

Glória Ferreira Beer
Thiemy Santos Passarelli

Proteção contra corrosão de aço carbono aplicando revestimentos híbridos

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à
Escola Politécnica da Universidade de São
Paulo

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Idalina Vieira Aoki

SÃO PAULO

2010

Aos nossos pais, André, Marcia, Júnior e Cláudia,
por terem nos amado, educado e priorizado em
todos os momentos de suas vidas.

Agradecimentos

À Prof^a. Dr^a. Idalina Vieira Aoki, pelo apoio, confiança e oportunidade de desenvolver esta pesquisa, possibilitando-nos trilhar novos caminhos profissionais.

À Dr^a. Cristiane Reis Martins, pelos esclarecimentos na área de pré-tratamentos de metais.

À doutoranda Vera Rosa Capelossi, pela colaboração e esclarecimentos na área de corrosão de metais.

Ao bolsista de iniciação científica Felipe Pinheiro do Amaral, pelos esclarecimentos concedidos na área laboratorial.

À Sra. Teresa Regina Campos Lima, técnica do laboratório de corrosão da EPUSP, pela ajuda concedida no laboratório.

Ao Departamento de Engenharia Química da EPUSP, pela oportunidade de realizar este trabalho.

“Se eu vi mais longe, foi por estar de pé
sobre ombros de gigantes.”

Isaac Newton

Resumo

Foram sintetizados filmes híbridos a partir dos precursores inorgânicos TEOS (tetraetoxisilano) e MPTS (3-metacriloxipropiltrimetoxisilano) e do monômero MMA (metacrilato de metila). Diferentes condições de hidrólise dos silanos foram estudadas: o tipo de ácido e diferentes valores de pH para cada um deles e a proporção molar água/etanol. Quanto à polimerização, foi estudada a influência da proporção molar MMA/TEOS/MPTS sobre as propriedades protetoras dos filmes obtidos. A resistência à corrosão dos corpos-de-prova revestidos foi avaliada por técnicas eletroquímicas, como o monitoramento do potencial de corrosão em função do tempo e as medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica e de resistência de polarização linear. Concluiu-se que as condições que resultam em um filme mais eficiente em relação à proteção do substrato contra corrosão são o uso de ácido nítrico na hidrólise dos silanos precursores com controle do pH dessa solução em 5 e o uso das proporções molares água/etanol igual a 2/1 e MMA/TEOS/MPTS igual a 2/2/1.

Abstract

Hybrid films were synthesized from inorganic precursors TEOS (tetraethoxysilane) and MPTS (3-methacryloxypropyltrimethoxysilane) and from the monomer MMA (methyl methacrylate). Different conditions of hydrolysis of silanes were studied: the type of acid and different pH values for each of them and the water/ethanol molar proportion. For the polymerization, the influence of the MMA/TEOS/MPTS molar proportion on the protective properties of the films obtained was studied. The corrosion resistance of the metallic substrate coated was evaluated by electrochemical techniques, such as monitoring corrosion potential versus time and measurements of electrochemical impedance spectroscopy and linear polarization resistance. The conclusion was that the conditions that result in a more efficient film against corrosion of the substrate are the use of nitric acid in the hydrolysis of silane precursors with controlled pH = 5 and the use of the water/ethanol molar proportion equal to 2/1 and MMA/TEOS/MPTS equal to 2/2/1.

Sumário

1. Objetivo.....	12
2. Introdução.....	13
3. Revisão bibliográfica.....	14
4. Princípios teóricos.....	17
5. Materiais e métodos.....	19
5.1. Reagentes e soluções.....	19
5.2. Destilação do monômero MMA.....	19
5.3. Preparação do substrato.....	20
5.4. Planejamento experimental para o estudo da influência do tipo de ácido e do pH na hidrólise.....	21
5.5. Planejamento experimental para o estudo da influência da proporção água/etanol na hidrólise.....	23
5.6. Planejamento experimental para o estudo da influência da proporção MMA/TEOS/MPTS.....	25
5.7. Ensaio de preparação do sol-gel.....	27
5.8. Ensaio de aplicação do filme.....	27
5.9. Ensaio eletroquímico.....	27
6. Resultados e discussão.....	30
6.1. Estudo do tipo de ácido e do valor de pH usados na hidrólise dos precursores inorgânicos.....	30
6.1.1. Monitoramento do potencial de circuito aberto (E_{OC}).....	30
6.1.2. Espectroscopia de impedância eletroquímica.....	31
6.1.3. Resistência de polarização linear (R_p).....	33
6.1.4. Curvas de polarização potenciodinâmicas.....	34
6.1.5. Imagens dos corpos-de-prova após os ensaios eletroquímicos.....	35
6.2. Estudo da proporção água/etanol.....	37
6.2.1. Monitoramento do potencial de circuito aberto (E_{OC}).....	37
6.2.2. Espectroscopia de impedância eletroquímica.....	38
6.2.3. Resistência de polarização linear (R_p).....	41

6.2.4. Curvas de polarização potenciodinâmica	41
6.2.5. Imagens dos corpos-de-prova após os ensaios eletroquímicos	42
6.3. Estudo da proporção MMA/TEOS/MPTS.....	44
6.3.1. Monitoramento do potencial de circuito aberto (E_{OC}).....	46
6.3.2. Espectroscopia de impedância eletroquímica.....	47
6.3.3. Resistência de polarização linear (R_p)	49
6.3.4. Curvas de polarização potenciodinâmica	49
6.3.6. Imagens dos corpos-de-prova após os ensaios eletroquímicos	50
7. Conclusões	52
8. Recomendações para trabalhos futuros	53
9. Referências bibliográficas	54

Lista de figuras

Figura 1: Reação para a produção da rede inorgânica.....	17
Figura 2: Reação para a formação do sol-gel.....	18
Figura 3: Montagem para a destilação do monômero MMA	20
Figura 4: Representação esquemática da célula eletroquímica.	28
Figura 5: Potencial de circuito aberto para aço carbono revestido com os híbridos obtidos com diferentes ácidos e valores de pH em NaCl 0,1 mol.L ⁻¹	30
Figura 6: Diagramas de Nyquist para aço carbono revestido com os híbridos obtidos com diferentes ácidos e valores de pH em NaCl 0,1 mol.L ⁻¹	31
Figura 7: Diagramas de Bode do módulo de impedância para aço carbono revestido com os híbridos obtidos com diferentes ácidos e valores de pH em NaCl 0,1 mol.L ⁻¹	32
Figura 8: Diagramas de Bode do ângulo de fase para aço carbono revestido com os híbridos obtidos com diferentes ácidos e valores de pH em NaCl 0,1 mol.L ⁻¹	32
Figura 9: Curvas de polarização para aço carbono revestido com filmes híbridos obtidos com diferentes ácidos e valores de pH em NaCl 0,1 mol.L ⁻¹	34
Figura 10: Potencial de circuito aberto para aço carbono revestido com os híbridos obtidos com diferentes proporções água/etanol em NaCl 0,1 mol.L ⁻¹ ...	38
Figura 11: Diagramas de Nyquist para aço carbono revestido com os híbridos obtidos com diferentes proporções água/etanol em NaCl 0,1 mol.L ⁻¹	39
Figura 12: Diagramas de Bode do módulo de impedância para aço carbono revestido com os híbridos obtidos com diferentes proporções água/etanol em NaCl 0,1 mol.L ⁻¹	39
Figura 13: Diagramas de Bode do ângulo de fase para aço carbono revestido com os híbridos obtidos com diferentes proporções água/etanol em NaCl 0,1 mol.L ⁻¹	40
Figura 14: Curvas de polarização para aço carbono revestido com híbridos obtidos com diferentes proporções água/etanol em NaCl 0,1 mol.L ⁻¹	42
Figura 15: Aspecto do sol-gel com proporção molar MMA/TEOS/MPTS igual a 2/4/1 após 30 minutos de sua obtenção	44

Figura 16: Aspecto do corpo-de-prova após as duas últimas demãos para proporção molar MMA/TEOS/MPTS igual a 2/4/1	45
Figura 17: Potencial de circuito aberto em função do tempo para aço carbono revestido com os híbridos obtidos com diferentes proporções MMA/TEOS/MPTS em NaCl 0,1 mol.L ⁻¹	46
Figura 18: Diagramas de Nyquist para aço carbono revestido com os híbridos obtidos com diferentes proporções de MMA/TEOS/MPTS em NaCl 0,1 mol.L ⁻¹	47
Figura 19: Diagramas de Bode do módulo de impedância para aço carbono revestido com os híbridos obtidos com diferentes proporções de MMA/TEOS/MPTS em NaCl 0,1 mol.L ⁻¹	48
Figura 20: Diagramas de Bode do ângulo de fase para aço carbono revestido com os híbridos obtidos com diferentes proporções de MMA/TEOS/MPTS em NaCl 0,1 mol.L ⁻¹	48
Figura 21: Curvas de polarização para aço carbono revestido com os híbridos obtidos com diferentes proporções de MMA/TEOS/MPTS em NaCl 0,1 mol.L ⁻¹	50

Lista de tabelas

Tabela 1: Massas molares dos reagentes	22
Tabela 2: Quantidades dos reagentes usados no preparo do sol-gel para o estudo dos ácidos	22
Tabela 3: Quantidades dos reagentes usados no sol-gel para a proporção água/etanol 1/1	24
Tabela 4: Quantidades dos reagentes usados no sol-gel para a proporção água/etanol 2/1	24
Tabela 5: Quantidades dos reagentes usados no sol-gel para a proporção MMA/TEOS/MPTS 2/4/1	26
Tabela 6: Quantidades dos reagentes usados no sol-gel para a proporção MMA/TEOS/MPTS 2/2/1	26
Tabela 7: Resistência de polarização linear para aço carbono revestido com filmes híbridos obtidos com diferentes ácidos e valores de pH em NaCl 0,1 mol.L ⁻¹	34
Tabela 8: Resistência de polarização linear para aço carbono revestido com filmes híbridos obtidos com diferentes proporções água/etanol em NaCl 0,1 mol.L ⁻¹	41
Tabela 9: Resistência de polarização linear para aço carbono revestido com filmes híbridos obtidos com diferentes proporções de MMA/TEOS/MPTS em NaCl 0,1 mol.L ⁻¹	49

1. Objetivo

O objetivo deste trabalho é a determinação das melhores condições de hidrólise e de polimerização para garantir a produção de filmes híbridos de TEOS/MPTS/PMMA caracterizados pela maior eficiência possível na proteção de superfícies de aço carbono contra a corrosão. Para isso, foram estudadas, separadamente, as influências do tipo de ácido e do pH e também das proporções água/etanol e MMA/TEOS/MPTS.

2. Introdução

Como todo material metálico está sujeito ao fenômeno de corrosão, para aumentar sua vida útil, são aplicados revestimentos sobre a sua superfície. Esses revestimentos incluem filmes de pré-tratamento seguidos da aplicação de camadas de tintas, sendo que os primeiros garantem maior aderência entre a tinta e o metal.

O excelente comportamento anti-corrosivo de pré-tratamentos à base de cromatos (cromatização) ou fosfatos (fosfatização) é bem conhecido. Eles têm sido usados, por muitos anos, na redução da reatividade de superfícies metálicas e como base antes da aplicação dos sistemas de pintura. Entretanto, com o aumento da consciência ambiental, a natureza tóxica do tratamento com cromo tem sido questionada, motivando a pesquisa por novos revestimentos.

Um substituto promissor é o filme feito de material híbrido, constituído pela combinação adequada de componentes orgânicos e inorgânicos que, normalmente, apresentam propriedades complementares. Esse material é homogêneo devido à mistura dos componentes em nível molecular, usualmente, em escala de nanômetro a sub-micrômetro. Há duas grandes vantagens associadas ao seu uso: o fato de o filme ser classificado como atóxico e de não gerar resíduos sólidos.

Dessa forma, o estudo das melhores condições para obtenção de revestimentos híbridos que servem como pré-tratamento para substratos metálicos, neste caso, o aço carbono, se justifica plenamente.

3. Revisão bibliográfica

Choi Y. S., 2001, estudou o preparo de nanocompósitos de polimetilmetacrilato (PMMA) contendo cargas de montmorilonita (MMT) através de um processo de polimerização *in situ* em emulsão. A MMT foi previamente dispersa em água e misturada com o monômero numa solução aquosa contendo tensoativo. A polimerização foi realizada utilizando um iniciador solúvel na fase aquosa à 65°C. Dois tipos de surfactantes foram estudados, um aniônico convencional, dodecilbenzenosulfato de sódio (DBS-Na), e outro reativo, ácido 2-acrilamido-2-metil-1-propenosulfônico (AMPS). Na solução preparada com AMPS houve maior delaminação dos silicatos, promovendo a interação com PMMA e melhora do revestimento.¹

Jitianu *et al.*, 2003, estudaram processos de hidrólise-policondensação de diferentes alcóxidos com silício substituído, formando materiais híbridos com ligações covalentes Si-C. Foram usados os seguintes compostos: TEOS (tetraetoxisilano), MTEOS (metiltrietoxisilano) e VTEOS (viniltrietoxisilano). Através de estudos de cromatografia gasosa e ressonância magnética nuclear foram obtidos os resultados sobre a solução sol-gel, que são: a reatividade do alcóxido nos primeiros estágios da hidrólise-policondensação está ligada ao efeito estérico da substituição orgânica e foi menor no TEOS e maior no MTEOS.²

Rubio *et al.*, 2004, estudaram revestimentos híbridos polimetilmetacrilato-sílica preparados a partir de metilmetacrilato e sílica coloidal monodispersa através do método Stöber. As superfícies das esferas foram modificadas com sucesso por reação química com 3-(trimetoxisilil)propilmetacrilato (MSPMA) para compatibilizar os componentes orgânicos e inorgânicos da solução precursora. O filme foi aplicado sobre substratos de vidro por dip-coating. Homogeneidade, transparência óptica, dureza e adesão foram propriedades verificadas no revestimento.³

A Revista Química Nova, 2005, publicou um review sobre revestimentos híbridos, citando algumas aplicações e modos de preparo e mostrando algumas

propriedades das misturas em nível molecular. O processo de fabricação sol-gel foi introduzido, assim como a hibridização com compostos como silanos, fosfonatos, óxidos de metais de transição e alumina. Dentre algumas aplicações, pode-se citar o uso na fabricação de sensores químicos, aplicações ópticas, revestimentos, membranas, etc.⁴

Yeh *et al.*, 2006, estudaram a utilização de 3-(trimetoxisilil)propilmetacrilato (MSMA) como agente de acoplamento na aplicação de revestimentos híbridos orgânico-inorgânicos obtidos a partir de polimetilmetacrilato (PMMA) e sílica (SiO₂) pelo processo sol-gel. Foi observado que os revestimentos híbridos com baixa porcentagem de sílica, quando aplicados em aço laminado a frio, eram muito superiores em proteção à corrosão que o PMMA puro e que a presença do MSMA aumentava a eficiência do revestimento.⁵

Duhua *et al.*, 2008, escreveram um *review* sobre os revestimentos de sol-gel para superfícies metálicas. Segundo eles, esse tipo de revestimento tem uma excelente estabilidade química e um ótimo controle da oxidação e da corrosão avançada em substratos metálicos. Além disso, essa é uma técnica favorável em relação ao meio ambiente, já que substitui muito bem os pré-tratamentos tóxicos e revestimentos tradicionalmente usados.⁶

Martins C. R., 2008, estudou a formação de revestimentos híbridos via processo sol-gel, a partir da combinação de diferentes organossilanos funcionais e não funcionais. Foram avaliadas as concentrações e os tempos das reações de hidrólise e da condensação dos silanos TEOS (tetraetoxisilano) e GMPTS (3 – glicidoxipropiltrimetoxissilano) na obtenção de nanopartículas com funcionalidade epoxídica. Foram também avaliados os agentes reticulantes g-APS (aminopropilsilano) e DETA (dietilenotriamina) e o número de camadas de sol-gel aplicadas. Os revestimentos foram curados a temperatura ambiente durante 24 horas e a 150 °C em estufa para mono e multicamadas. Os resultados obtidos foram que o tempo de hidrólise é importante na obtenção de filmes mais resistentes à corrosão, que o agente reticulante g-APS é mais eficiente e que os metais com três camadas de revestimento ficam mais protegidos do que os com apenas uma camada.⁷

Amaral *et al.*, 2010, estudaram o desenvolvimento de revestimentos híbridos por meio do processo sol-gel a serem aplicados na superfície de aço carbono. A solução do precursor inorgânico continha TEOS (tetraetoxisilano), MPTS (3-metacriloxipropiltrimetoxisilano), água e etanol e o pH foi acertado em 4 com ácido acético. Ela foi hidrolisada por 1 hora à temperatura ambiente e sob agitação. Em seguida acrescentou-se BPO (peróxido de benzoíla) e o monômero MMA (metacrilato de metila). Foram estudadas as proporções TEOS/MPTS e TEOS/MMA. Concluiu-se que, no caso de uma demão, quanto maiores as relações MMA/TEOS e TEOS/MPTS, maior o poder de proteção que o híbrido oferece contra a corrosão.⁸

4. Princípios teóricos

As reações sol-gel, que permitem a formação de uma rede orgânica-inorgânica, ocorrem a partir de precursores inorgânicos, que, neste estudo, foram o TEOS (tetraetoxissilano) e o MPTS (3-metacriloxipropiltrimetoxissilano), agente de acoplamento entre o primeiro e o monômero MMA (metacrilato de metila). Vale ressaltar que o monômero é utilizado para dar flexibilidade ao polímero obtido.

A reação que dá origem à rede inorgânica, que, posteriormente, se liga ao monômero, é mostrada na Figura 1.

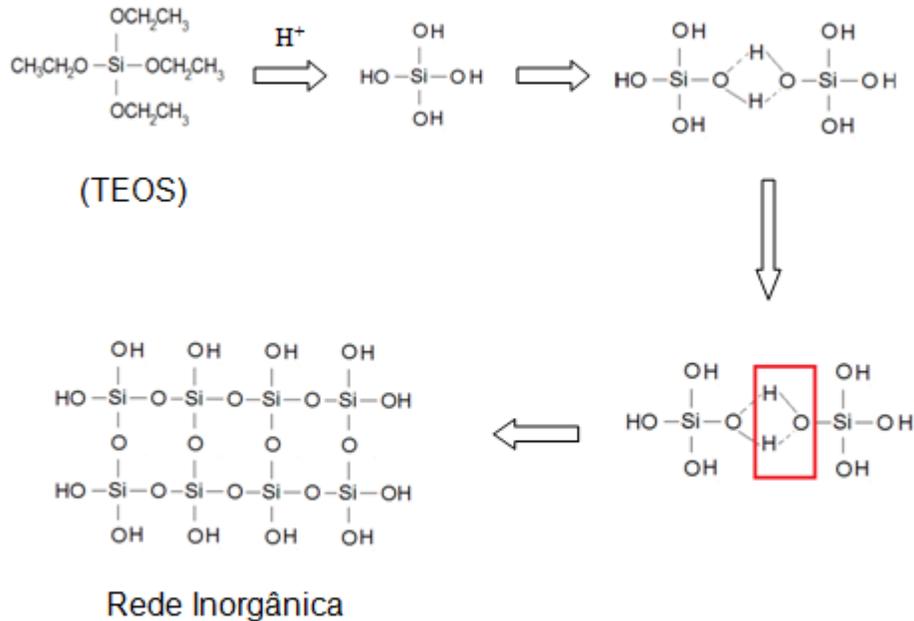


Figura 1: Reação para a produção da rede inorgânica

A reação completa para a formação do sol-gel é mostrada na Figura 2.

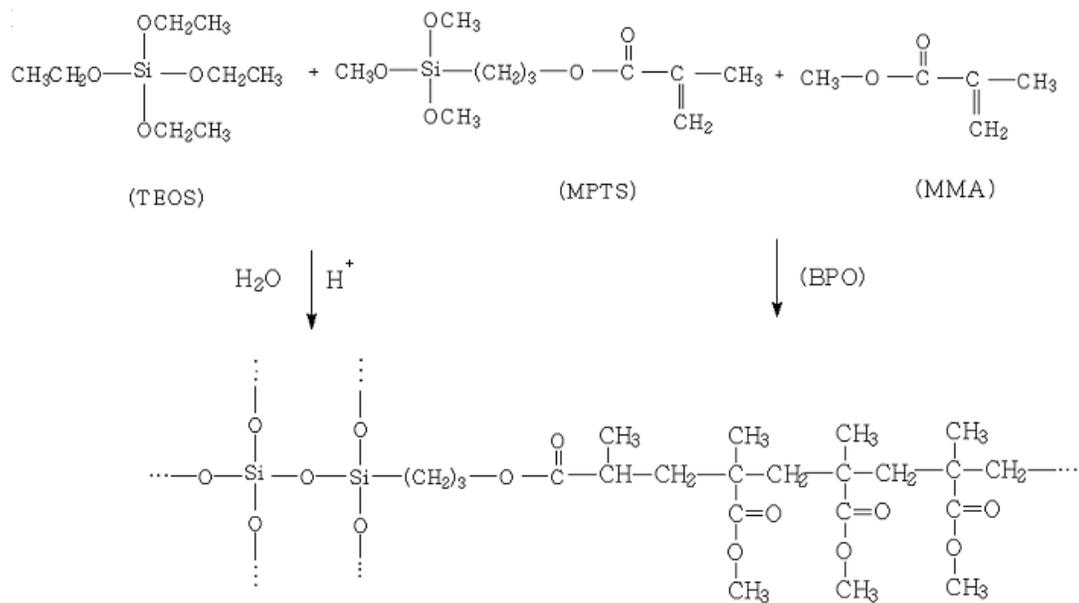


Figura 2: Reação para a formação do sol-gel

O peróxido de benzoíla (BPO), que aparece na Figura 2, é o iniciador da polimerização do monômero.

5. Materiais e métodos

5.1. Reagentes e soluções

No preparo de todas as soluções, utilizou-se água destilada.

Os silanos estudados, TEOS e MPTS, eram da marca *Momentive Performance Materials*, de grau técnico e não sofreram nenhuma purificação prévia.

Os ácidos utilizados, clorídrico e nítrico, eram de grau analítico (P.A.).

O monômero MMA (metacrilato de metila) era de grau comercial e foi destilado para a retirada da hidroquinona, inibidor de polimerização, antes de ser usado. O processo de destilação está descrito no item 5.2 deste trabalho.

Utilizou-se peróxido de benzoíla, grau reagente, como iniciador da polimerização.

No preparo dos corpos-de-prova, foram utilizadas solução de hidróxido de sódio (concentração 2,5%), acetona (concentração 99%) e lixas d'água de carbeto de silício de granas 320, 400 e 600 da marca *Norton*.

5.2. Destilação do monômero MMA

Os reagentes usados na destilação foram 100 mL de monômero MMA e 5 g de hidroquinona. Tais componentes foram colocados em um balão volumétrico coberto com papel alumínio para evitar perda de calor e este foi colocado sobre uma manta térmica para que a temperatura de ebulição de, aproximadamente, 100 °C fosse atingida.

A hidroquinona foi colocada em excesso no sistema a fim de garantir que realmente houvesse a destilação do monômero, ficando este isento de hidroquinona.

Todas as conexões do equipamento, que é mostrado na Figura 3, foram vedadas com fita de teflon do tipo veda-rosca.

As primeiras gotas de destilado foram descartadas, pois podiam conter impurezas presentes anteriormente no equipamento.

O monômero destilado foi armazenado em geladeira com temperatura entre 4 e 6 °C para que não houvesse polimerização indesejada.



Figura 3: Montagem para a destilação do monômero MMA

5.3. Preparação do substrato

Como substrato, foi utilizado aço-carbono de baixo teor de carbono fornecido pela *Companhia Siderúrgica Nacional (CSN)* em forma de chapas, cuja aplicação ocorre na fabricação de carrocerias automotivas. A composição do aço é a seguinte: 0,003% de C; 0,230% de Mn; 0,008% de P; 0,009% de S; 0,050% de Si; 0,029% de Al; 0,012% de Ti; 0,002% de N e 0,657% de Fe.

Em princípio, os corpos-de-prova foram limpos manualmente com auxílio de estopa com xileno e lixados com lixas d'água 320, 400 e 600. Em seguida, foram deixados em banho ultrasônico de acetona por 5 minutos, em solução de hidróxido de sódio (concentração 2,5%) por 10 minutos e, posteriormente, foram enxaguados com água destilada para completar a limpeza e o desengraxe. Para verificar o sucesso dessas etapas, foi feito o teste de quebra d'água.

Finalmente, os corpos-de-prova foram secos com jato de ar quente e armazenados em dessecador.

5.4. Planejamento experimental para o estudo da influência do tipo de ácido e do pH na hidrólise

Um planejamento experimental foi elaborado para o estudo da influência do tipo de ácido e do pH usados na hidrólise dos precursores inorgânicos TEOS e MPTS. Os ácidos estudados foram o ácido clorídrico e o nítrico em pH 1, 3 e 5. Cada uma dessas condições foi estudada separadamente.

As condições mantidas fixas em todos os ensaios são listadas a seguir:

- proporções dos reagentes em base molar:

$$\text{TEOS} / \text{MPTS} = 2 / 1;$$

$$\text{Água} / \text{Etanol} = 1 / 2;$$

$$\text{Água} / \text{Silício} = 3,5 / 1;$$

$$\text{MMA} / \text{TEOS} = 1 / 2;$$

$$\text{BPO} / \text{MMA} = 0,01 / 1.$$

As massas molares de cada reagente são mostradas na Tabela 1.

Tabela 1: Massas molares dos reagentes

Substância	Massa Molar (g/mol)
γ -MPTS (C ₁₀ H ₂₀ O ₅ Si)	248,3475
MMA (C ₅ H ₈ O ₂)	100,1155
TEOS (C ₈ H ₂₀ O ₄ Si)	208,3267
Água	18,0152
Etanol	46,0682
BPO (C ₁₄ H ₁₀ O ₄)	242,2264

Os cálculos para a determinação das quantidades dos reagentes foram feitos a partir da quantidade de MPTS usada, 4 g. Considerou-se que o TEOS apresenta 21% de sílica (SiO₂) em sua composição e que o álcool possui 5%, em volume, de água. Logo, as massas usadas são apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2: Quantidades dos reagentes usados no preparo do sol-gel para o estudo dos ácidos

Substância	Quantidade
MPTS	4,0 g
TEOS	6,71 g
H ₂ O	3,53 mL
Etanol	33,86 mL
MMA	1,61 g
BPO	0,039 g

A melhor condição será fixada e utilizada nos estudos posteriores.

5.5. Planejamento experimental para o estudo da influência da proporção água/etanol na hidrólise

Um planejamento experimental foi elaborado para a determinação da melhor proporção molar água/etanol usada na hidrólise dos precursores inorgânicos TEOS e MPTS. As condições estudadas foram 1/2, 2/1 e 1/1. Cada uma dessas condições foi estudada separadamente.

As condições mantidas fixas em todos os ensaios são listadas a seguir:

- melhor condição obtida do estudo dos ácidos para substância e pH;
- proporções dos reagentes em base molar:

$$\text{TEOS} / \text{MPTS} = 2 / 1;$$

$$\text{Água} / \text{Silício} = 3,5 / 1;$$

$$\text{MMA} / \text{TEOS} = 1 / 2;$$

$$\text{BPO} / \text{MMA} = 0,01 / 1.$$

Os cálculos foram feitos a partir da quantidade de MPTS usada, 4 g. As mesmas considerações em relação ao TEOS e ao etanol feitas no estudo da influência do tipo de ácido e do pH na hidrólise foram feitas neste estudo.

As massas utilizadas no estudo da proporção água/etanol 1/2 são as mesmas da Tabela 2. Já as massas usadas no estudo da proporção água/etanol 1/1 são apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3: Quantidades dos reagentes usados no sol-gel para a proporção água/etanol 1/1

Substância	Quantidade
MPTS	4,0 g
TEOS	6,71 g
H ₂ O	3,53 mL
Etanol	16,932 mL
MMA	1,61 g
BPO	0,039 g

As massas usadas no estudo da proporção água/etanol 2/1 são apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4: Quantidades dos reagentes usados no sol-gel para a proporção água/etanol 2/1

Substância	Quantidade
MPTS	4,0 g
TEOS	6,71 g
H ₂ O	3,53 mL
Etanol	8,5 mL
MMA	1,61 g
BPO	0,039 g

A melhor condição obtida neste estudo será fixada e utilizada no estudo da proporção MMA/TEOS/MPTS.

5.6. Planejamento experimental para o estudo da influência da proporção MMA/TEOS/MPTS

Um planejamento experimental foi elaborado para o estudo da influência da proporção molar MMA/TEOS/MPTS usada na produção do sol-gel no desempenho do filme contra a corrosão. As relações estudadas foram 1/2/1, 2/4/1 e 2/2/1. Cada uma dessas relações foi estudada separadamente.

As condições mantidas fixas em todos os ensaios são listadas a seguir:

- melhor condição obtida do estudo da proporção água/etanol;
- proporções dos reagentes em base molar:

$$\text{Água / Silício} = 3,5 / 1;$$

$$\text{BPO / MMA} = 0,01 / 1.$$

Os cálculos foram feitos a partir da quantidade de MPTS usada, 4 g. As mesmas considerações em relação ao TEOS e ao etanol feitas no estudo da influência do tipo de ácido e do pH na hidrólise foram feitas neste estudo.

As massas utilizadas no estudo da proporção MMA/TEOS/MPTS 1/2/1 são as mesmas da melhor condição do estudo água/etanol. Já as massas usadas no estudo da proporção MMA/TEOS/MPTS 2/4/1 são apresentadas na Tabela 5.

Tabela 5: Quantidades dos reagentes usados no sol-gel para a proporção MMA/TEOS/MPTS 2/4/1

Substância	Quantidade
MPTS	4,0 g
TEOS	13,42 g
H ₂ O	6,74 mL
Etanol	11,88 mL
MMA	3,22 g
BPO	0,078 g

As massas usadas no estudo da proporção MMA/TEOS/MPTS 2/2/1 são apresentadas na Tabela 6.

Tabela 6: Quantidades dos reagentes usados no sol-gel para a proporção MMA/TEOS/MPTS 2/2/1

Substância	Quantidade
MPTS	4,0 g
TEOS	6,71 g
H ₂ O	3,84 mL
Etanol	6,76 mL
MMA	3,22 g
BPO	0,078 g

5.7. Ensaio de preparação do sol-gel

O sol-gel foi preparado pela hidrólise dos precursores inorgânicos TEOS e MPTS em solução de água, etanol e ácido durante 1 hora em temperatura ambiente, seguida pela polimerização com MMA, utilizando BPO como iniciador. A polimerização ocorreu durante 30 minutos à 70 °C.

Ambas as etapas foram realizadas em um balão de três bocas conectado a um condensador e sob agitação.

O sol-gel foi envelhecido durante uma semana antes da aplicação do filme nos corpos-de-prova de aço carbono, já que estudos prévios do grupo mostraram que melhores resultados são obtidos nessa condição.

5.8. Ensaio de aplicação do filme

A aplicação do filme se deu através do equipamento Dip Coating da marca *Construmaq*.

A velocidade de entrada do corpo-de-prova de aço na solução foi controlada em 10 cm/min e a de saída em 20 cm/min, sendo que a peça ficou imersa na solução durante 1 minuto.

Foram aplicadas três demãos de solução, sendo que, entre cada uma delas, o corpo-de-prova secou ao ar durante 15 minutos.

Após a aplicação do filme, os corpos-de-prova foram curados em estufa à 150 °C durante 1 hora e, ao final desta etapa, já estavam prontos para serem analisados e testados.

5.9. Ensaio eletroquímico

Para os ensaios eletroquímicos, utilizou-se uma célula eletroquímica como a mostrada na Figura 4, NaCl 0,1 mol.L⁻¹ como eletrólito, rede de platina como contra-eletródo e Ag/AgCl/KCl sat como eletródo de referência.

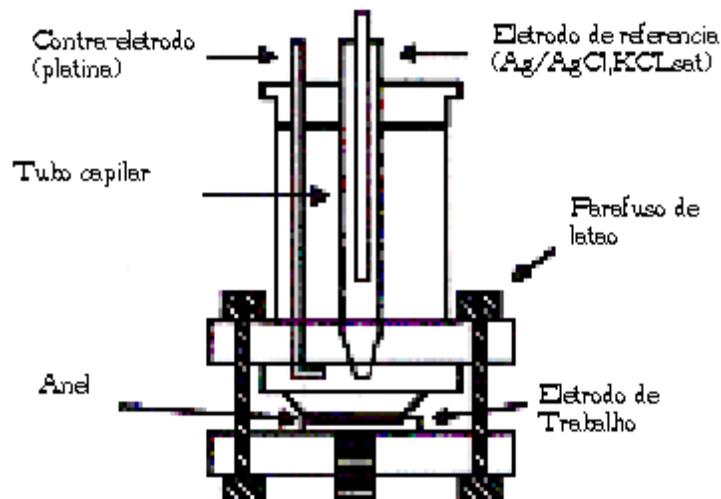


Figura 4: Representação esquemática da célula eletroquímica.

Os experimentos de monitoramento do potencial de circuito aberto (E_{OC}) foram realizados em solução naturalmente arejada e não agitada de $\text{NaCl } 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, em temperatura ambiente, e o tempo de estabilização do potencial de circuito aberto foi de 1 hora.

As medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) foram realizadas no potencial de circuito aberto, após estabilização do mesmo. O intervalo de frequências foi de 50 kHz a 0,01 Hz, com amplitude de perturbação do potencial de 15 mV rms e 10 medidas realizadas por década logarítmica de frequência. Foi utilizado o potenciostato-galvanostato *EG&G/PAR*, modelo 273 A, acoplado a um analisador de frequências *Solartron*, modelo 1255B, controlado pelo programa de hardware *Zplot*.

As medidas de resistência de polarização linear (R_p) foram realizadas em seguida, sendo a velocidade de varredura (vv) = $0,167 \text{ mV.s}^{-1}$ e os intervalos de potenciais de $-0,02\text{V} < \eta < +0,02\text{V} / \text{Ag}|\text{AgCl}|\text{KCl sat}$, relativo ao potencial em circuito aberto.

Por fim, foram obtidas as curvas de polarização, sendo a velocidade de varredura (vv) = $0,5 \text{ mV.s}^{-1}$ e os intervalos de potenciais de $-0,250\text{V} < \eta < +0,350\text{V} / \text{Ag}|\text{AgCl}|\text{KCl sat}$, relativo ao potencial em circuito aberto.

Tanto o monitoramento do potencial de circuito aberto, quanto as medidas de resistência de polarização linear e as curvas de polarização foram obtidos no potenciostato-galvanostato *EG&G/PAR*, modelo 273 A, controlado pelo programa *Power Suite*.

6. Resultados e discussão

Os resultados obtidos estão divididos de acordo com o planejamento experimental, ou seja, por diferentes estudos. Cada ensaio foi realizado em duplicata e o resultado mostrado neste trabalho é o da peça que apresentou melhor desempenho em relação à proteção contra corrosão.

Para que a análise dos dados obtidos nos ensaios eletroquímicos pudesse ser feita mais facilmente, as curvas de cada técnica e cada condição foram sobrepostas e os resultados foram analisados.

6.1. Estudo do tipo de ácido e do valor de pH usados na hidrólise dos precursores inorgânicos

6.1.1. Monitoramento do potencial de circuito aberto (E_{oc})

As curvas de potencial de circuito aberto em função do tempo são mostradas na Figura 5.

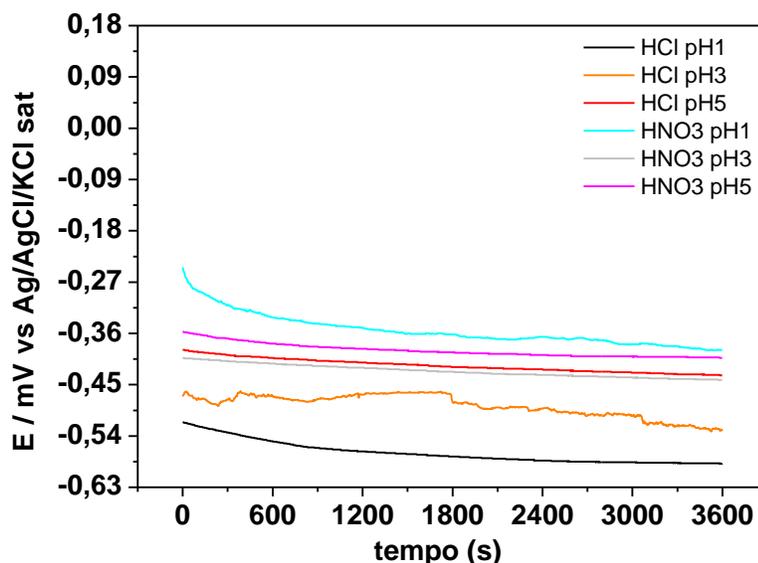


Figura 5: Potencial de circuito aberto para aço carbono revestido com os híbridos obtidos com diferentes ácidos e valores de pH em NaCl 0,1 mol.L⁻¹

Para todas as condições ensaiadas, nota-se que o potencial de circuito aberto torna-se estável com o tempo. Isso porque o filme forma uma camada protetora sobre o metal, diminuindo o número de sítios ativos na superfície do mesmo.

Teoricamente, quanto maior o valor do potencial, mais protetor é o filme. Logo, na Figura 5, observa-se que o melhor resultado seria para o ácido nítrico (HNO_3) com o $\text{pH} = 1$. No entanto, apenas o valor do potencial de circuito aberto não permite que se conclua sobre a efetiva resistência à corrosão de um metal revestido. Portanto, o resultado obtido não é definitivo e precisa ser confirmado pelas outras avaliações eletroquímicas.

6.1.2. Espectroscopia de impedância eletroquímica

Os diagramas obtidos no ensaio de impedância são apresentados nas Figuras 6 a 8.

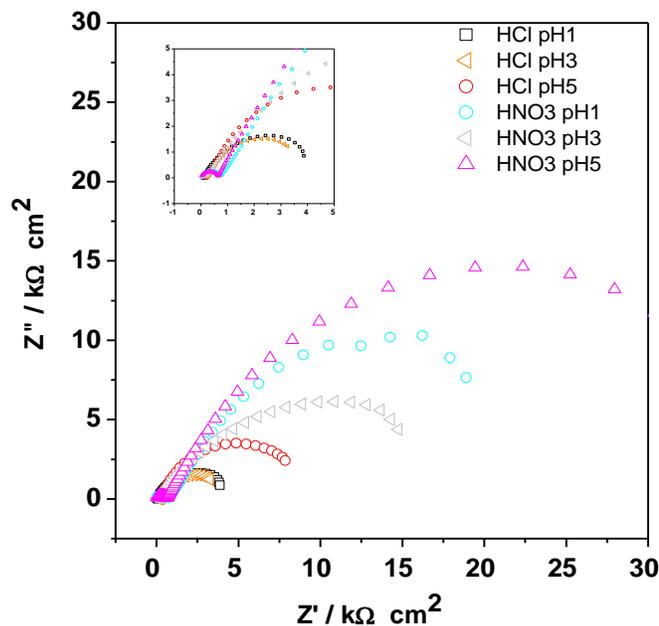


Figura 6: Diagramas de Nyquist para aço carbono revestido com os híbridos obtidos com diferentes ácidos e valores de pH em $\text{NaCl } 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$

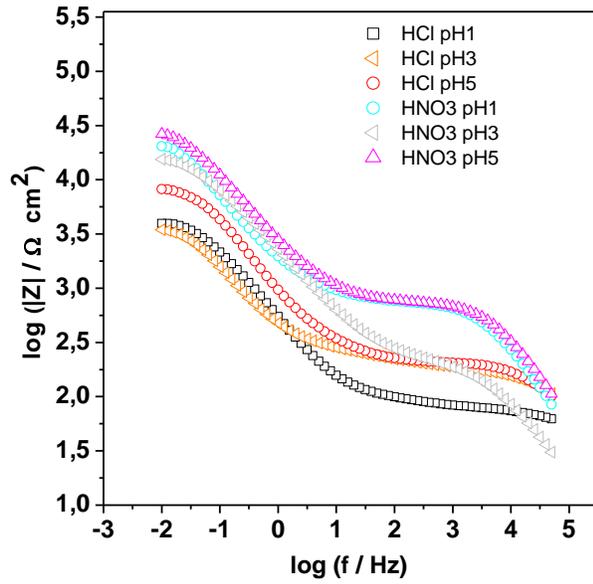


Figura 7: Diagramas de Bode do módulo de impedância para aço carbono revestido com os híbridos obtidos com diferentes ácidos e valores de pH em NaCl 0,1 mol.L⁻¹

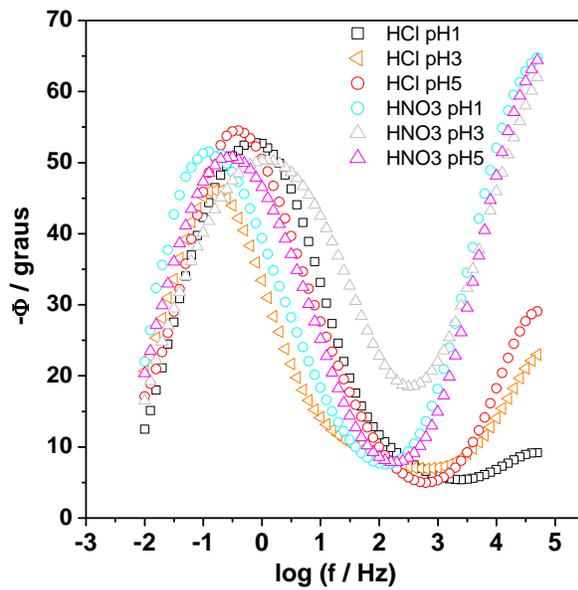


Figura 8: Diagramas de Bode do ângulo de fase para aço carbono revestido com os híbridos obtidos com diferentes ácidos e valores de pH em NaCl 0,1 mol.L⁻¹

De acordo com os diagramas de Nyquist, tem-se que o melhor resultado é para o ácido nítrico (HNO_3) com o $\text{pH} = 5$. Para este estudo, o critério utilizado foi o maior valor de impedância na frequência de 0,03155 Hz, pois, nesta baixa frequência, são analisadas tanto a resistência do filme quanto a do metal. Além disso, quanto maior o diâmetro dos arcos capacitivos obtidos, maior é a resistência à corrosão do aço revestido, o que torna fácil a análise dos diagramas.

A partir dos diagramas de Bode do módulo de impedância, observa-se também que o melhor resultado é para o filme obtido com o ácido nítrico (HNO_3) no $\text{pH} = 5$. Isso porque o maior valor de módulo de impedância $|Z|$ foi obtido para o menor valor de frequência, indicando sua maior resistência à corrosão.

Através dos diagramas de Bode de ângulo de fase, é tirada a mesma conclusão a respeito da melhor condição. Para o filme feito com HNO_3 e $\text{pH} = 5$ há duas constantes de tempo (máximo no valor do ângulo de fase): uma em altas frequências e relacionada à presença do filme (maior valor de ângulo de fase mostra a elevada resistência do filme) e outra em baixas frequências, relacionada aos processos de troca de carga na interface metal/eletrólito através dos defeitos do filme. Quanto maior o ângulo de fase, mais dificultadas são essas reações de troca de carga.

Portanto, é possível concluir, a partir dos diagramas obtidos nos ensaios de impedância, que o filme de melhor desempenho é obtido quando se utiliza ácido nítrico e $\text{pH} = 5$ durante a hidrólise.

6.1.3. Resistência de polarização linear (R_p)

Com base nos resultados apresentados na Tabela 7, nota-se que os filmes obtidos com hidrólise feita com o ácido nítrico (HNO_3) e $\text{pH} = 5$ possuem maior resistência de polarização linear e, por conseguinte, são mais protetores. Os resultados das técnicas de impedância e R_p foram concordantes entre si.

Tabela 7: Resistência de polarização linear para aço carbono revestido com filmes híbridos obtidos com diferentes ácidos e valores de pH em NaCl 0,1 mol.L⁻¹

Amostra Ácido e pH	Rp (kΩ cm ²)
HCl pH 1	6,8
HCl pH 3	6,65
HCl pH 5	11,2
HNO ₃ pH 1	32,55
HNO ₃ pH 3	26,12
HNO ₃ pH 5	42,99

6.1.4. Curvas de polarização potenciodinâmicas

As curvas de polarização potenciodinâmicas obtidas para os híbridos produzidos a partir dos diferentes tipos de ácido e valores de pH são apresentadas na Figura 9.

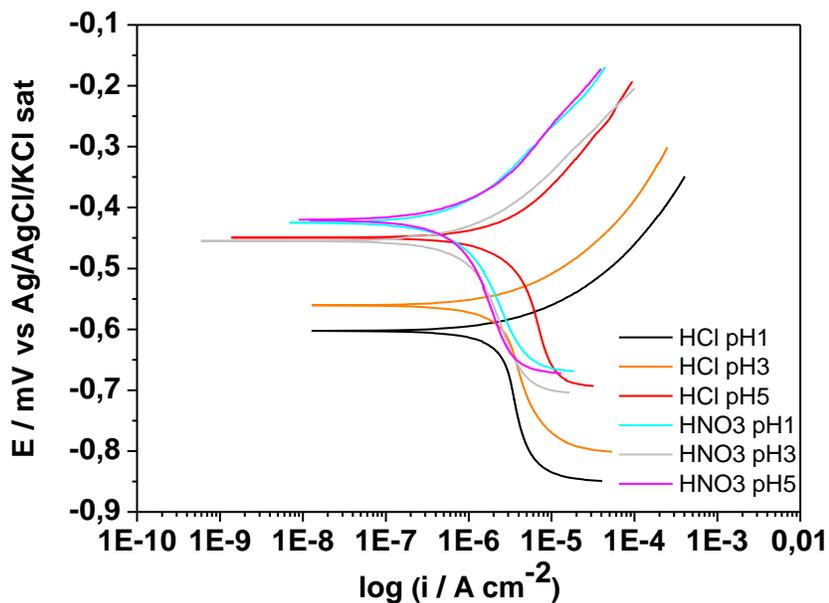


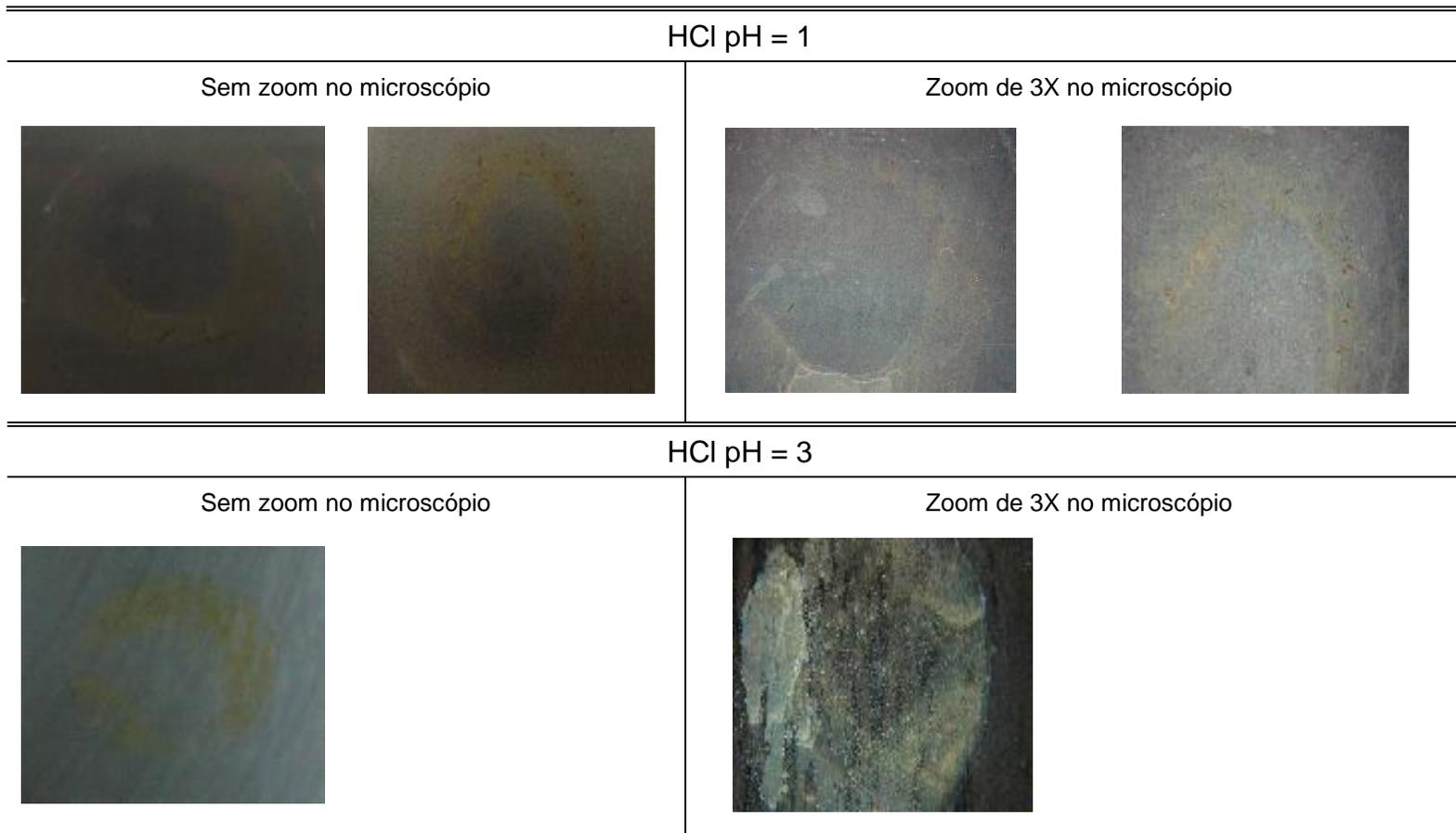
Figura 9: Curvas de polarização para aço carbono revestido com filmes híbridos obtidos com diferentes ácidos e valores de pH em NaCl 0,1 mol.L⁻¹

Analisando a Figura 9, é possível confirmar que o ácido nítrico produz um filme melhor que o ácido clorídrico, pois os valores de densidade de corrente de corrosão, i_{corr} , são menores para os filmes feitos com o primeiro ácido. No entanto, é difícil definir qual o melhor valor de pH para o ácido nítrico, já que as curvas de pH = 1 e de pH = 5 se sobrepõem.

Em ambos os casos, as curvas catódicas e anódicas mostram valores de resposta de densidade de corrente para um dado potencial fixo menores para HNO_3 pH = 5, evidenciando que esta é a melhor condição para obtenção de filme híbrido protetor contra corrosão.

6.1.5. Imagens dos corpos-de-prova após os ensaios eletroquímicos

Foram tiradas fotos dos corpos-de-prova após os ensaios eletroquímicos (Figura 10).

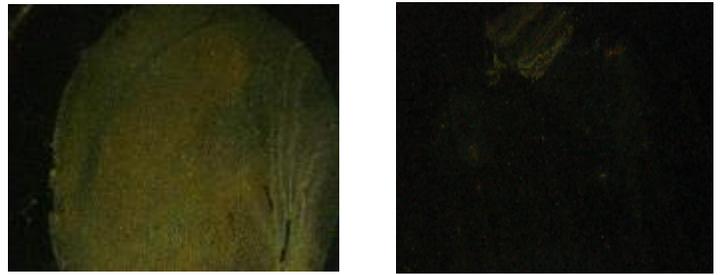


HCl pH = 5

Sem zoom no microscópio



Zoom de 3X no microscópio

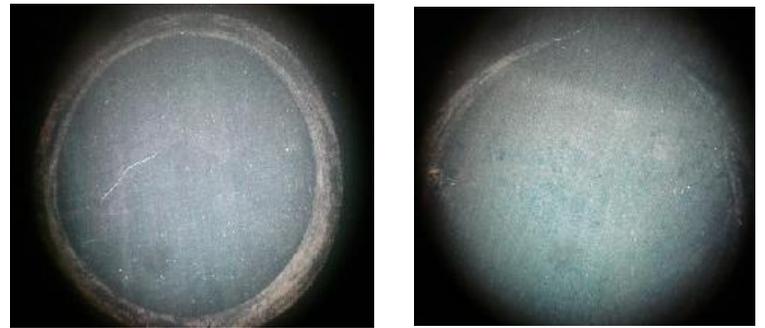


HNO₃ pH = 1

Sem zoom a olho nu



Sem zoom no microscópio



HNO₃ pH = 3

Sem zoom a olho nu



Sem zoom no microscópio



HNO₃ pH = 5

Sem zoom a olho nu



Sem zoom no microscópio

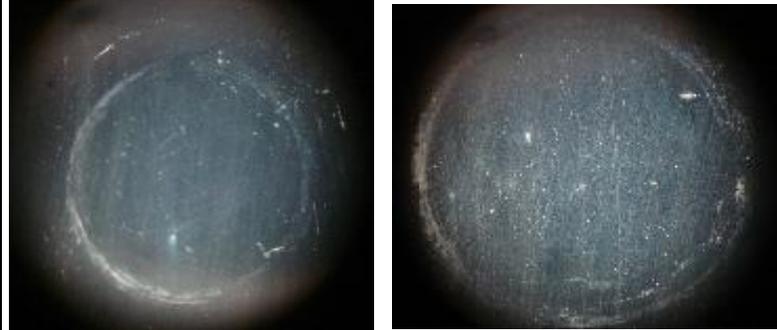


Figura 10: Fotos dos corpos-de-prova após ensaios eletroquímicos

Verifica-se que o aspecto dos corpos-de-prova reflete que a melhor condição é aquela em que se utiliza ácido nítrico em pH igual a 1 ou a 5, refletindo concordância com os resultados das técnicas eletroquímicas.

6.2. Estudo da proporção água/etanol

6.2.1. Monitoramento do potencial de circuito aberto (E_{oc})

A curva de potencial de circuito aberto em função do tempo é mostrada na Figura 11.

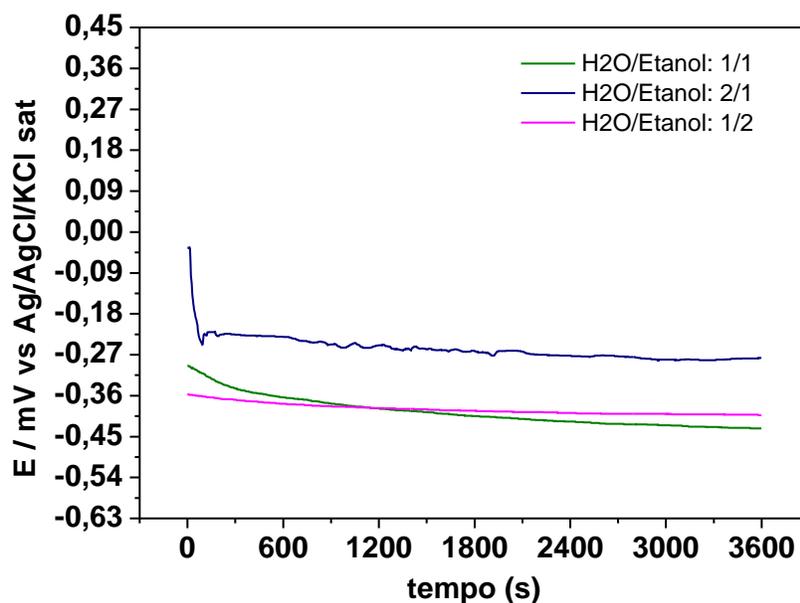


Figura 11: Potencial de circuito aberto para aço carbono revestido com os híbridos obtidos com diferentes proporções água/etanol em NaCl 0,1 mol.L⁻¹

Para todas as condições, nota-se que o potencial de circuito aberto se estabiliza com o passar do tempo, o que pode ser atribuído à maior eficácia da ação de barreira do filme.

Na Figura 11, observa-se que a condição que resulta em um filme, provavelmente, mais resistente à corrosão é a proporção água/etanol igual a 2/1, já que é a que apresenta o valor mais positivo de potencial. Porém, para confirmar o resultado, serão analisados os demais ensaios eletroquímicos.

Quanto maior a quantidade de água, mais rápida e eficiente é a reação de hidrólise dos silanos gerando os silanóis, que irão se condensar dando origem a um maior índice de reticulação dos filmes híbridos.

6.2.2. Espectroscopia de impedância eletroquímica

A impedância é analisada pelos diagramas de Nyquist, de Bode do módulo de impedância e de Bode do ângulo de fase. Eles são mostrados nas Figuras 12, 13 e 14.

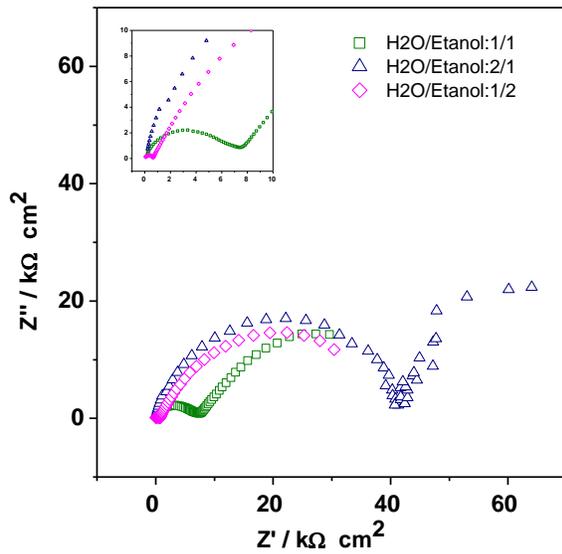


Figura 12: Diagramas de Nyquist para aço carbono revestido com os híbridos obtidos com diferentes proporções água/etanol em NaCl 0,1 mol.L⁻¹

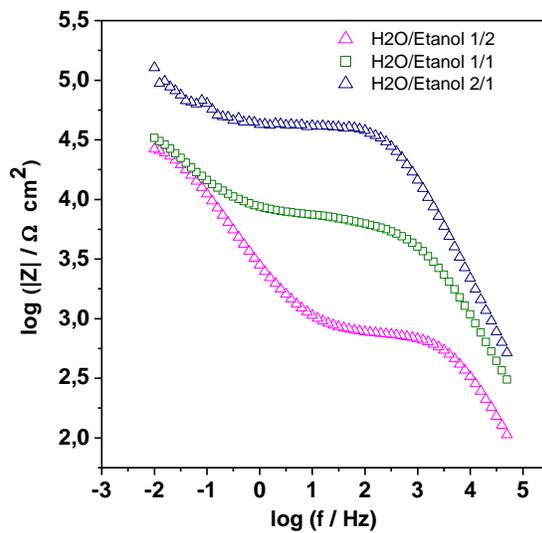


Figura 13: Diagramas de Bode do módulo de impedância para aço carbono revestido com os híbridos obtidos com diferentes proporções água/etanol em NaCl 0,1 mol.L⁻¹

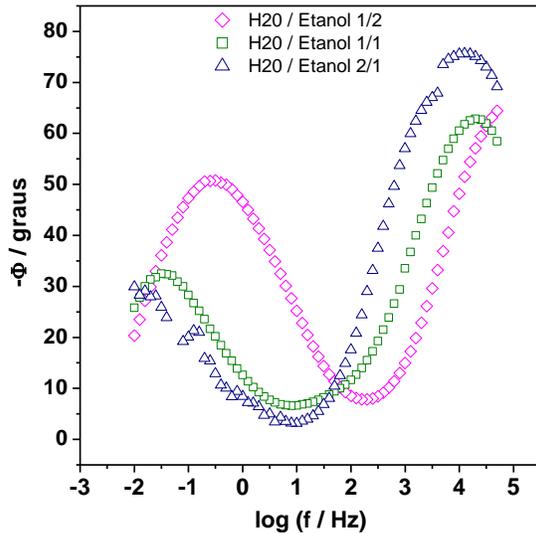


Figura 14: Diagramas de Bode do ângulo de fase para aço carbono revestido com os híbridos obtidos com diferentes proporções água/etanol em NaCl 0,1 mol.L⁻¹

Pelos diagramas de Nyquist, observa-se que o maior arco capacitivo, ou seja, aquele que apresenta maior diâmetro é o referente à condição água/etanol igual a 2/1, confirmando o resultado obtido nas medidas de potencial de circuito aberto.

Nos diagramas de Bode do módulo de impedância, observa-se também que o melhor resultado é para a proporção água/etanol igual a 2/1, pois esta é a condição que resulta no maior valor de módulo de impedância $|Z|$ na mais baixa frequência, indicando, dessa maneira, uma maior resistência à corrosão.

Através dos diagramas de Bode do ângulo de fase, notam-se duas constantes de tempo claramente definidas. Uma a elevadas frequências, relativa à presença do filme. Nessas frequências, a condição que apresenta o maior valor de ângulo de fase é a da proporção água/etanol igual a 2/1, mostrando que esta condição leva à formação de um filme mais protetor e que funciona como barreira eficiente à chegada do eletrólito na interface meta/revestimento. Já a constante a 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. Para a proporção água/etanol igual a 2/1, o ângulo de fase é crescente para valores de frequência mais baixos, ao passo que, para a relação água/etanol igual a 1/2, o máximo valor do ângulo de fase foi deslocado para frequências maiores, indicando facilitação para a ocorrência dessas reações.

6.2.3. Resistência de polarização linear (R_p)

Foram realizadas medidas de resistência de polarização linear e os resultados obtidos são apresentados na Tabela 8.

Tabela 8: Resistência de polarização linear para aço carbono revestido com filmes híbridos obtidos com diferentes proporções água/etanol em NaCl 0,1 mol.L⁻¹

Relação água/etanol	R_p (k Ω cm ²)
1/1	59,42
1/2	42,99
2/1	107,03

A partir da Tabela 8, confirma-se que a condição água/etanol igual a 2/1 produziu um filme que resultou em maior resistência de polarização linear e, conseqüentemente, em maior ação protetora para o substrato de aço carbono.

6.2.4. Curvas de polarização potenciodinâmica

As curvas de polarização potenciodinâmica obtidas nas três condições são mostradas na Figura 15.

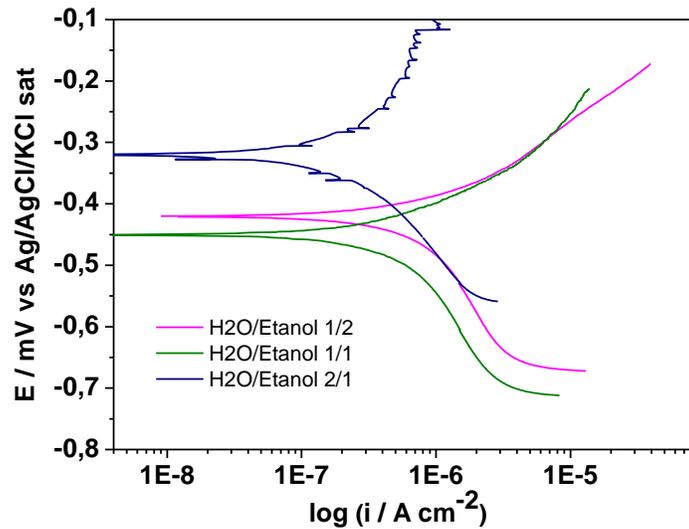


Figura 15: Curvas de polarização para aço carbono revestido com híbridos obtidos com diferentes proporções água/etanol em NaCl 0,1 mol.L⁻¹

A Figura 15 confirma que a melhor condição de hidrólise dos silanos é utilizando a proporção molar água/etanol igual a 2/1, já que esta resulta em densidade de corrente de corrosão, i_{corr} , uma ordem de grandeza menor em comparação com as outras proporções. As flutuações de corrente na curva para essa condição podem ser atribuídas às baixas correntes medidas na presença de um filme tão mais resistivo que os demais.

6.2.5. Imagens dos corpos-de-prova após os ensaios eletroquímicos

Foram tiradas fotos dos corpos-de-prova após os ensaios eletroquímicos (Figura 16).

Água/etanol 1/2

Sem zoom no microscópio

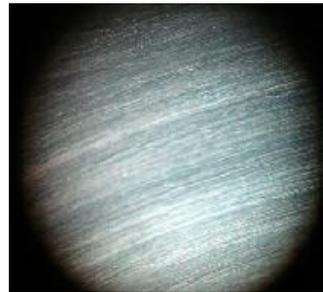
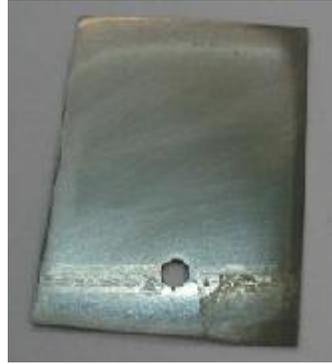
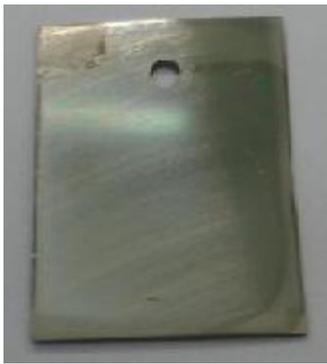
Zoom de 3X no microscópio



Água/etanol 2/1

Sem zoom no microscópio

Zoom de 3X no microscópio



Água/etanol 1/1

Sem zoom no microscópio

Zoom de 3X no microscópio

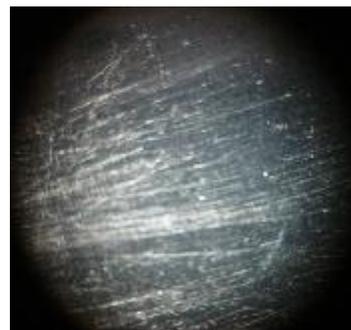


Figura 16: Fotos dos corpos-de-prova após ensaios eletroquímicos

Verifica-se que o aspecto dos corpos-de-prova reflete que a melhor condição é aquela em que se utiliza a proporção molar água/etanol igual a 2/1, refletindo concordância com os resultados das técnicas eletroquímicas.

6.3. Estudo da proporção MMA/TEOS/MPTS

Para que a proporção entre MMA/TEOS/MPTS pudesse ser estudada, foram confeccionadas três soluções com concentrações diferentes, de acordo com o item 5.6.

Após 30 minutos do final da obtenção do sol-gel com proporção molar 2/4/1, este se apresentou dividido em duas fases, de acordo com a Figura 17. Esta característica não foi observada em nenhuma outra condição; portanto, esta foi acompanhada com maior rigor.



Figura 17: Aspecto do sol-gel com proporção molar MMA/TEOS/MPTS igual a 2/4/1 após 30 minutos de sua obtenção

Após o período de envelhecimento do sol-gel por uma semana, esta separação de fases estava menos nítida, sendo notada somente quando a solução era agitada.

O ocorrido é atribuído à proporção dos reagentes, mas, principalmente, à alta concentração de TEOS. Uma possível explicação é que uma determinada quantidade de TEOS não reagiu durante a etapa de hidrólise e permaneceu sem

reagir mesmo após a etapa da polimerização, ficando separado numa fase diferente do sol-gel ao término do processo.

Mesmo apresentando este comportamento, a solução foi aplicada ao substrato metálico para a formação do revestimento protetor. Após a primeira demão, o filme formado apresentou características semelhantes aos demais, porém, após a segunda demão, este se apresentou esbranquiçado, manchado e com partículas em forma de grumos. A mesma situação ocorreu após a terceira demão, porém mais intensamente. A Figura 18 ilustra o aspecto do corpo-de-prova após as duas últimas demãos.



Figura 18: Aspecto do corpo-de-prova após as duas últimas demãos para proporção molar MMA/TEOS/MPTS igual a 2/4/1

As peças foram colocadas na estufa de acordo com o procedimento experimental padrão. No entanto, ao término do período de 1 hora, as peças apresentavam-se esbranquiçadas devido à precipitação de sílica e foram descartadas do estudo.

Com isso, foram analisadas eletroquimicamente somente as peças com os filmes produzidos a partir das proporções MMA/TEOS/MPTS iguais a 1/2/1 e 2/2/1.

6.3.1. Monitoramento do potencial de circuito aberto (E_{OC})

As curvas de potencial de circuito aberto em função do tempo são mostradas na Figura 19.

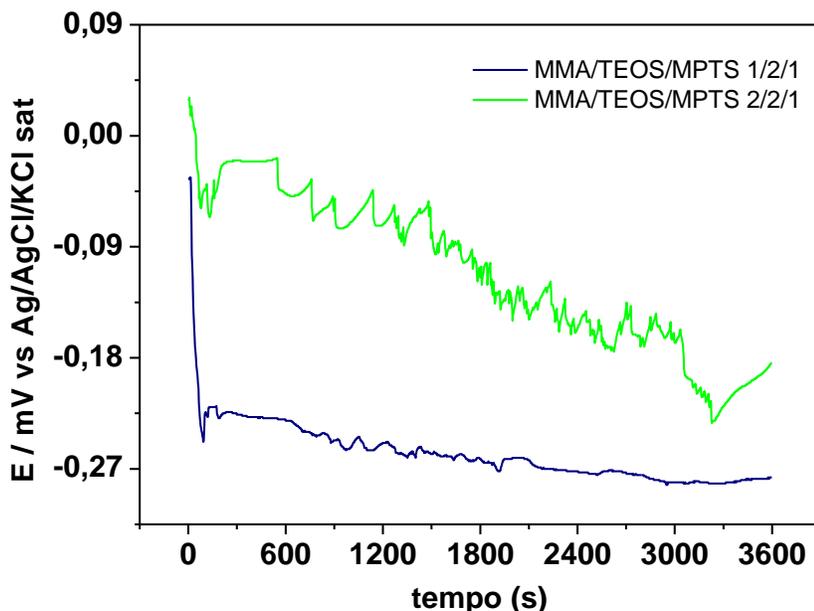


Figura 19: Potencial de circuito aberto em função do tempo para aço carbono revestido com os híbridos obtidos com diferentes proporções MMA/TEOS/MPTS em NaCl 0,1 mol.L⁻¹

Na Figura 19, observa-se grande flutuação e ruído nos valores do E_{OC} em ambas as condições, o que, provavelmente, é provocado pela alta resistividade dos filmes obtidos. Na condição 2/2/1, esse fenômeno está presente em maior intensidade, podendo ter como causa a maior quantidade de MMA, que proporciona um crescimento maior da cadeia do polímero e, portanto, faz com que ele seja uma barreira mais eficiente à passagem de íons e corrente elétrica.

O alto valor de E_{OC} também é um forte indicador de que a condição com maior quantidade de MMA dá origem a um filme mais resistente.

6.3.2. Espectroscopia de impedância eletroquímica

A impedância será analisada pelos diagramas de Nyquist, de Bode do módulo de impedância e de Bode do ângulo de fase, que são mostrados nas Figuras 20, 21 e 22.

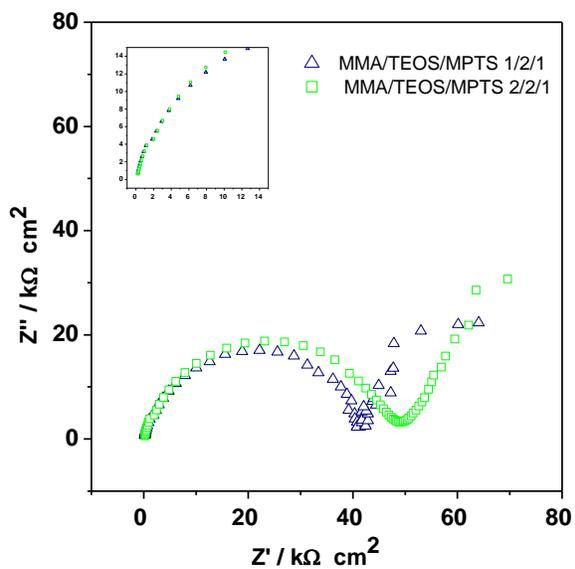


Figura 20: Diagramas de Nyquist para aço carbono revestido com os híbridos obtidos com diferentes proporções de MMA/TEOS/MPTS em NaCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$

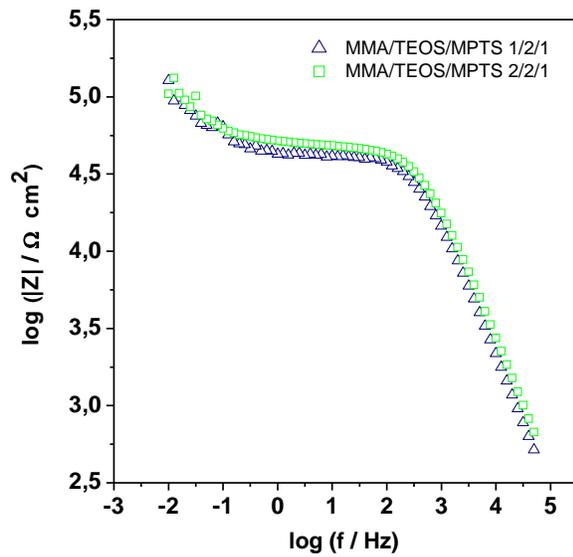


Figura 21: Diagramas de Bode do módulo de impedância para aço carbono revestido com os híbridos obtidos com diferentes proporções de MMA/TEOS/MPTS em NaCl 0,1 mol.L⁻¹

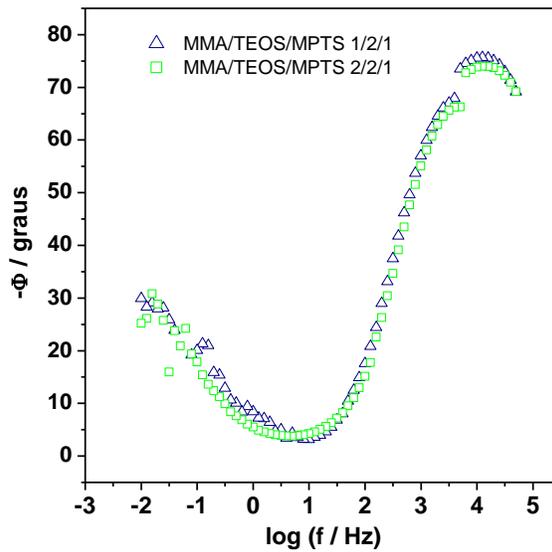


Figura 22: Diagramas de Bode do ângulo de fase para aço carbono revestido com os híbridos obtidos com diferentes proporções de MMA/TEOS/MPTS em NaCl 0,1 mol.L⁻¹

Pelos diagramas de Nyquist, observa-se que o maior arco capacitivo, ou seja, aquele que apresenta diâmetro maior, ocorre para a condição

MMA/TEOS/MPTS igual a 2/2/1, confirmando o resultado obtido no potencial de circuito aberto.

Os diagramas de Bode revelam que os filmes obtidos nas duas condições são bastante semelhantes entre si no que diz respeito à resistência contra a corrosão. O módulo de impedância a baixa frequência está na ordem de $10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$.

6.3.3. Resistência de polarização linear (R_p)

Foram feitas medidas de resistência de polarização linear e os valores obtidos estão reunidos na Tabela 9.

Tabela 9: Resistência de polarização linear para aço carbono revestido com filmes híbridos obtidos com diferentes proporções de MMA/TEOS/MPTS em NaCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$

Amostra MMA/TEOS/MPTS	R_p ($\text{k}\Omega \text{ cm}^2$)
1/2/1	107,03
2/2/1	225,52

A Tabela 9 mostra que o filme produzido a partir da condição MMA/TEOS/MPTS igual a 2/2/1 apresentou a maior resistência de polarização linear, podendo ser considerado o mais protetor contra a corrosão. Vale ressaltar que a ordem de grandeza dos valores de R_p é a mesma que a encontrada para o módulo de impedância a partir dos diagramas de Bode.

6.3.4. Curvas de polarização potenciodinâmica

As curvas de polarização potenciodinâmica obtidas nas duas condições são mostradas na Figura 23.

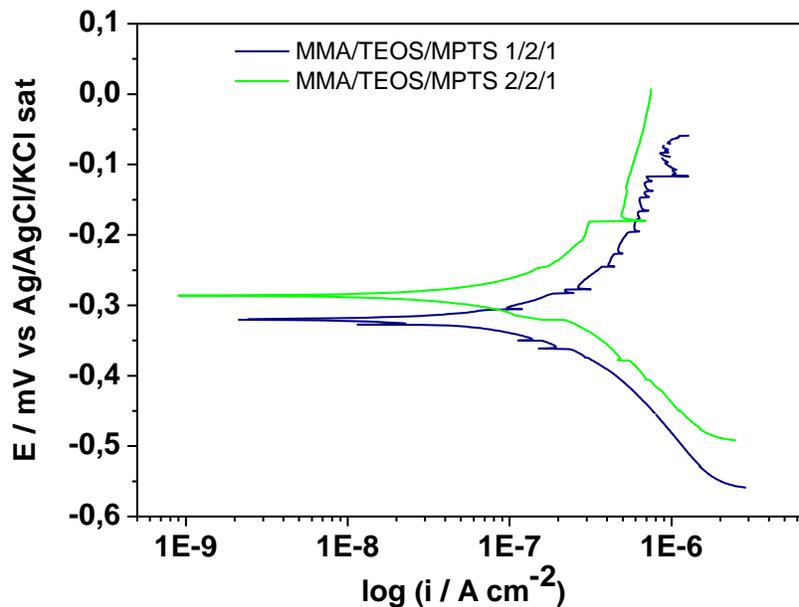


Figura 23: Curvas de polarização para aço carbono revestido com os híbridos obtidos com diferentes proporções de MMA/TEOS/MPTS em NaCl 0,1 mol.L⁻¹

A Figura 23 confirma que a melhor condição de hidrólise e polimerização dos silanos é utilizando a proporção molar MMA/TEOS/MPTS igual a 2/2/1, já que o aço revestido com este filme apresenta menor densidade de corrente de corrosão, i_{corr} . As flutuações nas curvas se devem à elevada resistência elétrica dos filmes, o que faz com que os baixos valores de densidade de corrente oscilem durante a medição para levantamento das curvas de polarização.

6.3.6. Imagens dos corpos-de-prova após os ensaios eletroquímicos

Foram tiradas fotos dos corpos-de-prova após os ensaios eletroquímicos (Figura 24).

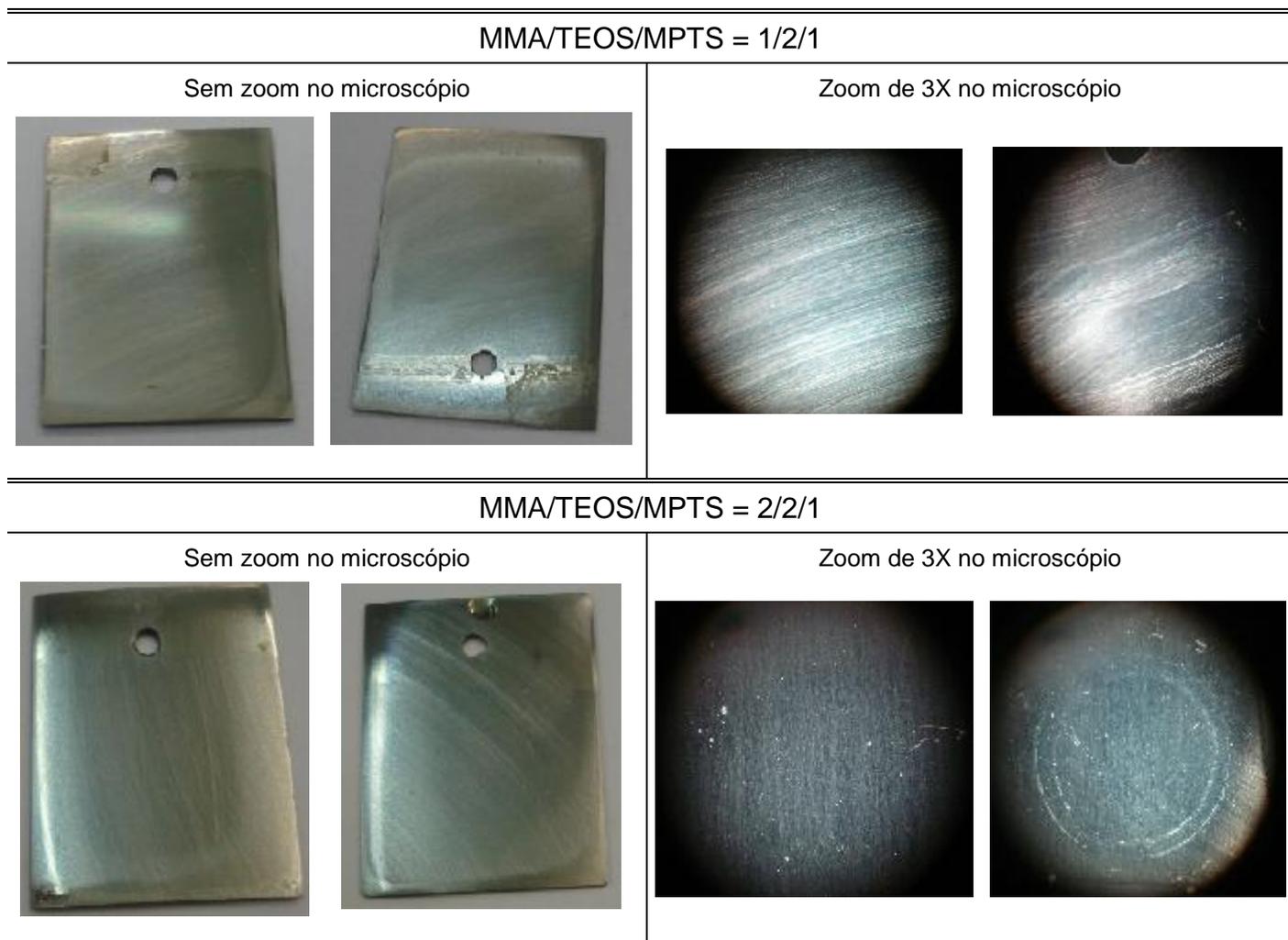


Figura 24: Fotos dos corpos-de-prova após ensaios eletroquímicos

Verifica-se que o aspecto dos corpos-de-prova reflete que a melhor condição é aquela em que se utiliza a proporção molar MMA/TEOS/MPTS igual a 2/2/1, refletindo concordância com os resultados das técnicas eletroquímicas. As fotos tiradas em microscópio possuem aspecto esbranquiçado devido ao contato com o sal seco sobre a peça, não significando corrosão.

7. Conclusões

Com base nos ensaios eletroquímicos realizados, conclui-se que o filme produzido com a utilização de ácido nítrico apresenta um desempenho melhor no quesito proteção contra a corrosão que o produzido com ácido clorídrico.

Quanto ao pH, sua influência é mais significativa no desempenho do filme com ácido clorídrico, sendo, neste caso, o melhor valor igual a 5. No caso de filmes preparados com ácido nítrico, o melhor valor de pH também é 5.

A quantidade de água presente na hidrólise influencia diretamente a eficiência do filme. Portanto, a condição com maior proporção molar água/etanol apresenta um desempenho melhor, uma vez que esta proporciona uma cinética de hidrólise melhor e, conseqüentemente, a formação de uma rede inorgânica mais extensa e de um filme mais resistente.

A quantidade do monômero presente influencia diretamente na polimerização e nas propriedades do filme obtido, aumentando a proporção da parte orgânica do híbrido. Portanto, a condição com maior quantidade de MMA apresenta uma maior resistência, já que há maior participação da parte orgânica no sol-gel, aumentando a ação do filme como barreira.

8. Recomendações para trabalhos futuros

Na continuidade do trabalho, pode ser realizado um estudo mudando a condição de cura entre cada uma das três demãos, sendo realizada a secagem em estufa a 60 °C entre elas. Teoricamente, isso faria com que o filme final obtido tivesse melhor resistência como barreira para as espécies iônicas e para a água.

Outro estudo que pode ser realizado é o do tempo de reação de polimerização do sol-gel através do acompanhamento indireto do tamanho das cadeias poliméricas por medidas de viscosidade. Ter-se-ia a cinética de crescimento das cadeias e da reticulação final até um limite que garantisse a estabilidade do sol-gel. Isso porque, se a viscosidade aumenta muito, o sol-gel desestabiliza-se e é obtido um gel que, na realidade, é uma solução com altíssima viscosidade.

9. Referências bibliográficas

- [1] Choi, Y. S.; Choi, M. H.; Kim, S. O.; Kim, Y. K.; Chung, I. J. *Macromolecules*, 34, 8978, 2001.
- [2] Jitianu, A.; Britchi, A.; Deleanu, C.; Badescu, V.; Zaharescu, M. *Comparative study of the sol-gel processes starting with different substituted Si-alkoxides*. *Journal of Non-Crystalline Solids* 319, 263-279, 2003.
- [3] Rubio, E.; Almaral, J.; Bon, R. R.; Castaño, V.; Rodríguez, V. *Organic-inorganic hybrid coating (poly(methyl methacrylate)/monodisperse silica)*. *Optical Materials*, 2005.
- [4] *Química Nova*, Vol. 28, N^o. 2, 281-288, 2005.
- [5] Yeh, J. -M.; Weng, C. -J.; Liao, W. -J.; Mau, Y. -W. *Anticorrosively enhanced PMMA – SiO₂ hybrid coatings prepared from the sol-gel approach with MSMA as the coupling agent*. Chung-Yuan University, 2006.
- [6] Wang, D.; Bierwagen, G.P. *Sol-gel coatings on metals for corrosion protection*. North Dakota State University, 2008.
- [7] Martins, C.R.; Aoki, I. V. *Estudo de revestimentos híbridos via processo sol-gel como pré-tratamento para proteção contra corrosão do aço carbono*. Departamento de Engenharia Química da Universidade de São Paulo, 2008.
- [8] Amaral, F.P.; Martins, C. R.; Taqueda, M. E. S.; Aoki, I. V. *Desenvolvimento de revestimentos híbridos nanoestruturados para a proteção contra a corrosão de aço carbono*. XVIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 2010.