

Universidade Federal do Rio Grande Do Sul
Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais
Dissertação de Mestrado



**FILMES HÍBRIDOS DE BORRACHA NATURAL E NITRÍLICA
EPOXIDADAS E (3-GLICIDOXIPROPIL)TRIMETOXISILANO COMO
REVESTIMENTO ANTICORROSIVO DO AÇO AISI 1020**

Marcia Karpinski Bottene

Dissertação de Mestrado
Porto Alegre, abril 2019

Universidade Federal do Rio Grande Do Sul
Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais
Dissertação de Mestrado



Marcia Karpinski Bottene

Dissertação realizada sob a orientação da Profa. Dra. Marly Antonia Maldaner Jacobi e co-orientação da Profa. Dra. Emilse Maria Agostini Martini, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências dos Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul em preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais.

Dissertação de Mestrado
Porto Alegre, abril 2019

CIP - Catalogação na Publicação

Bottene, Marcia Karpinski

Filmes híbridos de borracha natural e nitrílica epoxidadas e (3-glicidoxipropil) trimetoxissilano como revestimento anticorrosivo do aço AISI 1020 / Marcia Karpinski Bottene. -- 2019.

149 f.

Orientador: Marly Antonia Maldaner Jacobi.

Coorientador: Emilse Maria Agostini Martini.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Química, Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, Porto Alegre, BR-RS, 2019.

1. Borracha Natural. 2. Borracha Nitrílica. 3. Materiais Híbridos. 4. Revestimentos anticorrosivos. I. Jacobi, Marly Antonia Maldaner, orient. II. Martini, Emilse Maria Agostini, coorient. III. Título.

Elaborada pelo Sistema de Geração Automática de Ficha Catalográfica da UFRGS com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

FOLHA DE APROVAÇÃO

Marcia Karpinski Bottene

FILMES HÍBRIDOS DE BORRACHA NATURAL E NITRÍLICA
EPOXIDADAS E (3-GLICIDOXIPROPIL)TRIMETOXISILANO COMO
REVESTIMENTO ANTICORROSIVO DO AÇO AISI 1020

Dissertação apresentada ao Programa de
Programa de Pós-Graduação em Ciência dos
Materiais da Universidade Federal do Rio Grande
do Sul – UFRGS, como requisito parcial para
obtenção do título de Mestre em Mestre em
Ciência dos Materiais.

Prof. Dr. Marly Antonia Maldaner Jacobi

Profa. Dra. Emilse Maria Agostini Martini

Aprovada pela banca examinadora em 29 de abril de 2019.

Banca Examinadora:

Prof. Dr. César Liberato Petzhold
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Prof. Dr. Naira Maria Balzaretto
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Prof. Dr. Fernanda Trombetta da Silva
Universidade Federal do Rio Grande

AGRADECIMENTOS

Os meus agradecimentos a todas as pessoas que, de alguma forma, contribuíram para a conclusão deste trabalho.

Agradeço primeiramente a minha orientadora, Professora Marly Jacobi e minha co-orientadora, Professora Emilse Martini, por toda dedicação, apoio, conhecimento, paciência e colaboração. Sem vocês não seria possível.

Ao meu marido Jeferson Bottene pelo apoio e compreensão nos momentos de ausência e stress.

Aos meus pais Helio e Otilia Karpinski que nunca deixaram de acreditar em mim. Agradeço a vocês pela força e pela garra que me ensinaram a ter.

Aos meus irmãos Adriane, Josiane, Luciane e Sandro, que sempre estiveram dando apoio para qualquer necessidade.

A Ana Carolina Evangelho pela grande colaboração para a realização das análises, pela excelência na realização de qualquer tarefa. Agradeço também pelas dúvidas levantadas.

Ao João Henrique L. Moura pelo grande auxílio na realização das análises de eletroquímica, e pelo tempo dedicado a me auxiliar na edição dos dados, até em finais de semana.

Ao Felipe Ornaghi pelo companheirismo, apoio e pelas grandes conversas filosóficas sobre a vida.

Esta dissertação foi realizada com o apoio da Coordenadoria de Aperfeiçoamento de Pessoal de Ensino Superior (CAPES).

Agradeço a Deus, por tudo acontecer no seu devido tempo, e por colocar no meu caminho as pessoas certas.

“Talvez não tenha conseguido fazer o melhor, mas lutei para que o melhor fosse feito. Não sou o que deveria ser, mas Graças a Deus, não sou o que era antes”.

Marthin Luther King

RESUMO

Revestimentos poliméricos vem sendo utilizados como recobrimento de superfícies metálicas em substituição ao processo de cromatização não amigável ao meio ambiente. Filmes híbridos elastoméricos foram produzidos a partir da borracha natural e da borracha nitrílica epoxidadas e do precursor inorgânico (3-glicidoxipropil)trimetoxisilano (GPTMS) pelo processo sol-gel e utilizados como revestimento anticorrosivo do aço AISI 1020. As borrachas comerciais foram caracterizadas por ressonância magnética nuclear (RMN de ^1H) e cromatografia de permeação em gel (GPC), enquanto os filmes híbridos por análise térmica (TGA e DSC), grau de inchamento e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os resultados comprovam a formação dos filmes híbridos a partir das borrachas epoxidadas. Não ocorreram alterações significativas das propriedades térmicas dos híbridos em relação às borrachas epoxidadas puras. O grau de inchamento diminuiu e a resistência mecânica aumentou com o aumento do teor de GPTMS, indicando a formação de uma rede híbrida, com a densidade de interligação aumentando com o teor do agente precursor adicionado. Não houve formação de híbrido do compósito formado pela borracha NBR não epoxidada e 38phr de GPTMS.

Placas de aço AISI 1020 foram recobertas com os filmes híbridos pelo processo *dip-coating*, com a gelificação ocorrendo sobre as placas seguida da evaporação lenta do solvente. As placas revestidas foram imersas em solução de NaCl 3,5% em massa, simulando condições de água do mar. O processo de corrosão foi acompanhado ao longo de 28 dias por medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica. Os resultados eletroquímicos aliados à análise qualitativa visual indicaram que a melhor proteção foi alcançada pelo revestimento híbrido da borracha nitrílica epoxidada com 38phr de GPTMS. Os resultados comparativos com filme da borracha não epoxidada indicam que tanto a epoxidação quanto o precursor inorgânico são fatores necessários para se alcançar uma proteção frente a corrosão.

Palavras-Chaves: Borracha Natural, Borracha Nitrílica, Materiais Híbridos, Revestimentos anticorrosivos.

ABSTRACT

Polymeric coatings have been used as coating of metal surfaces in substitution of the environmental unfriendly chromate process. Elastomeric hybrid films were produced from the epoxidized natural rubber and epoxidized nitrile rubber with (3-Glycidyloxypropyl)trimethoxypropyl (GPTMS) inorganic precursor by the sol-gel process. The hybrid films were used as anticorrosive coating of AISI 1020 steel. The rubbers were characterized by nuclear magnetic resonance (^1H NMR) and Gel Permeation Chromatography (GPC). The hybrid films were characterized by thermal analysis (TGA and DSC), swelling measurements, mechanical properties and scanning electron microscopy (SEM). The results indicated that hybrid films were formed from the epoxidized rubbers. There were no significant changes in the thermal properties of hybrids in relation to pure epoxidized rubbers. The degree of swelling decreased while the mechanical resistance increased with increasing GPTMS content. This is an indication that a hybrid network was formed whose density is proportional to the amount of the precursor agent. No hybrid was formed from the mixture NBR 38 phr of GPTMS.

AISI 1020 steel plates were coated with the hybrid films by dip-coating process. The sol-gel process was performed on the metal surface followed by slow evaporation of the solvent. The coated plates were subjected to a corrosion process by immersion in 3.5% (w/w) NaCl solution, simulating sea water conditions. The corrosion process was followed for 28 days by measurements of electrochemical impedance spectroscopy. The electrochemical results together with the qualitative visual analysis indicated that the best protection was achieved by the hybrid coating of epoxidized nitrile rubber with 38phr of GPTMS. Comparative analysis with a film of non-epoxidized rubber indicate that both epoxidation and inorganic precursor are necessary factors to achieve corrosion protection.

Keywords: Natural Rubber, Nitrile Rubber, Hybrid Materials, Anti-corrosion coatings.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Resistência a óleo e ao calor de diversos tipos de elastômeros ^{21; 22} .	5
Figura 2. Borracha Natural (1,4-cis-poliisopreno).....	7
Figura 3. Estrutura do copolímero acrilonitrila-butadieno	8
Figura 4. Influência do teor de acrilonitrila e algumas propriedades físicas na NBR ²⁵	9
Figura 5. Grifo: Híbrido da mitologia grega ²⁶	10
Figura 6. Moléculas orgânicas imobilizadas numa rede inorgânica preparada via sol-gel, a partir de precursores inorgânicos ¹⁶	12
Figura 7. Material híbrido orgânico-inorgânico com ligações covalentes entre as fases ¹⁶	12
Figura 8. Híbrido orgânico-inorgânico obtido por ligações covalentes e que apresentam ligações de hidrogênio ¹⁶	13
Figura 9. Estruturas dos coloidais (a) e géis poliméricos (b) ³⁰	14
Figura 10. Relação do pH com as reações de condensação e hidrólise ³³	15
Figura 11. Representação esquemática da reação de síntese de géis derivados de precursor a base de silano ³⁵	17
Figura 12. Exemplos de estruturas de organoalcoxissilanos utilizados como precursores na preparação de híbridos pelo processo sol-gel ^{31; 36}	18
Figura 13. Mecanismo de ligação entre as moléculas do híbrido e os óxidos presentes no metal no momento da imersão ²⁸	24
Figura 14. Mecanismo de ligação entre moléculas do híbrido e as hidroxilas da superfície do metal. (A) antes da condensação e (B) depois da condensação ²⁸	24
Figura 15. Representação esquemática da aparelhagem utilizada para epoxidação.....	33

Figura 16. Processo de polimento mecânico, a numeração indica a granulometria da lixa e as setas a respectiva direção.....	34
Figura 17. Sequência da metodologia utilizada para formação do híbrido, recobrimento das placas de aço, formação do filme e análises realizadas	36
Figura 18. Diagrama resposta em impedância da interface metal/solução	44
Figura 19. Circuito equivalente associado a uma interface interposta por filme poroso (metal/filme/solução)	45
Figura 20. Montagem do sistema de análise.....	46
Figura 21. Representação da reação de epoxidação da NBR via ácido perfórmico gerado	47
Figura 22. Espectros de RMN ¹ H da Borracha Nitrílica a) não epoxidada e b) epoxidada.....	50
Figura 23. Espectros de RMN ¹ H da Borracha Natural (a) não epoxidada e (b) borracha natural epoxidada.....	51
Figura 24. Termograma (TGA) da borracha natural epoxidada com diferentes quantidades de precursor inorgânico GPTMS.....	53
Figura 25. Termograma (TGA) dos híbridos da borracha nitrílica epoxidada e do compósito NBR GP38	54
Figura 26. Termograma de DSC das amostras de Borracha Natural Epoxidada com diferentes teores de precursor inorgânico	56
Figura 27. Termograma de DSC dos filmes de NBR e ENBR, do compósito NBR GP38 e dos híbridos ENBR5 GP20 e ENBR GP38.....	57
Figura 28 . Grau de inchamento das amostras com diferentes teores de GPTMS, em tolueno, a 25 °C.....	60
Figura 29. Curvas de Tensão versus Deformação dos filmes híbridos de ENR.	61
Figura 30. Curvas de Tensão versus Deformação dos filmes híbridos de ENBR	62

Figura 31. Micrografias dos filmes: a) ENR25; b) ENR25 GP 24; c) ENR25 GP 48 (magnificações 2.500x e 5000x).....	63
Figura 32. Micrografias dos filmes: a) ENBR 5; b) ENBR5 GP 20phr; c) ENBR5 GP38 (magnificações 2.500x e 5000x)	64
Figura 33. Diagramas de Nyquist, completo (a) e na alta frequência (b), e Diagrama de Bode (c) para o aço AISI 1020 revestido com ENR25 ao longo do tempo de imersão em NaCl 3,5%, em PCA.	68
Figura 34. Diagramas de Nyquist, completo (a) e na alta frequência (b) e de Bode (c) para o aço AISI 1020 revestido com ENR25GP24 ao longo do tempo de imersão em NaCl 3,5%, em PCA.	71
Figura 35. Diagramas de Diagramas de Nyquist, completo para o momento da imersão (a), para os dias 7 e 14 de imersão (b), para os dias 21 e 28 de imersão (c), e de Bode (c) para o aço AISI 1020 revestido com ENR25 GP48 ao longo do tempo de imersão em NaCl 3,5%, em PCA.	74
Figura 36. Diagramas de Bode para o aço AISI 1020 revestido com ENR25, ENR25 GP24 e ENR25 GP48 no 14º dia de imersão em NaCl 3,5%, em PCA76	
Figura 37. Visualização dos corpos de prova de aço AISI 1020 revestido com ENR25 pura, ENR25 GP24 e ENR25 GP48 no momento de imersão (39a), após 14 dias (39b) e após 28 dias (39c) em solução aquosa de NaCl 3,5%	78
Figura 38. Variação da resistência do sistema R_t com o tempo de imersão para o aço AISI revestido com ENR, ENR25 GP24 E ENR25 GP48 em solução aquosa de NaCl 3,5%	79
Figura 39. Sistema metal / filme polimérico / solução salina	80
Figura 40. Variação da capacitância do sistema C_t com o tempo de imersão para o aço AISI revestido com ENR, ENR25 GP24 e ENR25 GP48 em solução aquosa de NaCl 3,5%.	81
Figura 41. Esquema de circuito elétrico equivalente representando a interface aço/filme/solução.....	85

Figura 42. Diagrama de Bode experimental e simulado para o aço AISI 1020 revestido com ENR25 pura após 14 dias de imersão em NaCl 3,5%.	88
Figura 43. Diagrama de Bode experimental e simulado para o aço AISI 1020 revestido com ENR25 GP24 após 14 dias de imersão em NaCl 3,5%.	89
Figura 44. Diagrama de Bode experimental e simulado para o aço ALSI 1020 revestido com ENR25 GP48 após 14 dias de imersão em NaCl 3,5%	90
Figura 45. Diagrama de Nyquist (a) com ampliação na região de alta frequência (b) e diagrama de Bode (c) para as amostras NBR Pura, ENBR Pura, NBR GP38, ENBR5 GP20 e ENBR5 GP38 no momento de imersão na solução de NaCl 3,5%, em PCA.....	95
Figura 46. Diagrama de Nyquist (a) e diagrama de Bode (b) para o aço ALSI 1020 revestido com NBR Pura, ao longo do tempo de imersão na solução de NaCl 3,5% em PCA.....	97
Figura 47. Diagrama de Nyquist (a) e diagrama de Bode (b) para o aço AISI 1020 revestido com ENBR pura, ao longo do tempo de imersão na solução de NaCl 3,5% em PCA.....	99
Figura 48. Diagrama de Nyquist (a) e diagrama de Bode (b) para o aço AISI 1020 revestido com NBR GP38 ao longo do tempo de imersão na solução de NaCl 3,5% em PCA.....	101
Figura 49. Diagrama de Nyquist (a) e diagrama de Bode (b) para o aço AISI 1020 revestido com ENBR5GP20 ao longo do tempo de imersão na solução de NaCl 3,5% em PCA.....	103
Figura 50. Diagrama de Nyquist (a) e diagrama de Bode (b) para o aço AISI 1020 revestido com ENBR5GP38 ao longo do tempo de imersão na solução de NaCl 3,5% em PCA.....	104
Figura 51. Variação da resistência do sistema R_t com o tempo de imersão para o aço AISI revestido com NBR, ENBR, NBR GP38, ENBR5 GP20 e ENBR5 GP38 em solução aquosa de NaCl 3,5%	105

Figura 52. Variação da capacitância do sistema C_t com o tempo de imersão para o aço AISI revestido com NBR, ENBR, NBR GP38, ENBR5 GP20 e ENBR5 GP38 em solução aquosa de NaCl 3,5%	106
Figura 53. Visualização dos corpos de prova de aço AISI 1020 revestido com NBR GP38, NBR, ENBR, ENBR5 GP20 e ENBR5 GP38 no momento de imersão (53a), após 14 dias (53b) e após 28 dias (53c) em solução aquosa de NaCl 3,5%	108
Figura 54. Diagrama de Bode experimental e simulado para o aço AISI 1020 revestido com NBR, ENBR e NBR GP38 após 14 dias de imersão em NaCl 3,5% com respectivos circuitos equivalentes.	109
Figura 55. Diagrama de Bode experimental e simulado para o aço AISI 1020 revestido com ENBR5 GP20 e ENBR5 GP38 após 14 dias de imersão em NaCl 3,5% com respectivos circuitos equivalentes.	110

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Composição do aço 1020 (balanço em ferro)*	34
Tabela 2. Designação e composição dos Filmes	37
Tabela 3. Massas molares das amostras borracha nitrílica epoxidada (ENBR) e borracha natural epoxidada (ENR).....	52
Tabela 4. Dados análise termogravimétrica amostras ENR, ENBR e NBR com diferentes proporções de precursor inorgânico	55
Tabela 5. Valores de Tg obtidos a partir dos termogramas de DSC das amostras de borracha natural e borracha nitrílica epoxidadas e não epoxidadas	58

LISTA DE TRABALHOS GERADOS

Santos, Ana Carolina dos; Bottene, Marcia Karpinski; Jacobi, Marly Antonia Maldaner. **Avaliação do potencial de filmes híbridos elastoméricos a serem utilizados como recobrimento contra corrosão.** Trabalho Destaque do Salão de Iniciação Científica Universidade Federal do Rio Grande do Sul. XXIX SIC.Porto Alegre. 2017.

Silva, Guilherme Pinheiro da; Bottene, Marcia Karpinski; Jacobi, Marly Maldaner. **Obtenção de filmes híbridos a partir de borracha nitrílica epoxidada e precursores inorgânicos.** Salão de Iniciação Científica. Univesidade Federal Rio Grande do Sul. Porto Alegre. 2016.

ABREVIATURAS

$^1\text{H-RMN}$ - Ressonância magnética nuclear

C_{dc} - Capacitância da dupla camada

CDCl_3 – Clorofórmio deuterado

C_F - Capacitância do filme

CPE [Constant Phase Element] = Elemento de constante de fase

Cr^{3+} – Cromo trivalente

Cr^{6+} – Cromo hexavalente

C_T Capacitância total do sistema

DSC – [differential scanning calorimetry] = Calorimetria exploratória diferencial

EIE – Espectroscopia de impedância eletroquímica

ENBR – Borracha nitrílica epoxidada

ENR – Borracha natural epoxidada

GPC – Cromatografia de permeação em gel

GPTMS – 3-glicidoxipropiltrimetoxissilano

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

NBR – Borracha nitrílica

NR – Borracha natural

PCA – Potencial de circuito aberto

Phr –parts of hundred of rubber = massa do componente por 100 gramas de borracha

Ppm – partes por milhão

Q – Grau de inchamento

R_F – Resistência do filme

R_S – Resistência da solução

R_T – Resistência total

R_T – Resistência total do sistema

R_{TC} – Resistência à transferência de carga

T_g – Temperatura de transição vítrea

TGA – Termogravimetria

THF- Tetrahidrofurano

TMS – Tetrametilsilano

W – Impedância de Warburg

SUMÁRIO

1.	Introdução.....	1
2.	Revisão Bibliográfica	4
2.1	Borrachas.....	4
2.1.1	Borracha Natural.....	6
2.1.2	Borracha Nitrílica - NBR.....	8
2.2	Materiais Híbridos	10
2.3	Processo sol-gel.....	13
2.3.1	Precursores inorgânicos	16
2.4	Processos de Corrosão.....	19
2.4.1	Métodos preventivos de corrosão.....	21
2.4.2	Revestimentos Anticorrosivos.....	25
3.	Objetivos da dissertação	31
3.1	Objetivo geral	31
3.2	Objetivos específicos:	31
4.	Experimental.....	32
4.1	Preparação das amostras	32
4.1.1	Epoxidação	32
4.1.2	Preparação das placas de aço	33
4.1.3	Reação Sol-Gel	35
4.2	Caracterização	38
4.2.1	Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) 38	
4.2.2	Cromatografia de Permeação em Gel – GPC.....	39
4.2.3	Propriedades térmicas.....	39

4.2.4	Resistência mecânica	40
4.2.5	Grau de inchamento	40
4.2.6	Microscopia Eletrônica de Varredura	41
4.2.7	Espectroscopia de Impedância eletroquímica	42
5.	Resultados e discussão	47
5.1	Epoxidação	47
5.1.1	Grau de Epoxidação por RMN ¹ H	48
5.2	Massas Molares por Cromatografia de Permeação em Gel – GPC	52
5.3	Propriedades térmicas	52
5.4	Propriedades mecânicas e grau de inchamento	58
5.5	Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV.....	62
5.6	ANÁLISE POR Espectroscopia de impedância eletroquímica	65
5.6.1	Borracha Natural Epoxidada.....	65
5.6.2	Borracha Nitrílica	92
6.	Conclusão.....	115
7.	Referências bibliográficas.....	117

1. INTRODUÇÃO

Com o desenvolvimento de modernas tecnologias, a demanda por materiais com melhores e mais específicas propriedades dos que normalmente utilizados em atividades do cotidiano justifica o estudo na busca de novos materiais. Materiais com propriedades como alta resistência mecânica, à temperatura, agentes químicos, intempéries, a depender da aplicação, alta condutividade ou alta resistência elétrica, entre outras¹ são continuamente buscados. No entanto, muitas destas propriedades não são encontradas isoladamente em materiais clássicos como polímeros, metais ou cerâmicos^{1 2; 3; 4; 5}.

Os materiais metálicos são adequados e de grande importância em muitos campos de aplicação (indústria civil, automotiva, naval, petroquímica entre outros) em função de suas propriedades, com destaque à alta resistência mecânica e alta tenacidade^{1; 4}. Um dos mais expressivos problemas para o decaimento de propriedades dos materiais metálicos é o processo de corrosão que afeta negativamente suas propriedades e limita o seu tempo de vida útil^{1; 4; 6}.

O processo de corrosão é irreversível e envolve mudanças químicas e eletrônicas, levando à desintegração do material, com formação de óxidos, hidróxidos e sais. Este processo gera perdas econômicas que podem ser classificadas como perdas diretas, como custo de substituição de peças e/ou reparação, e indiretas, como acidentes, perda da eficiência e perda do produto. A corrosão não pode ser evitada, mas pode ser retardada ou sua gravidade pode ser diminuída, sendo muito importante o estudo da sua prevenção a partir de um revestimento superficial^{1; 6; 7}.

Existem diversos tipos de revestimentos utilizados, com destaque aos revestimentos orgânicos, (tintas e vernizes), metálicos, inorgânicos ou híbridos orgânico-inorgânicos. O processo mais comum utilizado é a cromatização, onde a superfície do metal é recoberta com uma camada de compostos de Cr^{6+} , que é convertido em óxido de cromo trivalente, insolúvel, gerando uma camada passiva por precipitação do óxido sobre o metal^{1; 6; 7; 8; 9}.

No entanto, este processo é ecologicamente não amigável. A solução contendo os íons Cr^{6+} utilizada na cromatização é altamente tóxica e considerada cancerígena. Além disso, compostos de Cr^{6+} fracamente ligados ao filme podem ser lixiviados por água ou se desprendem por atrito¹⁰. Esta problemática faz com que se busque alternativas que sejam ambientalmente mais adequados e a custos reduzidos, no que tange ao processo. Além disso, devem atender as legislações ambientais, pois a maioria dos países limita o uso de cromatos e regulamenta o descarte de seus resíduos.^{1; 11; 12; 13}.

Revestimentos à base de siloxanos são apontados em diversos estudos como um potencial substituto para a cromatização, sendo considerado como alternativa viável na substituição do Cr^{6+} , em função de não serem tóxicos, serem de fácil obtenção, o processo de obtenção ocorrer em baixas temperaturas. Além disso, apresentam estabilidade térmica, estabilidade às intempéries, hidrofobicidade e excelente adesão em substratos metálicos, propriedades estas que podem ser acrescentadas ao revestimento^{1; 14; 15}.

Um material que combina um componente orgânico e inorgânico formando um material homogêneo, monofásico, é conhecido como híbrido e é de grande interesse, visto que possibilita a obtenção de um material com propriedades mecânicas e específicas para diversas aplicações¹⁵. Como estes revestimentos oferecem proteção contra corrosão através de barreira, é essencial que a rede formada pelo híbrido seja densa e suficientemente hidrofóbica para evitar a penetração do eletrólito¹.

Silicatos organicamente modificados podem ser obtidos através da incorporação de sílica à rede de polímeros orgânicos *in situ* pelo processo chamado sol-gel. Neste processo, a fase sólida é formada por meio de gelificação de uma suspensão coloidal, chamada sol¹⁶. As vantagens desse processo é a possibilidade de utilização de precursores líquidos que reagem entre si a baixas temperaturas, geralmente temperatura ambiente. Além disso, é um processo versátil, podendo ser adaptado para diferentes aplicações.

Recobrimentos obtidos através do processo sol-gel promovem, além da resistência à corrosão, uma boa resistência à abrasão ^{17; 18}.

No entanto, as reações envolvendo o processo de sol-gel são de difícil controle, sendo dependentes de vários fatores, entre eles o teor de umidade, concentração dos reagentes e catalisador. Os produtos dessa reação podem apresentar diferentes morfologias, alterando suas propriedades e, conseqüentemente, suas aplicações, o que leva à necessidade de melhores avaliações tanto do ponto de vista da ciência quanto do ponto de vista tecnológico.

Neste contexto, o presente trabalho visa estudar o efeito de proteção anti-corrosão de um material híbrido elastomérico. A vantagem de se utilizar uma matriz elastomérica consiste na sua flexibilidade e na sua hidrofobicidade.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 BORRACHAS

Desde o período pré-colombiano, a Borracha Natural tem despertado interesse do ser humano, sendo a única fonte de borracha até a produção dos primeiros polímeros sintéticos no início do século XX. Através do látex extraído da seringueira (*Hevea Brasiliensis*), os ameríndios fabricavam bolas rudimentares. Sua nomenclatura deriva da palavra índia “caa-o-chu” – “caoutchouc” ou “cachuc” que significa “madeira chorosa”, sua constituição química é o poli-isopreno e, por ser extraído da árvore, é conhecido como borracha natural (NR) ^{19; 20}

Borracha é um material com propriedades únicas, como alta deformabilidade reversível. Quando as suas cadeias flexíveis de alta massa molecular estão interligadas entre si, formando uma estrutura de rede tridimensional e, sob a ação de uma força externa sofrer altas deformações, retorna ao seu estado original, ao cessar a força ²⁰.

No mercado existem diferentes tipos de borrachas, classificadas, primordialmente, em natural e sintéticas. As sintéticas diferenciam-se muito em suas propriedades, a depender da natureza química dos monômeros utilizados na sua síntese, do processo de síntese e da composição da cadeia polimérica. Quanto a sua composição são classificadas em homopolímeros (apenas um tipo de monômero) ou copolímeros constituídos de mais de um monômero (aleatórios ou em bloco). Ainda, a depender do método de síntese (radicalar, aniônica) e do processo de síntese (solução ou emulsão), a mesma borracha pode ter diferentes microestruturas, como exemplo o polibutadieno alto cis, polibutadieno aniônico (ca. de 10 a 12 % de unidades de 1,2 e demais unidades cis/trans) onde cada tipo de polibutadieno tem características diferentes em termos de viscosidade e capacidade de reação frente à reticulação.

As propriedades dos artefatos, por sua vez, dependem das borrachas que os constituem, assim como dos aditivos, tipo e teor de cargas de reforço e/ou de enchimento e grau de reticulação.

As propriedades finais desejadas para um artefato de borracha, como resistência à temperatura, óleos e solventes, são definidas, em princípio, pela sua natureza química (tipo) da borracha utilizada e composição (no caso de copolímeros), enquanto outras propriedades, como dureza, são definidas na formulação dos compostos em função do tipo e teor de carga e grau de reticulação. Outro importante fator para escolha do elastômero é a relação custo/benefício e disponibilidade no mercado ²¹.

A Figura 1 apresenta um quadro que relaciona algumas propriedades com o tipo da borracha.

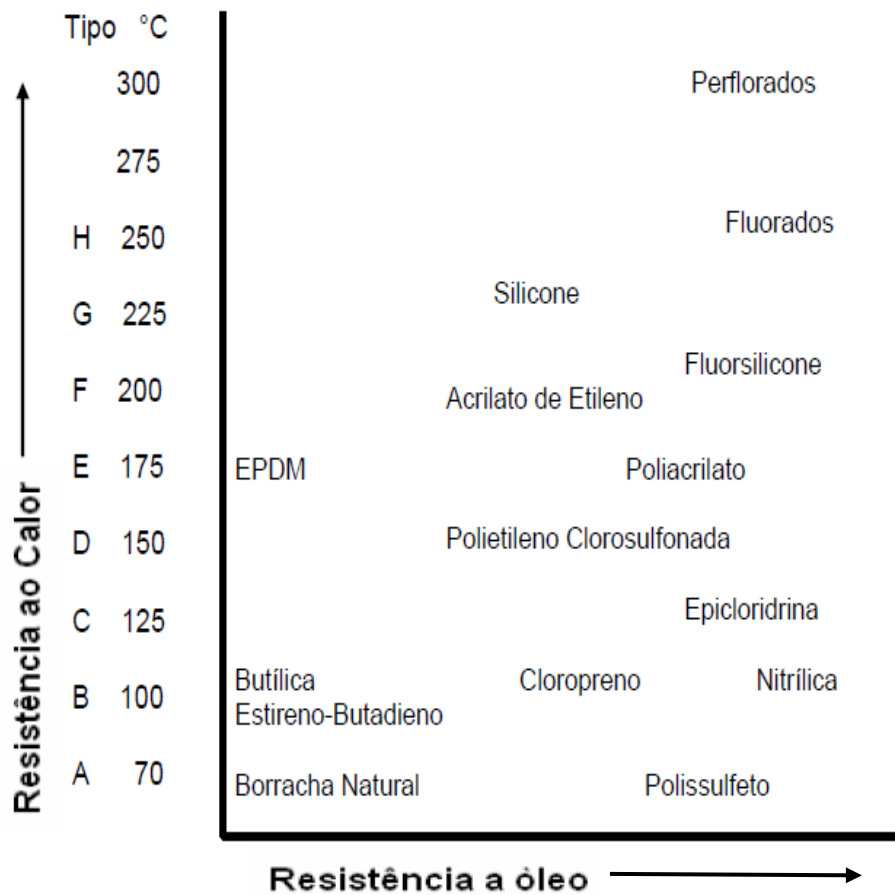


Figura 1. Resistência a óleo e ao calor de diversos tipos de elastômeros ^{21; 22}

Borrachas com alta resistência ao calor e a óleo são consideradas borrachas especiais, ou de alto desempenho, mas também de custo elevado. As

borrachas na região inferior do gráfico são borrachas mais comuns, de custo muito menor e de alto consumo, pois são matéria prima para pneumáticos.

As borrachas têm inúmeras aplicações e podem, em certas circunstâncias, serem utilizadas em recobrimentos de superfícies. Nesta aplicação, destacam-se dos demais materiais pela sua elasticidade e incompressibilidade.

Neste contexto, este trabalho visa avaliar a capacidade de formação e o comportamento como recobrimento de dois materiais híbridos elastoméricos obtidos a partir da reação de precursor inorgânico GPTMS com duas borrachas comerciais: a borracha natural epoxidada, ENR, e a borracha nitrílica epoxidada, ENBR.

2.1.1 Borracha Natural

A borracha natural (NR) é um dos polímeros mais consumidos no mundo devido a suas propriedades, como alta elasticidade, boas propriedades dinâmicas, elevada resistência à tração e rasgamento. Também destaca-se por ser proveniente de fonte renovável, enquanto as borrachas sintéticas são provenientes do petróleo ^{19; 20}.

A Figura 2 apresenta a estrutura química da unidade repetitiva da borracha natural, caracterizando-se por ser uma estrutura 100% cis ou seja, todas as suas unidades apresentam o radical metila, em posição cis, em relação à ligação dupla.

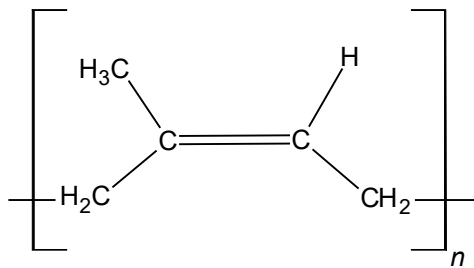


Figura 2. Borracha Natural (1,4-cis-poliisopreno)

O látex obtido da coleta da árvore (*Hevea brasiliensis*) é uma dispersão coloidal de partículas de polímero em um meio aquoso, sendo constituído por água, poliisopreno e outros materiais em pequenas quantidades (proteínas e carboidratos). A obtenção da borracha natural sólida ocorre através da evaporação da água do látex ou por coagulação ácida (agente coagulante ácido fórmico ou ácido acético) seguida de secagem ²³.

Desde sua descoberta, as propriedades como elasticidade e capacidade de retenção de água são de grande importância, mas os produtos de borracha tinham comportamento característico dos termoplásticos, ou seja, rígidos no inverno e maleáveis e pegajosos no verão. Em 1839, o americano Charles Goodyear descobriu que a borracha se tornava mais resistente e mais elástica se aquecida com enxofre e, principalmente, perdia a suscetibilidade a mudanças de temperatura. Ao mesmo tempo, de forma independente, Thomas Hancock fez a mesma descoberta, e processo ficou conhecido como vulcanização de “Vulcano”, o Deus do Fogo²⁰.

Para o desenvolvimento de novos materiais é importante levar em consideração a origem, que no caso da borracha natural, é de fonte renovável e também de fácil aquisição, baixo custo, além das boas propriedades de desempenho já mencionadas²⁴.

2.1.2 Borracha Nitrílica - NBR

Na tentativa de produzir produtos elastoméricos com resistência a óleos, graxas, resistência à abrasão, impermeabilidade a gases e estabilidade térmica investiu-se na polimerização do butadieno com um monômero polar, a acrilonitrila, em emulsão²¹.

Comercialmente, as primeiras *grades* de borracha nitrílica datam de 1935 com o nome comercial de Perbunan produzidas pela I. G. Farbenindustrie, na Alemanha. Nos Estados Unidos a primeira companhia a comercializar foi a B. F. Goodrich, em 1939. Em seguida, muitas empresas começaram a produção e comercialização em diversas grades, com variações no teor de monômeros e na viscosidade (Goodyear Tire Rubber, Firestone Tire and Rubber Company e a Standard Oil Company)²¹.

A borracha nitrílica (NBR) é um copolímero de butadieno e acrilonitrila mais usualmente utilizado em peças técnicas da indústria automotiva. Possui uma ampla faixa de propriedades físicas relacionadas diretamente com a razão de butadieno/acrilonitrila presente no copolímero²¹. A fórmula estrutural do copolímero acrilonitrila-butadieno é mostrada na Figura 3, onde “n” e “m” dependem da composição da borracha, podendo variar de 18 a 47% em massa, em borrachas comerciais.

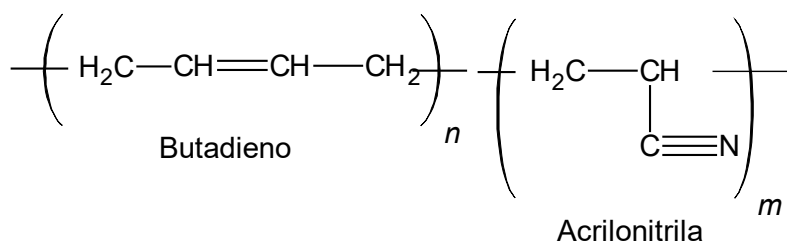


Figura 3. Estrutura do copolímero acrilonitrila-butadieno

Mesmo possuindo excelentes propriedades quanto a resistência química e a óleos e solventes, a presença de insaturações na cadeia principal a torna suscetível à oxidação, tendo baixa resistência ao ozônio. Mas estas mesmas insaturações possibilitam a introdução de ligações cruzadas a partir do sistema de cura à base de enxofre. É a presença da acrilonitrila na cadeia principal que confere a NBR alta resistência a óleos e solventes, e também afeta muitas de suas propriedades mecânicas²¹. As propriedades finais da NBR estão intimamente ligadas à razão quantitativa butadieno/acrilonitrila, no entanto, a incorporação de estabilizantes, distribuição de peso molecular médio e ramificações também diferenciam as diferentes borrachas de NBR disponíveis no mercado.

A Figura 4 apresenta as propriedades em função do teor de acrilonitrila (direções das setas indicam melhora na característica indicada).

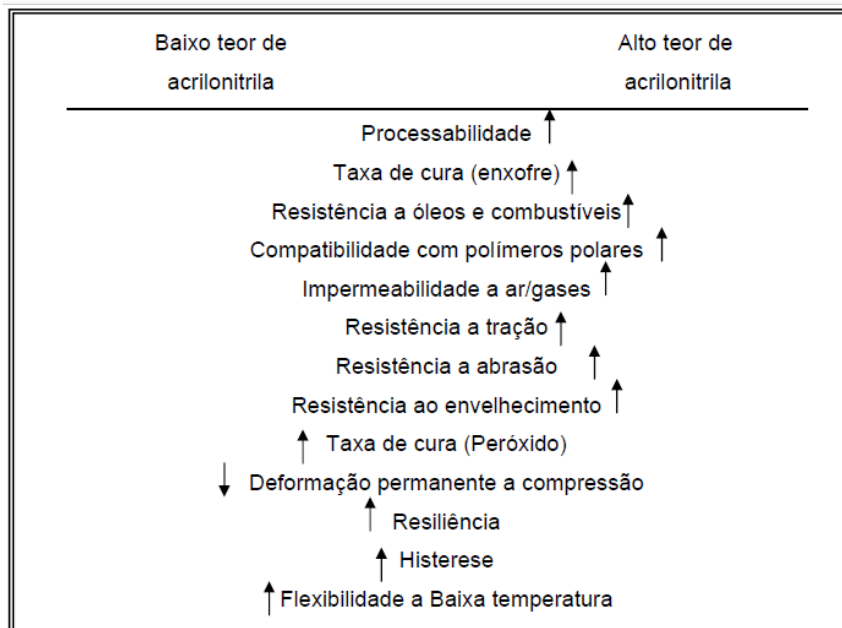


Figura 4. Influência do o teor de acrilonitrila e algumas propriedades físicas na NBR ²⁵.

2.2 MATERIAIS HÍBRIDOS

Desde a mitologia grega são encontrados registros sobre a existência de híbridos como seres fantásticos criados na imaginação dos humanos. Um dos exemplos é o **grifo** (Figura 5), cuja força é representada pelo corpo de um leão e sua perspicácia e capacidade de voar representado pela a cabeça e asas da águia, e com estas propriedades consagrado como guardião do templo dos Deuses ²⁶.



Figura 5. Grifo: Híbrido da mitologia grega ²⁶

Na natureza, encontramos exemplos de materiais híbridos com propriedades extraordinárias, os quais, na realidade, são nanocompósitos que se caracterizam por uma arquitetura molecular singular e sinergia perfeita entre seus constituintes. Um exemplo é o nacre, o revestimento das pérolas, formado por lamelas manométricas de aragonite (CaCO_3) intercaladas a uma mistura de proteínas e polissacarídeos. Inspirado na natureza, o ser humano tenta reproduzir materiais com estrutura similar e controlada com a finalidade de alcançar propriedades distintas e específicas ²⁶.

Um dos mais antigos materiais híbridos orgânico-inorgânicos, embora esta nomenclatura não fosse utilizada na época, surgiu na indústria de tintas, a partir dos pigmentos inorgânicos e das misturas orgânicas. O termo “híbrido orgânico-inorgânico” começou a ser utilizado nas últimas décadas, através do desenvolvimento de silicatos organicamente modificados (ORMOSILS) ²⁷.

Materiais híbridos resultam da combinação de dois ou mais componentes de propriedades distintas que, ao serem combinados em proporção e uma arquitetura e adequada, geram um novo material com propriedades únicas. Normalmente, constituído por uma matriz na qual partículas do segundo componente, ou até de um terceiro componente, estão dispersas de forma similar ao que ocorre com os compósitos tradicionais, mas em uma morfologia específica, envolvendo, tamanho e forma da partícula diferenciada. No caso específico dos híbridos orgânico-inorgânicos, combinam as propriedades dos materiais cerâmicos, como estabilidade térmica e química, com as propriedades dos materiais poliméricos, como flexibilidade, processabilidade e versatilidade^{14,16; 26}. Entretanto, a grande revolução neste campo está ocorrendo com o desenvolvimento dos chamados materiais híbridos, os quais são formados a partir de um controle preciso da composição, da distribuição, da forma e das interações entre as espécies que constituem o material. (literatura)

O processo sol-gel é o mais utilizado para sintetizar materiais híbridos orgânico-inorgânicos. Este método permite incorporar polímeros orgânicos em na rede inorgânica, ou vice-versa, a partir de precursores cerâmicos, em meio líquido e a temperatura ambiente¹⁴.

Os materiais híbridos podem ser classificados de acordo com a combinação de seus componentes. São divididos em três grupos:¹⁶

- Classe I: híbridos onde a interação entre os componentes ocorre através de ligações de hidrogênio, forças de Van der Waals ou ligações iônicas. Podem ser preparados por diferentes rotas sintéticas, como: moléculas orgânicas, como no por exemplo, moléculas de pigmentos, podem ser incorporados em uma rede inorgânica, partindo-se de uma solução homogênea dos componentes, e posterior policondensação do precursor inorgânico e aprisionamento das moléculas do pigmento, na rede inorgânica, como demonstrado na Figura 6. Outra forma, de gerar um híbrido da classe I, é intumescer um xerogel em uma solução contendo as moléculas orgânicas. Após a remoção do solvente, tem-se as moléculas orgânicas aprisionadas na rede inorgânica.

Igualmente, podem ser geradas redes semi-interpenetrantes, (semi-IPN) quando moléculas monôméricas são embebidos em uma rede inorgânica e subsequentemente, polimerizadas. A rede polimérica fica entrelaçada na rede inorgânica. E finalmente, podem ser incluídas nesta classe, redes interpenetrantes (IPNs) formadas a partir da polimerização simultânea e independente da fase orgânica e inorgânica, gerando-se duas redes entrelaçadas, mas sem ligação química, entre os seus componentes.

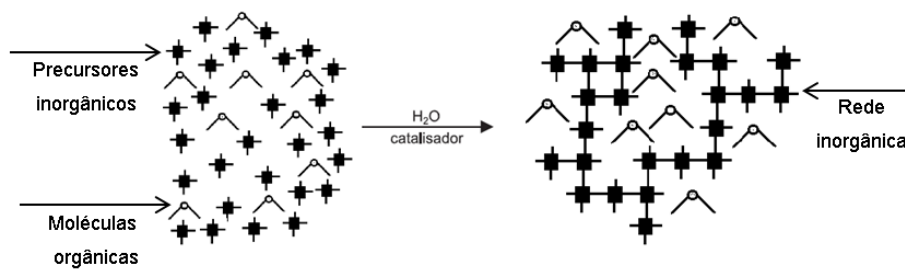


Figura 6. Moléculas orgânicas imobilizadas numa rede inorgânica preparada via sol-gel, a partir de precursores inorgânicos ¹⁶.

- Classe II: pertencem a esta classe, materiais híbridos nos quais unidades estruturais da fase inorgânica e orgânica estão ligadas entre si através de ligações covalentes ou iônico-covalentes, como representado na Figura 7. São exemplos os híbridos formados a partir de unidades contendo grupos silanol (R1-Si-(OH)x), que por reação de hidrólise e condensação entre si geram uma rede siloxano e ao mesmo tempo, ligam-se à fase orgânica. ^{16; 28}.

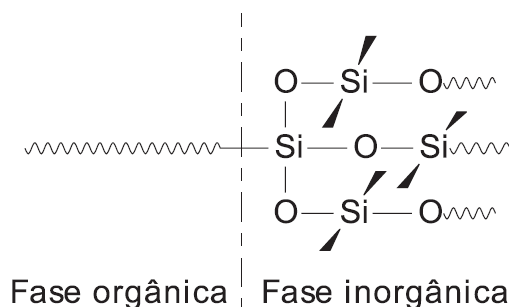


Figura 7. Material híbrido orgânico-inorgânico com ligações covalentes entre as fases ¹⁶

- Classe III: é uma combinação dos dois tipos de interações já descritas nas classes I e II, representado na Figura 8. São exemplos desta combinação o material obtido por polímero orgânico com grupos alcoxissilanos $(\text{SiOR})_3$, hidrolisáveis e os grupos aceptores de hidrogênio, como a amina, imida e carbonila.

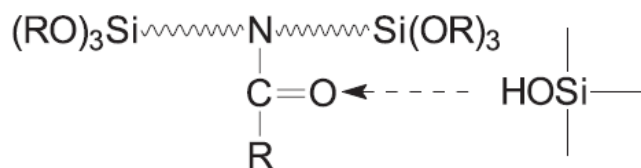


Figura 8. Híbrido orgânico-inorgânico obtido por ligações covalentes e que apresentam ligações de hidrogênio ¹⁶.

2.3 PROCESSO SOL-GEL

O termo sol caracteriza uma suspensão coloidal de partículas sólidas (entre 1 e 1000 nm) dispersas em um líquido. Partículas coloidais resultam de reações de policondensação de compostos orgânicos de baixa massa molecular, em solução, com eliminação de moléculas pequenas, como por exemplo a água. Sempre que a funcionalidade (f) das moléculas primárias (monômeros) que reagem entre si for maior do que 2 geram-se estruturas ramificadas. Com o avanço das reações, chegará um momento em que todas as partículas estarão interligadas, gerando uma única macromolécula e o sistema atingindo uma viscosidade infinita. Este é o ponto de gel do sistema ^{5; 29}. O avanço da reação gera uma estrutura tridimensional (rede) capaz de reter a fase líquida nos seus interstícios.

O sistema sol-gel baseado no silício é provavelmente o mais estudado ²⁹ sendo este sistema utilizado como modelo. É predominante na formação de materiais híbridos, pois permite a incorporação de grupamentos orgânicos em

uma rede inorgânica de silício a partir dos silanos organicamente modificados também denominados de precursores sol-gel.²⁹

Outro sistema sol-gel pode ser obtido a partir de macromoléculas que estão interligadas entre si, em solução, por um agente reticulante (ligações covalentes), por ligações termo reversíveis (ligações de hidrogênio), como no caso da gelatina, ou ainda por interações iônicas. A Figura 9 representa a estrutura esquemática de géis acima descritos.

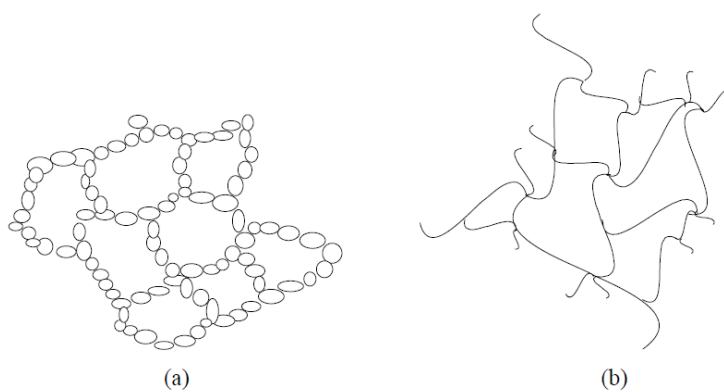


Figura 9. Estruturas dos coloidais (a) e géis poliméricos (b)³⁰

O processo sol-gel possibilita a formação de materiais híbridos, a partir de reações em condições brandas e controle microestrutural,³¹ o que lhe confere um grande potencial tecnológico.

Como vantagens, a técnica sol-gel a partir de derivados de silício apresenta¹⁵:

- Possibilidade de formação de filmes finos com boa aderência entre um substrato metálico e o revestimento;
- Potencial para a formação de revestimentos compactos que podem atuar como protetores de corrosão;
- Possibilidade de formação de materiais com geometrias complexas no estado gel;

- Necessitar baixa temperatura para a formação da rede (cura), geralmente a temperatura ambiente;
- Ser um método econômico, pois é simples e efetivo na formação de filmes altamente protetores.

Mesmo com todas as vantagens acima apresentadas, o processo sol-gel é considerado de certa forma complexo, pois envolve muitas etapas influenciadas por diferentes fatores, como tempo e temperatura da reação, concentração dos reagentes e a natureza do catalisador, entre outros. Estas variáveis interferem diretamente nas propriedades finais dos materiais, como o grau de hidrólise e condensação dos grupos reativos, a densidade de reticulação e a homogeneidade do produto obtido¹⁶.

A natureza do catalisador, ácido ou básico, interfere diretamente na cinética da reação de gelificação e influencia a estrutura final do gel. Na catálise básica, a velocidade da hidrólise é maior que a velocidade de condensação (reação de substituição nucleofílica), o que resulta na formação de cadeias mais ramificadas, no início do processo. Já em reações catalisadas por ácido, a velocidade de condensação é maior que a da hidrólise (reação eletrofílica), resultando na formação de cadeias mais longas e menos ramificadas no início do processo, conforme está representado na Figura 10^{16; 32}.

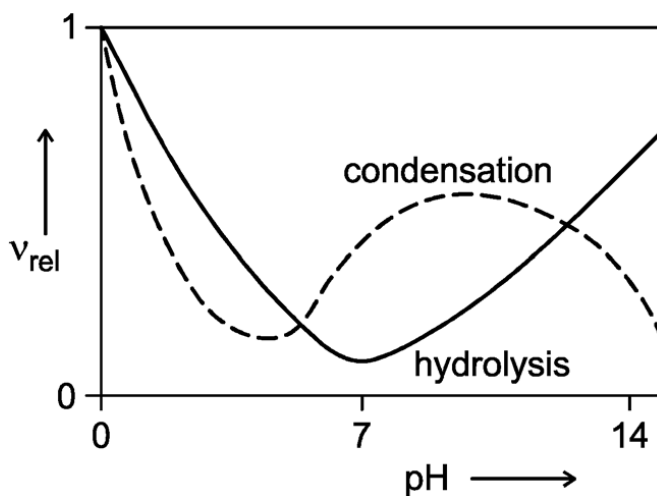


Figura 10. Relação do pH com as reações de condensação e hidrólise³³

O ponto de gel pode ser observado facilmente, mas medi-lo analiticamente é muito difícil, pois a estrutura tridimensional formada torna-se insolúvel no solvente, que é apenas incorporado nos interstícios. O teor de solvente incorporado na sua estrutura depende do tamanho da rede formado, da afinidade polímero-solvente, condições de pH e temperatura. Um fator que pode interferir no tempo de gelatinização é a quantidade de água, pois quanto maior a quantidade de água disponível, maior é o tempo de gelatinização. Também depende das condições reacionais, como temperatura e natureza química³¹.

2.3.1 Precursores inorgânicos

Para agregar propriedades diferenciadas aos materiais, são incluídos alguns elementos químicos nas matrizes orgânicas (como silício, titânio, zircônio entre outros) normalmente na forma de alcóxidos^{28; 31; 34}.

Os alcóxidos são representados pela fórmula molecular $M(OR)_n$, sendo que o M é referente ao elemento químico inorgânico e o R ao grupo alquila. As características dos produtos variam de acordo com o elemento químico inorgânico e o grupo alquila. Os alcóxidos de germânio, fósforo e silício, dependendo do grupo OR ligado, podem apresentar caráter volátil, enquanto os alcóxidos de lantanídeos, metais alcalinos a alcalino terrosos, devido a sua natureza iônica, se caracterizam como sólidos poliméricos¹⁶.

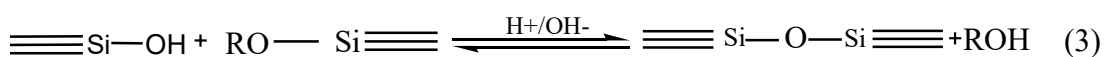
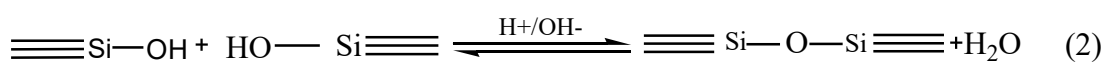
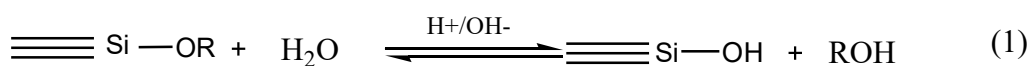
Devido à diferença de eletronegatividade entre os átomos de oxigênio, o elemento inorgânico (M) e o carbono do grupo alquila (R), os alcóxidos possuem ligações químicas polarizadas, como segue (1):



O grau de polarização da ligação M – O depende do caráter eletronegativo do elemento M, mas também pode ser afetado pelo caráter indutivo doador de elétrons do grupo alquila R. Deste modo, conforme o aumento da eletronegatividade de M ou o aumento do efeito indutivo doador de elétrons de R, haverá aumento no caráter covalente, tornando o alcóxido mais volátil³¹.

O forte caráter de polarização da ligação M-O dos alcóxidos é responsável por uma das propriedades de maior interesse do sistema, a facilidade em sofrer hidrólise. A hidrólise facilita a formação de filmes finos, fibras, pós, compósitos de óxidos metálicos através do processo sol-gel.

Na síntese dos géis silicatos (processo sol-gel) a partir dos precursores alcóxidos, em catálise ácida, tem-se as reações de hidrólise da unidade monomérica, e na sequência e concomitantemente, as reações de condensação como representado abaixo (Figura 11):



R é um grupo alquil $\text{C}_x\text{H}_{2x+1}$

Figura 11. Representação esquemática da reação de síntese de géis derivados de precursor a base de silano³⁵

A hidrólise consiste na substituição do grupamento (-OR) por grupos hidroxila (-OH), formando os grupos silanóis (Si-OH) (Figura 11, reação 1). Na sequência ocorre a reação 2, com a condensação dos grupos silanóis (Si-OH), produzindo assim ligações siloxanos (Si-O-Si) e água como um subproduto. Paralelamente, grupos silanóis podem reagir entre si (reação 3), formando

também ligações siloxanos (Si-O-Si) e originando, à medida que a reação prossegue, a rede tridimensional de sílica. A utilização de alcóxidos de silício é um método considerado conveniente e econômico para a produção de silicatos 16; 31.

Um dos alcóxidos mais utilizados são os de silício, que podem ser divididos em dois tipos principais, os tetraortoalcóxissilanos, representados pela fórmula geral $\text{Si}(\text{OR})_4$, e os organoalcóxissilanos, representados pela fórmula $\text{R}'\text{Si}(\text{OR})_3$ ou os diorganodialcoxissilanos $\text{R}'_2\text{Si}(\text{OR})_2$, sendo que os radicais R' representam os substituintes não hidrolisáveis. Os organoalcóxissilanos mais utilizados em processo sol-gel são o metiltrietoxissilano (MTES), o metiltri-n-propoxissilano (MTPS), o metiltrimetoxissilano (MTMS), o feniltrietoxissilano (PhTES), o viniltrietoxissilano (VTES), o 3-aminopropiltrietoxissilano (APTS) ou (APTES), o 3-glicidoxipropiltrimetoxissilano (GPTMS), o 3-metacriloxipropiltrimetoxissilano (MPTMS) e o 3-metacriloxipropiltrietoxissilano (MPTES). Alguns exemplos representados na Figura 12 abaixo:

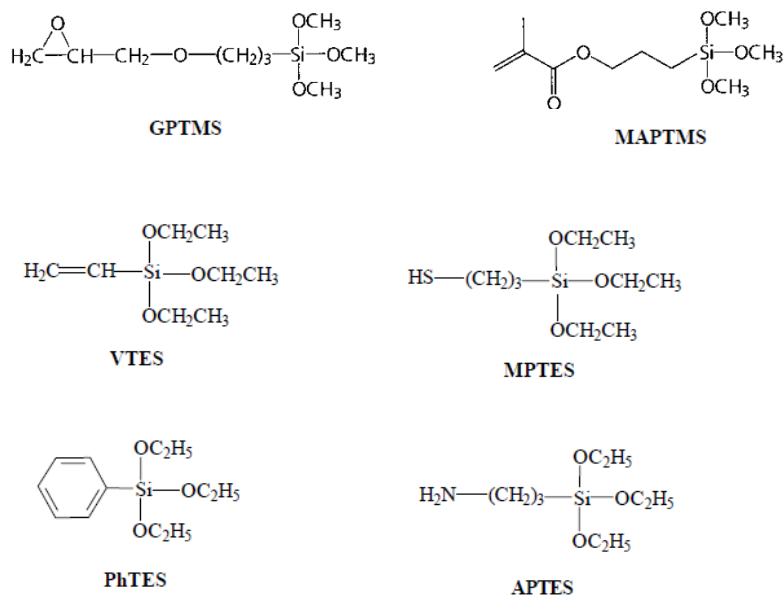


Figura 12. Exemplos de estruturas de organoalcóxissilanos utilizados como precursores na preparação de híbridos pelo processo sol-gel ^{31; 36}.

De maneira similar à condensação dos grupamentos OH presentes no silício, grupamentos epóxido presentes em polímeros podem, em meio ácido, terem a abertura do anel epóxido e geração de grupamentos OH, que podem reagir com as hidroxilas do Si, gerando materiais híbridos orgânico-inorgânicos, de alta elasticidade e capacidade de formação de filmes.

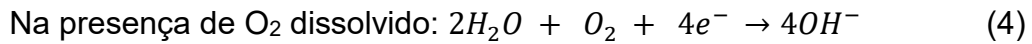
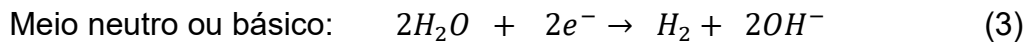
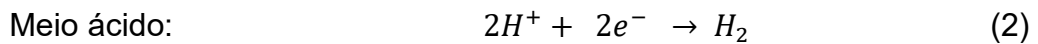
Neste sentido, tem-se o relato da literatura da formação de híbridos a partir da borracha de estireno-butadieno (SBR) epoxidada^{37; 38}.

2.4 PROCESSOS DE CORROSÃO

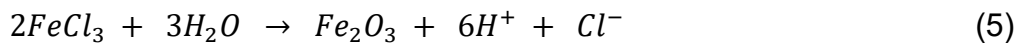
Corrosão é um processo eletroquímico prejudicial aos metais, ligas e compostos quando expostos a ambientes corrosivos, afetando sua vida útil. A reação de oxidação metálica apresenta $\Delta G < 0$, sendo um processo conduzido termodinamicamente para a conversão de metais ativos como ferro, alumínio, cobre, entre outros, em suas formas de óxido³⁹. A ocorrência da corrosão gera grande impacto sobre a resistência, custos de manutenção e durabilidade de componentes em setores como a indústria e construção civil. Além desses impactos, ocorrem outros difíceis de quantificar, como prejuízos relacionados a danos à saúde, causado por acidentes ocupacionais e o bioacúmulo de produtos de corrosão⁴⁰.

O processo de corrosão é difícil de ser interrompido, mas sua taxa de corrosão pode ser eficientemente controlada, com diversas técnicas como proteção catódica, proteção anódica, uso de inibidores de corrosão, aplicação de revestimentos de barreira, superfícies ativas, entre outros^{41; 42}. A corrosão pode ser de natureza química ou eletroquímica. Na corrosão química, ocorrem reações químicas diretas entre o meio corrosivo e o material metálico (ou não metálico), não havendo geração de corrente elétrica. Já através do mecanismo eletroquímico, ocorrem reações químicas que envolvem transferência de carga ou elétrons através de uma interface ou de um eletrólito⁴³.

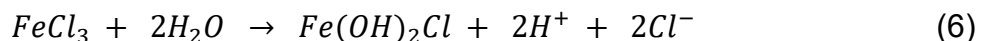
Nas reações eletroquímicas que envolvem o processo corrosivo, o metal atua como ânodo, sofrendo oxidação e liberando elétrons, sendo que o meio onde o metal está inserido atua como cátodo, consumindo os elétrons gerados. Em caso de meio aquoso, a redução pode ocorrer em meio ácido, básico ou neutro conforme segue ^{14; 44}:



As variáveis decisivas para o processo de corrosão podem ser características do meio, além da natureza do metal. Alguns ambientes possuem agentes potencialmente corrosivos, além do oxigênio e da água. A presença de dióxido de enxofre em ambientes industriais, as névoas salinas com cloretos de magnésio e sódio de regiões marítimas são potenciais agentes de corrosão. Cloretos são agressivos e atacam metais como o ferro, produzindo cloreto de ferro (III) solúvel que, com a hidrólise do cátion Fe^{3+} forma um produto insolúvel (Fe_2O_3), íon Cl^- e meio ácido ⁴⁴:



Também é possível encontrar hidróxi-cloreto de ferro insolúvel ($Fe(OH)_2Cl$) como produto de corrosão:



2.4.1 Métodos preventivos de corrosão

Para melhorar a resistência à corrosão de metais, diversas técnicas foram desenvolvidas, como uso de revestimentos, inibidores de corrosão, a proteção catódica e anódica e modificação do meio ou do metal ^{14; 44}.

- **Uso de revestimentos:** são os filmes metálicos como cromo, prata e zinco, os inorgânicos como cimentos e esmaltes e os não metálicos como tintas, polímeros ou resinas. O filme aderido ao metal altera o desempenho deste, tornando o material mais nobre através da ação galvânica ou como barreira entre o meio corrosivo e a superfície do metal.

- **Inibidores de corrosão:** utilizados principalmente em meios corrosivos líquidos e em circuitos fechados. Através de produtos químicos formam películas que aumentam a resistência das áreas de contato anódicas ou catódicas através de polarização anódica ou catódica.

- **Proteção catódica:** através de corrente impressa ou por método galvânico utilizando um ânodo de sacrifício, o método consiste em transformar o metal em um cátodo de uma célula eletroquímica, forçando um alto grau de polarização catódica. É utilizado em estruturas enterradas ou submersas devido à necessidade de um eletrólito contínuo.

- **Proteção anódica:** aumenta a resistência através da aplicação de uma corrente anódica no metal, ocorrendo a passivação do material e fornecendo, assim resistência à corrosão. Mas é eficaz somente em metais como o titânico, cromo e ligas de ferro-cromo e ligas ferro-cromo-níquel, que formam uma película protetora.

- **Modificação do meio corrosivo:** através do controle do pH (mais alcalino), que contribui no processo de passivação dos metais, e da desaeração pela retirada de oxigênio do meio e, com isso, a diminuição da intensidade do processo corrosivo.

- Modificação das propriedades do metal: ao conhecer as condições do meio e do mecanismo de corrosão, são utilizadas ligas metálicas mais adequadas para o meio em questão.

- Modificações de projeto: análise do projeto e eliminação de particularidades construtivas que possam ser potenciais causadores de corrosão.

A proteção anticorrosiva de substratos metálicos por revestimentos é fundamentada no mecanismo de interrupção de fluxo de íons e elétrons até a superfície do metal, conhecido como efeito barreira acarretando no impedimento das reações catódicas e anódicas que caracterizam o processo corrosivo ⁴⁵.

A extensão da proteção da superfície metálica depende fundamentalmente do bloqueio à passagem de espécies agressivas (água, oxigênio, cloretos, sulfatos e enxofre) pela barreira formada pelo revestimento. Um fator limitante deste mecanismo é a resistência do revestimento frente à corrente iônica, que depende dos tipos de materiais que compõem o revestimento. Este fator limitante pode apresentar grande variação devido a falhas na cobertura ⁴⁵.

A utilização de revestimentos da superfície é um método considerado bastante eficiente para proteção. Para ser considerado um bom revestimento protetor, esse precisa ser projetado de forma a oferecer uma barreira física efetiva ao inibir o acesso dos íons do eletrólito/difusivo à interface metal/revestimento ³⁹.

Defeitos na estrutura do revestimento, como delaminação e o empolamento, são os principais problemas observados ao longo de sua utilização. A inadequada preparação da superfície de aplicação, problemas de cura do polímero, desgaste do revestimento devido a intempéries e elevada pressão osmótica são os principais defeitos, em casos de sistemas em solução. Características intrínsecas, como aderência e porosidade, também são fatores determinantes para a proteção do sistema. Uma inadequada aderência resulta em falhas e sequencialmente na exposição da superfície metálica ao meio

agressivo, enquanto que a porosidade está ligada a permeabilidade do filme às espécies iônicas presentes ⁴⁵.

Por muitos anos foram utilizados revestimentos à base de cromatos através da conversão de Cr^{6+} a Cr^{3+} por meio de reações de oxi-redução com o elemento metálico da liga. Esta camada passiva confere proteção anticorrosiva através de compostos capazes de impedir a difusão dos agentes corrosivos. No entanto, estes compostos hexavalentes são muito reativos e podem causar varias doenças, inclusive alterações de DNA e câncer, além de não amigáveis ao meio ambiente ^{46; 47}.

A alternativa potencial são revestimentos com boa resistência à corrosão e natureza não tóxica, além do desafio de manter a integridade estrutural dos revestimentos em condições corrosivas, sob um período prolongado de tempo, visto que a sua grande maioria perde suas propriedades de barreira ³⁹.

Os revestimentos sol-gel possuem natureza ecológica e boas propriedades de proteção contra corrosão. Este processo de síntese química forma uma rede de óxidos por hidrólise consecutiva e condensação de precursores alcóxidos, sendo uma vantagem significativa a capacidade de formar uma ligação covalente com a superfície do metal, proporcionando desta forma uma boa aderência e propriedades de barreira contra agentes corrosivos, além de poder também ser utilizado como pré-tratamento para melhorar a adesão de revestimentos orgânicos à superfície metálica ⁴⁸.

A força da ligação existente entre o filme híbrido e a superfície metálica pode ser alcançada através dos grupos organo-funcionalizados da matriz silano, situação que não é conseguida somente com recobrimentos orgânicos, devido à baixa resistência térmica e fraca adesão à superfície metálica, ou inorgânicos, devido à alta porosidade, alta tensão interna e micro trincas ^{49; 50}.

Durante o processo de deposição do híbrido sobre o substrato metálico, ocorre intantaneamente a adsorção dos grupos silanos na superfície do metal

através da formação de ligações de hidrogênio do híbrido com os óxidos que estão na superfície do metal, conforme ilustrado na Figura 13^{28; 51}

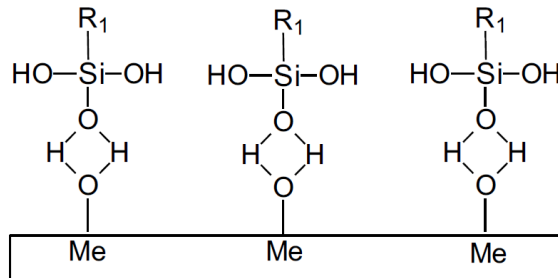


Figura 13. Mecanismo de ligação entre as moléculas do híbrido e os óxidos presentes no metal no momento da imersão²⁸

No processo de posterior à deposição do híbrido, ocorre o processo de secagem ou cura da amostra e este favorece a ocorrência de reações de condensação entre os silanos, formando grupos R1-Si-O-Si-R2 ou ligações cruzadas de silanos, chamadas de “crosslinks” conforme já citado anteriormente (Figura 11). Outra opção é a condensação entre os grupos silanos (Si-OH) do filme e os grupos óxidos do metal, formando ligações covalentes metal-silano (Me-O-Si), liberando água, conforme Figura 14^{28; 51}.

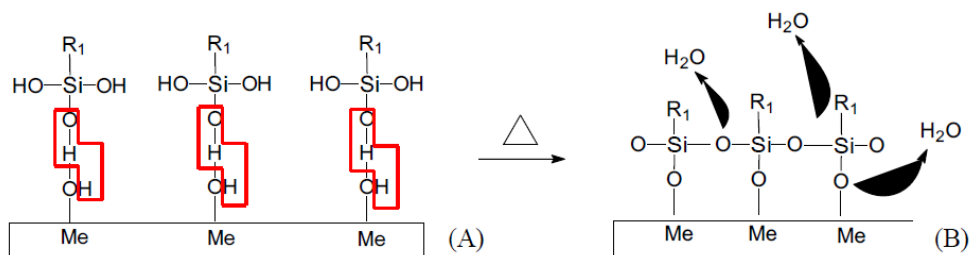


Figura 14. Mecanismo de ligação entre moléculas do híbrido e as hidroxilas da superfície do metal. (A) antes da condensação e (B) depois da condensação²⁸

É esperado que a natureza inorgânica e hidrofóbica do componente siloxano confira uma proteção de barreira superior, funcionando como um

revestimento hidrofóbico e impedindo o transporte de água / íons para a interface de metal / revestimento⁵¹.

2.4.2 Revestimentos Anticorrosivos

Diversos trabalhos utilizando híbridos vêm sendo desenvolvidos como alternativa anticorrosiva, levando em consideração propriedades de adesão, fácil aplicação, funcionalidade e, principalmente, a proteção contra a corrosão.

Trabalhos mostram que a incorporação de nanopartículas orgânicas ou inorgânicas na forma de carga podem melhorar as propriedades anticorrosivas de revestimentos à base de resina epóxi. Chao Chi e colaboradores⁵² sintetizaram pigmentos à base de folhas submicrométricas de fosfato de zinco, através do processo sol-gel, que foram então incorporadas à resina epóxi. A resina assim obtida foi aplicada em aço carbono e testes de corrosão foram feitos ao longo do tempo de imersão em solução de NaCl, 3,5% em massa. As análises de espectroscopia de impedância eletroquímica, testes gravimétricos, de aderência e microscopia eletrônica de varredura mostraram uma melhora das propriedades barreira com a adição do pigmento devido à redução nos defeitos do revestimento, como rachaduras, menor número de poros e o alongamento das vias de difusão, dificultando a entrada de solução através do filme. Da mesma forma, nanopartículas de tetrakis[4-(2,4-bis-(1,1dimetilpropil)fenoxi)] (H₂Pc) foram sintetizadas por Deyab e colaboradores⁵³. Após, 1 % em massa desse material foi disperso em resina epóxi e aplicado sobre a superfície de aço carbono. As amostras ficaram imersas durante 28 dias em solução aquosa de NaCl 3% em massa. Testes eletroquímicos, de adesão, análise termogravimétrica e MEV evidenciaram que a incorporação de nanopartículas de H₂Pc resultou em uma resina epoxi menos porosa e, portanto, com maior resistência à entrada da solução e ao ataque do aço e maior aderência ao substrato metálico, além de ganho na estabilidade térmica. Entretanto, após 14 dias de imersão na solução, houve degradação da resina produzida. O trabalho de Shahla Ataei⁵⁴ mostra os resultados obtidos com a incorporação de diferentes

percentagens em massa de microcápsulas de resina alquídica à base de óleo de côco em resina epóxi comercial. O produto obtido foi aplicado como revestimento em corpos de prova de aço carbono que, após a cura, foram imersos em solução aquosa de NaCl 5% em massa. Os testes eletroquímicos realizados ao longo desse período mostraram um aumento de resistência à corrosão para a incorporação de 10% em massa de microcápsulas. Quantidades maiores levaram a uma diminuição do brilho e da adesão do polímero ao substrato metálico. Os autores concluem que a melhora na proteção anticorrosiva é devido ao aumento da sua hidrofobicidade e diminuição de falhas, como rachaduras, resultante da incorporação das microcápsulas de resina alquídica. Nesses trabalhos, os autores não citam alguma forma de interação entre o epoxi e as partículas incorporadas, mas consideram apenas sua dispersão na matriz polimérica e as transformações morfológicas decorrentes na resina. Portanto, a adesão do revestimento ao substrato ocorre via os átomos de oxigênio dos grupamentos epóxi, e a incorporação das nanopartículas promove homogeneização da matriz polimérica, com a diminuição da porosidade e rachaduras, por onde a solução agressiva pode penetrar, resultando em uma melhor proteção contra a corrosão.

Muitos trabalhos são apresentados, recentemente, sobre o estudo do efeito da sílica incorporada em matrizes poliméricas. Entre esses, Laura Vivar Moura e colaboradores⁵⁵ comparam os efeitos nas propriedades mecânicas e anticorrosivas ocasionados pela incorporação de nanocápsulas de sílica, modificadas e não modificadas com GPTMS, em matriz polimérica à base de TES40, uma forma oligomérica do tetraetilortosilicato (TEOS). Revestimentos à base de sol-gel foram produzidos e aplicados em amostras de aço carbono. Após a cura, as amostras foram submersas por 48 horas em solução aquosa de NaCl 3,5% em massa. Os resultados experimentais mostram que, para sílica funcionalizada com GPTMS, a resina apresentou maior homogeneidade, melhores propriedades mecânicas, aumento da resistência à corrosão, além do aumento da resistência à erosão (redução de perda de massa em cerca de 80%) devido ao reforço da matriz sol-gel com nanopartículas de sílica. De acordo com

os autores, a funcionalização evita a formação de aglomerados de sílica, que levam a uma piora das propriedades mecânicas. Para comparação, revestimento de GPTMS puro foi aplicado em corpos de prova de liga de alumínio, por M. Mrad e colaboradores⁵⁶. Os pesquisadores compararam duas técnicas de recobrimento: imersão no potencial de circuito aberto e eletrodeposição em potenciais catódicos. As amostras revestidas foram imersas em solução aquosa de NaCl 0,01 mol/L durante 7 dias, durante os quais testes eletroquímicos e de caracterização foram realizados. Os revestimentos feitos por simples imersão não foram efetivos na proteção anticorrosão. Já para os obtidos por eletrodeposição, a efetividade da proteção foi função do potencial aplicado. Potenciais muito negativos produziram revestimentos porosos e pouco eficientes. O melhor revestimento foi o produzido no potencial de -0,80 V vs. ECS, apresentando maior adesão ao substrato, homogeneidade e sendo o compacto. Os autores consideram que nesse potencial houve a catálise da reação de hidroxilação da superfície da liga de alumínio, o que facilitou a condensação do GPTMS. Ruhi Sambyal e colaboradores³⁹ produziram um copolímero contituído por poli(anilina-anisidina)/chitosana/sílica. Após sua síntese, o copolímero foi seco, pulverizado e misturado à resina epoxi, que foi então aplicada como revestimento de aço carbono. Após a cura, os corpos de prova foram imersos em solução de NaCl 3,5% em massa, e testes eletroquímicos foram realizados durante 20 dias de imersão. Comparando os resultados para revestimento de resina epoxi pura e resina epoxi com adição de compósito de copolímero, são observados uma diminuição drástica da corrente de corrosão e um aumento da resistência dos poros do polímero à entrada de solução. Os autores consideram que o aumento da efetividade na proteção contra a corrosão do aço é devido ao efeito sinérgico dos três componentes adicionados ao epoxi: as propriedades redox da poli(anilina-anisidina) causou a oxidação e passivação do metal no interior dos poros ou buracos, a chitosana produziu um revestimento mais homogêneo e a sílica promoveu a integridade mecânica do revestimento. Outro material testado como revestimento anticorrosivo foi produzido pela incorporação de nanotubos de carbono multifacetado em fenil-trimetoxisilano (PTMS), produzindo um revestimento sol-

gel, que foi então aplicado a amostras de uma liga de Mg. Após a cura, testes de corrosão foram feitos ao longo de 60 dias de imersão das amostras em solução corrosiva de Harrison (NaCl 0,05 % + (NH₄)₂SO₄ 0,35%, em massa). Resultados eletroquímicos comprovaram uma maior resistência à corrosão para as amostras revestidas com PTMS com nanotubos de carbono, em relação aquelas revestidas apenas com PTMS. Os autores, Nezamboust e colaboradores⁴⁸, explicam a melhor atuação para os revestimentos com nanotubos de carbono, evidenciando que os revestimentos assim produzidos são mais homogêneos e compactos, sem fissuras como as apresentadas pelo revestimento à base de apenas PTMS. Isso se deve à interação química, comprovada por FTIR, entre a matriz de silano e os nanotubos de carbono, que então preenchem defeitos do revestimento e aumentam o caminho difusional dos produtos de corrosão gerados na interface metal/solução, no fundo de um poro ou de um defeito. Além disso, o aumento do ângulo de contato evidencia um aumento do caráter hidrofóbico da camada barreira de revestimento, devido aos grupos fenila, o que também contribui para uma maior resistência à corrosão. Ainda considerando o efeito de compostos à base de sílica como constituintes de revestimentos anticorrosivos, Changlu Zhou e seus colaboradores⁵⁷ utilizaram uma matriz de polibenzoxazina funcionalizada com 3-aminopropiltrimetoxisilano (APTMS). A esta matriz foram incorporadas duas argilas organofílicas: Nanocor I.44 (dimetildioctadecil de amônio quaternário) ou Nanocor I.34TCN (metilbis-(2-hidroetil)octadecil de amônio quaternário). O polímero assim produzido foi usado como revestimento de aço carbono, e testes de corrosão foram feitos durante 30 minutos de imersão em solução aquosa de NaCl 3,5%. Comparando os resultados obtidos para o aço sem recobrimento ou recoberto apenas com polibenzoxazina-silano funcionalizada, a corrente de corrosão foi muito menor e a resistência à corrosão muito maior para os revestimento obtidos com a incorporação das argilas, porque promoveu um maior caráter hidrofóbico a esses revestimentos. Entre elas, o polímero contendo Nanocor I.34TCN apresentou os melhores resultados contra a corrosão do aço. Segundo os autores, isso se deve à melhor miscibilidade dessa argila à matrix polimérica, resultando em uma interação que colaborou para o alto valor de resistência à corrosão. Da mesma forma, Peter

Rodic e colaboradores⁵⁸ prepararam revestimento consistindo de uma matriz de tetraetilortosilicato (TEOS) e o precursor 3-metacriloxipropiltrimetoxisilano. A essa matriz foram misturadas diferentes quantidades de propóxido de zircônio (IV). Os revestimentos híbridos assim produzidos, preparados pelo método sol-gel, foram aplicados a amostras de alumínio. Após a cura, testes de varredura linear potenciodinâmica foram realizados em solução aquosa de NaCl 3,5% na faixa de pH de 3 a 10. Os resultados mostram que, quanto maior a razão entre Zr e Si, melhor a proteção do revestimento contra a corrosão do Al. Os resultados foram interpretados em termos dos diferentes graus de policondensação das espécies de silício como função do teor de zircônio no revestimento. De forma diferente aos trabalhos apresentados para revestimentos à base de epóxi com cargas inorgânicas ou orgânicas, todos os trabalhos relatam não apenas uma modificação estrutural ocasionada pelo componente adicionado à matriz polimérica, mas também a fixação do revestimento ao substrato metálico através dos grupos silanos. Então, a adição de diferentes materiais incorporados à matriz polimérica proporciona uma melhor propriedade anticorrosiva devido: a) à obtenção de um revestimento mais homogêneo e compacto, e menos poroso, que dificulta a entrada de solução; b) à maior hidrofobicidade da camada barreira e c) a melhor aderência ao substrato metálico devido à fixação através dos grupos funcionais silano.

A revisão bibliográfica denota as crescentes pesquisas na procura de produtos ambientalmente amigáveis, com variados materiais incorporados, como pigmentos fosfatos, argilas organolíficas, partículas epóxi, zircônio, nanotubos de carbono, além dos precursores de silício, analisando também diferentes formas de deposição na superfície metálica, buscando principalmente melhoria da adesão no substrato metálico e no desempenho anticorrosivo. A necessidade de avaliação, tanto do ponto de vista da ciência quanto tecnológico, das reações envolvendo processos sol-gel são necessárias devido ao difícil controle destas, o que ocasiona diferentes morfologias, alteração de propriedades e conseqüentemente suas aplicações. Além disso, até o momento,

poucos estudos utilizam híbridos orgânico/inorgânico com elastômeros em sua composição, justificando a proposta do presente trabalho.

3. OBJETIVOS DA DISSERTAÇÃO

3.1 OBJETIVO GERAL

Obter filmes híbridos a partir de borrachas epoxidadas e do precursor inorgânico GPTMS e avaliar a sua potencialidade como revestimento de protetor de corrosão do aço AISI 1020.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS:

O objetivo geral será alcançado através das seguintes ações:

- Obter e caracterizar filmes híbridos a partir da borracha natural epoxidada (em 25% de suas unidades) e GPTMS.
- Epoxidar e caracterizar borracha nitrílica com médio teor de acrilonitrila.
- Obter e caracterizar filmes híbridos a partir da borracha nitrílica comercial epoxidada e GPTMS.
- Caracterizar os filmes híbridos quanto às suas propriedades mecânicas, grau de inchamento, estabilidade térmica.
- Recobrir placas de aço AISI 1020 com os híbridos sintetizados pelo processo de *dip coating*.
- Avaliar a eficiência anti-corrosiva dos filmes híbridos por espectroscopia de impedância eletroquímica em solução de NaCl 3,5 % em massa, simulando água do mar.

4. EXPERIMENTAL

4.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

4.1.1 Epoxidação

Como reagentes foram utilizados a borracha nitrílica comercial, em fardo, sem purificação prévia, NBR (NBR KRYNAC, Lanxess), com 33% de acrilonitrila e 67% de butadieno, o tolueno (Nuclear P. A.) como solvente, ácido fórmico (Nuclear P.A. 98% P. A.), hidróxido de amônio (Nuclear, P.A), bissulfito de sódio (Vetec P.A). O peróxido de hidrogênio (Synth P.A. ~30%) foi diluído e sua concentração determinada por titulação frente a uma solução de KMnO_4 ~0,02 Molar, (concentração exata determinada previamente, mediante padrão primário).

Para a epoxidação foi empregada a relação molar $\text{H}_2\text{O}_2/\text{C}=\text{C}/\text{HCOOH}$ de 1/1/1 e para os cálculos das quantidades relativas, em massa, dos reagentes foi levado em consideração o teor de butadieno, em mol.

Em um balão tribulado (conforme Figura 15) munido de agitação mecânica, dissolveu-se a borracha (~100 gramas), em tolueno com concentração a 5%. A solução foi aquecida em banho de água a (50 ± 5) °C e mantida nesta temperatura durante todo o tempo reacional. Ao atingir a temperatura, a quantidade de ácido previamente calculada foi adicionada e, lentamente, gota a gota o peróxido de hidrogênio, mantendo-se a reação por aproximadamente 3 horas. Na sequência foi realizado o teste com fita de peróxido (Quantofix) para detectar sua presença. No caso positivo, foram adicionados bissulfito de sódio (em solução a 5%) e hidróxido de amônio (solução de 1:1) até a completa neutralização do ácido fórmico, controlado por medida do pH (detecção por fita Merck). A mistura reacional livre de peróxido e neutra foi coagulada em etanol, sob agitação mecânica. A borracha coagulada foi lavada em água deionizada por várias vezes, mantida em contato com água, por no mínimo 12 horas para a remoção dos sais formados e secada em estufa a vácuo (60 °C).

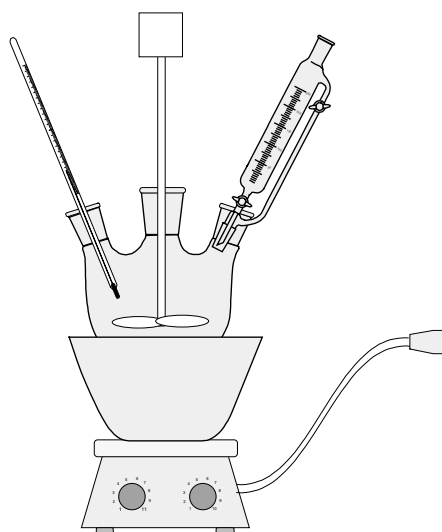


Figura 15. Representação esquemática da aparelhagem utilizada para epoxidação

4.1.2 Preparação das placas de aço

Para os testes da eficiência contra a corrosão, os corpos de prova de aço AISI 1020 com as dimensões 3 cm x 1,2 cm x 0,14 cm foram cobertos com as diferentes formulações de revestimentos.

Para maior eficiência da aderência do filme híbrido sobre a superfície metálica e o controle rigoroso do processo de oxidação, as placas de aço foram submetidas a um tratamento preliminar que consiste, basicamente, no polimento mecânico com lixas de granulometria 100, 200, 400 e 600, até se obter uma superfície homogênea bem brilhosa, conforme Figura 16. As placas foram polidas com uma lixa de uma determinada granulometria em uma única direção. Ao trocar a granulometria da lixa, a direção de polimento foi variada em 90° em relação à lixa anterior, e assim repetidamente, para garantir um polimento homogêneo. Conforme a Figura 16, a placa foi lixada na direção vertical com a lixa 100 (seta azul), na direção horizontal com a lixa 200 (seta rosa), e assim sucessivamente. Na sequência, foram lavadas com água destilada, álcool e acetona, para promover um desengraxe da superfície, envoltas em papel de

seda e armazenadas em dessecador até o seu uso. A composição do aço está descrita na Tabela 1.

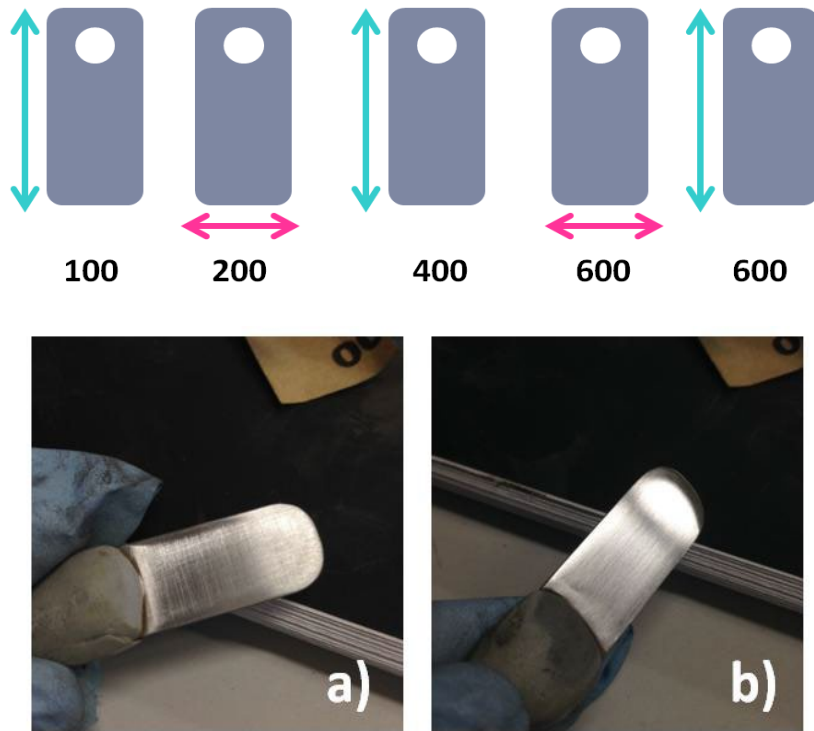


Figura 16. Processo de polimento mecânico, a numeração indica a granulometria da lixa e as setas a respectiva direção.

Tabela 1. Composição do aço 1020 (balanço em ferro)*.

	C	Mn	P	S	Si	Cu	Ni	Cr
% (m/m)	0,0830	0,2130	0,0160	0,0130	0,0120	0,0120	0,0050	0,0180
	Mo	Sn	Al	N	Nb	V	Ti	B
% (m/m)	0,0030	0,0050	0,0410	0,0038	0,0030	0,0010	0,0110	0,0035

*Dados do fabricante

4.1.3 Reação Sol-Gel

Foram utilizados os materiais: ENR 25, Borracha natural comercial (Epoxiprene) com 25% das suas unidades repetitivas epoxidadas; ENBR5, borracha copolímero butadieno-acrilonitrila (33% de acrilonitrila, 67% de butadieno, em massa) e com epoxidação de 5%, em mol, de suas unidades de butadieno epoxidadas, em laboratório, (processo descrito no item 3.1.1) e o precursor inorgânico GPTMS (Glicidoxipropiltrimetoxisilano).

Para a formação dos filmes, em aproximadamente de 2 g (com precisão de ± 1 mg) de borracha epoxidada (ENR ou ENBR) foram dissolvidas em cerca de 25 mL de THF (tetrahidrofurano, p.a, Merck), sob agitação magnética. A essas soluções foi adicionado o precursor GPTMS, em proporções calculadas para comprometer um determinado teor de grupamentos epóxidos, expresso em mol e em phr, unidade muito utilizada tecnologicamente, que designa a massa do componente por 100 gramas de borracha. (phr – do inglês: parts of hundred of rubber). O teor de precursor foi definido com base em trabalhos anteriores conduzidos no laboratório ⁵⁹. Para efeitos de comparação, o mesmo teor de precursor foi também aplicado à borracha de ENBR, apesar do seu grau de epoxidação ter sido muito inferior.

Para garantir a homogeneização, o sistema foi mantido sob agitação por 10 minutos. O catalisador BF_3 , previamente diluído a 5% em THF, foi adicionado gota a gota e sob forte agitação, até a mistura reacional atingir o pH próximo a 3, para garantir pH ácido para a gelificação, e então o GPTMS, previamente, calculado, foi adicionado. A Sequência da metodologia utilizada é apresentada na Figura 17.

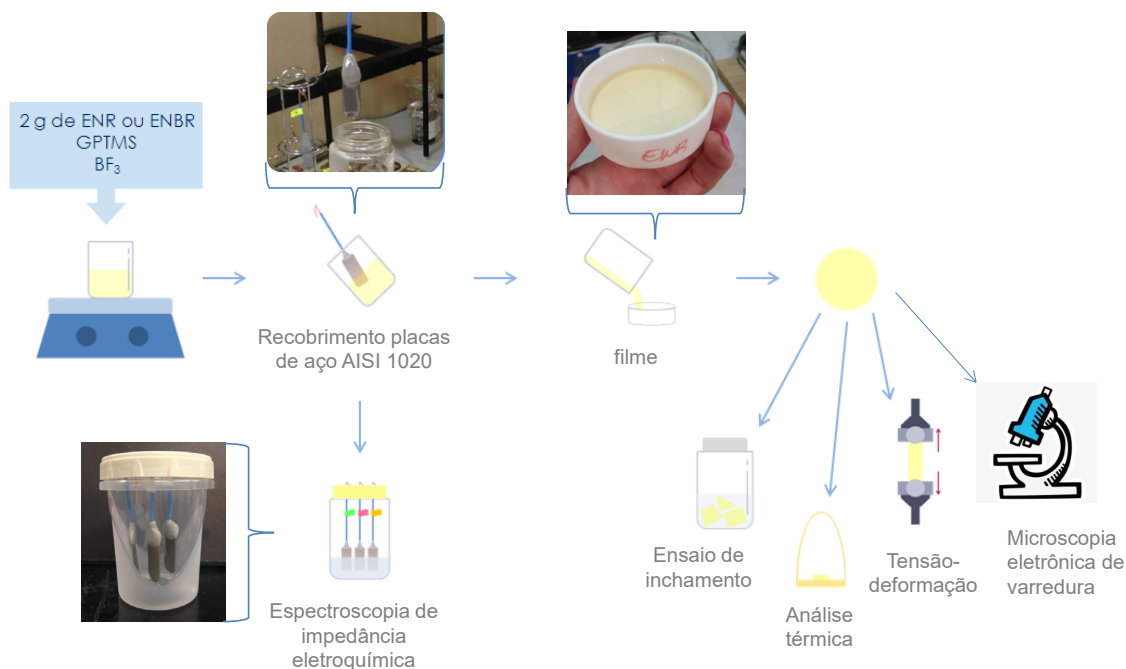


Figura 17. Sequência da metodologia utilizada para formação do híbrido, recobrimento das placas de aço, formação do filme e análises realizadas

As características das borrachas e o teor dos componentes para a formação dos filmes híbridos estão descritas na Tabela 2. A designação do filme é função do grau de epoxidação da borracha e do teor de precursor inorgânico, expresso em phr. Ex: Filme ENR25 G12, designa a borracha natural (NR) com 25 % de suas unidades epoxidadas e 12 phr de GPTMS.

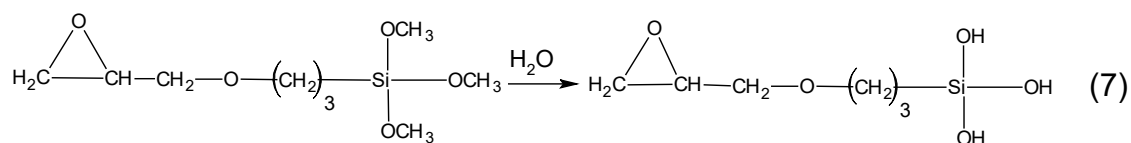
A reação sol-gel das borrachas epoxidadas ocorre inicialmente através de reações de hidrólise do precursor inorgânico que consiste na substituição do grupamento (-CH₃) por grupos hidroxila (-OH), formando os grupos silanóis (Si-OH) conforme reação (7) para o precursor inorgânico GPTMS. Simultaneamente ocorre a reação (8) com abertura do anel epóxi da borracha epoxidada catalisada, por BF₃, (aqui representada para a borracha NBR. Na sequência ocorre a condensação dos grupos silanóis (Si-OH) resultando nas ligações siloxanos (Si-O-Si), reação (9). Os grupos siloxanos reagem com o oxigênio do grupo epóxi da borracha epoxidada (reação (10)) após abertura do anel. Paralelamente, os

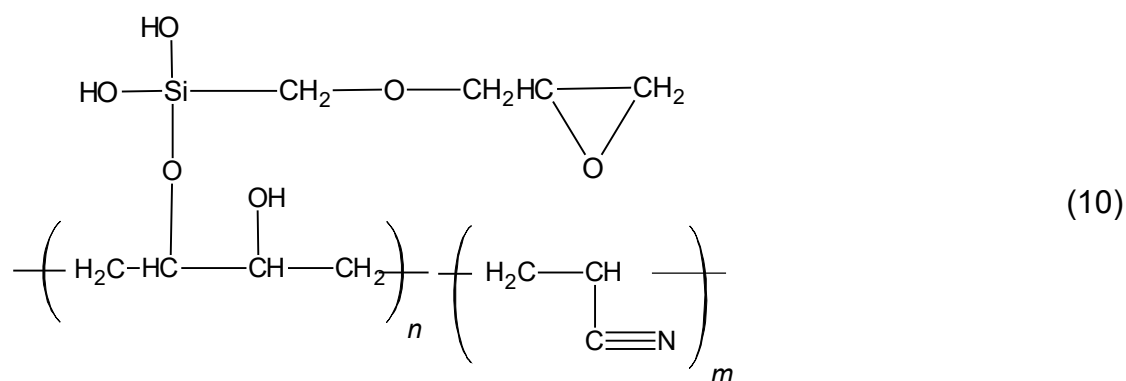
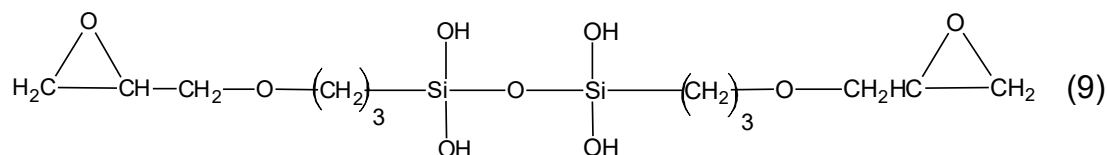
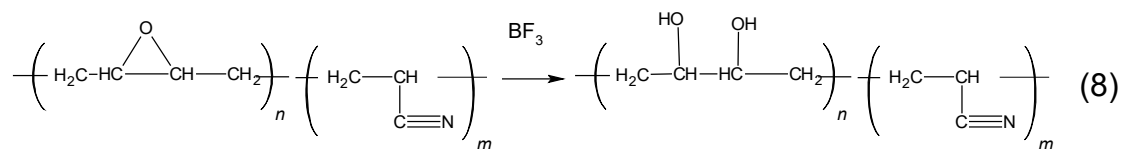
grupos silanóis podem reagir entre si formando ligações siloxanos (Si-O-Si) originando, à medida que a reação prossegue, a rede tridimensional de sílica.

Tabela 2. Designação e composição dos Filmes

Nome	Borracha utilizada	Grau epoxidação (%)	N° mols epoxidados*	Teor GPTMS (phr)	N° mols silano
ENR25⁽¹⁾	Borracha Natural epoxidada	25	$6,2 \times 10^{-3}$	-	-
ENR25 GP24	Borracha Natural epoxidada	25	$6,2 \times 10^{-3}$	24	$6,2 \times 10^{-3}$
ENR25 GP48	Borracha Natural epoxidada	25	$6,2 \times 10^{-3}$	48	$12,5 \times 10^{-3}$
NBR	Borracha Nitrílica	-	-	-	-
ENBR 5⁽²⁾	Borracha Nitrílica epoxidada	~5	$1,03 \times 10^{-3}$	-	-
NBR/GP38 (compósito)	Borracha Nitrílica	-	-	38	$10,4 \times 10^{-3}$
ENBR5 GP20	Borracha Nitrílica epoxidada	~5	$1,03 \times 10^3$	18	$5,2 \times 10^{-3}$
ENBR5 GP38	Borracha Nitrílica epoxidada	~5	$1,05 \times 10^{-3}$	38	$10,4 \times 10^{-3}$

⁽¹⁾Determinação por RMN de H ⁽²⁾ Estimado a partir da variação da temperatura de transição vítrea.





A deposição do filme foi realizada através da imersão da placa metálica, já polida, na solução contendo o polímero e o precursor inorgânico. As placas foram mergulhadas na solução e retiradas lentamente. Foram realizadas três imersões com intervalos de 1 minuto entre cada imersão. Na sequência as amostras foram mantidas suspensas a temperatura ambiente, para a evaporação lenta do solvente.

4.2 CARACTERIZAÇÃO

4.2.1 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

A técnica de Ressonância Magnética Nuclear (RMN-H) é aplicada em polímeros para identificação de sua microestrutura e determinação quantitativa e qualitativa de unidades ou grupos presentes na cadeia polimérica. A intensidade e a variação de picos permitem determinar o grau de polimerização. A precisão das análises de RMN é, em geral, dependente do grau de modificação

realizado. Em amostras com valores baixos ou muito elevados no grau de epoxidação, o erro pode ser significativo, mas em valores intermediários é considerado confiável.

A borracha epoxidada foi caracterizada quanto ao seu teor de epoxidação por Espectroscopia de Ressonância Magnética de Hidrogênio, H-RMN, em um equipamento Bruker de 400MHz. Aproximadamente, 15 mg de borracha foram dissolvidas em clorofórmio deuterado (CDCl_3), contendo tetrametilsilano (TMS) como padrão interno, e introduzidos em tubos de 5 mm, para análise na região de 0 a 10 ppm.

4.2.2 Cromatografia de Permeação em Gel – GPC

A massa molar média das borrachas comerciais epoxidadas foi determinada por cromatografia de permeação em gel, realizada em um equipamento Viscotek modelo TDA 302. A amostra foi solubilizada em THF e filtrada em filtro Chromafil Xtra PVDF – 45/25 com tamanho de poro de 0,45 μm . O fluxo estabelecido foi de 1,0 mL/min e a calibração realizada com padrões de poliestireno monodisperso.

4.2.3 Propriedades térmicas

A análise térmica é definida como “um grupo de técnicas por meio das quais uma propriedade física de uma substância e/ou seus produtos de reação é avaliada em função de uma programação controlada de temperatura, sob uma atmosfera específica”⁶⁰.

Análises de termogravimetria (TGA) foram feitas para avaliar a estabilidade térmica e o teor efetivo de sílica incorporada. Também foram realizadas análises de calorimetria exploratória diferencial (DSC) para determinação da temperatura de transição vítrea, T_g .

As análises de DSC foram realizadas em um calorímetro DSC Q20 da TA Instrument. Foram pesadas cerca de 5 mg de amostra e utilizada uma taxa de 20 °C/min na variação da temperatura. No primeiro ciclo as amostras foram resfriadas a -50 °C, mantidas nessa temperatura por 2 minutos e a seguir aquecidas até 100 °C. Em um segundo ciclo, a amostra foi novamente resfriada até -50 °C e aquecida até 100 °C. A Tg foi determinada no segundo ciclo de aquecimento.

As análises de termogravimetria foram realizadas em um (TGA) Discovery – TA Instrument) com gás de purga Nitrogênio ultra-puro 25 ml/min/ ar sintético, panela modelo Platinum HT, com massa inicial de cerca de 10 mg, na faixa de 25 °C até 900 °C, 10 °C/min, onde a 600 °C foi efetivada a troca de atmosfera de N₂ para ar sintético.

4.2.4 Resistência mecânica

A análise das propriedades mecânicas de um polímero é de grande importância devido às informações obtidas relacionadas às exigências ao qual este polímero pode ser submetido, servindo de comparação de desempenho entre diferentes polímeros, e para avaliação da modificação, como a adição de reforços, cargas, aditivos ⁶¹.

Foram realizados ensaios de resistência à tração em máquina universal de ensaio EMIC modelo DL5000/10000 com velocidade de 50 mm/min e com célula de carga de 20 N. Os testes foram realizados em triplicata.

4.2.5 Grau de inchamento

As amostras foram submetidas à análise de inchamento em tolueno, onde estas (previamente pesadas) são mantidas submersas no solvente em sistema mantido em equilíbrio (estufa a 25°C) durante 48 horas, ou até atingir peso

constante. Na sequência são retiradas do solvente e pesadas novamente para a determinação da massa de solvente incorporado (quantidade de solvente absorvido por grama de material). As análises foram realizadas em triplicata. Para o cálculo do grau de inchamento foi utilizada a relação:

$$Q = \frac{m_0}{m_s} \quad (11)$$

Onde Q é Grau de Inchamento, m_0 é a massa inicial e m_s é a massa solvente incorporado.

4.2.6 Microscopia Eletrônica de Varredura

A análise de microscopia eletrônica de varredura é uma das técnicas mais utilizadas na caracterização de materiais, pois permite obter informações sobre estruturas superficiais ou subsuperficiais, desde dimensões microscópicas até dimensões em escala nanométrica. Imagens com profundidade de foco permitem visualizar diferenças no relevo superficial de uma amostra (superfície), enquanto imagens tridimensionais internas permitem obter informações sobre a estruturação, do tamanho das fases e de partículas constituintes do material⁶¹.

Para a análise morfológica, as amostras foram fraturadas criogenicamente e recobertas com uma camada de ouro (aproximadamente 15 nm) conforme procedimento padrão. Foi analisada a superfície de fratura, nas ampliações de 2500x e 5000x em equipamento Zeis EVO MA10, no Centro de Microscopia e Microanálise da UFRGS.

4.2.7 Espectroscopia de Impedância eletroquímica

A espectroscopia de impedância eletroquímica é uma técnica eletroquímica que pode ser utilizada para caracterizar uma variedade de sistemas eletroquímicos, analisando a contribuição individual do eletrodo ou eletrólito que compõem o sistema. É baseada na aplicação de um sinal de excitação ou perturbação inicial a um sistema, na forma de uma onda senoidal de potencial de baixa amplitude, em uma grande faixa de frequência, obtendo como resposta uma onda senoidal de corrente. A impedância de um circuito elétrico pode ser representada como o nível de dificuldade que o sinal elétrico, de potencial ou de corrente, encontra ao percorrer o circuito. É necessário utilizar uma amplitude de baixo valor para assegurar uma relação linear entre o potencial de excitação e a corrente resposta. A técnica consiste na aplicação de uma onda senoidal de potencial em um eletrodo de trabalho (placas de aço revestidas), que gera como resposta uma onda senoidal de corrente²⁸. A razão entre o módulo do potencial que foi aplicado e o módulo da corrente gerada é a impedância Z do sistema.

$$Z = Z' - jZ'' = \frac{E' + jE''}{I' + jI''} \quad (12)$$

Onde Z' é o componente real e jZ'' é o componente imaginário da impedância.

A equação (7) apresenta as notações complexas do fasor potencial aplicado (E) e, de forma análoga, da corrente resposta na mesma frequência, mas com diferentes amplitudes e ângulos de fase, que são analisados como a resposta do sistema.

Ao imergir um metal sem pintura em uma solução, este apresenta uma diferença de potencial através da interface metal/solução, que é o Potencial de Circuito Aberto e é definido como Potencial de Corrosão (E_{corr}). Esse potencial medido é um potencial misto entre a reação de oxidação do metal, que gera elétrons, e a reação de redução do solvente, que os consome, e é avaliado em

relação a um eletrodo de referência. Ao aplicar ao metal uma onda de potencial de baixa amplitude sobreposta ao E_{corr} , o sistema origina uma onda senoidal de corrente, como resposta à excitação. A razão entre a onda senoidal de potencial aplicado e a onda senoidal de corrente gerada é a impedância eletroquímica do sistema, e pode ser decomposta em elementos de circuito elétrico equivalente. Portanto, a interface metal/solução pode ser vista como uma combinação de elementos passivos de circuito elétrico (resistência, capacitância e indutância). Os elementos de circuito obtidos e seu arranjo em paralelo ou em série auxiliam a interpretar os fenômenos que ocorrem através da interface metal/solução⁴⁴.

A Figura 18 apresenta o diagrama de uma possível resposta de impedância da interface metal/solução. O circuito elétrico equivalente apresenta os elementos: R_s , que é a resistência observada na alta frequência e está associada à resistência da solução adjacente ao metal, R_p é a resistência à polarização e, quanto maior for esta impedância, menor será a suscetibilidade à corrosão do metal naquele meio. C_{dc} é considerado a capacitância da dupla camada elétrica, que é resultante da separação de cargas entre o metal e a solução. É possível dizer que a interface metal/solução tem o comportamento de um capacitor de placas paralelas e, associada ao sistema, a impedância capacitiva é dada por $Z_C = (2\pi f C_{dc})^{-1}$.

Quanto menor o valor da capacitância da dupla camada elétrica, maior é a impedância capacitiva e, por conseguinte, menor a probabilidade de o metal passar para a solução na forma de cátions hidratados. A medida desta dificuldade de oxidação do metal e a passagem para a solução como cátion hidratado é considerado a impedância total do sistema (soma das impedâncias resistiva e capacitiva).

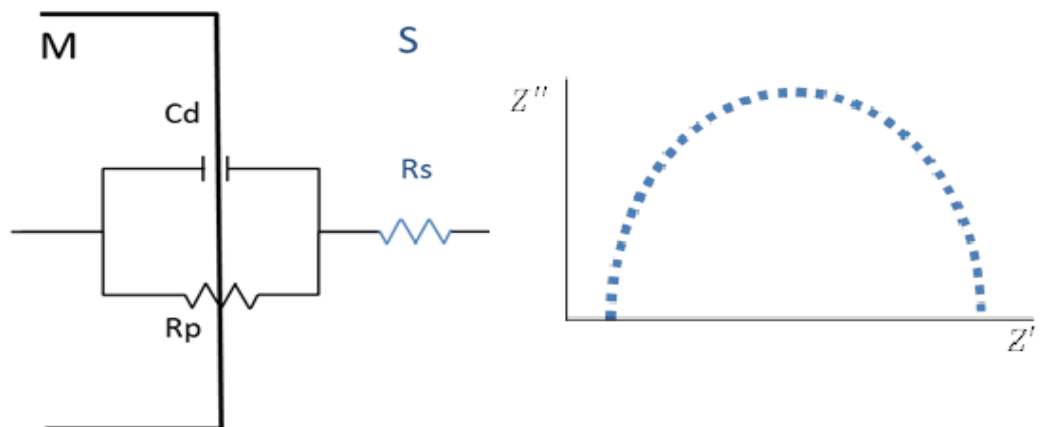


Figura 18. Diagrama resposta em impedância da interface metal/solução

O valor de impedância em uma dada frequência é um determinante complexo que, quando decomposto, possui uma parte real chamada Z' e uma parte imaginária chamada Z'' . O circuito equivalente apresentado na Figura 18 gera uma resposta de impedância na forma de um arco no diagrama de Nyquist $Z' \times Z''$.

Quando uma barreira física é inserida entre o metal e a solução, como um filme híbrido, ocorre variação da impedância deste sistema, podendo ser representado então pela Figura 19. Se o filme apresenta poros por onde pode ocorrer a passagem da solução diretamente ao metal e dos produtos de corrosão diretamente à solução, R_s representa a resistência da solução ou a resistência iônica do filme, C_f é a capacitância do filme, relacionado à polarização do material que compõe o filme, R_f é a resistência do filme à passagem de íons através dos poros, C_{dc} está relacionada com a capacitância no fundo do poro (interface metal/solução), e R_p é a resistência à polarização na interface metal/solução, em áreas descobertas ⁴⁴.

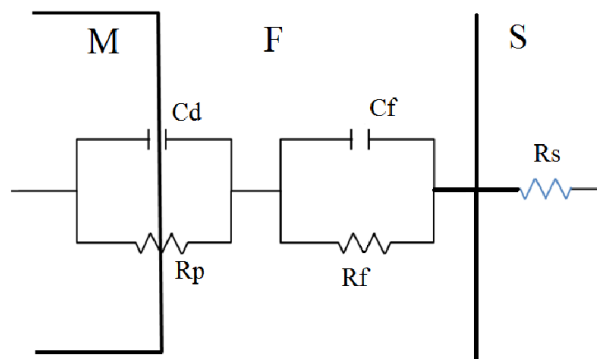


Figura 19. Circuito equivalente associado a uma interface interposta por filme poroso (metal/filme/solução)

Através da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica, é possível determinar a resistência e a capacitância de uma superfície metálica coberta por um filme polimérico ao longo de um tempo de imersão em solução eletrolítica. De uma forma geral, é possível avaliar que quanto mais resistente for o filme interposto à placa metálica, e menor for a sua capacitância, maior será a dificuldade de oxidação e mais impermeável e aderido será este filme, conferindo proteção contra corrosão.

Os ensaios foram realizados em célula de três eletrodos, sendo o eletrodo de calomelano saturado (ECS) como referência, contra eletrodo de platina e, como eletrodo de trabalho, os substratos metálicos de aço carbono AISI 1020 revestidos. Os corpos de prova foram imersos em solução aquosa de NaCl 3% em massa, simulando condições marinhas (ambiente altamente corrosivo) e analisados durante o tempo de imersão, totalizando 28 dias. Para minimizar interferências, as análises foram realizadas em gaiola de Faraday. As análises foram realizadas no Potencial de Circuito Aberto, ou seja, no E_{corr} , com amplitude de onda senoidal de potencial de 10 mV na faixa de frequência de 10 mHZ a 100 kHz. O equipamento utilizado foi o Potenciostato Autolab Modelo PGSTAT30 acoplado a um analisador com resposta em frequência NOVA. A Figura 20 mostra a montagem do sistema.

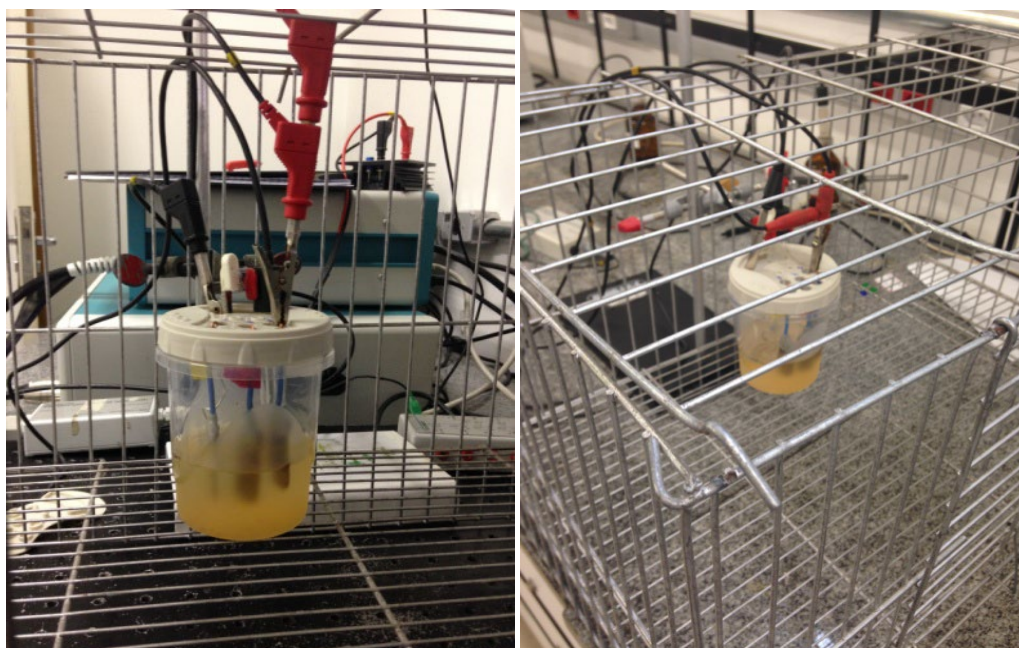


Figura 20. Montagem do sistema de análise

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 EPOXIDAÇÃO

A epoxidação de borrachas propicia a otimização de propriedades físicas e mecânicas, como por exemplo, resistência a óleo, permeação a gases, no caso de borrachas apolares como borracha natural, e constitui uma fácil e controlada metodologia para a introdução de grupos funcionais reativos em uma cadeia polimérica ⁶³. Uma importante propriedade obtida através da epoxidação, no caso de borrachas apolares, é a melhora de sua aderência a substratos, pois a epoxidação aumenta a polaridade da borracha ²⁴.

Existem diferentes tipos de reação de modificação química de polidienos que introduzem grupamentos reativos na cadeia polimérica, como sulfonação, maleinização e epoxidação ⁶³. A epoxidação pode ser obtida através da ação de peróxidos na presença de catalisadores ou de perácidos gerados *“in situ”* ⁶⁴. A Figura 21 mostra a reação de epoxidação pela ação do ácido perfórmico, gerado *“in situ”*:

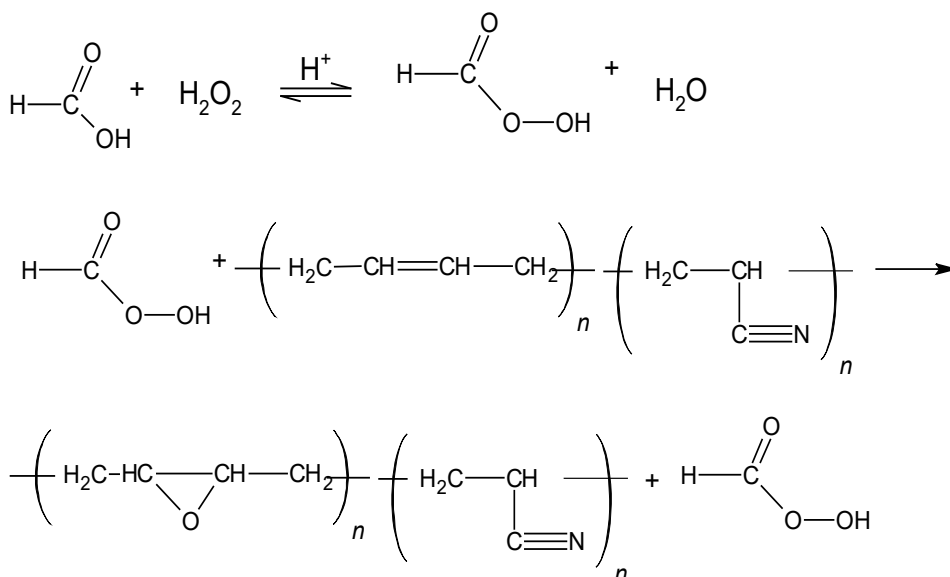


Figura 21. Representação da reação de epoxidação da NBR via ácido perfórmico gerado

A reação acontece em duas diferentes etapas. Na 1ª etapa ocorre a formação do ácido perfórmico, sendo esta uma reação lenta e endotérmica, definindo desta forma a velocidade final da reação. Na etapa 2 o ácido perfórmico reage com as insaturações do polímero de forma rápida e exotérmica formando os anéis epóxido e liberando novamente, o ácido. Nesta etapa da reação a velocidade de consumo do perácido é diretamente proporcional à velocidade de formação do mesmo.⁶⁴ Esta reação pode sofrer influência de diversos fatores, como temperatura, concentração da solução e microestrutura do polímero ⁶³. Esta modificação química torna o material altamente reativo através do grupo epóxido, o que possibilita subseqüentes modificações, ampliando assim a sua utilização ⁶⁵.

5.1.1 Grau de Epoxidação por RMN ¹H

A determinação quantitativa do grau de epoxidação foi feita a partir da espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN ¹H). São consideradas as áreas normalizadas dos sinais de hidrogênio dos grupamentos relativos aos hidrogênios ligados aos grupos epóxido, das unidades cis/trans de 1,4-butadieno e unidades 1,2-butadieno. Estudos cinéticos realizados anteriormente bem como resultados da literatura mostram que as unidades 1,4-butadieno são muito mais reativas frente à epoxidação do que as unidades 1,2 ⁶⁶.

É importante ressaltar que a precisão nas determinações está ligada ao grau de epoxidação da amostra, podendo ocorrer erros significativos para teores de epoxidação muito baixos ou muito altos, quando surgem problemas de solubilidade no solvente deuterado. Para teores de epóxido na faixa de 20-70 mol%, o erro de quantificação é da ordem de 5% ^{64; 66}.

No caso de polibutadienos ou seus copolímeros, o cálculo é feito através Equação 13

$$x \text{ (mol \%)} = \left(\frac{A_{H\text{epox}}}{A_{H\text{epox}} + A_{H1,2} + A_{H1,4}} \right) \times 100 \quad (13)$$

onde ($A_{H\text{epox}}$) é a área unitária compreendida entre 2,7 ppm; ($A_{H1,2}$) é a área unitária em 5 ppm e ($A_{H1,4}$) é a área unitária em 5,5 ppm.

A Figura 22 apresenta os espectros da borracha NBR não epoxidada e epoxidada. Na análise dos espectros, para a NBR é constatada a presença de um sinal intenso em 2,5 ppm que deve ser atribuído ao hidrogênio ligado ao carbono da nitrila (hidrogênio assinalado como 2, na figura)⁶⁷. A presença deste sinal e a sua intensidade dificultou a quantificação do grau de epoxidação da NBR. No entanto, na ampliação do sinal (Figura 21b) é possível detectar a presença de um pequeno ombro em $\delta = 2,7$ ppm, que deve ser atribuído aos hidrogênios do grupamento epóxido. A sobreposição dos sinais não permitiu a quantificação do teor de epóxido introduzido na NBR. Deve ser salientado que o rendimento da reação de epoxidação na NBR, em tolueno, foi muito baixa. Ela foi estimada em aproximadamente 5%, a partir da variação da temperatura de transição vítrea, a ser discutido posteriormente. Valores mais altos de epoxidação conduziram à precipitação da borracha no meio, dada a sua alta polaridade.

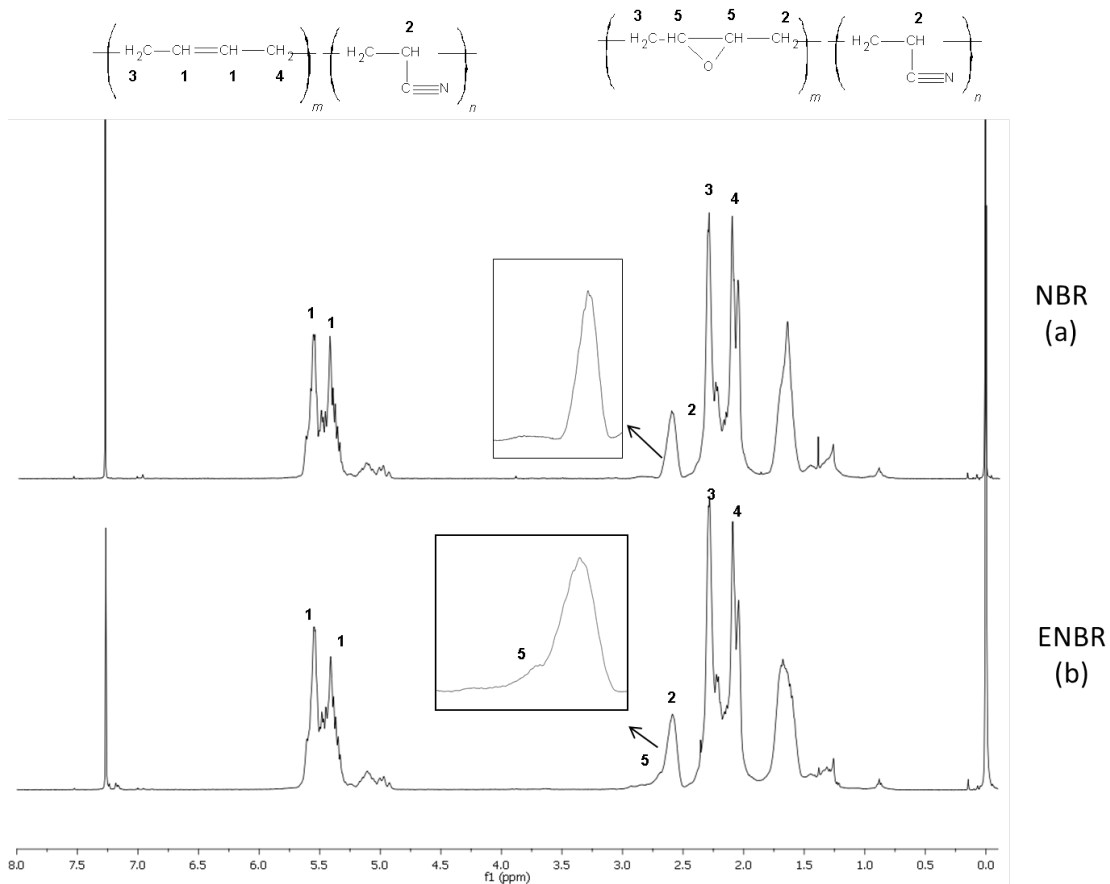


Figura 22. Espectros de RMN ^1H da Borracha Nitrílica a) não epoxidada e b) epoxidada

Para fins de caracterização também foi analisada a amostra da borracha natural 25% epoxidada (ENR 25) e a borracha natural não epoxidada (NR). A Figura 23 mostra os espectros de RMN ^1H obtidos. O sinal em 2,7 ppm é relativo aos hidrogênios da unidade cis-epóxi, conforme a literatura⁶⁵. Outro sinal característico em 1,3 ppm é atribuído aos hidrogênios do grupamento metila^{23; 68}.

Para o cálculo do grau de epoxidação da borracha natural, é utilizada a área do hidrogênio ligado ao grupamento epóxido em relação à área do hidrogênio da ligação dupla, cis (Equação 14):

$$x (\text{mol } \%) = \left(\frac{A_{H \text{ epox}}}{A_{H \text{ epox}} + A_{H \text{ C=C}}} \right) \times 100$$

14

onde ($A_{H \text{ epox}}$) é a área unitária do hidrogênio a 2,7 ppm e ($A_{H \text{ C=C}}$) é a área unitária do sinal em 5,4 ppm. O valor obtido é de 25 mol% para a borracha comercial ENR 25, o que está em acordo com os dados do fabricante.

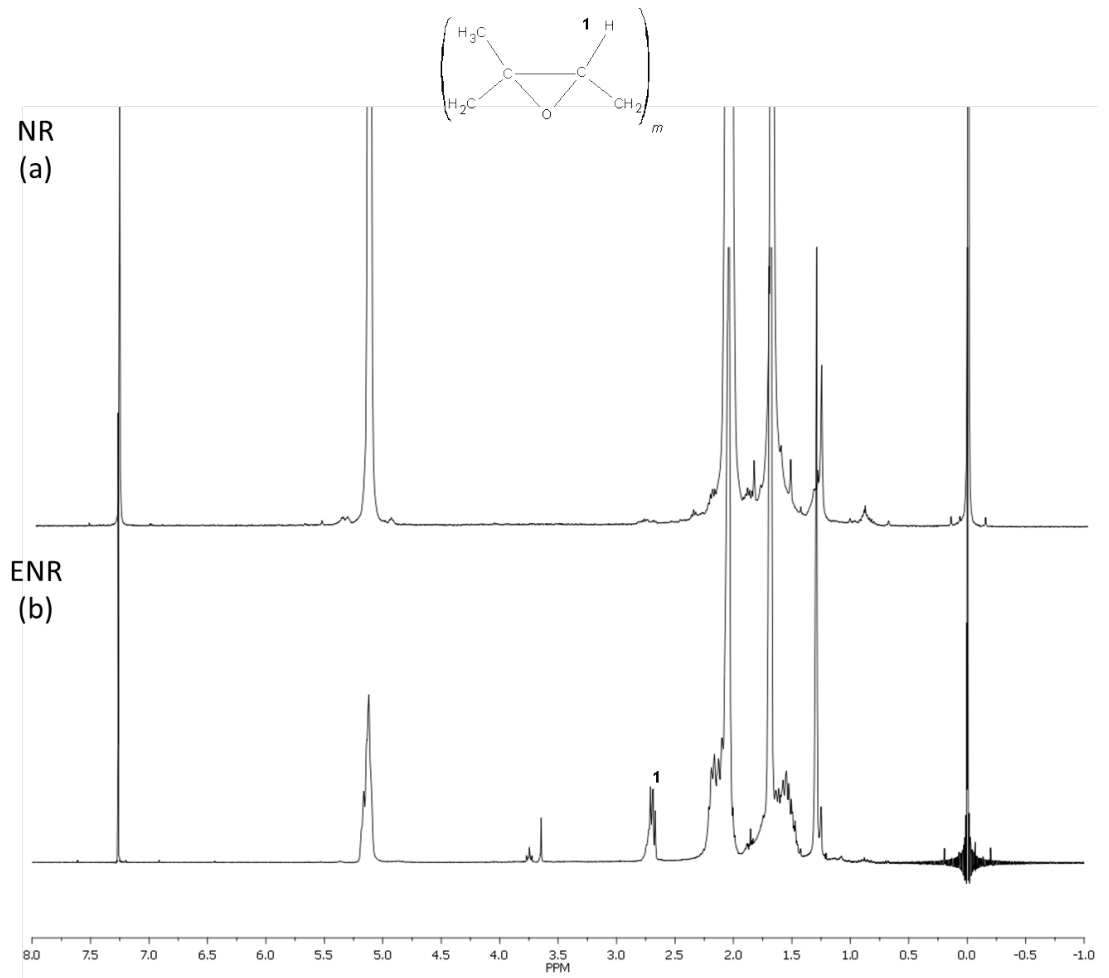


Figura 23. Espectros de RMN ¹H da Borracha Natural (a) não epoxidada e (b) borracha natural epoxidada

5.2 MASSAS MOLARES POR CROMATOGRAFIA DE PERMEAÇÃO EM GEL – GPC

A Tabela 3 apresenta as massas molares das borrachas comerciais epoxidadas, natural (ENR) e nitrílica ENBR), obtidas pela técnica de cromatografia de permeação em gel. Os resultados mostram altas massas moleculares e alta dispersão, típico de borrachas comerciais. O grau de dispersão da ENR é menor, provavelmente devido a algum tratamento mecânico prévio, antes da epoxidação.

Tabela 3. Massas molares das amostras borracha nitrílica epoxidada (ENBR) e borracha natural epoxidada (ENR)

Amostras	Mw (g/mol)	Mn (g/mol)	Mw/Mn
ENR	143,2 x 10 ³	49,1 x 10 ³	2,9
ENBR	385,9 x 10 ³	79,8 x 10 ³	4,8

5.3 PROPRIEDADES TÉRMICAS

As análises termogravimétricas foram realizadas com o objetivo de avaliar a estabilidade térmica, bem como o teor efetivo de carga incorporada. A Figura 24 apresenta os termogramas dos filmes híbridos da borracha natural epoxidada, ENR25, com 24 e 48 phr de GPTMS. A degradação das amostras ENR iniciou em 360 °C e terminou em torno de 480 °C. É possível verificar apenas um evento térmico principal, e com teor de resíduo proporcional ao teor de precursor inorgânico adicionado.

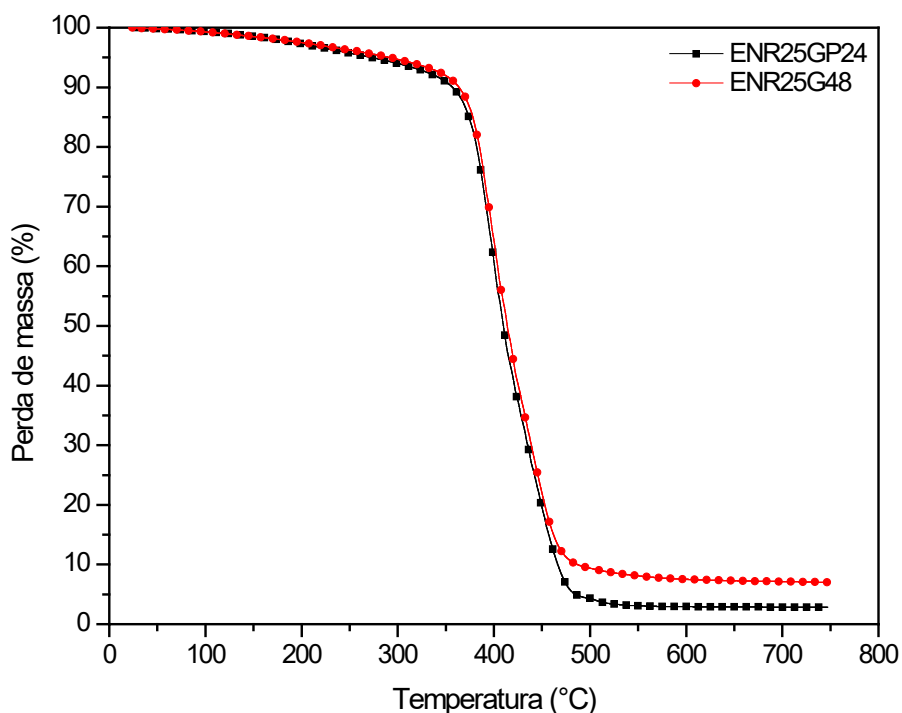


Figura 24. Termograma (TGA) da borracha natural epoxidada com diferentes quantidades de precursor inorgânico GPTMS.

No termograma referente às amostras das borrachas nitrílicas (Figura 25), é observado comportamento semelhante, com as temperaturas iniciais de decomposição em torno de 400 °C e temperaturas finais em torno de 500 °C, com um evento térmico principal e diferentes teores de resíduo, correspondente ao teor de precursor inorgânico (GPTMS) adicionado à reação. Como esperado, a estabilidade térmica da borracha NBR é um pouco superior à da borracha natural. O teor de resíduo do híbrido e dos compósitos são equivalentes.

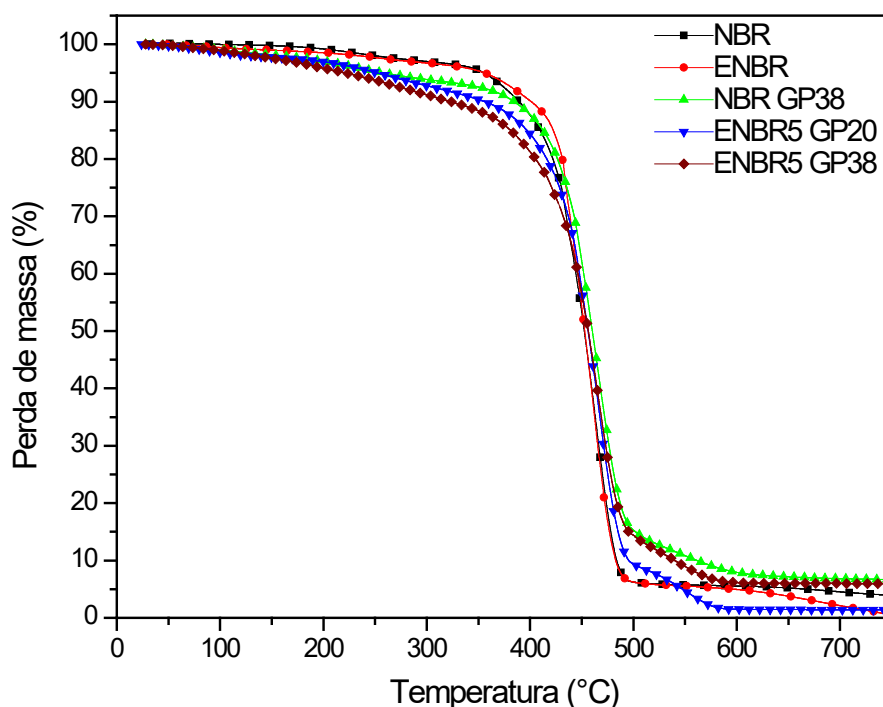


Figura 25. Termograma (TGA) dos híbridos da borracha nitrílica epoxidada e do compósito NBR GP38

A Tabela 4 apresenta a temperatura inicial de decomposição e os valores de resíduo experimental e o estimado teoricamente, assumindo que todo o precursor inorgânico teria se transformado em SiO_2 . Quanto menor é a dosagem de precursor inorgânico GPTMS, utilizada, maior é a diferença entre o valor estimado e o valor residual determinado experimentalmente. Isto deve-se ao procedimento experimental adotado, sendo uma dosagem manual e pequena. Isto ficou evidente na amostra ENBR5 GP20 pois, pela análise termogravimétrica, a amostra só contém 50% do precursor estimado na formulação.

Tabela 4. Dados análise termogravimétrica amostras ENR, ENBR e NBR com diferentes proporções de precursor inorgânico

Amostra	T Inicial (°C)	Teor residual estimado (%)	Teor residual encontrado (%)
ENR25 GP24	360	4,9	3
ENR25 GP48	360	8,0	7
ENBR5 GP20	400	4,2	2
ENBR5 GP38	400	7,0	6
NBR GP38	400	7,0	7

As Figura 26 e Figura 27 apresentam os termogramas obtidos por DSC para todas as amostras de borracha estudadas, natural e nitrílica, epoxidadas e não epoxidadas, formando compósito ou híbridos com GPTMS, e a Tabela 5 resume os valores de temperatura de transição vítrea determinados. Conforme a literatura, a temperatura de transição vítrea (T_g) da borracha natural não epoxidada (NR) é de aproximadamente, $-60\text{ }^\circ\text{C}$ ⁶⁵. A T_g da NR epoxidada aumenta com o teor de epoxidação. Este comportamento pode ser interpretado pelo aumento potencial de interações intermoleculares resultantes da inserção de grupos epóxido na cadeia principal quanto à redução da liberdade rotacional das unidades repetitivas modificadas.^{63; 64} Neste trabalho o valor de $\sim -44\text{ }^\circ$ foi determinado, para a ENR valor que corrobora com valores da literatura⁶⁵ e valores de $-36\text{ }^\circ\text{C}$ e $-41\text{ }^\circ\text{C}$, respectivamente, para os híbridos com 24 e 48 phr de GPTMS. Valores, estes muito próximos à T_g da ENR, o que significa que a formação do híbrido não influencia muito na mobilidade dos segmentos poliméricos.

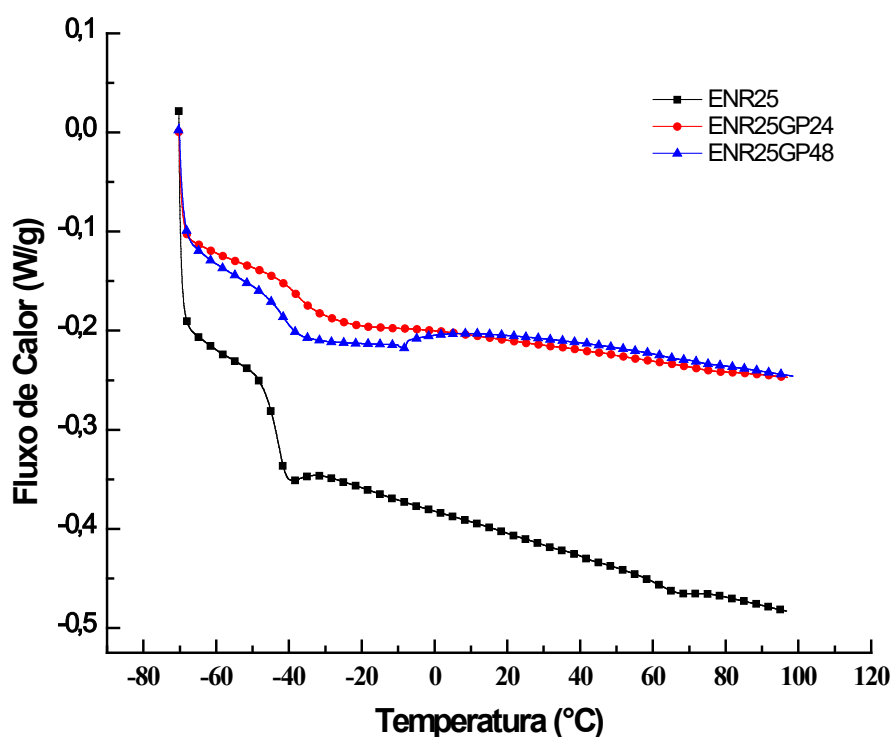


Figura 26. Termograma de DSC das amostras de Borracha Natural Epoxidada com diferentes teores de precursor inorgânico

A Figura 27 apresenta os termogramas obtidos para as amostras de borracha nitrílica, não epoxidada (NBR) e epoxidadas (ENBR). De forma semelhante à borracha natural, a Tg aumentou com o grau de epoxidação. A NBR (33% de acrilonitrila) apresentou uma Tg de -32 °C, enquanto a amostra epoxidada, um valor de -27 °C. A partir da variação da Tg foi possível estimar que o grau de epoxidação alcançado foi da ordem de 5%. No caso da NBR é a unidade de butadieno que é epoxidada. Em estudos anteriores realizados no laboratório envolvendo a epoxidação de polibutadieno comercial, pode-se determinar um aumento de ~0,8°C por grau de epoxidação.⁶⁶ Na formação do compósito NBR GP38, houve, igualmente, um aumento na Tg, que pode ser atribuído à presença da carga na borracha. Os grupamentos OH presentes na

sílica podem interagir com os átomos de hidrogênio presentes nas unidades de butadieno e, dessa forma, diminuir a flexibilidade das cadeias. Com a formação da rede híbrida devido à inclusão de GPTMS houve uma maior redução da mobilidade das cadeias, o que se refletiu em mais um aumento na temperatura de transição vítrea. Tanto nos híbridos quanto no compósito foi observada apenas uma transição.

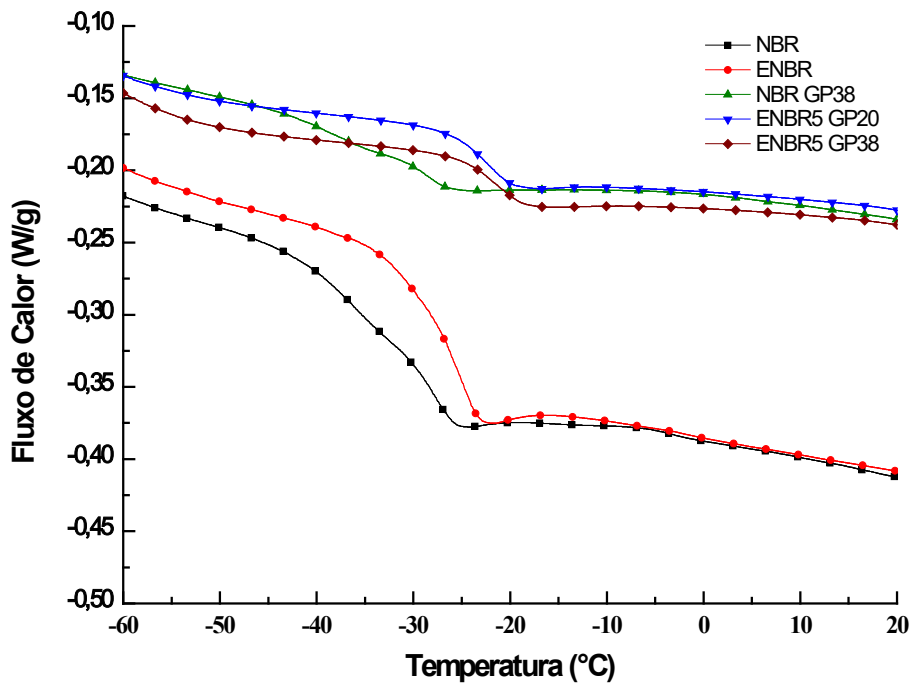


Figura 27. Termograma de DSC dos filmes de NBR e ENBR, do compósito NBR GP38 e dos híbridos ENBR5 GP20 e ENBR GP38

Tabela 5. Valores de Tg obtidos a partir dos termogramas de DSC das amostras de borracha natural e borracha nitrílica epoxidadas e não epoxidadas

Amostra	Tg (°C)
ENR	-43,7
ENR25 GP24	-36,1
ENR25 GP48	-41,4
NBR	-31
ENBR	-27
NBR GP38	-28
ENBR5 GP20	-23
ENBR5 GP38	-22

5.4 PROPRIEDADES MECÂNICAS E GRAU DE INCHAMENTO

Para aprimorar as propriedades das matrizes poliméricas é necessária a adição de cargas. Quanto melhor for a dispersão e a interação destas cargas com a matriz, melhores serão as propriedades finais do material, ou seja, maior será o grau de reforço fornecido pela carga (inorgânica) à matriz polimérica (orgânica).

Para a obtenção dos filmes híbridos orgânico-inorgânicos através do processo sol-gel é necessário inicialmente que ocorra a reação de hidrólise dos grupamentos alcóxidos presentes no precursor inorgânico GPTMS. Os grupamentos silanóis reagem entre si formando a sílica *in situ*. Paralelamente, o

polímero epoxidado na presença de ácidos (BF_3) sofre abertura do anel epóxido formando hidroxila. Os grupos hidroxila da borracha estão aptos a reagirem com as hidroxilas resultantes da hidrólise do precursor GTPMS, resultando no material híbrido em estrutura tridimensional.

As medidas de inchamento demonstram o grau de interligação da matriz polimérica com a fase inorgânica formada a partir da policondensação dos organosilanos. É, portanto, um indicativo de que houve ligação química entre os grupamentos epóxidos da borracha e os grupamentos hidroxila dos silanos hidrolisados. O processo de interligação forma uma rede tridimensional onde não é mais possível realizar a dissolução da matriz polimérica em solvente orgânico. Ao adicionar um solvente termodinamicamente adequado ocorre o inchamento, ou seja, o solvente é absorvido nos espaços vazios da rede tridimensional. Quanto maior a quantidade de solvente absorvida, menor é a densidade de interligações.

Na Figura 28 são apresentados valores do grau de inchamento Q para as amostras de ENR e ENBR em função do teor do precursor inorgânico. Para as amostras de ENR pode ser observado que os filmes apenas incharam, ou seja, não dissolveram. Estes apresentam um grau de inchamento inversamente proporcional ao teor de sílica incorporado. Isto é um indicativo de que houve a formação do material híbrido, que a densidade de ligações entre a sílica e a borracha é maior, quanto maior o teor de agente precursor. A amostra de ENBR5 GP20 apresentou um grau de inchamento maior do que à correspondente amostra de ENR (ENR25 GP24), o que pode ser explicado pelo baixo teor de GTPMS de fato incorporado, comprovado pelas medidas de TGA e menor grau de epoxidação. A rede foi formada, mas é uma rede muito mais aberta, com menor número de pontos de interligação por cm^3 do que no caso da ENR25 GP24. A amostra ENBR5 GP38 apresentou o menor valor de inchamento que deve ser resultado da sua morfologia, do teor de borracha por unidade de massa do filme bem como função da afinidade do solvente tolueno pela borracha NBR, comparado com a borracha de NR. Esta propriedade também influencia nas propriedades mecânicas e resistência à corrosão ^{19; 69}.

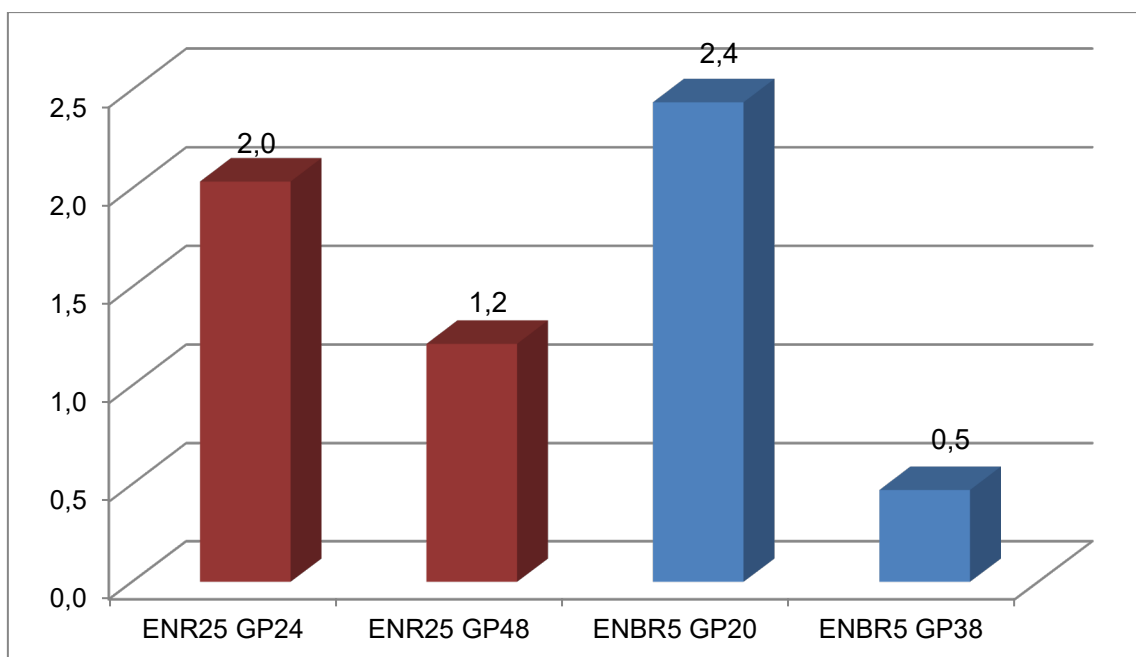


Figura 28 . Grau de inchamento das amostras com diferentes teores de GPTMS, em tolueno, a 25 °C

O comportamento frente à tensão-deformação de todas as amostras é apresentado nas Figura 29 e Figura 30. Comparando as amostras de ENR (Figura 29), pode ser constatado que a tensão de deformação é proporcional ao teor de precursor inorgânico, evidenciando que a carga gerada *in situ* melhora as propriedades mecânicas ⁶⁹. Esses resultados corroboram com os valores obtidos no grau de inchamento, onde a amostra com maior quantidade de precursor inorgânico apresenta menores valores de inchamento. O mesmo comportamento é observado nas amostras de borracha nitrílica, ENBR (Figura 30), no entanto, estas amostras apresentam maiores valores de deformação. No entanto, ao se comparar as tensões a 50 e 100% de deformação, constata-se que as amostras de ENR com teores equivalentes em sílica, apresentaram tensões maiores.

Deve ser lembrado, que as propriedades mecânicas são uma consequência de características estruturais e interações microscópicas presentes o material. Enquanto alguns fatores podem agir em sinergia, outros

podem até atuar em sentido contrário. A diferença de comportamento dos híbridos de ENR e ENBR deve ser atribuído à natureza química e ao grau de epoxidação das unidades estruturais que constituem as mesmas. Enquanto a borracha natural contém 25% de suas unidades estruturais epoxidadas, a NBR apresenta apenas 5 % de unidades de butadieno, lembrando, ainda, que a NBR é um copolímero, com 67%, em massa, de butadieno e o restante sendo acrilonitrila. Portanto, o número de ligações covalentes formadas entre a fase elastomérica na ENR e a sílica, deve ser maior do que na ENBR, fazendo com a tensão necessária para deformar a fase elastomérica no caso da ENR seja maior, para uma determinada deformação (ex. 90% de deformação), e justificando valores menores de deformação na ruptura. Material mais rígido deforma menos. Por outro lado, os grupamentos – CN contribuem para as propriedades, tanto da borracha quanto para o híbrido. Os grupamentos – CN devem estar interagindo com os hidrogênios dos grupamentos hidroxila da sílica e sendo responsáveis pelos valores de tensão de ruptura maiores. O baixo grau de inchamento, no equilíbrio, do híbrido ENBR5 GP38 é uma evidência desta interação.

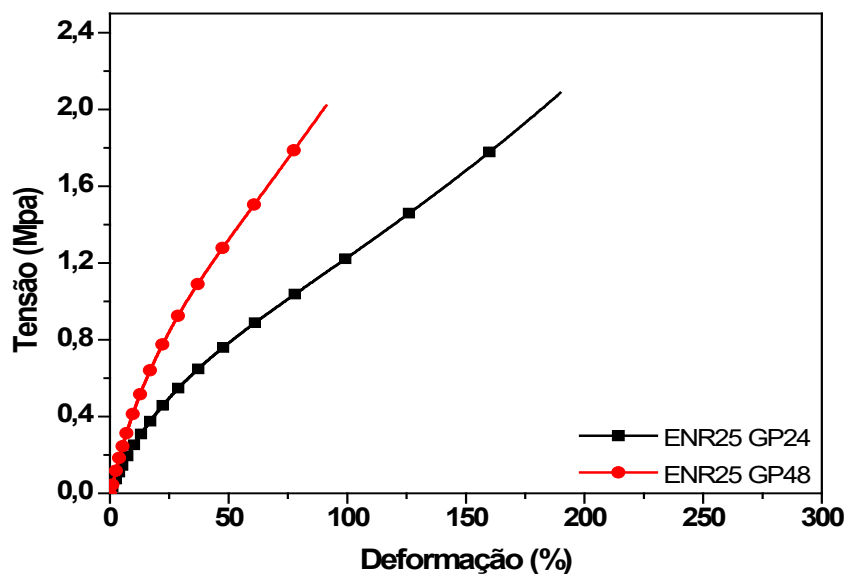


Figura 29. Curvas de Tensão versus Deformação dos filmes híbridos de ENR.

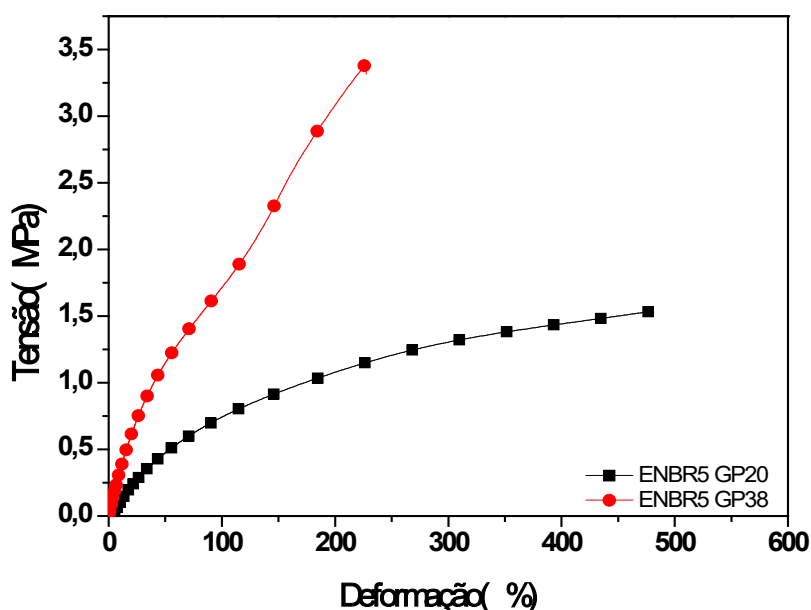


Figura 30. Curvas de Tensão versus Deformação dos filmes híbridos de ENBR

5.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA – MEV

A Figura 31 apresenta as imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura, MEV, das amostras ENR. Na amostra sem precursor inorgânico (Figura 31a) é observada uma superfície lisa, sem a presença de uma segunda fase. As demais imagens, com precursor inorgânico, mostram que está presente uma segunda fase dispersa em forma de domínios em formato esférico. O número de domínios é proporcional ao teor de precursor incorporado. Na amostra com 24phr (Figura 31b) é possível observar que a fase inorgânica formada pela sílica está dispersa na matriz com alguns poucos domínios maiores e com domínios menores e bem distribuídos. Na amostra com 48phr, que possui o dobro do precursor GPTMS, é possível observar mais aglomerados de sílica, os quais conferiram melhores propriedades mecânicas ao filme, bem como menor grau de inchamento (Figura 31c). Para ambas as amostras (24 e 48phr) é verificada uma boa interação entre as fases.

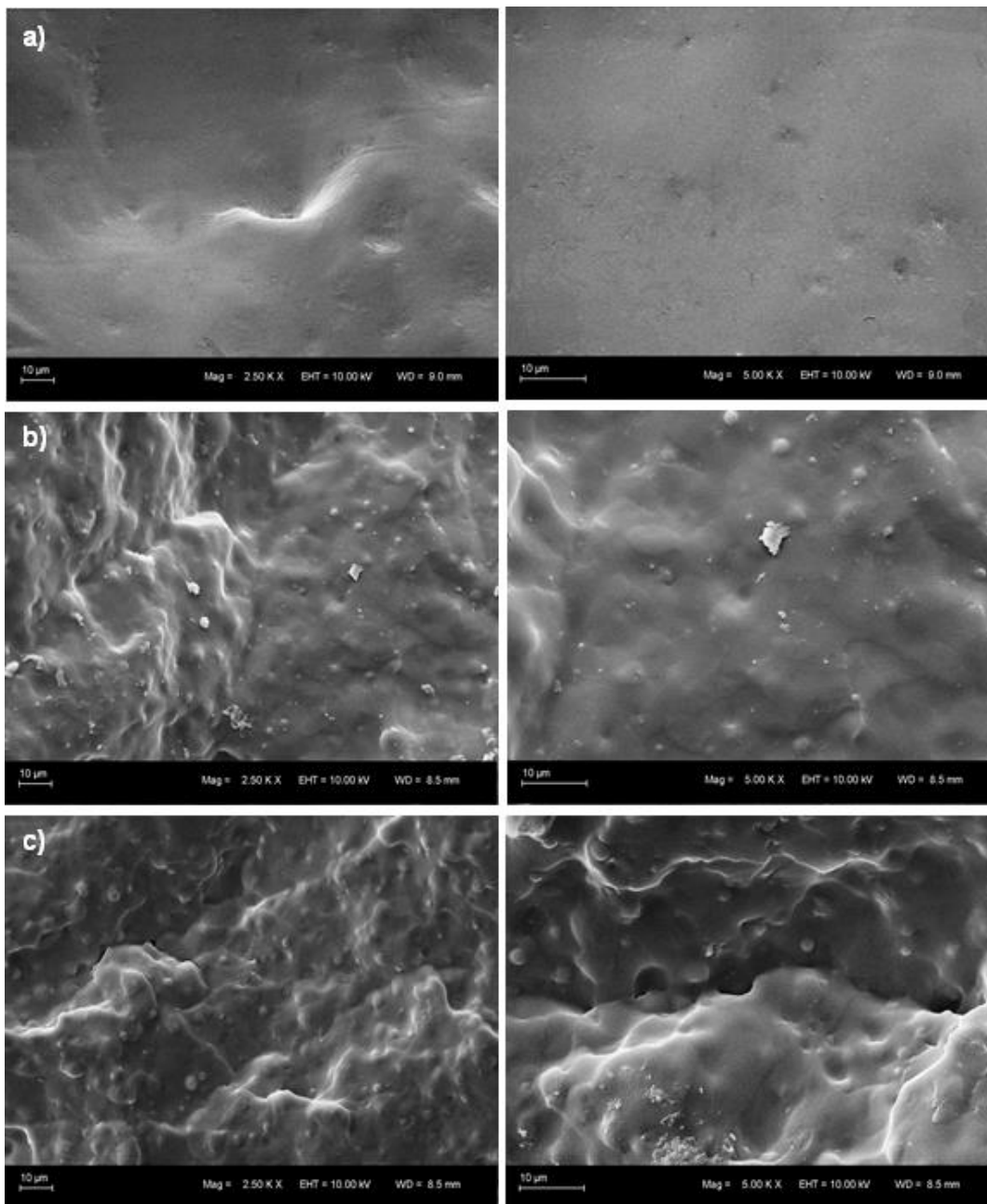


Figura 31. Micrografias dos filmes: a) ENR25; b) ENR25 GP 24; c) ENR25 GP 48 (magnificações 2.500x e 5000x)

Na Figura 32 são apresentadas as micrografias das amostras ENBR. Na amostra sem precursor (Figura 32a) também é observado uma superfície lisa, homogênea. Tanto na amostra com 20phr (Figura 32b) quanto na amostra com 38 phr de GTPMS, pode ser visualizada a formação de uma segunda fase inorgânica, com o tamanho das partículas proporcional ao teor de precursor

inserido na formação do híbrido. Pode se constatada, também, a presença de vazios na superfície de fratura da amostra ENBR 38 (Figura 32c), o que pode ser indicativo de domínios não ligados diretamente à fase elastomérica, mas atuando como carga de reforço e conferindo propriedade mecânica ao filme, como visto na Figura 30. Igualmente, para esta amostra, o grau de inchamento foi bem inferior às demais amostras nitrílicas, o que caracteriza uma rede mais densa.

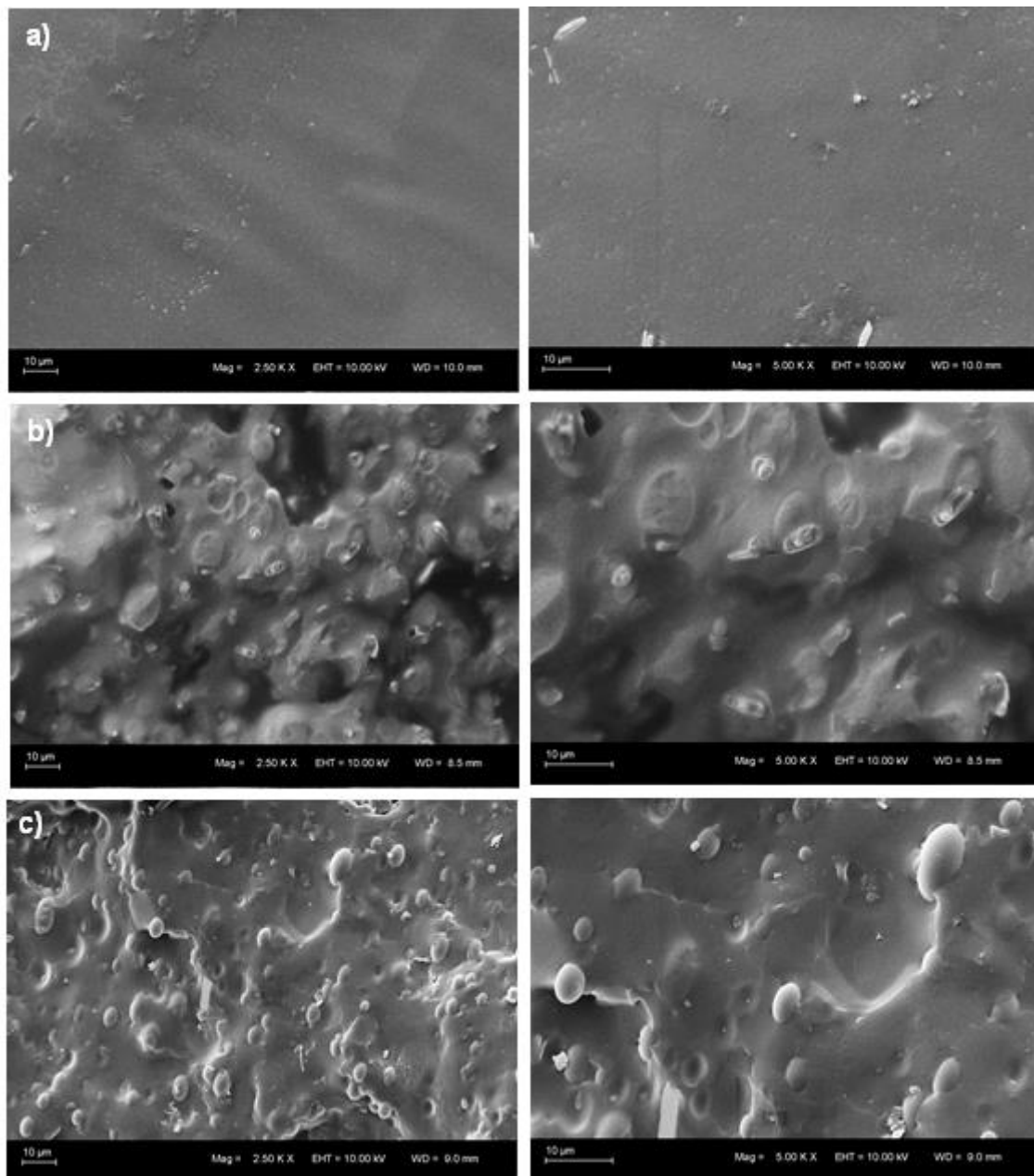


Figura 32. Micrografias dos filmes: a) ENBR 5; b) ENBR5 GP 20phr; c) ENBR5 GP38 (magnificações 2.500x e 5000x)

Os grupamentos silanóis podem condensar entre si após a sua hidrólise, como também podem reagir com os grupamentos epóxi da borracha, gerando assim uma co-reticulação entre a matriz polimérica e a sílica, podendo formar duas fases, sendo uma fase rica em polímero e outra fase rica em sílica, onde os domínios de sílica são proporcionais ao teor de precursor incorporado. Os resultados obtidos corroboram com a literatura, isto é, quanto melhor for a distribuição da carga e a sua interação com a matriz polimérica, neste caso a sílica, melhores serão as propriedades obtidas.

5.6 ANÁLISE POR ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA

Através da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica é possível avaliar a proteção anticorrosiva proporcionada pela borracha natural e borracha nitrílica, na presença de diferentes teores de precursor inorgânico. Os recobrimentos foram aplicados em substratos de aço carbono AISI 1020, que é amplamente utilizado em tubulações. Os corpos de prova foram submersos em solução aquosa NaCl 3,5% em massa, simulando água do mar, e avaliados ao longo de 28 dias de imersão. As amostras analisadas e suas variações constam na Tabela 2.

5.6.1 Borracha Natural Epoxidada

a) Borracha natural ENR25

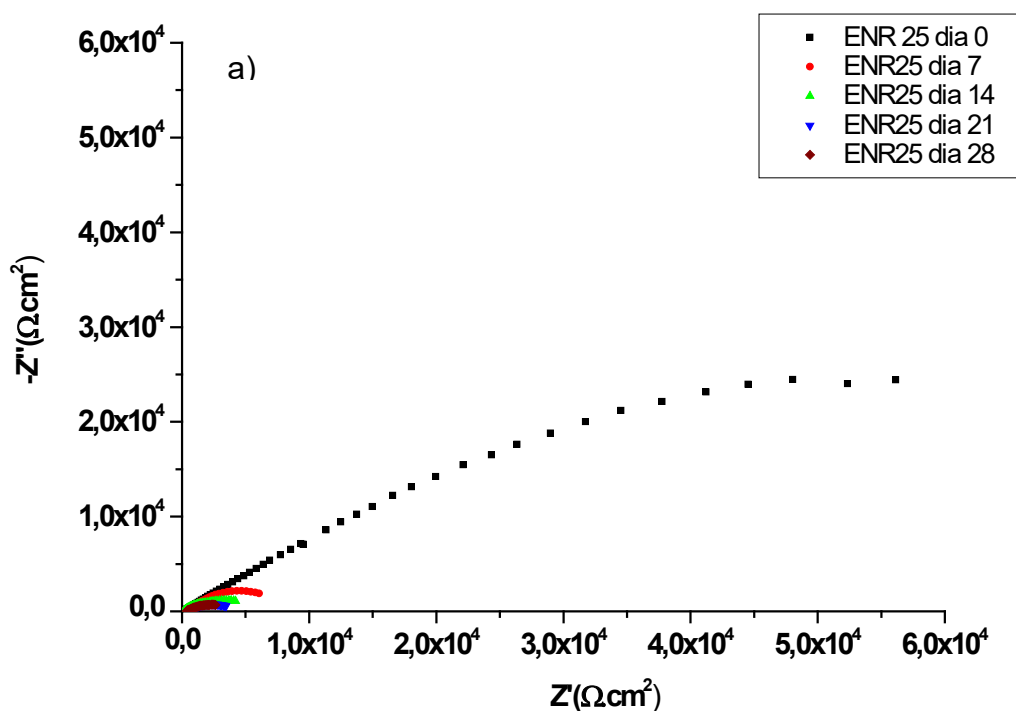
A Figura 33 apresenta os diagramas de Nyquist (Figura 33a e Figura 33b) e diagramas de Bode (Figura 33c) para o aço AISI 1020 revestido com ENR25 ao longo dos 28 dias de imersão em solução salina. Os diagramas de Nyquist

mostram um arco capacitivo incompleto no momento da imersão. A interseção do arco com a abcissa, na alta frequência, corresponde à resistência iônica da solução ou do filme de borracha (R_s), e é mostrado com mais detalhe na Figura 33b. O diâmetro do arco, que diminui com o aumento o tempo de imersão, está relacionado com a resistência total do filme de revestimento (R_T). Esse comportamento é resultado da corrosão do aço que ocorre na interface metal/filme, devido à entrada da solução salina através poros do filme. No 21º de imersão, é observado um deslocamento do arco para maiores resistências em alta frequência devido aos produtos de corrosão formados (compostos oxihidróxidos de ferro) que estão na forma de partículas coloidais, não dissociados, aumentando a R_s nas proximidades da superfície do corpo de prova. Com o tempo de imersão, a R_s diminui novamente de valor, devido à difusão desses produtos de corrosão para o seio da solução. Os menores valores de R_T com o tempo de imersão evidenciam uma diminuição das propriedades de barreira do filme de ENR contra a corrosão do aço, que permite a oxidação do substrato metálico através da entrada de cloreto por seus poros.

A corrosão do aço provocada pelos íons cloreto compete com a formação de óxidos e hidróxidos de ferro passivantes, atacando a superfície metálica, como é mostrado nas reações 15 a 18. Dessa forma, o Fe metálico (Fe^0) se oxida e passa para a solução como íons Fe^{2+} .



O diagrama de Bode (Figura 33c) apresenta uma reta inclinada na região de baixa e média frequência, mostrando o caráter capacitivo do sistema metal/filme/solução, onde o filme de borracha atua como um dielétrico. Com o tempo de imersão, a impedância total na baixa frequência diminui de valor, indicando a diminuição do efeito de barreira do filme de borracha natural. No patamar de resistência, na alta frequência, a impedância representa a resistência iônica da solução ou do filme (R_s) e varia de valor com o tempo de imersão devido aos produtos de corrosão nas proximidades do corpo de prova.



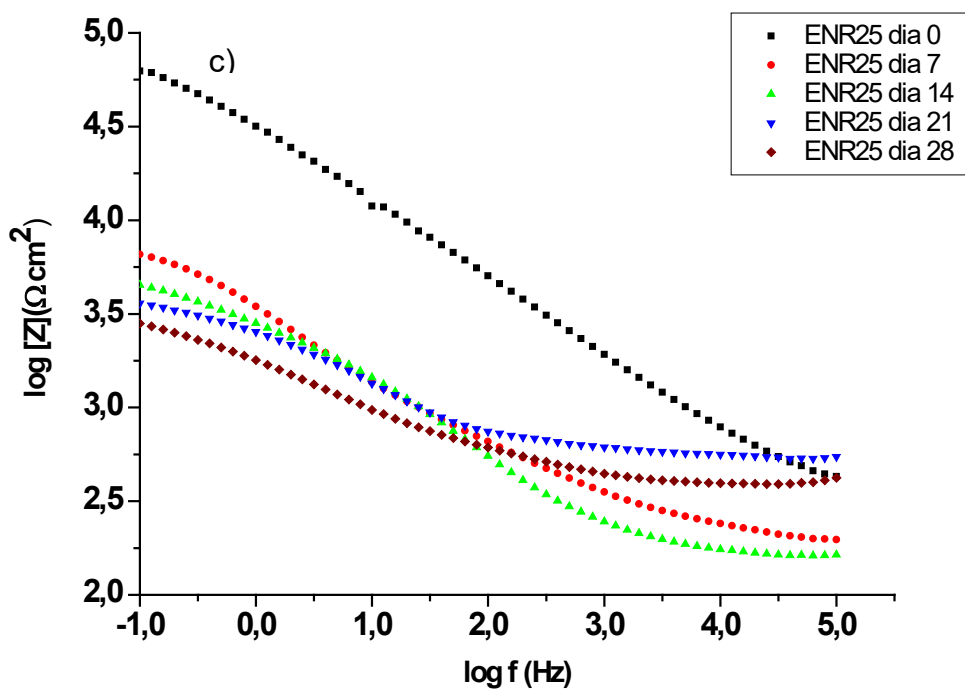
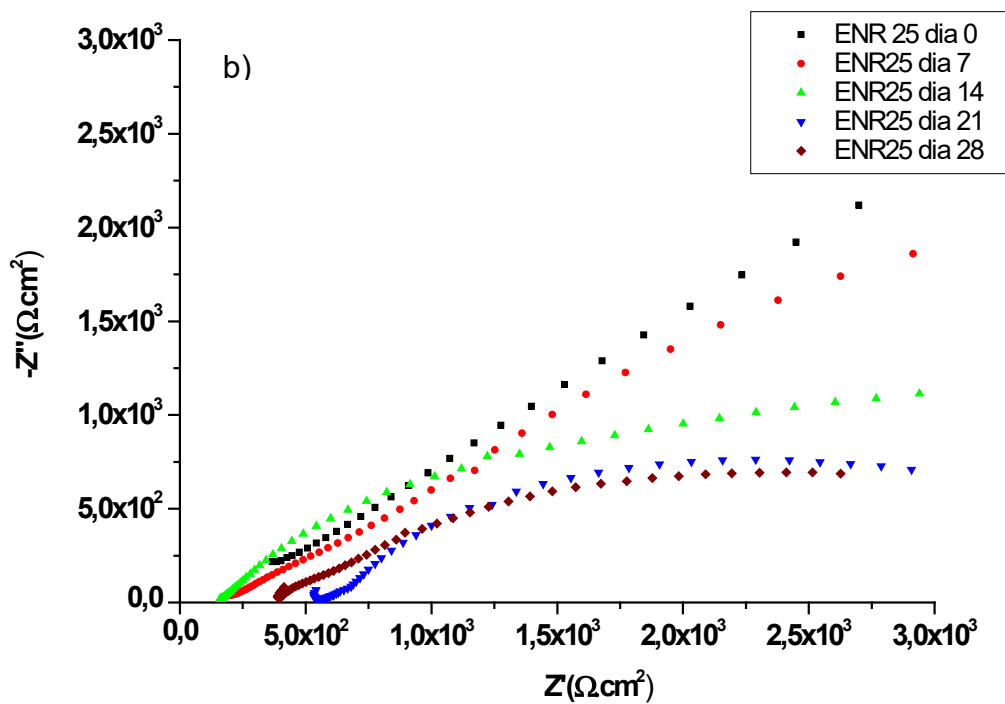


Figura 33. Diagramas de Nyquist, completo (a) e na alta frequência (b), e

Diagrama de Bode (c) para o aço AISI 1020 revestido com ENR25 ao longo do tempo de imersão em NaCl 3,5%, em PCA.

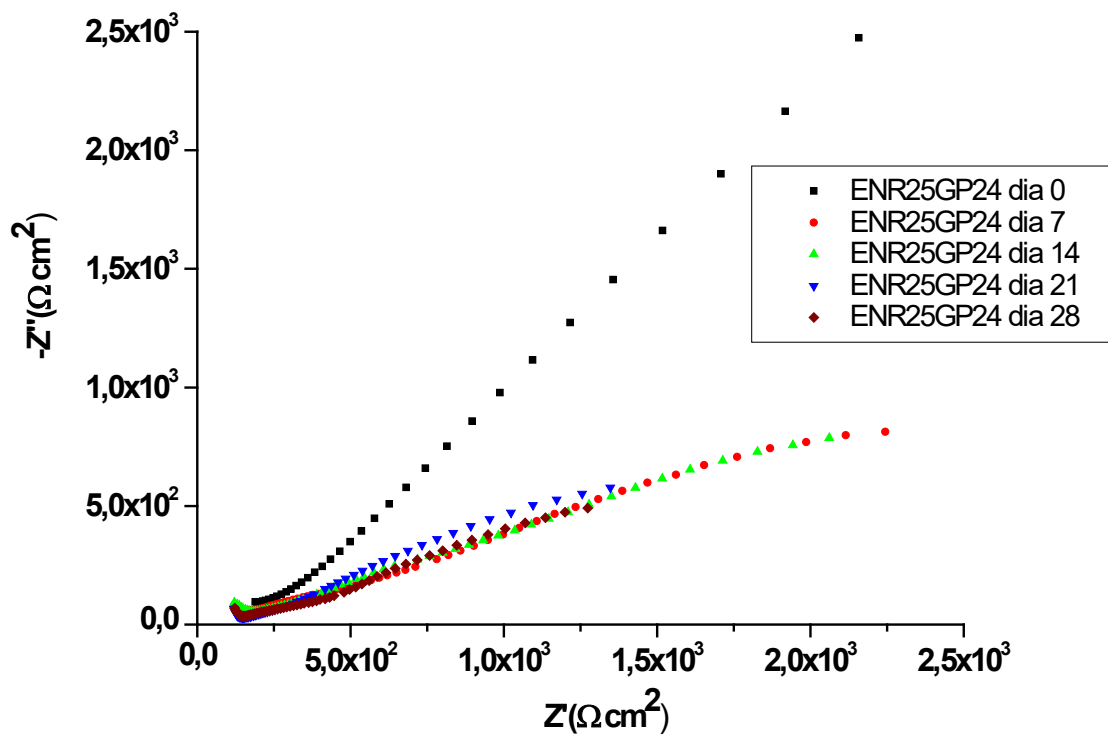
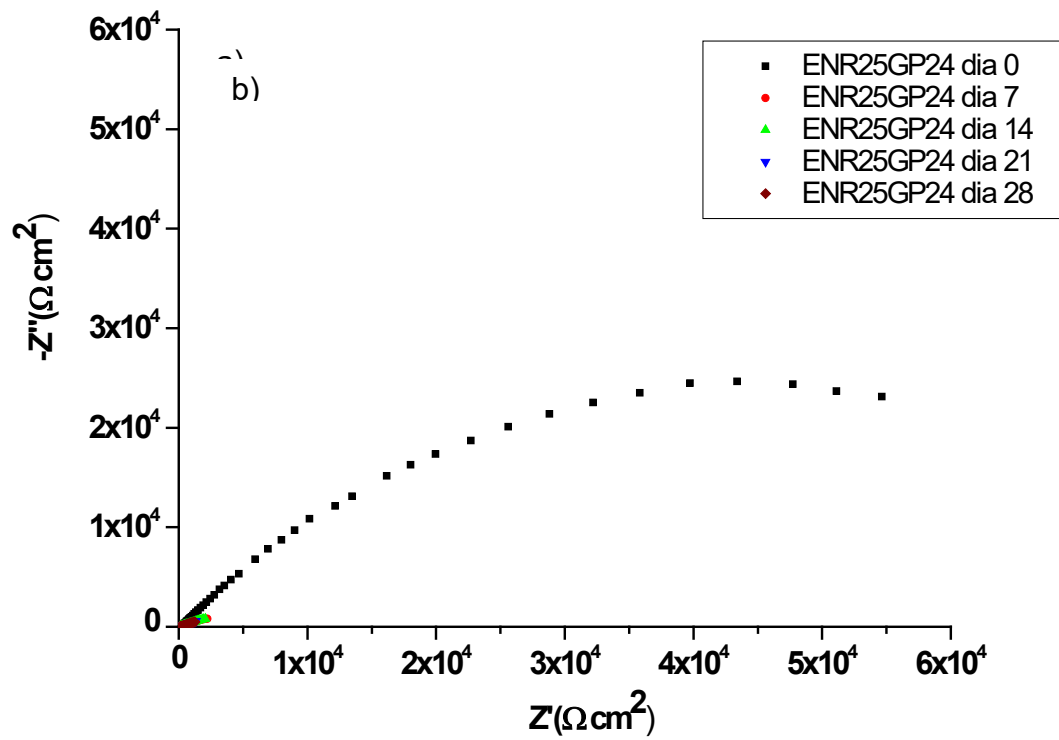
b) Borracha natural ENR25GP24 e ENR25GP48

A Figura 34 apresenta os diagramas de Nyquist (34a), com detalhe na alta frequência (34b), e os diagramas de Bode (34c) para o aço AISI 1020 recoberto com o filme híbrido formado a partir da borracha natural e do precursor inorgânico GPTMS (ENR25 GP24), ao longo dos 28 dias de imersão em solução salina. O diagrama de Nyquist, durante todo o tempo de imersão, apresenta um arco capacitivo incompleto, que praticamente não sofre influência do tempo de imersão. Comparando os resultados das Figura 33a e Figura 34a, isto é, para filmes de borracha com e sem precursor, os valores de resistência total são da mesma ordem de grandeza. Entretanto, as amostras com precursor sofrem menos influência do tempo de imersão na região da alta frequência (Figura 34b). Com o tempo de imersão, os diâmetros dos arcos diminuem de valor, indicando uma diminuição de R_T . Esses resultados mostram que os filmes com precursor são mais estáveis, devido a uma melhor adesão ao substrato, ou a um menor número de poros, mas não evitam a entrada de solução e o ataque do substrato.

Figura 34

Nos diagramas de Bode (Figura 34 c) é observado uma reta inclinada com pouca variação na impedância total do sistema para os primeiros 14 dias de imersão. No 21º dia, a impedância total do sistema diminui, mas se estabiliza até o último dia de avaliação, isto é, no 28º dia, mostrando uma diminuição do efeito protetor do revestimento. Comparando os resultados das Figura 33c e Figura 34c, é possível observar uma menor variação dos valores de impedância total do sistema metal/filme/solução com o tempo de imersão, provavelmente devido à estabilização do filme na presença do precursor.





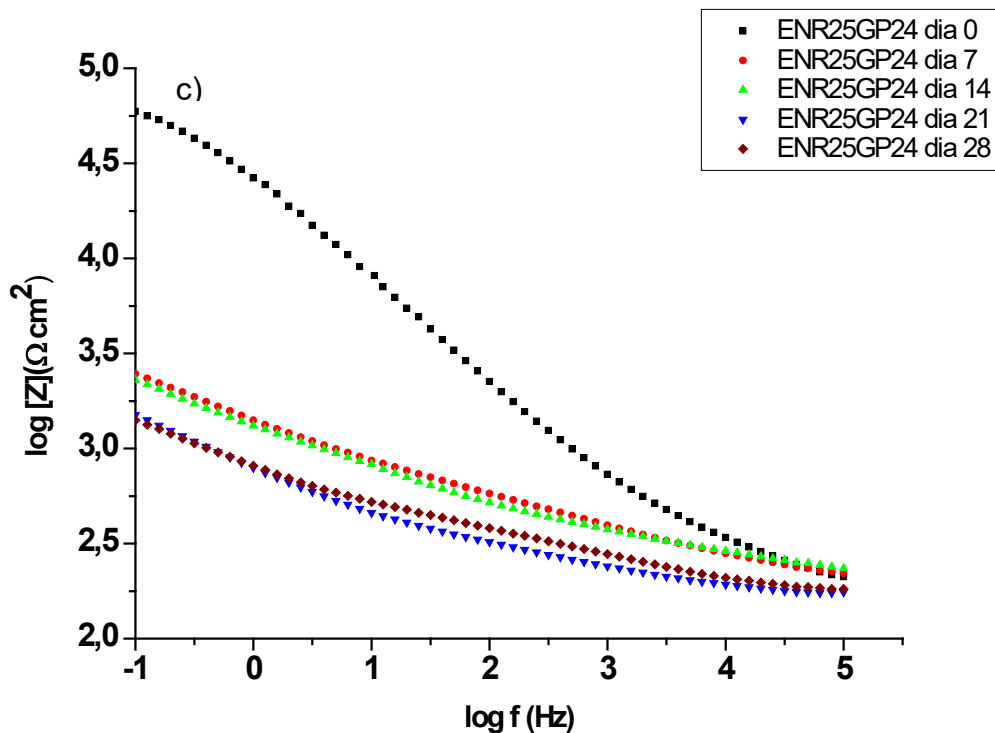
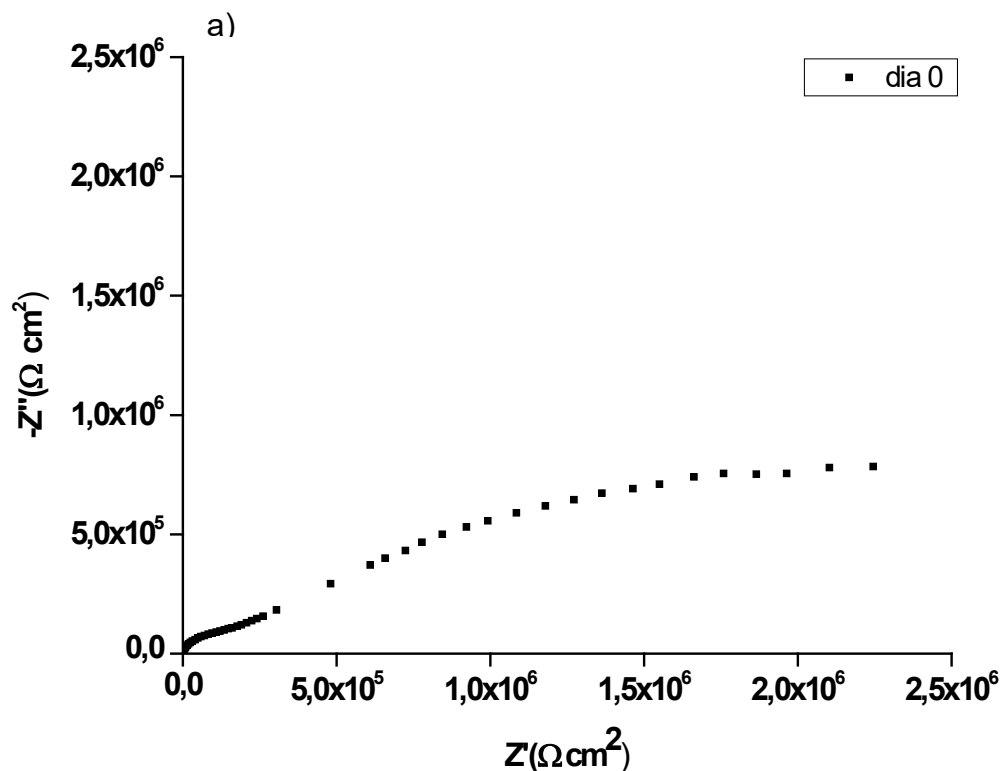
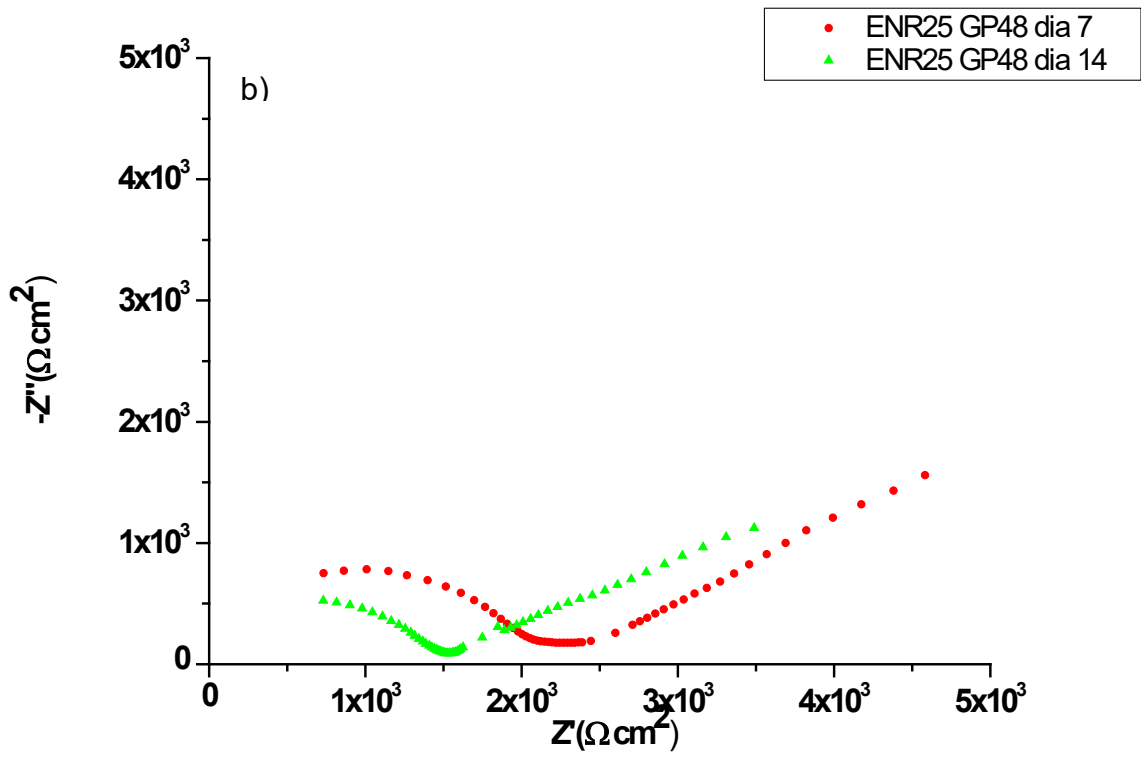


Figura 34. Diagramas de Nyquist, completo (a) e na alta frequência (b) e de Bode (c) para o aço AISI 1020 revestido com ENR25GP24 ao longo do tempo de imersão em NaCl 3,5%, em PCA.

A Figura 35 apresenta os diagramas de Nyquist (Figura 35a, para o momento da imersão, 35b para toda a faixa de frequência analisada, e 35c, na região da alta frequência) e os diagramas de Bode (Figura 35d) para o aço AISI 1020 revestido com o filme híbrido ENR25 GP48, ou seja, com o dobro de precursor inorgânico. No momento da imersão, os diagramas de Nyquist apresentam um arco capacitivo na alta frequência, seguido de um segmento de reta característico da impedância de Warburg, que representa a impedância devido ao transporte de massa por difusão. Com o aumento do tempo de imersão, o arco capacitivo diminui de diâmetro, bem como a impedância de Warburg. Portanto, a resposta de impedância do sistema mostra a perda do caráter capacitivo, isto é, do efeito barreira causado pelo filme de borracha, e o

aumento do caráter difusional. Isso indica que a solução penetra através dos poros do filme, ao longo do tempo, e a cinética da oxidação do substrato metálico é função do transporte de íons cloreto até a superfície do metal. Entretanto, a partir do 21º dia de imersão, a impedância total do sistema apresenta um aumento de valor, provavelmente devido ao preenchimento dos poros do revestimento com produtos de corrosão, que dificultam a entrada de solução e a oxidação contínua do aço. Os diagramas de Bode mostram que a impedância total do sistema é alta no momento da imersão, diminui com o tempo e, a partir do 21º, aumenta bruscamente. Também evidenciam o caráter resistivo do filme de borracha, devido ao movimento iônico da solução salina dentro dos poros do filme.





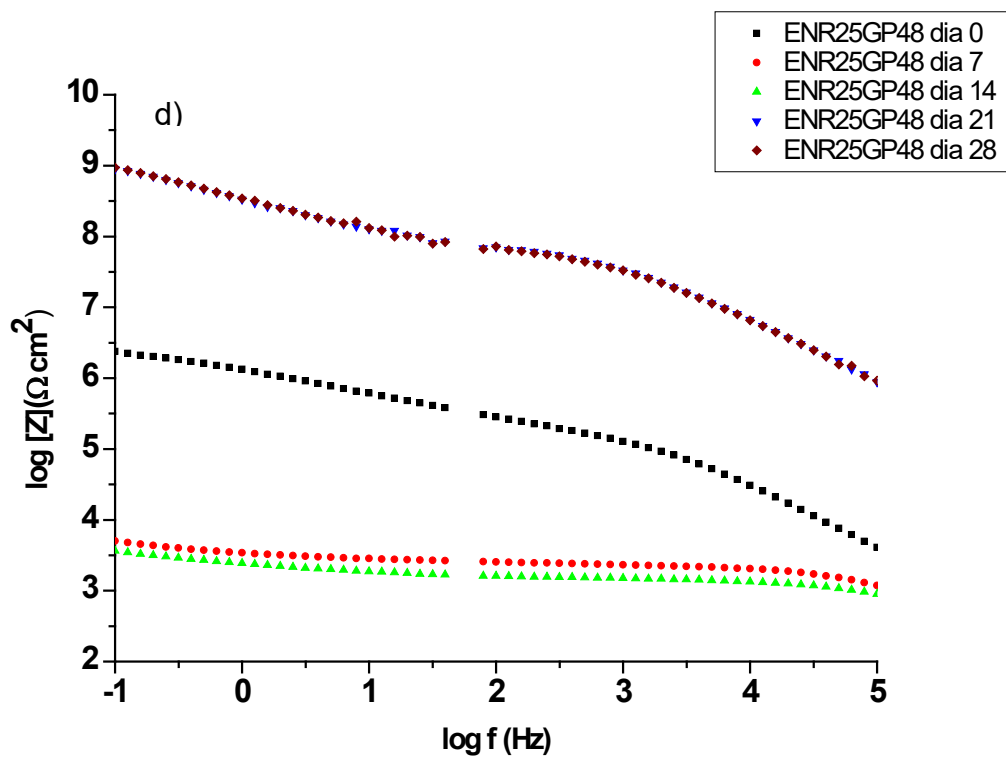
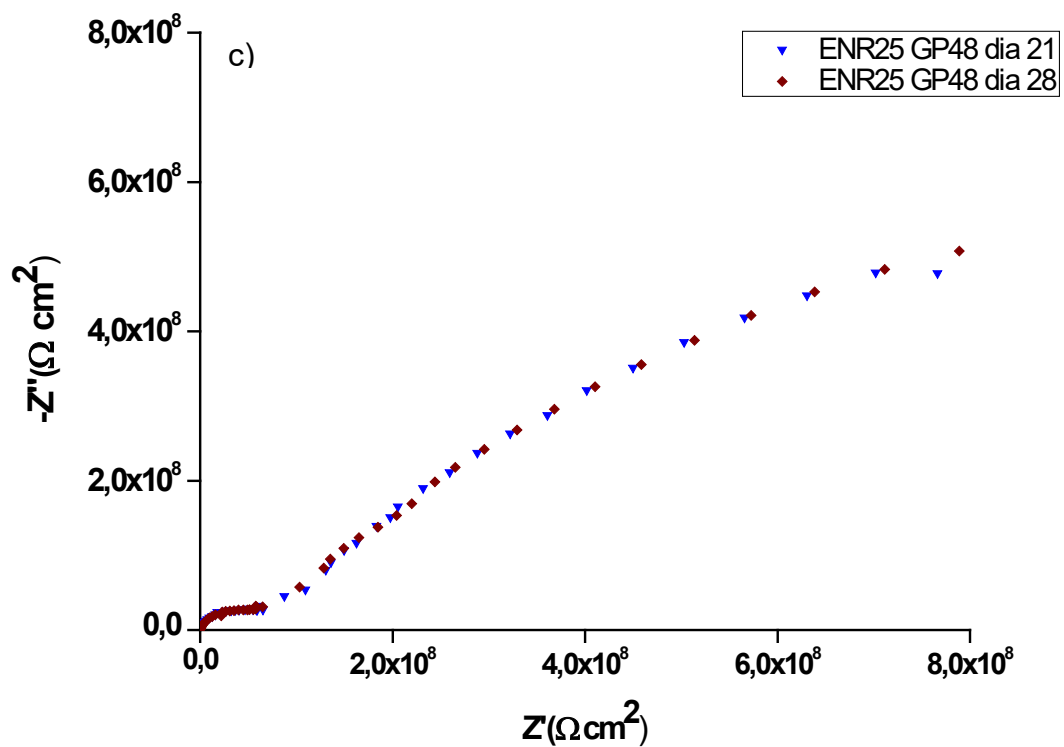


Figura 35. Diagramas de Diagramas de Nyquist, completo para o momento da imersão (a), para os dias 7 e 14 de imersão (b), para os dias 21 e 28 de imersão

(c), e de Bode (d) para o aço AISI 1020 revestido com ENR25 GP48 ao longo do tempo de imersão em NaCl 3,5%, em PCA.

A Figura 36 apresenta os diagramas de Bode obtidos no 14^o dia de imersão para o aço AISI 1020 recoberto com borracha natural epoxidada com diferentes teores do precursor inorgânico, GPTMS, possibilitando analisar a influência do GPTMS no desempenho do recobrimento e na efetiva proteção do substrato metálico com o tempo de imersão.

Este diagrama mostra que a adição do GPTMS reforça a atuação de barreira de proteção da borracha entre o substrato metálico e a solução salina. O revestimento formado pela ENR25 GP48, que possui a maior quantidade de GPTMS adicionado, apresenta os maiores valores de impedância total, indicando maior resistência à entrada de solução através dos poros e maior caráter capacitivo. Os maiores valores de impedância para a amostra com o revestimento ENR25 GP48, principalmente na alta frequência, indicam a maior resistência dessa borracha aos processos de oxidação do ferro, provavelmente devido à maior adesão ao substrato metálico.



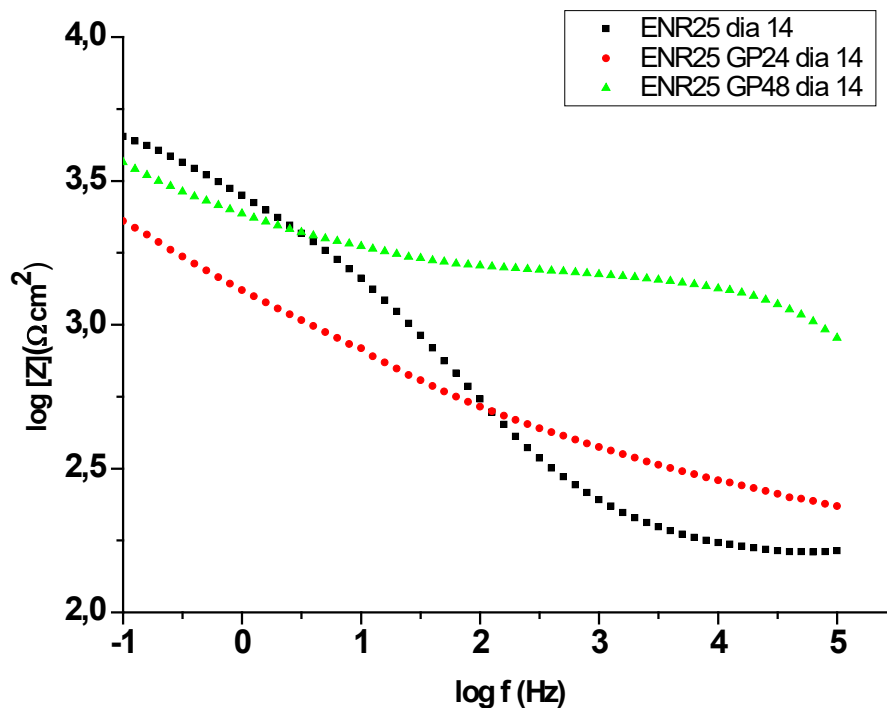


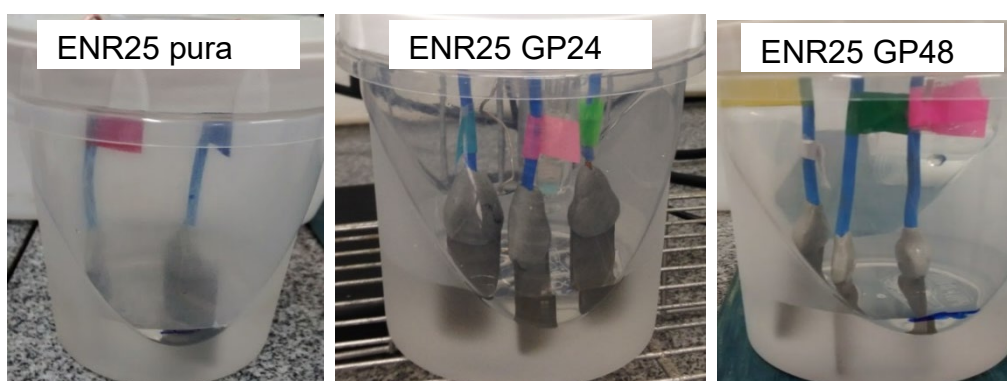
Figura 36. Diagramas de Bode para o aço AISI 1020 revestido com ENR25, ENR25 GP24 e ENR25 GP48 no 14º dia de imersão em NaCl 3,5%, em PCA

A Figura 37 apresenta as células utilizadas para as medidas eletroquímicas no início (a), aos 14 dias (b) e no final (c) dos ensaios, após 28 dias. Os ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica foram realizados em Potencial de Circuito Aberto (PCA), não destrutivo, ou seja, a corrosão é causada pela ação do meio em função do tempo.

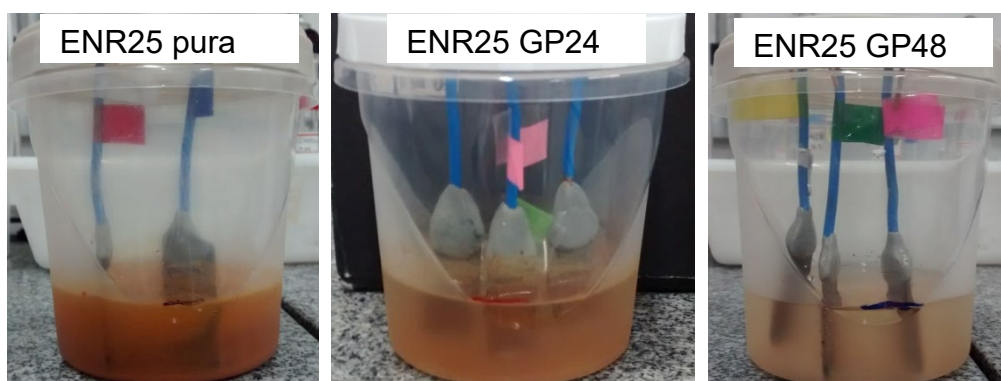
A mudança de aspecto causado pela deposição das espécies oxidadas nas superfícies dos corpos de prova e no meio em que se encontram evidenciam a ocorrência de corrosão. Diferentes produtos de corrosão podem ser obtidos de acordo com as características do processo, do meio e do substrato. A formação do óxido preto corresponde à oxidação do ferro em magnetita (Fe_3O_4), nos locais onde a solução está diretamente em contato com o metal. O surgimento de uma camada castanho avermelhada, também conhecida como ferrugem, é devido à

formação do Fe_2O_3 nos locais que possuem maior exposição ao oxigênio⁴⁵. Para o aço 1020, estas são as deteriorações mais comumente encontradas.

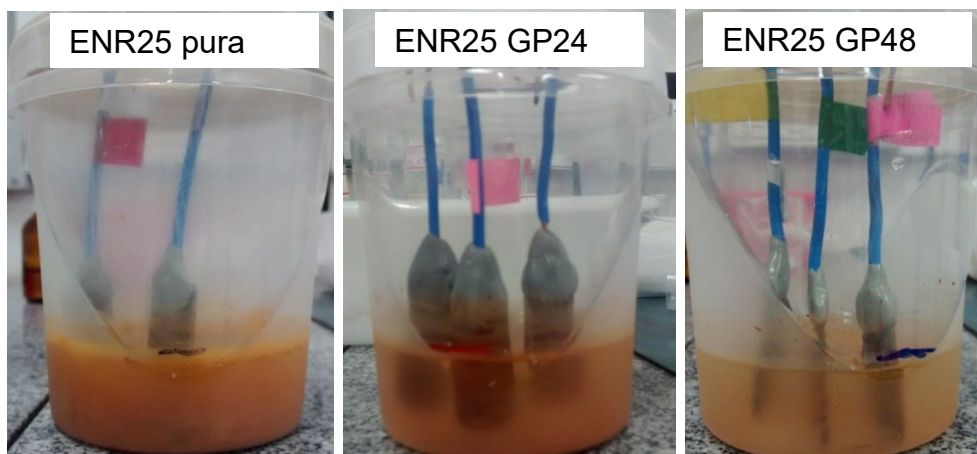
Nas imagens da Figura 37 é possível observar, qualitativamente, os efeitos aparentes do processo corrosivo sobre o aço AISI1020. Após 14 dias já é possível observar sinais de corrosão nas células eletroquímicas, para os corpos de prova revestidos com a borracha ENR25 pura e ENR25, apresentando uma coloração laranja mais intensa, resultado de uma maior concentração de oxido metálico na solução. Para a amostra ENR25 GP48, também é observado coloração laranja na solução, indicando que também ocorreu processo de corrosão. Entretanto, quanto maior o teor de GPTMS, menor é a intensidade da coloração laranja, indicando proteção mais efetiva. Esses resultados corroboram com os obtidos por impedância eletroquímica.



a) Após imersão



b) Após 14 dias



c) Após 28 dias

Figura 37. Visualização dos corpos de prova de aço AISI 1020 revestido com ENR25 pura, ENR25 GP24 e ENR25 GP48 no momento de imersão (39a), após 14 dias (39b) e após 28 dias (39c) em solução aquosa de NaCl 3,5%

A Figura 38 apresenta a variação da resistência total (R_t) do aço 1020, ao longo do tempo de imersão. R_t corresponde à resistência à polarização, uma função complexa que compreende o somatório da resistência do filme à entrada de solução, através de seus poros, a resistência à transferência de carga relativa à oxidação do ferro na interface metal/filme, e a resistência ao transporte de massa dos produtos de corrosão para a solução, através dos poros ou de partes do aço exposto à solução, devido ao descolamento ou delaminação do filme. Seu valor é obtido diretamente nos gráficos de Bode ou de Nyquist, como o valor de impedância na baixa frequência. Comparando as amostras de aço 1020 durante todo o tempo de imersão, é observado que o recobrimento híbrido ENR25 GP48 apresenta os maiores valores de resistência ao final do tempo de imersão.

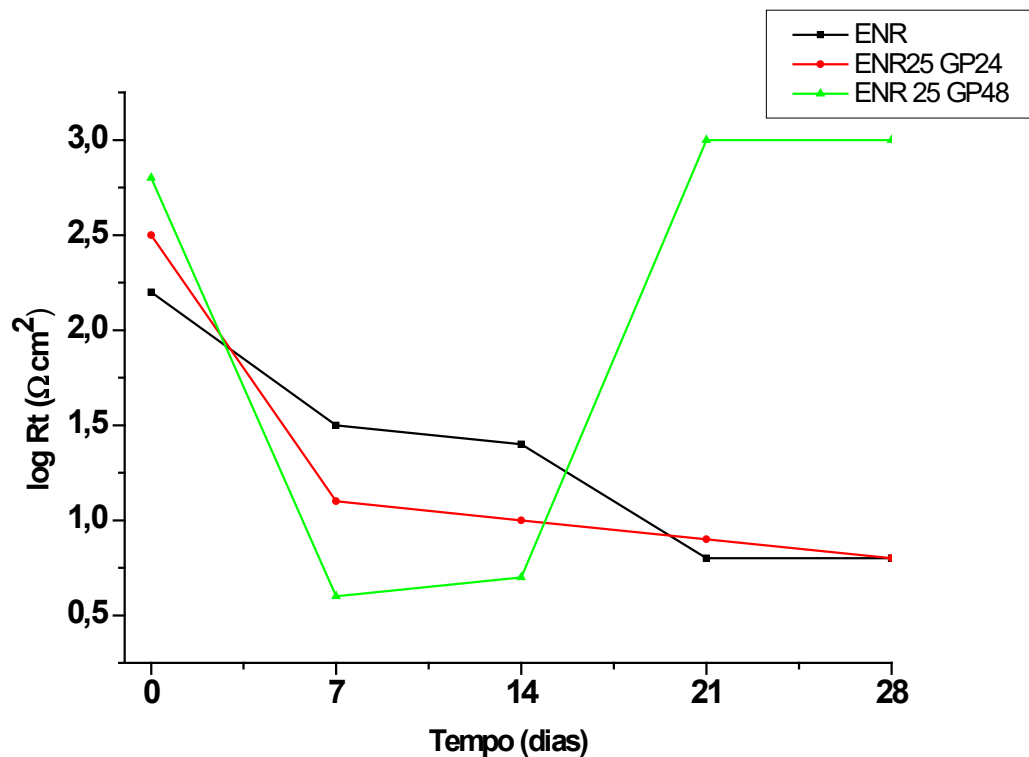


Figura 38. Variação da resistência do sistema R_t com o tempo de imersão para o aço AISI revestido com ENR, ENR25 GP24 E ENR25 GP48 em solução aquosa de NaCl 3,5%

A capacitância total do sistema metal/filme/solução (C_t) também foi avaliada ao longo do tempo de imersão. No lado do metal, há o acúmulo de carga elétrica na região de carga espacial, devido à passagem de cátions Fe^{2+} para a solução. Esta passagem ocorre porque os íons ferrosos solvatados possuem uma menor energia livre de Gibbs do que seus átomos no retículo metálico. No lado da solução, os íons solvatados permanecem próximos à superfície metálica devido à atração eletrostática. O filme de borracha atua como um dielétrico entre essas duas camadas eletrizadas, semelhante a um capacitor de placas paralelas (Figura 39).

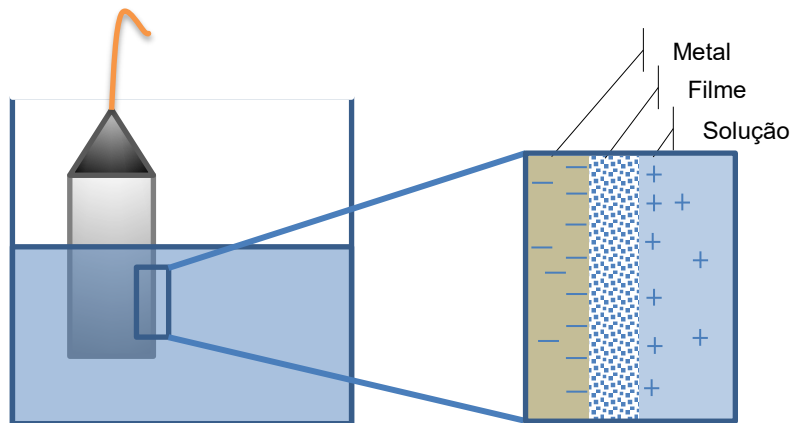


Figura 39. Sistema metal / filme polimérico / solução salina

A capacitância é definida como a razão entre a carga total (q) acumulada em cada interface e a diferença de potencial através das interfaces (V):

$$C = \frac{q}{V} \quad (19)$$

Portanto, quanto maior a adesão do filme de borracha à superfície, menor a quantidade de carga que passa para a solução e maior é seu efeito barreira contra o ataque da solução salina ao metal. A Figura 40 apresenta a variação da C_t do aço 1020 com revestimentos com e sem precursor inorgânico ao longo do tempo de imersão. A capacitância é obtida através de:

$$C = \frac{1}{2 \pi f R_t} \quad (20)$$

onde f é a frequência no máximo do arco capacitivo dos diagramas de Nyquist. O revestimento híbrido ENR25 GP48 apresenta os menores valores de capacitância ao longo do tempo de imersão.

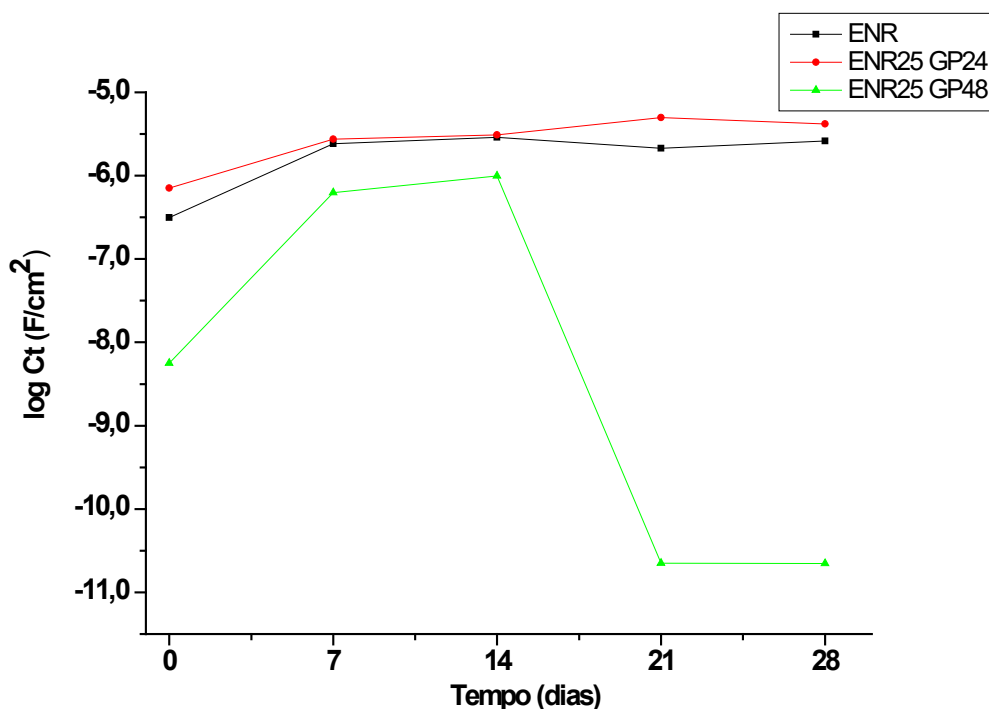


Figura 40. Variação da capacitância do sistema C_t com o tempo de imersão para o aço AISI revestido com ENR, ENR25 GP24 e ENR25 GP48 em solução aquosa de NaCl 3,5%.

Portanto, um ótimo revestimento deve ter uma alta resistência, impedindo a entrada de solução através de seus poros, e uma baixa capacitância, como resultado de uma forte adesão do revestimento ao substrato metálico. A Figura 38 mostra que a resistência do filme é alta, no momento da imersão, mas diminui com o tempo, evidenciando a entrada de solução através dos poros até a superfície metálica, onde ocorre o ataque por cloreto, de acordo com as reações 15 a 18. Da mesma forma, a Figura 40 mostra que a capacitância é baixa no momento da imersão devido à alta aderência do revestimento ao metal. Entretanto, à medida que a solução com cloreto penetra nos poros e atinge a

superfície metálica, começa a ocorrer o processo corrosivo. Os produtos gerados são volumosos e provocam o descolamento do filme, resultando no aumento da capacitância.

Entre os três tipos de revestimentos testados, aquele com maior teor de silano é o que apresenta maior efeito protetor, isso é, maior resistência e menor capacitância para qualquer tempo de imersão. O processo de fixação da camada de revestimento sobre a superfície do aço ocorre por mecanismo de adsorção, que é afetado pela estrutura química da borracha utilizada, pela natureza da carga superficial do substrato metálico e pela distribuição de carga sobre toda a molécula do híbrido. A adsorção pode ocorrer através de:

- Atração eletrostática entre porções polares, carregadas, da molécula, e o metal carregado.
- Interação de pares de elétrons não compartilhados na molécula com o metal.
- Uma combinação de todos esses tipos de interação^{70 71}.

O híbrido ENR25 GP48 (com maior teor de precursor) apresenta uma maior adesão do revestimento ao metal, provavelmente devido aos átomos de oxigênio inseridos, que podem se ligar nas vacâncias do filme de óxido prévio sobre o metal, ou diretamente nos orbitais “d” vazios do metal.

A presença do grupamento epóxi na borracha juntamente com o precursor inorgânico provoca a formação de uma rede tridimensional (borracha + sílica) sobre o metal. Assim, o silício pode se ligar por um de seus grupos reativos diretamente ao metal (Figura 13 e Figura 14) e ao mesmo tempo, por outro grupo reativo, à borracha, a partir do grupamento epóxido. Portanto, o revestimento híbrido fica covalentemente ligado ao aço 1020 de forma mais efetiva do que apenas a borracha pura, através de seus grupos epóxi.

A rede tridimensional híbrida formada sobre a placa é tanto mais densa, com poros menores ou menor quantidade de poros, quanto maior o teor de precursor GPTMS. Com isso, a penetração da solução salina é dificultada, indicando que a formação do filme híbrido é fundamental para o efeito de barreira contra corrosão.

Na ausência da estrutura híbrida, a solução penetrou mais facilmente através dos poros, atingindo a superfície do aço e promovendo sua oxidação. Por sua vez, os produtos de corrosão provocaram a delaminação do revestimento.

Simulação dos Diagramas de Impedância Eletroquímica

Para uma melhor compreensão dos fenômenos passíveis de ocorrer na interface metal/filme/solução, os dados experimentais de impedância foram ajustados a circuitos elétricos equivalentes. Os elementos de circuito são então relacionados e interpretados em termos dos processos eletroquímicos e de transporte de massa que ocorrem através das interfaces metal/filme/solução, e através do filme de revestimentos. O software utilizado gera diagramas para o circuito simulado, compara com os diagramas obtidos nas análises experimentais e avalia a convergência entre eles.

Nos componentes passivos do circuito equivalente, para uma resistência R em paralelo ou em série com uma capacitância C existe uma constante de tempo τ ($\tau = R \times C$) associada, a qual permite relacionar os respectivos elementos de circuito aos fenômenos ocorridos no sistema. Os processos de oxirredução possuem baixos tempos de relaxação (altas frequências), enquanto que as propriedades de *bulk* apresentam tempos intermediários e fenômenos de transporte de massa valores elevados de τ . De forma geral, a determinação do τ auxilia na compreensão do comportamento eletroquímico dos sistemas, mas os valores absolutos devem ser observados com cautela devido ao ruído gerado por instabilidade da rede elétrica. Esse ruído é indistinguível dos valores

experimentais para o cálculo automático, o que acaba criando incertezas. A melhor forma para obtenção de C_t e R_t é o cálculo direto através dos diagramas de Nyquist e Bode das amostras, como já apresentado, utilizando os resultados de simulação somente de forma complementar, para comparação.

A Figura 41 apresenta uma representação das interfaces aço/filme/solução em termos de um circuito elétrico equivalente. Nas Figuras 42, 43 e 44 são apresentados os circuitos mais adequados aos sistemas de borracha natural. As simulações foram realizadas no 14^o dia de imersão, quando as amostras de menor resistência ainda conservavam, em certo grau, suas propriedades. Para que dois processos possam ser considerados diferenciáveis, é necessário que o critério de $\tau_1/\tau_2 > 20^{72}$ seja cumprido, indicando que os processos ocorrem em frequências distintas e, portanto, representam diferentes fenômenos.

Na simulação da resposta do sistema em termos de circuitos equivalentes, o elemento Q, denominado elemento de fase constante (CPE=*Constant Phase Element*), não é utilizado em circuitos passivos, mas sim em processos eletroquímicos. Esse elemento representa dois elementos de circuito passivos, como R e C, inseparáveis por simulação. A impedância Z do CPE é definida de acordo com a Equação 21.

$$Z_{CPE} = [Q(j\omega)^n]^{-1} \quad (21)$$

onde $j = \sqrt{-1}$ e $\omega = 2\pi f$. O expoente “n” varia entre 1 e -1. Quando $n = -1$ o CPE tem características de indutância, quando $n = 0$, o CPE tem características de resistência, quando $n = 1$, o CPE tem características de capacitância e quando $n = 0,5$, o CPE tem características de impedância de Warburg (associada ao transporte de massa). A combinação de uma resistência R em paralelo com

um elemento de fase constante foi convertida em pseudocapacitância utilizando a Equação 18:

$$C = Y_0^{1/n} \cdot R^{(1/n-1)} \quad (22)$$

onde Y_0 é o valor da admitância do elemento de fase constante, n é o expoente (Eq. 11) e R é a resistência.

Um esquema do circuito com seus respectivos elementos é apresentado na Figura 41 e significado físico de cada elemento de circuito é apresentado a seguir ⁷⁰⁻⁸³:

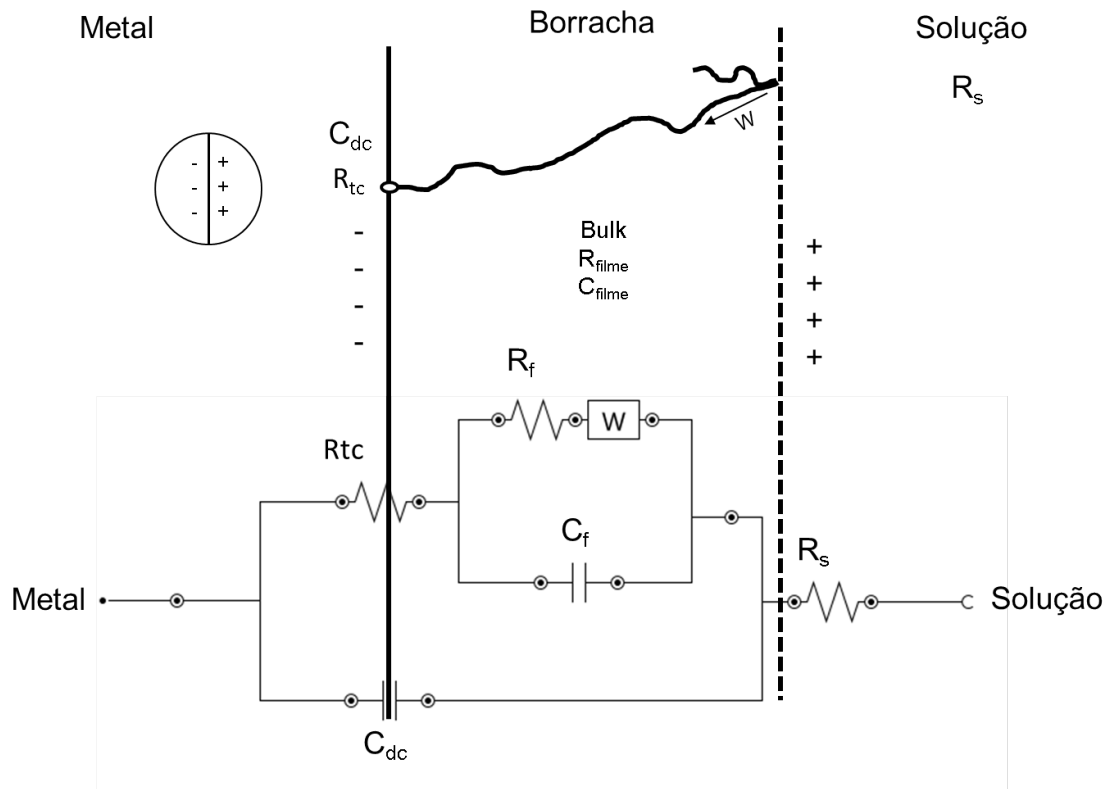


Figura 41. Esquema de circuito elétrico equivalente representando a interface aço/filme/solução

R_s = resistência não compensada entre o eletrodo de trabalho (aço 1020 recoberto com filme de borracha) e o eletrodo de referência (eletrodo de calomelano saturado); também é referida como a resistência iônica da solução. Alguns autores argumentam ⁷²⁻⁷⁴ que essa resistência é uma medida da resistência iônica do filme, já que a resistência de eletrólitos como NaCl 3,5%, que simula a água do mar, é negligenciável. Essa definição está baseada no fato que a maioria dos metais cobertos com resinas apresenta valores de R_s maiores do que metais descobertos, imersos na mesma solução. Walter^{73; 74} explica que o alto valor obtido pode ser devido a capacitâncias dispersas.

C_f = capacitância do filme de borracha, é definida por:

$$C = \frac{\varepsilon \varepsilon_0 A}{d} \quad (23)$$

onde ε é a constante dielétrica da borracha, ε_0 é a permissividade do vácuo, A é a área do corpo de prova recoberto com filme e d é a espessura do filme. Portanto, C_f é uma medida da permeação de água ou eletrólito através do filme, durante todo o período de imersão, podendo indicar o grau de deterioração da borracha, em escala microscópica e ao longo de inúmeros pontos da cobertura. O aumento de C_f com o tempo de imersão é um indicativo da interação da borracha com o solvente, ou devido à delaminação do filme de borracha. A variação do valor de C_f com o tempo de imersão é explicada por diversos autores ^{72; 76; 77} como uma variação da constante dielétrica (ε) da borracha devido à absorção de solução, ou como a exposição do metal à solução^{73; 74} nos pontos onde o revestimento delaminou ou está danificado.

R_f = resistência do filme de borracha, é interpretada como a resistência dos poros da borracha à penetração do eletrólito. Essa penetração pode ocorrer através de poros reais^{72; 75} (microscópicos) e/ou poros virtuais^{72; 73} definidos como regiões do polímero com baixa reticulação e, portanto, com alta possibilidade de transporte de massa. Reais ou virtuais, os poros estão relacionados com volume de vazios, que permitem a absorção de solução. R_f pode estar relacionado com o número de poros ou canais capilares perpendiculares à superfície do substrato, através dos quais o eletrólito alcança a interface metálica. A solução pode atingir a superfície metálica por um pequeno número de poros e causar delaminação do revestimento por espalhamento ao longo da interface. Essa delaminação pode ser causada pela corrosão do metal ou, possivelmente, pela pobre adesão do filme de borracha à superfície do substrato metálico. Então, a magnitude de R_f em um dado tempo de imersão é um indicativo da deficiência do revestimento devido ao ingresso de solução via canais através do filme. Uma resistência de $10^6 \Omega \text{ cm}^2$ é vista como um indicativo de uma boa cobertura de recobrimento orgânico^{78; 79; 80; 81; 82}, para o caso de substratos de aço.

C_{dc} = capacitância da dupla camada elétrica na interface metal/solução, onde o substrato está descoberto, isso é, sem revestimento. Normalmente, C_{dc} é de, pelo menos, uma ordem de grandeza maior que C_f e pode ser considerada uma medida da área delaminada. Entretanto, alguns autores⁷²⁻⁷⁶ observam que C_{dc} é mais uma medida da área eletroativa do que da área delaminada porque também depende do estado eletroquímico da superfície do metal, ou seja, se ele se encontra no estado ativo ou passivado devido à presença de um óxido.

R_{tc} = resistência à transferência de carga para a reação eletroquímica de oxidação do metal em áreas anódicas, e redução do solvente em áreas catódicas. Essa reação só ocorre nos pontos onde o metal não está coberto com o revestimento e, portanto, depende da área de delaminação do filme de

borracha. Seu valor também é função da espécie metálica e da composição da solução eletrolítica.

W = impedância de Warburg, atribuída essencialmente à difusão catódica de oxigênio dissolvido na solução. Alguns autores^{73; 74; 76} propõem que a impedância também está relacionada à difusão anódica através de produtos de corrosão, dentro dos poros do filme de híbrido.

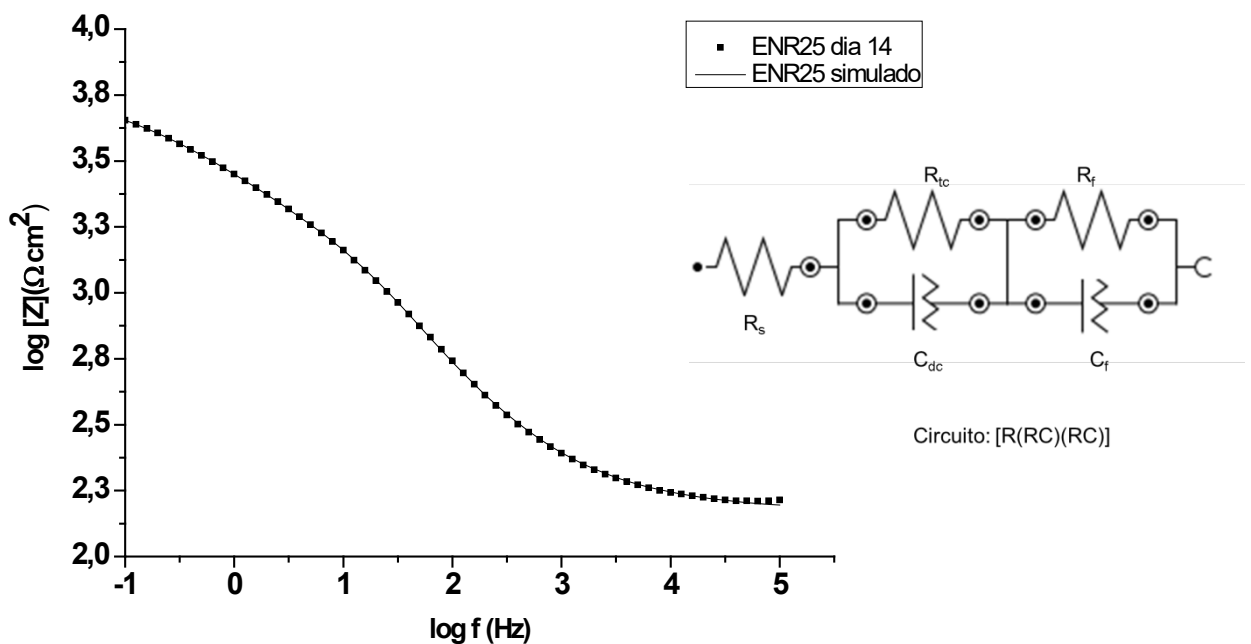


Figura 42. Diagrama de Bode experimental e simulado para o aço AISI 1020 revestido com ENR25 pura após 14 dias de imersão em NaCl 3,5%.

Para revestimento de borracha pura, o circuito equivalente apresenta a resistência da solução, R_s , o subcircuito ($R_{tc}C_{dc}$), relacionado com os fenômenos da interface metal/solução, no fundo do poro da borracha ou em áreas

delaminadas, e o subcircuito (R_fC_f), que representa as propriedades de *bulk* do filme de borracha. Nesse caso, o elemento Q foi substituído por C, de acordo com a equação 8, devido ao valor de n próximo a 1. A simulação com Q, em substituição ao elemento C, é usual devido à irregularidade e consequente heterogeneidade apresentada por filmes poliméricos.

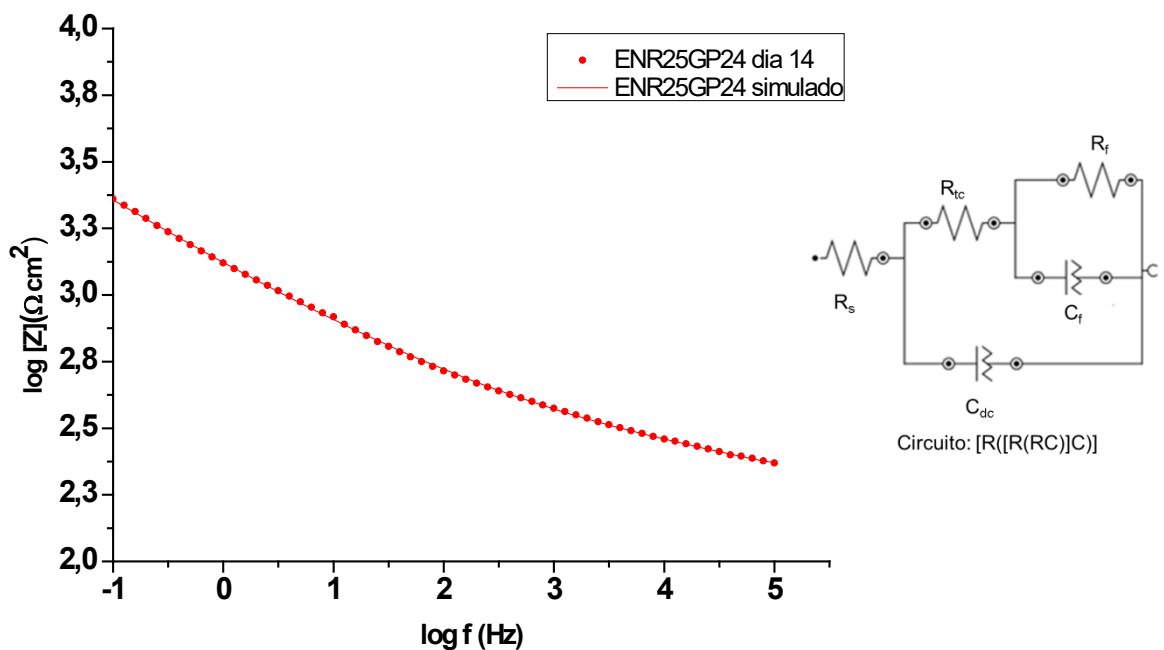


Figura 43. Diagrama de Bode experimental e simulado para o aço AISI 1020 revestido com ENR25 GP24 após 14 dias de imersão em NaCl 3,5%.

O circuito equivalente para o sistema com revestimento de borracha e precursor inorgânico ENR25 GP24 apresenta os mesmos elementos de circuito, mas em um arranjo em paralelo. O que determina um arranjo em série ou em paralelo são os valores de potencial e corrente em cada elemento de circuito. A escolha do melhor circuito é dada pelo menor valor de χ^2 , indicando melhor ajuste dos valores experimentais ao circuito escolhido.

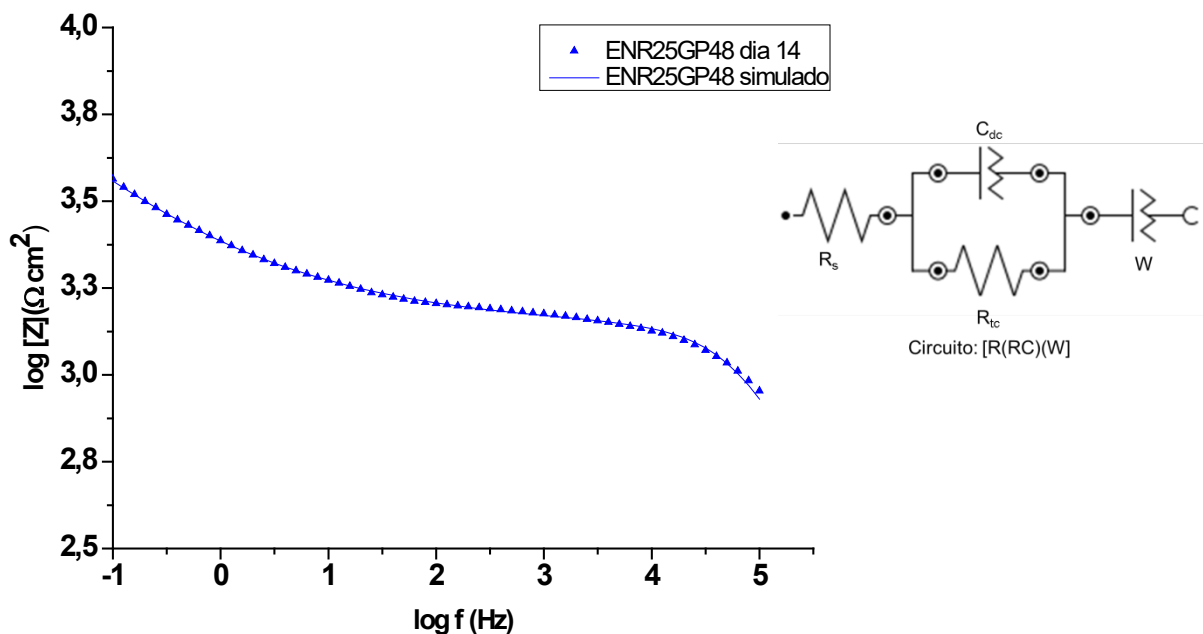


Figura 44. Diagrama de Bode experimental e simulado para o aço ALSI 1020 revestido com ENR25 GP48 após 14 dias de imersão em NaCl 3,5%

Quando o teor de precursor inorgânico aumenta, há um acoplamento das duas constantes de tempo que representam os subcircuitos ($R_{tc}C_{dc}$) e (R_fC_f), pois seus valores não são muito diferentes, e a regra $\tau_1/\tau_2 > 20^{72}$ deixa de ser seguida. O elemento Q em série a esse subcircuito foi substituído por W, que está relacionado com a impedância de Warburg, devido ao transporte de massa, em função do valor de n próximo a 0,5.

A Tabela apresenta os valores dos elementos de circuito obtidos através de simulação e os cálculos de constantes de tempo associadas a cada subcircuito.

Tabela 6. Parâmetros Eletroquímicos obtidos através de simulação para o aço ALSI 1020 revestido com borracha natural ENR25 Pura, ENR25 GP24 e ENR25 GP48 após 14 dias de imersão em solução aquosa NaCl 3,5%

SISTEMA	R_s (Ω cm²)	R_{tc} (Ω cm²)	C_{dc} (F cm⁻²)	τ_p (s)	R_f (Ω cm²)	C_f (F cm⁻²)	τ_f (s)	W (Ω cm²)
ENR25 Pura	148	653	15,6 x 10 ⁻⁶	1,0 x 10 ⁻²	5,5 x 10 ³	99,4 x 10 ⁻⁶	0,55	-
ENR25 GP24	47	149	5,1 x 10 ⁻⁹	7,6 x 10 ⁻⁷	42,7 x 10 ³	-	-	-
ENR25 GP48	118	1264	1,5 x 10 ⁻⁹	1,9 x 10 ⁻⁶	-	-	-	2,0 x 10 ³

Na Tabela a R_s apresenta altos valores, não relacionados com a resistência da solução, já que essa é desprezível porque uma solução de NaCl 3,5% apresenta alta condutividade iônica. Portanto, esse valor deve estar relacionado com a condutividade iônica do revestimento e o filme ENR25 apresenta maior resistência iônica provavelmente devido ao seu maior caráter hidrofóbico. A adição do precursor inorgânico à borracha epoxidada diminuiu a R_{tc} porque, provavelmente, aumentou o caráter hidrofílico do revestimento, facilitando a entrada de solução através dos poros e a oxidação na interface metal/solução, no fundo do poro ou em áreas delaminadas. Entretanto, houve uma diminuição da capacitância C_{dc} e um aumento da resistência do filme, R_f , indicando que a carga inorgânica melhora as propriedades do revestimento, devido a melhor adesão ao metal via os átomos de oxigênio ligados aos grupos silanos do GPTMS. Dobrando a quantidade do precursor inorgânico, há um aumento de R_{tc} , indicando a maior dificuldade de oxidação do ferro na interface metal/solução, bem como uma diminuição da C_{dc} , o que é um indicativo de uma menor área exposta à solução. O aparecimento da impedância de Warburg comprova que a cinética da reação de oxirredução é controlada pelo transporte de massa de solução e/ou oxigênio dissolvido até a superfície metálica, e esta é dificultada devido à presença da carga, que tende a obstruir espaços vazios na borracha.

5.6.2 Borracha Nitrílica

Para o aço AISI 1020 recoberto com os revestimentos de borracha nitrílica com diferentes quantidades de precursor inorgânico, GPTMS, foram realizados os mesmos ensaios de imersão. A Figura 45 apresenta os Diagramas de Nyquist para toda a faixa de frequência (a) e na alta frequência (b) e de Bode (c), no momento de imersão em solução salina.

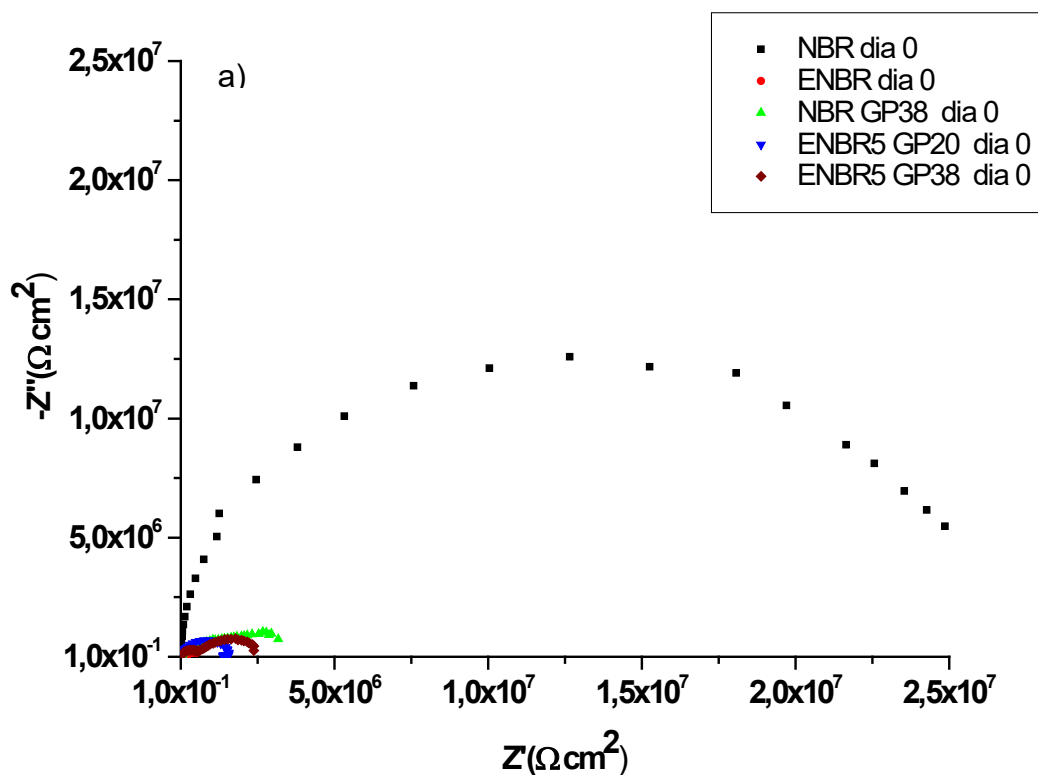
Para a amostra NBR pura, ou seja, borracha nitrílica sem epoxidação e sem precursor inorgânico, no momento da imersão, o diagrama de Nyquist apresenta um único arco incompleto na baixa frequência. Quando a borracha nitrílica é epoxidada, o arco diminui de diâmetro, indicando que a resistência total do sistema metal/filme/solução diminuiu drasticamente. A borracha pura, não epoxidada, tem um caráter hidrofóbico maior, dificultando a penetração da água, no momento da imersão. Com a introdução dos átomos de oxigênio pela reação de epoxidação, aumenta a polaridade da borracha e, conseqüentemente, ocorre uma maior interação da borracha com as moléculas de água a partir dos átomos de oxigênio, o que pode facilitar a migração da água até a interface metal/filme, diminuindo o efeito barreira do revestimento.

Uma vez que a borracha pura, NBR não epoxidada, apresenta os melhores efeitos de barreira contra a corrosão do aço, uma formulação foi preparada desta com adição de precursor inorgânico GPTMS (38 phr). O diagrama de Nyquist obtido, no momento da imersão, apresenta um arco capacitivo achatado. Portanto, a maior diferença entre a borracha nitrílica pura sem e com precursor inorgânico está relacionado ao maior caráter resistivo obtido com a adição de precursor, ocasionado provavelmente por uma modificação na porosidade (número ou tamanho de poros) e na homogeneidade do recobrimento sobre a superfície metálica. Paralelamente, pode ocorrer o estabelecimento de uma interação da sílica com a água.

Para os revestimentos sintetizados a partir da borracha nitrílica epoxidada, foi verificada a influência do teor de precursor inorgânico sobre suas propriedades barreira. Os diagramas de Nyquist obtidos no momento da imersão mostram que, quanto maior o teor de GPTMS, maior o diâmetro do arco capacitivo e maior a resistência do revestimento. Para o maior teor de GPTMS testado, o diagrama apresenta dois arcos capacitivos, um relacionado com as propriedades *bulk* do filme, e outro com a interface aço/solução, no fundo dos poros.

Os diagramas de Bode (c) para todas as amostras apresentam um patamar na baixa frequência, relacionado com a resistência total do aço com revestimento e imerso na solução (R_t), e uma reta inclinada nas frequências intermediárias, relacionada com a capacitância total (C_t) do sistema.

O sistema com maior impedância é aquele com revestimento de borracha nitrílica pura, não epoxidada, seguido pelo revestimento com borracha nitrílica não epoxidada e com precursor inorgânico. Da mesma forma, o sistema com menor impedância é aquele com revestimento de borracha nitrílica epoxidada, mas a adição de quantidades crescentes de precursor inorgânico aumenta a impedância, ou seja, melhora as propriedades barreira desses revestimentos.



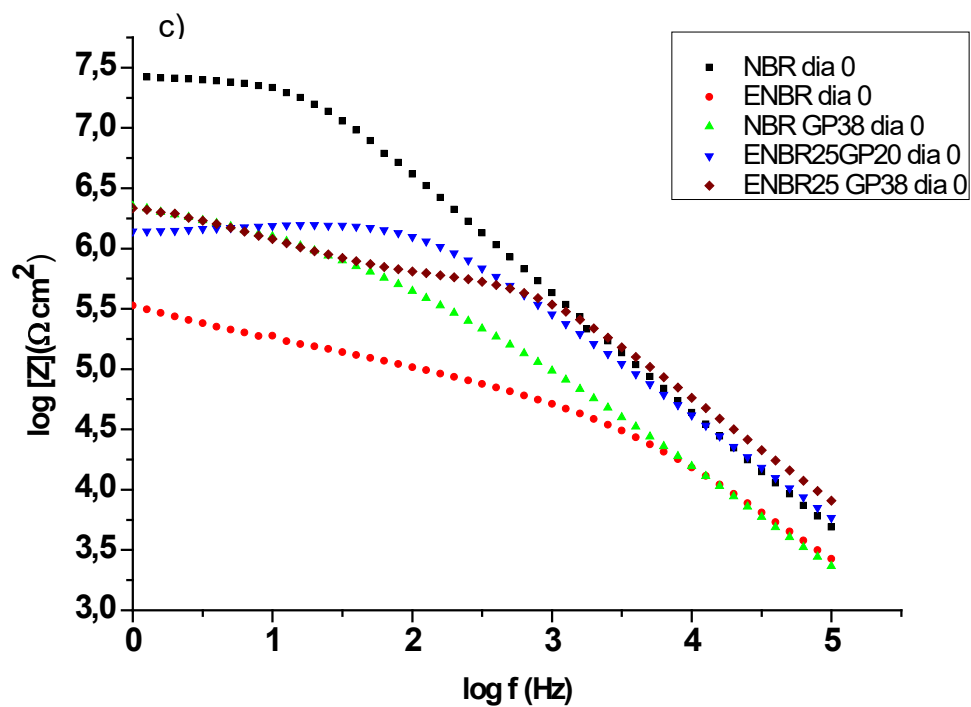
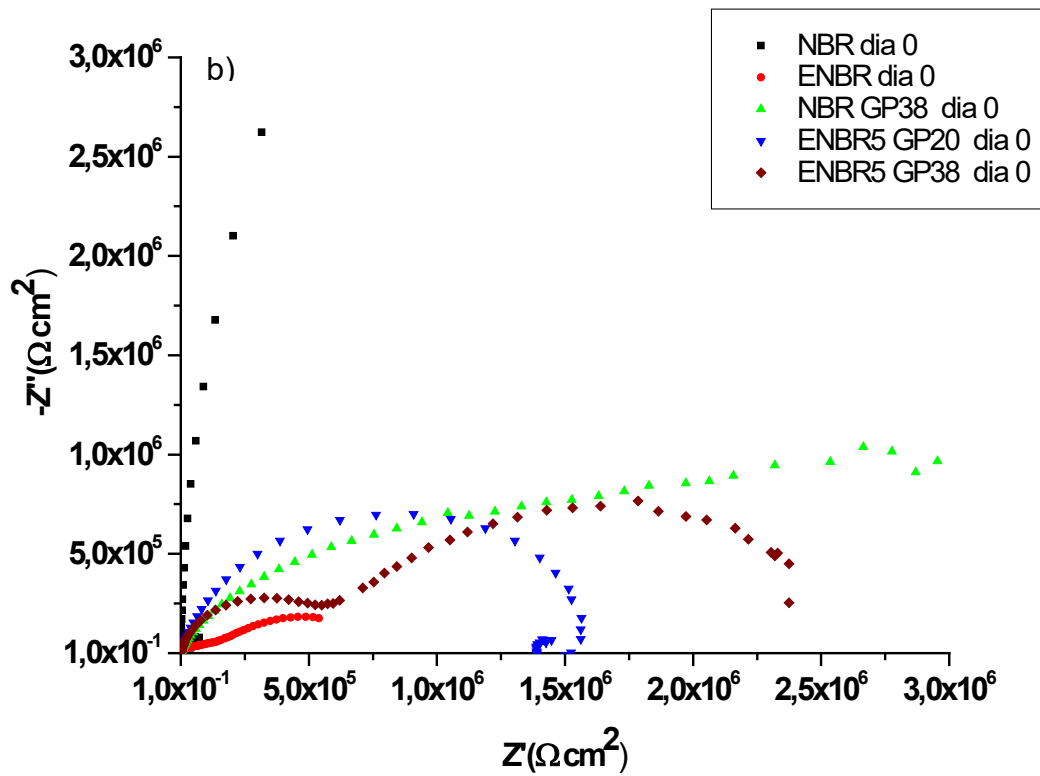


Figura 45. Diagrama de Nyquist (a) com ampliação na região de alta frequência (b) e diagrama de Bode (c) para as amostras NBR Pura, ENBR Pura, NBR GP38,

ENBR5 GP20 e ENBR5 GP38 no momento de imersão na solução de NaCl 3,5%, em PCA

Os diagramas a seguir apresentados na Figura 46 mostram a evolução do comportamento eletroquímico do aço carbono 1020 recoberto com as diferentes formulações de borracha nitrílica, ao longo do tempo de imersão. Para o revestimento com borracha nitrílica pura (NBR), os diagramas de Nyquist (a) evoluem de um único arco, para um arco de menor diâmetro, seguido de um segmento de arco, nas baixas frequências. Da mesma forma, os diagramas de Bode (b) apresentam uma modificação, na baixa frequência, de um patamar para uma reta inclinada de 45° , seguido de outro patamar de resistência e uma reta inclinada na alta frequência. Esses resultados indicam que, no momento da imersão, o filme de borracha estava seco e atuando como uma barreira entre o metal e a solução, caracterizando um comportamento puramente capacitivo. Após uma semana de imersão, a solução penetra nos poros do filme. O arco da alta frequência caracteriza a interface metal/solução, no fundo do poro, e o segmento na baixa frequência está relacionado com o transporte de massa por difusão através dos poros do filme. Quanto maior o tempo de imersão, menor o diâmetro do arco e menor a impedância total do sistema. Esses resultados demonstram que a borracha nitrílica apresentou o melhor efeito barreira no momento da imersão, mas, sem a adição de GPTMS, não mantém a propriedade de proteção, permitindo a penetração de solução e o ataque da superfície metálica.

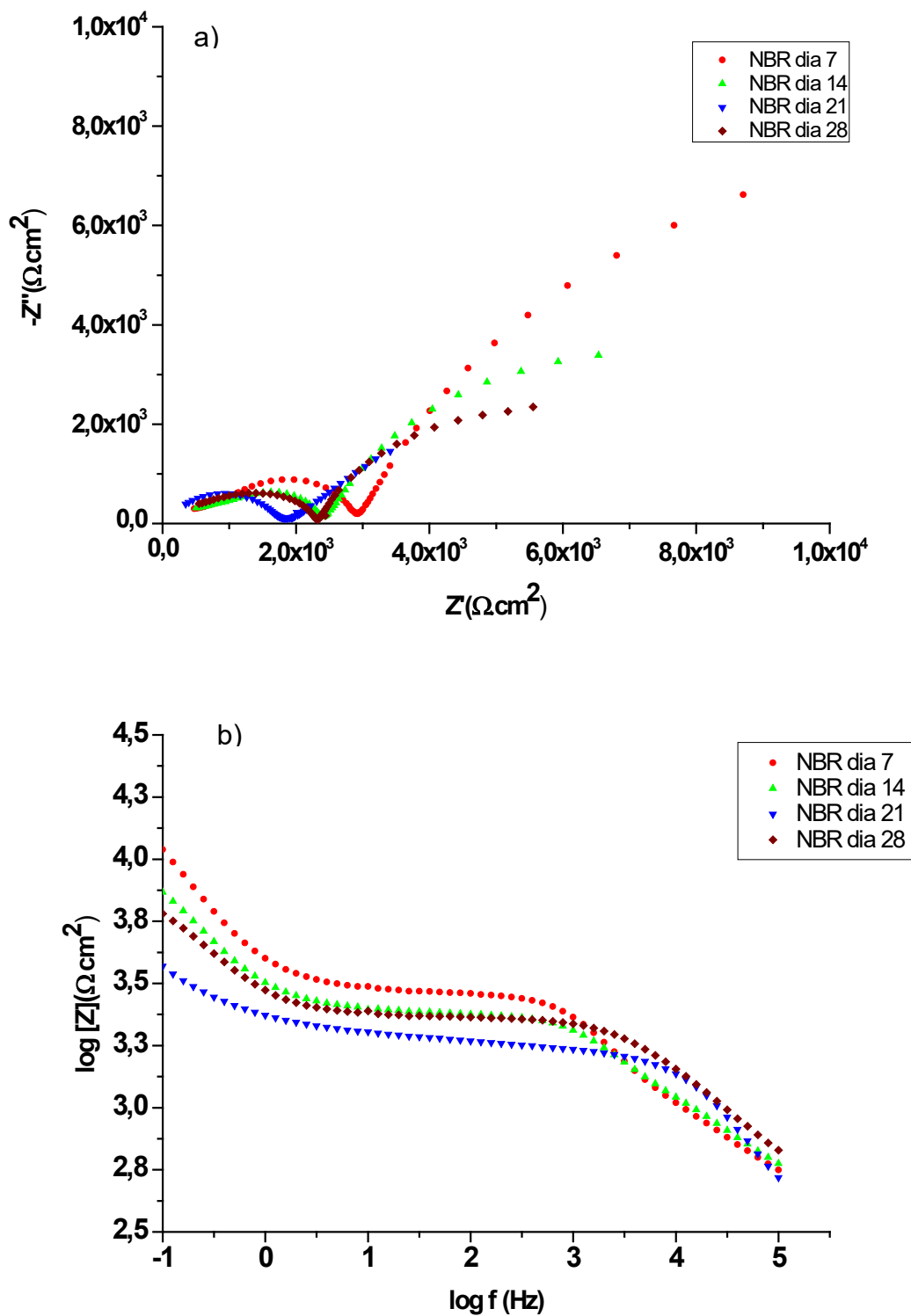
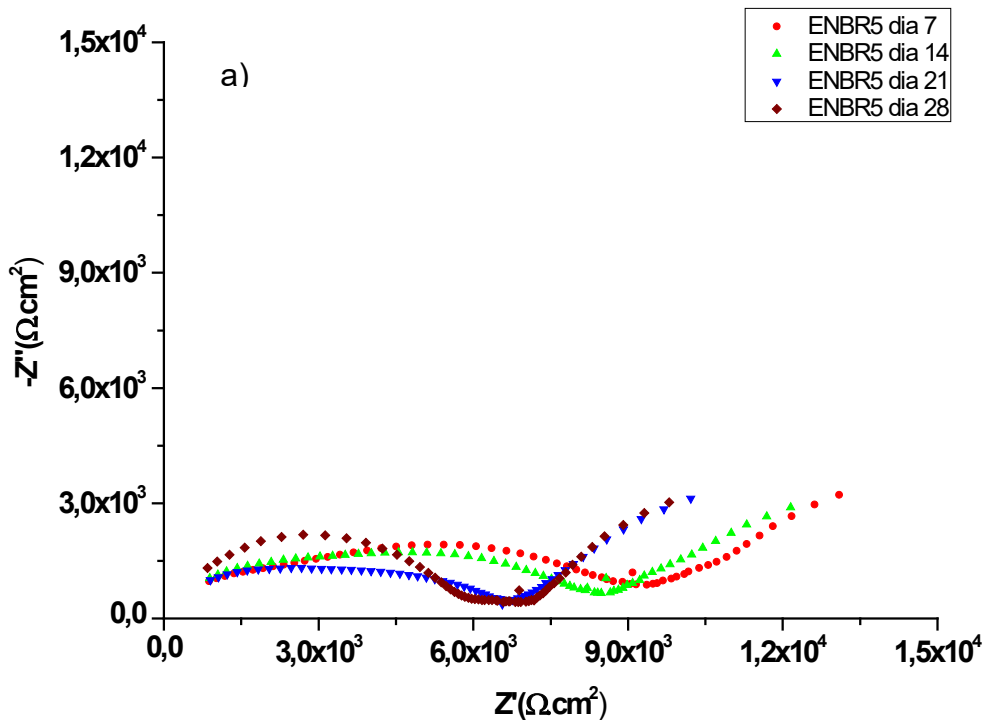


Figura 46. Diagrama de Nyquist (a) e diagrama de Bode (b) para o aço ALSI 1020 revestido com NBR Pura, ao longo do tempo de imersão na solução de NaCl 3,5% em PCA

Para revestimentos com borracha pura e epoxidada, os diagramas de Nyquist (Figura 47a) apresentam um arco achatado na alta frequência, relacionado com a interface metal/solução no fundo do poro, seguido de um segmento de reta, associado ao transporte de solução através dos poros do filme, que diminui de diâmetro com o tempo de imersão. Os diagramas de Bode (Figura 47b) mostram um comportamento resistivo, indicando que o mecanismo de oxidação do metal, nas partes sem cobertura por delaminação do filme ou no fundo do poro, é determinado pelo transporte de massa da solução salina. Os diagramas de Bode também indicam a diminuição da impedância total dos sistemas metal/filme/solução com o tempo de imersão. Entretanto, a epoxidação da borracha nitrílica melhorou suas propriedades barreira, pois este revestimento apresenta maiores valores de impedância total para cada dia de imersão, em relação aos revestimentos de NBR Pura (Figura 47b).



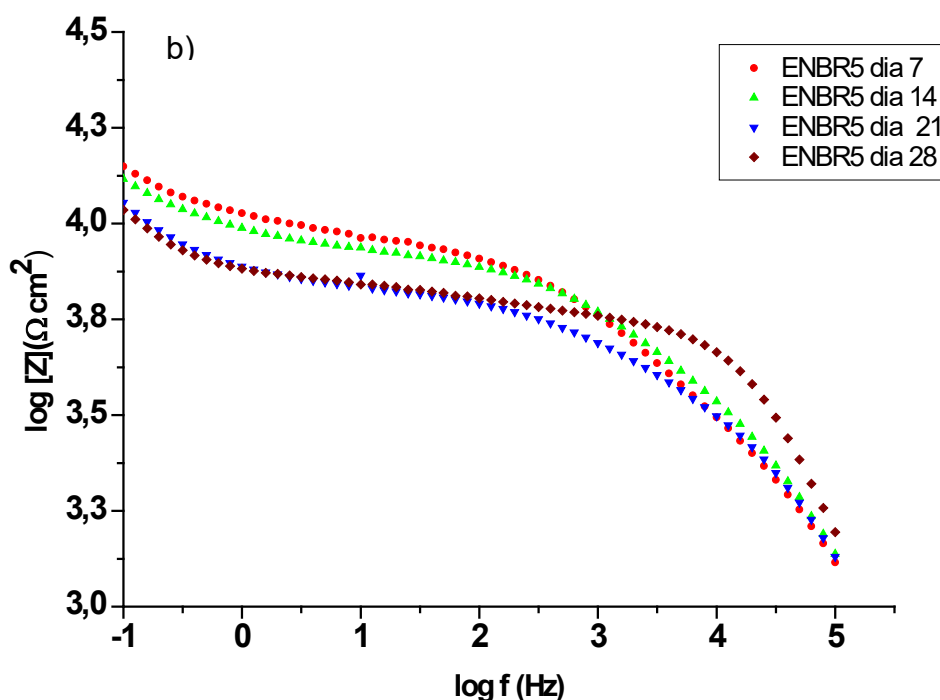
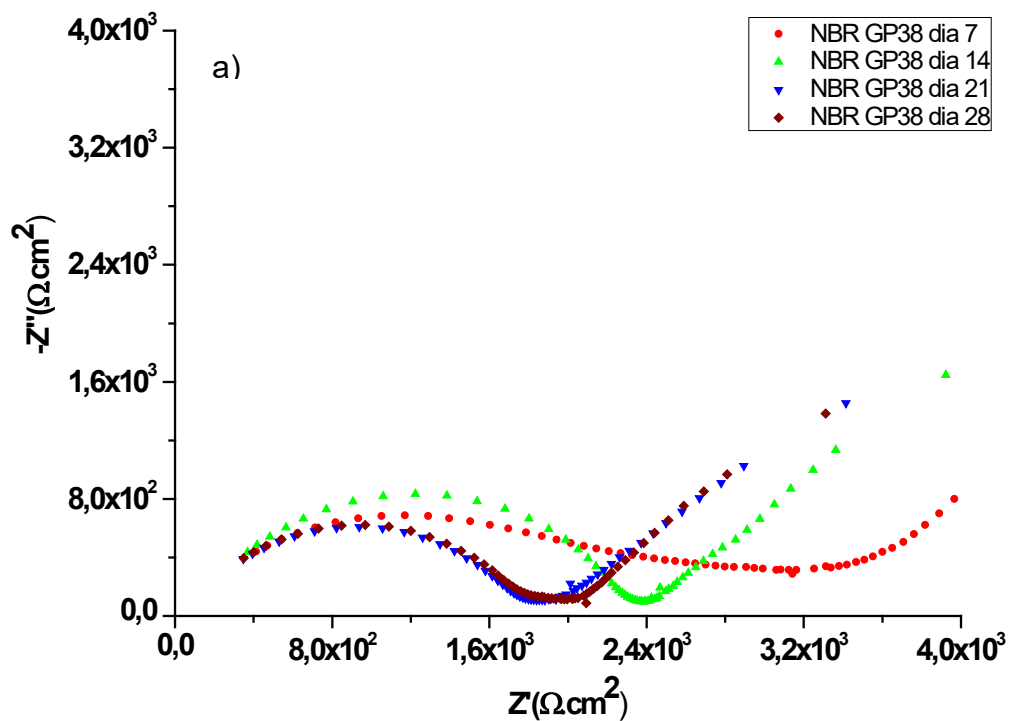


Figura 47. Diagrama de Nyquist (a) e diagrama de Bode (b) para o aço AISI 1020 revestido com ENBR pura, ao longo do tempo de imersão na solução de NaCl 3,5% em PCA

A Figura 48 apresenta os diagramas de Nyquist (a) e os diagramas de Bode (b) para o aço AISI 1020 revestido com borracha não epoxidada e com adição de precursor inorgânico (NBR GP38). Os diagramas de Nyquist apresentam, no 7º dia de imersão, um arco capacitivo achatado, enquanto que nos 14º, 21º, e 28º dias de imersão apresentam um arco capacitivo e um segmento de reta, que representa a impedância difusional, característico de impedância de Warburg. Os diagramas de Bode apresentam diminuição dos valores de impedância total, conforme o tempo de imersão. Portanto, a adição de precursor inorgânico não melhorou as propriedades protetoras do revestimento. No momento da imersão o diagrama de Bode para o revestimento com borracha nitrílica pura (b) apresenta valores acima de $1,0 \times 10^7 \Omega \text{ cm}^2$, o que indica uma boa adesão ao substrato, mas, sem a epoxidação, não ocorre a formação da rede tridimensional com o GPTMS, e a impedância total decai

drasticamente para valores em torno de $5,0 \times 10^3 \Omega \text{ cm}^2$, já no 7º dia de imersão (b).



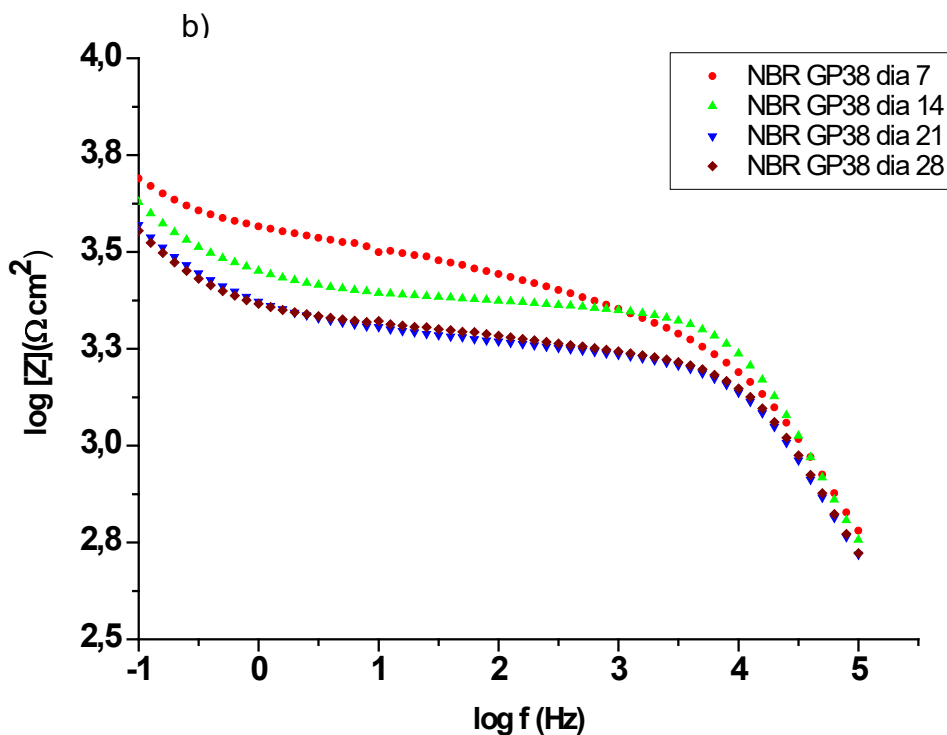
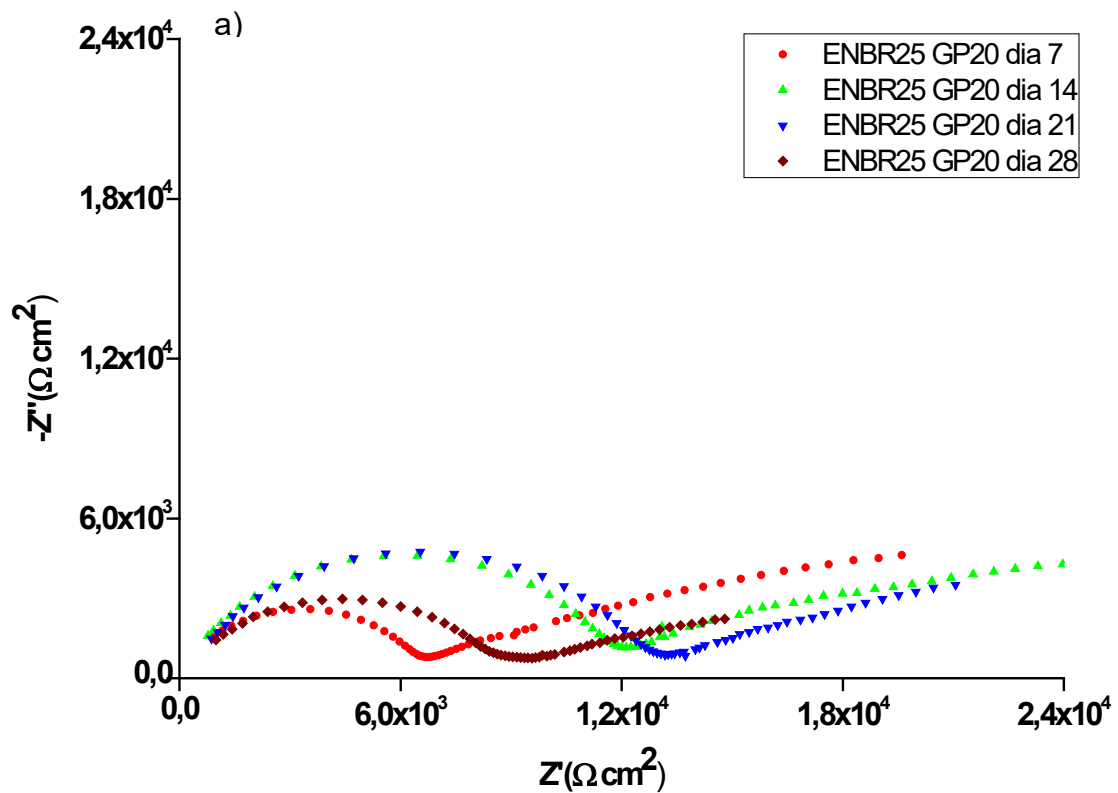


Figura 48. Diagrama de Nyquist (a) e diagrama de Bode (b) para o aço AISI 1020 revestido com NBR GP38 ao longo do tempo de imersão na solução de NaCl 3,5% em PCA

Os resultados de impedância para os revestimentos híbridos formulados com borracha nitrílica epoxidada ENBR5 GP20 e ENBR5 GP38 mostram o efeito da adição de diferentes teores de precursor inorgânico. A Figura 49 mostra os diagramas de Nyquist (a) e de Bode (b) para os sistemas com revestimento ENBR5 GP20. O arco capacitivo, na alta frequência, aumenta de diâmetro, mas a reta difusional diminui de valor de impedância com o tempo de imersão. Esse resultado indica que, na interface metal/solução no fundo do poro, há uma maior resistência à transferência de carga para oxidação do metal, provavelmente devido a maior adesão do revestimento no substrato. Por outro lado, o processo difusional, de passagem de solução através dos poros do filme é facilitado com o tempo de imersão. Com isso, a impedância total do sistema diminui com o

tempo de imersão. Para maiores teores de precursor inorgânico (amostra ENBR5 GP38), os diagramas de Nyquist e de Bode (Figura 50a e Figura 50b) apresentam um comportamento capacitivo, mostrando o efeito benéfico da funcionalização por epoxidação, bem como o da adição de precursor inorgânico. O tempo de imersão não influenciou de forma significativa a impedância total do sistema (Figura 50b), com valores acima de $1,0 \times 10^6 \Omega \text{ cm}^2$.



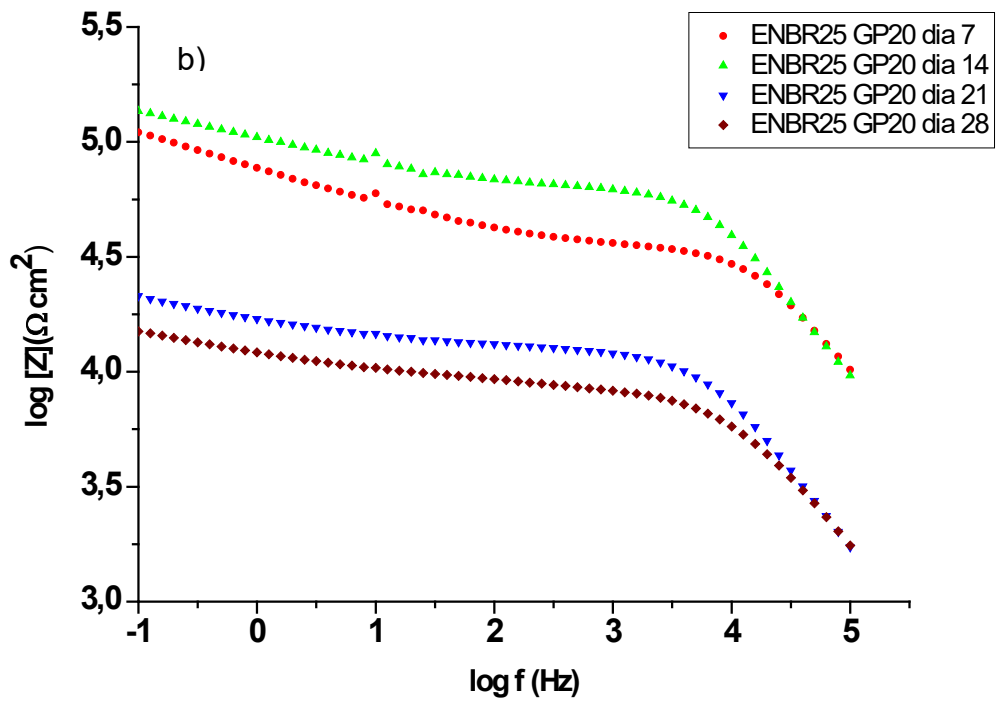


Figura 49. Diagrama de Nyquist (a) e diagrama de Bode (b) para o aço AISI 1020 revestido com ENBR5GP20 ao longo do tempo de imersão na solução de NaCl 3,5% em PCA

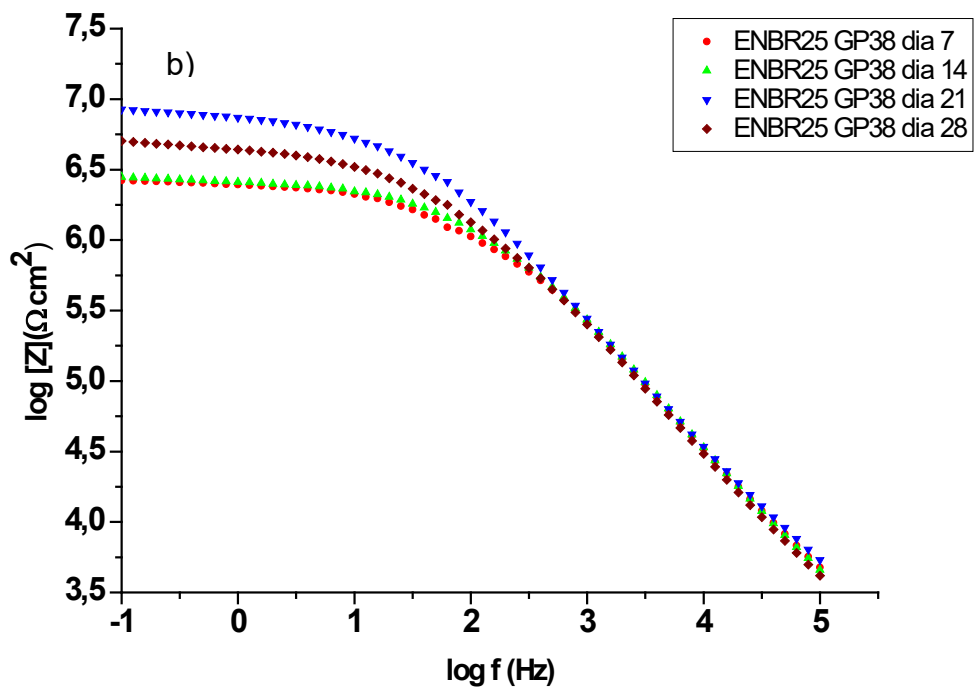
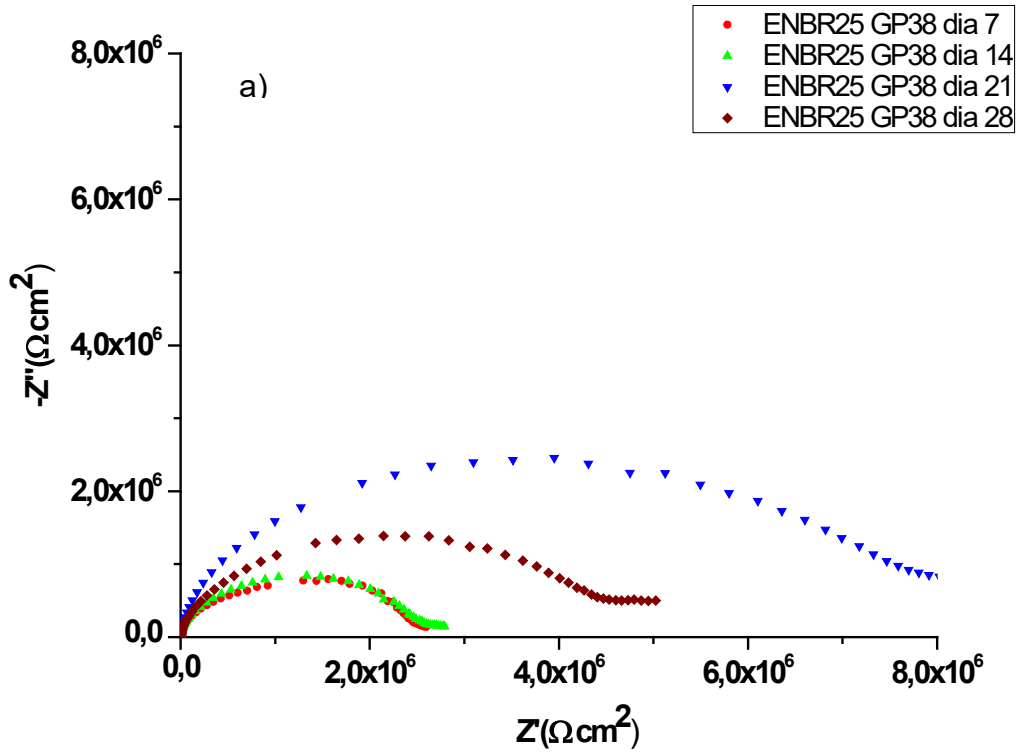


Figura 50. Diagrama de Nyquist (a) e diagrama de Bode (b) para o aço AISI 1020

revestido com ENBR5GP38 ao longo do tempo de imersão na solução de NaCl 3,5% em PCA

As Figuras Figura 51 e Figura 52 mostram a variação da resistência total e da capacitância total, respectivamente, para as amostras revestidas com as diversas formulações da borracha nitrílica com o tempo de imersão.

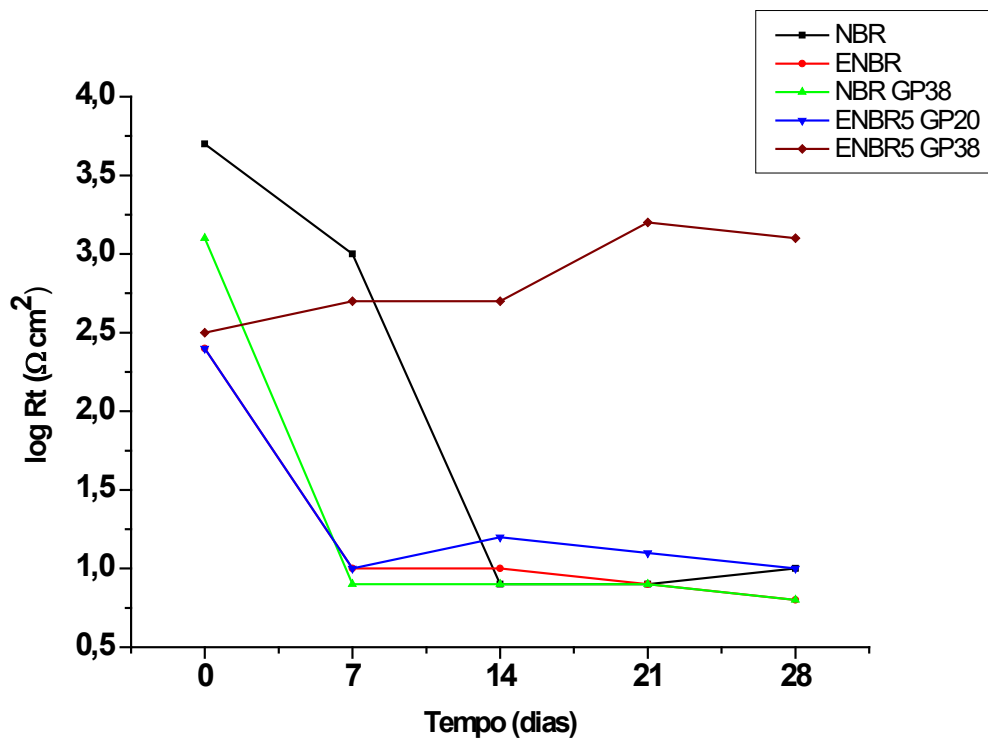


Figura 51. Variação da resistência do sistema R_t com o tempo de imersão para o aço AISI revestido com NBR, ENBR, NBR GP38, ENBR5 GP20 e ENBR5 GP38 em solução aquosa de NaCl 3,5%



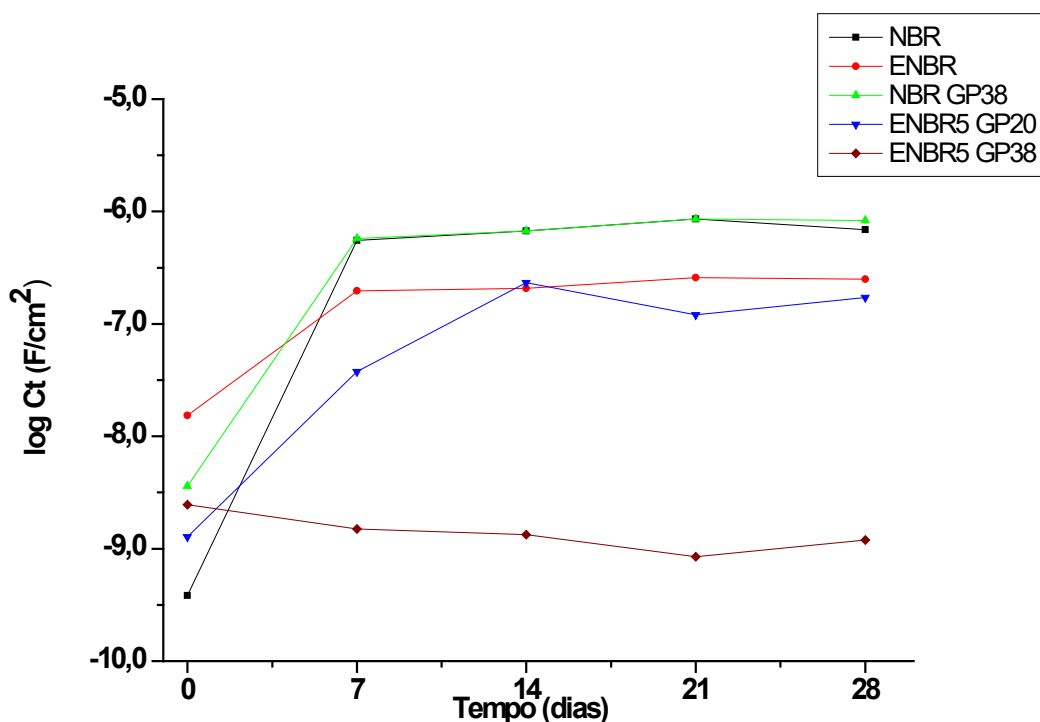


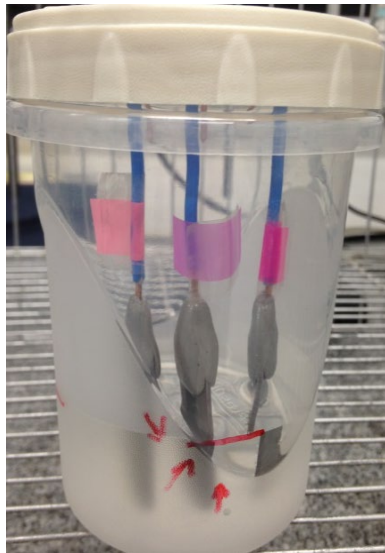
Figura 52. Variação da capacitância do sistema C_t com o tempo de imersão para o aço AISI revestido com NBR, ENBR, NBR GP38, ENBR5 GP20 e ENBR5 GP38 em solução aquosa de NaCl 3,5%

Os revestimentos híbridos mantêm elevada resistência e baixa capacitância ao longo de todo tempo de exposição ao meio, com destaque para a amostra ENBR5 GP38, que possui o maior valor de precursor inorgânico. Altos valores de R_t indicam baixa porosidade e alta resistência à entrada de solução através dos poros do revestimento. Os baixos valores de C_t indicam alta adesão do filme à superfície metálica, atuando desta forma como um dielétrico, impedindo o contato da superfície metálica com a solução salina e, conseqüentemente, a corrosão causada pelo cloreto.

O aspecto visual das células eletroquímicas é mostrado na Figura 53, no momento da imersão (53a), no 14º dia (53b) e no 28º dia (53c). No 14º dia já é possível visualizar os sinais de corrosão nas células eletroquímicas,

principalmente das amostras NBR pura, NBRGP38 (com precursor inorgânico) e ENBR pura e epoxidada, que apresentam uma coloração laranja mais intensa devido à maior concentração de oxido metálico em solução. Ao final das medidas é observada uma coloração mais escura, característica da magnetita, que indica a presença de áreas descobertas na superfície do metal. A amostra ENBR5 GP20 também apresenta alteração na coloração da solução, mas em menor intensidade. Já a amostra ENBR5 GP38 não apresentou alteração na coloração da solução durante todo o processo, indicando uma proteção mais efetiva da superfície metálica, o que corrobora com os resultados das análises de impedância eletroquímica.

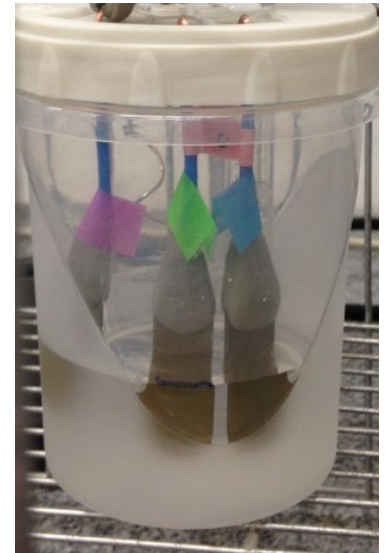
a) Após imersão



NBR GP38
NBR
ENBR



ENBR5 GP20



ENBR5 GP38

b) Após 14 dias



NBR GP38
NBR
ENBR



ENBR5 GP20

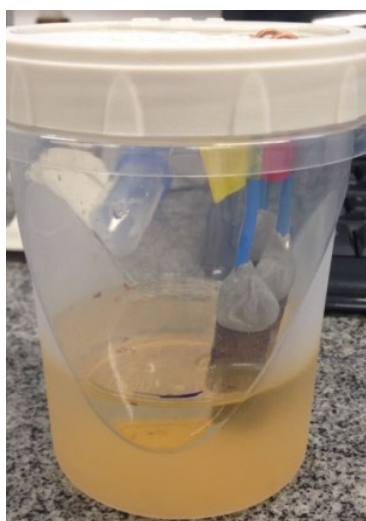


ENBR5 GP38

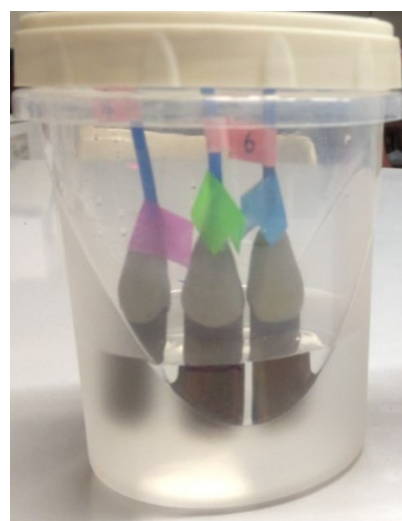
c) Após 28 dias



NBR GP38
NBR
ENBR



ENBR5 GP20



ENBR5 GP38

Figura 53. Visualização dos corpos de prova de aço AISI 1020 revestido com NBR GP38, NBR, ENBR, ENBR5 GP20 e ENBR5 GP38 no momento de imersão (53a), após 14 dias (53b) e após 28 dias (53c) em solução aquosa de NaCl 3,5%

Simulação dos Diagramas de Impedância Eletroquímica

Os resultados da análise de impedância eletroquímica das amostras de borracha nitrilica foram simulados por circuitos elétricos da mesma forma que as amostras de borracha natural epoxidada. Estes circuitos auxiliam no melhor entendimento dos fenômenos que ocorrem através das interfaces metal/filme/solução. As Figura 54 e Figura 55 apresentam os diagramas de Bode e os circuitos equivalentes obtidos.

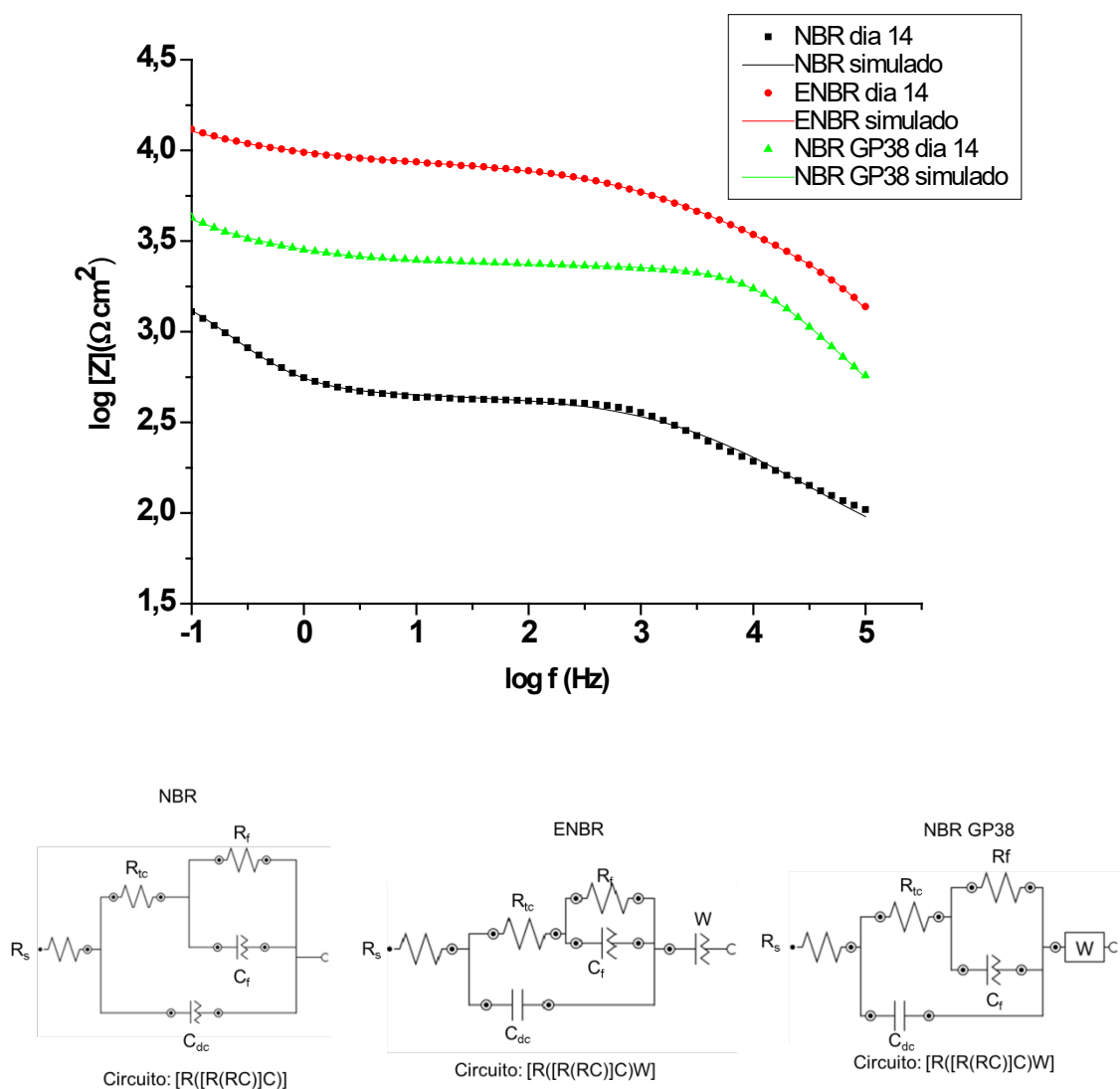


Figura 54. Diagrama de Bode experimental e simulado para o aço AISI 1020 revestido com NBR, ENBR e NBR GP38 após 14 dias de imersão em NaCl 3,5% com respectivos circuitos equivalentes.

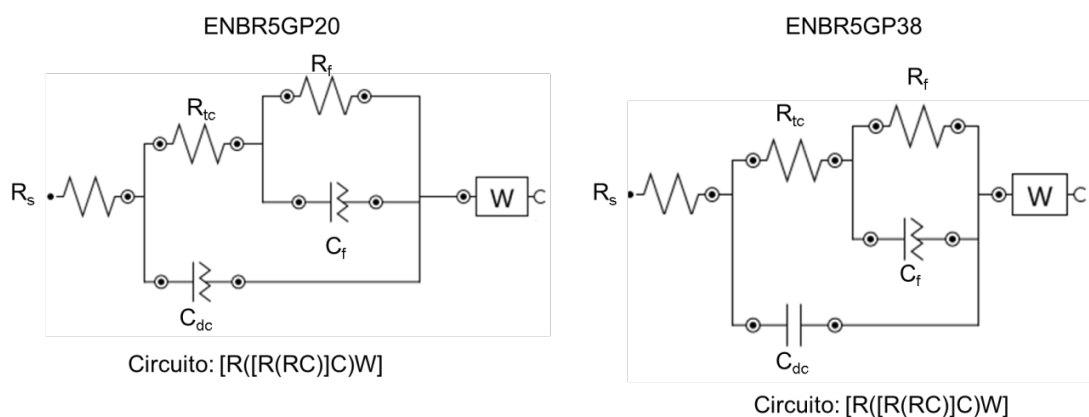
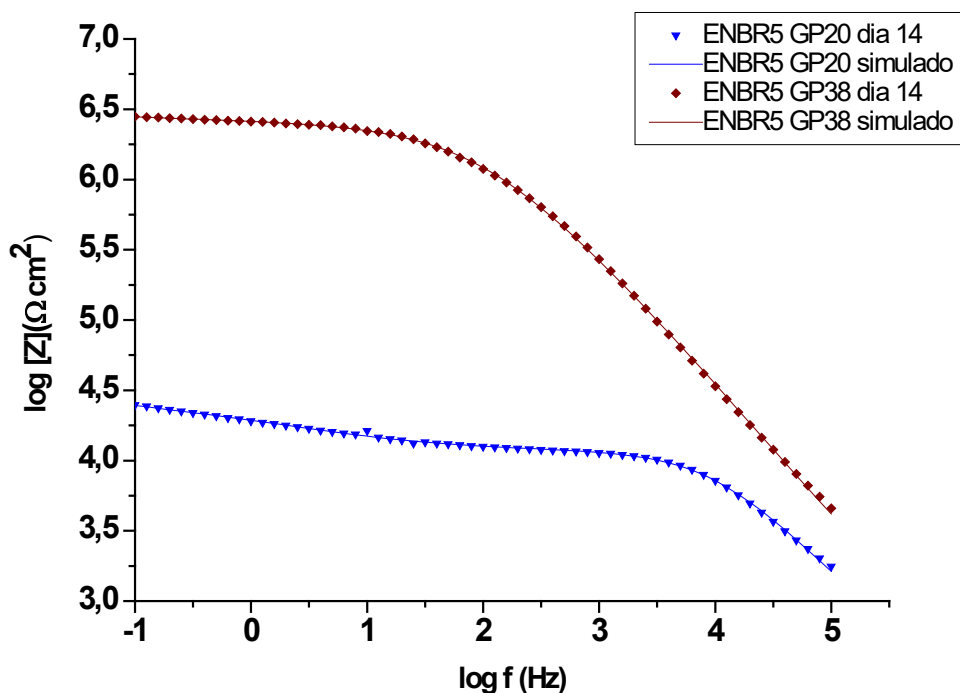


Figura 55. Diagrama de Bode experimental e simulado para o aço AISI 1020 revestido com ENBR5 GP20 e ENBR5 GP38 após 14 dias de imersão em NaCl 3,5% com respectivos circuitos equivalentes.

A Tabela apresenta os valores dos elementos de circuito associados aos sistemas metal/filme/solução de após o 14^o dia de imersão.

Tabela 7. Parâmetros de EIE obtidos através de simulação para o aço ALSI 1020 revestido com borracha nitrílica NBR, ENBR, NBR GP38, ENBR5 GP20 e ENBR5 GP38 após 14 dias de imersão em solução aquosa de NaCl 3,5%.

SISTEMA	R_s (Ω cm²)	R_{tc} (Ω cm²)	C_{dc} (F cm⁻²)	τ_p (s)	R_f (Ω cm²)	C_f (F cm⁻²)	τ_f (s)	W (Ω cm²)
NBR	228	2,3 x 10 ³	1,7 x 10 ⁻⁸	4,0 x 10 ⁻⁵	8,8 x 10 ³	1,9 x 10 ⁻⁴	1,7	-
ENBR	212	1,7 x 10 ³	1,0 x 10 ⁻⁹	1,7 x 10 ⁻⁶	6,3 x 10 ³	1,4 x 10 ⁻⁸	8,9 x 10 ⁻⁵	4,3 x 10 ³
NBR GP38	81	0,6 x 10 ³	2,0 x 10 ⁻⁹	1,3 x 10 ⁻⁶	1,6 x 10 ³	5,5 x 10 ⁻⁹	8,8 x 10 ⁻⁶	1,7 x 10 ³
ENBR5 GP20	69	11,7 x 10 ³	1,4 x 10 ⁻⁹	1,5 x 10 ⁻⁵	10,6 x 10 ³	8,9 x 10 ⁻⁶	0,1	3,8 x 10 ³
ENBR5 GP38	1081	11,8 x 10 ³	3,7 x 10 ⁻¹⁰	4,3 x 10 ⁻⁶	2,3 x 10 ⁶	5,8 x 10 ⁻¹⁰	1,6 x 10 ⁻³	194 x 10 ³

A Tabela permite a comparação dos elementos de circuito para as diferentes formulações das borrachas nitrílicas. Para a borracha pura (NBR) e a borracha pura e epoxidada (ENBR), os valores dos elementos resistivos sofreram pouca influência do processo de epoxidação. Esse resultado pode indicar que a epoxidação da borracha e a inserção de grupos funcionais epóxi não alterou de modo significativo a densidade de poros, seu diâmetro ou a quantidade de vazios do material por onde pode haver absorção de solução salina. Entretanto, é evidente a diminuição dos elementos capacitivos, tanto C_{dc} quanto C_f , que diminui de $1,9 \times 10^{-4} \text{ F cm}^{-2}$ para $1,4 \times 10^{-8} \text{ F cm}^{-2}$. Esse resultado indica uma maior adesão do revestimento ao metal, provavelmente devido aos átomos de oxigênio inseridos, dos grupos epóxi, que podem se ligar nas vacâncias do filme de óxido prévio sobre o metal, ou diretamente nos orbitais vazios “d” do metal.

Comparando os resultados para NBR e NBR5 GP38, pode ser verificado uma diminuição tanto da R_{tc} quanto da R_f . Portanto, a carga inorgânica não foi o suficiente para melhorar as propriedades de adesão do filme de borracha ao metal.

Da mesma forma que ocorre com a borracha natural epoxidada, a presença do grupamento epóxi na borracha provoca a formação de uma rede tridimensional (borracha + sílica) sobre o metal. O silício pode se ligar por um de seus grupos reativos diretamente ao metal (Figura 13 e Figura 14) e ao mesmo tempo, por outro grupo reativo, à borracha, a partir do grupamento epóxido. Portanto, o revestimento fica covalentemente ligado à placa metálica e sua delaminação deve ficar dificultada. A rede tridimensional híbrida formada sobre a placa é tanto mais densa (menores poros) quanto maior o teor de precursor GPTMS. A formação do filme híbrido é fundamental para o efeito de barreira contra corrosão.

Na ausência da estrutura híbrida, a solução penetrou mais facilmente através dos poros, atingindo a superfície do aço e promovendo sua oxidação.

Por sua vez, os produtos de corrosão provocaram a delaminação do revestimento.

Os revestimentos híbridos provocam um aumento tanto da resistência à transferência de carga (R_{tc}) quanto da resistência do filme (R_f), com o aumento do teor de precursor. Esses resultados indicam uma maior dificuldade da absorção de solução, bem como a diminuição da taxa da reação de oxidação do ferro. Tanto os valores de capacitância da dupla camada elétrica (C_{dc}), na interface metal/solução, quanto a capacitância do filme (C_f) diminuem com a quantidade de GPTMS, mostrando que a formação do híbrido melhora a adesão do revestimento na superfície do metal, evitando o processo corrosivo após 28 dias de imersão, e é tanto quanto maior a densidade da rede formada, devido ao aumento do teor de sílica. A presença da impedância de Warburg (W) permite concluir que o processo de oxidação é função do transporte de massa, incluindo solução salina e oxigênio dissolvido, através dos poros do filme. Da mesma forma, quanto maior o teor de precursor GPTMS na formulação da borracha epoxidada, maior dificuldade a esse transporte devido à obtenção de uma estrutura mais densa, empacotada, provocada pela carga inorgânica, com menor quantidade de vazios, e mais eficiente é a proteção conferida pelo revestimento.

Comparando os parâmetros eletroquímicos dos revestimentos para a borracha pura epoxidada ENR25 (Tab. 6) e para a borracha nitrílica NBR (Tab. 7), ambas sem precursor inorgânico GPTMS, obtidos por simulação, pode ser observado maiores valores de resistência para a NBR. Portanto, a adesão desse revestimento à superfície do aço pode ocorrer através dos pares eletrônicos do grupo ciano ($-C\equiv N:$), conferindo proteção contra a corrosão. Quando a borracha nitrílica é epoxidada, as resistências permanecem com a mesma ordem de grandeza, mas as capacitâncias diminuem de valor, evidenciando uma melhor adesão do filme no substrato metálico, provavelmente devido ao aumento do número de pontos de ancoragem ocasionados pela presença dos grupos epóxido.

Conclusão Parcial: A técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica permitiu analisar os fenômenos que ocorrem na interface metal/filme/solução através da simulação de circuitos elétricos equivalentes dos dados experimentais, auxiliando desta forma na interpretação de fenômenos físicos e químicos que ocorrem durante a imersão em solução salina.

Através dos diagramas de Nyquist e Bode foi possível observar as propriedades de barreira dos revestimentos. Para ambos os revestimentos, borracha natural epoxidada e borracha nitrílica, é evidente o aumento do grau de proteção conforme o aumento da quantidade de precursor GPTMS. O revestimento que conferiu melhor proteção foi o ENBR5 GP38, com borracha nitrílica, e maior quantidade de GPTMS dentre as amostras testadas, apresentando maiores arcos capacitivos e valores de impedância total, independentemente do tempo de imersão. Também foram analisadas amostras sem realizar o processo de epoxidação da borracha nitrílica, e sem a adição do precursor GPTMS, sendo que os resultados evidenciaram a necessidade tanto do processo de epoxidação, quanto da adição do precursor.

Para que seja conferida proteção à corrosão é necessária a adsorção do revestimento sobre a superfície do aço, o que ocorre, nos casos de materiais híbridos, através da adsorção dos grupos silanos na superfície do metal com a formação de ligações de hidrogênio do híbrido com os óxidos que estão na superfície do metal. A fixação do revestimento também pode ocorrer via direta dos átomos de oxigênio dos grupos funcionais epóxi ou dos grupos silanos com os orbitais “d” vazios do ferro. Além da adsorção, durante o processo de secagem ocorre a formação de reações de condensação entre os silanos, formando ligações cruzadas também chamadas de “crosslinks”. Também pode ocorrer a condensação entre os grupos silanos do filme e os grupos óxidos do metal, formando ligações covalentes metal-silano. Essa rede tridimensional, além da natureza inorgânica e hidrofóbica do componente siloxano, confere uma proteção de barreira funcionando como um revestimento hidrofóbico, impedindo desta forma o transporte de água e íons para a interface do metal.

6. CONCLUSÃO

A partir dos resultados experimentais e sua análise, as seguintes conclusões podem ser feitas:

- Foi possível epoxidar a borracha nitrílica comercial, pelo método do ácido perfórmico gerado *in situ* em solução de tolueno, sendo que o grau de epoxidação foi estimada em aproximadamente 5%, a partir da variação da temperatura de transição vítrea, visto que a epoxidação aumenta essa temperatura. Não foi possível determinar, quantitativamente, o grau de epoxidação a partir de RMN de ¹H- porque há sobreposição com o sinal do hidrogênio ligado à acrilonitrila.

- Foi possível obter filmes híbridos a partir da reação do grupamento epóxi tanto da borracha natural epoxidada quanto da borracha nitrílica epoxidada e do precursor inorgânico 3-glicidoxipropiltrimetoxissilano (GPTMS). Redes tridimensionais foram formadas a partir da interligação dos grupamentos hidroxila do precursor inorgânico e dos grupamentos epóxi presentes nas borrachas. A microscopia eletrônica de varredura (MEV), constata a presença da fase híbrida e de domínios de sílica dispersos como carga na fase híbrida. A densidade da rede é proporcional ao teor de GPTMS, comprovado por medidas de inchamento e por medidas de tensão-deformação. Os filmes ENR25 GP48 e ENBR5 GPT38 com maior teor de precursor inorgânico apresentaram um menor grau de inchamento e uma maior resistência mecânica.

- Não houve formação de híbrido para mistura da borracha nitrílica não epoxidada e do precursor inorgânico GPTMS.

- A estabilidade térmica dos filmes é determinada pela matriz elastomérica e é pouco influenciada pela fase inorgânica.

- Através da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica foi possível avaliar a eficiência de proteção contra a corrosão do aço AISI1020 revestidos com híbridos obtidos pelo processo sol-gel sobre a superfície metálica, e imersos em solução de NaCl 3,5% em massa durante 28 dias.

- Os resultados mostram que o grau de proteção aumenta com o teor de precursor inorgânico GPTMS. O revestimento mais eficiente contra a corrosão

do aço AISI 1020 foi alcançado com a borracha ENBR5 GP38, ou seja, com a borracha nitrílica com 5% de suas unidades de butadieno epoxidadas e 38 phr (38 gramas de GTPMS por 100 gramas de borracha) de GPTMS, apresentando alto valor de resistência do filme ($2,3 \times 10^6 \Omega \text{ cm}^2$) e baixo valor de capacitância, ($5,8 \times 10^{-10} \text{ F cm}^{-2}$), mesmo após 14 dias de imersão em solução salina. Esses valores constituem parâmetros de coberturas de excelente desempenho contra a corrosão. O revestimento híbrido à base de ENR 5 e GPTMS não apresentou resistência satisfatória. A borracha natural, pela sua microestrutura química, sofre cisão de cadeia por radicais e com isso perde resistência mecânica, o que não acontece com a borracha nitrílica.

De uma maneira geral pode ser constatado que revestimentos híbridos obtidos a partir de borracha nitrílica epoxidada e de um determinado teor do precursor GPTMS sintetizados pelo processo sol-gel apresentam potencial para constituírem revestimentos de proteção do aço AISI 1020.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. MENEZES, TIAGO LEMOS. **Revestimentos a base de silanos nanoestruturados para a proteção contra a corrosão em aço galvanizado**. 2015. Escola de Engenharia Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

2. PATHAK, S. S.; KHANNA, A. **Synthesis and Performance Evaluation of Environmentally Compliant Epoxysilane Coatings for Aluminum Alloy**. 2008. 409-416

3. VOEVODIN, N. N.; BALBYSHEV, V. N.; DONLEY, M. S. **Investigation of corrosion protection performance of sol-gel coatings on AA2024-T3**. 2005. 28-33

4. WANG, DUHUA; BIERWAGEN, GORDON P. Sol-gel coatings on metals for corrosion protection. **Progress in Organic Coatings**, v. 64, n. 4, p. 327-338, 2009/03/01/ 2009. ISSN 0300-9440.

5. BRINKER, C. JEFFREY; SCHERER, GEORGE W. **Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing**. Academic Press, 1990. ISBN 9780121349707,0121349705.

6. GENTIL, VICENTE. **Corrosão**. 3. Rio de Janeiro - RJ: 1999. 348

7. LIU, JIAN-GUO; XU, LIANG; FANG, YONG-QIN. Hybrid organic–inorganic sol–gel coatings with interpenetrating network for corrosion protection of tinplate. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 71, n. 2, p. 246-253, 2014. ISSN 1573-4846.

8. ZANDI-ZAND, R.; ERSHAD-LANGROUDI, A.; RAHIMI, A. Organic–inorganic hybrid coatings for corrosion protection of 1050 aluminum alloy. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 351, p. 1307–1311, 2005.

9. MCCAFFERTY, E.; BERNETT, M. K.; MURDAY, J. S. An XPS study of passive film formation on iron in chromate solutions. **Corrosion Science**, v. 28, n. 6, p. 559-576, 1988/01/01 1988. ISSN 0010-938X.

10. ZHELUDKEVICH, M. L.; SALVADO, I. MIRANDA; FERREIRA, M. G. S. Sol–gel coatings for corrosion protection of metals. **Journal of Materials Chemistry**, v. 15, n. 48, p. 5099-5111, 2005. ISSN 0959-9428.

11. SANTOS, FABIO CESAR DOS. **Desenvolvimento de sistemas multifuncionais baseados em híbridos orgânico-inorgânicos dopados**. 2014. Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista "Julio de Mesquita Filho", Araraquara.

12. JOHANSEN, HERBERT D.; BRETT, CHRISTOPHER M.A.; MOTHEO, ARTUR J. Corrosion protection of aluminium alloy by cerium conversion and conducting polymer duplex coatings. **Corrosion Science**, v. 63, p. 342–350, 2012.

13. LI, YING-SING; BA, ABDUL; MAHMOOD, MALEEHA S. An environmentally friendly coating for corrosion protection of aluminum and copper in sodium chloride solutions. **Electrochimica Acta**, v. 53, n. 27, p. 7859-7862, 2008/11/15/ 2008. ISSN 0013-4686.

14. COAN, THAIS. **Desenvolvimento de polímeros híbridos orgânico-inorgânicos para aplicação como revestimentos protetores**. 2014. 143 Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina, Universidade Federal de Santa, Florianópolis.

15. SOUZA, MARIA ELIZIANE PIRES DE. **Avaliação de revestimentos híbridos orgânico-inorgânicos e de resinas polissiloxanas aplicadas sobre aço galvanizado e sobre camadas de Zn-Fe**. 2006. Departamento de Engenharia dos Materiais, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

16. JOSÉ, NADIA MAMEDE; PRADO, LUÍS ANTÔNIO SANCHEZ DE ALMEIDA. Materiais híbridos orgânico-inorgânicos: Preparação e algumas aplicações. **Química Nova**, v. 28, p. 281-288, 2005.

17. HU, RONG-GANG et al. Recent progress in corrosion protection of magnesium alloys by organic coatings. **Progress in Organic Coatings**, v. 73, n. 2-3, p. 129-141, 2012. ISSN 03009440.

18. RAHIMI, HAMED et al. Processing and Properties of GPTMS-TEOS Hybrid Coatings on 5083 Aluminium Alloy. **Advanced Materials Research**, v. 239-242, p. 736-742, 2011. ISSN 1662-8985.

19. SILVA, ANDRÉ LUÍS DOS SANTOS DA. **Influência do processo de incorporação de argila sobre as propriedades de vulcanização de borracha natural e borracha natural epoxidada**. 2012. Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

20. WHITE, JIM R.; DE, SADHAN K. **Rubber Technologist's Handbook**. Shawbury, Shrewsbury, Shropshire, SY4 4NR, UK: 2001. ISBN 1-85957-262-6.

21. CELESTINO, MICHELI LUCIA. **Desenvolvimento de misturas elastoméricas de borracha acrílica e borracha nitrílica**. 2007. Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano da Universidade Federal do Rio de Janeiro, Universidade Federal do Rio de Janeiro

Rio de Janeiro.

22. HEPBURN, C. **Rubber Compounding Ingredients-needs. Theory and Innovation**. 1994.

23. SANTIN, CRISTIANE KRAUSE. **Hidrogenação e epoxidação de polidienos como alternativa para a obtenção de novos materiais**. 2008. Instituto de Química - Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

24. JORGE, ROSANE M. et al. Caracterização físico-mecânica de filmes de borracha natural epoxidada curáveis em temperatura ambiente. **Polímeros**, v. 19, p. 329-335, 2009. ISSN 0104-1428.

25. COMÉRCIO, NITRIFLEX S. A. INDUSTRIA E. **Nitriflex Guia de Produtos** Abril 1997.

26. ESTEVES, ANA CATARINA C.; BARROS-TIMMONS, ANA; TRINDADE, TITO. Nanocompósitos de Matriz Polimérica: Estratégias de Síntese de Materiais Híbridos. **Química Nova**, v. 27, n. 798-806, 2004.

27. JUDEINSTEIN, PATRICK; SANCHEZ, CLEMENT. Hybrid organic-inorganic materials: a land of multidisciplinary. **Journal of Materials Chemistry**, v. 6, n. 4, p. 511-525, 1996. ISSN 0959-9428.

28. SILVA, FERNANDO SANTOS DA. **Filmes híbridos de TEOS - MPTS / TEOS - GPTMS aditivados com íons cério como pré-tratamentos protetores contra corrosão do aço carbono**. Dourados: UNIVERSIDADE FEDERAL DA GRANDE DOURADOS 2013.

29. KICKELBICK, GUIDO. Introduction to Hybrid Materials. In: (Ed.). **Hybrid Materials**. Austria, 2007.

30. HIRATSUKA, RENATO SATOSHI; SANTILLI, CELSO VALENTIM; PULCINELLI, SANDRA HELENA. O Processo Sol-Gel: Uma visão físico-química. **Química Nova**, v. 18(2), 1995.

31. BRASIL, MARCIA CAMPOS. **Filmes híbridos organico-inorgânicos a partir de óleo de soja funcionalizado**. 2013. Instituto de Química - Programa Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

32. MUDRY, GUILHERMO ALEJANDRO. **Revestimentos de Silanos obtidos sobre aço carbono e sua utilização como agentes promovedores de adesão em uniões aço-resina epóxi**. 2011. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalurgia e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

33. LEVY, DAVID; ZAYAT, MARCOS. **The Sol-Gel Handbook: Synthesis, Characterization, and Applications**. 2015. ISBN 3-527-32714-1.

34. CARDOSO, EDUARDO DOS SANTOS FREITAS. **Camada de conversão e filmes híbridos de TEOS-GPTMS aditivados com íons cério como pré-tratamentos protetores contra corrosão do cobre**. 2014. Programa de Pós-graduação em Química, Universidade Federal da Grande Dourados, Dourados

35. BRINKER, C. JEFFREY; SCHERER, GEORGE W. **The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing, Sol-Gel Science**. New York: Academic Press, 1990.

36. SCHOTTNER, GERHARD. Hybrid Sol-Gel-Derived Polymers: Applications of Multifunctional Materials. **Chemistry of Materials**, v. 13, n. 10, p. 3422-3435, 2001/10/01 2001. ISSN 0897-4756.

37. DE LUCA, MARIA AUGUSTA; JACOBI, MARLY MALDANER; ORLANDINI, LISIA FLORIANI. Synthesis and characterisation of elastomeric composites prepared from epoxidised styrene butadiene rubber, 3-aminopropyltriethoxysilane and tetraethoxysilane. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 49, n. 2, p. 150-158, February 01 2009. ISSN 1573-4846.

38. DE LUCA, MARIA AUGUSTA et al. Synthesis and characterization of epoxidized styrene-butadiene rubber/silicon dioxide hybrid materials. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 92, n. 2, p. 798-803, 2004. ISSN 1097-4628.

39. SAMBYAL, PRADEEP et al. Enhanced anticorrosive properties of tailored poly(aniline-anisidine)/chitosan/SiO₂ composite for protection of mild steel in aggressive marine conditions. **Progress in Organic Coatings**, v. 119, p. 203-213, 2018/06/01/ 2018. ISSN 0300-9440.

40. KOCH, GERHARDUS et al. **International Measures of Prevention, Application, and Economics of Corrosion Technologies Study**. Houston, Texas, USA: 2016.

41. HANG, TO THI XUAN et al. Corrosion protection mechanisms of carbon steel by an epoxy resin containing indole-3 butyric acid modified clay. **Progress in Organic Coatings**, v. 69, n. 4, p. 410-416, 2010/12/01/ 2010. ISSN 0300-9440.

42. GRAY, J. E.; LUAN, B. Protective coatings on magnesium and its alloys — a critical review. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 336, n. 1, p. 88-113, 2002/04/18/ 2002. ISSN 0925-8388.

43. SILVA, EBENEZER RODRIGO RAMOS DE LIRA E. **Análise da corrosão e da erosão-corrosão do aço carbono em meio com NaHCO₃ e CO₂**. 2008. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Setor de Tecnologia da Universidade Federal do Paraná, Universidade Federal do Paraná, Curitiba.

44. MOURA, JOÃO HENRIQUE LINGNER. **Revestimentos anticorrosivos à base de poliuretanas fosfatadas de origem vegetal**. 2013. Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

45. MOURA, JOÃO HENRIQUE LINGNER. **Revestimentos poliméricos aminados de origem vegetal aplicados como proteção anticorrosiva**. 2017. Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

46. SCHIAVETTO, MATEUS GERALDO. **Desenvolvimento de revestimentos híbridos do sistema siloxano-PMMA com aplicações anticorrosivas**. 2009. Instituto de Química da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” - UNESP, Araraquara.

47. ZANDI ZAND, ROOHANGIZ; VERBEKEN, KIM; ADRIAENS, ANNEMIE. Corrosion resistance performance of cerium doped silica sol-gel coatings on 304L stainless steel. **Progress in Organic Coatings**, v. 75, n. 4, p. 463-473, 2012/12/01/ 2012. ISSN 0300-9440.

48. NEZAMDOUST, S.; SEIFZADEH, D.; RAJABALIZADEH, Z. PTMS/OH-MWCNT sol-gel nanocomposite for corrosion protection of magnesium alloy. **Surface and Coatings Technology**, v. 335, p. 228-240, 2018/02/15/ 2018. ISSN 0257-8972.

49. BRUSCIOTTI, FABIOLA et al. Hybrid epoxy-silane coatings for improved corrosion protection of Mg alloy. **Corrosion Science**, v. 67, p. 82-90, 2013. ISSN 0010938X.

50. HAMMER, PETER et al. **Corrosion resistant coatings based on organic-inorganic hybrids reinforced by carbon nanotubes**. Recent Researches in Corrosion Evaluation and Protection. RAZAVI, PROF. REZA SHOJA: InTech: 152 p. 2012.

51. VAN OOIJ, WJ et al. Corrosion protection properties of organofunctional silanes—an overview. **Tsinghua Science & Technology**, v. 10, n. 6, p. 639-664, 2005. ISSN 1007-0214.

52. SHI, CHAO et al. Influence of submicron-sheet zinc phosphate synthesised by sol–gel method on anticorrosion of epoxy coating. **Progress in Organic Coatings**, v. 117, p. 102-117, 2018/04/01/ 2018. ISSN 0300-9440.

53. DEYAB, M. A. et al. Novel H2Pc/Epoxy nanocomposites: Electrochemical and mechanical property investigation as anti-corrosive coating. **Progress in Organic Coatings**, v. 119, p. 31-35, 2018/06/01/ 2018. ISSN 0300-9440.

54. ATA EI, SHAHLA et al. Self-healing performance of an epoxy coating containing microencapsulated alkyd resin based on coconut oil. **Progress in Organic Coatings**, v. 120, p. 160-166, 2018/07/01/ 2018. ISSN 0300-944

55. VIVAR MORA, LAURA et al. Impact of silica nanoparticles on the morphology and mechanical properties of sol-gel derived coatings. **Surface and Coatings Technology**, v. 342, p. 48-56, 2018/05/25/ 2018. ISSN 0257-8972.

56. MRAD, M.; DHOUIBI, L.; MONTEMOR, M. F. Elaboration of γ -glycidoxypropyltrimethoxysilane coating on AA2024-T3 aluminum alloy: Influence of synthesis route on physicochemical and anticorrosion properties. **Progress in Organic Coatings**, v. 121, p. 1-12, 2018/08/01/ 2018. ISSN 0300-9440.

57. ZHOU, CHANGLU et al. Polybenzoxazine/organoclay composite coatings with intercalated structure: Relationship between solubility parameters and corrosion protection performance. **Progress in Organic Coatings**, v. 115, p. 188-194, 2018/02/01/ 2018. ISSN 0300-9440.

58. RODIČ, PETER et al. Corrosion behaviour and chemical stability of transparent hybrid sol-gel coatings deposited on aluminium in acidic and alkaline solutions. **Progress in Organic Coatings**, v. 124, p. 286-295, 2018/03/22/ 2018. ISSN 0300-9440.

59. MICELI, TATIANE DE MACEDO. **Avaliação do comportamento de um filme híbrido a base de ENR/GPTMS como revestimento metálico**. 2012. Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

60. GIOLITO, I; IONASHIRO, MASSAO. A nomenclatura em análise térmica–parte II. **Cerâmica**, v. 34, n. 225, p. 163-164, 1988.

61. CANEVAROLO, SEBASTIÃO VICENTE. **Técnicas de Caracterização de Polímeros**. São Carlos, São Paulo: 2007.

62. RIBEIRO, D.V.; SOUZA, C.A.C.; ABRANTES, J.C.C. Use of Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) to monitoring the corrosion of reinforced concrete. **Revista IBRACON de Estruturas e Materiais**, v. 8, p. 529-546, 2015. ISSN 1983-4195.

63. ROCHA, TATIANA L. A. C. et al. Estudo da modificação química de polidienos do tipo SBR e BR. **Polímeros**, v. 14, p. 318-321, 2004. ISSN 0104-1428.

64. BRAUM, MARCUS VINÍCIUS. **Melhoria da interação polímero-carga através do uso de borracha de polibutadieno epoxidada**. 2006. Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

65. SANTIN, CRISTIANE K.; PINTO, GISELE DE C.; JACOBI, MARLY MALDANER. Epoxidação "in situ" aplicada ao látex de borracha natural. **Polímeros**, v. 22, p. 193-199, 2012. ISSN 0104-1428.

66. SANTIN, CRISTIANE KRAUSE. **Obtenção e propriedades de borrahcas de polibutadieno epoxidado**. 2001. Instituto de Química - Curso de Pós-Graduação, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

67. SAMANTARAI, SATYAJIT et al. Chemical modification of nitrile rubber in the latex stage by functionalizing phosphorylated cardanol prepolymer: A bio-based plasticizer and a renewable resource. **Journal of Elastomers & Plastics**, v. 51, n. 2, p. 99-129, 2019.

68. JACOBI, M. M. et al. Study of the Epoxidation of Polydiene Rubbers II. **KGK Kautschuk Gummi Kunststoffe**, v. 57, 2004.

69. GHELLER, JOÃO. **Efeito de nanocargas de diferentes morfologias em borracha nitrílica hidrogenada**. 2015. Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, UFRGS, Porto Alegre.

70. SAKER, S. et al. **Tetraphosphonic acid as eco-friendly corrosion inhibitor on carbon steel in 3 % NaCl aqueous solution**. 2015.

71. ZHOU, XIN; YANG, HUAIYU; WANG, FUHUI. [BMIM]BF₄ ionic liquids as effective inhibitor for carbon steel in alkaline chloride solution. **Electrochimica Acta**, v. 56, n. 11, p. 4268-4275, 2011/04/15/ 2011. ISSN 0013-4686.

72. AMIRUDIN, A.; THIENY, D. Application of electrochemical impedance spectroscopy to study the degradation of polymer-coated metals. **Progress in Organic Coatings**, v. 26, n. 1, p. 1-28, 1995/08/01/ 1995. ISSN 0300-9440.

73. WALTER, G. W. Application of impedance measurements to study performance of painted metals in aggressive solutions. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, v. 118, p. 259-273, 1981/02/10/ 1981. ISSN 0022-0728.

74. WALTER, G. W. A review of impedance plot methods used for corrosion performance analysis of painted metals. **Corrosion Science**, v. 26, n. 9, p. 681-703, 1986/01/01/ 1986. ISSN 0010-938X.

75. MELO, RODRIGO DE S; MAIA, FERNANDA TM. Avaliação do Uso de Circuitos Equivalentes na Análise por Impedância Eletroquímica de Revestimentos Anticorrosivos. **Revista de Engenharias da Faculdade Salesiana**, n. 02, p. 2-9, 2016.

76. PARHIZKAR, NAFISE; SHAHRABI, T.; RAMEZANZADEH, B. **A New Approach for Enhancement of the Corrosion Protection Properties and Interfacial Adhesion Bonds between the Epoxy Coating and Steel Substrate through Surface Treatment by Covalently Modified Amino Functionalized Graphene Oxide Film.** 2017.

77. POURHASHEM, SEPIDEH et al. Exploring corrosion protection properties of solvent based epoxy-graphene oxide nanocomposite coatings on mild steel. **Corrosion Science**, v. 115, n. C, p. 78-92, 2017.

78. POUR-ALI, SADEGH; DEHGHANIAN, CHANGIZ; KOSARI, ALI. In situ synthesis of polyaniline–camphorsulfonate particles in an epoxy matrix for corrosion protection of mild steel in NaCl solution. **Corrosion Science**, v. 85, n. Complete, p. 204-214, 2014.

79. LIU, XIAOLING et al. Using high-temperature mechanochemistry treatment to modify iron oxide and improve the corrosion performance of epoxy coating – I. High-temperature ball milling treatment. v. 90, p. 451-462, 2015.

80. LIU, XIAOLING et al. Using high-temperature mechanochemistry treatment to modify iron oxide and improve the corrosion performance of epoxy coating – II. Effect of grinding temperature. v. 90, p. 463-471, 2015.

81. ZHANG, DAWEI et al. **Comparison of barrier properties for a superhydrophobic epoxy coating under different simulated corrosion environments.** 2016. 230-241

82. RAMEZANZADEH, B. et al. Enhancement of barrier and corrosion protection performance of an epoxy coating through wet transfer of amino functionalized graphene oxide. **Corrosion Science**, v. 103, p. 283-304, 2016/02/01/ 2016. ISSN 0010-938X.

83. ROWLANDS, J. C.; CHUTER, D. J. A.C. impedance measurements on marine paint systems. **Corrosion Science**, v. 23, n. 4, p. 331-340, 1983/01/01/ 1983. ISSN 0010-938X.