



SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE HÍBRIDOS A BASE DE GPTMS E GLICEROL

Márcia R. Becker¹, Lívia C. Gombar¹, Denise S. Azambuja¹, Maria A. Luca¹, Márcia Martinelli^{1*}

^{1*} - Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS, Av. Bento Gonçalves, 9500, Instituto de Química, Campus do Vale, Porto Alegre - RS – marciam@iq.ufrgs.br

Resumo: O biodiesel constitui uma alternativa aos combustíveis fósseis por ser ambientalmente menos impactante. Para reduzir os problemas ambientais futuros pela acumulação de seu principal subproduto, o glicerol, e de tornar a produção de biodiesel mais rentável, a implementação de estratégias que utilizam o glicerol na obtenção de produtos com maior valor agregado tem sido estudada. Neste contexto, a reação de glicerol com silanos, para modificar as suas propriedades e estender a sua aplicabilidade ainda é praticamente ausente na literatura. A importância destes híbridos como revestimentos e protetores de superfícies metálicas contra a corrosão cresce, pois oferecem a possibilidade de um número variado de alterações estruturais. Neste trabalho, híbridos foram sintetizados, pelo processo sol-gel, a partir do GPTMS com glicerol em proporções de 1:1, 1:0,8; 1:0,5; 1:0,2 e 1:0. Os produtos formados foram caracterizados por FTIR, MEV, EDS, EIE e exposição à câmara de névoa salina. Os resultados mostraram que o glicerol ligou-se com sucesso ao precursor inorgânico à base de silício.

Palavras-chave: *Glicerol, GPTMS, híbridos, sol-gel, organossilano*

Synthesis and characterization of hybrid based on GPTMS and glycerol.

Abstract: Biodiesel is an alternative to fossil fuels because it is environmentally friendly. To reduce environmental problems due to the main byproducts, glycerol, and to make biodiesel production more profitable, the implementation of strategies that use glycerol to obtain products high value products has been studied. In this context, the reaction of glycerol with silanes in order to modify their properties and to extend its applicability is still absent in the literature. The importance of such hybrid protective coatings for metal surfaces against corrosion grows because they offer the possibility of a variety of structural changes. In this work, hybrids have been synthesized by sol-gel process from the GPTMS with glycerol at ratios of 1:1, 1:0,8, 1:0,5, 1:0,2 and 1:0. The products were characterized by FTIR, SEM, EDS, EIS and salt spray exposure. The results showed that glycerol was successfully linked to the inorganic precursor silicon-based.

Keywords: *Glycerol, GPTMS, hybrid, sol-gel, organosilane*

Introdução

Materiais híbridos orgânico-inorgânicos têm sido extensivamente estudados para aplicação em revestimentos resistentes ao risco, lentes de contato, revestimentos multifuncionais e proteção à corrosão [1,2]. Estes materiais são constituídos por componentes orgânicos e inorgânicos que, normalmente, apresentam propriedades complementares, dando origem a materiais distintos e com propriedades diferenciadas daquelas que lhe deram origem.

A utilização do glicerol com precursores alcóxidos a base de silício a fim de modificar as propriedades destes últimos e ampliar sua aplicabilidade, ainda é praticamente inexistente. A importância destes híbridos orgânico-inorgânicos para a indústria de revestimentos é crescente, uma vez que oferecem a possibilidade de um variado número de modificações estruturais e, conseqüentemente, de aplicações, aliada ao fato de serem de grande importância do ponto de vista



econômico, tecnológico e científico. Com o desenvolvimento da metodologia de processos sol-gel, o qual envolve a formação de vidros inorgânicos a partir de uma solução e permite sua síntese a baixas temperaturas, a produção de materiais híbridos orgânico-inorgânicos homogêneos se tornou possível [3, 4]. Neste trabalho será estudada a influência do glicerol nas propriedades de proteção de filmes do organossilano glicidoxipropiltrimetoxissilano (GPTMS) contra a corrosão.

Experimental

A reação de síntese consistiu na hidrólise e condensação dos precursores em etanol e em pH 9 – 10 por 4 h. Primeiramente o glicerol bidestilado é misturado com a água e, então, o GPTMS com o etanol é vertido sobre a mistura sob agitação. A proporção de reagentes e solventes utilizados está descrita na Tabela 1. As amostras foram identificadas pelo silano utilizado (GPTMS) na síntese sendo que o número sobrescrito neste corresponde à fração molar de glicerol utilizada.

Tabela 1: Teores de silano, glicerol, água e etanol utilizados nas sínteses.

Amostra	Quantidades molares				Fração molar GPTMS:Glicerol:H ₂ O:Etanol
	GPTMS	Glicerol	H ₂ O:NH ₄ OH 1:1 (pH = 14)	Etanol	
GPTMS ⁰	0,01	-	0,015	0,03	1:0:1,5:3
GPTMS ^{0,2}	0,01	0,002	0,015	0,03	1:0,2:1,5:3
GPTMS ^{0,5}	0,01	0,005	0,015	0,03	1:0,5:1,5:3
GPTMS ^{0,8}	0,01	0,008	0,015	0,03	1:0,8:1,5:3
GPTMS ¹	0,01	0,010	0,015	0,03	1:1:1,5:3

Após 4 horas de reação uma parte dos híbridos obtidos foi seca em estufa a vácuo a 40 °C por cerca de 3 h e em estufa a 90 °C por 1 h e a 150 °C por mais 3 h. Após esta secagem, os materiais foram lavados para remoção do material que não reagiu.

Com outra parte dos materiais, foram produzidos filmes (ASTM D823), em placas de alumínio Al 1100 e, após, esses foram secos em estufa a 90 °C por 1 h e 150 °C por 3 h.

Os híbridos foram caracterizados quanto a sua aparência, solubilidade e estrutura química por espectroscopia de infravermelho (FTIR). Os filmes foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectrometria de energia dispersiva de raios-x (EDS). A resistência à corrosão foi avaliada por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) e por exposição à névoa salina (ASTM B 117) sendo o grau de corrosão da superfície arbitrado em 0 para aquela



perfeita, 1 com pontos de corrosão em áreas localizadas, 2 com pontos em geral, 3 com áreas localizadas, 4 com pontos e áreas e 5 para corrosão total.

Resultados e Discussão

As sínteses dos precursores GPTMS com ou sem glicerol foram feitas a partir do processo sol-gel. O GPTMS apresenta grupamento epóxi e pode ser utilizados como revestimento com boa resistência à corrosão, pois proporciona boa aderência entre os metais e a camada de material polimérico subsequente à camada de silano, quando utilizado como pré-tratamento à pintura.

Os híbridos sintetizados, após 4 h de reação, permaneceram líquidos e transparentes, sendo adequados à aplicação em placas de alumínio. Os híbridos sintetizados, após serem secos ficaram sólidos, tendendo à opacidade com o aumento do teor de glicerol, quebradiços e insolúveis em água ou etanol (Tabela 2).

Tabela 2: Características físicas dos híbridos sintetizados a partir do GPTMS com e sem glicerol.

Amostra	Características físicas		Solubilidade após secagem 150 °C/3 h	
	Após 4 h reação	Após secagem 150 °C/3 h	Etanol	Água
GPTMS ⁰	Líquido	Sólido e transparente	Insolúvel	Insolúvel
GPTMS ^{0.2}	Líquido	Sólido e parcialmente transparente	Insolúvel	Insolúvel
GPTMS ^{0.5}	Líquido	Sólido e parcialmente transparente	Insolúvel	Insolúvel
GPTMS ^{0.8}	Líquido	Sólido e opaco	Insolúvel	Insolúvel
GPTMS ¹	Líquido	Sólido e opaco	Insolúvel	Insolúvel

Os híbridos obtidos foram caracterizados por FTIR. Os espectros (Fig 1) mostram, exceto para o precursor GPTMS, uma banda alargada em torno de 3400 cm⁻¹ e 1650 cm⁻¹ atribuída a estiramentos O-H. Esta banda é um indicativo da que o glicerol ligou-se (condensação) parcialmente, aos grupos do GPTMS, previamente hidrolisado, já que estes materiais foram lavados e não devem apresentar glicerol livre. Além disto, na amostra GPTM⁰, aquela sem a presença de glicerol, observa-se, também, a presença da banda relativa a estiramentos O – H. Esta pode ser atribuída à formação de grupamentos OH quando da abertura do anel oxirano, durante o processo de cura do organosilano. Por sua vez, a abertura do anel oxirano também pode ser reafirmada pela diminuição significativa do pico a 816 cm⁻¹, atribuído ao grupamento epóxi do GPTMS. Observa-se, também, nos híbridos



produzidos o aparecimento das bandas em torno de 1100 e em 1035 cm^{-1} atribuídas aos grupos Si – O – Si provenientes da condensação do GPTMS hidrolisado. Estas duas bandas aparecem parcialmente sobrepostas àquelas em cerca de 1200 e em 1086 cm^{-1} , atribuídas aos estiramentos dos grupos C – O (éter) do GPTMS.

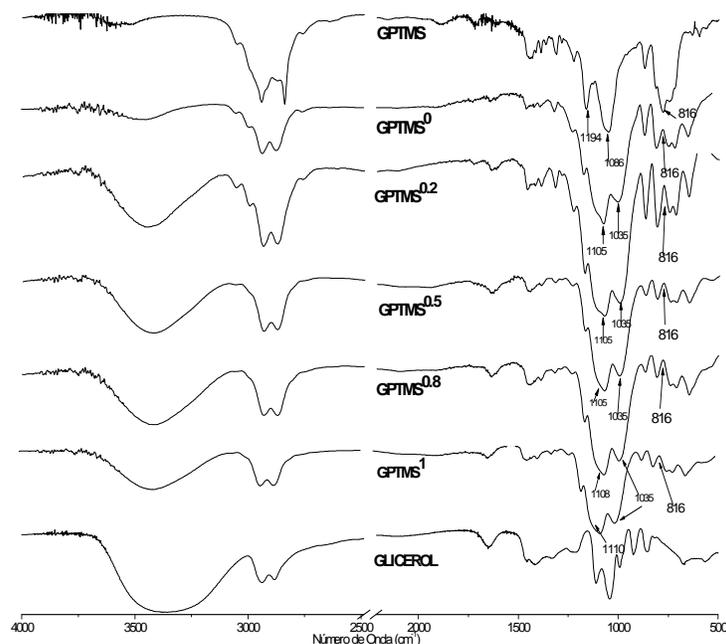


Figura 1: Espectros de FTIR dos precursores GPTMS e glicerol e dos híbridos sintetizados.

Os filmes obtidos apresentaram-se macroscopicamente homogêneos, livres de bolhas, imperfeições e manchas e foram caracterizados por MEV para avaliação superficial e por EDS para determinação da sua composição química. Os filmes de GPTMS^0 e $\text{GPTMS}^{0.5}$ (Fig. 2 a-b) apresentaram-se homogêneos, nas faixas de aumento estudados, sendo que o de $\text{GPTMS}^{0.5}$ apresentou alguns pontos brancos, ricos em silício. Já o filme de $\text{GPTMS}^{0.8}$ apresentou maior porosidade superficial (Fig. 2c). Um dos poros do filme de $\text{GPTMS}^{0.8}$ foi analisado apresentando alumínio na sua composição, indicando que durante o processo de secagem do filme na estufa o glicerol que não reagiu pode ter vaporizado deixando a superfície porosa.



Figura 2: Micrografias dos filmes de (a) GPTMS⁰ (b) GPTMS^{0,5} e (c) GPTMS^{0,8}.

Os filmes, com valores médios das espessuras de 10 a 20 μm , foram analisados quanto a sua eficiência de proteção à corrosão quando em exposição à câmara de névoa salina. A análise dos resultados (Fig. 3) sugere que os revestimentos produzidos protegeram a placa de alumínio por tempo mais longo, comparativamente a placa sem revestimento e, após 450 h para o GPTMS¹ e 650 h para GPTMS⁰, GPTMS^{0,2}, GPTMS^{0,5} e GPTMS^{0,8}, as superfícies apresentaram corrosão do tipo branca. O revestimento produzido na proporção GPTMS^{0,8} apresentou uma tendência a ser mais efetivo na proteção contra corrosão já que o início do processo corrosivo se deu pelo aparecimento de pontos e não em áreas localizadas (GPTMS⁰, GPTMS^{0,2} e GPTMS^{0,5}) na superfície da placa de alumínio. A porosidade no revestimento favorece o processo corrosivo do substrato de alumínio, o que pode ser comprovado pelo menor tempo de proteção à corrosão especialmente para o filme GPTMS¹ e comparativamente aos filmes de GPTMS⁰ e GPTMS^{0,5}.

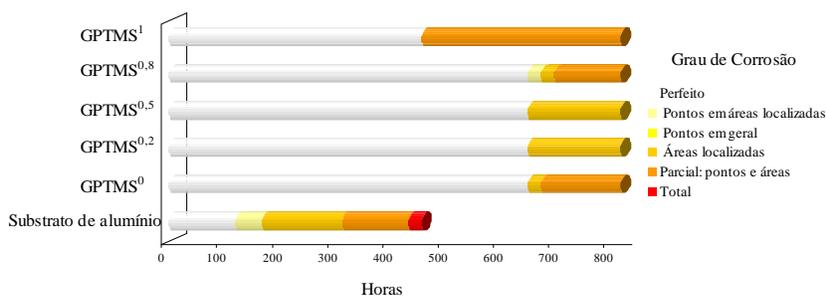


Figura 3: Esquema da relação entre o tempo e o grau de corrosão de placa de alumínio revestida ou não com organossilanos de GPTMS com ou sem glicerol.

Os filmes foram avaliados quanto a sua eficiência de proteção à corrosão também por espectroscopia de impedância eletroquímica. A Fig. 4 mostra a representação de Nyquist para substratos de alumínio revestidos com GPTMS e com seus híbridos com diferentes quantidades de



glicerol. As representações de Nyquist dos substratos revestidos são diferentes do substrato de alumínio sem revestimento. Os substratos com revestimento apresentam espectro na forma de arco capacitivo em frequências mais altas (Fig. 4a). Na região de baixa frequência, o espectro sugere uma impedância de Warburg que pode ser atribuído a um processo de transferência de massa por difusão dentro dos poros. Observa-se, também, que a adição de glicerol na amostra leva à formação de um arco capacitivo de menor diâmetro indicando uma proteção menos efetiva do substrato. Isso pode ser atribuído a formação de uma quantidade maior de poros, confirmado pelos ensaios de microscopia.

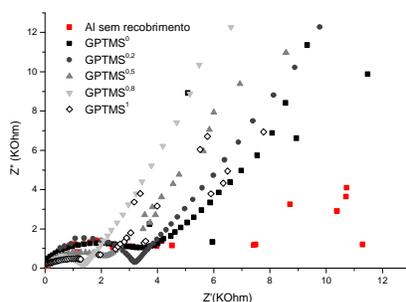


Figura 4: Curvas de polarização potenciodinâmica dos substratos de alumínio revestidos ou não com o organossilano GPTMS contendo ou não glicerol.

Conclusões

O glicerol ligou-se com sucesso ao precursor inorgânico à base de silício (GPTMS). Foram obtidos híbridos de glicerol com GPTMS com boa propriedade de proteção à corrosão.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPQ pelo suporte financeiro e ao Laboratório de Corrosão da UFRGS pelos ensaios na câmara de névoa salina.

Referências Bibliográficas

1. H. Y. Park, D. P. Kang, M. K. Na, H. W. Lee, H. H. Lee, D. S. Shin. *J Electroceram*, 2009, 22, 309.
2. M. A. Luca, M. Martinelli, C.T. Barbieri. *Progress in Organic Coatings*, 2009, 65, 375.
3. M. Stefanescu, M. Stoia, O. Stefanescu. *J Sol-Gel Sci Techn*, 2007, 41, 71.
4. D.Wang, G. P. Bierwagen. *Progress in Organic Coatings*, 2009, 64, 327.