



Elaboração e caracterização de filmes híbridos siloxano-PMMA preparados pelo processo sol-gel sobre folhas de flandres: influência do pH do sol

Elaboration and characterization of hybrid films siloxane-PMMA prepared by sol-gel process on tin plates: influence of pH sol

S.R. Kunst^a, G.A. Ludwig^{a,*}, J.A. Santana^b, V.H.V. Sarmiento^b, P.P. Bertoli^a, T.L. Menezes^a, J.Z. Ferreira^a, C.F. Malfatti^a

^a Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Rio Grande do Sul, Brasil

^b Universidade Federal de Sergipe, Sergipe, Brasil

Resumo

Os materiais híbridos siloxano-PMMA têm mostrado resultados promissores atraindo também a atenção das indústrias nos últimos anos, pois esses revestimentos híbridos melhoram as características de proteção contra a corrosão do substrato, além de provocar menores impactos ambientais comparados à cromatização. Uma variável importante para a formação dos filmes híbridos é o pH da solução, que é considerado o parâmetro responsável pela estabilidade do sistema em solução aquosa. O pH influencia a cinética das reações de hidrólise e condensação, podendo afetar a adsorção do revestimento no metal. Neste contexto, o objetivo do presente trabalho é revestir as folhas de flandres com um filme híbrido obtido a partir de um sol constituído pelos precursores alcoóxidos: 3-(trimetoxisililpropil)metacrilato (TMSM), poli(metacrilato de metila) PMMA e tetraetoxisilano (TEOS) variou-se em dois níveis o pH da solução de hidrólise (1 e 3). Os filmes foram obtidos pelo processo de *dip-coating*. A morfologia dos filmes foi avaliada por MEV. Os revestimentos obtidos foram caracterizados quanto ao comportamento eletroquímico a partir de monitoramento do potencial de circuito aberto, curvas de polarização e por impedância eletroquímica. Os resultados mostraram que o filme híbrido siloxano-PMMA obtido em meio mais ácido (pH=1) apresentou melhor desempenho eletroquímico e valores maiores de espessura de camada.

© 2014 Sociedade Portuguesa de Materiais (SPM). Publicado por Elsevier España, S.L. Todos os direitos reservados.

Palavras-chave: siloxano-PMMA; pH; folha de flandres; corrosão.

Abstract

The siloxane-PMMA hybrid materials possess stability, transparency and enable the application of these materials in coating of containers such as tin plates in order to increase the corrosion resistance, the tensile strength and decrease the brittleness of these products. These composites exhibit a good chemical stability due to the presence of covalent siloxane, MMA and the initial pH of the sol on the mechanisms of siloxane species and condensation polymerization of methacrylate groups. In this context, the aim of this work is to line the tin plate with a hybrid film obtained from sol alkoxides precursors consisting of: 3 - (trimethoxysilylpropyl) methacrylate (TMSM), poly (methyl methacrylate) PMMA and tetraethoxysilane (TEOS) was varied in two levels the pH of the hydrolysis solution (1 and 3). The films were obtained by dip-coating process. The morphology of the films was evaluated by SEM. The coatings were characterized as the electrochemical behavior from monitoring the open circuit potential, polarization curves and electrochemical impedance. The results showed that the hybrid film siloxane-PMMA obtained in more acidic medium (pH=1) showed better electrochemical performance and higher values of layer thickness.

© 2014 Sociedade Portuguesa de Materiais (SPM). Published by Elsevier España, S.L. All rights reserved.

Keywords: siloxane-PMMA; pH; tin plate; corrosion.

* Corresponding author.

E-mail address: gustavolludwig@gmail.com (G.A. Ludwig)

1. Introdução

As folhas de flandres, utilizadas no setor de embalagens são formadas a partir de um substrato metálico composto por uma base de aço que foi submetida a um tratamento de superfície, produzindo uma fina camada de FeSn_2 , uma camada de estanho e uma camada de óxido de estanho [1]. Quando o estanho atua protetivamente, a corrosão do aço é suprimida e a reação de corrosão resulta na perda de pequenas taxas de estanho, o que não se torna um problema se for considerada uma grande área de revestimento de estanho e uma pequena área catódica (poros). Por outro lado, quando o estanho não pode atuar como barreira protetiva, a relação de área catódica/anódica é grande, o ferro nas áreas do aço exposto se dissolve e a corrosão por pite pode ocorrer, promovendo falhas na embalagem [2]. Atualmente, as embalagens utilizam os tratamentos superficiais baseadas no uso de cromatos, pois estes propiciam aos metais uma excelente resistência à corrosão [3]. Os filmes híbridos siloxano-PMMA podem ser aplicados também em revestimentos anti-corrosivos de metais e ligas metálicas, substituindo os cromatos que já são utilizados há muito anos, mas que dependendo da espécie (principalmente o Cr+6) apresentam alta toxicidade ao homem e ao meio ambiente [4,5]. Além disso, esses revestimentos apresentaram homogeneidade e ausência de trincas, melhorando a resistência à corrosão destes metais e aumentando a dureza da liga de alumínio em 7% em relação à liga sem revestimento [6].

Embora já tenha sido demonstrado que os filmes híbridos siloxano são relativamente eficientes para a proteção de substratos metálicos contra a corrosão, a eficiência da proteção conferida pela camada depende de parâmetros como o pH da solução, que é considerado o parâmetro responsável pela estabilidade do silano em solução aquosa, e, em última instância, pela vida útil da solução de hidrólise. Este parâmetro controla o comportamento de um determinado silano durante as reações de hidrólise e condensação, já que ambas as reações são catalisadas por ácidos ou bases [7,8]. As reações de hidrólise e condensação em fase aquosa das moléculas de silanol ocorrem simultaneamente na solução de hidrólise. Porém a velocidade de hidrólise de grande parte dos silanos, em soluções aquosas levemente ácidas, é bem mais rápida que a velocidade de condensação. Neste contexto, o objetivo do presente trabalho é revestir as folhas de flandres com um filme híbrido obtido a partir de um sol constituído pelos precursores alcoóxidos: 3-(trimetoxisililpropil) metacrilato (TMSM), poli(metacrilato de metila) PMMA e tetraetoxisilano (TEOS) variando-se em dois níveis o pH da solução de

hidrólise (1 e 3). Os filmes foram obtidos pelo processo de *dip-coating*.

2. Materiais e métodos

2.1. Preparação da superfície

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

2.2. Elaboração e aplicação dos filmes híbridos siloxano-PMMA

A metodologia sol-gel foi empregada na preparação dos materiais híbridos orgânico-inorgânicos. Na preparação da fase inorgânica, foi realizada a síntese dos precursores TEOS e TMSM esses foram misturados a 60 °C por 1 hora e a hidrólise foi efetuada em meio ácido, variando em dois níveis o valor de pH (pH=1 e pH=3), utilizando ácido nítrico como catalisador e etanol e água como solventes. A fase orgânica consistiu na homogeneização à temperatura ambiente do MMA, onde o iniciador térmico é o peróxido de benzoíla (BPO). Finalmente as duas soluções (orgânicas e inorgânicas) foram misturadas. Os filmes foram obtidos pelo processo de *dip-coating*, com velocidade de retirada 14 $\text{cm}\cdot\text{min}^{-1}$. Posteriormente, os substratos revestidos foram tratados termicamente (cura) a uma temperatura próxima de 160 °C por 3 horas sob uma taxa de aquecimento de 5 °C/minuto. A Tabela 1 mostra a descrição das amostras utilizadas.

Tabela 1. Descrição das amostras utilizadas

Amostra	Descrição
FI	Folha de flandres sem revestimento.
FIN1	Folha de flandres revestida c/ filme híbrido siloxano-PMMA acidificada com ácido nítrico e pH=1
FIN3	Folha de flandres revestida c/ filme híbrido siloxano-PMMA acidificada com ácido nítrico e pH=3

2.3. Caracterização dos filmes híbridos siloxano-PMMA

Os filmes obtidos foram caracterizados quanto à morfologia por MEV, em um equipamento JEOL-JSM 5800 do centro de microscopia eletrônica da UFRGS,

com tensão de aceleração de 20 keV. O ângulo de contato foi medido pelo método da gota sésil a partir de um aparato desenvolvido pelo Laboratório Pesquisa em Corrosão (LAPEC) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. O ângulo de contato foi determinado por meio de um programa de análise de imagens SurfTens 3.0. Para as medidas de impedância eletroquímica foi utilizado um potenciostato (Omnimetra Mod. PG-05) acoplado a um analisador de reposta em frequência (Solartron 1255). As medidas foram realizadas aplicando-se uma amplitude de variação do sinal senoidal de ± 10 mV e faixa de frequências de 100 kHz a 10 mHz. O eletrólito utilizado foi uma solução de NaCl na concentração de 0,05M. O monitoramento do potencial de circuito aberto durante a primeira hora de imersão e as curvas de polarização potenciodinâmicas foram obtidas utilizando-se para isso um potenciostato PAR 273. As curvas de polarização foram obtidas com velocidades de varredura de 1mV/s em uma faixa de potencial de 200 mV (abaixo do potencial de circuito aberto) até 400 mV (acima do potencial de circuito aberto).

3. Resultados e discussões

3.1. Caracterização morfológica

A Fig. 1 apresenta as micrografias obtidas por MEV para as amostras estudadas FIN1 (pH=1) e FIN3 (pH=3). O aspecto morfológico dos revestimentos obtidos mostra um filme homogêneo e sem fissuras apenas observa-se pequenas descontinuidades nas duas amostras estudadas: FIN1 (Fig. 1-a) e FIN3 (Fig. 1-b). Isso denota a excelente interação entre as fases orgânica e inorgânica dos filmes híbridos siloxano-PMMA e as propriedades como flexibilidade e aderência do filme foram alcançadas devido a correta proporção de PMMA no sistema siloxano-PMMA evitando a formação de fissuras e deslocamento.

A espessura de camada dos filmes por determinada por análise de imagens obtidas por MEV da secção transversal (Fig. 2) e os resultados estão apresentados na Tabela 2. Observa-se que para o filme híbrido siloxano-PMMA mais ácido, FIN1 (pH=1) apresentou maior valor de espessura de camada quando comparado ao filme híbrido menos ácido, FIN3 (pH=3). Isso está de acordo conforme reportado na literatura, o pH mais ácido da solução tem a máxima velocidade de hidrólise das moléculas de silano e a mínima velocidade de condensação das moléculas de silano já hidrolisadas (silanol) em solução auxiliando numa maior formação de grupos siloxanos responsáveis pela formação da camada barreira, aumento de espessura do filme e

melhorando conseqüentemente, o desempenho anticorrosivo [8].

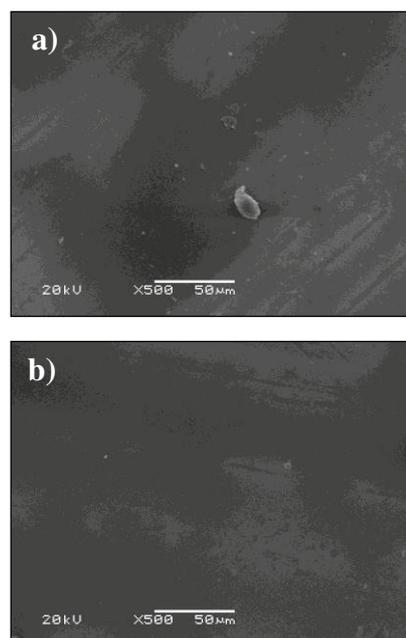


Fig. 1. Micrografias obtidas por MEV para as amostras: (a) FIN1 e (b) FIN3.

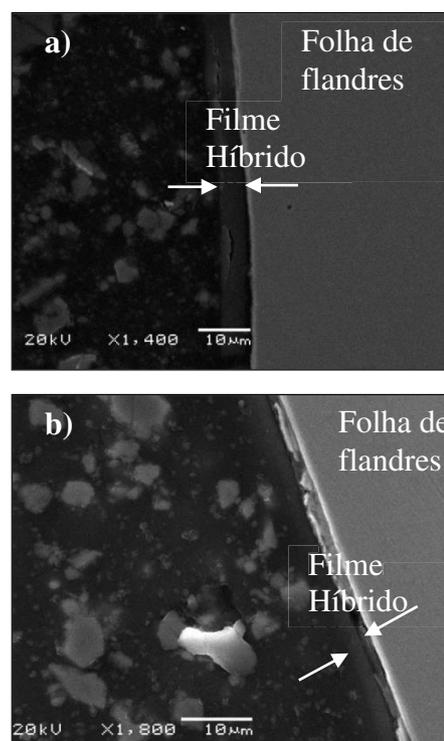


Fig. 2. Micrografias obtidas por MEV com corte transversal para a determinação da espessura de camada para as amostras: (a) FIN1 e (b) FIN3.

Tabela 2. Espessura de camada dos revestimentos obtidos

Amostra	Espessura (μm)	Desvio Padrão (μm)
FIN1	6,00	0,45
FIN3	2,30	0,29

A partir da Tabela 3 é possível observar as medidas de ângulo de contato obtidas para os sistemas estudados. Pode-se observar, que a amostra mais ácida, FIN1 foi o que apresentou o maior valor de ângulo de contato, e conseqüentemente a menor molhabilidade, comparativamente a amostra menos ácida, FIN3 e a folha de flandres sem revestimento (FI). Os filmes de silano apresentam caráter hidrofóbico quando são suficientemente reticulados (cross-linking). Dessa forma, o ângulo de contato de um filme bem reticulado é da ordem de aproximadamente 90° , ou seja, para o sistema mais ácido (FIN1). Entretanto, este valor torna-se menor após a imersão em uma solução aquosa, o que indica que os grupos Si-O-Si não são estáveis como pode ser observado para o sistema FIN3. Então, devido ao fato dessas ligações não serem estáveis, os grupos Si-O-Si podem sofrer reações de hidrólise, formando novamente os grupos Si-OH hidrofílicos de tal forma que a água e os íons podem penetrar e reagir com a interface [9]. Conseqüentemente, os filmes de silano protegem os metais temporariamente, até mesmo os filmes mais hidrofóbicos, pois as propriedades de adesão e barreira podem variar com o tempo de exposição ao ar ou exposição aquosa, devido à susceptibilidade das ligações Si-O-Si sofrem reações de hidrólise [10].

Tabela 3. Ângulo de contato médio e desvio padrão obtidos

Amostra	Valor
FI	$79^\circ \pm 0,44$
FIN1	$94^\circ \pm 0,93$
FIN3	$81^\circ \pm 1,34$

3.2. Caracterização eletroquímica

3.2.1. Potencial de circuito aberto e curvas de polarização

Analisando-se os valores de potencial de circuito aberto (Fig. 3-a) para os filmes híbridos estudados (FIN1 e FIN3) foi possível observar que esses sistemas apresentaram valores de potenciais deslocados no sentido de potenciais menos ativos em relação à folha de flandres sem revestimento (FI). Ou seja, os revestimentos híbridos obtidos promoveram a

formação de uma barreira entre o substrato e o meio. Os resultados obtidos a partir do ensaio de polarização (Fig. 3-b e Tabela 4) mostraram que os filmes híbridos siloxano-PMMA promoveram o aumento da resistência de polarização (R_p) e a diminuição do i_{corr} , comparativamente a folha de flandres não revestida, evidenciando a ação protetora desses revestimentos. Entretanto, foi possível observar que a amostra mais ácida ($\text{pH}=1$), ou seja, FIN1 apresentou um melhor desempenho na resistência à corrosão que a amostra menos ácida ($\text{pH}=3$). Esse resultado indica, que quanto maior a espessura de camada (Fig. 2 e Tabela 2) melhor será seu desempenho anticorrosivo.

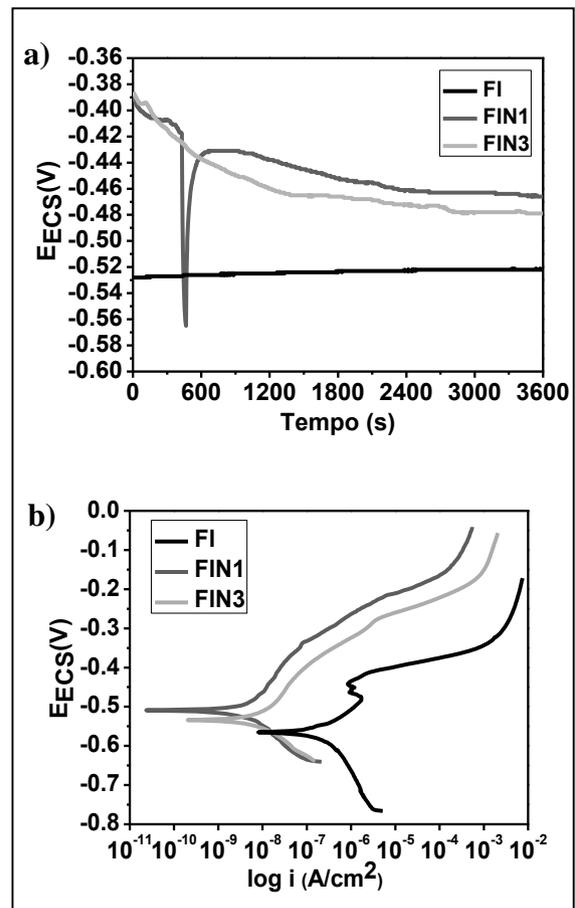


Fig. 3. Gráficos: (a) medida de potencial de circuito aberto e (b) curvas de polarização obtidas para todas as amostras estudadas e a folha de flandres sem revestimento.

Tabela 4. Dados obtidos partir da extrapolação das retas de Tafel

Amostras	i_{corr} (A/cm^2)	E_{corr} (mV)	R_p (Ω)
FI	$4,71 \times 10^{-6}$	-579	$5,54 \times 10^4$
FIN1	$4,96 \times 10^{-8}$	-542	$1,13 \times 10^6$
FIN3	$9,41 \times 10^{-7}$	-486	$1,85 \times 10^5$

3.2.2. Espectroscopia de impedância eletroquímica

Nas Fig. 4 e Fig. 5, são apresentadas os diagramas de Nyquist e Bode para os filmes híbridos FIN1, FIN3 e a folha de flandres sem revestimento nos tempos de imersão de 24 horas (Fig. 4) e 96 horas (Fig. 5) de imersão em NaCl 0,05M.

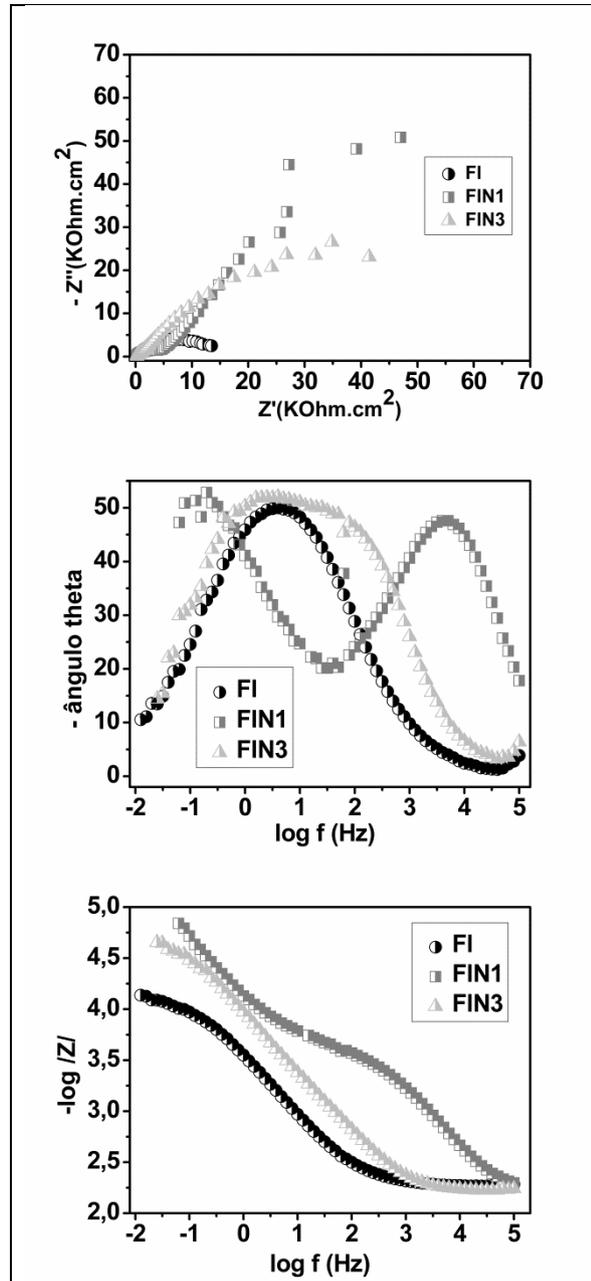


Fig. 4. Diagramas de Nyquist e Bode obtidos para todas as amostras estudadas e para folhas de flandres sem revestimento em solução de NaCl 0,05M por 24 horas.

Pelos diagramas de Nyquist é possível observar que entre as amostras estudadas a que apresentou maiores

valores de resistência em todos os tempos analisados (até 96 horas de imersão) foi o filme híbrido siloxano-PMMA FIN1 (pH=1).

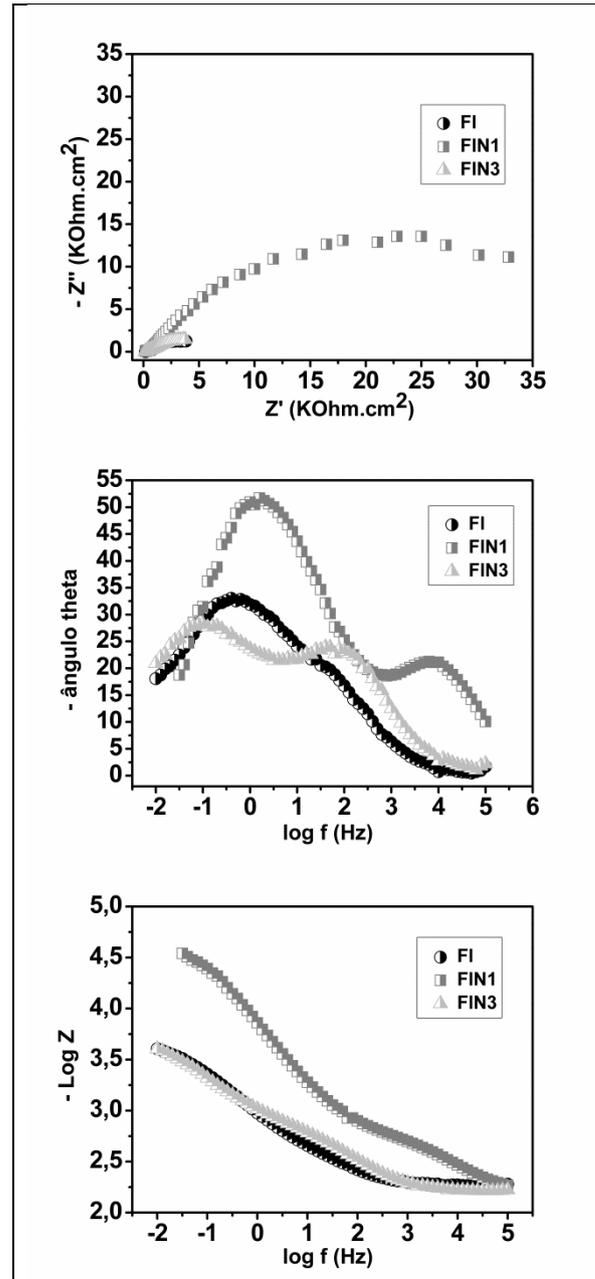


Fig. 5. Diagramas de Nyquist e Bode obtidos para todas as amostras estudadas e para folhas de flandres sem revestimento em solução de NaCl 0,05M por 96 horas.

Esse resultado indica que conforme analisado nas curvas de polarização (Fig. 3-b e Tabela 4) que o pH mais ácido auxiliou na formação da camada barreira, promovendo o aumento da espessura do filme, tornando o filme mais hidrofóbico e melhorando consequentemente, o desempenho anticorrosivo.

Pelos diagramas de Bode (Fig. 4 e Fig. 5) observou-se em todo o tempo de imersão um fenômeno em alta frequência associado ao efeito barreira do filme híbrido siloxano-PMMA apenas para a amostra FIN1 isso mostra o efeito protetivo desse revestimento quanto à resistência à corrosão conforme observado nas imagens após ensaio eletroquímico (Fig. 6-b) e os altos valores de módulo de impedância obtidos para esse filme.

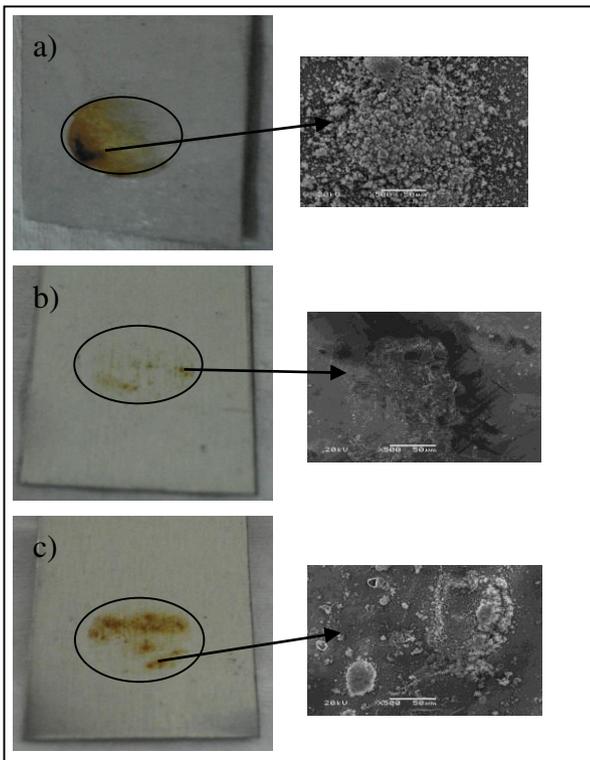


Fig. 6. Imagens obtidas após 96 horas de impedância eletroquímica em NaCl 0,05M: (a) FL, (b) FIN1 e (c) FIN3.

Para a amostra FIN3 (pH=3) observou-se apenas o fenômeno em média frequência associado a permeabilidade do eletrólito através do filme híbrido, esse baixo desempenho anticorrosivo está associado ao fato desse filme apresentar uma menor velocidade de hidrólise das moléculas de silano diminuindo o número de grupos silanóis e conseqüentemente obtendo menor formação de grupos siloxanos prejudicando na formação da camada barreira desse filme o que pode ser evidenciado no baixo valor de espessura de camada obtida (Fig. 2 e Tabela 2). Em relação a folha de flandres sem revestimento observa-se em 24 horas de imersão (Fig. 4) apenas uma constante de tempo associado a à permeabilidade do eletrólito nos óxidos de estanho na superfície da folha de flandres. Em 96 horas de imersão (Fig. 5) observa-se duas constantes de tempo um em média frequência possivelmente associada à permeabilidade do eletrólito nos óxidos de estanho na superfície da folha de flandres e uma

constante em baixa frequência associado ao produto de corrosão do ferro conforme observado nas imagens após ensaio eletroquímico (Fig. 6-a).

Pelas imagens obtidas após 96 horas do ensaio de impedância eletroquímica foi possível observar que a amostra FIN1 (Fig. 6-b) apresentou menos produto de corrosão o que justifica o melhor desempenho desse filme híbrido nos ensaios eletroquímicos.

4. Conclusões

Os resultados mostraram a amostra obtida em meio mais ácido (pH=1) apresentou um melhor desempenho eletroquímico e valores maiores de espessura de camada. Portanto, esses resultados estão de acordo conforme reportado na literatura, que o pH mais ácido da solução tem a máxima velocidade de hidrólise das moléculas de silano e a mínima velocidade de condensação das moléculas de silano já hidrolisadas (silanol) em solução auxiliando numa maior formação de grupos siloxanos responsáveis pela formação da camada barreira, aumento de espessura do filme e melhorando conseqüentemente, o desempenho anticorrosivo.

Agradecimentos

O presente trabalho foi realizado com o apoio da CAPES, entidade do Governo Brasileiro voltada para a formação de recursos humanos. Os autores agradecem também o apoio financeiro do CNPq e da FAPERGS.

Referências

- [1] S.T. Dantas, V.D.A. Anjos, E. Segantini, J.A.B. Gatti, Avaliação da qualidade de embalagens Metálicas: Aço e Alumínio. CETEA/ITAL, Campinas, 1996.
- [2] J.A. Calderón, C. Buitrago, *Rev. Fac. Ing. Univ. Antioquia* **42**, 30 (2007).
- [3] A.M. Cabral, W. Trabelsi, R. Serra, M.F. Montemor, M.L. Zheludkevich, M.G.S. Ferreira, *Corros. Sci.* **48**, 3740 (2006).
- [4] A.E. Langroudi, S. Gharazi, A. Rahimi, D. Ghasemi, *Appl. Surf. Sci.* **255**, 5746 (2009).
- [5] S. Kozhukharov, V. Kozhukharov, M. Schem, M. Aslan, M. Wittmar, A. Wittmar, M. Veith, *Progress in Organic Coatings* **73**, 95 (2012).
- [6] S. Ono, H. Tsuge, Y. Nishi, S.I. Hirano, *J. Sol-gel Science Technol.* **29**, 147 (2004).
- [7] W.J.V. Ooij, T.F. Child, *Chemtech*, p. 26-35, 1998.
- [8] W.J.V. Ooij, T.F. Child, *American Chemical Society*, p. 354-377, 1999.
- [9] W.J.V. Ooij, D. Zhu, M. Stacy, A. Seth, T. Mugada, J. Gandhi, P. Puomi, *Tsinghua Science & Technology* **10**, 639 (2005).
- [10] J. Flis, M. Kanoza, *Electrochim. Acta* **51**, 2338 (2006).