



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS



Instituto de Química

Departamento de Química Inorgânica



1150065180



T/UNICAMP D212f

Dissertação de Mestrado

**Filmes de Silicona constituídos de unidades D,T e Q de silício: Obtenção,
Caracterização e Avaliação de Algumas Propriedades**

Candidata : Cristina Alves Deangelo

Orientadora: Prof^a Dr.^a Inez Valéria Pagotto Yoshida

Dezembro/2004.

UNIDADE	IQ
N.º CHAMADA	TI/UNICAMP
	D212f
V.	Ex.
TOMBO BC/	65180
PROC.	16-0-0006-05
<input type="checkbox"/> D	<input checked="" type="checkbox"/> X
PREÇO	11,00
DATA	03/08/05
N.º CPD	-

Bib. id: 361151

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA DA
UNICAMP**

D212f Deangelo, Cristina Alves.
Filmes de silicona constituídos de unidades D, T e Q de silício: obtenção, caracterização e avaliação de algumas propriedades. / Cristina Alves Deangelo. -- Campinas, SP: [s.n.], 2005.

Orientador: Inez Valéria Pagotto Yoshida.

Dissertação – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.

não é permitido no Virtua. Dá conflito.
1. Filmes. 2. Silicona. 3. Corrosão. I. Yoshida, Inez Valéria Pagotto. II. Instituto de Química. III. Título.

Título em inglês: D. T. and Q. silicone films: synthesis, characterization and properties evaluation.

Palavras-chaves em inglês: Films, Silicone, Corrosion.

Área de concentração: Química Inorgânica.

Titulação: Mestre em Química Inorgânica.

Banca examinadora: Profa. Dra. Inez Valeria Pagotto Yoshida (Orientadora), Profa. Dra. Célia Marina de Alvarenga Freire (FEM-UNICAMP), Profa. Dra. Heloise de Oliveira Pastore (IQ-UNICAMP).

Data de defesa: 13/12/2004.

**O que você pode fazer, ou sonhar que possa, comece.
A determinação tem o gênio, a força e a magia para tanto.**

Goethe.

Agradecimentos

Agradeço a Deus por existir, e pela oportunidade de agradecer a todos aqueles que me ajudaram a chegar até aqui. À professora e orientadora Valéria, pelo apoio, dedicação, exemplo e compreensão durante este período. Aos professores que até hoje passaram pela minha vida, que possam ser lembrados e homenageados pela tarefa tão grata de transmitir ensinamentos e formar cidadãos para o mundo. Aos amigos queridos, que sempre me apoiaram: Crisinha (companheira de tantas horas, tantas noites e tantos finais de semana), Má, Nugen e Wlad, Eriquinha e Jú, Paulo e Rose, Luis, Ledica, Claudinha, Marcinha, Daniel e Angela, Rafa, Marci e Marli, colegas do GECC. Aos companheiros do I-102, Moisés, Simone, Eduardo, Silvana, e tantos outros. Aos colegas da Dow, que sempre ouviram muito a respeito deste trabalho: Sebá, Irineu, Henrique, Dinando, Dinanda, Claudia, Marcinha, Mariana, Mauro, Álvaro, Su, Raquel, Tati. Aos técnicos e funcionários do IQ, em especial Diva, Renata, Bel, Marcia, Toninho, pelas análises, informações, empréstimos de livros e devoluções atrasadas. Aos colaboradores deste trabalho, professora Bel Felisberti, Prof. Célia Alvarenga Freire, professora Maria do Carmo Gonçalves, pelos comentários, análises e empréstimo de equipamentos, e a Eliziane pela ajuda com as medidas de corrosão. A minha família, minha mãe Teresinha, meu pai Roberto, meus irmãos Carlos e Andrea, por tudo que eles representam, pelo amor, pelo amparo, por acreditarem em mim, e por estarem ao meu lado todos os dias de minha vida. Dedico também este trabalho a todos os amigos que um dia estiveram próximos, mas que pelos desafios da vida hoje se encontram distantes, e para aqueles que ainda não chegaram, mas, que um dia, estarão ao meu lado.

Curriculum

Cristina Alves Deangelo

Rua Conego Cipião – 1183 -Apto 24 - Bosque - Campinas – SP / 13010-010

31 anos, Brasileira, Solteira

Tel. Residencial: (19) 3237-2774

Tel. Celular: (19) 9762-8364

e-mail: cadeange@yahoo.com.br

Atividade :Vendas Técnicas/Desenvolvimento Produtos e Serviços

RESUMO DE QUALIFICAÇÕES

- Vivência na área de vendas voltada a importação e exportação de insumos a base de silicona para os segmentos de tintas e resinas.
- Experiência no desenvolvimento e ajuste de processos industriais para aplicação e utilização de materiais a base de silicona e serviços relacionados.
- Conhecimento e desenvolvimento de projetos de melhoria continua (6 Sigma) e gerenciamento de contas (SAP e CRM).
- Responsável pela introdução e levantamento de novas oportunidades de negócios na América do Sul para os segmentos relacionados.

FORMAÇÃO ACADÊMICA

03/1993 - 07/1997 Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP
Bacharelado Química Tecnológica

INFORMÁTICA

Domínio dos softwares do pacote Microsoft Office (Word, Excel e Power Point).
Experiência na utilização de SAP e no uso de ferramentas de ERP (JDEdwards) e CRM (Siebel).

IDIOMAS

Inglês – Fluente

Espanhol – Avançado

EXPERIÊNCIA PROFISSIONAL

04/1997 a 2005 Dow Corning do Brasil Ltda.

Responsável técnica e comercial pelos segmentos de tintas e resinas. Análise das necessidades do cliente, Assessoria e treinamento em utilização e aplicação de produtos a base de sílica, planejamento estratégico e estudo de mercado para implementação de novos produtos e tecnologias.

03/1994 - 03/1997 Instituto de Química - Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP. Projetos de Iniciação Científica, na área de pesquisa e desenvolvimento de polímeros a base de sílica, com apresentação de trabalhos no V e VI Congressos Internos de Iniciação Científica da UNICAMP

CURSOS EXTRACURRICULARES

- Six Sigma DMAIC Basic Training - Green Belt 3 x 3.
- Sales Skills Development – A Solutions Approach., DC Brasil, Outubro/2004
- Estratégias em Vendas Corporativas, Unicamp, Março, 2004.
- Improve Presentation Skills, DC Brasil, Novembro/2003.
- Strategic Negotiation (Focus on relationship) DC Brasil, Novembro/2003.
- Value Management I e II , DC Brasil, Novembro/2002.
- Importation/Exportation Commercial Processes, DC Brasil, Novembro/2001.
- Advanced Selling Skills, DC Brasil, Janeiro/2002.
- Professional selling Skills I e II , DC Brasil, Janeiro/2002.
- Course of Negotiation (focus on results), Senai, Outubro, 2001.
- Apply Silicone Technology, DCC, Midland.
- The Six Key Silicone Reactions, DCC Midland.
- Basic Silicone Chemistry, DCC Midland.
- Advanced English, Cel Lep, ultimo estágio em Outubro/2003.
- Espanhol Avançado, Wizard, Outubro/2001.

Resumo

Neste trabalho uma série de filmes de silicona contendo diferentes proporções de unidades D, T e Q de silício foram preparados a partir de tetraetoxissilano, TEOS, poli(dimetilsiloxano), PDMS-OH e de uma resina constituída por unidades D e T de silício, contendo substituintes orgânicos fenila e metila, R-PhMe. Os filmes foram obtidos pelo processo sol-gel, partindo-se de uma mistura dos respectivos componentes, utilizando-se DBDAE, como catalisador.

A caracterização dos filmes foi realizada por espectro infravermelho (IVTF), termogravimetria (TGA), difração de raios-X, DRX análise dinâmico-mecânica (DMA) e microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (FESEM). A permeação dos filmes obtidos frente aos gases N_2 , H_2 , O_2 , CO_2 e CH_4 foi avaliada pelo método de deslocamento de bolha. O comportamento de alguns filmes como revestimentos protetores à corrosão foi avaliado sobre placas de aço galvanizado e alumínio por meio de ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica, EIS e por imersão salina. Para os ensaios de imersão utilizou-se a norma ASTM D-870-92.

Todos os filmes apresentaram boa estabilidade térmica, com transição vítrea relativamente bem definida na região de -134 a $70^\circ C$, variável em função da composição, e, com larguras variáveis de relaxação, sugerindo heterogeneidades estruturais distintas para estes materiais. Os filmes obtidos se apresentaram homogêneos e sem a presença de poros, e com um padrão morfológico similar entre si. A análise por IVTF evidenciou absorções predominantes da cadeia do polidimetilsiloxano. Os ensaios de permeabilidade evidenciaram uma diminuição da permeabilidade dos filmes estudados, em relação às membranas comerciais de PDMS. Entretanto, esta diminuição da permeabilidade não levou a um aumento do coeficiente de seletividade para pares de gases estudados. Os ensaios de corrosão mostraram que as amostras contendo maiores proporções de

resina R-PhMe em suas composições apresentaram excelente desempenho como barreira, melhorando significativamente a resistência à corrosão em placas de alumínio.

ABSTRACT

In this work, silicone films containing different amounts of D, T and Q silicon units were prepared by the combination of tetraethoxysilane (TEOS), poly(dimethylsiloxane) (PDMS-OH) and a silicone resin (R-PhMe) containing DT units of siloxane and phenyl/ methyl groups as organic substitutions. The films were prepared by hydrolysis and condensation of the components mix, under sol-gel conditions. DBDAE was used as catalyst.

Structural and thermal properties of silicone films were evaluated by infrared, (FTIR), thermogravimetric analysis, (TGA), X-ray diffraction and DRX, dynamic mechanical analysis, DMA. The morphology of the films was analyzed by field emission electron scanning microscopy, FESEM. Permeation analysis was performed in the silicone films by gas bubble flow meters. Gases used for this study were N₂, H₂, O₂, CO₂ and CH₄. Corrosion resistance properties were evaluated using electrochemical impedance spectroscopy, EIS, and immersion trials based on the methodology described at ASTM D-870-92.

All films presented good thermal stability, with glass transition temperature, T_g, in the region of -134 until 70°C, varying with the composition of the films. The variable transition width suggested the presence of structural heterogeneity in the films. Morphological analysis showed the absence of porous and phase separation. FTIR results presented predominance of PDMS absorptions. Permeability analyses showed significative reduction in the permeation values but no selectivity was observed for the gases studied. Corrosion resistance studies demonstrated that films containing higher R-PhMe content on its composition presented better performance as barrier, improving the corrosion resistance for aluminum samples.

ÍNDICE DE FIGURAS

1. Unidades estruturais possíveis de serem encontradas em polissiloxanos _____	1
2. Representação de algumas estruturas descritas para diferentes tipos de resinas de silicóna _____	4
3. Representação das etapas de hidrólise e condensação de um alcóxissilano em presença de umidade _____	5
4. Ilustração do mecanismo de hidrólise e condensação de um alcóxissilano catalisada pelo Dibutildiacetato de Estanho, DBDAE _____	8
5. Ciclo catalítico para a reação de hidrossililação proposto por Chalk e Harrod _____	9
6. Representação da cura de polissiloxanos por peróxido _____	10
7. Sistema para medida de permeação a gases (a) e cela de permeação (b) _____	23
8. (a) Representação do equipamento usado para ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica, EIS _____	26
8. (b) Conjunto de eletrodos utilizados para a avaliação dos valores de impedância _____	26
9. Espectro IVTF, em filme, para a Resina R-PhMe _____	28
10. Espectro RMN ¹ H para a resina R-PhMe _____	30
11. Espectro RMN ²⁹ Si para a resina R-PhMe _____	31
12. Espectro IVTF para o PDMS-OH _____	32
13. Esquema ilustrativo de um provável arranjo das redes dos filmes de silicóna _____	36
14. Espectros infravermelho dos filmes de silicónas _____	40
15. Difractogramas de raios-X obtidos para os filmes de silicóna _____	42
16. Curvas TGA para os filmes de silicóna _____	44
17. Curvas DTG para os filmes de silicóna _____	45
18. Mecanismo de reação de redistribuição de silicónas contendo espécies tipo T _____	46

19. Mecanismo de rearranjos possíveis da cadeia polimérica do PDMS-OH	47
20. Condensação dos grupos silanóis em finais de cadeia do PDMS	48
21. (a) Curvas de módulo de armazenamento E' e de perda, E'' , em função da temperatura para os filmes de silicona F1, F2, F3 e F4	52
21. (b) Curvas de módulo de armazenamento E' e de perda, E'' , em função da temperatura para os filmes de silicona F5, F6 e F8	53
22. Micrografia de FESEM para as amostras: (a) F1 (700 x); (b) F2 (700 x); F4 (1500 x) e F5 (950 x)	56
23. Micrografia de FESEM para as amostras: (a) F6 (1.000 x); (b) F8 (2.000x)	57
24. Micrografia de FESEM para as amostras: (a) F1 (10.000 x); (b) F3 (5.000x)	58
25. Micrografia de FESEM para as amostras: (a) F1 (60.000 x); (b) F6 (15.000x)	58
26. Representação dos “saltos” difusivos no interior da cadeia polimérica	61
27. Foto das placas de aço galvanizado após 30 dias de imersão em solução de NaCl (3%), a 25°C.	66
28. Foto das placas de alumínio após 30 dias de imersão em solução de NaCl (3%), a 25°C.	67
29. Representação esquemática do diagrama de Nyquist (R_U = resistência do eletrólito e R = resistência da superfície avaliada)	69
30. Exemplo de representação dos diagramas de Bode Fase e Bode Z. obtidos para amostra de Titânio imersa em NaCl (8%)	70
31. Circuito equivalente para caracterização de revestimentos orgânicos	71
32. Resultados de EIS para as Amostras F6, F8 e aço S/R (sem revestimento.), uma hora de imersão, em solução NaCl (3%). (a) Bode (Z); (b) Bode Fase	72
33. Resultados de EIS para as Amostras F6, F8 e aço S/R (sem revestimento.), quatro horas de imersão em solução NaCl (3%): (a) Bode (Z); (b) Bode Fase	73

34. Resultados de EIS para as Amostras F6, F8 e aço S/R (sem revestimento.), vinte quatro horas de imersão em solução NaCl (3%). (a) Bode (Z); (b) Bode Fase _____ 74
36. Resultados de EIS para a Amostra F8, em diferentes tempos de imersão em solução NaCl (3%). (a) Bode (Z); (b) Bode Fase _____ 75

ÍNDICE DE TABELAS

1. Materiais de partida utilizados para obtenção dos filmes de silicona _____ 17
2. Porcentagem (em massa) utilizada na obtenção dos filmes de silicona _____ 20
3. Sumário das atribuições das principais bandas de absorção observadas no espectro IVTF para a resina de R-PhMe _____ 29
4. Aspecto físico e valores de densidade obtidos para os filmes de silicona _____ 38
5. Valores de T_i , T_{md} , porcentagens de perda de massa a 420°C e de resíduo a 900°C, para os filmes de silicona _____ 49
6. Temperatura de transição vítrea (T_g) e valor de módulo de armazenamento à temperatura de 25°C _____ 54
7. Coeficientes de permeabilidade, P , e seletividade, α , obtidos para os filmes de resinas de silicona (P é dado em $\text{barres} = \text{cm}^3$ (NTP). $(\text{cm}/\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg})$) _____ 63

SUMÁRIO

Introdução	1
1.1. Polissiloxanos	1
1.2. Resinas de silicona	2
1.2.1 Métodos de cura para obtenção de resinas de silicona	3
1.2.1.1 Outros Métodos de cura para obtenção de resinas de silicona	8
1.2.2 Resinas de silicona e suas aplicações	11
1.3. Proteção de superfícies	12
2. Objetivos	16
3. Parte Experimental	17
3.1. Materiais de partida	17
3.2. Preparação dos filmes de silicona	18
3.3. Medidas físicas utilizadas na caracterização	21
3.3.1. Espectroscopia infravermelho, IVTF	21
3.3.2. Ressonância magnética Nuclear, NMR	21
3.3.3. Cromatografia de permeação em gel, GPC	21
3.3.4. Medidas de área superficial	22
3.3.5. Medidas de densidade	22
3.3.6. Difração de raios-X, DRX	22
3.3.7. Termogravimetria, TGA	22
3.3.8. Análise dinâmico-mecânica, DMA	22
3.3.9. Microscopia eletrônica de varredura, FESEM	23
3.3.10. Medidas de permeação a gases	23
3.3.11. Ensaios de corrosão por imersão em solução salina	24

3.3.12. Análise por espectroscopia de impedância, EIS	24
3.3.12.1.Preparação dos filmes para análise por espectroscopia de impedância eletroquímica	24
3.3.12.1.Ensaio de impedância	25
4. Resultados e Discussões	27
4.1. Caracterização estrutural da resina de sílica R-PhMe, utilizada como um dos precursores na obtenção dos filmes de sílica	27
4.2. Caracterização estrutural do poli(dimetilsiloxano), PDMS-OH utilizado como precursor na obtenção dos filmes de sílica	31
4.3. Obtenção dos filmes de sílica	32
4.4. Comentários adicionais com relação ao planejamento de experimentos utilizado na seleção da composição dos filmes de sílica	37
4.5. Caracterização estrutural dos filmes de sílica	38
4.5.1. Análise infravermelho, IVTF	40
4.5.2. Análise por difratometria de raios-X, DRX	41
4.6. Análise do comportamento térmico dos filmes de sílica	44
4.6.1. Termogravimetria	44
4.6.2. Análise dinâmico Mecânica	51
4.7. Análise morfológica dos filmes de sílica	56
4.8. Avaliação da permeabilidade a gases	59
4.9. Ensaio de corrosão por imersão em solução salina	64
4.10. Espectroscopia de impedância eletroquímica, (EIS)	68
5. Conclusões	76
6. Referências Bibliográficas	78

1. Introdução

1.1. Polissiloxanos

Os polissiloxanos são polímeros inorgânicos contendo átomos de silício e oxigênio dispostos alternadamente na cadeia principal. As várias unidades de repetição que constituem a cadeia principal destes polímeros podem ser representadas pela estrutura genérica $R_xSiO_{(4-x)}$ e são classificadas em função do número de ligações Si-O, cuja representação encontra-se ilustrada na Figura 1, a seguir.¹⁻³

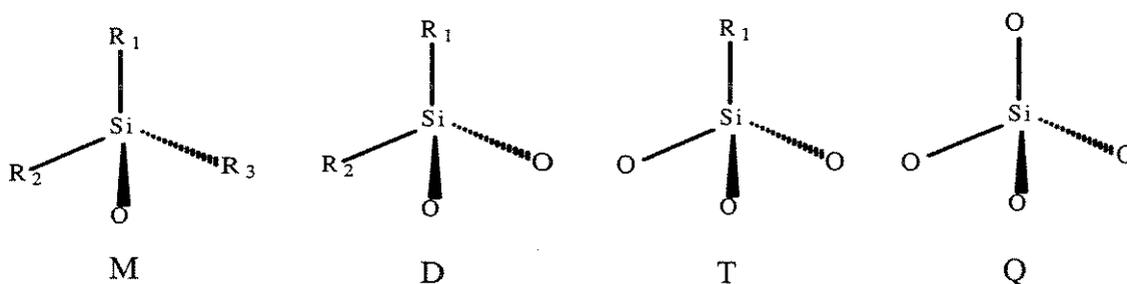


Figura 1: Unidades estruturais possíveis de serem encontradas em polissiloxanos.

Os polissiloxanos são obtidos a partir da hidrólise e condensação de clorossilanos ou alcoossilanos. O número de átomos de grupos hidrolisáveis, como os alcóxidos ligados ao átomo de silício, é que determina sua funcionalidade. As unidades M são usualmente empregadas como grupos de bloqueio de cadeia de polissiloxanos. A condensação de grupos difuncionais, D, originam os polissiloxanos lineares, como o poli(dimetilsiloxano), conhecido comercialmente como PDMS. A condensação de unidades T leva à obtenção de estruturas ramificadas e/ou poliédricas denominadas polissilsesquioxanos. As unidades Q, quando totalmente hidrolisadas e condensadas levam à formação de sílica, SiO_2 .¹⁻⁵

Em nível de importância tecnológica pode-se destacar os poli(diorganossiloxanos) e os polissilsesquioxanos, os quais possuem unidades D e T em sua estrutura principal, respectivamente. Além destes, materiais constituídos por combinações de unidades M, D, T e Q também são descritos, sendo conhecidos genericamente por *resinas de silicona*. Os polissilsesquioxanos se constituem num exemplo específico de resina de silicona, do tipo T, e se caracterizam por redes tridimensionais de siloxanos contendo um substituinte orgânico para cada átomo de silício presente nas unidades formadoras da rede. A natureza dos substituintes orgânicos e o arranjo das unidades condensadas são alguns dos fatores que determinam as propriedades químicas e físicas destes materiais.³⁻⁷

1.2 Resinas de Silicona

As resinas de silicona são obtidas pela combinação de precursores contendo unidades de silício, estando presente, geralmente, pelo menos um componente contendo unidades T, provenientes de um alcoxissilano, e por organossiloxanos lineares contendo unidades D e M, gerando uma rede polimérica tridimensional. As características finais da resina dependem basicamente dos seguintes fatores:⁷

- massa molecular do polímero linear
- natureza do alcoxissilano de partida
- razão dos grupos orgânicos
- grau de reticulação
- conteúdo de grupos silanóis residuais.

Os substituintes orgânicos mais comuns encontrados na composição de resinas de silicona são os grupos metilas e/ou fenilas. Entretanto existe uma série de estudos nos quais diferentes grupos orgânicos, como epóxido, amino, cadeias alquílicas, etc, são inseridos nas unidades D ou T das resinas, gerando características específicas, principalmente, atuando na melhora da

compatibilidade com resinas orgânicas. Uma alta quantidade de grupos fenila na composição da resina de silicona promove uma melhor resistência térmica e à oxidação ao material, enquanto que a predominância de grupos metilas melhoram a dureza, diminuem o tempo de cura e promovem revestimentos com excelentes propriedades de resistência ao risco e à água líquida.⁶⁻⁹

Industrialmente, as resinas de silicona são classificadas em função das unidades M, D, T ou Q que as constituem. Entretanto, outras classificações são possíveis em função da rota de síntese, dos silanos de partida, da arquitetura molecular, etc. Representações mais sofisticadas incluem ainda a porcentagem de cada componente na resina, bem como a descrição dos substituintes orgânicos ligados aos respectivos átomos de silício.⁶⁻⁹

Genericamente, as estruturas das resinas de silicona que possuem misturas de duas ou mais unidades, entre D, T e Q, são mais complexas quando comparadas às dos polissilsesquioxanos, que possuem somente unidades estruturais tipo T. Esta complexidade estrutural é consequência do maior número de combinações possíveis entre as unidades, das diferentes distribuições destas unidades na estrutura das resinas, além da natureza dos precursores e das condições experimentais utilizadas na obtenção das mesmas. Variáveis como tipo de solvente, natureza do catalisador, temperatura, quantidade de água no sistema, etc, afetam a estrutura da resina e, conseqüentemente, suas propriedades. Na Figura 2, encontram-se representadas algumas estruturas descritas para a resinas compostas por unidades siloxanos.⁶⁻⁹

1.2.1 . Método de Cura para para obtenção de resinas de silicona.

O processo de cura para obtenção de filmes a partir das resinas de silicona encontra-se diretamente relacionado com os tipos de precursores utilizados na rota de síntese das mesmas, podendo ocorrer através do processo de condensação, hidrossililação, cura por peróxido, cura por UV, raios gama ou feixe de elétrons.¹⁰

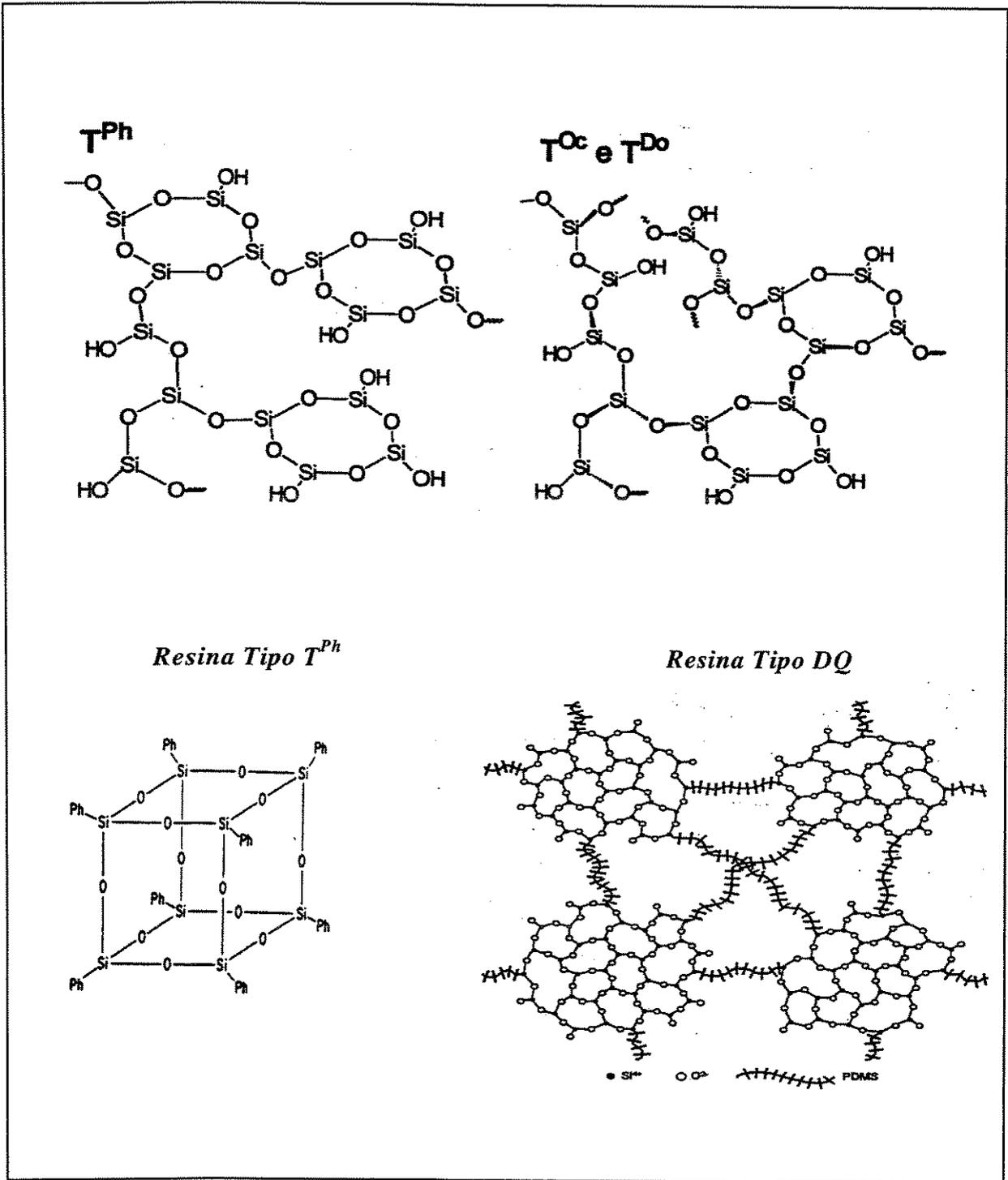


Figura 2: Representação de algumas estruturas descritas para diferentes tipos de resinas de sílica.

Na cura por condensação, que foi empregada neste trabalho, a formação da rede tridimensional de siloxano ocorre através da condensação das unidades reativas compostas por grupos silanóis e /ou alcoxissilanos, levando à formação de sub-produtos, conforme representado nas reações a seguir:¹⁰⁻¹⁴

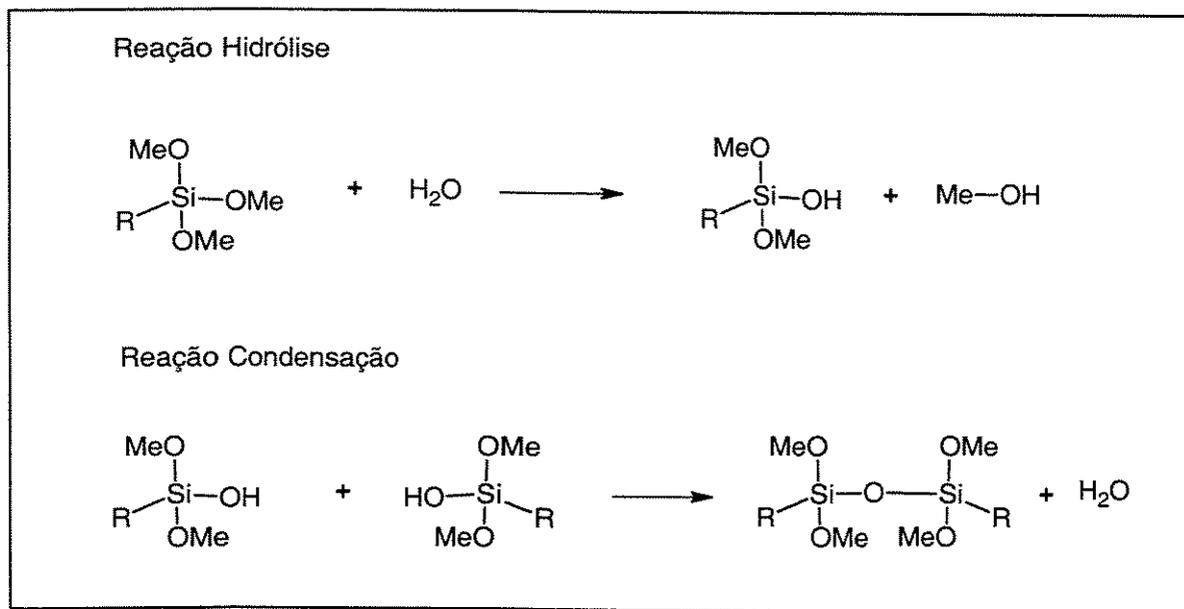
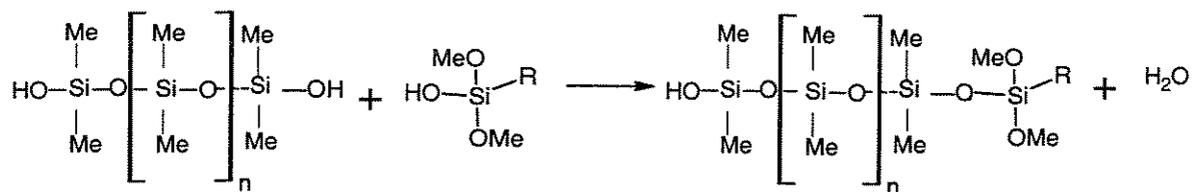


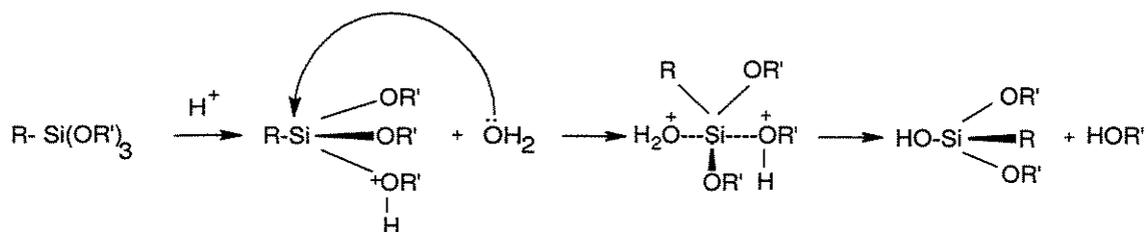
Figura 3: Representação das etapas de hidrólise e condensação de um alcoxissilano em presença de umidade.

Na formação de resinas contendo segmentos constituídos por unidades D, como por exemplo, o poli(dimetilssiloxano) contendo grupos silanóis em finais de cadeia, e alcoxissilanos tri ou tetrafuncionais, T ou Q, respectivamente, ocorre condensações entre os finais de cadeia, Si-OH, e as funções reativas do silano T ou D, conforme ilustrado a seguir:¹⁰⁻¹⁴



Estas reações podem ser iniciadas e aceleradas por diversos tipos de catalisadores, dentre os quais pode-se destacar ácidos, bases ou compostos de coordenação, como por exemplo sais de estanho (II) e (IV).¹⁰⁻¹⁴

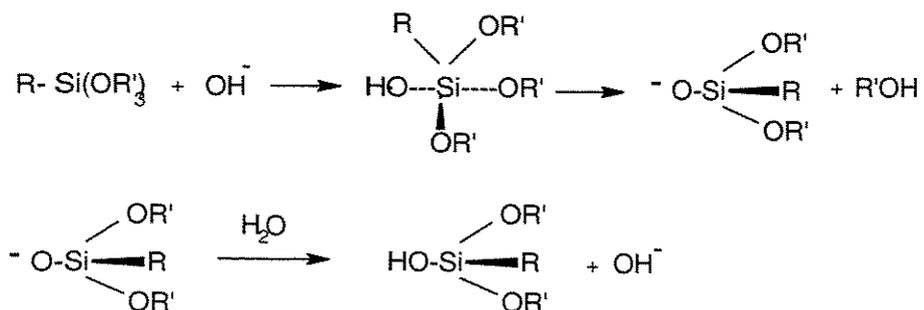
Sob condições ácidas o grupo alcóxido é protonado em uma etapa rápida, com correspondente ativação do silício. A água irá atacar o silício, via mecanismo de substituição nucleofílica, S_N2 , havendo em seguida a eliminação de uma molécula de álcool. De acordo com este mecanismo a taxa de hidrólise é reduzida por substituintes que aumentam o efeito estérico ao redor do átomo de silício, pois quanto maior o tamanho do substituinte, maior será a energia do estado de transição tornando a hidrólise menos eficiente. O mecanismo envolvido na catálise ácida pode ser representado pelas etapas descritas abaixo:¹⁵



Sob condições básicas, ânions hidroxilas e silanatos são formados no meio reacional, promovendo preferencialmente o ataque sobre o átomo de silício, uma vez que são nucleófilos mais eficientes que a água e o silanol. Neste caso em particular, o ânion OH^- irá atacar diretamente o átomo de silício, com formação de um intermediário pentacoordenado, seguido pela eliminação de uma molécula do álcool correspondente, e a formação de um silanolato, ou, em presença de água, o silanol.

O produto resultante da catálise básica se apresenta na maioria das vezes como mais ramificado em relação à catálise ácida, onde é comum se ter a presença de intermediários poliméricos.

A seguir, encontra-se o mecanismo proposto para a catálise básica:¹⁵⁻¹⁶



Neste trabalho optou-se pela utilização de um catalisador à base de estanho para obtenção dos materiais estudados. O mecanismo de cura utilizando-se sais de estanho ainda não é completamente esclarecido. Entretanto, estes catalisadores têm sido extensamente utilizados em escala industrial no processo de cura de resinas, borrachas de silicona, alcóxissilanos, etc.¹⁵⁻¹⁷

Toynbee e colaboradores¹⁶ propuseram o mecanismo para a catálise por estanho, conforme ilustrado na Figura 4. Neste mecanismo a umidade tem papel chave no processo catalítico, atuando na hidrólise do catalisador de estanho. Admite-se que o organoestanho hidrolisado ataca um grupo alcóxido do silano, formando uma espécie intermediária, deixando o silício mais susceptível ao ataque nucleofílico por outro grupo silanol. Quando esta espécie formada reage com outro silano parcialmente hidrolisado, ocorre a formação da ligação siloxano, sendo que o organoestanho hidrolisado é regenerado, ficando disponível para um novo ciclo, resultando na condensação destas espécies.¹⁵⁻¹⁷

Hidrólise



Condensação

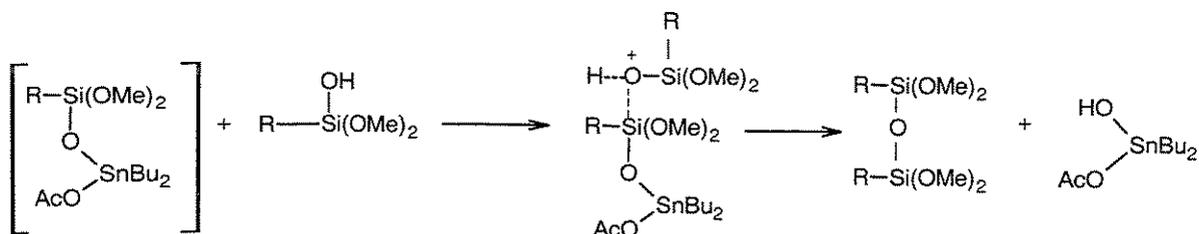


Figura 4 : Ilustração do mecanismo de hidrólise e condensação de um alcoxissilano catalisada pelo Dibutildiacetato de Estanho, DBDAE. ¹⁶

1.2.1.1 Outros métodos de cura para filmes de resinas de silicona.

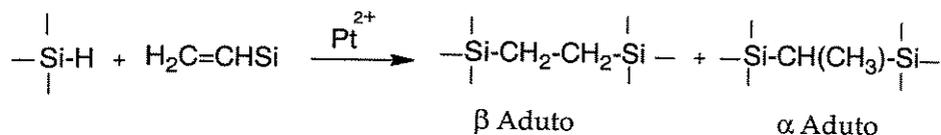
Além das reações de policondensação, outras rotas de cura podem ser utilizadas na obtenção de filmes de silicona, sendo as mais usuais: reação de hidrossililação e reação iniciada por peróxido.

Cura por Hidrossililação

Na hidrossililação a cura se processa pela formação de pontes de carbossilano entre o polímero base e o reticulante. Os materiais de partida devem conter grupos Si-H, que irão adicionar a insaturações de espécies multifuncionais. Este processo é catalisado por complexos de metais do grupo VIII, como platina (II), ródio(I) ou rutênio. Este tipo de reação tem sido largamente empregada na

manufatura de resinas à base de silicona, em géis para aplicação em circuitos elétricos, borrachas líquidas, revestimentos de papel, selantes, etc.^{10,18}

A hidrossililação é um tipo de reação de adição, e, tem como característica a alta seletividade e a ausência de subprodutos, o que permite a obtenção de estruturas tridimensionais complexas, com arquitetura bem definida. O principal produto é o β aduto, conforme ilustrado a seguir:¹⁹



O mecanismo mais aceito para a reação de hidrossililação foi proposto por Chalk and Harrod, e baseia-se num ciclo catalítico envolvendo a adição oxidativa da ligação Si-H ao centro metálico e eliminação redutiva do produto, conforme representado na Figura 5.¹⁹

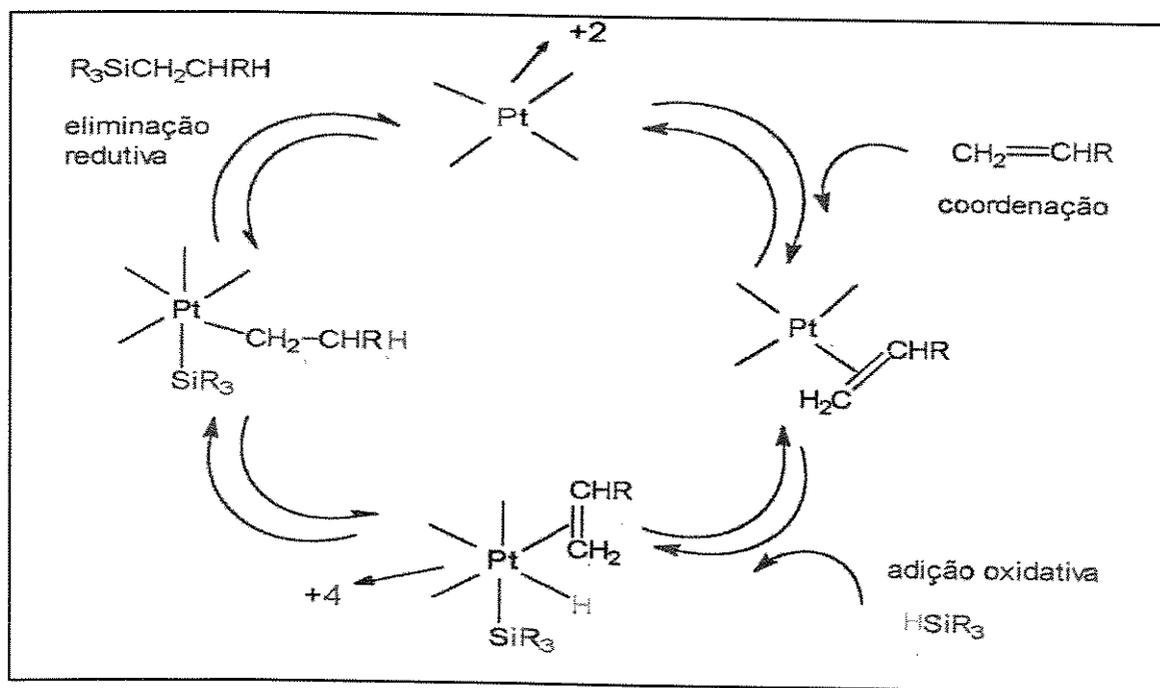


Figura 5. Ciclo catalítico para a reação de hidrossililação proposto por Chalk e Harrod.¹⁹

Cura por peróxido.

Na cura por peróxido grupos orgânicos ligados ao átomo de silício de um polímero base de silicona sofrem reações de cisão da ligação C-H ou da ligação π presente no grupo vinil de substituintes Si-CH=CH₂, na presença de um iniciador radicalar. Este tipo de cura envolve, usualmente, temperaturas de cura superiores a do ambiente, uma vez que estas são utilizadas para promover a decomposição do peróxido levando à formação de radicais livres, os quais iniciam a formação da rede. Após a recombinação dos radicais ocorre a formação de centros de reticulação, conforme exemplificado na Figura 6.¹⁰

A cura por peróxido é bastante utilizada para a reticulação de polissiloxanos de alta massa molecular, geralmente direcionados à obtenção de borrachas de silicona de alta consistência.¹⁰

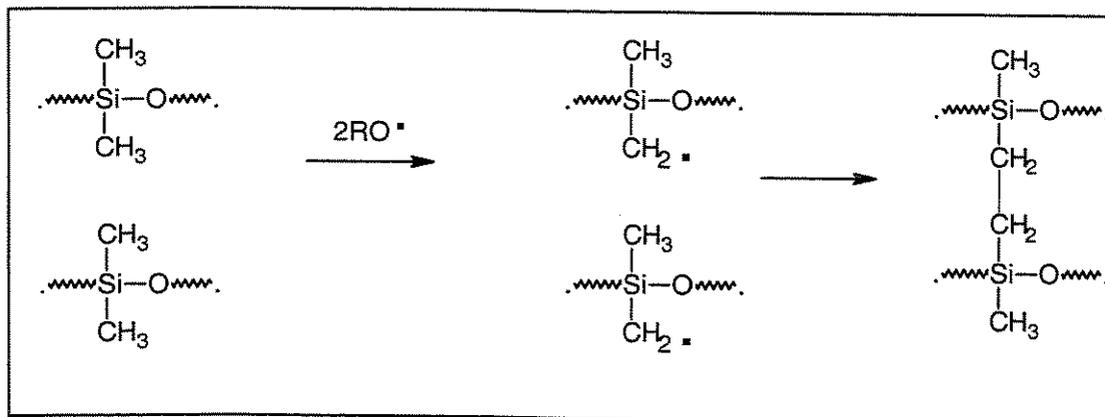


Figura 6. Representação da cura de polissiloxanos por peróxido.¹⁰

1.2.2 Resinas de silicona e suas aplicações.

A primeira aplicação comercial descrita para resinas de silicona ocorreu durante a Segunda Guerra Mundial, quando estas foram utilizadas como revestimentos para alguns compartimentos de aeronaves de modo a evitar descargas elétricas a altitudes mais elevadas. Também nesta mesma época foram destacadas aplicações como isoladores em motores elétricos.⁶⁻⁷

Com o final da guerra as aplicações foram diversificadas, sendo que até 1990 foram descritas mais de 8000 patentes contemplando aplicações distintas para as resinas de silicona.⁶⁻⁸ Dentre elas pode-se destacar seu uso como revestimentos para circuitos eletrônicos²⁰⁻²², formulação de produtos cosméticos, formulação de tintas e vernizes com resistência a temperaturas elevadas e à intempérie, como revestimentos de superfície repelentes à água líquida, na formulação de desmoldantes industriais, membranas, selantes, precursores cerâmicos, entre outras.^{7-9, 26-29}

A utilização de resinas de silicona como precursores de oxicarbeto de silício, além de agregantes de pós cerâmicos, suportes e/ou ligantes para catalisadores.²⁵

Resinas do tipo TT, completamente condensadas, contendo 8 ou 10 átomos de silício estão sendo utilizadas como nanoplataformas de reforço para obtenção de nanocompósitos.²⁵⁻²⁸ Estas nanoplataformas podem ser introduzidas *in situ* na etapa de polimerização de monômeros orgânicos ou na etapa de processamento de polímeros.²⁹⁻³⁵

Embora haja diversos estudos com o objetivo de ampliar a utilização das resinas de silicona, é a necessidade de desenvolvimento de tintas e revestimentos de alta performance que atualmente sustenta o grande crescimento comercial verificado nos últimos anos para as resinas de silicona. Estes segmentos têm passado por grandes mudanças tecnológicas devido à demanda por produtos de alto desempenho e ambientalmente corretos.

A procura por materiais com melhores propriedades, tais como resistência à corrosão, à intempérie e maior durabilidade tem sido a força motriz para o desenvolvimento de novos materiais e revestimentos à base de silicóna direcionados para a proteção de superfícies.

1.3. Proteção de superfícies

O conceito de proteção de superfícies através do uso de tintas e revestimentos tem sido amplamente utilizado nas últimas décadas. As necessidades de proteção incluem resistência à abrasão, à temperatura, à corrosão, à absorção de água, além da resistência a agentes químicos específicos, de acordo com o ambiente de exposição e tipo de aplicação dos mesmos.

Dentre todas as necessidades citadas, a resistência à corrosão tem grande impacto devido ao alto custo de manutenção e conservação de estruturas metálicas utilizadas em construção civil e marítimo.

Vários estudos estão sendo realizados em diferentes partes do mundo com o objetivo de quantificar as perdas ocasionadas pelo processo de corrosão. Os dados de que se dispõe se referem a custos de reparos pontuais, como por exemplo a restauração da Estátua da Liberdade, em 1986, que representou cerca de US\$ 66 milhões. Estudos mais recentes, apontam que os reparos devido a problemas diretamente relacionados com corrosão permanecem entre 2 a 5% do Produto Interno Bruto, PIB. Nos Estados Unidos este número foi determinado de uma forma mais precisa, e equivale a 3,1% do PIB anual.³⁶⁻³⁷

A corrosão pode ser definida como um fenômeno destrutivo, químico ou eletroquímico, cujos efeitos podem ser apenas na aparência ou em casos extremos provocar danos estruturais.³⁶

Em componentes eletro-eletrônicos uma das manifestações mais comuns do fenômeno de corrosão é a corrosão uniforme, que ocorre quando nenhuma parte do metal é favorecida em relação a outra. Já a corrosão eletrolítica ou galvânica é originada quando dois diferentes tipos de metal, ou revestimento, estão em

contato entre si, em presença de um eletrólito (água, solução salina, ácidos, etc). Neste caso se estabelece uma diferença de potencial, com consequente transferência de elétrons. Esta transferência ocorre quando um metal é eletroquimicamente mais ativo que o outro ou em relação ao revestimento protetivo. A corrosão galvânica ocorre de forma localizada, próxima à junção entre dois metais ou entre um metal e um revestimento, ocasionando profundos danos no metal que funciona como anodo no processo.³⁶⁻³⁷

A corrosão eletroquímica também pode ocorrer devido a quantidades distintas de oxigênio em contato com a superfície exposta do metal em presença de um eletrólito (exemplo solução de NaCl). Neste processo não é necessário a presença de dois metais distintos, em contato entre si. A área do metal deficiente em oxigênio torna-se anódica em relação à parte do metal que está em contato com uma maior quantidade de oxigênio. Na área anódica, em contato com um eletrólito, inicia-se o processo de corrosão, e os hidróxidos formados pelo processo são depositados na área catódica, ou seja na parte do metal rica em oxigênio.³⁷

A corrosão filiforme é um dos tipos de células de oxigênio tipicamente observada para metais recobertos com revestimentos orgânicos. Esta é caracterizada por diferentes concentrações de oxigênio gerada entre a superfície revestida e partes da superfície onde o revestimento apresenta trincas ou defeitos. A área da superfície contendo pequenos defeitos irá ter maior concentração de oxigênio (cátodo) comparada à parte revestida (ânodo). Este tipo de corrosão irá afetar a aparência do substrato mas não sua resistência.³⁷

Um outro tipo de corrosão muito comum e de grande impacto é a corrosão por "pitting", também conhecida por corrosão localizada. Usualmente a corrosão por "pitting" ocorre em lugares específicos da superfície metálica e se agrava com o tempo, originando problemas de grande impacto como fraturas, esfoliação, fissuras e rupturas na estrutura do metal, etc. Este processo é favorecido quando os componentes estão em contato com atmosferas salinas,

ricas em íons cloreto, ou ambientes com elevado nível de poluição atmosférica, onde se encontram uma série de contaminantes em suspensão, como SO₂, H₂S, NO_x, etc.³⁷

Dentre as técnicas mais utilizadas para se controlar ou minimizar o processo de corrosão de metais pode-se destacar a utilização de substâncias secantes, o condicionamento do ambiente, o encapsulamento dos componentes mais sensíveis, a redução do contato com a atmosfera e a proteção da superfície contra umidade, através do uso de revestimentos anticorrosivos.³⁶⁻³⁸

Os recobrimentos anticorrosivos podem ser do tipo metálico, orgânico ou inorgânico. Os recobrimentos metálicos são selecionados em função do metal e do ambiente onde o mesmo será exposto. Em certas ocasiões estes revestimentos servem de anodos de sacrifício, sendo sua função corroer-se preferencialmente ao metal que se deseja proteger. Um exemplo conhecido deste processo é a proteção do aço galvanizado através do tratamento com zinco. O zinco, em relação ao aço, possui um caráter anódico, e, quando exposto a um eletrólito ou a um meio agressivo, irá sofrer corrosão preferencial, servindo como um metal de sacrifício para garantir maior durabilidade do aço.³⁷⁻³⁸

A utilização de tintas ou revestimentos híbridos organo-inorgânicos para proteção e redução da exposição do metal a ambientes externos é também uma prática bastante conhecida. No segmento automobilístico, em manutenção industrial e em revestimentos especiais utilizados em ambientes altamente agressivos (maresia, alta poluição, constante exposição à intempérie, etc.), o uso de tintas em combinação com promotores de adesão e inibidores de corrosão já é uma prática diária.³⁷

Aplicações de resinas de silicóna em conjunto com resinas orgânicas e/ou materiais híbridos à base de siloxanos, obtidos pelo processo sol-gel, têm sido descritas na literatura na última década para uso em superfícies metálicas como inibidores de corrosão. A facilidade de aplicação, permitindo revestimento de superfícies curvas e com detalhes finos de maneira efetiva, bem como a

possibilidade de obtenção de filmes homogêneos, de espessuras variadas e a baixas temperaturas fizeram com que estes materiais fossem bons candidatos a este tipo de aplicação. Além disso os siloxanos adequadamente funcionalizados formam ligações simultâneas entre o substrato metálico e o polímero orgânico, possuem alta resistência à intempérie e à exposição à radiação UV e baixa absorção de água, características essas que, quando combinadas, originam materiais com alto desempenho.³⁹⁻⁴³

2. Objetivos

Com base nas características que têm sido descritas para os filmes de siliconas, e considerando-se a versatilidade do processo sol-gel, buscou-se neste trabalho:

- Estudar o comportamento térmico e morfológico de filmes de silicona constituídos por unidades D, T e Q de silício, e avaliar qualitativamente o desempenho dos mesmos como revestimento protetor à corrosão, em chapas metálicas.

3. Parte Experimental

3.1. Materiais de partida

Na Tabela 1, encontram-se relacionados os materiais de partida utilizados para obtenção dos filmes de sílica estudados, com seus correspondentes códigos que serão utilizadas no decorrer deste trabalho.

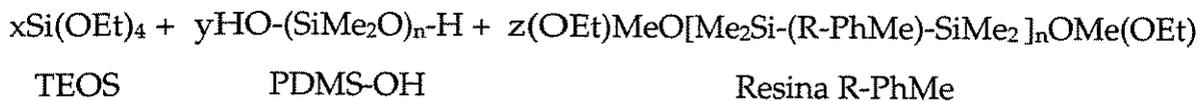
Tabela 1: Materiais de partida utilizados para obtenção dos filmes de sílica.

Nome (Código)	Origem	Comentários
Tetraetoxissilano (TEOS)	Aldrich	99% pureza
Poli(dimetilsiloxano) (PDMS-OH)	Dow Corning Inc.	-SiMe ₂ OH em terminais de cadeia Mn = 3730 g/mol*
Resina Ph/ Me R-PhMe	Dow Corning Inc	33% D/67%T Razão Ph:Me (1,5:1,0) Mn =1100 g/mol* Si(OCH ₃) e Si(OC ₂ H ₅) em terminais de cadeia
Dibutildiacetato de Estanho (DBDAE)	Dow Corning Inc	85% pureza resíduos de sais e solventes

* = Determinado por Cromatografia de Permeação em Gel, GPC, utilizando-se padrão de poliestireno.

3.2 Preparação dos filmes de silicona.

Os filmes de silicona foram obtidos pela hidrólise e subsequente condensação do TEOS, em presença do PDMS-OH, da resina R-PhMe e do catalisador de Sn, sob condições de processo sol-gel, conforme reação a seguir:



Filmes de Silicona

Para controle das taxas de hidrólise e condensação, foram fixadas as seguintes variáveis: solvente, temperatura e tipo de catalisador para os diversos filmes obtidos. Todos os experimentos foram realizados utilizando-se hexano como solvente (10% em massa), na presença de DBDAE como catalisador (0,2 % em massa). A preparação dos filmes foi efetuada misturando-se o TEOS, o PDMS-OH e a resina R-PhMe, em diferentes proporções, juntamente com o solvente. Homogeneizou-se as soluções por cerca de 3 minutos e em seguida adicionou-se o catalisador, DBDAE, mantendo-se a mistura sob agitação por mais 5 minutos. Transferiu-se as respectivas soluções para placas de Petri de Teflon ®, as quais permaneceram tampadas por cerca de 72 horas no interior de uma cuba de vidro vazia. Após este período as tampas foram abertas, mantendo-se a cuba fechada, para garantir uma evaporação lenta de voláteis pelo período de 7 dias. Após este período os filmes resultantes foram secos em estufa a vácuo por 48 horas, a 50°C, e submetidos à caracterização.

Não foi adicionada água ao sistema e também não foi tomado nenhum cuidado com relação à umidade relativa do ar durante a síntese dos respectivos materiais, motivo pelo qual, após estabelecidas as condições ótimas de obtenção dos filmes, todos os experimentos foram realizados no mesmo dia, sob as

mesmas condições. Deste modo, a hidrólise dos grupos -OEt e -OMe, provenientes do TEOS e da resina R-PhMe, foi efetuada pela umidade ambiente, e de forma idêntica para todos os filmes. Para cada uma das composições estudadas, preparou-se filmes em triplicatas.

Realizou-se um planejamento de experimento que permitiu a variação da proporção dos três componentes da mistura reativa, de modo a obter-se combinações que não apresentassem incompatibilidade e/ou separação de fases, pelo menos na fase inicial de formação dos filmes. Para este planejamento o fator miscibilidade foi definido como sendo aquele que leve à formação de uma solução constituída pelos três componentes (TEOS, PDMS-OH, R-PhMe). O programa utilizado para elaboração do planejamento foi o Design Expert, versão 5,0. Para os filmes de silicona contendo TEOS, PDMS-OH e R-PhMe, os limites máximo e mínimo de cada componente estudado foram definidos em função da miscibilidade inicial dos mesmos no sistema, e permaneceram na faixa de:

Componente	Máximo	Mínimo
TEOS	40%	15%
PDMS-OH	75%	45%
R-PhMe	20%	5%

Na Tabela 2, encontram-se descritas as combinações selecionadas para a obtenção dos filmes de silicona, F1, F2, F3 e F4, além de outros três, F5, F6 e F7 com composições binárias de QD, QT e DT, respectivamente, e por fim o filme F8 constituído apenas de unidades DT provenientes unicamente da resina R-PhMe.

Tabela 2: Porcentagem (em massa) utilizadas na obtenção dos filmes de sílica.

FILMES	(%) TEOS	(%) PDMS-OH	(%) R-PhMe
F1	40	55	5
F2	40	45	15
F3	25	55	20
F4	20	75	5
F5	50	50	---
F6	50	---	50
F7	---	50	50
F8	---	---	100

3.3 – Medidas físicas utilizadas na caracterização.

3.3.1 Espectro infravermelho, IVTF

A estrutura molecular dos produtos de partida (Resina-PhMe) e dos filmes obtidos foi analisada por espectro infravermelho, IVTF. Os espectros foram obtidos em equipamento Bomem MB Series, utilizando-se pastilhas de KBr, ou filme depositado por evaporação de solução de diclorometano sobre a janela de NaCl, com resolução de 4 cm^{-1} e com 16 varreduras para o registro dos espectros.

3.3.2 Ressonância Magnética Nuclear, NMR

Os espectros de ressonância magnética nuclear (^1H e ^{29}Si) foram obtidos em equipamento Varian, modelo Gemini 300 para as amostras em solução.

Nos espectros de ^1H e ^{29}Si , as amostras foram solubilizadas com clorofórmio deuterado, em tubos de quartzo de 5 e 10 mm, respectivamente. No espectro de RMN ^1H um capilar contendo D_2O foi utilizado como padrão interno e a concentração das amostras variou entre 20 e 30% (massa/volume). No espectro de ^{29}Si , o tempo de relaxação dipolar ($T_{1\text{DD}}$) do ^{29}Si é longo fazendo-se necessária a adição de aproximadamente 30% de $\text{Cr}(\text{acac})_3$ para diminuir o tempo de relaxação deste núcleo e melhorar a resolução do espectro. O método utilizado para obtenção do espectro foi o INVGATE, "inverse gate-decoupling", com D1 igual a 5s.

3.3.3 Cromatografia de Permeação em Gel, GPC

A massa molar média numérica (M_n) e massa molar ponderada (M_w) do PDMS-OH foram determinadas através da cromatografia de permeação em gel, em equipamento Waters, à temperatura de 40°C . Como padrão interno foi utilizado poliestireno e como solvente, tolueno. Foram utilizadas colunas ultrastyrigel de massa molar entre 2.10^3 e 4.10^6 e detector de índice de refração.

3.3.4 Medidas de área superficial.

A determinação da área superficial foi efetuada por tratamento de isotermas de adsorção e dessorção de N₂, pelo método de BET (Brunauer-Emmet-Teller). Os experimentos foram conduzidos em um aparelho Flow Sorb II 2300 Micromeritics, para as amostras trituradas na forma de pó.

3.3.5 Medidas de Densidade.

A densidade dos filmes foi obtida em um picnômetro Micromeritics, pelo método de deslocamento de gases, à temperatura de 22°C. As amostras foram previamente secas sob vácuo por 48h, a 50°C e purgadas com hélio antes das medidas.

3.3.6 Difração de raios-X, DRX.

Foram efetuadas análises por difração de raios-X, DRX, para avaliar a organização da rede polimérica. Utilizou-se um difratrômetro de raios-X Karlzeiss, modelo URD-6, operando com radiação de CuK α ($\lambda = 1,5481 \text{ \AA}$). A faixa de varredura foi de 5 a 50°, em valores de 2 θ .

3.3.7 Termogravimetria, TGA.

O comportamento térmico foi estudado por termogravimetria, TGA, numa termobalança TGA 2950 TA Instruments, à taxa de aquecimento de 20°C/min, sob fluxo constante de argônio, com amostras de cerca de 10 mg.

3.3.8 Análise dinâmico-mecânica, DMA.

A análise dinâmico-mecânica, DMA, foi efetuada num equipamento DMTA V, Rheometric Scientific, utilizando-se frequência fixa de 1 Hz, amplitude de 0,01% e com taxa de aquecimento de 5°C/min. Os corpos de prova foram previamente secos sob vácuo por 48h, a 50°C e lixados com material abrasivo para atingir as dimensões desejadas (10,0 x 7,0 x 0,9mm).

3.3.9 Microscopia eletrônica de Varredura, FESEM.

A análise morfológica dos filmes foi realizada por microscopia eletrônica de varredura com fonte de emissão de campo, FESEM, num microscópio JEOL, modelo JSM-6340F, operando a 5 KV. A análise foi realizada na superfície de fraturas obtidas sob nitrogênio líquido, previamente metalizadas com finas camadas de carbono e ouro num metalizador BAL-TEC MED 020.

3.3.10 Medidas de permeação a gases.

As medidas de permeação foram efetuadas em filmes auto-suportados, frente aos gases N_2 , H_2 , O_2 , CO_2 e CH_4 , todos com pureza superior a 99%, obtidos da White Martins, num equipamento montado no próprio laboratório, pelo método de deslocamento de bolha, conforme esquema descrito na Figura 7, a seguir:

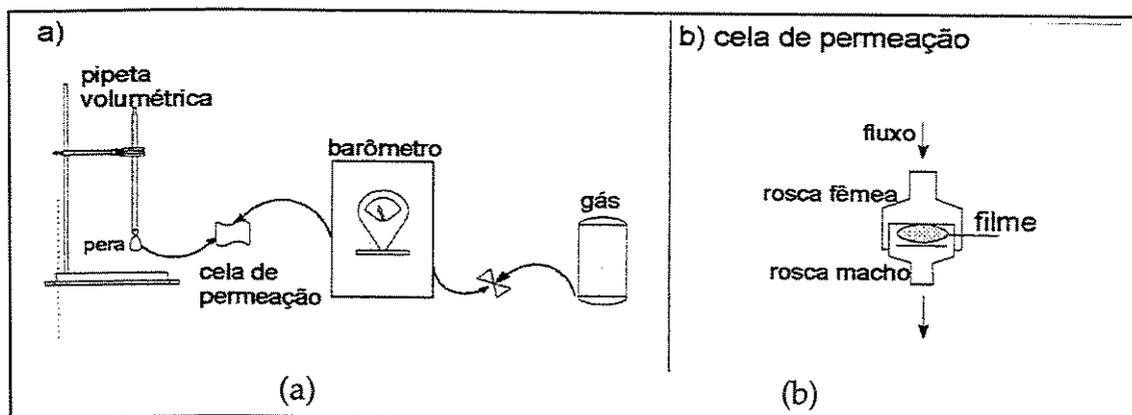


Figura 7: Sistema para medidas de permeação a gases (a) e cela de permeação (b).

A cela de permeação consiste em duas roscas macho e fêmea de aço inoxidável, que acomoda o filme em seu interior. Na base da pipeta volumétrica há uma pequena pera que contém uma solução de água e detergente, formadora da bolha de ar. O coeficiente de permeabilidade pôde ser determinado a partir do deslocamento desta bolha de ar (mL/s) na coluna do fluxômetro de bolhas (pipeta volumétrica).

3.3.11. Ensaio de corrosão por imersão em solução salina

Os ensaios de corrosão foram realizados através da imersão em solução de 3% de NaCl de placas de alumínio e aço galvanizado, com dimensões de 30x100x3mm.

Inicialmente as placas foram lavadas com detergente, e após a completa remoção do detergente foram submetidas ao ultrassom, por um período de 5 minutos, para remoção de quaisquer tipo de contaminantes que possam interferir na adesão dos filmes. As placas foram então lavadas com água deionizada e secas em estufa a 105°C por 30 minutos. O recobrimento das placas foi realizado manualmente, mergulhando-se as mesmas na solução dos componentes formadores de filmes. Para estes ensaios escolheu-se os filmes F5, F6 e F8, que foram preparados segundo as composições descritas na Tabela 2. Após o recobrimento as placas metálicas foram levadas à estufa para a cura dos filmes. Para o caso das formulações F6 e F8, a cura foi realizada em duas etapas, ou seja, 30 minutos a 105°C, passando-se a seguir para mais 30 minutos a 210°C. Já a amostra F5 a cura foi efetuada em uma única etapa, por 30 minutos a 105°C, uma vez que os componentes deste revestimento estavam completamente curados na primeira etapa.

Os ensaios foram realizados segundo a norma ASTM D870-92, utilizando-se as placas recobertas com os filmes, e não recobertas, para fins comparativos. Os testes foram conduzidos mergulhando-se parcialmente as placas em solução 3% de NaCl, à temperatura de 25°C, completando-se o nível da água diariamente, por um período de 35 dias, comparando-se o nível de corrosão das placas tratadas com as placas sem tratamento, por análise visual.

3.3.12. Análise por espectroscopia de impedância eletroquímica, EIS.

3.3.12.1 Preparação dos filmes para análise por espectroscopia de impedância eletroquímica.

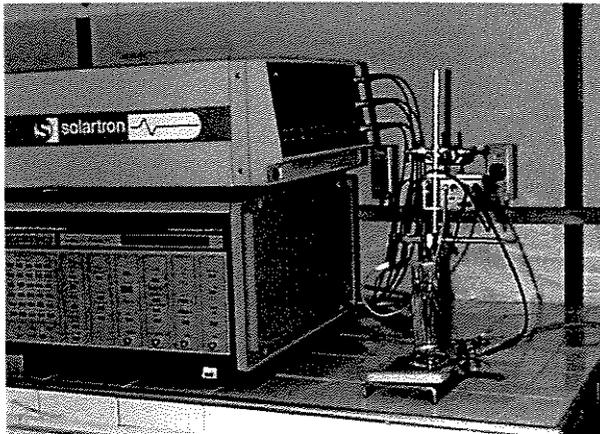
Os filmes das amostras F6 e F8 foram depositados sobre a superfície de placas de aço galvanizado, constituído de zinco na superfície, previamente limpas e secas, do mesmo modo descrito acima.

As soluções contendo componentes dos filmes F6 e F8 foram preparadas na ausência de solvente, utilizando-se DBDAE como catalisador (0,2 % em massa), sendo mantidos sob agitação por cerca de 20 minutos, com o objetivo de se atingir mais rapidamente uma viscosidade próxima do ponto de gelatinização. Nesta etapa, realizou-se a aplicação das respectivas soluções viscosas sob as placas utilizando-se manualmente uma barra extensora Meyer, de número 5. Após a aplicação do filme líquido as placas recobertas foram levadas a estufa, onde permaneceram a 210°C, por uma hora, para a completa cura dos filmes.

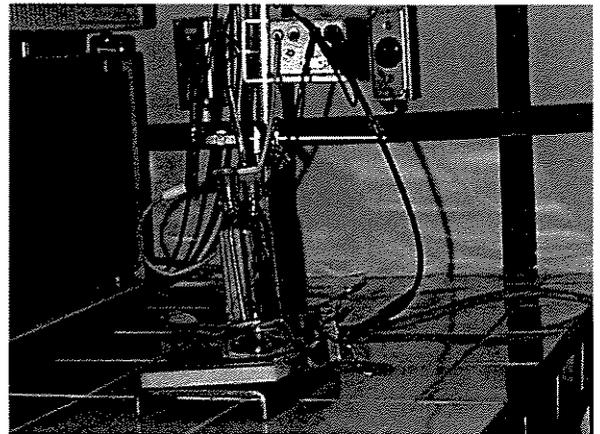
3.3.12.2 Ensaio de Impedância.

A técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica, EIS, foi utilizada para o estudo da resistência à corrosão das placas de aço galvanizado recobertas com os filmes F6 e F8. As análises foram efetuadas em um equipamento FRA-SOLARTRON, acoplado ao potenciostato/galvanostato EG & G PAR 273-A, conectados a uma célula eletroquímica de três eletrodos (contra eletrodo de platina, eletrodo de referência (calomelano) e eletrodo de trabalho (amostra)), conforme descrito na Figura 8.

A amplitude utilizada foi de 15mV e a faixa de frequência entre 10^{-3} a 10^5 Hz. Os ensaios foram efetuados utilizando-se uma solução de NaCl a 3% e os resultados obtidos foram expressos em diagramas de Bode fase e Bode $|Z|$.



(a)



(b)

Figura 8: (a) Fotografia do equipamento utilizado para ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica, EIS.

(b) Conjunto de eletrodos utilizados para avaliação dos valores de impedância.

4. Resultados e Discussão

4.1. Caracterização estrutural da resina de sílica, R-PhMe, utilizada como um dos precursores na obtenção dos filmes de sílica.

Geralmente as estruturas de resinas comerciais de sílica são mais complexas quando comparadas a dos polissilsesquioxanos devido à possibilidade de ter a presença de outras unidades de silício diferentes de T, o que leva a um maior número de combinações possíveis entre os meros.

A resina R-PhMe é uma resina do tipo DT, contendo grupos Si-OCH₃(OC₂H₅) nos finais das ramificações, e substituintes tipo fenila e metila na proporção de 1,5:1, respectivamente.⁴⁴ A caracterização desta resina foi efetuada por espectros infravermelho e ressonância magnética de ¹H e ²⁹Si.

No espectro infravermelho, ilustrado na Figura 9, pode-se observar a presença do ν O-H de Si-OH, e possivelmente de CH₃OH, em 3448 cm⁻¹. Como foi descrito anteriormente, esta resina apresenta grupos hidrolisáveis em finais de ramificações, e a manipulação ao ar deste material promove a formação de grupos Si-OH e consequente liberação de CH₃OH, uma vez que os grupos Si-OCH₃ são mais reativos em relação aos grupos Si-OC₂H₅, frente à hidrólise. Na região de 3068 a ~ 3010 cm⁻¹ ocorrem absorções correspondentes ao ν C-H do anel fenila, enquanto que de 2958 a 2840 cm⁻¹ encontram-se os ν(C-H), assimétrico e simétrico, característicos dos grupos -CH₂- e CH₃. Vale ressaltar que a intensificação da absorção em 2840 cm⁻¹ é característica da presença de grupos Si-OCH₃. Entre 2000 e 1660 cm⁻¹ ocorre um conjunto de quatro bandas de combinação características do anel fenila monossustituído.^{15,45-47}

Em 1599 e 1429 cm⁻¹ encontram-se absorções características de ν C=C do anel fenila, enquanto que em 1253 cm⁻¹ ocorre a δ C-H, característica do grupo Si-(CH₃)₂ e Si-CH₃. Em 1120 cm⁻¹ tem-se outra absorção característica da δ C-H do anel fenila.⁴⁵⁻⁴⁷

Em 1074 cm^{-1} encontra-se o máximo de uma banda larga associada ao ν Si-O-Si, que corresponde ao esqueleto principal da resina. O ombro em aproximadamente 1030 cm^{-1} corresponde ao ν Si-O-C dos grupos Si-OCH₃ e Si-OC₂H₅. Outra absorção característica do grupo Si-OH aparece na região de 980 cm^{-1} , associada à δ Si-O-H.⁴⁵⁻⁴⁷

Na região abaixo de 850 cm^{-1} ocorrem várias deformações características de ligações C-H, como em 745 e 694 cm^{-1} do anel fenila monossustituído.⁴⁵⁻⁴⁷ Em 830 e 805 cm^{-1} encontram-se bandas associadas a outros modos de deformação dos grupos Si(CH₃)₂ e SiCH₃, além do ν Si-C, respectivamente.⁴⁵⁻⁴⁷

Deste modo, pelo espectro de infravermelho pode-se caracterizar a resina R-PhMe como sendo formada por unidades siloxano contendo grupos Si-Ph, Si(CH₃)₂ e SiCH₃, com finais de cadeia Si-OCH₃, Si-OC₂H₅ e Si-OH.

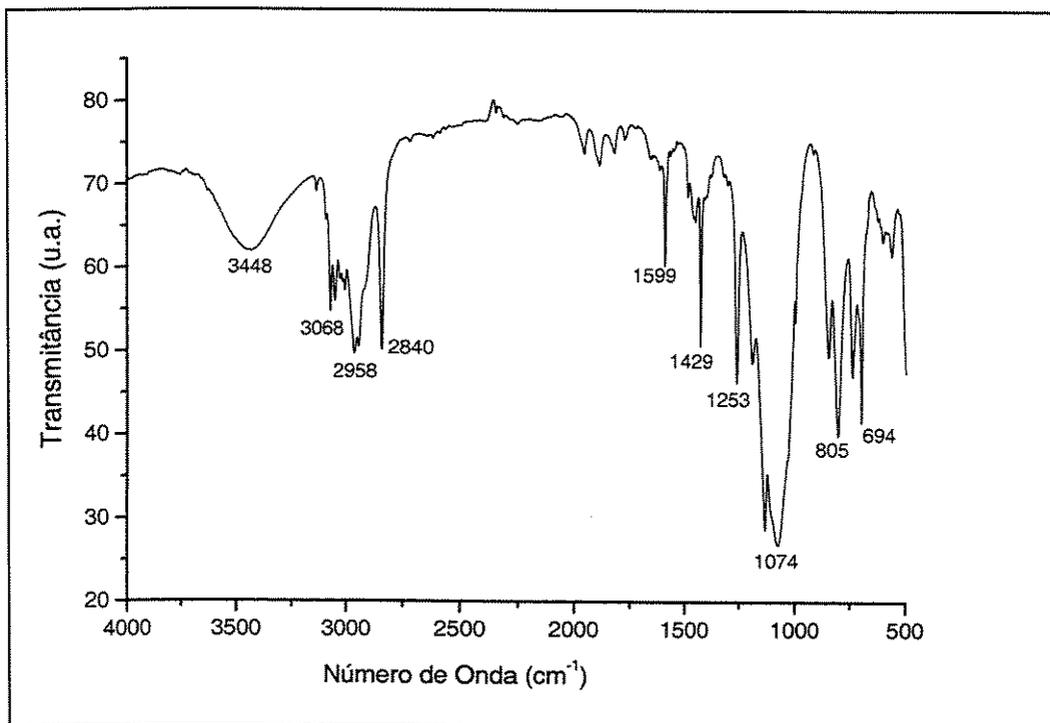


Figura 9: Espectro IVTF, em filme, para a Resina R-PhMe.

As principais absorções registradas para a resina R-PhMe encontram-se sumarizadas na Tabela 3 .

Tabela 3: Sumário das atribuições das principais bandas de absorção observadas no espectro IVTF para a resina R-PhMe.

<i>Principais Bandas</i> <i>Número de onda /cm⁻¹</i>	<i>Atribuição</i> ⁽⁴⁵⁻⁴⁷⁾
3448	v O-H (Si-OH, CH ₃ OH)
3068 a 3010	v C-H _{as,s} (Ph)
2958-2840	v C-H _{as,s} (-CH ₂ - e CH ₃)
1599 e 1429	v C=C (Si-Ph)
1253	δ C-H Si(CH ₃) ₂ e Si-CH ₃
1120	δ C-H (Ph)
1074	v Si-O-Si
1030	v Si-O-C (Si-OCH ₃ , Si-OC ₂ H ₃)
980	δ Si-O-H (Si-OH)
830 e 805	v Si-C, ρ CH ₃ (Si(CH ₃) ₂)
850, 745 e 694	δ =C-H (Si-Ph)

v - estiramento, δ - deformação, ρ - "rocking".

Na análise do espectro de RMN ¹H da R-PhMe, Figura 10, observou-se um sinal centrado em aproximadamente δ -0,7 ppm referente aos grupos Si(CH₃)₂ e SiCH₃ das unidades siloxano da cadeia da resina. O alargamento observado neste pico se deve a ambientes químicos diferentes para os ¹H, provenientes da incorporação aleatória destas unidades na cadeia da resina⁴². Na região de δ 3,2

ppm verificou-se a presença de sinais relativos aos grupos Si-OCH₃ e Si-OC₂H₅. Os sinais característicos dos prótons aromáticos do anel fenila foram observados na região de δ 6,5 a 7,8ppm.^{15,47}

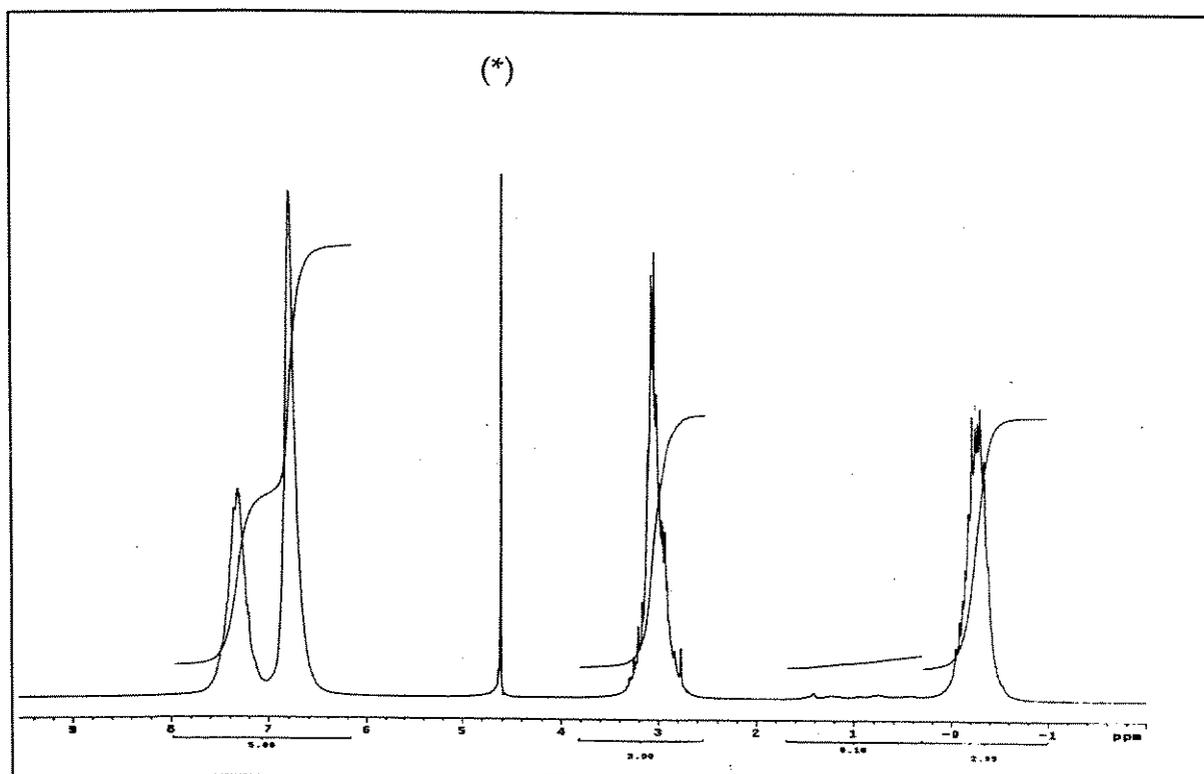


Figura 10: Espectro RMN ¹H para a resina R-PhMe. (* = D₂O).

O espectro de RMN ²⁹Si, Figura 11, evidenciou a presença de diversos sinais, indicando diferentes ambientes químicos para o átomo de Si. As unidades trifuncionais feniladas, T^{Ph}, foram observadas na região de -74 a -78 ppm, enquanto que as unidades T^{Me} aparecem na região de δ -66 a -68 ppm. O sinal fino observado a -60 ppm corresponde a O₂/₂Si(CH₃)(OEt). Sinais característicos de unidades difuncionais, D, foram observados na região de -8 a -19 ppm, correspondentes a D¹ (Si-OEt, Si-OH), em -8 ppm e D² de -15 a -19 ppm, correspondentes a Si(CH₃)₂ em diferentes ambientes químicos na cadeia.^{15,47}

Através da integração dos picos correspondentes foi possível determinar a razão T:D, igual a 30:15.

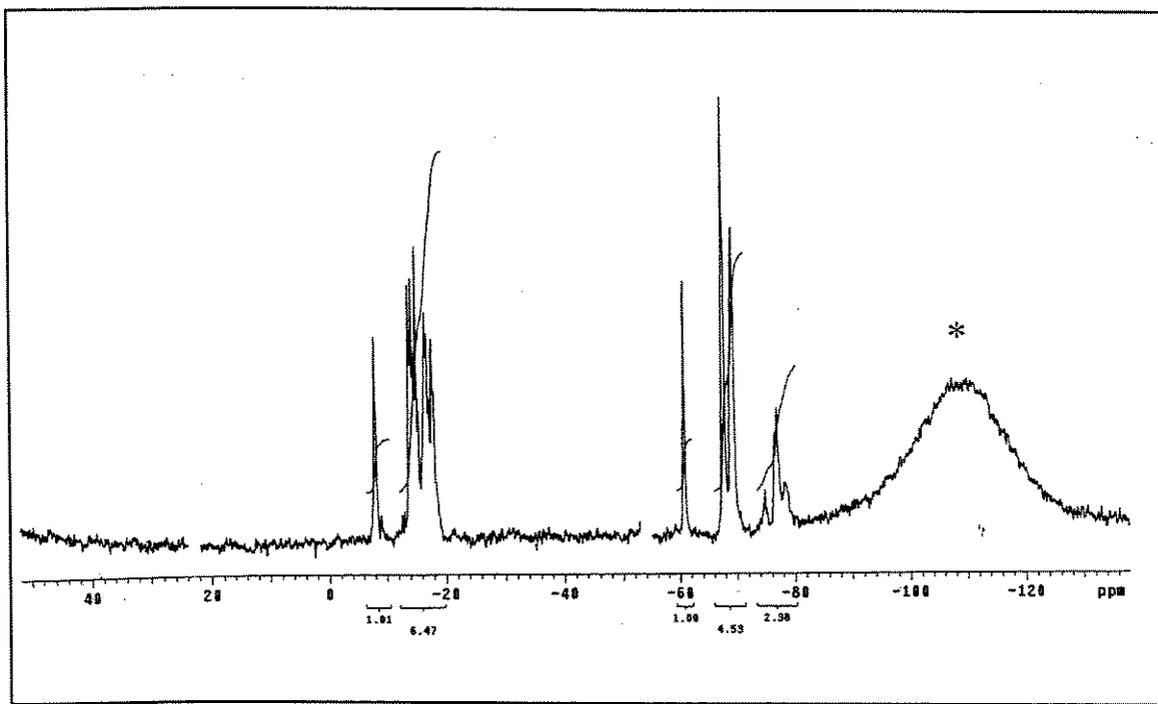


Figura 11: Espectro RMN ^{29}Si da resina R-PhMe. (* = Si da SiO_2 , do tubo/porta amostra)

4.2. Caracterização estrutural do poli(dimetilsiloxano), PDMS-OH, utilizado como precursor na obtenção dos filmes de sílica.

Neste trabalho utilizou-se um poli(dimetilsiloxano), (PDMS-OH), contendo grupos silanóis (Si-OH) em terminais de cadeia, com massa molar média numérica de M_n 3730 g/mol. O espectro infravermelho deste polímero encontra-se na Figura 12.

Pode-se observar uma fraca absorção dos grupos Si-OH em finais de cadeia, correspondente ao ν O-H em 3448 cm^{-1} . Em 2963 e 2906 cm^{-1} verificou-se a dos

$\nu(\text{C-H})$, assimétrico e simétrico, característicos do grupo $-\text{CH}_3$, enquanto que em 1261 cm^{-1} ocorre a $\delta\text{ C-H}$, característica do grupo $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$.⁴⁵⁻⁴⁷

Em 1093 e 1023 cm^{-1} encontram-se máximos de absorções de $\nu\text{ Si-O-Si}$, correspondentes ao esqueleto principal do polímero. Vale ressaltar que este desdobramento é característico de PDMS linear, com massa molar superior a aproximadamente 2000 g/mol .⁴⁷

Absorções em 864 e 800 cm^{-1} se devem a $\rho\text{ C-H}$ de $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ e $\nu\text{ Si-C}$.⁴⁵⁻⁴⁷

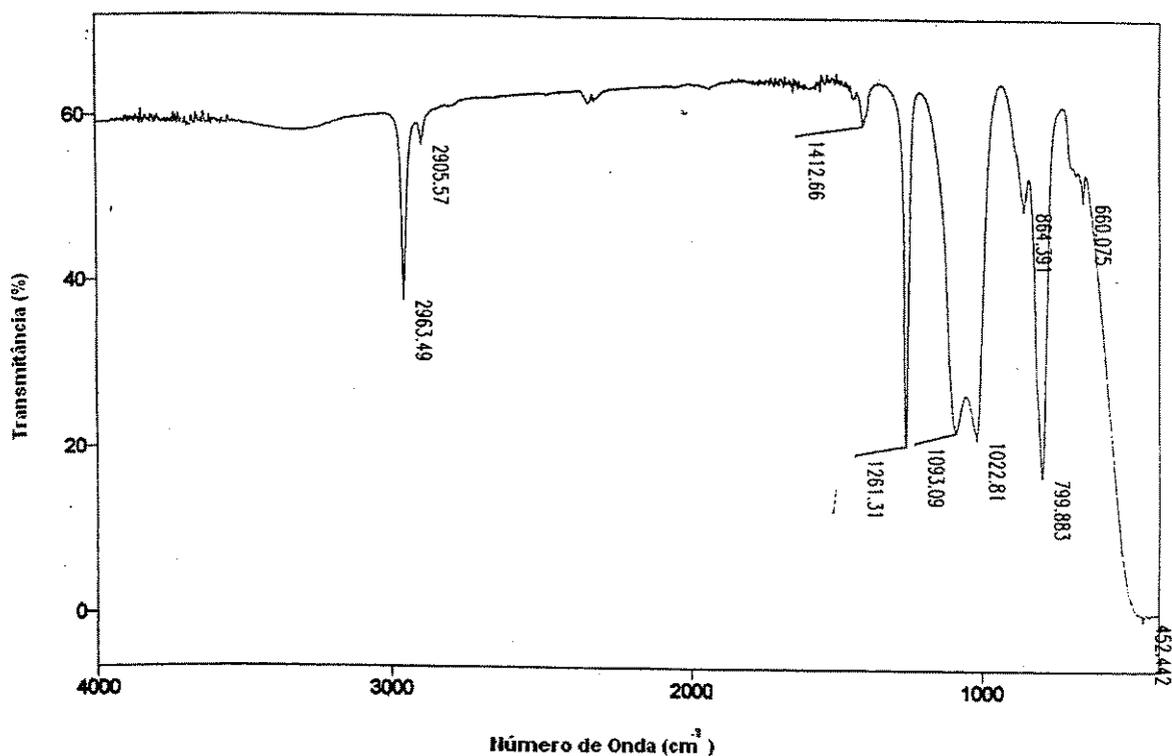


Figura 12: Espectro Infravermelho, IVTF, para o PDMS-OH.

4.3 Obtenção dos filmes de silicona.

Conforme já descrito no item II.2, os filmes de silicona foram obtidos pela hidrólise e subsequente condensação de uma mistura reativa contendo TEOS,

PDMS-OH e R-PhMe, nas proporções estabelecidas na Tabela 2, em hexano como solvente e DBDAE como catalisador, pelo processo sol-gel.

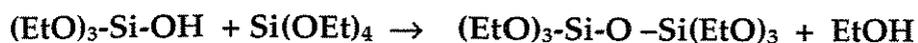
O processo sol-gel é um método de síntese usado principalmente na preparação de materiais inorgânicos como vidros e cerâmicas, filmes e materiais híbridos. Esta técnica é uma rota atrativa de síntese na preparação destes compostos não só pela facilidade de seu processamento, mas também pela possibilidade de se controlar alguns parâmetros relacionados à homogeneidade do sistema, como por exemplo, o processo de polimerização, a temperatura do meio reacional, o pH, o tipo de interação entre os componentes, entre outras.⁴⁸⁻⁵²

Este método pode ser descrito em duas etapas: hidrólise de um derivado alcóxido, produzindo os seus respectivos hidróxidos, seguido da etapa de policondensação dos grupos hidroxilas, originando uma rede inorgânica tridimensional. Estas etapas encontram-se representadas nas reações abaixo, que envolvem a hidrólise e condensação do tetraetoxissilano, TEOS.⁴⁸⁻⁵²

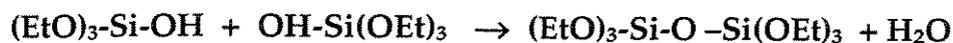
Reação de Hidrólise :



Condensação Alcoólica :



Condensação Aquosa:



Processo Geral:

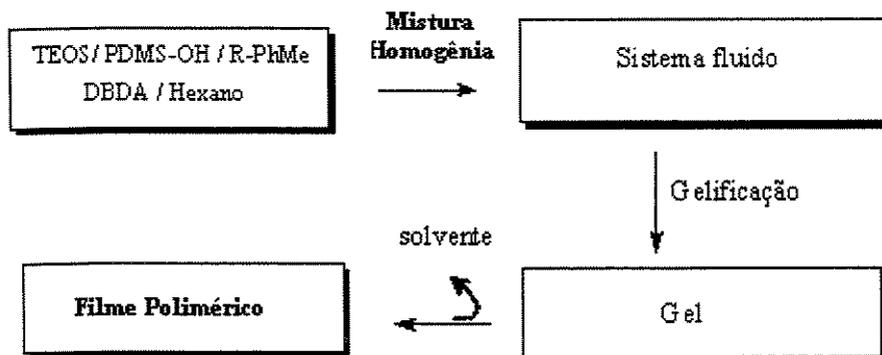


Inicialmente a mistura reacional comportou-se como um fluido (fase sol). O termo sol é geralmente utilizado para definir uma dispersão de partículas coloidais (dimensão entre 1 e 100 nm) estável em um fluido. À medida que ocorreram as reações de hidrólise e condensação a viscosidade do sistema

aumentou originando um gel, constituído pela rede polimérica de siloxano intumescida pelo solvente (fase gel).⁴⁸⁻⁵²

Na fase de secagem do gel as reações de condensação continuam a ocorrer, gerando uma rede polimérica mais compacta, na forma de um filme com características físicas variadas, em função da composição. É nesta etapa que se concentra a maior limitação do processo sol-gel, pois podem ocorrer trincas no material devido à contração da rede para eliminação do solvente e/ou subprodutos de condensação. Deste modo, foi importante definir uma espessura adequada para estes filmes, que permaneceu em torno de 20 a 30 μm para que fossem obtidos filmes sem defeitos ou trincas aparentes.⁴⁸⁻⁵²

O esquema a seguir ilustra todas as etapas envolvidas na obtenção das redes de sílica preparadas neste trabalho:



Fatores como razão água:alcóxido, temperatura, tipo de solvente, concentração dos reagentes e efeitos estéricos e eletrônicos dos componentes são alguns dos parâmetros relevantes que influenciam diretamente a cinética das etapas de hidrólise e condensação das espécies envolvidas na formação destes filmes. Na presença de DBDAE a formação da rede polimérica ocorre de forma

mais rápida e eficiente, uma vez que este atua principalmente nas etapas de condensação, conforme descrito no item 1.2.1.⁴⁸⁻⁵²

Com relação às reações de hidrólise é bem conhecido que a reatividade de alcóxissilanos segue a seguinte ordem: $\text{Si(OR)}_4 > \text{R}'\text{Si(OR)}_3 > \text{R}'_2\text{Si(OR)}_2 > \text{R}'_3\text{Si(OR)}$, ou seja espécies $\text{Q} > \text{T} > \text{D} > \text{M}$.¹⁵

Devido à maior reatividade dos precursores tetrafuncionais no meio reacional, a reação de hidrólise deve ter se iniciado com o TEOS, gerando nanoespécies oligoméricas tipo Q_n . Na etapa seguinte, as espécies T presentes na R-PhMe também devem ter participado da reação, gerando, provavelmente, “nanoclusters” de $[\text{Q}_n(\text{R-PhMe})_m]$. Estes “nanoclusters” é que, de fato, atuaram como reticulantes das cadeias lineares do PDMS-OH, originando redes com diferentes características em função da combinação destas espécies em diferentes proporções. Deste modo, o provável arranjo destas redes pode ser esquematizado, conforme esquema descrito na Figura 13.

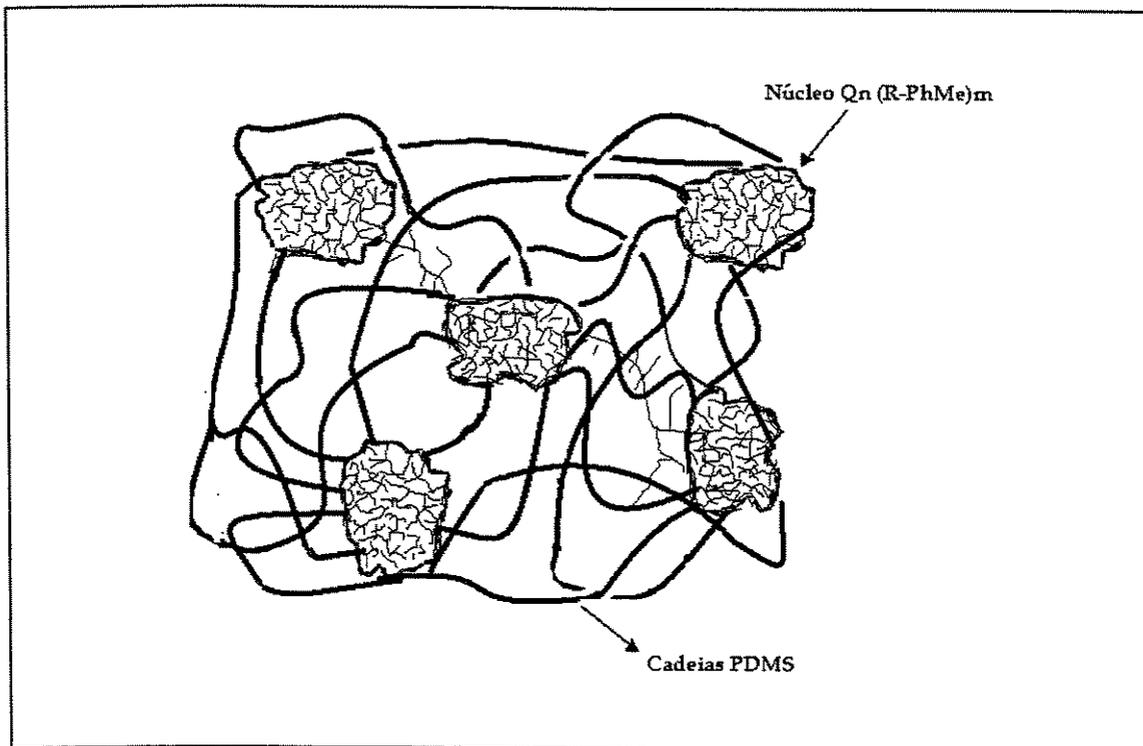


Figura 13: Esquema ilustrativo de um provável arranjo da rede dos filmes de sílica.

De um modo geral não se observaram diferenças significativas no tempo de gelatinização das soluções em função da composição da mistura reacional, permanecendo em torno de 2 horas, sugerindo que a cinética de formação da rede polimérica não foi afetada de forma significativa pela composição. Uma exceção foi verificada para a formulação F8, correspondente ao filme de R-PhMe puro, o qual apresentou um tempo de formação de gel em torno de dois dias. Esta diferença no tempo de reticulação pode ser associada à própria estrutura da resina, que por ser mais rígida e por possuir grupos fenílicos em alguns meros, irá originar um maior impedimento estérico durante a etapa de condensação.

Para os filmes contendo uma maior concentração de PDMS, observou-se uma menor rigidez, o que é esperado devido à alta flexibilidade da cadeia polimérica linear deste polímero. Além disso, o aspecto físico dos filmes variou de acordo

com as formulações estudadas. Com excessão dos filmes F3 e F7, os demas se apresentaram transparentes e homogêneos. O filme F3 apresentou-se translúcido, porém sem segregação macroscópica de fases. Neste último, os “nanoclusters” gerados de condensações entre unidades Q e T foram grandes o suficiente para interferir na passagem da luz pelo filme, ou seja, possuem diâmetros maiores que 200 nm, que se refere ao comprimento da luz visível.

A amostra F7 apresentou separação de fases macroscópica durante a formação do gel, motivo pelo qual esta amostra não foi considerada no prosseguimento do trabalho. Este comportamento pôde ser explicado pela acentuada diferença de polaridade entre o PDMS-OH e a R-PhMe, chegando a ser imiscíveis em determinadas proporções.

4.4 Comentários adicionais com relação ao planejamento de experimentos utilizado na seleção da composição dos filmes de silicona.

Devido à diferença acentuada de polaridade entre o PDMS-OH e Re-PhMe, julgou-se pertinente planejar os experimentos de modo a evitar obter filmes provenientes de uma mistura heterogênea dos componentes. Realizou-se um planejamento de experimento que permitiu a variação da proporção dos respectivos componentes da mistura reativa, de modo a obter combinações que fossem inicialmente miscíveis. O programa utilizado para elaboração do planejamento foi o Design Expert, versão 5,0. Os limites máximo e mínimo de cada componente estudado foram definidos em função da miscibilidade dos mesmos no sistema. Gerou-se um total de dez composições distintas para obtenção dos filmes de silicona. Após a caracterização parcial das amostras obtidas pelas combinações sugeridas pelo programa, verificou-se que alguns filmes apresentaram características físicas e químicas muito similares, basicamente pelo fato do programa ter direcionado a utilização de concentrações muito maiores de PDMS-OH em comparação com os outros dois componentes,

TEOS e Re-PhMe, na maioria das formulações sugeridas. Por este motivo os resultados das análises destes filmes mostraram comportamentos bastante semelhantes para a maioria deles. Desta forma optou-se por selecionar algumas formulações com diferenças de composição mais significativas, e, destacar os resultados de análises apenas para os correspondentes filmes. As amostras selecionadas para este estudo foram: F1, F2, F3, F4, em conjunto com F5, F6 e F8, que não fizeram parte do planejamento. Além disso é importante ressaltar que o programa Design Expert foi utilizado apenas para selecionar soluções dos componentes.

4.5. Caracterização estrutural dos filmes de sílica.

Na Tabela 4 encontram-se descritos o aspecto físico dos filmes, bem como os valores de densidade obtidos para os mesmos.

Tabela 4: Aspecto físico e valores de densidade obtidos para os filmes de sílica.

Filmes	Aspecto do Filme	Densidade (g/cm ³)
F1	Transparente	1,149 ± 0.002
F2	Transparente	1,195 ± 0.001
F3	Opaca	1,163 ± 0.002
F4	Transparente	1,149 ± 0.001
F5	Transparente	1,134 ± 0.001
F6	Transparente	1,383 ± 0.003
F8	Transparente	1,214 ± 0.002

De um modo geral observou-se maiores valores de densidade para os filmes que contém uma maior porcentagem de unidades Q e T em sua composição, as quais são provenientes do TEOS e da resina R-PhMe, respectivamente. Valor máximo foi obtido para o filme F6, contendo 50% de TEOS e 50% de R-PhMe em sua composição. Este comportamento é esperado uma vez que as unidades Q e T geraram nanodomínios mais densos, por apresentarem maior funcionalidade. Além disso, na resina há a contribuição de grupos fenila, que apesar de ser volumoso, pode se envolver mais facilmente em interações intermoleculares, ao contrário do grupo metila, o que leva à aproximação de cadeias.

Os filmes F1 e F4, mais ricos em unidades D apresentaram menores valores de densidade como esperado, em relação a F2 e F3, devido à contribuição dos segmentos de cadeias lineares de PDMS.

Para F5, constituído apenas de unidades Q e D, observou-se o menor valor de densidade para a série de filmes estudados. Neste, os "clusters" de unidades Q, que atuaram como nós de rede de PDMS, dificultaram a densificação do material, levando a valores de densidade típicos de borrachas de silicona.

As medidas de área superficial demonstraram que todos os filmes obtidos se comportaram como sólidos não porosos, uma vez que a área superficial encontrada foi menor que $1 \text{ m}^2/\text{g}$ para todas as amostras estudadas.

4.5.1 Análise Infravermelho, IVTF.

A estrutura molecular dos filmes de sílica foi caracterizada por IVTF, e os espectros correspondentes estão apresentados na Figura 14.

O espectro referente à amostra F8, contendo apenas R-PhMe em sua composição, não foi apresentado visto que o único componente de sua composição já ter sido caracterizado, conforme discutido no item 4.1 deste trabalho.

A intensidade relativa de cada absorção foi proporcional ao grupo que a gerou, e por isso, à composição do filme.

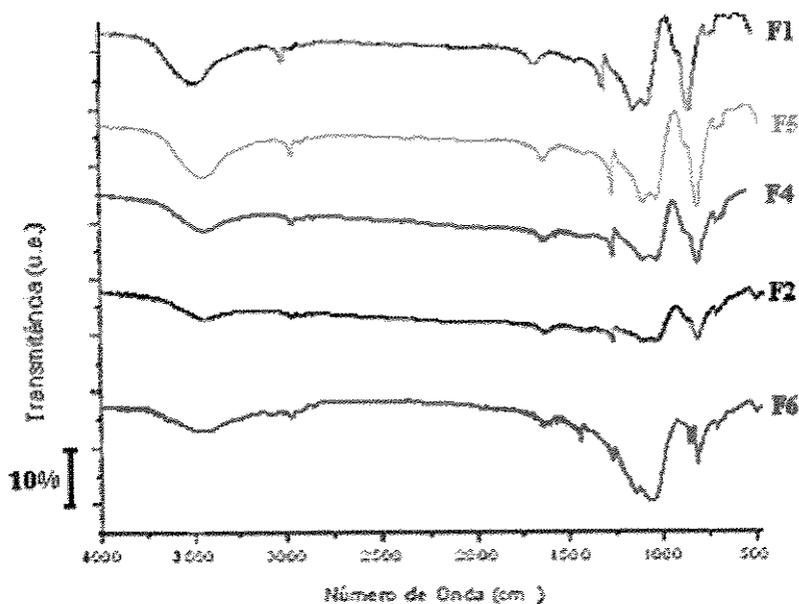


Figura 14: Espectros infravermelho dos filmes de sílica.

Para todos os materiais observou-se uma banda larga, com dois máximos, na região de 1100 a 1020 cm^{-1} , referente ao $\nu(\text{Si-O-Si})$, a qual pode ser associada ao esqueleto principal da rede polimérica e os “nanoclusters” presentes nos nós

desta rede. O perfil desta banda mudou significativamente em função da composição dos filmes. Para as amostras contendo PDMS-OH em suas composições, com excessão de F2, observou-se a presença de duas absorções bem definidas centradas em aproximadamente 1090 e 1020 cm^{-1} , características das cadeias lineares de PDMS. Nestes casos os espectros tiveram perfis dominados pelas absorções do PDMS, devido aos altos coeficientes de absorvidade molar, (ϵ), característicos das absorções deste componente.^{45,47}

Para as amostras F2 e F6, observou-se um perfil de absorção distinto do anterior para a região de $\nu(\text{Si-O-Si})$, devido à presença de estruturas do tipo silsesquioxanos derivadas de unidades T, e de “nanoclusters” de SiO_2 . Este comportamento pode ser melhor visualizado para a amostra F6, a qual não apresenta PDMS-OH em sua composição.⁴⁷

Grupos silanóis residuais e eventuais traços de água são os responsáveis pela absorção larga na região de 3750 a 3250 cm^{-1} , as quais são associadas ao $\nu(\text{OH})$. Para os filmes F1, F4, F5 e F6 esta absorção foi mais intensa, sugerindo que estas espécies estão presentes em quantidades apreciáveis, mesmo após o tratamento pós-cura realizado em estufa à vácuo.⁴⁵⁻⁴⁷

Devido à contribuição de R-PhMe na composição da amostra F6 pode-se observar algumas absorções características do anel fenila monossustituído entre 2000 e 1660 cm^{-1} , e em 1599 e 1429 cm^{-1} , características de $\nu \text{C}=\text{C}$ do anel.⁴⁵ Estas absorções não puderam ser observadas para as outras amostras analisadas, visto que a concentração de resina utilizada na composição das mesmas foi menor, não sendo superior a 20%.

4.5.2. Análise por difratometria de raios-X

Os filmes de silicona foram analisados por difratometria de raios-X, DRX, e os difratogramas correspondentes estão apresentados na Figura 15.

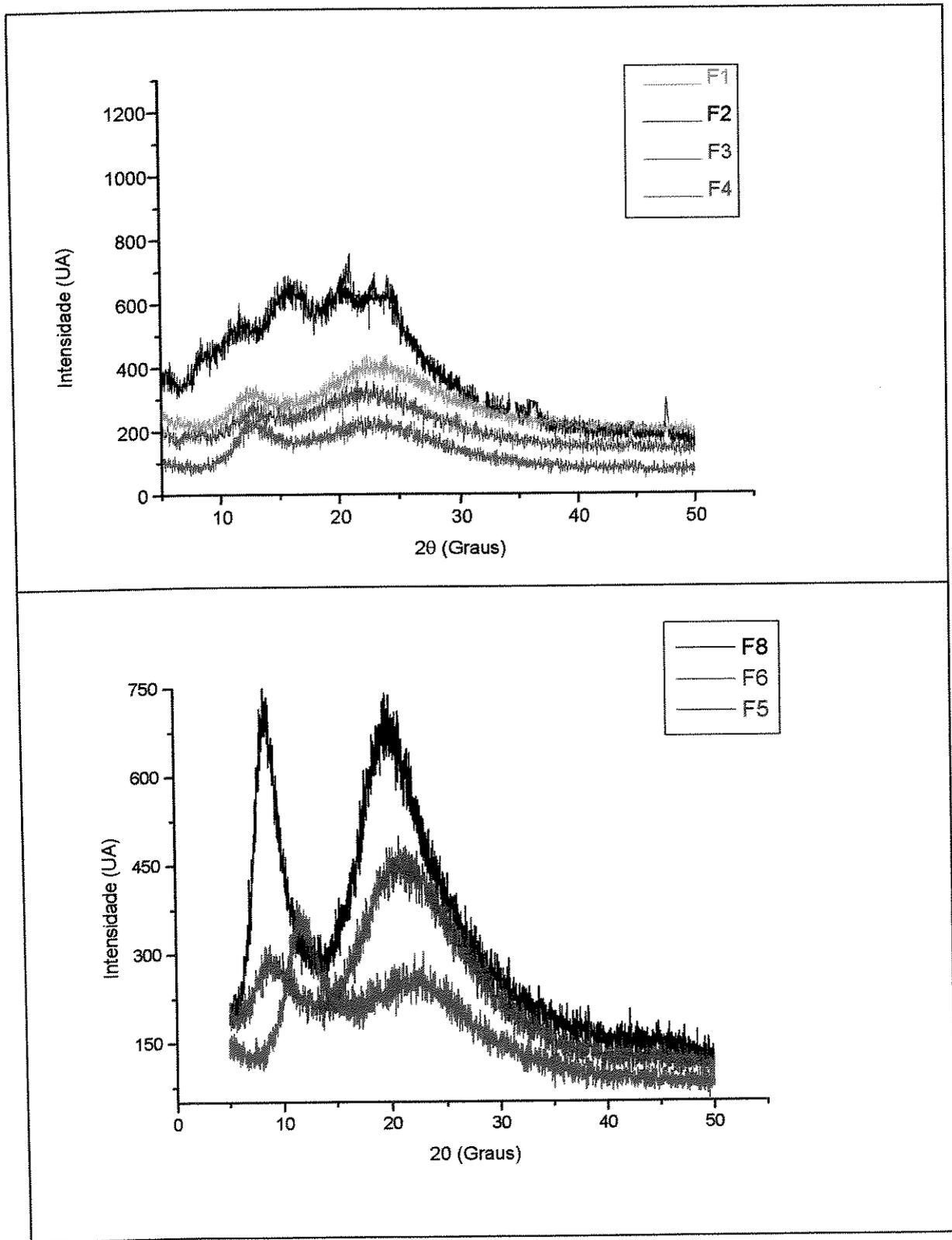


Figura 15: Difratoigramas de raios-X obtidos para os filmes de silicona.

O método de difratometria de raios-X é empregado para estudo da organização dos materiais a nível molecular, bem como do ordenamento das cadeias poliméricas à curta distância.

Estudos de difratogramas de raios-X para poli(fenilsilsesquioxanos), PPSO, demonstraram que estes materiais apresentam dois halos razoavelmente bem definidos, na região de 2θ próximo a $8,0$ e a $20,0^\circ$, associados às distâncias inter e intra-segmentos, respectivamente.⁵³⁻⁵⁵

A amostra F8, contendo apenas R-PhMe em sua composição, apresentou dois halos intensos e bem definidos na região de 2θ igual a $8,0$ e a $20,0^\circ$, respectivamente, sugerindo que neste filme há uma certa organização inter e intra-segmentos, semelhante ao apresentado para resinas de PSSO. Já para a amostra F6, houve uma diminuição na intensidade relativa de ambos os halos, especialmente para o de 8° (2θ), sugerindo que a inserção de unidades Q no filme levou a uma diminuição da organização intersegmentos, pela presença dos "clusters" de SiO_2 provenientes do TEOS, que devem perturbar o ordenamento do material. Este efeito é ainda mais significativo para as amostras F1, F2, F3, F4 e F5 onde houve uma redução da intensidade relativa para ambos os halos em 2θ , igual a 12 e 22° , respectivamente, devido à menor quantidade de segmentos da rede contendo Si-Ph, ou mesmo da ausência deles. Além disso, a inserção de unidades D na estrutura dos filmes contribuiu para a amorfização dos mesmos, já que estas espécies atuaram como ponte entre os domínios constituídos por unidades T e/ou Q. Esse efeito foi mais significativo para as amostras F1, F3 e F4, as quais possuem maior porcentagem de unidades D em suas composições.⁵³⁻⁵⁵

4.6. Análise do comportamento térmico dos filmes de silicóna.

4.6.1 -Termogravimetria.

A estabilidade térmica dos filmes avaliada por TGA forneceram curvas de perda de massa em função da temperatura, bem como suas respectivas derivadas., conforme apresentado nas Figuras 16 e 17.

Os valores das respectivas temperaturas iniciais de degradação, T_i , e velocidade máxima de degradação, T_{md} , foram obtidos a partir da curva da derivada de perda de massa em função da temperatura. Analisou-se também a percentagem de perda de massa na temperatura de 420°C, por ser uma temperatura importante para a avaliação da degradação das siliconas, pois é onde ocorre maior intensidade de evolução de ciclos voláteis, bem como a percentagem de resíduo a 900°C.

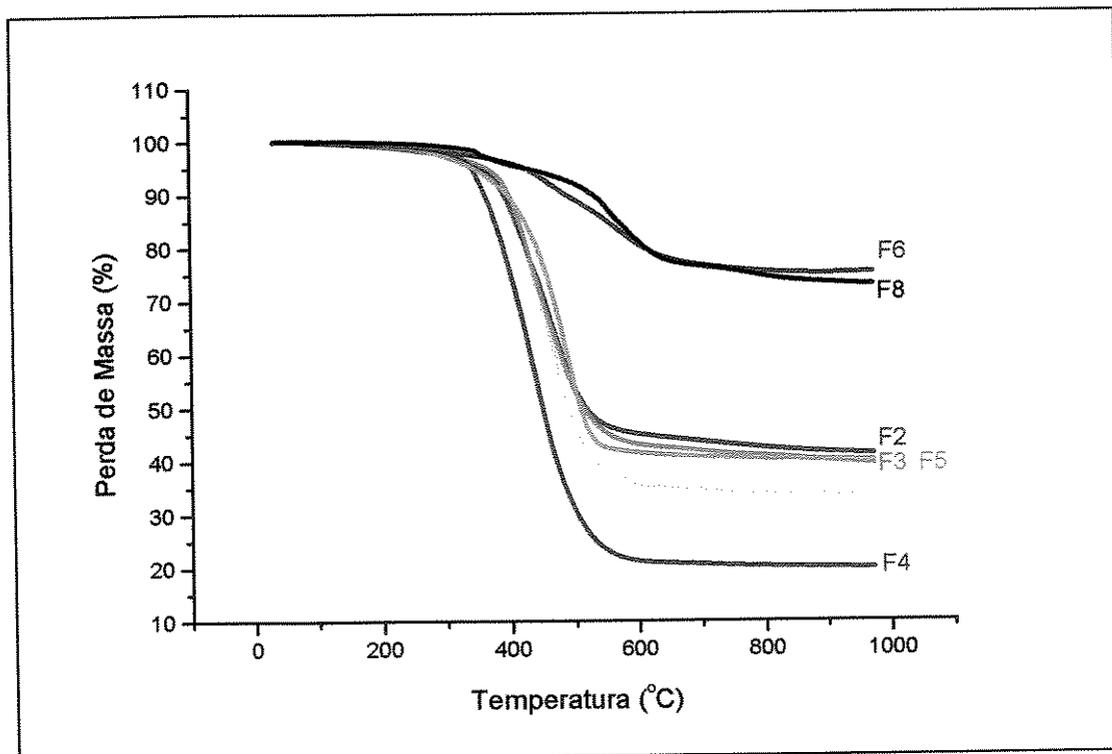


Figura 16: Curvas TGA para os filmes de silicóna.

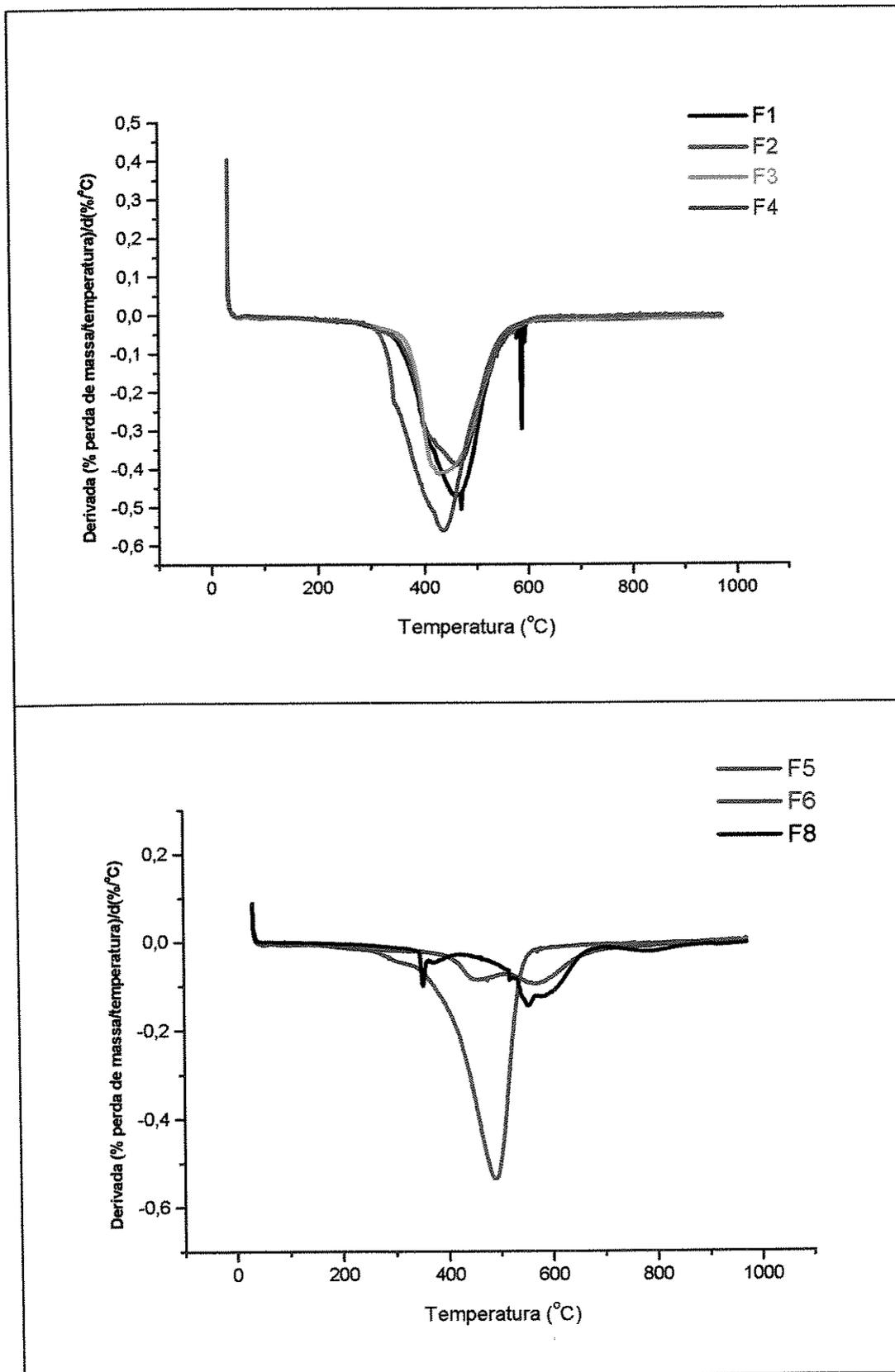


Figura 17: Curvas DTG para os filmes de silicona.

A degradação térmica dos polímeros de silício é razoavelmente bem entendida. É conhecido que o início do processo de perda de massa em polissilsesquioxanos contendo unidades T é atribuído à evolução de voláteis formados como sub-produtos da condensação de grupos Si-OH e/ou Si-OR residuais, presentes nas extremidades de ramificações das redes poliméricas.⁵⁶ Além disso, materiais derivados de unidades Q também podem apresentar perdas de voláteis decorrentes de condensação forçada pelo aumento da temperatura. Em resinas de silsesquioxanos ocorre uma segunda etapa de degradação por volta de 500 - 600°C, devido a ativação das ligações C-H e Si-C dos grupos substituintes das unidades T, resultando na reorganização de sítios de Si, com a formação de unidades D e Q, num processo conhecido como reação de redistribuição, conforme representado na Figura 18, abaixo. Estas espécies quando expostas a temperaturas mais elevadas irão dar origem a um resíduo de oxycarbeto de silício, sendo este o produto formado a 900°C nestes experimentos.⁵⁶⁻⁵⁹

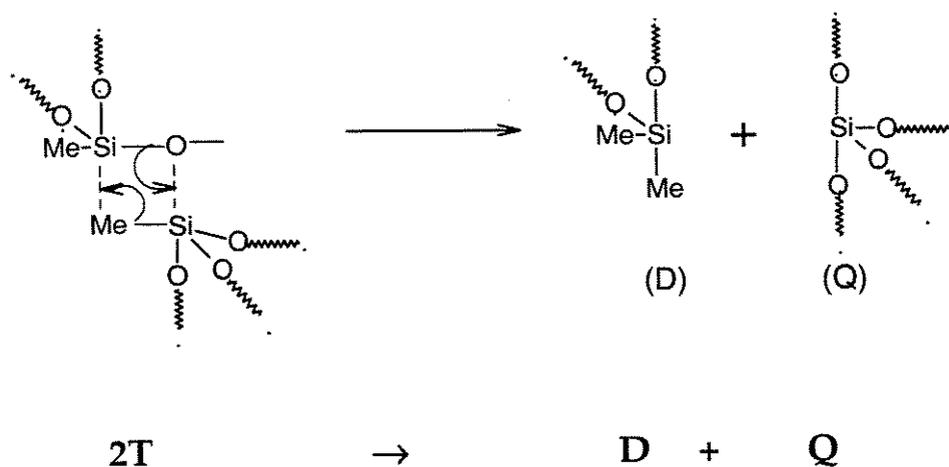


Figura 18: Mecanismo da reação de redistribuição de siliconas contendo espécies tipo T.⁵⁶⁻⁵⁸

No caso da cadeia de PDMS e de outras siliconas lineares o processo de degradação térmica é caracterizado por rearranjos inter e intracadeias, formando inclusive espécies cíclicas voláteis, conforme ilustrado na Figura 19. A degradação de siliconas lineares é acelerada pela presença de espécies nucleofílicas ou eletrofílicas presentes no meio. Grupos Si-OH em finais de cadeia são excelentes nucleófilos para promover estes rearranjos, que associados à flexibilidade das cadeias de siliconas lineares atuam de forma determinante na degradação destes polímeros.⁵⁶⁻⁶⁰

(a) Intracadeia



(b) Intercadeia

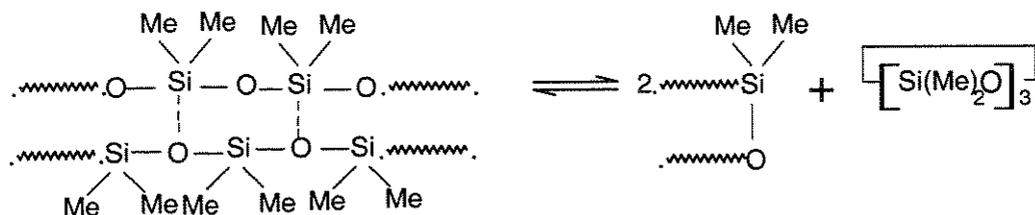


Figura 19: Mecanismo de rearranjos possíveis da cadeia polimérica do PDMS-OH.⁵⁸

Os rearranjos inter e intracadeias são dificultados em espécies ramificadas, como no caso da R-PhMe, e em siliconas que possuem substituintes volumosos, como por exemplo, o substituinte fenila.⁵⁶⁻⁶⁰

Nos filmes obtidos, a quantidade de silanóis residuais é variável, em função da composição, ou seja, deve ser tanto mais rica quanto maior a quantidade de unidades Q e T, provenientes do TEOS e da R-PhMe, respectivamente. Paralelamente aos rearranjos inter e intracadeias expostos acima para os segmentos lineares de PDMS, formados pelas unidades D, pode ocorrer ainda a condensação de silanóis com a saída de água, conforme ilustrado na Figura 20.

A facilidade desta condensação ocorrer depende da proximidade destes grupos, e portanto, da arquitetura da rede polimérica. Em segmentos mais rígidos, como no caso das espécies T e, especialmente T^{Ph}, a condensação de grupos Si-OH pode ocorrer a maiores temperaturas.

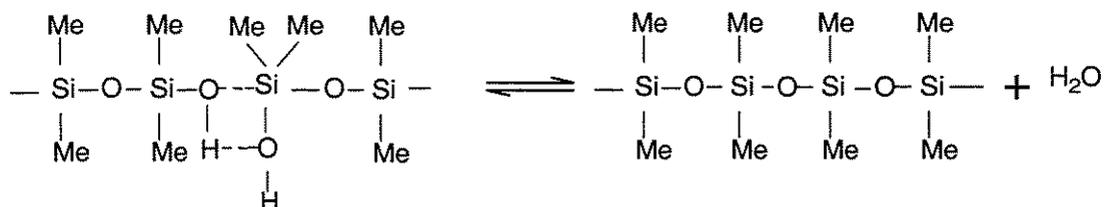


Figura 20: Condensação de grupos silanóis em finais de cadeia do PDMS.⁵⁸

Na Tabela 5, encontram-se resumidas as principais informações obtidas pela termogravimetria dos filmes de silicona estudados.

Tabela 5: Valores de T_i , T_{md} , porcentagens de perda de massa a 420°C e de resíduo a 900°C, para os filmes de silicona.

Filmes	T_i (°C)	T_{md} (°C)	Perda de Massa a 420 °C (%)	Resíduo a 900 °C (%)
F1	228	460	19	34
F2	222	417 / 465	18	41
F3	233	432	18	40
F4	253	431	34	18
F5	231	488	14	40
F6	262	454/580	5	76
F8	309	351/ 553	5	74

O início do processo de perda de massa para os filmes de silicona estudados foi observado a temperaturas na faixa de 222 a 308°C. Estes valores de T_i refletem não apenas a volatilização dos sub-produtos de condensação, como também a evolução de voláteis promovida pelo rearranjo da cadeia linear do PDMS nos filmes que possuem segmentos lineares provenientes do PDMS-OH.

Os maiores valores de T_i foram observados para os filmes F6 e F8, que não possuem PDMS-OH em suas composições. O que pode ser explicado pela maior rigidez da rede polimérica, a qual irá dificultar a aproximação dos grupos silanóis residuais, e por consequência a eliminação de voláteis por condensação.⁵⁶⁻⁵⁸

A análise da porcentagem de perda de massa a 420°C reflete principalmente a evolução de voláteis produzidos pela cadeia linear de PDMS-OH, uma vez que nesta temperatura os rearranjos inter e intra-cadeias se constituem no principal

mecanismo de degradação de siliconas, dando origem a apenas um pico largo na curva da derivada de perda de massa para os filmes F1, F2, F3, F4 e F5. ⁵⁶⁻⁵⁸

As amostras F6 e F8, que não apresentam PDMS-OH em sua composição perderam apenas 5% de massa até esta temperatura, apresentando dois picos largos no processo de degradação, em 454 e 351°C, respectivamente. Este pico de degradação provavelmente está associado à perda de voláteis gerados pela condensação forçada de espécies Q ou T, e ainda pelo início da degradação das cadeias orgânicas das unidades D ou T^{Me}, provenientes da resina. O segundo máximo encontra-se deslocado para temperaturas mais elevadas, ou seja entre 550 a 580°C, indicando que esta etapa refere-se ao processo de degradação das unidades T^{Ph}, uma vez que a ligação Si-Ph é mais estável termicamente que a Si-Me.

Com relação à porcentagem de resíduo a 900°C verificou-se que esta diminuiu proporcionalmente ao aumento da quantidade de sítios D incorporados nos filmes. Este comportamento é esperado visto que segmentos lineares de PDMS levam à liberação de ciclos de siloxanos voláteis, que contribuem para a diminuição acentuada do resíduo final.

Foi observado que a amostra F4, contendo a maior parte das espécies D provenientes do PDMS-OH, foi a que apresentou menor quantidade de resíduo final, de 18%. Espécies T ou Q, contribuíram para o aumento na quantidade de grupos inorgânicos, e, conseqüentemente, na quantidade final de resíduo.

Já para as amostras F6 e F8, onde as unidades D são provenientes apenas da R-PhMe, observou-se a permanência de 74-76% de resíduo final. Este comportamento sugere que, além do alto grau de reticulação, e, da maior quantidade de grupos inorgânicos, a maior rigidez das cadeias também contribuiu para maior estabilidade térmica dos mesmos.

4.6.2 – Análise dinâmico mecânica.

Os filmes de silicóna foram também estudados por análise dinâmico mecânica, DMA. Esta técnica é bastante sensível na determinação da temperatura de transição vítrea, e de outras transições em materiais poliméricos.³³ Neste estudo os filmes foram submetidos a uma tensão mecânica oscilatória e a deformação resultante foi medida em função da temperatura, sendo o resultado fornecido como módulo de armazenamento (E') e módulo de perda (E'') em função da temperatura.

Na região de transição vítrea, o módulo de E' varia aproximadamente de 10^9 Pa no estado vítreo para aproximadamente $10^7 - 10^6$ Pa no platô viscoelástico. A leitura da temperatura de transição vítrea, T_g , foi efetuada no máximo da curva de E'' .⁶¹⁻⁶²

As transições de segunda ordem em polímeros, como a transição vítrea, envolvem relaxações de segmentos da cadeia polimérica, os quais para serem observados devem ter escala de tempo compatível à do experimento.⁶¹⁻⁶² A largura da transição é proporcional ao número de processos de relaxação que ocorre no material, e ao tempo de relaxação relacionado a cada um dos processos. Segmentos com diferentes conformações, mobilidades ou ambientes químicos, possuem relaxações distintas, que podem envolver diferentes tempos, o que resulta numa faixa de distribuição de tempos de relaxações, causando o alargamento da transição. Este fenómeno indica a existência de heterogeneidades estruturais no material.⁶²

As curvas de módulo de armazenamento (E') e módulo de perda (E'') em função da temperatura para os filmes estudados são apresentadas nas Figuras 21 a e b.

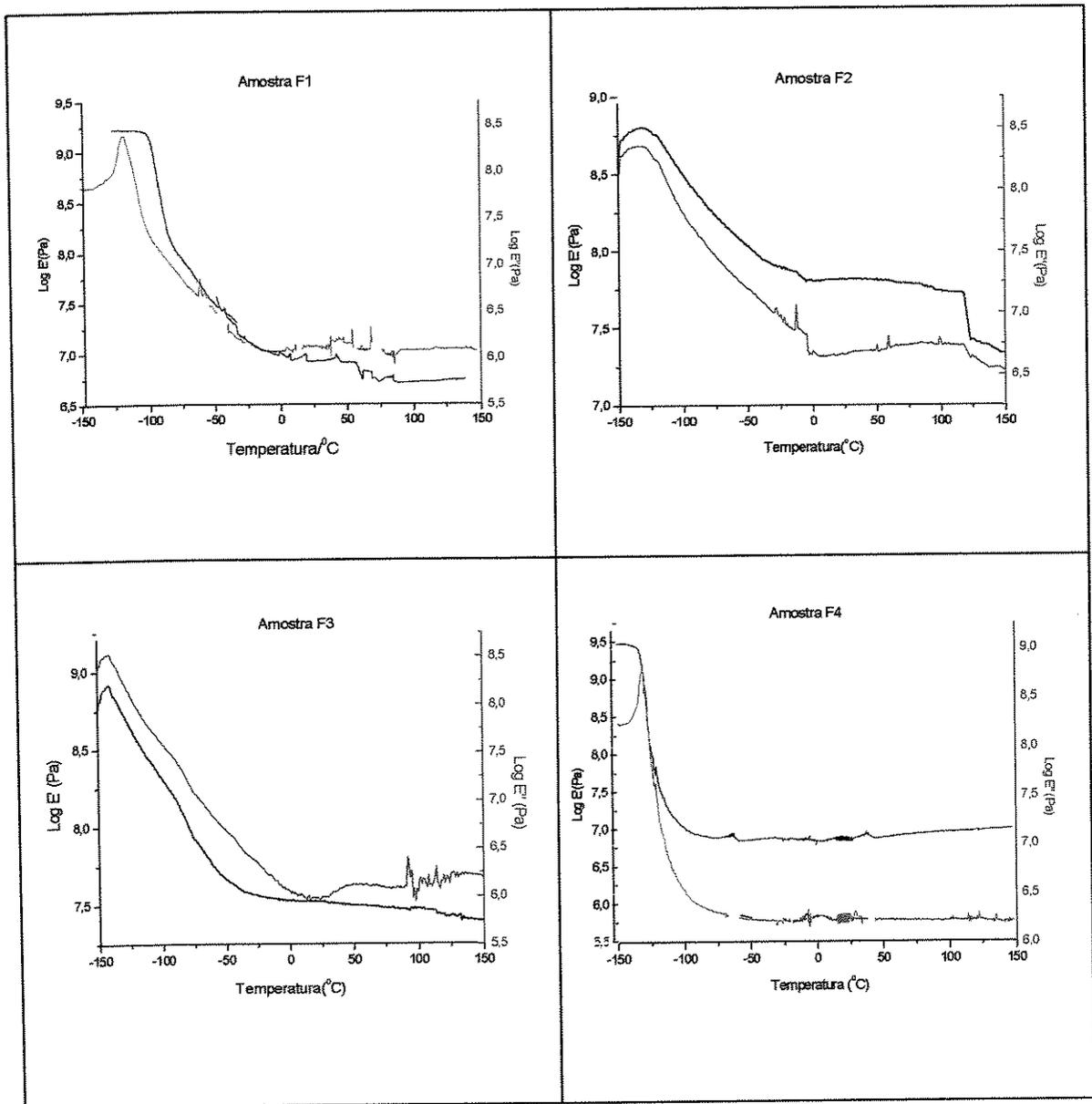


Figura 21: (a) Curvas dos módulos de armazenamento E' , e de perda E'' , em função da temperatura para os filmes de sílica F1, F2, F3 e F4.

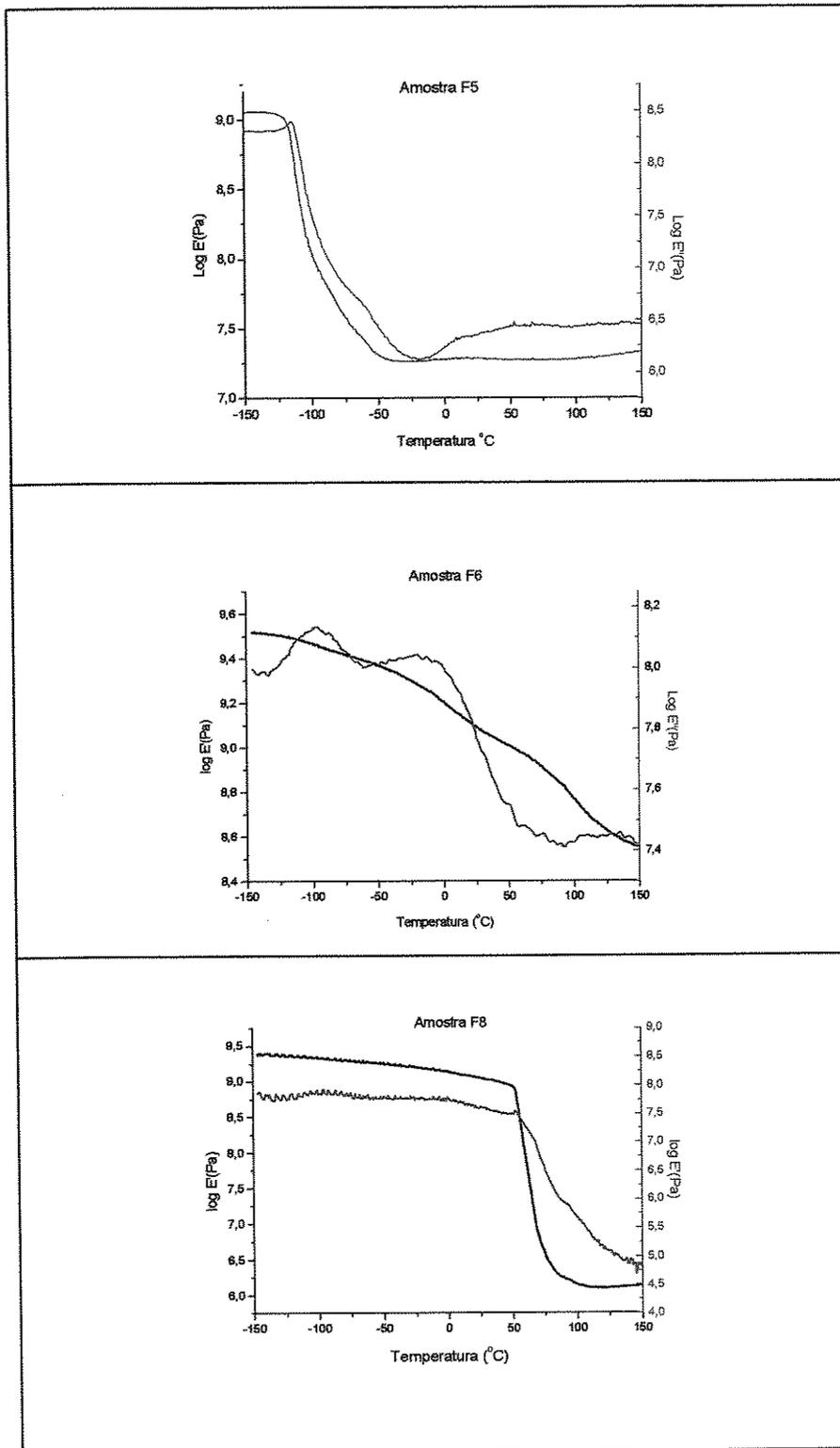


Figura 21: (b) Curvas dos módulos de armazenamento E' , e de perda E'' , em função da temperatura para os filmes de silicona F5, F6 e F8.

Os valores de temperaturas de transição vítrea dos filmes e de $\log E'$ à temperatura de 25°C, encontram-se relacionados na Tabela 6.

Tabela 6: Temperatura de transição vítrea (T_g) e valor de módulo de armazenamento à temperatura de 25°C.

FILME	T_g (°C)*	LOG E' (Pa, 25°C)
F1	-118	6,9
F2	-134	7,0
F3	-129	7,4
F4	-130	6,8
F5	-114	7,3
F6	-100/-20	10,1
F8	-100/20/65	10,0

* = máximo da curva de $\log E''$

A maioria dos filmes apresentou baixos valores de T_g , o que tornou difícil uma leitura segura da transição vítrea para estes. Nas amostras F1, F2, F3, F4 e F5, observou-se a presença de uma transição vítrea razoavelmente bem definida, na região de -134 a -114°C. O filme F3, apresentou a transição vítrea de fase principal em $\sim -129^\circ\text{C}$ e, uma segunda relaxação em $\sim -100^\circ\text{C}$, provavelmente associada a uma fase mais rica em Q e DT, o que deve ter formado domínios maiores, explicando a opacidade observada neste filme.

O filme F2, que possui uma alta quantidade de sítios Q na sua constituição, que associado a contribuição da resina, promoveu uma transição vítrea mais larga.³³⁻³⁴ Por outro lado, o filme F4, apresentou uma T_g muito fina, típico de redes com predominância de PDMS linear.

Para a amostra F6 observou-se dois máximos bem distintos na curva de $\log E'' \times T$ a -100 e -20°C . A primeira transição provavelmente está associadas a segmentos lineares de cadeia de siloxano ricos em unidades D, provenientes da resina R-PhMe, e a segunda pelo restante da rede polimérica rica em unidades Q e T, podendo inclusive apresentar condensação incompleta.

No caso específico do filme F8, a curva de E'' sugere a presença de três transições largas, a -100 , -20 e 65°C , indicando heterogeneidade estrutural. Essas heterogeneidades podem ser atribuídas a microdomínios com diferentes graus de conexão das unidades D e T, aleatoriamente distribuídas na resina R-PhMe, e, conseqüentemente, com mobilidades distintas.

O valor do módulo de armazenamento ($\log E'$) a 25°C apresentou variação relativamente pequena para o caso dos filmes contendo PDMS-OH em suas composições. Entretanto F6 e F8 apresentaram valores de módulo significativamente maiores. Este comportamento é esperado uma vez que os mesmos não possuem longos segmentos de PDMS em suas constituições, o qual é responsável pela característica "borrachosa" dos materiais. Deste modo, F6 e F8 possuem uma rede mais rígida, originando, conseqüentemente, uma maior resistência para estes materiais a 25°C .

4.7 Análise morfológica dos filmes de sílica.

A morfologia das superfícies das fraturas criogênicas dos filmes estudados foi analisada por FESEM, na tentativa de se observar variações morfológicas nos materiais em função da composição. Para ilustrar a morfologia dos filmes obtidos, foram selecionadas imagens de alguns deles, em diferentes aumentos, as quais são apresentadas nas Figuras 22, 23, 24 e 25.

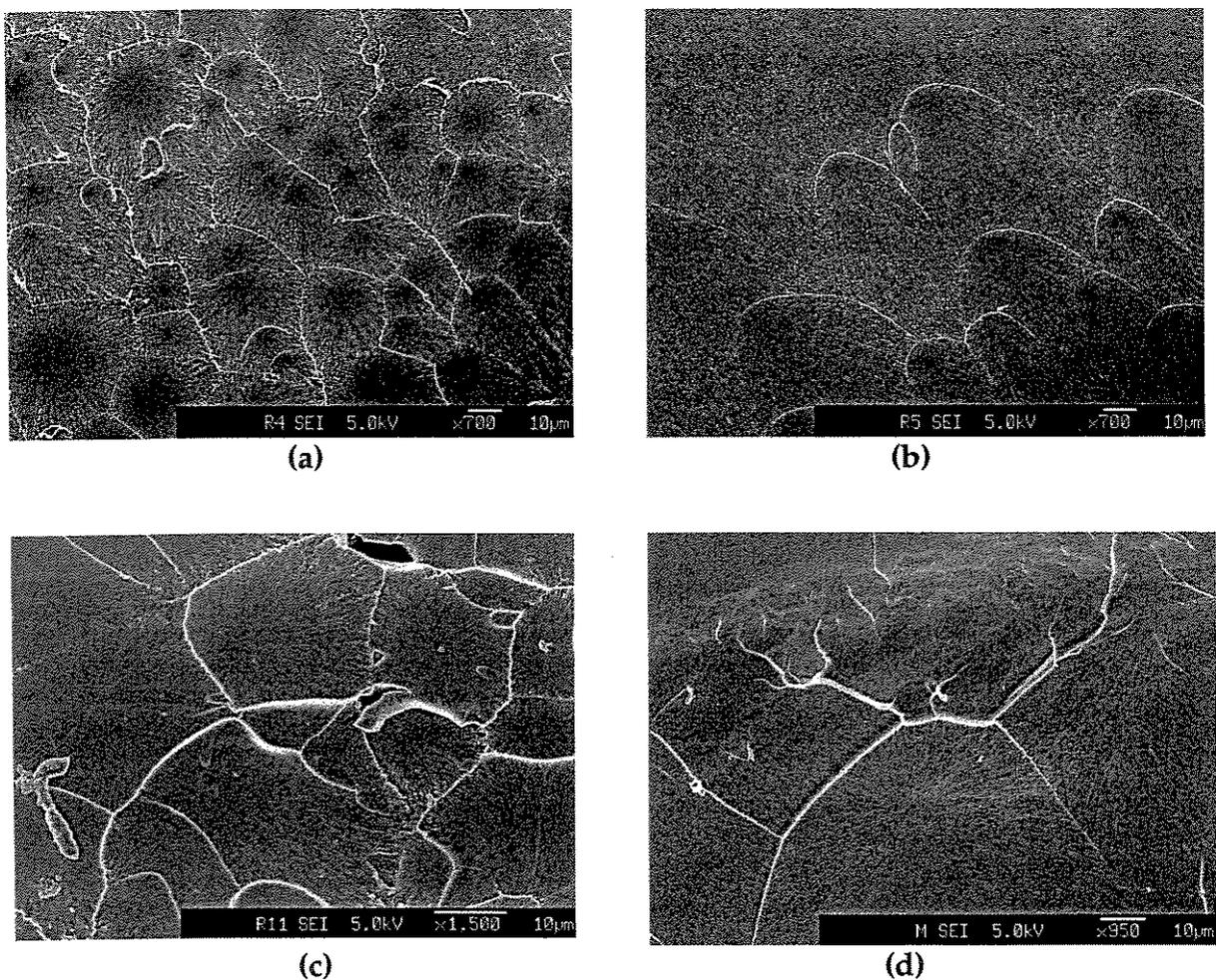


Figura 22: (a) Micrografia de FESEM para as amostras: (a) F1 (700x); (b) F2 (700x); (c) F4 (1500x) e (d) F5 (950x)

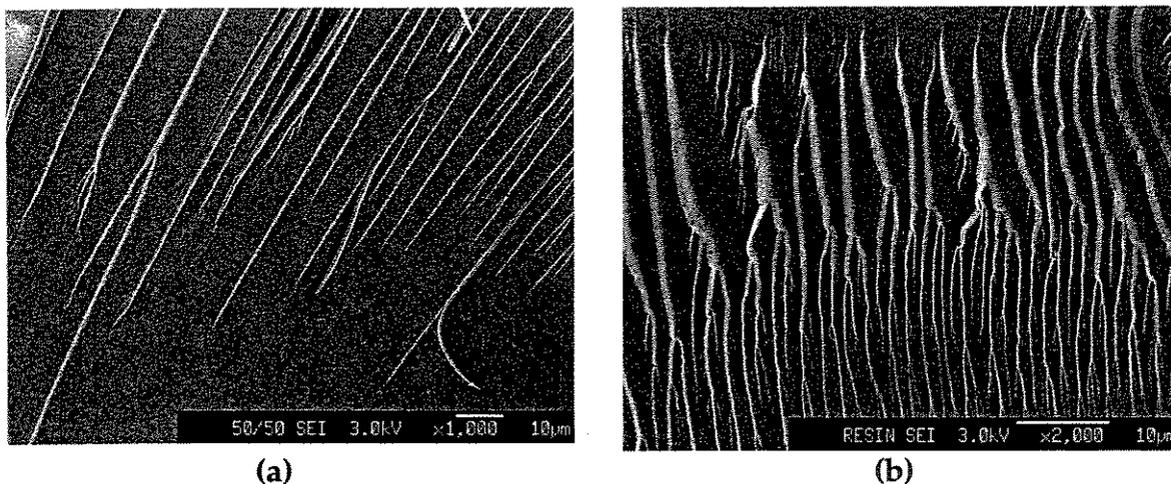
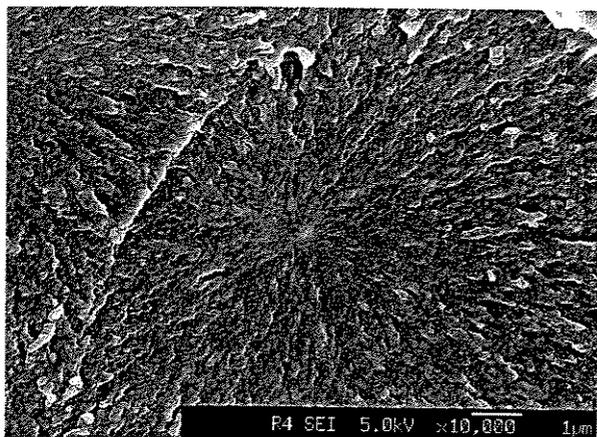


Figura 23: (a) Micrografia de FESEM para as amostras: (a) F6 (1.000x) e (b) F8 (2.000 x).

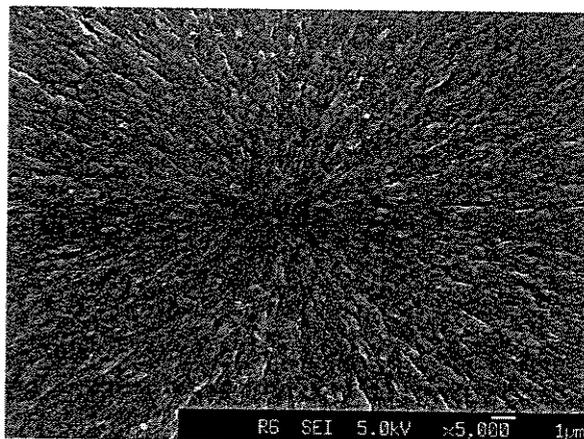
Para todos os filmes obtidos a superfície da fratura foi caracterizada pela ausência de poros ou de separação de fases, com perfis de fratura arredondados, característicos de siliconas. No caso da amostra F5, que não possui resina em sua composição, observou-se uma superfície de fratura composta por linhas arredondadas e bem definidas, as quais podem ser associadas à propagação de tensões impostas na fratura criogênica do filme, provavelmente direcionada por contornos de domínios mais ricos em unidades Q, ou seja, com maior densidade de reticulação.

A introdução de unidades D e T provenientes da resina alterou significativamente a morfologia dos filmes, com o aumento da rugosidade da fratura, conforme observado na Figura 23, microscopias a e b.

Observou-se como característica marcante para as amostras F1, F2, F3 e F4 a intensificação das linhas de propagação da fratura que divergem de centros bem definidos, distribuídos por toda a amostra, originando estruturas na forma de dendritos. Um exemplo típico deste detalhe é ilustrado na Figura 24 , microscopias (a) e (b).



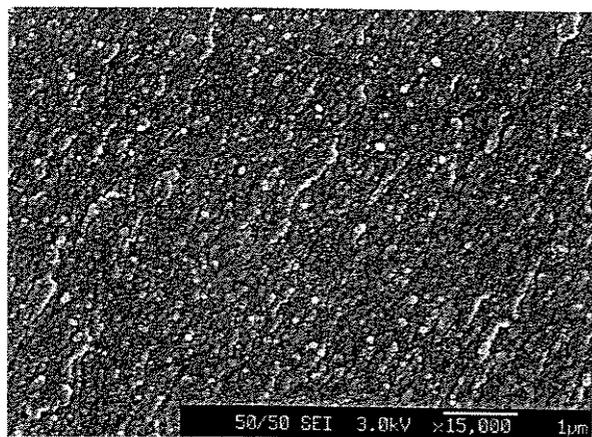
(a)



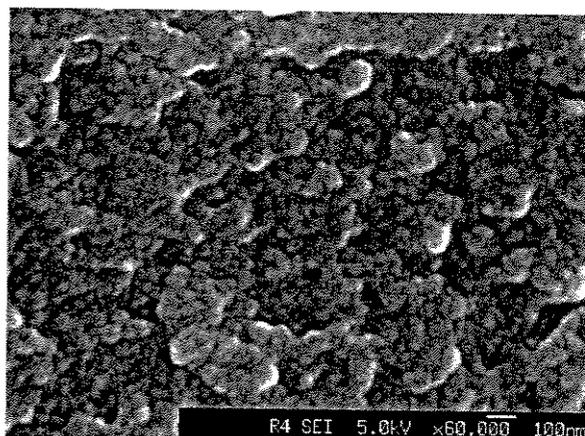
(b)

Figura 24: (a) Micrografia de FESEM para as amostras: (a) F1 (10.000x) e (b) F3 (5.000 x).

Em ampliações maiores, Figura 25, pode-se observar a presença de uma superfície rugosa, apresentando aglomerados de estruturas globulares. Estes glóbulos podem ser associados a estruturas mais ricas em unidades T e Q, atuando como centros de conexão das cadeias lineares de PDMS.



(a)



(b)

Figura 25: (a) Micrografia de FESEM para as amostras: (a) F6 (15.000x) e (b) F1 (60.000 x).

4.8. Avaliação da permeabilidade a gases.

Permeação a gases é um processo de passagem de um ou mais gases através de uma membrana. Numa corrente de alimentação composta por dois gases, por exemplo, um dos componentes pode passar preferencialmente através da membrana. Uma separação total de dois componentes gasosos é difícil de ocorrer, sendo o grau de separação definido a partir da seletividade da membrana e das condições de operação, tais como pressão, temperatura, etc.⁶³⁻⁶⁴

As membranas possuem três atributos básicos que afetam sua utilização econômica em determinadas aplicações: a seletividade em relação aos gases a serem separados, a permeabilidade e a durabilidade da membrana.⁶⁵

A permeabilidade de um gás através de uma membrana polimérica densa é função da solubilidade e da difusão das moléculas deste gás na membrana. A força motriz para o processo de permeação de gases é a diferença de potencial químico relacionada a variação na concentração dos gases nas duas faces da membrana (diferentes pressões parciais).⁶³⁻⁶⁵

A permeabilidade de uma molécula numa membrana densa é função da solubilidade desta molécula na membrana e da difusão na mesma, sendo que o coeficiente de permeabilidade, P , expresso pela equação: ⁶⁴

$$P_A = [D_A] \cdot [S_A]$$

onde S_A é o coeficiente de solubilidade do gás A , denominado fator termodinâmico, e indica o quanto este gás pode ser dissolvido na membrana, e D_A , o coeficiente de difusão deste gás, denominado fator cinético, o qual mede a mobilidade da molécula penetrante na membrana.⁶³⁻⁶⁴

O coeficiente de seletividade, α , de um gás A em relação a outro B é definido como: ⁶⁴

$$\alpha = P(A)/P(B)$$

sendo P(A) e P(B) os coeficientes de permeabilidade dos gases A e B, respectivamente. ⁶⁴

O fator de separação, α_{AB} , destes gases é então função da difusão e solubilidade dos mesmos. ⁶⁴

$$\alpha_{AB} = (D_A/D_B) \cdot (S_A/S_B)$$

Dessa forma, é possível separar as contribuições da seletividade por solubilidade e mobilidade numa membrana polimérica. ⁶³⁻⁶⁴

O efeito da solubilidade de um gás em uma matriz polimérica será influenciado pela sua temperatura crítica, T_c , de modo que quanto maior a T_c , maior a condensabilidade do gás e portanto, maior a sua solubilização na matriz polimérica. No entanto, o efeito da seletividade de solubilidade para os gases O_2 , N_2 , CO_2 , H_2 , CH_4 não domina o fator de separação, apesar das diferenças existentes na T_c . ⁶⁴

O efeito da mobilidade ou difusão do gás através da matriz é dependente do volume livre da mesma, isto é, do volume não ocupado pelas nuvens eletrônicas ou átomos do polímero. As moléculas difundem através de espaços vazios, denominados "gaps", os quais são móveis, já que os movimentos de segmentos de cadeia polimérica ou de grupos da cadeia lateral modificam a fração de volume livre do material. A difusão se dá através de "saltos" difusivos no interior da cadeia polimérica, conforme representado na Figura 26. ⁶⁴

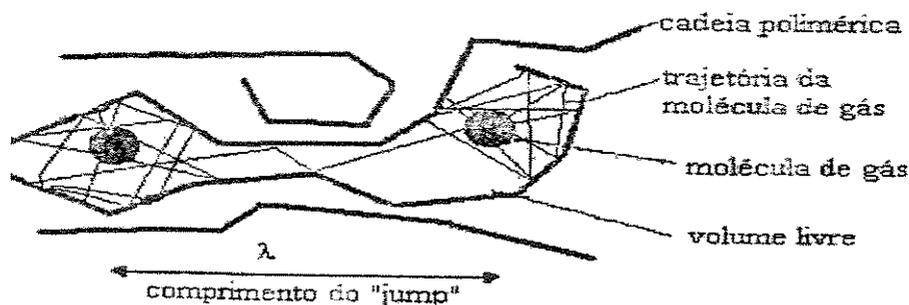


Figura 26: Representação dos "saltos" difusivos no interior da cadeia polimérica.⁶⁴

A mobilidade dos gases na matriz polimérica também é afetada pelo diâmetro cinético das moléculas, σ , que influencia a habilidade relativa das mesmas para executarem os saltos difusivos através dos espaços intersegmentares da matriz polimérica.⁶⁴

Assumindo que o gás penetrante pode se mover igualmente em qualquer das 6 direções do eixo das coordenadas, o coeficiente de difusão pode ser escrito como:⁶⁴

$$D = f \cdot \lambda^2 / 6$$

Onde f é a frequência de saltos e λ o comprimento do salto.

Para pares de gases de tamanho similares, como O_2 e N_2 o comprimento do salto é praticamente o mesmo e a seletividade de mobilidade passa a ser controlada pela diferença na frequência dos saltos.⁶⁴

Além do diâmetro cinético a mobilidade dos segmentos do polímero e a interação das moléculas dos gases com as cadeias do polímero são parâmetros que afetam sensivelmente a difusão na matriz.⁶⁴

Em geral, polímeros vítreos e com maior rigidez apresentam menor permeabilidade quando comparado aos elastoméricos. R. Tamaki e

colaboradores ⁶⁶⁻⁶⁷ observaram que a introdução de sílica em membranas de poli(vinilpirrolidona) promoveu a densificação da membrana, com consequente diminuição da permeabilidade.

Para polímeros elastoméricos, a mobilidade dos segmentos é bastante acentuada, porém os movimentos não são bem controlados o que não leva a geração de “gaps” seletivos, e por consequência não ocorre alteração na frequência de saltos de um gás para outro. Desta forma, na ausência de seletividade por solubilidade, matrizes poliméricas com estas características não são indicadas para aplicação como membranas para separação de gases. ⁶⁴

A avaliação da permeabilidade a gases dos filmes de silicona obtidos foi monitorada com o objetivo de avaliar o efeito da introdução de domínios ricos em unidades T e Q, na permeabilidade dos filmes.

Apenas os filmes F1, F2, F3, F4 e F5 puderam ser avaliados, visto que a rigidez de F6 e F8 não permitiu acomodá-los na cela de medida de permeação, sem promover danos aos mesmos (trincas).

Os resultados obtidos dos ensaios de permeação permitiram calcular os coeficientes de permeabilidade e de seletividade para os filmes, os quais encontram-se descritos na Tabela 7.

Tabela 7: Coeficientes de permeabilidade, P, e seletividade, α , obtidos para os filmes de silicona. (P é dado em barres = cm³ (NTP). cm/cm².s.cmHg)

gases	F1	F2	F3	F4	F5	PDMS ⁶⁷
	P x 10 ⁻¹⁰					
N ₂	4,8	3,6	4,3	7,5	5,2	351
O ₂	9,5	7,9	8,2	13,2	13,0	781
H ₂	7,6	8,1	8,8	8,4	8,6	--
CH ₄	16,3	9,8	10,1	21,5	19,2	1430
CO ₂	20,1	40,1	32,0	66,5	50,5	4550
	α	α	α	α	α	α
O ₂ /N ₂	2,0	2,2	1,9	1,8	2,5	2,2
CO ₂ /CH ₄	1,2	4,1	3,2	3,1	2,6	3,2

Observou-se para todos os filmes estudados coeficientes de permeação significativamente menores que o de membranas comerciais de siliconas, obtidas por reticulação em finais de cadeia de PDMS linear. Este comportamento pode ser explicado pela introdução de quantidades apreciáveis de unidades T e Q na rede polimérica, provenientes da resina R-PhMe e do TEOS, respectivamente. Os domínios ricos em unidades T e Q são relativamente densos e rígidos, diminuindo assim a mobilidade das cadeias de PDMS na interface e o volume livre entre as cadeias, levando a uma diminuição da difusão dos gases no filme. Para os filmes estudados este fator deve ter sido predominante, uma vez que, mesmo nas amostras contendo uma maior concentração de PDMS em sua composição, como o caso da amostra F4, houve uma diminuição significativa dos valores de permeabilidade. ⁶³⁻⁶⁶

Usualmente a diminuição de permeabilidade em membranas poliméricas vem acompanhada de um aumento na seletividade do processo de separação de gases. Entretanto, verificou-se que a variação na quantidade incorporada da

resina R-PhMe, nas composições estudadas, praticamente não alterou a seletividade das membranas. Em todos os casos obteve-se valores de $\alpha=O_2/N_2$ e $\alpha=CO_2/CH_4$ muito semelhantes ao descrito para as membranas comerciais de PDMS. Desta forma pode-se sugerir que a inserção de domínios Q e T nos filmes, nas composições estudadas, não foi suficiente para promover “gaps” mais seletivos, ou seja, a quantidade de PDMS linear nas membranas nivelou o comportamento das mesmas frente à seletividade.⁶³⁻⁶⁶

Como os valores do coeficiente de seletividade foram relativamente baixos, a utilização como membranas torna-se inviável. Entretanto sugerem potencialidade na utilização destes filmes como barreiras, motivo pelo qual avaliou-se o desempenho dos mesmos como revestimentos para a proteção de superfícies metálicas.

4.9. Ensaios de corrosão por imersão em solução salina.

A potencialidade dos filmes de silicona em atuar como revestimento de proteção contra corrosão em alumínio e aço galvanizado, foi avaliada por testes de corrosão acelerados, seguindo a norma ASTM D870-92. Foram selecionados os filmes F5 e F6, com composições binárias QD, QDT, além do filme F8, constituído apenas da resina R-PhMe.

Os ensaios não foram efetuados para as amostras F1, F2, F3 e F4, visto que os valores de permeabilidade para estas foram muito similares aos valores obtidos para a amostra F5. Esta foi selecionada, preferencialmente em relação às demais, uma vez que não possui resina R-PhMe em sua composição e com isso, poder-se-á avaliar se as unidades T^{Ph}, irão potencializar o efeito de barreira para estes filmes.

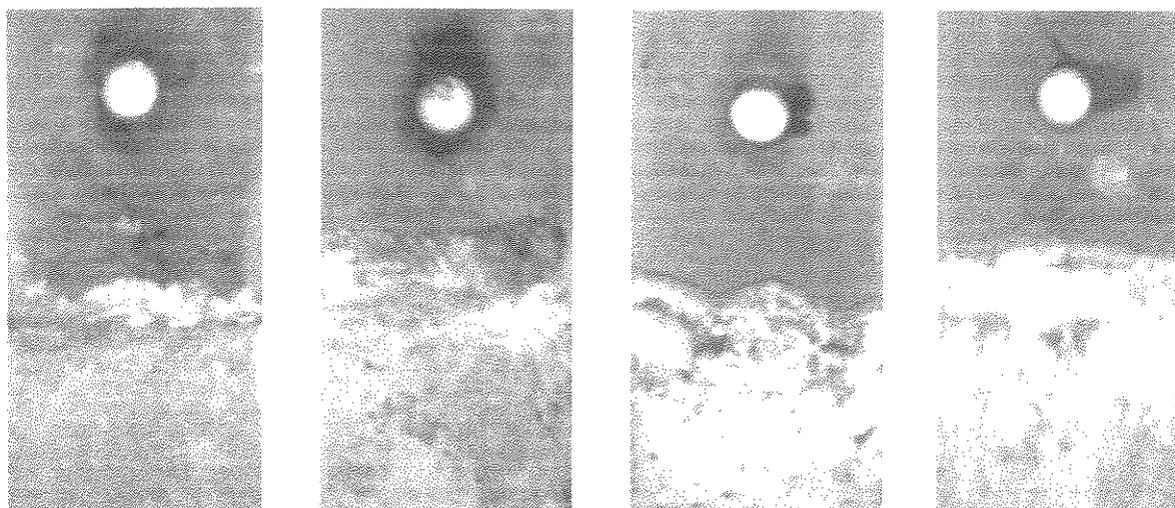
Em todos os casos as placas de alumínio e aço galvanizado não sofreram nenhum tipo de tratamento prévio, apenas limpeza com detergente para remoção de resíduos que pudessem interferir na adesão do revestimento dos filmes sobre o metal.

Os testes foram realizados pela imersão parcial das placas, em solução 3% de NaCl, por um período de 30 dias e os resultados foram avaliados de maneira comparativa e qualitativa (visual), ao término do teste.

As Figuras 27 e 28 apresentam os resultados obtidos para as placas de aço galvanizado e alumínio, respectivamente. As placas de aço galvanizado apresentaram corrosão generalizada para todos os filmes estudados, sendo que a corrosão iniciou-se após dois dias de imersão, pela parte inferior da placa. Os ensaios em placas de alumínio apresentaram diferenças significativas de desempenho em função das formulações estudadas. Estas diferenças podem ser relacionadas a dois fatores principais: a adesão do revestimento ao substrato e a natureza do revestimento, que é função da composição do mesmo. Neste caso também verificou-se que para as placas que apresentaram corrosão, esta teve início na parte inferior das mesmas após 4 dias de imersão.

É conhecido que a adesão de um filme a um substrato depende de diversos fatores como natureza e espessura do filme, limpeza adequada da superfície, natureza do filme, propriedades mecânicas do metal, etc.³⁹

A superfície do aço galvanizado utilizado neste estudo contém zinco, que deve atuar como metal de sacrifício, sofrendo corrosão preferencialmente ao aço e atuando como barreira de proteção.³⁹ O óxido de zinco formado pela reação do zinco metálico com o oxigênio do ar não apresenta boa adesão à superfície do aço podendo se descolar facilmente da superfície do metal. Esse descolamento provavelmente originou falhas na interface placa-filme fazendo com que a água penetrasse e provocasse o descolamento completo do filme, acentuando o processo de corrosão. Por este motivo não se observaram diferenças de desempenho entre os filmes estudados, independente da composição dos mesmos, uma vez que estes perderam a adesão sobre o substrato, no momento em que o óxido formado se descolou da superfície.³⁹



**Sem
Recobrimento**

Amostra F5

Amostra F6

Amostra F8

Figura 27: Foto das placas de aço galvanizado após 30 dias de imersão em solução de NaCl (3%), à 25°C.

As placas de alumínio, também são recobertas por um óxido, Al_2O_3 , oriundo das reações de oxidação do alumínio metálico em contato com o oxigênio. Entretanto este óxido apresenta uma maior adesão à superfície do metal devido a presença de hidróxido de alumínio, $Al(OH)_3$, que se forma em presença da umidade do ar⁶⁸. Nas placas de alumínio observou-se uma boa adesão de todos os filmes estudados, provavelmente promovida por reações de condensação entre os grupos SiOH ou Si-OR, provenientes da hidrólise das espécies T e Q ou do PDMS-OH, presentes nos filmes e o AlOH da superfície da placa. Estas reações deram origem a uma interface parcialmente covalente, conforme esquematizado abaixo:⁶⁸



Considerando-se que a adesão dos filmes à superfície das placas de alumínio foi efetiva, as diferenças observadas referem-se à composição dos filmes. No caso da amostra F5, a resistência à corrosão não foi eficiente como a verificada para as amostras F6 e F8. Este comportamento sugere que unidades Q e T, provenientes do TEOS e da R-PhMe são as maiores responsáveis pelo ancoramento dos filmes ao substrato, permitindo uma melhor atuação destes como barreira à absorção de água.

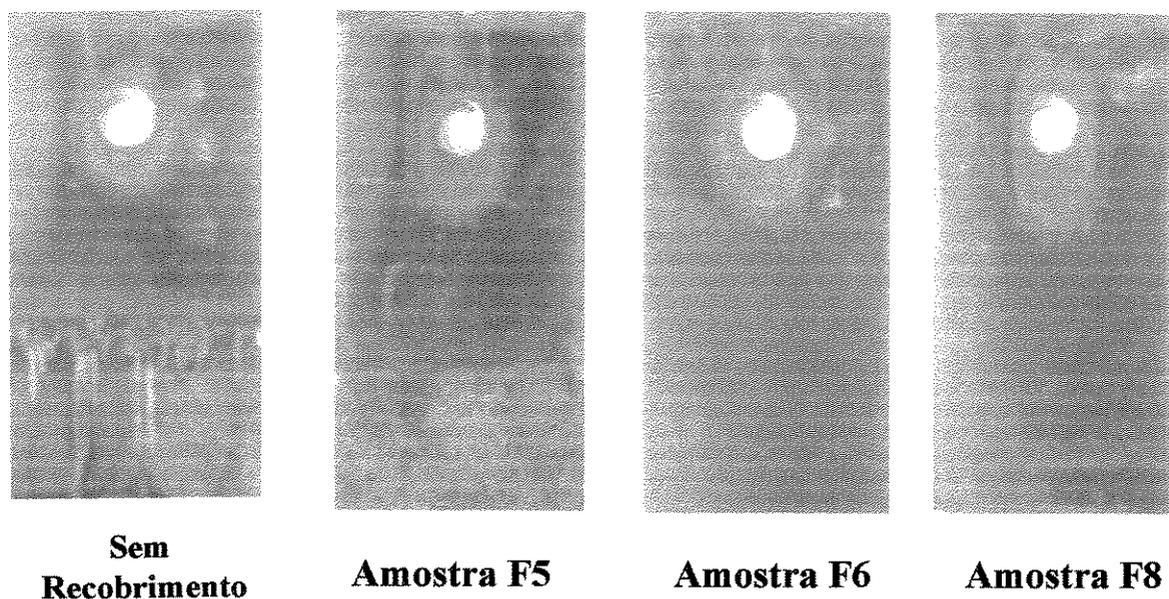


Figura 28: Fotos das placas de alumínio após 30 dias de imersão em solução de NaCl (3%), a 25°C.

4.10. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS)

A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) é uma técnica que pode ser utilizada para avaliar a resistência à corrosão de filmes ou revestimentos em um meio eletrolítico. Nesta técnica aplica-se um potencial de corrente alternada, com diferentes valores de frequência sobre a interface a ser estudada, e como resposta mede-se a mudança de fase, amplitude, ou a parte real e imaginária da corrente em uma determinada frequência. Esta técnica é um método eficiente na caracterização de propriedades elétricas dos materiais e de suas interfaces com eletrodos eletronicamente condutores.⁷⁰⁻⁷¹

O conceito de impedância pode ser entendido como a resistência de um circuito, composto por resistores, indutores e capacitores, à passagem de corrente alternada. A impedância, (Z) é expressa em Ohms (Ω), conforme a expressão abaixo:

$$Z = R + j X$$

Onde, R é a resistência proveniente dos resistores, que corresponde à parte real do valor de Z , e $j X$, à reatância, proveniente dos indutores e capacitores, correspondente à parte imaginária de Z .⁷² Os valores de R e $j X$ também são medidos em Ohms (Ω).

Em um circuito de corrente alternada o potencial elétrico, E , varia com o tempo, t , de acordo com a expressão:

$$E(t) = A \cos \omega t$$

Onde $\omega = 2\pi f$, sendo f a frequência com que a corrente alternada oscila, normalmente medida em Hertz (Hz). O ω é expresso em radianos. A resposta à corrente elétrica $I(t)$ a esta oscilação do potencial se dá conforme a expressão:

$$I(t) = B \sin (\omega t + \phi)$$

Onde ϕ é a defasagem da corrente em relação ao potencial, e é conhecido como ângulo de fase.

A relação entre o potencial e a corrente pode ser expressa por uma expressão semelhante à lei de Ohms, em função da impedância do circuito:

$$E(t) = Z(t)$$

Usando a identidade matemática

$$\text{Exp}(j\phi) = \cos \phi + j \text{sen } \phi$$

Onde j é o número complexo, isto é $j^2 = -1$, é possível exprimir a impedância por meio da relação:

$$z = |z| \exp(j\phi) \text{ ou } z = z_r + jz_i$$

nas quais $|z|$, z_r e z_i representam respectivamente, o módulo, a parte real e a parte imaginária do número complexo Z .

A análise dos resultados de impedância pode ser representada por gráficos ou circuitos equivalentes, os quais representam a interface metal/eletrólito do eletrodo que está sendo analisado. Várias são as representações gráficas que podem ser utilizadas, sendo as duas mais usadas: Nyquist e Bode ⁷⁰⁻⁷²

Na representação de Nyquist os valores experimentais de $z_r(\omega)$ e $z_i(\omega)$ são representados no gráfico de $-Z_i$ versus Z_r . Um exemplo desta representação pode ser observado na Figura 30.

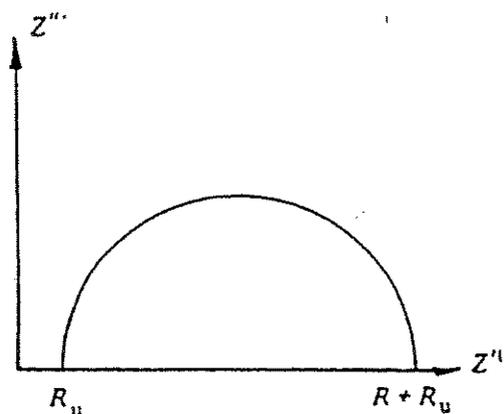


Figura 29: Representação esquemática do diagrama de Nyquist (R_U = resistência do eletrólito e R = resistência da superfície avaliada).

A representação Bode consiste em representações de $\log |Z|$ versus $\log \omega$ (Bode Z) e de ϕ versus $\log \omega$ (Bode Fase). Exemplos destas curvas são apresentados na Figura 30.⁷⁰⁻⁷²

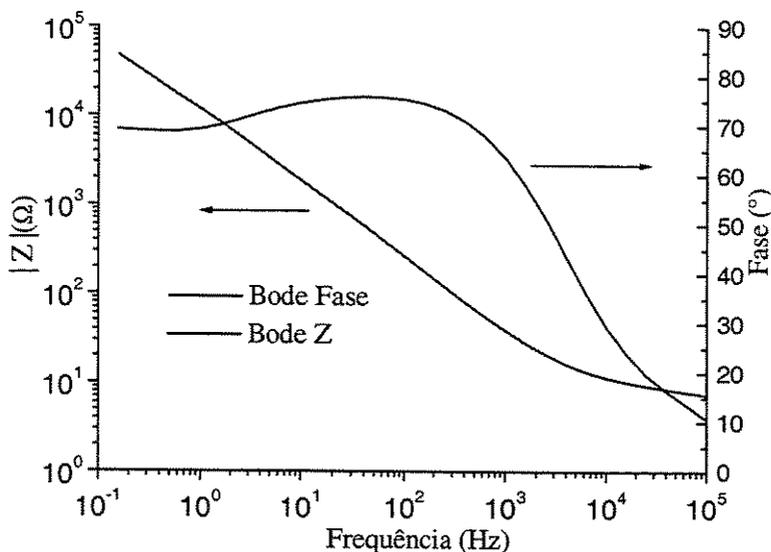


Figura 30: Exemplo de representação dos diagrama de Bode Fase e Bode Z. obtidos para amostra de Titânio imersa em NaCl 8%.

Através destas representações, os valores da resistência do eletrólito e do filme (revestimento) podem ser determinadas. A resistência do eletrólito se encontra em valores de alta frequência e a resistência do revestimento em valores de baixa frequência. Desta forma, quanto maior o valor de Z em baixas frequências, maior o valor da resistência à corrosão do filme.

Outro tipo de representação utilizada para interpretação dos resultados da técnica de EIS é a utilização de circuitos equivalentes, construídos de elementos ideais (resistor, capacitor, e, as vezes indutores), com uma possível variação destes elementos no circuito.

No caso de revestimentos orgânicos, o circuito apresentado na Figura 31 é geralmente utilizado. Neste circuito, R_s corresponde à resistência da solução eletrolítica, C_p é a capacitância do revestimento orgânico, R_{pp} é a resistência da migração iônica resultante da penetração do eletrólito no revestimento, C_{dl} é capacitância da dupla camada, R_t é a resistência à transferência de carga na superfície do metal e Z_d é a impedância representativa de processo difusivos.⁷²⁻⁷³

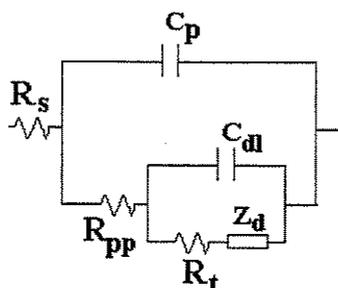


Figura 31: Circuito equivalente para caracterização de revestimentos orgânicos. ⁷²⁻⁷³

Essa representação possui algumas limitações visto que os resistores, capacitores e indutores ideais empregados em um circuito equivalente só se aproximam da idealidade em uma faixa limitada de frequência.

Neste trabalho optou-se por apresentar os resultados utilizando-se a representação Bode Z e Bode Fase. As análises de EIS foram efetuadas para os filmes F6 e F8, em comparação com a amostra de aço galvanizado sem revestimento. Não se efetuou ensaios para o filme F5, visto que este não apresentou bom desempenho nos testes por imersão em solução salina. Os resultados obtidos podem ser visualizados nas Figuras 32, 33, 34 e 35.

Na figura 32 (a) e (b), são apresentados os resultados de Bode Z e Bode Fase para os filmes F6 e F8 após uma hora de imersão em solução salina (NaCl, 3%).

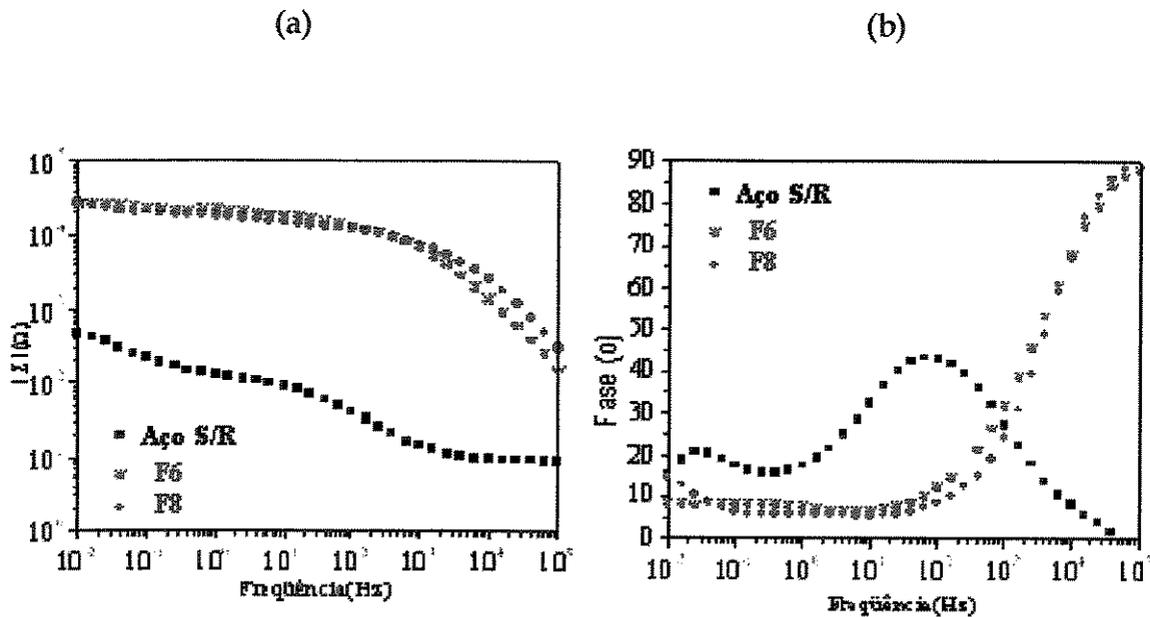


Figura 32: Resultados de EIS para as Amostras F6, F8 e aço s/r (sem revestimento.), uma hora de imersão, em solução NaCl (3%). (a) Bode (Z); (b) Bode Fase.

O diagrama de Bode |Z| para as amostras F6 e F8, Figura 32 (a) apresenta um valor de impedância mais alto, da ordem de $10^4\Omega$, para os filmes F6 e F8, em relação ao da amostra de aço galvanizado sem revestimento, onde Bode |Z| permaneceu entre 10^2 a $10^3\Omega$. Este comportamento sugere que estes filmes promoveram resistência à passagem de corrente, e por consequência à corrosão.

A amostra de aço sem revestimento apresentou em uma hora de imersão duas constantes de tempo, que são percebidas pela existência de dois picos no diagrama de Bode fase, Figura 32 (b). Estas duas constantes de tempo sugerem a presença de imperfeições na superfície do aço galvanizado. Já os valores de ângulo de fase para os testes com placas recobertas pelo filme F6 ou F8, Figura

32 (b), apresentaram um comportamento característico de revestimentos orgânicos:⁷⁴ há um aumento dos valores da fase à medida em que se aumenta a frequência, o que é típico de revestimentos com comportamento capacitivo. O aparecimento de apenas uma constante de tempo também caracteriza o desaparecimento das imperfeições que existiam antes do recobrimento das placas com os filmes de sílica, sugerindo um nivelamento na superfície do substrato.

Após quatro horas de imersão observou-se uma pequena queda nos valores de $|Z|$ para os filmes, Figura 33 (a). O comportamento do ângulo de fase, Figura 33 (b) continuou o mesmo, conforme descrito para as amostras após uma hora de imersão.

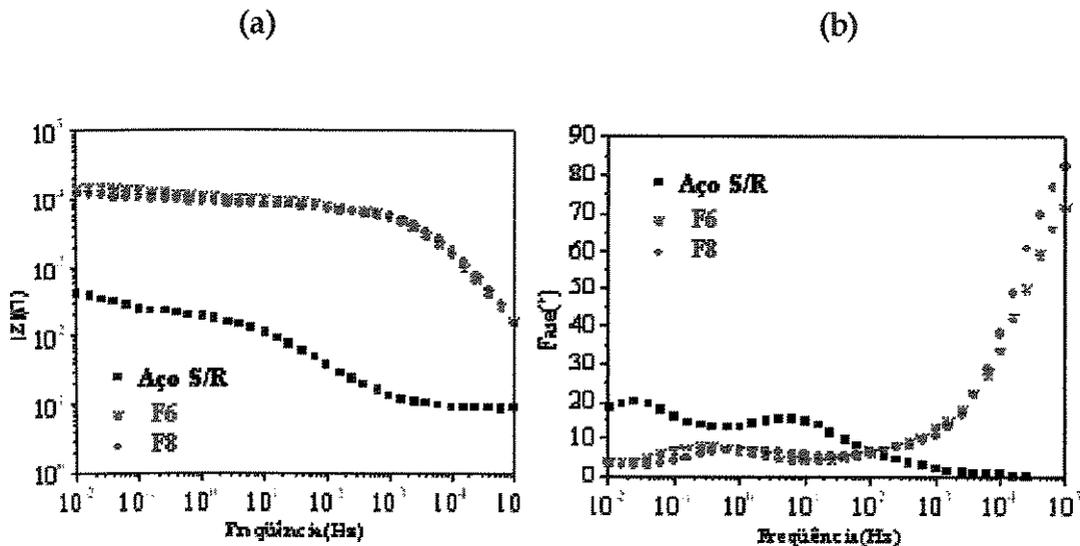


Figura 33: Resultados de EIS para as Amostras F6, F8 e aço S/R (sem revestimento.), quatro horas de imersão em solução NaCl (3%). (a) Bode (Z); (b) Bode Fase.

Após 24 horas de imersão em solução de NaCl 3%, começou a ser observado, para ambos os filmes e para o aço galvanizado sem tratamento, o surgimento de pequenos pontos brancos na superfície da placa que está imersa.

Estes traços são característicos da corrosão do zinco, que é conhecida como corrosão branca.

Pelos diagramas de Bode $|Z|$ e Bode Fase apresentados na Figura 34 (a) e (b) observou-se uma queda nos valores do $|Z|$ para as amostras F6 e F8, sendo que a menor queda foi observada para a amostra F8, que possui um valor de $|Z|$ mais próximo a $10^4\Omega$.

No diagrama de Bode Fase, Figura 34 (b) pode-se observar o surgimento de uma nova constante de tempo para as placas recobertas, que é identificada pelo surgimento de um patamar entre 10^0 a 10^1 Hz, indicando heterogeneidades na superfície, provenientes da composição do aço (ferro/zinco), que podem ser atribuídos à destruição do revestimento e/ou do efeito da corrosão branca, observada em todas as amostras.

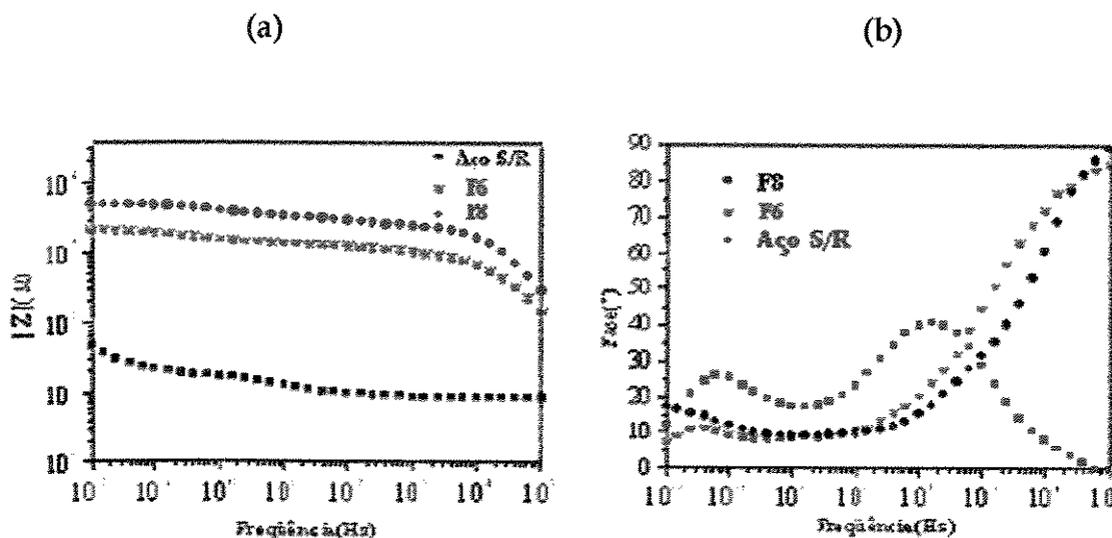


Figura 34: Resultados de EIS para as Amostras F6, F8 e aço S/R (sem revestimento.), vinte e quatro horas de imersão em solução NaCl (3%). (a) Bode $|Z|$; (b) Bode Fase.

As Figuras 35 (a) e 35 (b) apresentam a evolução dos valores de Bode $|Z|$ e Bode Fase, em função do tempo para a amostra F8, uma vez que esta foi a que

apresentou melhor desempenho nos ensaios de EIE. Observou-se um decréscimo gradual nos valores de Bode $|Z|$ com o tempo de imersão, indicando uma diminuição da resistência do filme à passagem de corrente alternada. Este comportamento está associado à formação de óxido de zinco na superfície do aço galvanizado, acarretando o desprendimento do filme, e, aumentando conseqüentemente, o contato da superfície do aço com a solução salina. Desta forma, acredita-se que a presença dos produtos de corrosão não está relacionada à degradação do filme, mas sim à falta de adesão deste à superfície do metal.

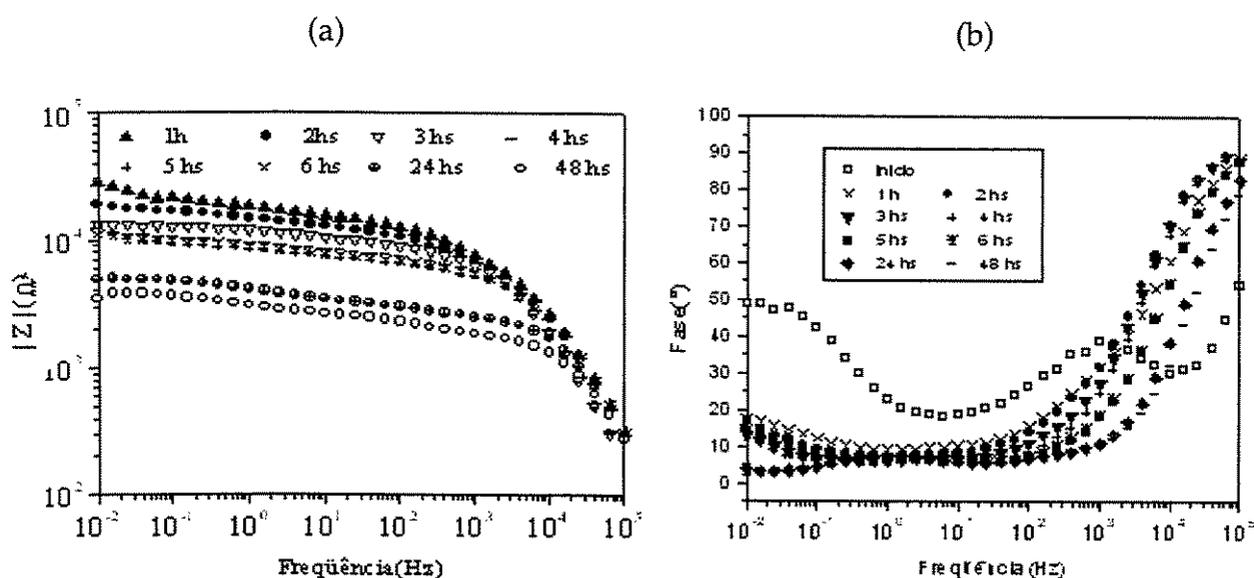


Figura 35: Resultados de EIS para a Amostra F8, em diferentes tempos de imersão em solução NaCl (3%). (a) Bode (Z); (b) Bode Fase.

5. Conclusões.

A preparação de filmes de silicóna obtidos pela hidrólise e subsequente condensação do tetraetoxissilano, TEOS, em presença de PDMS-OH, e da resina R-PhMe, pôde ser realizada sob condições sol-gel, em presença de DBDAE. Todos os filmes apresentaram boa estabilidade térmica mesmo com a incorporação de quantidades significativas de PDMS na rede polimérica.

A análise estrutural dos filmes, realizada por IVTF, evidenciou perfis espectrais característicos do PDMS, com excessão dos filmes F6 e F8 que não apresentaram este componente nas suas composições.

As análises efetuadas por DMA evidenciaram uma transição vítrea relativamente bem definida na região de -114 a -134°C, para os filmes F1, F2, F3, F4 e F5, mais ricos em PDMS. Nos filmes F6 e F8, mais ricos em unidades T e Q observou-se a presença de mais de uma transição, o que pode ser associado à presença de domínios com diferentes densidades de reticulação.

A morfologia dos filmes obtidos permitiu caracteriza-los como homogêneos e sem a presença de poros, até o limite de detecção da técnica, e com um padrão morfológico similar entre si.

Os ensaios de permeabilidade evidenciaram uma diminuição da permeabilidade dos filmes comparados a membranas comerciais de PDMS. Entretanto, esta diminuição da permeabilidade não levou a um aumento do coeficiente de seletividade para os pares de gases estudados.

Os ensaios de corrosão por imersão parcial das placas de alumínio em solução 3% de NaCl, mostraram que os filmes F6 e F8, contendo maiores proporções de sítios T e Q em suas composições, apresentaram bom desempenho como barreira, melhorando significativamente a resistência a corrosão de placas de alumínio.

Os ensaios de EIE, realizados em placas de aço galvanizado, demonstraram resistência à passagem de corrente para os filmes F6 e F8. Entretanto, a resistência à corrosão dos filmes diminuiu significativamente após 24 horas. Este comportamento foi associado à formação de óxido de zinco na superfície do aço galvanizado, o que levou ao desprendimento do filme permitindo, conseqüentemente, a degradação do aço pelos produtos de corrosão.

6. Referências Bibliográficas.

- 1- Baney, R.H.; Itoh, M.; Sakakibara, A.; Suzuki, T.; *Chem. Rev.* **95**,1409 (1995).
- 2- Loy, D.A.; Shea, K.F.; *Chem. Rev.* **95**, 1431 (1995).
- 3- Heiang, H.H.; Orlor, B.; Wilkes, G.L.; *Macromolecules.* **20**, 1332(1987).
- 4- Adachi, H.; Adachi, E.; Hayashi, O.; Okahashi, K; *Rep. Prog. Polym. Sci. Jpn.* **28**, 261 (1985).
- 5- Yamazaki, N.; Nakahami, S.; Goto, J.; Nagawa, T.; Hirao, A.; *Contem. Top. Polym. Sci*, **4**, 105(1984).
- 6- Finzel, W.A.; *J. Protect. Coat. Lin.*, **8**, 420 (1995).
- 7- Mayer, H.; *Surf. Coat. Int.*, **2**, 68 (1999).
- 8- Finzel, W.A.; *J. Protect. Coat. Lin.*, **4**, 38 (1987).
- 9- Greene, J.D.; *J. Paint & Coat. Ind.*, **9**,100 (2000).
- 10-Hardman, B.; Torkelson, A.; "Encyclopedia of Polymer Science and Engeneering", John Wiley & Sons, Inc, New York, vol 15,1989.
- 11-Breiner, J.M.; Mark, J.E.; Beaucage, G.; *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **37**, 1421 (1999).
- 12-McCarthy, D.W.; Mark, J. E.; Schaefer, D. W.; *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **36**, 1167 (1998).
- 13-Pu, Z.C.; Mark, J. E.; Beaucage, G.; *Rubber Chem. Technol.*, **72**, 138 (1999).
- 14-Wynne, K. J.; Ho, T.; Johnston, E.E.; Myers, S.A.; *Appl. Organomet. Chem.*, **12**, 763 (1998).
- 15-Patai, S.; Rappoport, Z.; "The Chemistry of Organic Silicon Compounds", part1, John Wiley & Sons, Inc, New York, 1989.
- 16-Sanchez, C.; Ribbot, F. ; *New J. Chem.*, **18**, 1007 (1994).
- 17-Thomas, D.R.; "Crosslinking of Polydimethylsiloxanes", in Clarson, J.S. e Semlyen, J, A.; "Siloxane Polymers", PTR Prentice Hall Inc., New Jersey, 1993.
- 18-Benkenser, R.A.; Kang, J.; *J. Organomet. Chem.*, **185**, 9 (1993).
- 19-Chalk, A. J.; Harrod, J.F.; *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 16 (1965).

- 20- Chung, S.W.; Shin, J.H.; Park, N.H.; Park, J.W.; *Jpn. J. Appl. Phys. I*, **38**, 6253 (1999).
- 21- Lin, C.F.; Tung, I.C.; Feng, M.S.; *Jpn. J. Appl. Phys. I*, **38**, 6253 (1999).
- 22- Yamazaki, N.; Nakahami, S.; Goto, J.; Nagawa, T.; Hirao, A.; *Contem. Top. Polym. Sci*, **4**, 105 (1984).
- 23- Gozdz, A. S.; *Polym. Adv. Technol.* **5**, 70 (1993).
- 24- Mayer, H. *Surf. Coating Int*, **2**, 77 (1999).
- 25- Radovanovic, E.; Gozzi, M.F.; Gonçalves, M.C.; Yoshida, I.V.P.; *J. Non-Cryst. Solids* **37**, 248 (1999).
- 26- Stern, S.A.; Shah, V.M.; Hardy, B. J.; *J. Polym. Sci. Part B* **25**, 1263 (1987).
- 27- Mark, J.E.; "Silicon Based Polymer Science, A Comprehensive Resource", cap 2, Ziegler, J.M.; F W Fordon (eds), Washington, DC, 1990.
- 28- Abbenhuis, H.C.L.; *Chem. Eur. J.* **6**, 25 (2000).
- 29- Fu, B.X.; Hsiao, B.S.; Pagola, S.; Stephens, P.; White, H. ; Rafailovich, M. ; Sokolov, J. ; Mather, P.T. ; Jeon, H.G. ; Phillips, S., Lichtenhan, J. ; Schwab, J. ; *Polym.*, **42**, 599 (2001).
- 30- Lichtenan, J.D. ; *Silsesquioxane Based Polymers*, in Salamone, J.C. (Ed.), "The Polymeric Materials Encyclopedia", CRC Press, Inc, 1996.
- 31- Wallace, W.E. ; Guttman, C.M. ; Antonucci, J.M. ; *Polymer.*, **41**, 2219 (2000).
- 32- Sellinger, A.; Laine, R.M.; *Macromolecules.*, **29**, 2327 (1996).
- 33- Sellinger, A.; Laine, R.M.; Zhang, C. ; Viculis, L. ; *Appl. Organomet.Chem.*, **12**, 715 (1998).
- 34- Lee, A. ; Lichtenan, J.D.; *Macromolecules.*, **31**, 4970 (1998).
- 35- Sellinger, A.; Laine, R.M. ; Chu, V. ; Viney, C. ; *Polymer Sci. A.*, **32**, 3069 (1994).
- 36- Silva, J.R.A. ; *Fundamentos de la Corrosión*, in "Productos Eletro-electrónicos en ambientes tropicales", Grafcamp, 2004.
- 37- Silva, J.R.A. ; *Importância de la Corrosión*, in "Productos Eletro-electrónicos en ambientes tropicales", Grafcamp, 2004.

- 38- El-Mahdy, G.A. ; Nishikata, A. ; Tsuru, T. ; *Corrosion Science*, **42**,183 (2000).
- 39- Boysen, W. ; Frattini, A. ; Pellegri, N. ;Sanctis, O. ; *Surf. and Coat. Tech.*, 122, 14 (1999).
- 40- <http://www.dowcorning.com/coatings.html>
- 41- Ochi, M.; Takahashi, R. ;Terauchi, A. ; *Polymer*, **42**, 5151 (2002).
- 42- Wen, J. ; Wilke, K.L. ; *Mat. Res. Soc. Symp. Proc*, **435**, 207 (1995).
- 43- Kasenann, R. ; Schmidt, H. ; *New J. Chem.*, **18**, 1117 (1994).
- 44- Dow Corning® 3074 Resin. Folha de informações de produto disponível no site www.dowcorning.com.
- 45- Bellamy, L.J.; “The Infrared of Complex Molecules”; John Willey & Sons, NY, 1957.
- 46- Ou, D.L.; Sheddon, A.B.; *J. Non-Cryst. Solids* **210**, 187 (1996).
- 47- Smith, A.L.; “The Analytical Chemistry of Silicones”, vol.112, John Willey & Sons, NY, 1991.
- 48- Hench, L.L.; West, J.K.; *Chem. Rev.*, **90**, 33 (1995).
- 49- Loy, D.A.; Shea, K.J.; *Chem. Rev.*, **95**, 1431 (1995).
- 50- Brinker, C.J.; Scherer, G.W.; “ Sol-Gel science – The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing”, Academic Press, New York, 1990.
- 51- Judeinstein,P.; Sanchez, C.; *J. Mater. Chem.* **6**, 511-525 (1996).
- 52- Shubert, U.; Husing, N.; *Chem. Mater.* **7**, 010 (1995).
- 53- Prado, L.A.S.A.; Radanovic, E.; Pastore, H.O.;Yoshida, I.V.P.; Torriani, I.L.; *J. Polym. Sci. Part A* **38**, 80 (2000).
- 54- Mi,Y.; Stern, S.A.; *J. Polym. Sci.; Polym. Phys. Ed.* **29**, 389 (1991).
- 55- Andrianov, A.A.; Zhadnov, A.A.; Levin, V.Y.; *Ann. Rev. Mater. Sci.* **8**, 313 (1978).
- 56- Belot, V.; Corriu, R.J.P.; Leclerq, D.; Mutin, P.H.; *J. Polym. Sci, Part A* **30**, 613 (1992).
- 57- Jovanovic, J.D. ; Govedarica, M.N. ; Dvornic, P.R. ; Popovic, I.G. ; *Polymer Deg. And Stab*, **61**, 87 (1998).

- 58- Mark, J.E.; "Silicon Based Polymer Science, A Comprehensive Resource", cap 2, Ziegler, J.M.; F W Fordon (eds), Washington, DC. 1990.
- 59- Camino, G.; Lomakin, S.M.; Lazzari, M; *Polymer* **42**, 2395-2402 (2001).
- 60- Werlang, M.M.; Yoshida, I.V.P.; Araújo, M.A.; *J. Inorg. Organomet. Polym.* **5**, 75 (1995).
- 61- Flynn, J.H.; "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", John Wiley & Sons, Inc., NY, Vol. 690, 1989.
- 62- Menard, K.P. ; "Transitions in Polymers, in Dynamic Mechanical Analysis A Practical Introduction", CRC Press, London, Vol. 1, 1999.
- 63- Stern, S.A.; *J. Membr. Sci*, **94**, 1 (1994).
- 64- Koros, W.J.; Fleming, G.K.; *J. Membr. Sci* ,**83**, 1 (1993).
- 65- Petropoulos, J.H.; *J. Membr. Sci*, **53**, 229 (1990).
- 66- Redondo, S.A.; Radonovic, E.; Torriani, I.L.; Yoshida, I.V.P.; *Polym.* **42**, 1319 (2001).
- 67- Garcia, G.; Salvarezza, R.; Martinez, J.M.D.; Sanchez, O.; Vasquez, L.; *Adv. Mater.* **9**, 654 (1997).
- 68- Beccaria, A.M. ; Padetelli, G. ; Mostesperelli, G. ; Chiaruttini, L. ; *Surf. Coat. Technology*, **111**, 240 (1999).
- 69- Macdonald, J. R. "Impedance Spectroscopy", 1.ed., Nova York, John Wiley e Sons, 1987.
- 70- Murray, J. N.; *Prog. in Org. Coatings*; **30**,225, (1997).
- 71- Murray, J. N.; *Prog. in Org. Coatings*; **31**,255, (1997).
- 72- McDonald, J. R.; "Impedance Spectroscopy", cap 10, J. W. & Sons (eds), New York, DC, 1987.
- 73- Fréchet, E.; Campere, C.; Ghali, E.; *Corr. Sci.*, **33**,7,1067 (1992).
- 74- Barbucci, A.; Pedroni, E. Perillon, J. L.; Cerisola, G.; *Prog. Org. Coatings* , **29**, 7,1067 (1996).
- 75- Sekine, I.; *Prog. Org. Coatings* , **31**,73,1067 (1997).

76- Chou, T.P.; Chandrasekaran, C.; Limmer, S.J.; *J. Non-Cryst. Solids* **290**, 153 (2001).

77- Fedrizzi, L.; Rodrigues, F.G.; Rossi, S.; Deflorian, F.; *Prog. Org. Coatings* , **46,62**, (2003).