo também se empregou uma solução de híbrido com 15 dias de envelhecimento, sem quinonas, para servir como parâmetro de comparação. Depois se aplicou na superfície dos corpos de prova a cada 10 dias com 60 segundos de tempo de imersão na solução de híbrido (*dip coating*). O planejamento para este estudo foi fazer os depósitos de filme em 15, 25 e 35 dias e se avaliou o filme obtido com as medidas de EIS, tendo-se obtido os resultados descritos a seguir.

Os diagramas de Nyquist, Figura 4.31a e de Bode, Figura 4.31b indicam a existência de uma camada protetora sobre o aço em todos os ensaios. Constata-se que, em baixas freqüências, os valores de log |Z| são maiores para aço-carbono com híbrido e sem quinonas indicando a melhoria da impedância e resistência à corrosão, sendo a impedância maior para tempos mais longos a partir dos 15 dias depois de preparada a solução do híbrido e ele vai aumentando com o tempo de envelhecimento alcançando o valor máximo de $1{,}89 \times 10^8$ Ωcm^2 aos 25 dias e diminui a partir dos 25 dias até alcançar $1{,}61 \times 10^8$ Ωcm^2 aos 35 dias. No 45^0 dia o filme depositado com 60 segundos de permanência craquelou na superfície do corpo de prova, considerando-se assim finalizado o estudo.

O arco capacitivo com maior diâmetro se apresenta aos 25 dias de vida da solução do híbrido em prateleira (Figura 4.31a), que representa os 10 dias após fazer a primeira deposição sem quinonas e no decorrer dos dias esta proteção vai diminuindo, como nos estudos anteriores (ITEM 4.1). A espessura da camada aplicada de híbrido influi sobre os resultados de impedância de forma que os filmes na medida em que aumenta o tempo de seu envelhecimento, se tornam mais

espessos conferindo melhor proteção contra a corrosão, até atingir um valor máximo que, depende do grau de gelificação e do tempo de permanência na solução, tornando-se posteriormente inversamente proporcionais por estar mais próximo ao ponto de gelificação. O filme obtido com um tempo de permanência de 60 segundos craquelou no 45° dia de envelhecimento da solução de híbrido.

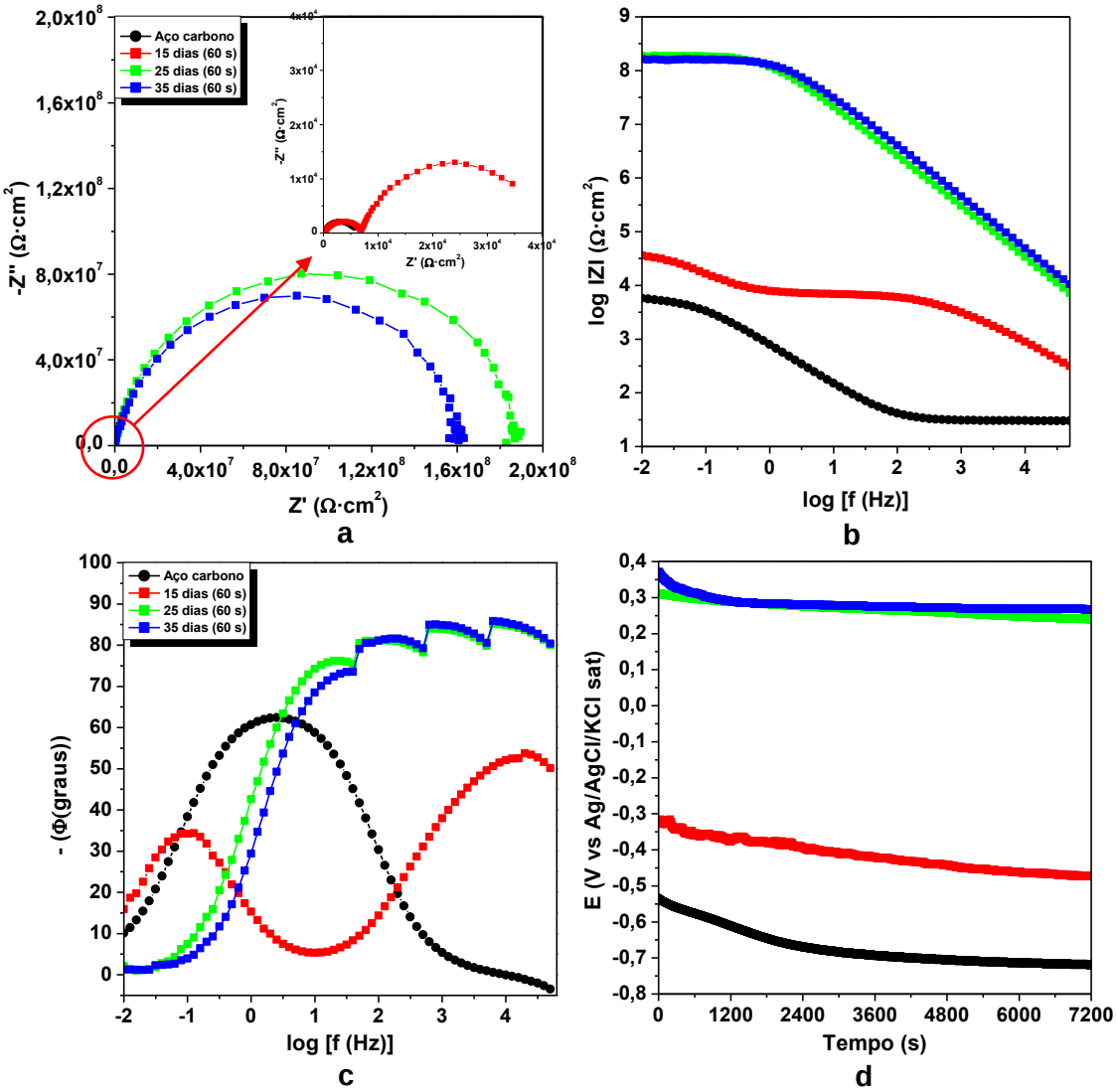


Figura 4.31 Diagramas de Nyquist (a), de Bode (b) e (c) e E_{OC} com o tempo (d) comparando cdp de aço-carbono revestido com híbrido TEOS/MPTS/MMA sem quinonas, 30 minutos de polimerização, após imersão por 120 minutos em NaCl 0,1 mol/L, para diferentes tempos de envelhecimento em prateleira.

Nota-se que o tempo de vida útil deste híbrido que ficou 15 dias sem depositar é de 35 dias, sendo 15 dias maior que aquela solução de híbrido que se estudou no item 4.1.3 com a mesma condição de tempo de permanência na solução do hibrido de 60 segundos tendo uma vida útil de 20 dias. Se no primeiro caso se subtraem os 15 dias que ficou sem depositar, se observa que se obtém o mesmo tempo de vida útil, podendo-se concluir que o tempo de vida útil de trabalho é o mesmo desde o

momento em que se começa a fazer os depósitos, além disso, as impedâncias têm o mesmo comportamento, atingem um máximo e logo ele cai. Este resultado é fundamental para poder concluir que a solução de híbrido pode se manter por muito tempo guardada, em condições adequadas e sem ser usada para depositar filme, sem mudar as suas propriedades; no momento que há deposição e se produz o contato com o cdp metálico já começa o processo de gelificação, como acontece com as tintas comerciais. Este fato pode ser corroborado pelo resultado da viscosidade item 4.2.3, onde a viscosidade da solução do híbrido sem ser usada para depositar filme, se mantém quase constante com o tempo.

A Figura 4.31c mostra os valores de ângulo de fase do diagrama de Bode, em altas frequências se observa uma constante de tempo que corresponde à ação do filme híbrido e outra constante de tempo em baixa frequência correspondente à transferência de carga na interface aço carbono e o eletrólito. Exceto para 15 dias, para o resto das amostras de 25 e 35 dias de envelhecimento da solução híbrido, o ângulo de fase se mantêm acima de 70° por uma larga faixa de frequência, indicando a presença de uma eficiente barreira contra a corrosão.

Tabela 4.15 Potencial de circuito aberto (E_{OC}) para o aço carbono tratado com o híbrido TEOS/MPTS/MMA sem quinonas para tempos crescentes de envelhecimento em prateleira

Amostras	E_{OC} (V vs Ag/AgCl/KCl sat)
Aço carbono	**-0,72**
15 dias (60 s)	-0,42
25 dias (60 s)	0,24
35 dias (60 s)	0,27
45 dias (60 s)	Craquelou

Obs.: (60 s) tempo de imersão dos cdp na solução de híbrido no *dip coating*.

O potencial de circuito aberto (E_{OC}), Figura 4.31d e tabela 4.15 mostram que todos os corpos de prova com híbridos têm uma rápida estabilização desse potencial em valores bem positivos, sugerindo a formação de uma camada mais compacta com menos defeitos, fazendo com que o eletrólito demore a atingir a interface aço carbono/eletrólito. No 15° dia o potencial é o menor de todos e é negativo, indicando que a qualidade do filme não é muito elevada comparada com a dos outros dias, provavelmente por alguma imperfeição no filme.

As medidas de resistência de polarização linear confirmam o grande aumento de R_p para os corpos de prova revestidos até os 25 dias de envelhecimento (10 dias depositando nos cp) em prateleira, confirmando a superioridade de proteção frente a àquela sem revestimento. O aumento desse valor de Rp com o tempo de envelhecimento em prateleira, com tempo de permanência de 60 segundos na solução do híbrido, indica que o grau de gelificação também está aumentando, fazendo que as propriedades protetivas do filme diminuam. Assim é que, para 35 dias, o valor é menor que para 25 dias, e para 45 dias o filme craquelou. Os valores de Rp podem ser vistos na Tabela 4.16.

Para este híbrido se craquelou aos 45 dias de envelhecimento, e aos 35 dias apresenta uma impedância alta alcançando um valor de, $1{,}61 \times 10^8$ Ωcm^2, este tempo de envelhecimento de 35 dias representa 20 dias a mais de envelhecimento da solução de híbrido em vista de que ele ficou sem depositar 15 días; se observa que aos 25 dias craquelou e aos 20 dias de envelhecimento em prateleira a impedância ainda é alta igual a $1{,}20 \times 1^8$ Ωcm^2. Conclui-se que os resultados são coerentes, pelo fato de ter o mesmo tempo de envelhecimento e o valor das impedâncias ser muito parecido, mantendo o mesmo valor de tempo de permanência do cdp na solução de híbrido, no *dip coating*.

Para poder justificar os resultados encontrados para esta solução de híbrido que serve como parâmetro de comparação, temos que partir do fato de que esta solução de híbrido durante 15 dias ficou sem ser usada para depósito do filme, tempo no qual como se viu no ITEM 4.2.3 a viscosidade se mantém quase constante durante 50 dias ou seja, provavelmente porque o grau de gelificação é mínimo, ou seja as velocidades das reações que levam à gelificação da solução de híbrido são pequenas e também pelo fato de que os copolímeros geralmente precisam de uma etapa de cura (CANAVAROLO, 2006) para poder formar polímeros de cadeias mais estáveis conformadas por ligações Si-O-Si ou Si-O-Monômero radicalares (SUEGAMA; AOKI, 2010; BRAVO-ANAGUA; AOKI, 2015), ou seja, o grau de gelificação só sofre aumento no momento de introduzir o cdp de aço carbono na solução de híbrido. Certamente há influência dos ións férricos e ferrosos na solução do híbrido que podem dar início a reações radicalares do tipo Foto-Fenton (BRAVO-ANAGUA; AOKI, 2015).

Em vista de não terem sido encontrados muitos dados na literatura de outros grupos de pesquisa para serem comparados com os resultados encontrados neste estudo, tomaram-se como referência os resultados obtidos por outros alunos deste grupo como Beer, Passsarelli, (2010) e Evangelista, (2013) e apresentamos o trabalho de Hammer *et al.*, (2012) que encontraram impedâncias da ordem de $4{,}5x10^6$ e $7{,}5x10^7$ Ωcm^2 para o primeiro dia com ângulo de fase superior a 70° por uma ampla faixa de frequências, concluindo a superioridade dos filmes TEOS/MPTS/MMA desenvolvidos neste trabalho, como barreira de proteção contra a corrosão.

Tabela 4.16 Resultados de resistência de polarização linear, Rp, apresentados pelo aço carbono revestido com o híbrido TEOS/MPTS/MMA sem quinonas para tempos crescentes de envelhecimento em prateleira.

Amostras	Rp ($\Omega \cdot cm^2$)
Aço carbono	**$4{,}15x10^3$**
15 dias (60 s)	$3{,}44x10^4$
25 dias (60 s)	$7{,}36x10^7$
35 dias (60 s)	$6{,}62x10^7$
45 dias (60 s)	Craquelou

Obs.: (60 s) tempo de imersão dos cdp na solução de híbrido no *dip coating*.

As curvas de polarização (Figura 4.32) mostram que todos os potenciais de corrosão são maiores, ou seja, são mais positivos para os cdp recobertos com filmes de híbridos que para o aço carbono, demonstrando o caráter protetivo. O melhor resultado foi obtido para 25 dias de envelhecimento e depois decai levemente para 35 dias de envelhecimento em prateleira e para 45 dias o filme craquelava, dando-se por finalizado o estudo.

Apresentam densidades de corrente de corrosão menores que para o aço carbono sem revestimento, atingindo valores inferiores a $1x10^{-8}$ A/cm^2, exceto para o cdp correspondente a 15 dias de envelhecimento da solução do híbrido que apresenta valor próximo ao do aço carbono, de cerca de $1x10^{-5}$ A/cm^2.

A parte anódica das curvas de todas as amostras com filme de híbrido apresentam potenciais mais positivos e densidades de corrente anódica menores e mais polarizadas, comparadas com o corpo de prova sem revestimento híbrido, fato que demonstra que o processo de corrosão do aço carbono é retardado pela presença do filme híbrido que cria uma barreira de proteção contra a corrosão sobre o

substrato, provavelmente porque o filme é mais homogêneo e assim ficam mais polarizadas as reações na interfase. Exceto para o cdp que corresponde a 15 dias de envelhecimento em prateleira, que tem uma barreira protetora menor que as outras, provavelmente porque o filme é pouco homogêneo e o grau de reticulação é menor comparado com os outros tratamentos.

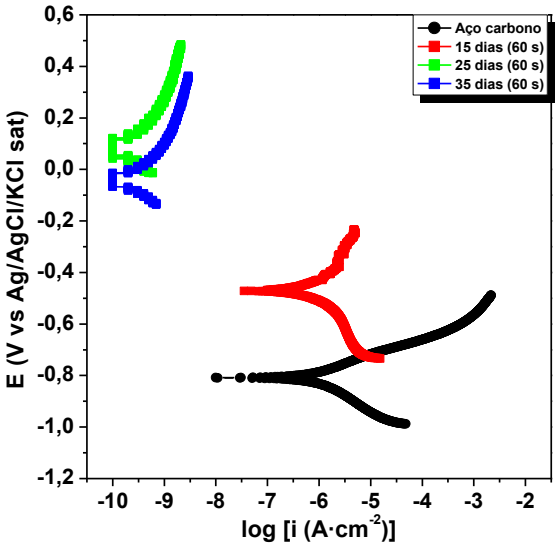


Figura 4.32 Curvas de polarização comparando corpos de prova de aço-carbono revestido com híbrido TEOS/MPTS/MMA, sem quinonas e para 30 minutos de polimerização, em NaCl 0,1 mol/L, para diferentes tempos de envelhecimento.

4.3.4 Análise conjunta de todos os parâmetros: avaliação do comportamento e eficácia das quinonas como agente anti-gelificante no híbrido TEOS/MPTS/MMA com o tempo de envelhecimento em prateleira

A análise está baseada nas conclusões obtidas nos ITEMS 4.1 e 4.2 do estudo anterior, à medida que aumenta o tempo de envelhecimento da solução em prateleira, a viscosidade e a espessura da camada do filme híbrido também aumentam em vista de que aumenta a quantidade de ligações mais estáveis conformadas por Si-O-Si ou Si-O-Me além de que as cadeias de polímeros estão mais reticuladas pela adesão à cadeia polimérica de siloxano de unidades poliméricas de baixo peso molecular do monômero que está em constante formação na solução de híbrido segundo o mecanismo mostrado nos ITEMS 2.6 e 2.7, e também mencionados nos trabalhos de Neves (2002); De Souza; Suegama e Aoki, (2010) e Bravo-Anagua e Aoki (2015). A alta temperatura de cura como indicam van Ooji e Zhu, (2001) e Aquino e Aoki, (2005) diminui as ligações Si-OH (hidrofílicas) tornando-as, por meio de condensação, em ligações Si-O-Si ou Si-O-Me

(hidrofóbicas). O filme obtido tem melhor comportamento em vista de ser mais homogêneo, mais compacto, pouco poroso, dando uma boa proteção ao metal com o tempo de envelhecimento em prateleira.

No momento em que o filme híbrido craquela na superfície do cp de aço carbono, o grau de polimerização já é elevado e o peso molecular das cadeias poliméricas é muito grande, fazendo com que a viscosidade cresça em vista que as ligações Si-OH e C=O (metacrilato), (SCHIAVETTO, 2009), estão quase esgotadas e a possibilidade de que os polímeros de MMA de baixo peso molecular não sejam ligados à cadeia do polímero de siloxano, mas que no momento do depósito estes ficam aderidos à superfície de metal como se fosse uma tinta, mas na etapa de cura estes prejudicam a condensação final e nestas condições o filme tem mais facilidade de craquelar na superfície do cp. Neste sentido, as quinonas são empregadas para retardar o grau de gelificação e as reações de polimerização são freadas ou diminuídas (MARINANGELO; HIROTA; GIUDICI, 2011).

Usando o parâmetro de proteção anticorrosiva do filme como o módulo da impedância a 30 mHz, cujos resultados são mostrados na Figura 4.33, vamos determinar qual das quinonas é aquela que demonstra melhor eficácia como agente antigelificante do híbrido **TEOS/MPTS/MMA** em termos de comportamento anticorrosivo do revestimento depositado nos cp de aço carbono.

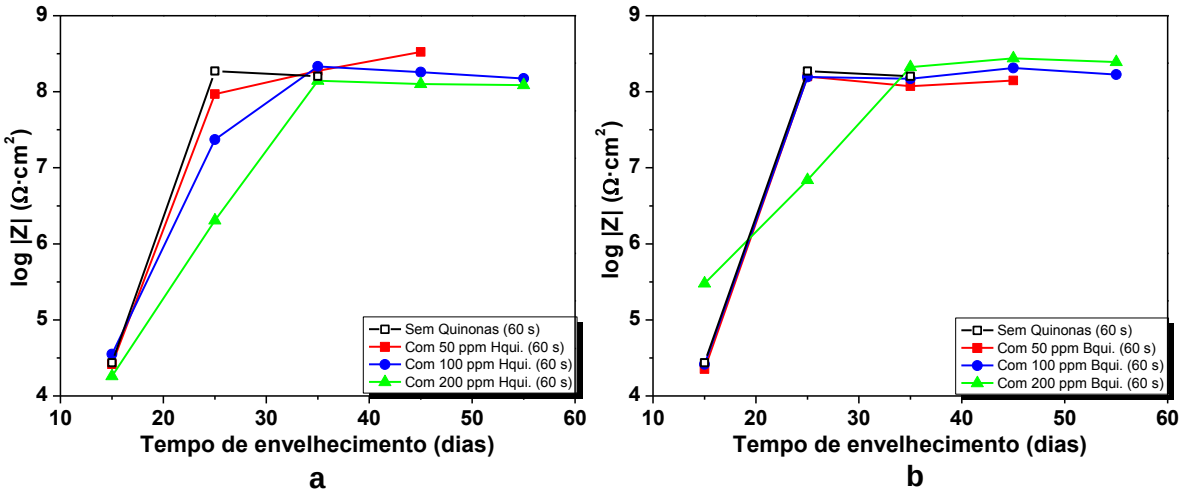


Figura 4.33 Módulo de impedância em 30 mHz em função do tempo de envelhecimento de prateleira para aço-carbono revestido com híbrido TEOS/MPTS/MMA aditivado com 50, 100 e 200 ppm de hidroquinona a) com 50, 100 e 200 ppm de p-benzoquinona b) após 120 minutos de imersão em NaCl 0,1mol/L com 60 s de tempo de permanência na solução do híbrido no *dip coating*.

Para o caso da hidroquinona, Figura 4.33a, se observa que utilizando concentrações de 50, 100 e 200 ppm, o comportamento é similar em todas elas, começando com módulos de impedância baixos e com o tempo de envelhecimento em prateleira aumenta até atingir um máximo. Observa-se que a solução que não contém quinonas, atinge um máximo para 15 dias e logo para 25 dias diminui, e craquela aos 35 dias.

Com 50 ppm de hidroquinona a impedância aumenta paulatinamente até o máximo a 45 dias; aos 55 dias craquela; com 100 ppm de hidroquinona a impedância vai se incrementando, até atingir um máximo aos 35 dias de envelhecimento em prateleira e na aplicações seguintes a impedância diminui levemente e aos 55 dias o filme ainda é muito protetor e não craquela; o mesmo acontece com 200 ppm de hidroquinona, pois atinge o máximo aos 35 dias e diminui levemente nos posteriores tratamentos, e aos 55 dias, como o filme não craquela, se conclui que a solução ainda tem condições de depositar na superfície dos cp de aço carbono com 60 segundos de tempo de permanência no *dip coating*. Conclui-se que aquelas soluções do híbrido contendo 100 e 200 ppm são as melhores pelo fato de não ter crequelado e principalmente porque a impedância se mantém em níveis altos e quase constante ao final do estudo, além de que elas se mantêm sem craquelar por 20 dias a mais que a solução sem hidroquinona, que indica que a hidroquinona tem efeito de interferir nas reações de condensação, diminuindo o processo de gelificação.

Para o caso da p-benzoquinona, Figura 4.33b, se observa que utilizando concentrações de 50, 100 e 200 ppm o comportamento é similar em todas elas, começa com módulos de impedância baixos e com o tempo de envelhecimento em prateleira aumenta até atingir um máximo. Observa-se que, a solução que não contém quinonas, atinge um máximo para 15 dias e diminui para 25, e craquela aos 35 dias. Com 50 ppm de hidroquinona a impedância aumenta paulatinamente até o máximo a 45 dias e aos 55 dias craquela; com 100 ppm de hidroquinona a impedância vai se incrementando até atingir um máximo aos 35 dias de envelhecimento em prateleira e na aplicações seguintes a impedância diminui levemente aos 55 dias, mas o filme ainda é muito protetor e não craquela; o mesmo acontece com 200 ppm de hidroquinona, atinge o máximo aos 45 dias e se mantém quase constante a partir dos 35 dias (leve variação) até os 55 dias. Também se viu

que neste tempo de envelhecimento o filme não craquela e tem elevado módulo de impedância e a solução ainda tem condições de depositar na superfície dos cp de aço carbono com 60 segundos de tempo de permanência no *dip coating*. Se conclui que aquelas soluções do híbrido aditivadas com 100 e 200 ppm de p-benzoquinona são as melhores pelo fato de não terem craquelado e principalmente porque a impedância se mantém em níveis altos e quase constante ao final do estudo, além de elas se mantêm sem craquelar por 20 dias mais que a solução sem p-benzoquinona, o que conduz a dizer que a p-benzoquinona tem efeito de interferir nas reações de condensação diminuindo o processo de gelificação.

Na Figura 4.34a se mostram todos os resultados de módulo de impedância tanto para hidroquinona como para p-benzoquinona a 50, 100 e 200 ppm de concentração, com o objetivo de determinar qual das quinonas é aquela que demonstra melhor eficácia como agente anti-gelificante do híbrido **TEOS/MPTS/MMA** em termos de comportamento anticorrosivo do revestimento depositado nos cp de aço carbono. Observa-se que aquelas que contêm 100 e 200 ppm tanto para a hidroquinona como para a p-benzoquinona apresentam melhor comportamento em vista de que são aquelas que atingem os valores maiores e que ao final dos 55 dias não craquelaram ou delaminaram.

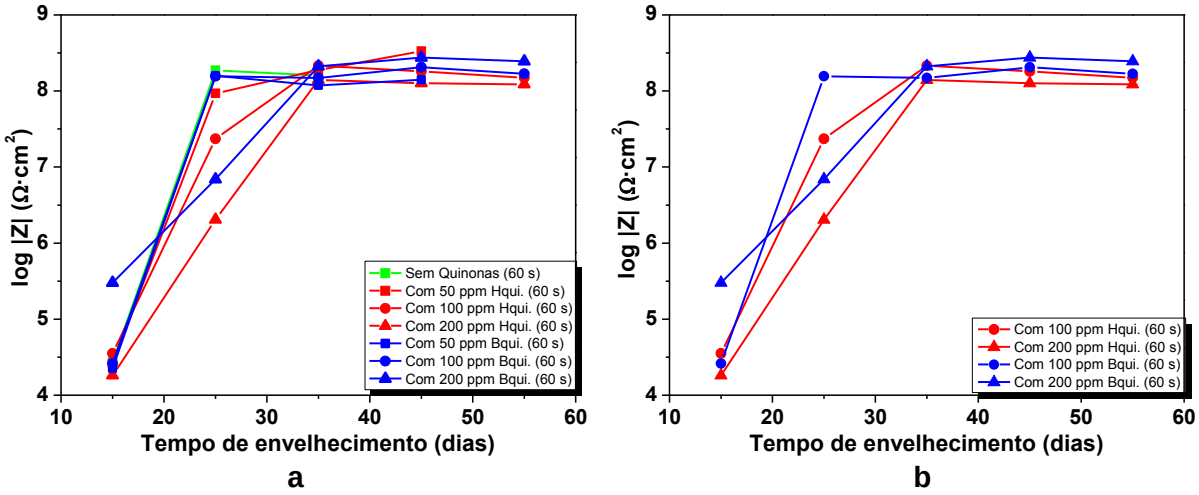


Figura 4.34 Módulo de Impedância em 30 mHz em função do tempo de envelhecimento de prateleira para aço-carbono revestido com híbrido TEOS/MPTS/MMA aditivado COM QUINONAS todas a) e as melhores b) após 120 min. de imersão em solução de NaCl 0,1mol/L e 30 min. de polimerização.

A Figura 4.34b mostra as 3 melhores que são: 100 ppm Hqui (hidroquinona), 100 e 200 ppm Bqui (p-benzoquinona). Fica ratificado o fato de que por se manter sem craquelar por 20 dias mais que aquelas sem quinonas, elas tem efeito de interferir

nas reações de condensação diminuindo o processo de gelificação. Conclui-se ainda que a melhor das quinonas é a p-benzoquinona porque com ela se atingem os maiores valores de módulo de impedância a partir dos 35 dias de envelhecimento em prateleira.

4.3.5 Avaliação da influência da viscosidade da solução do híbrido não aditivado e aditivado com quinonas como agente anti-gelificante na proteção anticorrosiva com o tempo de envelhecimento de prateleira

Na Figura 4.35 se observa que a viscosidade do híbrido TEOS/MPTS/MMA da solução de híbrido sem quinonas e com 50, 100 e 200 ppm tanto para hidroquinona como para p-benzoquinona.

No caso da solução sem quinonas que serve como parâmetro de comparação, aos 15 dias após preparo da solução do híbrido tem um valor de 2,07 cSt, valor que vai se incrementando à medida que a solução do híbrido envelhece com o tempo; aos 55 dias (tempo final do estudo) atinge o valor de 3,93 cSt como se viu no ITEM 4.2.3, provavelmente porque as reações que conduzem à formação de cadeias mais estáveis, neste caso a formação de ligações Si-O-Si ou Si-O-M (M=monômero) são maiores, fazendo que a solução híbrida alcance o ponto de gelificação.

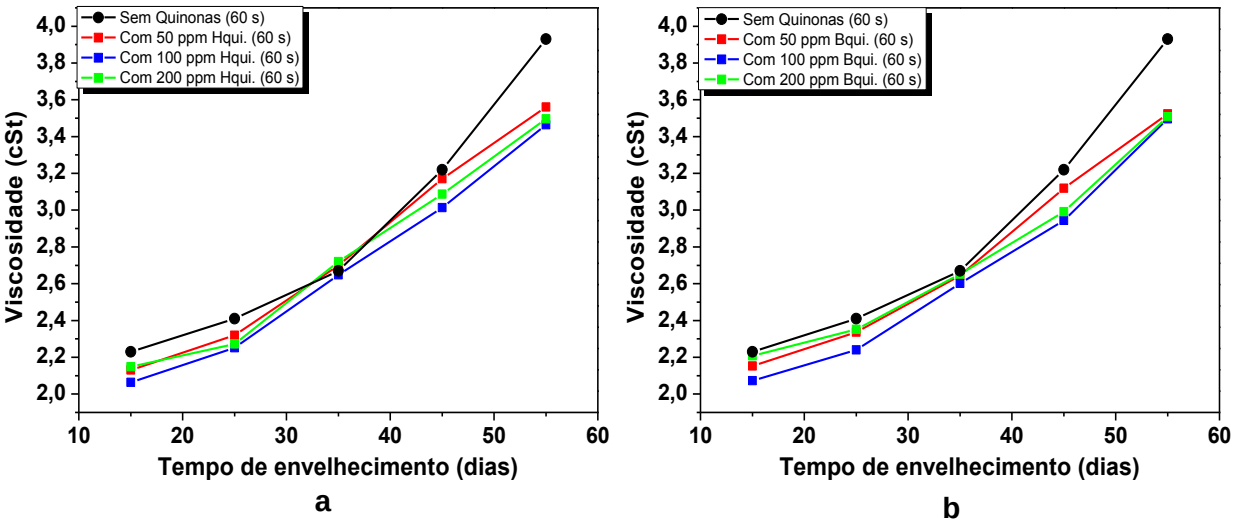


Figura 4.35 Viscosidade da solução do híbrido em função do tempo de envelhecimento de prateleira para 30 minutos de tempo de polimerização: hidroquinona a) e p-benzoquinona (b). (η_{H2O}=0,658 cSt a 40°C).

No caso da solução do híbrido TEOS/MPTS/MMA com 50, 100 e 200 ppm de hidroquinona, Figura 4.35a, se observa que todas as viscosidades são levemente mais baixas que para aquela sem quinonas. Todas elas aumentam com o tempo de

envelhecimento de prateleira; após 55 dias atingem valores inferiores que aqueles determinados para a solução de híbrido sem quinonas; com 50 ppm a viscosidade é de 3,56 cSt e para 100 pmm é 3,46 cSt e com 200 ppm é 3,50 cSt. Esses svalores são menores quando comparados com aqueles da solução do híbrido sem quinonas, provavelmente porque as reações que conduzem à formação de cadeias mais estáveis, neste caso a formação de ligações Si-O-Si ou Si-O-M (M=monômero) são freadas ou diminuídas, fazendo que a solução híbrida não alcance o ponto de gelificação.

No caso da solução do híbrido TEOS/MPTS/MMA com 50, 100 e 200 ppm de p-benzoquinona, Figura 4.35b, se observa que todas as viscosidades são levemente mais baixas que para aquela sem quinonas; todas elas aumentam conforme passa o tempo de envelhecimento de prateleira e aos 55 dias atingem valores inferiores que aqueles determinados para a solução híbrido sem quinonas; com 50 ppm a viscosidade é de 3,52 cSt; para 100 ppm é 3,50 cSt e com 200 ppm é 3,51 cSt e esses valores são menores comparados com aqueles da solução do híbrido sem quinonas. Provavelmente porque as reações que conduzem à formação de cadeias mais estáveis, neste caso a formação de ligações Si-O-Si ou Si-O-M (M=monômero) são freadas ou diminuídas, fazendo que a solução híbrida não alcance o ponto de gelificação.

4.3.6 Avaliação da influência da espessura do filme do híbrido não aditivado e aditivado com quinonas como agente anti-gelificante na proteção anticorrosiva com o tempo de envelhecimento de prateleira

Na Figura 4.36 se observa que a espessura do filme do híbrido TEOS/MPTS/MMA da solução de híbrido com 60 segundos de tempo de permanência no *dip coating*, sem quinonas e com 50, 100 e 200 ppm tanto para hidroquinona como para p-benzoquinona.

No caso da solução sem quinonas que serve como parâmetro de comparação, aos 15 dias após preparo da solução do híbrido a espessura do filme atinge um valor de 1,10 µm, valor que vai se incrementando rapidamente à medida que a solução do híbrido envelhece com o tempo e a viscosidade aumenta com o tempo de envelhecimento como se viu no ITEM 4.3.4 (estudo anterior) e aos 55 dias atinge o valor máximo de 21,08 µm. Provavelmente porque as reações que conduzem à

formação de cadeias mais estáveis, neste caso a formação de ligações Si-O-Si ou Si-O-M (M=monômero) é maior, fazendo que a solução híbrida alcance alto grau de gelificação e maior viscosidade o que resulta em espessura maior.

No caso da solução do híbrido TEOS/MPTS/MMA com 50, 100 e 200 ppm de hidroquinona, Figura 4.36a, se observa que todas elas tem um valor de espessura do filme em torno de 1,5 µm e aumentam rapidamente até os 35 dias, tendo o valor da espessura para 50 ppm de 16,2 µm, para 100ppm de 17,3 µm e para 200 ppm igual a 13,1. Para as aplicações seguintes o aumento da espessura do filme não se incrementa consideravelmente; para 50 ppm craquelava em 45 dias; para 100 ppm se obteve uma espessura de 19,4 µm e para 200 ppm 14,0 µm aos 55 dias. O fato de não aumentar a espessura do filme híbrido tão rapidamente a partir dos 35 dias é que a formação de ligações Si-O-Si ou Si-O-M (M=monômero) no seio da solução sejam freadas ou diminuídas, porem a solução híbrida não alcance o ponto de gelificação. As espessuras atingidas na presença de 200ppm de hidroquinona são as menores e os valores de módulo de impedância ainda assim são elevados (ver Figura 4.33a). O ideal é utilizar a mais alta concentração de hidroquinona.

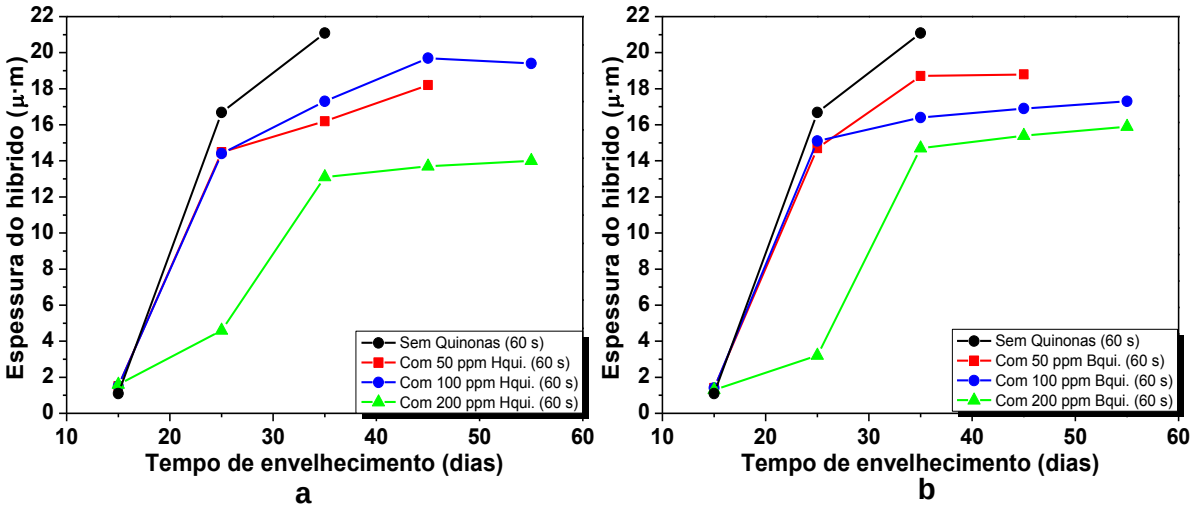


Figura 4.36 Espessura do filme do híbrido depositado nos corpos de prova com 60 segundos de imersão no *dip coating* em função do tempo de prateleira. Com hidroquinona a) e com p-benzoquinona b).

No caso da solução do híbrido TEOS/MPTS/MMA com 50, 100 e 200 ppm de p-benzoquinona, Figura 4.36b, se observa situação similar que para a hidroquinona. A espessura do filme aumenta rapidamente até os 35 dias, para as aplicações seguintes o aumento da espessura do filme não se incrementa consideravelmente. Para 50 ppm craquelava em 45 dias com 18,8 µm de espessura; para 100 ppm se

obteve uma espessura de 17,3 µm e para 200 ppm 15,9 µm e para ambos os filmes não craquelaram aos 55 dias. O fato da espessura do filme híbrido não aumentar tão rapidamente a partir dos 35 dias, faz que a formação de ligações Si-O-Si ou Si-O-M (M=monômero) no seio da solução sejam freadas ou diminuídas, e a solução híbrida não alcance o ponto de gelificação, sendo esta ação mais acentuada para a p-benzoquinona que para a hidroquinona. As espessuras atingidas na presença de 200ppm de p-benzoquinona são as menores e os valores de módulo de impedância ainda assim são elevados (ver Figura 4.33b). O ideal é utilizar a mais alta concentração de p-benzoquinona.

4.3.7 Avaliação da homogeneidade da camada do filme híbrido contendo quinonas pela medida de sua espessura

O desvio padrão é uma medição estatística mais comumente empregada para mostrar a variação ou dispersão de uma medição com relação à média e poderá nos levar a concluir sobre a homogeneidade do filme nos corpos de prova. Por isto se viu que ao fazer as leituras da espessura da camada seca do filme híbrido, nos seis pontos preestabelecidos de um mesmo cp (item 3.4 - Figura 3.4 b), se viu que existe uma estreita relação das medidas, em vista de que se estas são muito próximas, se obtém um desvio padrão pequeno (BOX; HUNTER; HUNTER, 2005) sendo indicativo de melhor homogeneidade das camadas formadas.

O significado deste desvio padrão será como uma estimativa da dispersão das medições feitas nos cp, onde serão estimadas as diferenças dessas medidas em termos de erro, pois elas dependem da forma da distribuição das medições, do tipo de material medido, do operador, do tipo de equipamento, etc (DA SILVA, 2007).

Na Figura 3.4 b (Item 3.4) mostra os pontos onde foram feitas as medições em cada corpo de prova e na Tabela 4.15 se mostram os resultados destas medições tanto o valor médio como o desvio padrão. O valor médio foi determinado para cada filme híbrido TEOS/MPTS/MMA sem quinona, com 100 ppm de hidroquinona, ou com 100 ppm p-benzoquinona aos 35 dias de envelhecimento em prateleira e com 60 segundos de tempo de permanência na solução híbrido no *dip coating*. Na penúltima linha da tabela mostra o desvio padrão. Pode-se afirmar que os filmes com quinonas são os mais homogêneos porque apresentam desvios de espessura menores do que na ausência de quinonas.

Na mesma tabela 4.15 pode se observar o efeito da gravidade na espessura dos filmes, pois as medidas feitas nas posições 1 e 2 geralmente são menores que aquelas nos pontos 5 e 6; no caso de filme sem quinonas os valores das medições estão mais dispersos (maior valor de desvio padrão) comparados com os demais, alcançando um valor para o desvio padrão de 0,92. Na presença de hidroquinona se observa que as medições são mais próximas entre si, com o desvio padrão menor que aquele sem quinona e igual a 0,50. Na presença de p-benzoquinona o resultado é parecido com aquele obtido para hidroquinona, com medições menos dispersas e um desvio padrão de 0,52, concluindo que as camadas de filme híbrido são mais homogêneas na presença de quinonas.

Tabela 4.15 Valores de espessura seca obtidos para o filme híbrido TEOS/MPTS/MMA depositado em aço carbono com e sem quinonas.

	Sem Quinona	**Com 100ppm Hidroquinona**	**Com 100ppm p-benzoquinona**
N°	**35 dias (60 s)**	**35 dias (60 s)**	**35 dias (60 s)**
1	20,9	16,8	15,4
2	19,3	17,1	16,1
3	21,3	17,3	15,7
4	20,9	17,9	16,9
5	22,2	17,5	17,1
6	21,9	17,1	17,4
X_{medio}	**21,1**	**17,3**	**16,4**
Desvio padrão	**0,9**	**0,5**	**0,5**
CV (%)	**4,36**	**2,89**	**3,17**

CV: coeficiente de variação (%)

O coeficiente de variação (CV) analisa a dispersão em termos relativos, ele será dado em %. Quanto menor for o valor do coeficiente de variação, mais homogêneos serão os dados, ou seja, menor será a dispersão em torno da média e como parâmetros de controle se consideram os valores do limite inferior (VLI) e limite superior (VLS) (MONTGOMERY; RUNGER, 2009)

A Tabela 4.16 mostra todos os resultados de CV (%) para a espessura para todas as amostras (30 cp).

Tabela 4.16 Valores de CV (%) para todos os cp com filme híbrido TEOS/MPTS/MMA com quinonas. (C= craquelou).

	Hidroquinona			p-benzoquinona		
PPM	**50**	**100**	**200**	**50**	**100**	**200**
Tempo de envelhecimento (dias)	**C.V.**	**C.V.**	**C.V.**	**C.V.**	**C.V.**	**C.V.**
15 (60 s)	8,00	7,33	7,50	6,43	8,57	**13,85**
25 (60 s)	7,60	10,42	13,70	5,51	5,36	8,13
35 (60 s)	4,63	4,62	**3,82**	3,48	4,63	4,08
45 (60s)	8,24	5,58	10,22	4,79	3,31	5,52
55 (60 s)	C	7,22	10,71	C	5,55	5,66

Calculando o valor médio destas medidas o C.V. é igual a 7,43. Para saber se este valor pode ser considerado ou não como parâmetro da homogeneidade do filme no cp, analisamos a variância com relação à diferença de ($|CV-CV_{medio}|$), consideramos as seguintes hipóteses.

H_o: $CV_m \geq 7,43$

H_1: $CV_m < 7,43$

Onde: H_o= Hipótesis nula (o CVm não representa o parâmetro de homogeneidade do filme) e H_1= Hipótese alternativa (o valor de CVm representa o parâmetro de homogeneidade do filme)

Obtiveram-se os resultados seguintes (tabela 4.17).

Tabela 4.17 Análise estatística ANOVA para os resultados apresentados de coeficiente de variação C.V. para aceitar o valor médio como o valor de comparação e a homogeneidade do filme nos cp de aço carbono

Causas de Variação	Graus de liberdade	Soma de quadrados	Média de quadrados	F-	P-valor
Modelo	5-1	3837,60	18,05	0,12	0,021
Resíduos	5(6-1)	72,20	156,39		
Total	5*6-1	3909,80			

O valor calculado de p para o modelo tem que ter um valor < 0,05 para 95% de confiança, então a hipótese H_1 pode ser considerada válida, de tabelas de distribuição F encontramos:

$F(4,25)_{1\%}= 2,76$

$F(4,25)_{5\%}= 4,18$ (BOX; HUNTER; HUNTER, 2005)

Como para os dois casos, o valor calculado de F calculado é menor que o valor encontrado em tabelas, então a hipótese H_o é rejeitada, e é válida H_1, para aceitar o valor medio de C.V. como o valor de comparação para indicar o parâmetro de homogeneidade do filme híbrido depositado nos cp.

Com este resultado concluímos que valores de CV < que 7,43 representam uma distribuição homogênea do filme híbrido TEOS/MPTS/MMA na superfície do corpo de aço carbono. O filme de p-benzoquinona tem uma melhor homogeneidade nos cp de aço carbono, pois tem 12 cp de um total de 15 (80%) com valor de CV menor que 7,43; a Hidroquinona tem 6 de 15 (40%). Quanto a concentração os melhores resultados são para 100ppm Hqui, 100ppm Bqui e 200ppm Bqui, entre elas esta última tem a melhor distribuição comparada com as outras.

4.3.8 Caracterização das melhores condições das soluções de híbridos contendo quinonas como anti-gelificante na formação do filme protetor

Para esta caracterização vão se utilizar as 3 amostras com 35 dias de vida de prateleira que são consideradas as melhores e quanto ao comportamento como barreira de proteção à corrosão (maior módulo de impedância), aditivado com diferentes concentrações de quinonas.

1) Amostra com filme híbrido TEOS/MPTS/MMA aditivado com 100ppm de hidroquinona (Hqui).
2) Amostra com filme híbrido TEOS/MPTS/MMA aditivado com 100ppm de p-benzoquinona (Bqui).
3) amostra com filme híbrido TEOS/MPTS/MMA aditivado com 200ppm de p-benzoquinona (Bqui).

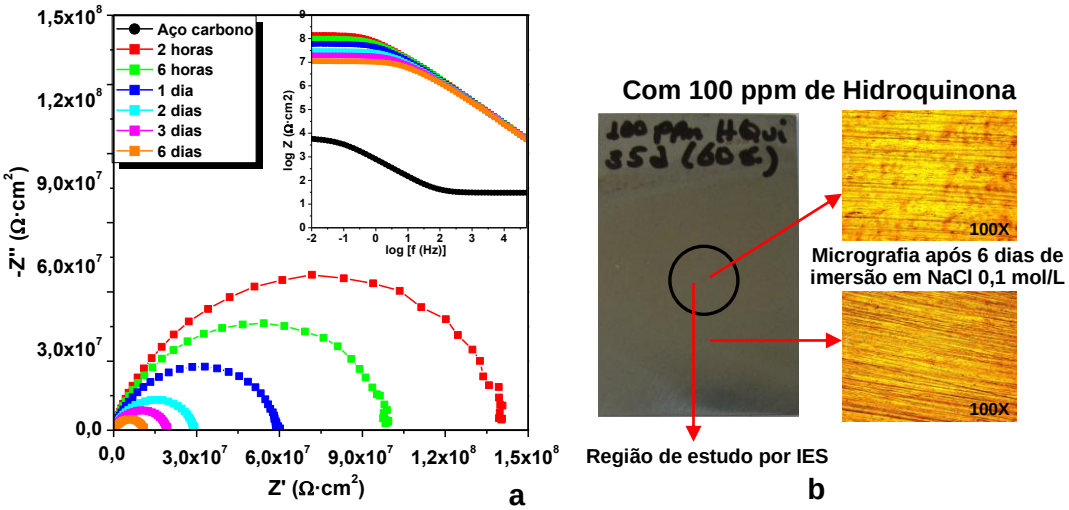
Serão avaliados por impedância eletroquímica durante imersão por 6 dias em solução de NaCl 0,1 mol/L, pela microscopia eletrônica de varredura (MEV), pela aderência do filme e pelo aspecto visual da solução durante o envelhecimento de prateleira.

4.3.8.1 Avaliação da influência da imersão em solução salina na proteção anticorrosiva para os cp com melhor performance do filme híbrido.

Foram avaliados os três cp com filme híbrido depositado no aço carbono com aquelas concentrações de quinonas que se descreveu no ITEM 4.3.8 imersos em solução de NaCl 0,1 mol/L por 6 dias.

Nos diagramas de Nyquist da Figura 4.37 é possível observar que a impedância obtida após 2 horas de imersão no eletrólito é máxima para as 3 amostras do ordem de $1x10^{+8}$ $\Omega \cdot cm^2$. Esta diminui em forma lenta com o tempo, e se observa que depois de 6 dias de imersão no eletrólito NaCl 0,1 mol/L, o filme ainda é muito protetivo contra ação corrosiva alcançando o valor de ordem $1x10^7$ $\Omega \cdot cm^{2.}$ Nota-se que a impedância baixou em uma ordem de grandeza e o eletrólito ainda não atingiu o substrato. Os Diagramas de Bode indicam que em frequências baixas depois de estarem imersos ate 6 dias na solução de NaCl 0,1 mol/L todos tem módulo de impedância ainda muito superiores comparados com aço sem revestimento, confirmando a eficácia do filme sobre a superfície do aço carbono, como barreira de proteção contra a corrosão.

As micrografia da superfície do aço recoberto após 6 dias de imersão em solução de NaCl 0,1 mol L^{-1} não apresenta sinais de corrosão, e é comparável à superfície sem ataque.



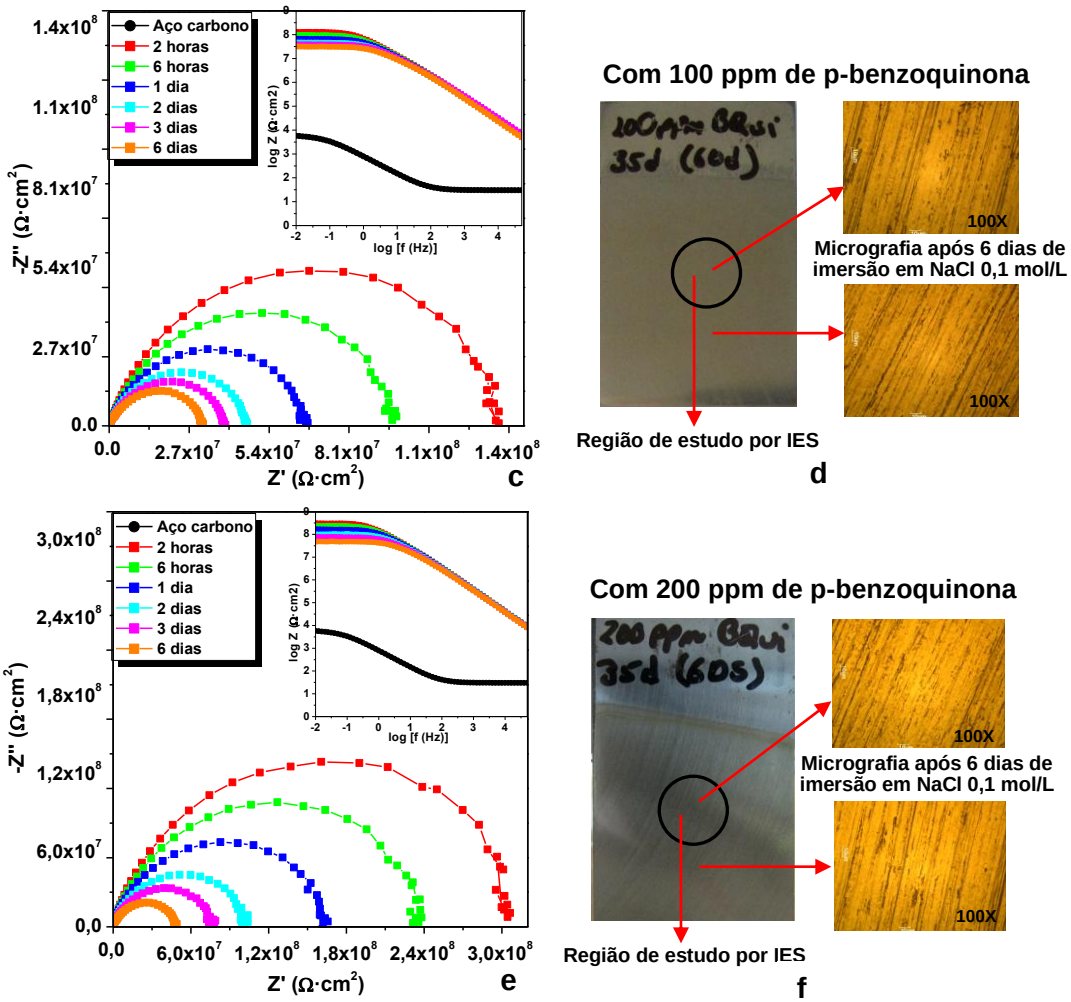


Figura 4.37 Diagramas de Nyquist e de Bode após 35 dias de envelhecimento da solução do híbrido e micrografias da região de estudo antes e depois do ataque para 100 ppm de Hidroquinona (Hqui) a) e b), 100 ppm de p-benzoquinona (Bqui) c) e d) e para 200 ppm de p-benzoquinona (Bqui) e) e f) para 2h, 6h, 1d, 2d, 3d e 6dias de imersão em NaCl 0,1 mol L^{-1}.

Usando o parâmetro de proteção anticorrosiva do filme como o módulo da impedância a 30mHz, Figura 4.38, observa-se que comparando as 3 amostras consideradas as melhores como barreira de proteção contra a corrosão, todas mostram como o valor do módulo de impedância diminui com o tempo de imersão em NaCl 0,1 mol/L. que se traduz como a diminuição do caráter de proteção contra a corrosão do filme na superfície dos corpos de prova e após 6 dias, o caráter protetivo ainda é aceitável.

Para filme aditivado com 100 ppm de hidroquinona, este bem no início tem boa proteção até 1 dia de imersão, e nos dias seguintes esta proteção cai mais rapidamente até que ao final dos 6 dias alcança o valor de $1{,}09 \times 10^{7}$ Ω·cm^2, valor que é o menor de todos. Com relação ao filme aditivado com 100 ppm de p-benzoquinona, com 2 horas de imersão apresenta um valor demódulo de

impedância levemente mais baixo que aquele aditivado com 100 ppm de Hqui. Até 24 horas o comportamento é similar e logo se vê que a diminuição do módulo de impedância é menor comparada com 100 ppm de Hqui, tornando se mais protetor até que, ao final dos 6 dias, alcança o valor de $1{,}12 \times 10^7$ Ω·cm^2.

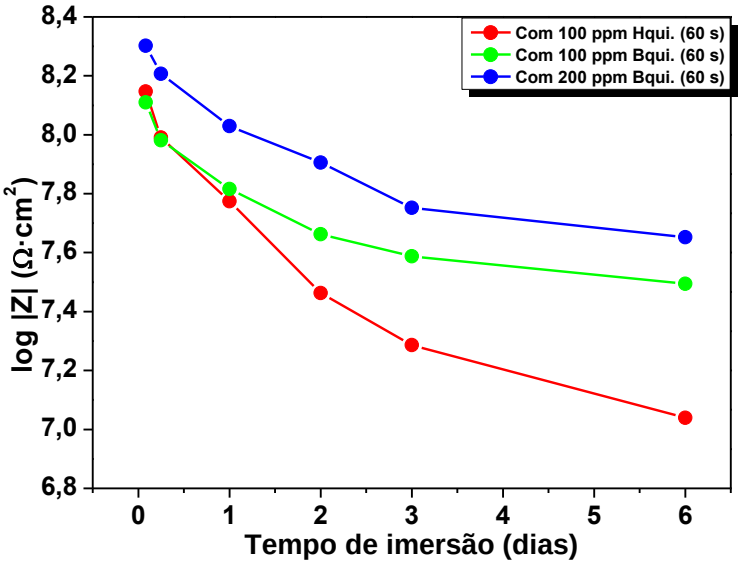


Figura 4.38 Módulo de Impedância em 30 mHz para o filme híbrido TEOS/MPTS/MMA em função do tempo de imersão em NaCl 0,1mol/L para 2h, 6h, 1d, 2d, 3d e 6dh aditivado com 100 ppm de hidroquinona (Hqui), 100 ppm de p-benzoquinona (Bqui) e para 200 ppm de p-benzoquinona (Bqui).

Finalmente para o filme aditivado com 200 ppm de p-benzoquinona se observa que a impedância no começo com 2 horas de imersão em NaCl 0,1 mol/L é maior comparada com as anteriores e igual a $2{,}00 \times 10^7$ Ω·cm2. Depois este valor vai caindo devido à presença do agente agressivo, e ao final de 6 dias este módulo alcança o valor de $4{,}49 \times 10^7$ Ω·cm^2 valor que indica que o filme ainda é bom protetor contra a corrosão. Assim, pode-se concluir que a p-benzoquinonaé o melhor agente anti-gelificante.

4.3.8.2 Microscopia eletrônica por varredura (MEV)

A Figura 4.39 mostra as imagens de MEV do filme híbrido daquelas tres melhores condições no estudo das quinonas como anti-gelificante que se descreveu no ITEM 4.3.8 e imersos em solução de NaCl 0,1 mol/L por 6 dias.

Se observa na Figura 4.39 que as micrografias dos filmes híbridos das 3 amostras em estudo têm uma elevada homogeneidade antes da imersão, pouca porosidade provavelmente pela formação de uma maior reticulação do filme no momento da

cura, depois da imersão por 6 dias em NaCl 0.1 mol/L, para 100ppm de Hqui, Figura 4.39b o filme apresenta uns pontos brancos e se verificou por análise por EDS que se tratava de cristais de NaCl; para 100 ppm de Bqui se apresenta uma partícula, Figura 4.39d que por EDS se determinou ser NaCl; da mesma forma a partícula que se apresenta na amostra com 200 ppm de Bqui, Figura 4.39f se detectou ser outra partícula de NaCl, proveniente do eletrólito de estudo.

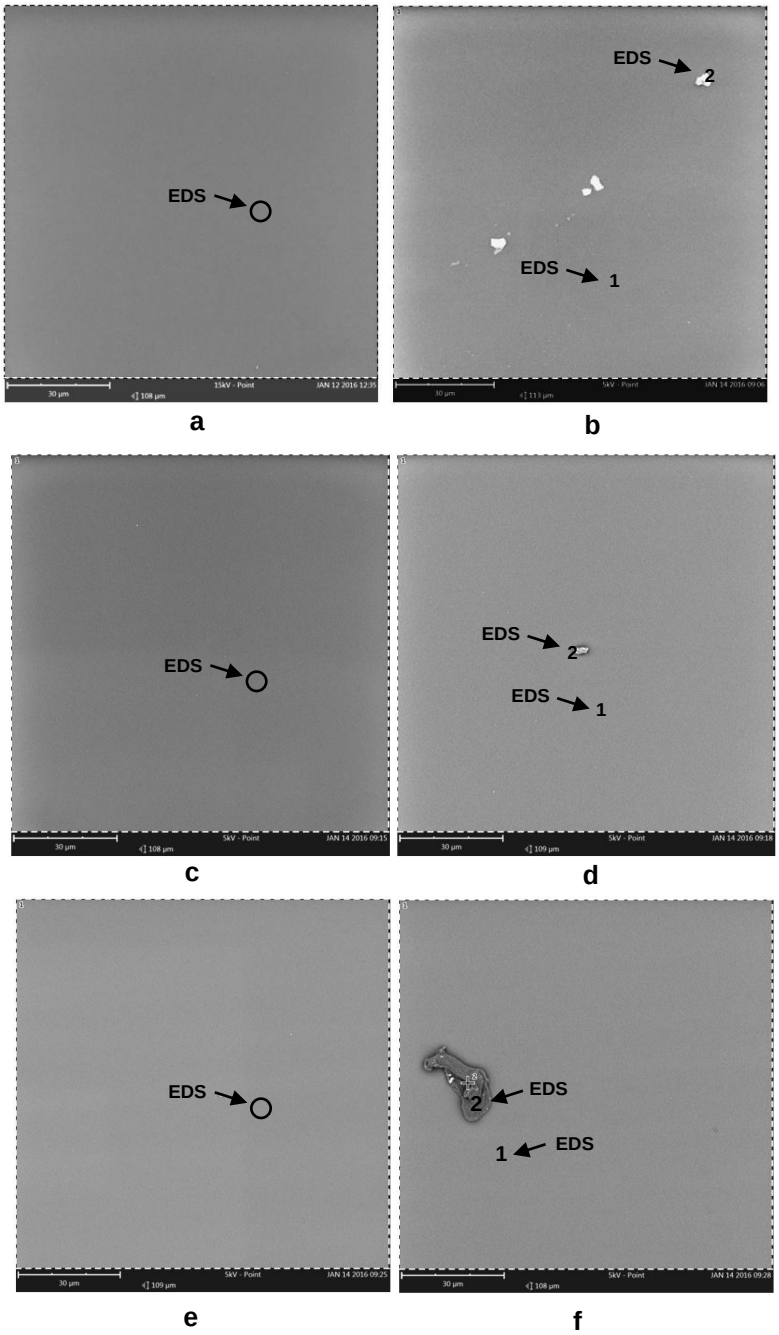
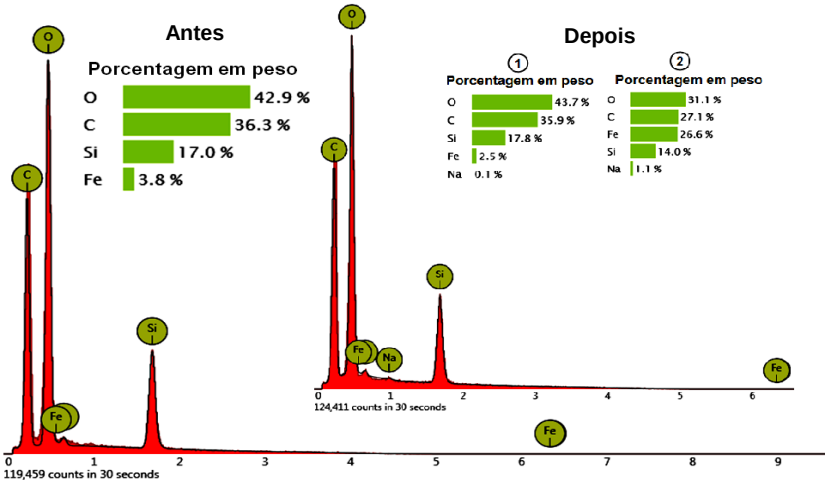
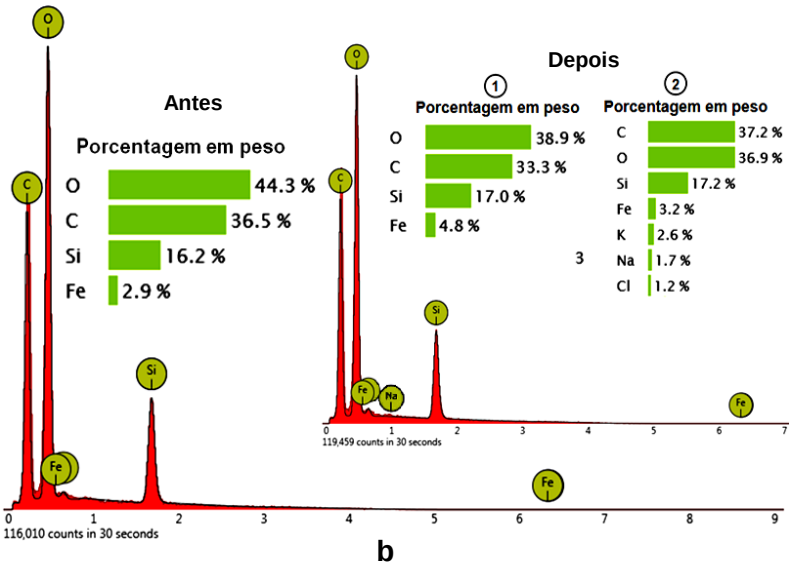


Figura 4.39 Imagens MEV dos cp sendo coluna esquerda antes do ataque e coluna direita após imersão na solução de NaCl 0,1mol/L por 6 dias, aditivadas com 100 ppm de Hidroquinona a) e b), 100 ppm de p-benzoquinona c) e d) e 200 ppm de p-benzoquinona e) e f).

A Figura 4.40 mostra os espectros de EDS, das três amostras e constata-se a presença de carbono, silício, hidrogênio e oxigênio constituintes dos precursores orgânico e inorgânico que se empregou para a obtenção do híbrido com tempo de polimerização de 30 minutos. Na região que ficou exposta a ação de NaCl 0,1 mol/L no estudo da imersão durante 6 dias, se percebe na superfície do filme uns pequenos pontos esbranquiçados, que poderiam indicar a presença de produto da corrosão, mas depois de fazer análise por EDS nas regiões 1 e 2 depois do ataque, constata-se que na região 1 não contém NaCl porque não contém pontos esbranquiçado mas nas regiões esbranquiçadass, pontos 2 não são produtos de corrosão, mas são cristais de NaCl (Figura 4.40a, Figuras 4.40b, Figura 4.40c) proveniente do eletrólito de trabalho nos estudos de EIE.



a



b

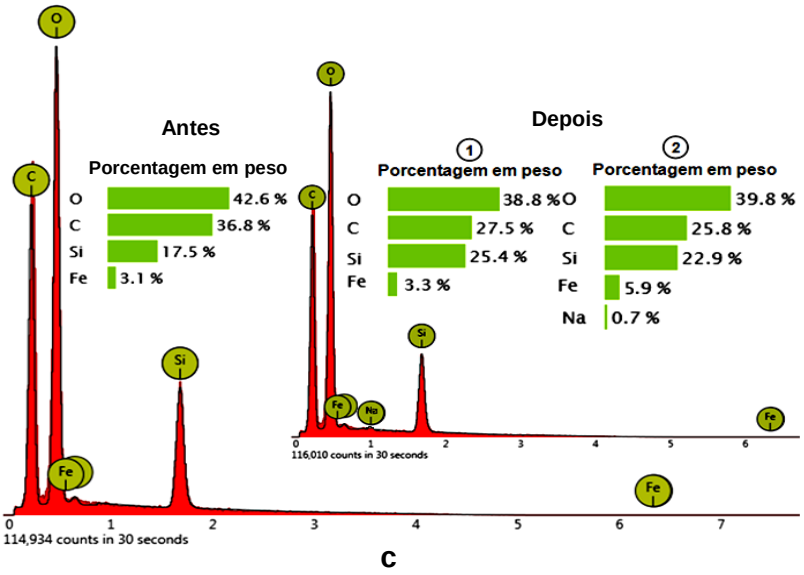
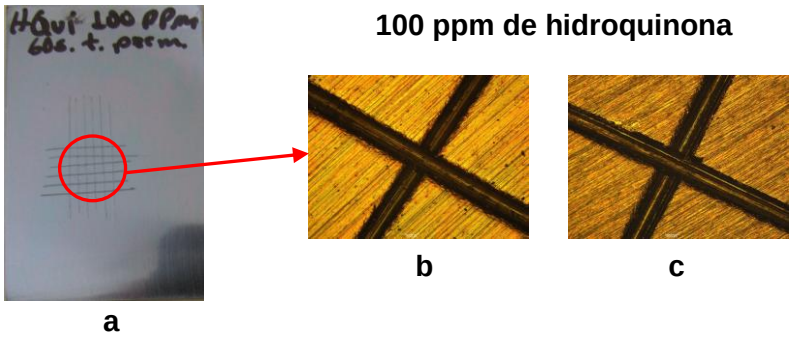


Figura 4.40 EDS da superfície do aço carbono com filme do híbrido TEOS/MPTS/MMA antes e após imersão na solução de NaCl 0,1mol/L por 6 dias, aditivadas com 100 ppm de hidroquinona a), 100 ppm de p-benzoquinona (Bqui) b) e 200 ppm de Bqui c). Para 35 dias de envelhecimento de prateleira

4.3.8.3 Ensaio de aderência ABNT-NBR11003:2009

O filme híbrido TEOS/MPTS/MMA aditivado com quinonas nas tres melhores condições que se descreveu no ITEM 4.3.8 e imersos em solução de NaCl 0,1 mol/L por 6 dias, Figura 4.41, não apresentam nenhum tipo de destacamento no momento de fazer o corte em grade com estilete, provavelmente porque tem boa adesão. Depois da aplicação da fita adesiva não se percebe arranchamento do material do filme híbrido. Comparada com a escala parametrizada da norma, estes filmes são classificados como **G_{r0},** ou seja, “Nenhuma área de película destacada” como se pode ver na Figura 4.41c de cada uma das amostras.



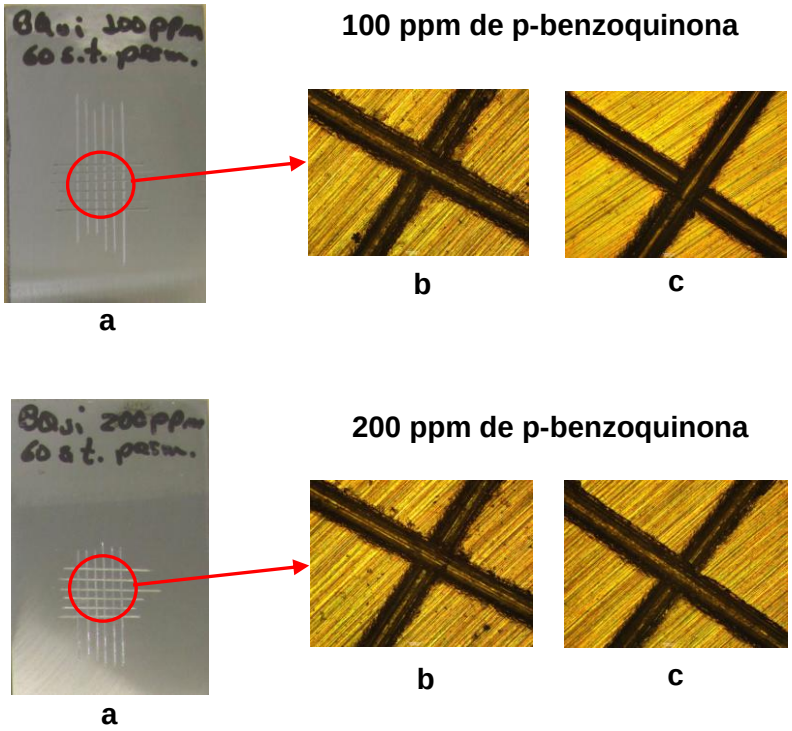


Figura 4.41 Ensaio de aderência no esquema do cutter em grade do filme híbrido TEOS/MPTS/MMA aditivadas com 100 ppm hidroquinona, 100 e 200 ppm p-benzoquinona na superfície de aço carbono. Corpo de prova a), micrografia 5X antes da aplicação da fita b) e depois da aplicação da fita c).

4.3.8.4 Aspecto visual da solução híbrido com quinonas após preparo e 55 dias de envelhecimento em prateleira

A Figura 4.42 mostra o aspecto visual da solução de híbrido TEOS/MPTS/MMA obtido com 30 minutos de reação de polimerização, apos ter envelhecido 15 dias e depois aditivado com as quinonas de estudo. As três soluções de híbrido no primeiro dia de depósito do filme (15 dias) apresentam aspecto homogêneo e não apresentam resíduos sólidos, depois de 55 dias de envelhecimento em prateleira, mas tem variação na cor para cada uma das soluções: A solução híbrido com 100 ppm de hidroquinona (cristais de hidroquinona incolor) no primeiro dia tem aspecto transparente e aos 55 dias apresenta cor laranja. No caso da solução contendo 100 ppm p-benzoquinona (cristais de p-benzoquinona avermelhados), no primeiro dia de depósito do filme a solução têm uma coloração rosa leve e aos 55 dias a solução têm a mesma coloração que para a solução anterior de hidroquinona. Com 200 ppm de p-benzoquinona por ser mais concentrada, a cor no primeiro dia é um pouco mais intensa que para 100 ppm Bqui e depois de 55 dias a coloração é um laranja mais forte que para 100 ppm de Bqui.

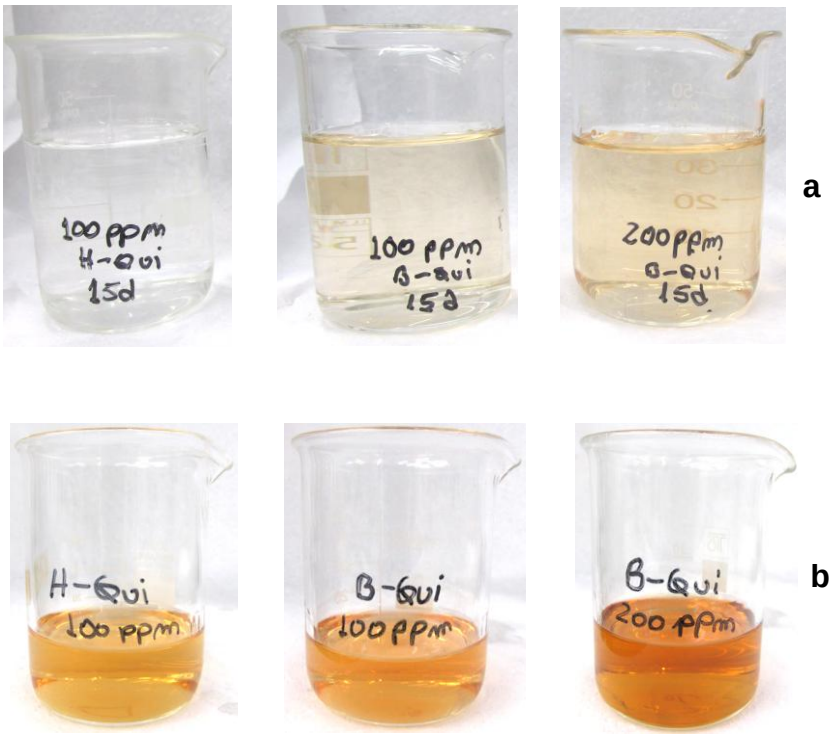


Figura 4.42 Aspecto visual das soluções de híbrido TEOS/MPTS/MMA com 30 minutos de polimerização aditivados com 100 ppm de hidroquinona 100 ppm de p-benzoquinona e 200 ppm de p-benzoquinona no primeiro dia a) e 55 dias b) de envelhecimento de prateleira.

5. CONCLUSÕES

Os resultados apresentados permitem concluir que a utilização de híbridos como pré-tratamento para aço-carbono é uma alternativa promissora e desempenha um papel significativo na redução da velocidade de corrosão e são menos agressivos ambientalmente e viáveis tecnicamente comparados com outras alternativas já existentes, como a fosfatização e cromatização.

Os resultados de espectroscopia de impedância eletroquímica e a determinação da espessura do filme do híbrido para os corpos de prova revestidos com híbrido TEOS/MPTS/MMA, demonstram o efeito positivo de retardo do processo de corrosão do aço de carbono, obtendo-se bons resultados.

Concluímos com referência ao tempo de polimerização, que o melhor tempo é o de 30 minutos, porque o híbrido tem maior tempo de vida de prateleira, 55 dias e se consegue obter filmes protetores.

O híbrido preparado com 30 minutos de polimerização se comporta melhor no aço carbono, apresentando impedâncias que estão próximas a $1x10^8$ $\Omega \cdot cm^2$ com espessura da ordem de 18 µm, valor próximo de impedâncias apresentadas por tintas alquidicas ($1x10^8$ $\Omega \cdot cm^2$) com espessura da ordem de 100µm.

A aderência do filme no substrato de aço carbono é muito forte em vista da boa ligação química entre o híbrido e o substrato, incrementando a resistência do filme aos ataques de agentes corrosivos.

A elevada homogeneidade que apresentam os filmes do híbrido aditivados com quinonas (coeficiente de variação CV menor que 7,43% na determinação da espessura do filme do híbrido) na superfície do aço carbono faz com que o metal se torne mais protegido de ataques de agentes corrosivos externos.

A espessura do filme híbrido depende de duas variáveis: uma referida ao envelhecimento de prateleira da solução do híbrido, crescendo com o tempo de envelhecimento. A outra variável é tempo de permanência dos corpos de prova na solução de híbrido. Para o híbrido sem quinonas o estudo começou com 60 segundos de permanência na solução híbrido, depois de um tempo de envelhecimento o filme sobre o cp craquelava e reduzindo o tempo de permanência do corpo de prova na solução do híbrido, a espessura do filme diminui, fazendo que

o filme apresente ainda boas condições de proteção contra a corrosão sem se craquelar sobre o cp.

A viscosidade da solução do híbrido que não foi destinada a deposição dos filmes em corpos de prova de aço carbono, tem uma tendência a ficar constante, servindo de dado para poder pensar em armazenar as soluções por tempos relativamente prolongados, em condições adequadas. Esse resultado pode ser levado para o caso de armazenamento da solução de híbrido produzido industrialmente como acontece com as tintas, e torne mais viável econômica e tecnicamente falando, o pré-tratamento de aço carbono com filmes híbridos, em vista de que os processos de gelificação são muito lentos.

Já o híbrido que se destinou para fazer depósitos do filme híbrido desde o primeiro dia, sua viscosidade aumenta à medida que se fazem os depósitos para diferentes tempos de envelhecimento em prateleira. A viscosidade aumenta gradualmente numa tendência linear com pendente positiva, indicando que os processos de gelificação são marcantes para longos tempos de vida útil do híbrido. Pode ser explicada por uma influência da presença dos íons metálicos do substrato que podem catalisar as reações de polimerização dos silanos e do monômero MMA, gerando moléculas de peso molecular maior, levando a valores maiores de viscosidade.

A resistência à corrosão do filme do híbrido é muito alta chegando a 120 dias de imersão em solução de NaCl 0,1 molar/L (0,6% massa) mantendo se com boas propriedades protetoras contra a corrosão com valores de impedância da ordem de $1x10^5$ $\Omega \cdot cm^2$, resultado que pode ser comparado aos testes de nevoa salina feitos para tintas epoxídicas que chegam a se manter em névoa de solução de NaCl 5% massa, durante 60 dias.

Determinou-se que as quinonas (hidroquinona e p-benzoquinona) detêm ou diminuem os processos de gelificação do híbrido TEOS/MPTS/MMA por envelhecimento em prateleira, sendo o melhor resultado para 200 ppm de p-benzoquinona.

A p-benzoquinona faz com que a solução de híbrido ganhe 20 dias a mais para produzir filmes de híbrido sem craquelar ou delaminar.

Determinou-se que o melhor tempo de envelhecimento de prateleira para adicionar a p-benzoquinona é aos 15 dias.

Confirma-se que a solução do híbrido mantém boas propriedades de barreira contra a corrosão mantendo o filme sem craquelar até os 20 dias, desde o momento que ele começa a depositar, tanto se a solução e utilizada após o preparo ou se ele é mantido durante 15 dias sem depositar filme nos cp de aço carbono.

A qualidade dos filmes do híbrido com quinonas é a mesma que sem quinonas como foi demonstrado nos diferentes estudos feitos.

O tempo de envelhecimento de prateleira da solução híbrido aditivada com quinonas é uma variável muito importante porque dela depende a viscosidade da solução, a espessura do filme depositado nos substratos, o craquelamento ou não do filme, a sua aderência e homogeneidade, fatores que determinam a qualidade do híbrido, afetando diretamente na propriedade de proteção contra a corrosão.

Também o tempo de envelhecimento da solução híbrido conduz a obter maior viscosidade na solução do híbrido, e maior espessura do filme obtido que afetam a proteção contra a corrosão, levando a maiores valores de impedância e melhor proteção conferida pelo filme.

6. REFERÊNCIAS

ABALLE, A.; BETHENCOURT, M.; BOTANA, F. J.; MARCOS, M.; SANCHEZAMAYA, J. M. Influence of the Degree of Polishing of Alloy AA 5083 on its Behavior Against Localized Alkaline Corrosion, *Corrosion Science*, v. 46, 2004, p.1909-1920.

ABDULLAYEV, E.; ABBASOV, V.; TURSUNBAYEVA, A.; PORTNOV, V.; IBRAHIMOV, H.; MUKHTAROVA, G.; LVOV, Y. Self-Healing Coatings Based on Halloysite Clay Polymer Composites For Protection Of Copper Alloys, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, v. 5, dx.doi.org/10.1021/am400936m, 2013, p. 4464−4471.

ALMEIDA, H., Tintas e Revestimentos, *ABRAFATI*, http://www.quimica.com.br/pquimica/tintas-e-revestimentos/resinas-para-tintas-recessao-mundial-afetou-o-crescimento-do-setor. Acessado em 28 janeiro, 2015.

AQUINO, I. P. *Caracterização da Superfície do Aço-Carbono ABTN 1008 Revestida com Organo-Silano por Meio de Técnicas eletroquímicas e Fisico-Químicas.* Dissertação mestrado. Engenharia Química. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil, 2006.

BEER, G.; PASSARELLI, T. *Proteção contra corrosão de aço carbono aplicando revestimentos híbridos.* Dissertação conclusão estudo. Engenharia Química, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil, 2010.

BENVENUTTI, E.; MORO, C.; COSTA, T.; GALLAS, M. Materiais Híbridos À Base De Sílica Obtidos Pelo Método Sol-Gel, *Quim. Nova*, v. 32, n. 7, 2009, p. 1926-1933.

BOLDRINI, F. *Obtenção Caracterização de Complexo Molecular Hidroquinona/beta-Ciclodextrina e estudo do Uso Dermatológico*. Dissertação mestrado. Faculdade Ciências Farmacêuticas, Universidade Estadual Paulista “Julio Mesquita Filho”, Araraquara, São Paulo, Brasil, 2005.

BOX, E. P.; HUNTER, J. S.; HUNTER, W. G., *Statistics for Experimenters, Design, Innovation and Discovery*, Wiley Interscience, a Jhon Wiley & Sons, inc. publication, 2° edition, New Jersey, United State of America, 2005

BRAVO-ANAGUA, E.; AOKI, I. Influence of Cerium Ions and Shelf-life of Hybrid Solution as Pretreatment for AA 2024 Alloy on its Anticorrosion Performance,

Surface and Interface Analysis (SIA), Wiley Online Library, v. 47 issue 13 DOI: 10.1002/sia.5901, 2015.

BRINKER, C.; SCHERER, G. *The Physical and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press, inc an Imprint Elsiever, primeira edição, 1990, p. 1-462.

DEAN, J. *Lange´s Handbook of Chemistry*, McGraw-Hill, Inc. 15° edition, .1999.

CAMBON, J.B.; ANSART, F.; BONINO, J. P.; TURQ, V. Effect of Cerium Concentration on Corrosion Resistance and Polymerization of Hybrid Sol–Gel Coating on Martensitic Stainless Steel*. Progress Organics Coating*, v. 75, 2012, p. 486–493.

CANEVAROLO, S. V. *Ciência dos Polímeros*, editora Artliber, Câmara Brasileira do Livro, São Paulo, Brasil, segunda edição, 2006.

CAPELOSSI, R. V., *Filmes finos a base de polissilanos como pré-tratamentos protetores contra a corrosão do aço Galvannealed*. Dissertação doutorado. Engenharia Química. Escola Politecnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil, 2011.

CHATGILIALOGLU, C., *Organosilanes in Radical Chemistry*, John Wiley & sons, The Atrium, Southern Gate, Chichester, England, 2004.

CHOU, T.; CHANDRASEKARAM, C.; LIMMER, S. J.; SERAJI, S.; WU, Y.; FORBESS, M. J.; NGUYEN, C.; CAO, G. Z. Organic-inorganic Hybrid Coatings for Corrosion Protection, *Journal on Non-Crystalline Solids*, v. 290, 2001, p. 153–162.

DA CRUZ, F. M. *Estudo Eletroquímico de Filmes Híbridos Siloxano – PMMA Como Pré-Tratamentos Protetores contra Corrosão Para Aço Estanhado*. Dissertação doutorado. Instituto da Química, Universidade Estadual Paulista Julio Mezquita Filho-UNESP, Araraquara, São Paulo, Brasil, 2013.

DA SILVA, C. J. *Estatística experimental: Planejamento de Experimentos*, Instituto de Física e Matemática, Dep. Matemática e Estatística, Universidade Federal de Pelotas, Brasil, 2007.

DE ARAUJO, M. B. *Sobre a Polimerização Do Metacrilato de para-metoxifenila.* Dissertação mestrado. Instituto de Química Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Brasil 1996.

DE DEUS, J. F. *Síntese e Propriedades Físicas de Poli(Metracrilato de Métila-co-metacrilato de 9-metilantracelia).* Dissertação mestrado. Engenharia e Ciência dos Materiais setor de tecnologia Universidade Federal de Parana, Curitiba, Brasil 2003.

DE OLIVEIRA, M. F. *Estudo da Influência de Organo-Silanos na Resistência à Corrosão de Aço-Carbono por Meio de Técnicas Eletroquímicas*. Dissertação doutorado. Engenharia Metalúrgica e materiais. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil, 2006.

DE SOUZA, P. R.; SUEGAMA, P.H.; AOKI, I. V. O efeito da concentração de íons de Ce^{4+} na formação de revestimentos. *Corrosão & Proteção*, Ciência e Tecnologia em Corrosão*, Revista da Abraco*, julho/agosto, n. 33, 2010, p. 20 -26.

DE SOUZA, P*. Avaliação do Desempenho de Pré-tratamento à Base de Bissilanos Sobre Aço Carbono e Aço Galvanizado Utilizados na indústria Automotiva*. Dissertação Doutorado. Engenharia Química. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil, 2010.

DO AMARAL, F. P. *Desenvolvimento de Revestimentos Híbridos Nano Estruturados Para a Proteção Contra a Corrosão de Aço Carbono e Aço Galvanizado.* Relatório Final de Iniciação Científica. Engenharia Química. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil, 2010.

[a]DOW CORNING, (2005). *A guide to Silane solutions from Dow Corning*, Dow Corning is a registered trademark of Dow Corning corporation, printed USA, Form N° 26-1328-01, 2005.

[b]DOW CORNING, (2005). *A summary of silanes*, Dow Corning is a registered trademark of Dow Corning corporation, printed USA, Form N° 26-1364-01, 2005.

EVANGELISTA, M. F. *Estudo e Desenvolvimento De Revestimentos Híbridos Funcionais Para Aço Carbono*, (dissertação Relatório Final de Projeto de Iniciação Científica) Engenharia Química, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Brasil 2013.

FEDEL, M. *Environmentally Friendly Hybrid Coatings for Corrosion Protection: Silane Based Pre-treatments and Nanostructured Waterborne Coatings*. Dissertação doutorado. Department of Materials Engineering and Industrial Technologies, University of Trento, Italy. 2010.

FENG, A.; YUAN, J. Smart Nanocontainers: Progress on Novel Stimuli-Responsive Polymer Vesicles, *Jornal of Macromolecular Rapid Communcations*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinhei, DOI: 10.1002/marc.201300866, 2014.

FERREIRA, M.G.S.; DUARTE, R. G.; MONTEMOR, M. F.; SIMÕES, A. M. P. Silanes and Rare Earth Salts as Chromate Replacers for Pre-Treatments on Galvanised Steel, *Electrochimica Acta*, v. 49, 2004, p. 2927–2935.

[a]FIDALGO, A.; ILHARCO, L. M. Thickness, Morphology and Structure of Sol-Gel Hybrid Films: part I—The Role of the Precursor Solution´s Aging, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, v. 26, 2003, p. 363–367.

[b]FIDALGO, A.; ILHARCO, L. M. Thickness, Morphology and Structure of Sol-Gel Hybrid Films: part II—The Role of the Solvent, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, v. 26,2003, p. 357–362.

FIGUEIRA, R.B.; SILVA, C. J. R.; PEREIRA, E. V. Organic–inorganic hybrid sol–gel coatings for metal corrosion protection: a review of recent progress. *Journal of Coatings Technology and Research*, v. 12, n. 1, 2014, p.. 1-35.

[a]FRANQUET, A.; LE PEN, C.; TERRYN, H.; VEREECKEN, J. Effect Of Bath Concentration and Curing Time on The Structure of Nonfunctional, Thin Organosilane Layers on Aluminium, *Electrochimica Acta,* v. 48, 2003, p. 1245-1255.

[b]FRANQUET, A.; TERRYN, H., VEREECKEN, J. IRSE Study On Effect Of Thermal Curing on the Chemistrya And Thickness of Organosilane Films Coated On Aluminium, *Elsevier, Applied Surface Science*, v.1, n.211, 2003, p. 259–269, 2003

GALLARDO, J,; GALLIANO, P.; DURAN, A. Thermal Evolution of Hybrid Sol-Gel Silica Coatings: A Structural Analysis, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, v. 19, 2000, p. 393–397.

GENTIL, V. *Corrosão*. Rio de janeiro. Livros Técnicos e Científicos Editora S.A. v. 6, 1996.

GUIN, A. K.; NAYAK, S. K.; ROUT, T. K.; BANDYOPADHYAY, N.; SENGUPTA, D.K. Corrosion Behavior of Nanohybrid Titania–Silica Composite Coating on Phosphated Steel Sheet, *Journal of Coating Technology and Research*, v. 9 n.1, 2012, p. 97–106.

HAMMER, P.; DOS SANTOS, F.C.; CERRUTI, B. M.; PULCINELLI, S.H.; SANTILLI, C. V. Highly Corrosion Resistant Siloxane-Polymethyl Methacrylate Hybrid Coatings, *Journal Sol-Gel Science Technology*, v. 63, 2012, P. 266–274.

HENCH,, L.; WEST, J. The Sol-Gel Process, Department of Materials Science and Engineering, Advanced Materials Research, *Chemical Reviews*, v. 90, n. 1, 1990, p. 33-72.

HIRATSUKA R. S.; SANTILLI C. V.; PULSINELLI S. H. O Processo Sol-Gel; Uma Visão Físico-Química, *Química Nova*, vol 18 N° 2, pág 1 – 10, 1995

JOSÉ, N. M.; PRADO, L. A. Materiais Híbridos Orgânico-Inorgânicos: Preparação e Algumas Aplicações, *Química Nova*, v. 28, n. 2, 2005, p. 281-288.

KICKELBICK, G. *Hybrids Materials Synthesis, Characterization and Applications*, Ed. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KgaA Weinheim, primeira edição, p 1-471, 2007.

KIM, K. D.; KIM, S. S., CHOA, Y., KIM, H. T.,, Formation And Surface Modification Of Fe_3O_4 Nanoparticles By Co-precipitation And Sol-gel Method, *Journal Industrial Engineering Chemistry*, v. 13, n. 7, 2007, p. 1137-1141.

KIRUTHIKA, P.; SUBASRI, R.; JYOTHIRMAYI, A.; SARVANI, K.; HEBALKAR, N. Y. Effect of Plasma Surface Treatment on Mechanical and Corrosion Protection Properties of UV-Curable Sol-Gel Based GPTS-ZrO_2 Coatings on Mild Steel*, Surface Coating Technology*, v. 204, 2010, p. 1270–1276.

KUMAR, N.; JYOTHIRMAYI, A.; SOMA-RAJU, K. R. C.; SUBASRI, R. Effect Of Functional Groups (Methyl, Phenyl) on Organic–Inorganic Hybrid Sol–Gel Silica Coatings on Surface Modified SS 316, *Ceramic International*, v. 38, 2012, p. 6565–6572.

KUNIYOSHI, M.; TAKAHASHI, M.; TOKUDA, Y.; YOKO, T. Hydrolysis and polycondensation of acid-catalyzed phenyltriethoxysilane (PhTES), *Journal of Sol–Gel Science and Technology,* v. 39, 2006, p. 175–183.

[a]KUNST, S. R.; BELTRAMIA, L. V.; CARDOSO, H. R.; VEJA, M. R.; BALDINA, E. K.; MENEZES, T. L.; MALFATTI, C. Effect of Curing Temperature and Architectural (Monolayer and Bilayer) of Hybrid Films Modified with Polyethylene Glycol for the

Corrosion Protection on Tinplate, *Material Research*, http://dx.doi.org/10.1590/1516-1439.284614, v.17, n.4, 2014, p. 1071-1081.

[b]KUNST, S. R.; CARDOSO, H. R. P.; OLIVEIRA, C.T.; SANTANA, J.A.; SARMENTO, V. H. V.; MULLER, I. L.; MALFATTI C. F. Corrosion resistance of siloxane–poly(methyl methacrylate) hybrid films modified with acetic acid on tin plate substrates: Influence of tetraethoxysilane addition, *Applied Surface Science*, v. 298, 2014, p. 1–11.

LEE, Y. H.; YANG, Y. F.; KAO, H.I.; WU, C. F.; TU, W.; LIAW, W. C. Corrosion Protection Of Carbon Steel By Different Alkoxysilanes Via Sol−Gel Method, 16th conference international on composite and nanotechnology 20- 26 july Kunming,.

MAIA, F.; TEDIM, J.; LISENKOV, L.; SALAK, A.; ZHELUDKEVICH, M., Silica nanocontainers for active corrosion protection, J. Nanoscale, *journal is a The Royal Society of Chemistry*, DOI: 10,1039/c2nr11536k, v. 4, 2012, p. 1287–1298.

MASCIA, L.; PREZZI, L.; WILCOX, G. D.; LAVORGNA, M. Molybdate doping of networks in epoxy–silica hybrids: Domain structuring and corrosion inhibition, *Progress in Organic Coatings*, v. 56, 2006, p. 13–22.

MERHARI, L. *Hybrid Nanocomposites for Nanotechnology: Electronic, Optical, Magnetic and Biomedical Applications*, Sprinter Science, Ney York, USA, DOI: 10.1007/978-0-387-30428-1, 2009.

MAISONNAVE, A. P. Z. *Revestimentos à Base de Silanos para Proteção Anticorrosiva de superfícies metálicas*. Dissertação Conclusão Estudo. Química Industrial-Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Brasil, 2010.

MANO, E. B.; MENDES, L. C. *Introdução a Polímeros*, segunda edição, Editora Edgard Blucher Ltda., São Paulo, Brasil, 2004.

MARINANGELO, G.; WILSONH-HIROTA, W.; GIUDICI, R. Semi-Batch Emulsion Copolymerization Of Styrene And Butyl Acrylate For Production Of High Solids Content Latexes: Experiments And Mathematical Model, *Chemical Engineering Science*, v. 66, 2011, p. 5875–5890.

MONTGOMERY, D., RUNGER, G. *Design and analysis of experiments*, 7 Ed º John Wiley and Sons, USA, 2009.

MONTEMOR, M. F.; ROSQVIST, A.; FAGERHOLM, H.; FERREIRA, M. G. S. The Early Corrosion Behavior of hot dip galvanized steel pre-treated with bis-1,2(triethoxisilyl), *Progress in Organic Coating*, v. 51, 2004, p. 188-194.

MESQUITA, A. *Estudo da Polimerização de Acetato de Vinila Utilizando a Radiação Ionizante*. Dissertação Mestrado. Ciências na Área de Tecnologia Nuclear Instituto de Pesquisas energéticas e nucleares (IPEN) autarquia associada à Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil, 2012.

NEIDERBERGER, M.; PINNA, N. *Metal Oxide Nanoparticles In Organic Solvents, Synthesis, Formation, Assembly And Application*, DOI 10.1007/978-1-84882-671-7S PRINGER - Verlag London, 2009.

NEVES, C. H., *Estudo do Processo Produtivo do Poliestireno Utilizando Água Como Agente de Expansão Física Controle da Granulometria e Morfologia do Polímero*. Dissertação mestrado. Programa de pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, Brasil, 2002.

PAKDEL, A.; SAEB, M.; ABEDINI, H.; KHONAKDAR, H., BOLDT, R. A Combinatorial Approach To Evaluation Of Monomer Conversion And Particle Size Distribution In Vinyl Chloride Emulsion Polymerization, *Polymer Bulletin*, v. 71, 2004, p. 2487–2506.

PENG, S.; ZHAO, W.; ZENG, Z.; LI, H.; XUE, Q.; WU, X. Preparation of anticorrosion hybrid silica sol–gel coating using $Ce(NO_3)_3$ as catalyst, *Journal Sol-Gel Science Technology,* v. 66, 2013, pág. 33–138.

PHANASGAONKAR, A.; RAJA, V. S. Influence Of Curing Temperature, Silica Nanoparticles- And Cerium On Surface Morphology And Corrosion Behaviour Of Hybrid Silane Coatings On Mild Steel, *Surface and Coating Technology,* v. 203, 2009, p. 2260-2271.

PISCITELLI, F. *Epoxy-based Organic-inorganic Hybrid Materials by Sol-gel Method: Chemical Tailoring and Multi-scale Characterization*. Dissertação doutorado. Facoltà di Ingegneria Dipartimento di Ingegneria dei Materiali e della Produzione, Università Degli Studi di Napoli “Federico II”, Italy, 2010.

PLUEDDEMANN, E. P. *Silane Coupling Agents, Kluwer the language of science*, 2nd edition, Plenum Press, New York, 1991.

RODIČ, P.; ISKRA, J.; MILOŠEV, I. Study of a Sol–Gel Process in the Preparation of Hybrid Coatings for Corrosion Protection Using FTIR and HNMR Methods, *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 25 n. 35, 2014, p. 396–397.

ROSERO-NAVARRO, N. C.; PELLICE, S. A.; CASTRO, Y.; APARICIO, M.; DURÁN, A. Improved Corrosion Resistance of AA2024 Alloys Through Hybrid Organic–Inorganic Sol–Gel Coatings Produced From Sols with Controlled Polymerization, *Surface & Coatings Technology*, v. 203, 2008, p. 1897–1903.

SAKAI, R.; DA CRUZ, F.; MELO, H.; BENEDETTI, A.; SANTILLI, C.; SUEGAMA, P. Electrochemical Study of TEOS, TEOS/MPTS, MPTS/MMA and TEOS/MPTS/MMA Films on Tin Coated Steel in 3.5% NaCl Solution, *Progress in Organic Coatings*, v. 74, 2012, p. 288–301.

[a]SANTANA, I.; PEPE, A.; JIMENEZ-PIQUE, E.; PELLICE, S.; CERÉ, S. Silica-Based Hybrid Coatings for Corrosion Protection of Carbon Steel. Part I: Effect of Pretreatment with Phosphoric Acid, *Surface & Coatings Technology*, v. 236, 2013, p. 476–484.

[b]SANTANA, I.; PEPE, A.; JIMENEZ-PIQUE, E.; PELLICE, S.; MILOSEV, i., CERÉ S. Corrosion Protection of Carbon Steel by Silica-Based Hybrid Coatings Containing Cerium Salts: Effect of Silica Nanoparticle Content, *Surface & Coatings Technology,* v. 265, 2015, p. 106–116.

SARMENTO, V; SCHIAVETTO, M.; HAMMER, P.; BENEDETTI, A.; FUGIVARA, C.; SUEGAMA, P.; PULCINELLI, S.; SANTILLI, C. Corrosion Protection of Stainless Steel by Polysiloxane Hybrid Catings Prepared Using the Sol–Gel Process, *Surface & Coatings Technology,* v. 204, 2010, p. 2689–2701.

SCHIAVETTO, M. *Desenvolvimento De Revestimentos Híbridos Do Sistema Siloxano-PMMA com Aplicações Anticorrosivas.* Dissertação de mestrado. Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” UNESP, Araraquara, Brasil, 2009.

SEGURA, P.; AOKI, I. V.; MARTINS C. R. A Influência do Tratamento de Superfícies em Revestimentos Híbridos; *Corrosão & Proteção*, v. 37, 2011, p. 28-32.

SILVA, V. O. *Estudos Cinéticos da Catálise de reação de Fenton por 3,5-Di-terc-Butil-Catecol*. Dissertação doutorado. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil, 2010.

SIMAS, R. *Levantamento Da Geração De Resíduos Galvânicos e minimização De Efluentes Contendo Cianeto.* Dissertação pós-graduação. Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental da Universidade Federal do Paraná, Curitiba, Brasil, 2007.

STOBER, W.; FINK, A.; BOHN, E. Controlled Growth of Monodisperse Silica Spheres in the Micron Size Range, *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 26, 1968, p. 62-69.

[a]SUEGAMA P, H.; RECCO, A. A. C.; TSCHIPTSCHIN, A. P.; AOKI, I. V. Influence of Silica Nanoparticles Added to an Organosilane Film on Carbon Steel Electrochemical and Tribological Behaviour. *Progress in Organic Coatings,* v. **60 n.** 2, 2007, p. 90-98.[b]SUEGAMA, P. H., DE MELO, H. G., RECCO, A. A. C., TSCHIPTSCHIN, A. P.; AOKI, I. V. Corrosion behavior of carbon steel protected with single and bi-layer of silane films filled with silica nanoparticles. *Surface and Coatings Technology*, v. 202 n. 13, 2008, p. 2850-2858.

SUEGAMA, P. H.; AOKI, I. V. Electrochemical behaviour of carbon steel pre-treated with an organo functional bis-silane filled with copper phthalocyanine. *J. Braz. Chem. Soc.*, v. 19, n. 4, 2008, p. 744-754.

[c]SUEGAMA, P. H. ; DE MELO, H. G.; BENEDETTI, A. V. ; AOKI, I. V. Influence of cerium (IV) ions on the mechanism of organosilane polymerization and on the improvement of its barrier properties*. Electrochimica Acta*, v. 54, n. 9, 2009, p. 2655-2662**.**

[d]SUEGAMA, P. H.; SARMIENTO, V. H. V.; MONTEMOR, M. F.; BENEDETTI, A. V.; DE MELO, H. G.; AOKI, I. V. Effect of cerium (IV) ions on the anticorrosion properties of siloxane-poly(methyl methacrylate) based film applied on tin coated steel, *Electrochimica Acta*, v. 55, 2010, p. 5100–5109.

TOMA, S. H., *Química Supramolecular e Aplicações Nanotecnológicas de Compostos Polipiridínicos de Rutênio*. Dissertação doutorado. Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil, 2009.

VAN OOIJ, W. J.; ZHU, D.; STACY, M.; SETH, A.; MUGADA, T.; GANDHI, J.; PUOMI, P. Corrosion Protection Properties of Organofunctional Silanes An Overview, *Tsinghua Science And Technology*, v. 10, n. 6, 2005, p. 639-664.

WANG, D.; BIERWAGEN, G.P. Sol-gel Coatings on Metals for Corrosion Protection. *Progress in Organic Coatings*, v. 64, n. 4, 2009, p. 327-338.

WITTMAR, A.; WITTMAR, M.; ULRICH, A.; CAPARROTTI, H.; VEITH, M. Hybrid Sol–Gel Coatings Doped with Transition metal ions for the Protection of AA 2024-T3, *Journal Sol-Gel Science and Technology*, v. 61, 2012, p. 600–612.

YOUNG, S. *Overview of Sol-Gel Science and Technology*, US. Army Research Laboratory, Aberdeen Proving Ground, Maryland, E.U. N°/R 21005-5069, v. 1, 2002, p. 1 – 24.

ZAJÍCOVÁ, V.; EXNAR, P.; STAŇOVÁ, I. Properties of Hybrid Coatings Based On 3-trimethoxysilyl-propyl Methacrylate, *Journal Ceramics–Silikáty*, v. 55, n. 3, 2011, p. 221-227.

ZARZYCKI, J. Past and Present of Sol-Gel Science and Technology, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, v. 8, 1997, p. 17-22.

ZHELUDKEVICH, M. L.; POZNYAK, S. K.; RODRIGUES, L. M.; RAPS, D.; HACK, T.; DICK, L. F.; NUNES, T.; FERREIRA, M .G. S. Active protection coatings with layered double hydroxide nanocontainers of corrosion inhibitor, *Corrosion Science*, v. 52, 2010, p. 602–611.

ZHENG, S. X.; LI, J. H. Inorganic–Organic Sol-Gel Hybrid Coatings for Corrosion Protection of Metals, *Journal Sol-Gel Science and Technology*, v. 54,2010, p. 174 - 187.

ZHU, D.; VAN OOIJ, W. Corrosion Protection of Metals by Water-Based Silane Mixtures of Bis-[Trimethoxysilylpropyl]Amine and Vinyltriacetoxysilane, *Progress in Organic Coatings*, v. 49, n. 1, 2004, p. 42–53.