

UNESP - UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA  
CAMPUS DE ARARAQUARA

Filmes híbridos PMMA-siloxano modificados com  
nanotubos de carbono para proteção de materiais  
metálicos contra corrosão

**SAMARAH VARGAS HARB**

Trabalho de Conclusão de Curso  
2012

**SAMARAH VARGAS HARB**

Filmes híbridos PMMA-siloxano modificados com nanotubos de carbono para proteção de materiais metálicos contra corrosão

Trabalho apresentado ao Instituto de Química,  
Universidade Estadual Paulista, como parte dos  
requisitos para obtenção do título de Bacharel em  
Química

**Orientador:** Prof. Dr. Peter Hammer

Araraquara

2012

Dedico este trabalho aos meus avós:  
Vilma Aparecida Vargas, Benedicto  
Vargas, Léa Feres Harb e Joseph  
Sabeh Harb.

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus

A minha família pelo apoio e incentivo

Aos meus amigos, em especial Andrezza F. Chagas, Júlia P. Piccoli e Vinícius G. Ferreira

Ao grupo de Materiais Metálicos

Ao grupo de Físico-Química de Materiais

Ao Fábio Cesar dos Santos

Ao Prof. Dr. Peter Hammer

Ao Instituto de Química de Araraquara

Aos órgãos de fomento CNPq e FAPESP

## RESUMO

Utilizando-se o processo sol-gel, revestimentos híbridos orgânico-inorgânicos foram sintetizados com incorporação de diferentes concentrações de nanotubos de carbono funcionalizados, para melhorar sua resistência mecânica e resistência térmica, sem mudar o caráter passivante. Os híbridos siloxano-PMMA foram preparados a partir da polimerização radicalar do metacrilato de metila (MMA) com o 3-metacriloxipropiltrimetoxisilano (MPTS), utilizando o iniciador térmico peróxido de benzoila (BPO), seguida da hidrólise e condensação do tetraetoxisilano (TEOS) catalisada por ácido. A análise dos nanotubos de carbono originais e funcionalizados foi realizada por Microscopia Eletrônica de Varredura, Espectroscopia de Fotoelétrons Induzida por Raios-X e Espectroscopia Raman. A análise estrutural dos híbridos foi feita por Ressonância Magnética Nuclear, Microscopia de Força Atômica e Espectroscopia Raman. Para análise da resistência mecânica e da estabilidade térmica foram realizados ensaios mecânicos de compressão e análise termogravimétrica, respectivamente. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica foi utilizada para avaliar a resistência à corrosão em meio salino. Os resultados mostraram uma efetiva funcionalização dos nanotubos de carbono com grupos carboxila e conservação de sua estrutura. Os híbridos apresentaram alta conectividade da rede siloxana e rugosidade de aproximadamente 0,3nm. A incorporação de nanotubos de carbono na matriz híbrida não mudou significativamente a estabilidade térmica. As amostras contendo nanotubos de carbono apresentaram uma boa resistência anticorrosiva (na ordem de  $M\Omega$  em meio salino), porém como a dispersão dos nanotubos de carbono no híbrido não foi bem sucedida, ocasionou uma perda da resistência anticorrosiva e mecânica em comparação a matriz híbrida.

**Palavras-chave:** Híbridos orgânico-inorgânicos, nanotubos de carbono, proteção anticorrosiva.

## ABSTRACT

Using the sol-gel process, organic-inorganic hybrid coatings were synthesized by incorporation of different concentrations of functionalized carbon nanotubes, to improve their mechanical strength and thermal resistance without changing its passivation character. The siloxane-PMMA hybrids were prepared by radical polymerization of methyl methacrylate (MMA) with 3-methacryloxypropyltrimethoxysilane (MPTS) using the thermal initiator benzoyl peroxide (BPO), followed by acid catalyzed hydrolysis and condensation of tetraethoxysilane (TEOS). The analysis of pristine and functionalized carbon nanotubes was carried out using Scanning Electron Microscopy, X-ray Photoelectron Spectroscopy and Raman Spectroscopy. Structural analysis of hybrids was performed by Nuclear Magnetic Resonance, Atomic Force Microscopy and Raman Spectroscopy. For analysis of mechanical strength and thermal stability were performed mechanical compression tests and thermogravimetric analysis, respectively. Electrochemical Impedance Spectroscopy was used to evaluate the corrosion resistance in saline environment. The results showed an effective functionalization of carbon nanotubes with carboxyl groups and conservation of its structure. The hybrids showed high siloxane network connectivity and roughness of approximately 0.3 nm. The incorporation of carbon nanotubes in the hybrid matrix did not change significantly their thermal stability. Samples containing carbon nanotubes exhibit good corrosion resistance (on the order of  $M\Omega$  in saline environment), but the lack of complete dispersion of carbon nanotubes in the hybrid, resulted in a loss of mechanical and corrosion resistance compared to hybrid matrix.

**Keywords:** Organic-inorganic hybrids, carbon nanotubes, corrosion protection.

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 01. Classificação das ligas metálicas.
- Figura 02. Métodos de processamento de materiais híbridos.
- Figura 03. Processo sol-gel.
- Figura 04. Reações de hidrólise e policondensação no processo sol-gel.
- Figura 05. Procedimento da funcionalização dos nanotubos de carbono.
- Figura 06. Estruturas moleculares dos componentes envolvidos na síntese.
- Figura 07. Monolito, filme não suportado e filme depositado sobre aço carbono das amostras (a) A2CNT0,1%, (b) A3CNT1% e (c) A4CNT5%.
- Figura 08. Dip-coating.
- Figura 09. Desenho esquemático do princípio de funcionamento da técnica de AFM.
- Figura 10. Corpo de prova antes (a) e após (b) ensaio de compressão.
- Figura 11. Micrografias dos nanotubos (a) originais e (b) funcionalizados.
- Figura 12. Espectros Raman dos nanotubos de carbono originais e funcionalizados.
- Figura 13. Espectro de XPS dos nanotubos originais.
- Figura 14. Espectro de XPS dos nanotubos funcionalizados.
- Figura 15. Espectros Raman dos híbridos A1CNT0%, A2CNT0,1%, A3CNT1% e A4CNT5%.
- Figura 16. AFM dos híbridos A1CNT0%, A2CNT0,1%, A3CNT1% e A4CNT5%.
- Figura 17. Espectros de RMN de  $^{29}\text{Si}$  para os híbridos A1CNT0%, A3CNT1% e A4CNT5%.
- Figura 18. Representação genérica das estruturas para os diferentes grupos T<sup>J</sup> e Q<sup>J</sup>.
- Figura 19. Estrutura molecular do PMMA.
- Figura 20. Curvas TG dos híbridos A1CNT0%, A2CNT0,1%, A3CNT1% e A4CNT5%.
- Figura 21. Curvas DTG dos híbridos A1CNT0%, A2CNT0,1%, A3CNT1% e A4CNT5%.
- Figura 22. Curvas tensão-deformação dos híbridos A1CNT0%, A2CNT0,1%, A3CNT1% e A4CNT5%.
- Figura 23. Gráfico de Nyquist do aço base e do aço recoberto com os filmes híbridos mantidos em contato com a solução de NaCl 3,5%.
- Figura 24. Gráfico de  $\log |Z|$  em função de  $\log$  da frequência do aço base e do aço recoberto com os filmes híbridos mantidos em contato com a solução de NaCl 3,5%.
- Figura 25. Substrato de aço recoberto com o filme da amostra A4CNT5%.
- Figura 26. Micrografia óptica do filme da amostra A4CNT5% sobre aço.
- Figura 27. Espectro Raman da partícula micrométrica de aglomerados de nanotubos de carbono no filme da amostra A4CNT5% sobre aço.

## **LISTA DE TABELAS**

Tabela 01. Razões molares dos híbridos sintetizados.

Tabela 02. Deslocamento Raman e suas atribuições.

Tabela 03. Rugosidade RMS das amostras.

Tabela 04. Módulo de Young dos híbridos.

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

**CNT** Nanotubo de carbono

**TEOS** Tetraetoxi silano

**MMA** Metacrilato de metila

**PMMA** Poli(Metacrilato de metila)

**MPTS** 3-metacriloxipropil trimetoxi silano

**XPS** Espectroscopia de fotoelétrons induzida por raios-X

**RMN** Ressonância magnética nuclear

**AFM** Microscopia de força atômica

**MEV** Microscopia eletrônica de varredura

**EIS** Espectroscopia de impedância eletroquímica

$\sigma$  Tensão

$\varepsilon$  Deformação

**E** Módulo de elasticidade (ou módulo de Young)

## SUMÁRIO

|          |   |           |
|----------|---|-----------|
| <b>1</b> | <b>INTRODUÇÃO</b>                                   | <b>11</b> |
| 1.1      | Materiais Metálicos                                 | 11        |
| 1.2      | Corrosão  | 13        |
| 1.3      | Híbridos Orgânico-Inorgânicos                       | 13        |
| 1.4      | Processo Sol-Gel                                    | 14        |
| 1.5      | Nanotubos de Carbono                                | 16        |
| <b>2</b> | <b>OBJETIVOS</b>                                    | <b>17</b> |
| 2.1      | Gerais  | 17        |
| 2.2      | Específicos   | 17        |
| <b>3</b> | <b>JUSTIFICATIVAS</b>                               | <b>18</b> |
| <b>4</b> | <b>METODOLOGIA</b>                                  | <b>19</b> |
| 4.1      | Parte Experimental                                  | 19        |
| 4.1.1    | Funcionalização dos nanotubos de carbono            | 19        |
| 4.1.2    | Síntese do Híbrido PMMA- Siloxano                   | 19        |
| 4.1.3    | Preparação dos Substratos                           | 21        |
| 4.1.4    | Deposição dos Filmes                                | 21        |
| 4.2      | Técnicas de Caracterização                          | 22        |
| 4.2.1    | Microscopia Eletrônica de Varredura                 | 22        |
| 4.2.2    | Espectroscopia Raman                                | 23        |
| 4.2.3    | Espectroscopia de fotoelétrons induzida por Raios-X | 23        |
| 4.2.4    | Microscopia de Força Atômica                        | 24        |
| 4.2.5    | Ressonância Magnética Nuclear                       | 24        |
| 4.2.6    | Análise Termogravimétrica                           | 25        |
| 4.2.7    | Testes Mecânicos                                    | 25        |
| 4.2.8    | Espectroscopia de impedância eletroquímica          | 26        |
| <b>5</b> | <b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>                       | <b>26</b> |
| 5.1      | Funcionalização dos Nanotubos de Carbono            | 26        |
| 5.2      | Caracterização Estrutural do Híbrido                | 29        |
| 5.3      | Análise Térmica                                     | 32        |
| 5.4      | Teste Mecânico                                      | 34        |
| 5.5      | Medidas Eletroquímicas                              | 35        |
| 5.6      | Discussão   | 36        |
| <b>6</b> | <b>CONCLUSÃO</b>                                    | <b>37</b> |
|          | <b>REFERÊNCIAS</b>                                  | <b>38</b> |

## 1 INTRODUÇÃO

O avanço tecnológico da sociedade está intrinsecamente ligado ao desenvolvimento dos materiais. Desde o início da humanidade os materiais foram ferramentas essenciais para a sobrevivência. A Idade da Pedra, a Idade do Bronze e a Idade do Ferro refletem a importância histórica dos materiais.

O desenvolvimento dos materiais convencionais, como metais, polímeros e cerâmicas, proporcionou uma melhor qualidade de vida ao homem. Mas com a evolução da sociedade, novas necessidades surgiram e requerem combinações de propriedades que não são encontradas nos materiais convencionais.

Os compósitos são materiais constituídos de dois ou mais tipos de materiais convencionais para atingir uma combinação de propriedades não existentes nos materiais individuais. Compósitos formados pela combinação de materiais orgânicos e inorgânicos podem também ser chamados de híbridos orgânico-inorgânicos.

Os materiais híbridos orgânico-inorgânicos combinam propriedades de materiais orgânicos com as de materiais inorgânicos, abrangendo um amplo espectro de propriedades que originam o aparecimento de inovadoras aplicações industriais em vários domínios, como a óptica, micro-eletrônica, transporte, energia, saúde, habitação, meio ambiente, entre outros.<sup>1</sup>

O desenvolvimento de filmes híbridos que atuam como barreira contra corrosão é uma área de grande importância científica e tecnológica, visto que um grande prejuízo econômico é causado pela deterioração de materiais metálicos, causada pela corrosão.

### 1.1 Materiais Metálicos

As ligas metálicas são classificadas em duas classes, em virtude da sua composição: ferrosas e não ferrosas. As ligas não ferrosas são aquelas que não são à base de ferro. As ligas ferrosas são aquelas em que o ferro é o principal constituinte, e são subdivididas em aços e ferros fundidos. Os ferros fundidos possuem teores de carbono acima de 2,14%p, enquanto que os aços possuem normalmente um teor de carbono inferior a 1,0%p. Os ferros fundidos e os aços podem ainda serem subdivididos em outras classes, dependendo de suas composições.<sup>2</sup> A classificação das ligas ferrosas pode ser observada na Figura 01 abaixo.

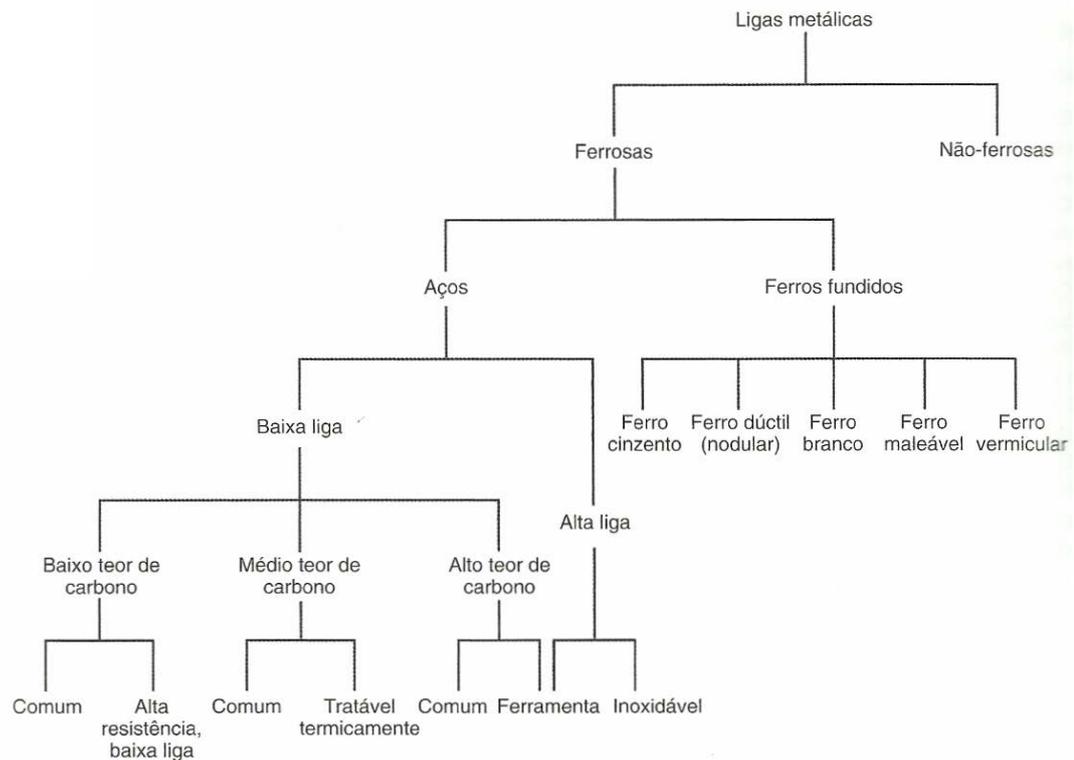


Figura 01. Classificação das ligas metálicas.<sup>2</sup>

Aço de baixa liga, em contraste ao aço inoxidável que possui elevadas concentrações de cromo (Cr) e níquel (Ni), é uma liga metálica composta basicamente de ferro e carbono, mas podem-se encontrar também outros elementos residuais do processo de fabricação, como enxofre (S) e fósforo (P). O aço de baixa liga, também chamado de aço-carbono, pode ser classificado de três diferentes formas: baixo teor de carbono, médio teor de carbono e alto teor de carbono, cada qual sendo denominado de acordo com teor de carbono presente. Outros elementos, como o manganês e o silício, participam igualmente do ajuste do nível de resistência do aço.

O aço escolhido como substrato foi o ASTM A36 ou 1020 (C=0,2% max Mn=0,45%, Si = 0,14% P=0,01% e S=0,015% ), que é um aço com baixo teor de carbono. Os aços com baixo teor de carbono são os aços produzidos em maiores quantidades e que apresentam o menor custo de produção. São geralmente utilizados em carcaças de automóveis, na construção civil (vigas, canaletas, tubulações, edificações, pontes, etc.) e latas estanhadas.<sup>2</sup>

Embora a utilização de ligas ferrosas seja economicamente viável devido ao baixo custo de obtenção dos elementos constituintes e de fabricação, além de ser versátil quanto à variedade de aplicação, a corrosão continua sendo o grande empecilho quando se trata da

durabilidade destes materiais que sofrem corrosão acentuada ao entrar em contato com baixas quantidades de íons cloretos e soluções ácidas em geral.

## 1.2 Corrosão

Corrosão é o processo de deterioração dos materiais como consequência de sua interação com o meio ambiente. Todos os ambientes são corrosivos em algum grau. Os ambientes corrosivos típicos são: ar, umidade, água salgada, ácidos, bases, entre outros.<sup>3</sup>

Os metais puros apresentam uma condição termodinâmica instável e tendem a mudar para uma condição estável pela formação de óxidos, hidróxidos, sais, etc. Uma das associações mais comuns de corrosão, é a ferrugem que atinge o ferro e as ligas metálicas contendo este elemento. A ferrugem indica uma mudança no estado oxidação do ferro formando óxidos e hidróxidos de cor marrom-avermelhada na sua superfície. Dessa maneira a corrosão é um processo indesejável e na tentativa de atenuar essa tendência termodinâmica dos metais, vários métodos têm sido utilizados, sendo que a maioria deles se dá em intercalar uma camada protetora entre o metal (liga metálica) e o meio corrosivo, através de um revestimento.<sup>4</sup>

Os processos corrosivos estão presentes direta ou indiretamente no nosso cotidiano, pois podem ocorrer desde em grades e eletrodomésticos como também em instalações industriais e meios de transporte. Os prejuízos causados não somente atingem custos extremamente altos como também podem ser responsáveis por acidentes, contaminações, poluição e falta de segurança em equipamentos.<sup>5</sup>

A reposição de peças, equipamentos e instalações deterioradas pela corrosão gera um grande prejuízo econômico e ambiental. Estima-se que uma parcela superior a 30% do aço produzido no mundo seja usada para reposição.<sup>6</sup>

## 1.3 Híbridos Orgânico-Inorgânicos

Híbridos orgânico-inorgânicos constituem uma alternativa para a produção de novos materiais multifuncionais, com uma larga faixa de aplicações, devido as suas propriedades mecânicas, ópticas e térmicas, que combinam a estabilidade mecânica, térmica e química dos compostos cerâmicos, com a processabilidade e flexibilidade dos polímeros orgânicos.<sup>7</sup>

Materiais híbridos podem ser facilmente preparados e modificados, devido ao grande número de combinações possíveis entre as componentes inorgânicas e orgânicas, o que

possibilita modificações nas propriedades do material resultante.<sup>8</sup> Essa versatilidade dos materiais híbridos propicia um grande potencial em diferentes aplicações, como em sensores químicos, aplicações ópticas, catálise, revestimentos protetores, biomateriais, etc.<sup>7</sup>

O sucesso do desenvolvimento de materiais híbridos orgânico-inorgânicos está intrinsecamente ligado à versatilidade de seu processamento, compatibilidade ambiental e baixo custo. Os híbridos podem ser processados através de diversas metodologias, entre elas: Dip-coating, Eletrodeposição, Flow-coating, Electrospinning, Spray-drying, Spin-coating, entre outros (Figura 02).<sup>1</sup>

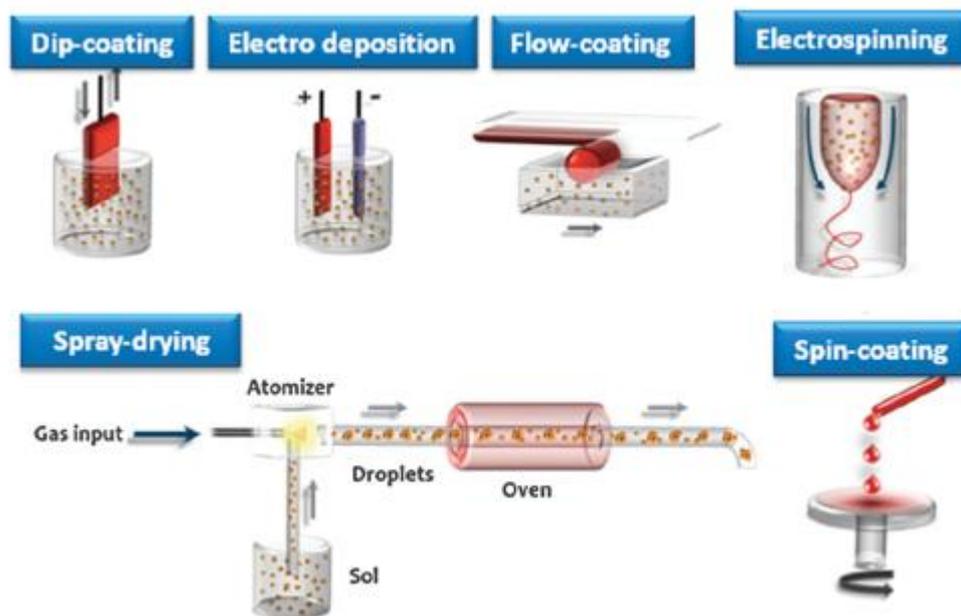


Figura 02. Métodos de processamento de materiais híbridos.<sup>1</sup>

O sistema siloxano-PMMA é uma família de materiais híbridos amplamente estudada, pois a transparência e estabilidade possibilitam a aplicação desses materiais no recobrimento de embalagens comerciais.<sup>9</sup> O poli(metacrilato) de metila, PMMA, popularmente conhecido como acrílico, é um polímero termoplástico, resistente, transparente e incolor. A introdução de componentes inorgânicos como a sílica na matriz de poli(metacrilato) de metila pode otimizar as propriedades mecânicas, melhorar a estabilidade térmica e aumentar a resistência a corrosão.<sup>10</sup>

#### 1.4 Processo Sol-Gel

A metodologia mais utilizada para a síntese dos materiais híbridos é o processo sol-gel (PSG), o qual não exige altas temperaturas, ou condições extremas, fornece um material

homogêneo e com elevado grau de pureza. O sol constitui-se de partículas coloidais (da ordem de 1 à 1000 nm) suspensas em um líquido. O gel é formado pelas estruturas rígidas que se formam após as reações de hidrólise e condensação (Figura 03).<sup>10</sup>



Figura 03. Processo sol-gel.<sup>11</sup>

A química do processo sol-gel se baseia nas reações de hidrólise e policondensação, a partir de alcóxidos inorgânicos.<sup>11</sup> Dentre os grupos alcóxidos mais comuns encontram-se o metóxi ( $\text{OCH}_3$ ), o etóxi ( $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), o n-propóxi ( $\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$ ) e o sec-butóxi ( $\text{H}_3\text{C}(\text{O})\text{CHCH}_2\text{CH}_3$ ). Por outro lado, um dos alcóxidos mais largamente estudados é o tetraetilortossilicato,  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ , que recebe normalmente a sigla TEOS, cujo largo emprego é direcionado à obtenção de materiais que exigem a presença do silício.<sup>12</sup> Os alcóxidos de silício tem largo emprego na obtenção de novos materiais, devido à formação de um polímero tridimensional. Os tetraortoalcoxissilanos deste elemento são representados pela fórmula geral  $\text{Si}(\text{OR})_4$ , sendo mais comuns os compostos formados a partir do metanol (TMOS) e etanol (TEOS).

Na Figura 04 são exemplificadas as reações de hidrólise e policondensação para o Silício, onde R = metil, etil, etc.

*Hidrólise:*



*Condensação:*

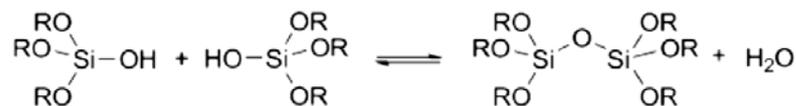


Figura 04. Reações de hidrólise e policondensação no processo sol-gel.<sup>13</sup>

## 1.5 Nanotubos de Carbono

Em 1991, Iijima descreveu pela primeira vez a existência de nanotubos de carbono. Os *nanotubos de carbono* ou *NTC*, do inglês *carbon nanotubes* ou *CNTs*, possuem um arranjo hexagonal dos átomos de carbono e uma estrutura cilíndrica de alguns nanômetros de diâmetro. A ligação química dos nanotubos é composta de orbitais com hibridização  $sp^2$ , semelhante às ligações do grafite. Este material possui propriedades incomuns e que são de altíssimo valor no campo da nanotecnologia, eletrônica, óptica e outros campos tecnológicos da ciência dos materiais.<sup>14</sup>

Existem três métodos principais utilizados para obtenção de nanotubos de carbono: Descarga a Arco (*Arc Discharge*), Ablação a Laser (*Laser Ablation*) e Deposição Química a Vapor (*Chemical Vapor Deposition - CVD*). Métodos de Descarga a Arco e Ablação a laser são baseados na condensação de átomos de carbonos gerados pela evaporação de carbono a partir de um precursor sólido, geralmente grafite de alta pureza, e necessitam de alta temperatura (3000 a 4000°C). O método de Deposição Química a Vapor se baseia na decomposição de gases (ou vapores) precursores contendo átomos de carbono e geralmente é realizada em baixas temperaturas (menor que 1000°C).<sup>15</sup>

Mais recentemente a incorporação de nanotubos de carbono em matrizes híbridas ou poliméricas tem mostrado excelentes resultados em termos da estabilidade mecânica. A inclusão de apenas 0,1 - 1,0 at.% de nanotubos de carbono funcionalizados em diferentes matrizes é suficiente para melhorar consideravelmente as propriedades mecânicas e modificar as características elétricas e térmicas dos nanocompósitos.<sup>16</sup> De interesse particular são sistemas de nanotubos funcionalizados, pois possibilita a formação de ligação covalente com grupos da rede siloxana.

A grande estabilidade térmica, química e mecânica dos nanotubos de carbono são consideradas promissoras para melhoramento das propriedades de nanocompósitos. De interesse particular são sistemas de nanotubos tendo paredes funcionalizadas possibilitando assim uma ligação covalente dos mesmos com diferentes matrizes.

## **2 OBJETIVOS**

### 2.1 Gerais

Preparação de revestimentos híbridos orgânico-inorgânicos via processo sol-gel.

Investigar a eficiência anticorrosiva dos filmes em meios salino.

### 2.2 Específicos

Funcionalização e dispersão dos nanotubos de carbono.

Correlacionar as características estruturais com as propriedades mecânicas e anticorrosivas, induzidas pela incorporação de nanotubos de carbono na matriz híbrida.

### 3 JUSTIFICATIVAS

Embora a utilização de ligas ferrosas seja economicamente viável e versátil quanto à aplicação, a corrosão continua sendo o grande empecilho quando se trata da durabilidade. Os prejuízos causados não somente atingem custos elevados como também podem ser responsáveis por acidentes, contaminações e poluição.

Atualmente, uma grande parte dos materiais metálicos são protegidos da corrosão utilizando-se de processos de passivação de superfícies a base de cromatos, para que através de reações de oxi-redução o  $\text{Cr}^{6+}$  passe para  $\text{Cr}^{3+}$ , e com isso, forme óxidos termodinamicamente estáveis, capazes de impedir a difusão de espécies que atuam no processo de corrosão. Entretanto, um grande problema é que a espécie de cromo hexavalente é altamente tóxica, provocando grandes danos à saúde humana e ao meio ambiente.

Neste contexto, o desenvolvimento de novos materiais que atuem como barreira de difusão contra espécies agressivas tem sido amplamente investigados, motivados principalmente pela necessidade de substituir os inibidores de corrosão a base de cromo. Para esta finalidade, diferentes tipos de revestimentos têm sido desenvolvidos, tanto orgânicos (tintas), como inorgânicos (revestimentos cerâmicos ou de conversão como a anodização) ou até mesmo uma combinação entre compostos orgânicos e inorgânicos. Entretanto, filmes com componentes puramente orgânicos deixam a desejar devido à baixa estabilidade térmica e a pobre adesão em superfícies metálicas. Já os com constituintes apenas inorgânicos apresentam limitações, tais como, micro rachaduras, porosidade, estresse interno e conseqüentemente limitações de espessura. Contudo, o desenvolvimento de materiais híbridos orgânico-inorgânicos, depositados em vários tipos de substratos, tem aumentado na última década e os resultados obtidos são bastante promissores.<sup>17</sup>

O filme híbrido orgânico-inorgânico, PMMA-siloxano, depositado sobre aço carbono, apresenta uma excelente resistência à corrosão, tanto em meio salino quanto em meio salino/ácido.<sup>18</sup> Para aumentar o caráter passivante, a resistência mecânica e a resistência térmica dos híbridos foram incorporados nanotubos de carbono a matriz híbrida. A funcionalização dos nanotubos de carbono com grupos carboxila permite promover ligações covalentes entre os nanotubos e os grupos de siloxana resultando em um nanocompósito que combina alta eficiência anticorrosiva com alta estabilidade mecânica e térmica.

## 4 METODOLOGIA

### 4.1 Parte Experimental

#### 4.1.1 Funcionalização dos Nanotubos de Carbono

Foram utilizados nanotubos de carbono (MWCNTs) comerciais (Bayer). A funcionalização dos nanotubos com grupos carboxila foi realizada através da oxidação dos nanotubos em meio ácido (ácido sulfúrico/ácido nítrico 3:1) por duas horas, sob refluxo aquecido a 70 °C, até que ao final das duas horas o aquecimento da mistura foi desligado e ela continuou sob refluxo por mais quatro horas. Após esta etapa os nanotubos foram filtrados com membrana ANOPORE 0,02µm e lavados com água destilada até pH 6. A secagem dos nanotubos de carbono funcionalizados foi realizada em placa de petri, 4 horas em estufa a vácuo a 70°C e 4 horas em mufla a 200°C (Figura 05).

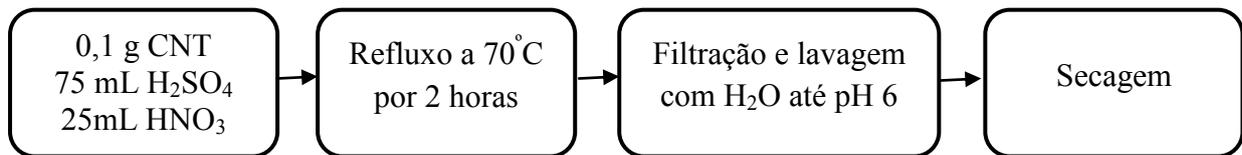


Figura 05. Procedimento da funcionalização dos nanotubos de carbono.

Os nanotubos de carbono funcionalizados com grupos carboxila foram adicionados na componente inorgânica do híbrido, composta por TEOS, água acidificada e etanol. Após 15 minutos de ultrassom a solução resultante é preta, pois os nanotubos que antes eram insolúveis na matriz são dispersados, devido as interações dos grupos carboxila com as moléculas de água e etanol que são polares.

#### 4.1.2 Síntese do Híbrido PMMA-Siloxano

Todos os reagentes foram utilizados como recebidos e estão disponíveis comercialmente: tetraetoxi silano (TEOS, Aldrich), 3-metacriloxipropil trimetoxi silano (MPTS, Fluka), metacrilato de metila (MMA, Fluka), etanol (Mallinckrodt), tetrahidrofurano (THF, Mallinckrodt) e Peróxido de benzoila (BPO, Reagen). O MMA foi previamente destilado para remoção do inibidor de polimerização (hidroquinona) e possíveis impurezas.

O MPTS é um alcóxido de silício modificado que possui um grupo metacrilato, apto a atuar como agente acoplador entre o componente orgânico PMMA (MMA polimerizado) e o componente inorgânico TEOS (Figura 06).

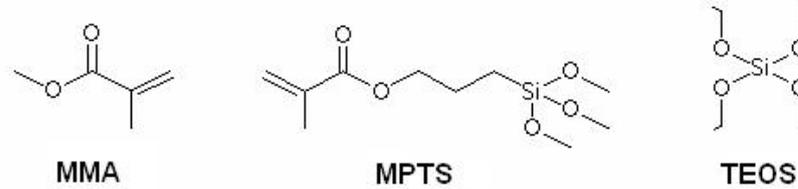


Figura 06. Estruturas moleculares dos componentes envolvidos na síntese.

A síntese do híbrido foi realizada via processo sol-gel (PSG), dividida em três etapas: a primeira etapa consiste na preparação da componente orgânica; a segunda consiste na preparação da componente inorgânica; e a terceira corresponde à mistura das componentes.

A primeira etapa é a polimerização em THF do monômero (MMA) e do alcóxido modificado com um grupo metacrilato (MPTS) utilizando o iniciador térmico (BPO). A reação se processa por quatro horas a temperatura de 80°C sob agitação constante em balão de refluxo. Ao completar-se três horas da reação de polimerização é iniciada a reação de hidrólise e condensação do alcóxido de silício (TEOS) para a formação do componente inorgânico do híbrido. Para a hidrólise do alcóxido é adicionado água acidificada a pH 1 com ácido nítrico em meio etanólico. A reação dura uma hora a temperatura de 25°C sob agitação constante em recipiente fechado. Após quatro horas de reação de polimerização e uma hora de hidrólise e condensação, o componente inorgânico é adicionado gota a gota dentro do balão de refluxo contendo a solução orgânica, e a reação prossegue por cinco minutos. Os parâmetros otimizados da síntese estão listados na Tabela 01.

Ao final da síntese é obtido um sol homogêneo a partir do qual se obtém as amostras em forma de monolito, filme não suportado e filme sobre aço carbono depositado por dip-coating (Figura 07). A cura térmica, aplicada em seguida, garante um alto grau de policondensação da estrutura formada.

Tabela 01. Razões molares dos híbridos sintetizados.

| <b>Amostra</b> | <b>MMA/MPTS</b> | <b>TEOS/MPTS</b> | <b>H<sub>2</sub>O/Si</b> | <b>etanol/H<sub>2</sub>O</b> | <b>BPO/MMA</b> | <b>CNT/Si</b> |
|----------------|-----------------|------------------|--------------------------|------------------------------|----------------|---------------|
| A1CNT0%        | 8               | 2                | 3,5                      | 0,5                          | 0,01           | 0             |
| A2CNT0,1%      | 8               | 2                | 3,5                      | 0,5                          | 0,01           | 0,001         |
| A3CNT1%        | 8               | 2                | 3,5                      | 0,5                          | 0,01           | 0,01          |
| A4CNT5%        | 8               | 2                | 3,5                      | 0,5                          | 0,01           | 0,055         |

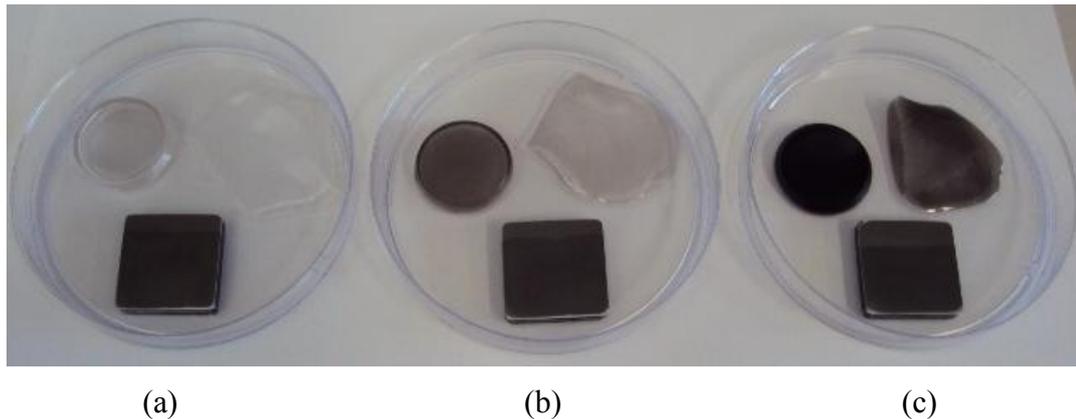


Figura 07. Monolito, filme não suportado e filme depositado sobre aço carbono das amostras (a) A2CNT0,1%, (b) A3CNT1% e (c) A4CNT5%.

Pode-se observar que com o aumento da concentração de nanotubos de carbono na matriz híbrida, o material torna-se cada vez mais escuro.

#### 4.1.3 Preparação dos Substratos

Os substratos de aço carbono ASTM A36 ou 1020 foram cortados com as medidas: 2,0 x 2,0 x 0,2 cm. A superfície de cada peça foi polida com lixas d'água números 100, 200, 320, 600 e 1200 nesta sequência, sendo posteriormente lavada com isopropanol em banho ultra-sônico por dez minutos e seca sob fluxo de nitrogênio. Este procedimento possibilita a obtenção de uma superfície limpa e reprodutível.

#### 4.1.4 Deposição dos Filmes

A deposição dos filmes híbridos sobre o aço carbono foi realizada pelo processo *dip-coating* através de um equipamento Controlador Microprocessado (Microquímica - MQCTL2000MP), a uma taxa otimizada de  $14 \text{ cm}\cdot\text{min}^{-1}$ , com imersão de um minuto e secagem ao ar por dez minutos, a temperatura ambiente. Este procedimento foi realizado por três vezes para cada amostra (Figura 08).



Figura 08. Dip-coating.

Em seguida, os substratos revestidos foram submetidos a 60 °C por vinte e quatro horas, utilizando uma estufa com controlador eletrônico de temperatura, e posteriormente, foram submetidos a outro tratamento térmico a 160°C por três horas em mufla. O tratamento térmico a 60 °C favorece a polimerização radicalar (iniciada pelo BPO) dos grupos metacrilato do MPTS e dos monômeros MMA, presentes no filme, já a cura a 160 °C é realizada para garantir a eliminação de todos os solventes do híbrido, a total polimerização dos componentes orgânicos e para densificar o filme.

## 4.2 Técnicas de Caracterização

Os nanotubos originais e funcionalizados foram caracterizados por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia de Fotoelétrons Induzida por Raios-X (XPS) e Espectroscopia Raman.

A análise estrutural do material híbrido foi realizada por Espectroscopia Raman, Microscopia de Força Atômica (AFM) e Ressonância Magnética Nuclear (RMN). A estabilidade térmica do material foi estudada por Termogravimetria (TG) e as propriedades mecânicas por teste de compressão.

Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS) foi utilizada para medir a resistência à corrosão dos filmes híbridos em meio salino.

### 4.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV-FEG)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) como técnica de caracterização tornou-se amplamente utilizada a partir da década de 60. Os microscópios desta técnica são sofisticados, mas simples de operar e a informação é obtida na forma de imagens de fácil interpretação. Esta imagem é obtida pela varredura da superfície de uma amostra, com um feixe de elétrons secundários de energia variável de 5 a 50 keV.

O microscópio eletrônico de varredura é um instrumento muito versátil e usado rotineiramente para a análise microestrutural de materiais sólidos. No presente trabalho, utilizou-se para caracterização estrutural dos nanotubos de carbono originais e funcionalizados. As análises de MEV foram feitas com o microscópio da marca JEOL 71500F.

#### 4.2.2 Espectroscopia Raman

Por ser uma técnica não-destrutiva, suas aplicações variam desde análises qualitativa até quantitativa e atingem várias áreas de investigações científicas. Muitas vezes, é usada simplesmente para identificar uma espécie química, em outros casos, associada ao espectro de absorção no infravermelho é usada para deduzir a simetria das espécies químicas, atribuir às frequências vibracionais obtidas dos respectivos modos de vibração, obter constantes de força, etc.

Para o diamante, grafite e outras formas alotrópicas de carbono, a técnica tem-se constituído num dos importantes recursos para a caracterização, pois possibilita a identificação de diferentes formas cristalinas e amorfas que podem compor a amostra. A sensibilidade da técnica para o grafite e formas amorfas é cerca de 50 vezes maior do que para o diamante. Apesar desta técnica ser denominada como uma técnica de superfície, a profundidade de penetração do laser pode ser de até 5  $\mu\text{m}$ , o que é suficiente para analisar tanto o filme quanto à interface formada com o substrato

A Espectroscopia Raman é uma técnica que utiliza uma fonte de luz monocromática, a qual ao atingir um objeto, é espalhada por ele, gerando luz de mesma energia ou de energia diferente da incidente. Na prática, um feixe de radiação laser de baixa potência é usado para iluminar pequenas áreas da amostra e ao incidir sobre a área definida, é espalhado em todas as direções, sendo que uma pequena parcela dessa radiação é espalhada inelasticamente, isto é, com frequência (ou comprimento de onda) diferente da incidente ( $E = h\nu$  ou  $E = hc\lambda^{-1}$ ). A diferença de energia entre a radiação incidente e a espalhada corresponde à energia com que átomos presentes na amostra estão vibrando e essa frequência de vibração permite determinar como os átomos estão ligados e obter informação sobre a geometria molecular.<sup>19</sup> O equipamento utilizado é sistema Micro Raman Horiba Jobin Yvon (LabRam HR).

#### 4.2.3 Espectroscopia de fotoelétrons induzida por Raios-X (XPS)

A análise da estrutura atômica dos nanotubos de carbono originais e funcionalizados foi realizada usando o equipamento *UNI-SPECS UHV Surface Analysis System*. Para excitação dos fotoelétrons foi utilizada a radiação Mg K $\alpha$  ( $h\nu = 1253,6$  eV). Os espectros de alta resolução foram medidos com uma energia de passo de 10 eV. O fundo inelástico dos picos de fotoemissão de C 1s foi subtraído utilizando o método de Shirley. A composição da região superficial foi determinada a partir da razão das intensidades dos picos corrigidos pelos

fatores de sensibilidade de orbitais dos elementos correspondentes. Na análise estrutural os espectros foram deconvoluídos utilizando funções Pseudo-Voigt, uma de combinações Gaussianas e Lorentzianas.

#### 4.2.4 Microscopia de Força Atômica (AFM)

Na Microscopia de Força Atômica (AFM – Atomic Force Microscopy) uma ponta extremamente fina varre a superfície da amostra (Figura 09). A sonda é montada sobre a extremidade livre de uma alavanca, e quando se aproxima da superfície da amostra forças de interação sonda-amostra surgem e fazem a alavanca defletir. Esta deflexão é monitorada por um sistema de laser e fotodetector à medida em que a sonda varre a superfície (Figura 09). Este sinal de deflexão da alavanca gera um mapa da topografia da superfície da amostra.<sup>20</sup>

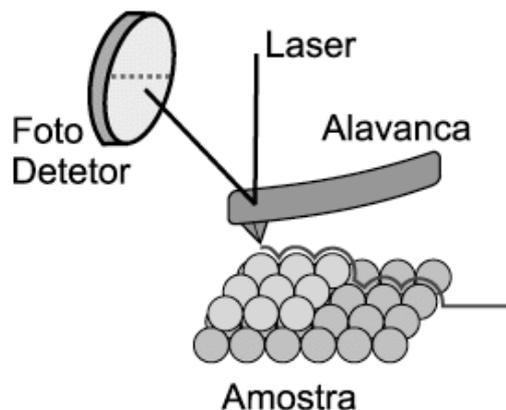


Figura 09. Desenho esquemático do princípio de funcionamento da técnica de AFM.<sup>20</sup>

Utilizou-se um Microscópio de Força Atômica, Agilent, modelo 5500, para análise da topografia das amostras. A partir das imagens obtidas (área projetada de  $0,5\mu\text{m}^2$ ) foi possível determinar a rugosidade RMS do material.

#### 4.2.5 Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

A análise estrutural por RMN de  $^{29}\text{Si}$  possibilita a identificação da estrutura das ligações químicas locais e em particular a determinação do grau de policondensação e da hibridização da fase inorgânica. As medidas de RMN de  $^{29}\text{Si}$  no estado sólido foram realizadas nas amostras híbridas com um espectrômetro Varian Inova operando a 300 MHz e 7,05 T, utilizando frequências de Larmor de 59,59 Hz. Os espectros foram obtidos da

transformada de Fourier seguindo um pulso de excitação única  $\pi/2$  com tempo de relaxação de 2 s. Durante a obtenção do espectro, Tetrametil silano (TMS) foi utilizado como padrão externo.

#### 4.2.6 Análise Termogravimétrica (TG)

A Termogravimetria possibilita o estudo da decomposição térmica do material, em diferentes atmosferas, pois ganhos ou perdas de massa são medidos em função da temperatura.

As curvas termogravimétricas dos híbridos foram obtidas utilizando-se um equipamento TA Instruments SDT Q600 (IQ/UNESP). As seguintes condições foram utilizadas nos experimentos TGA: atmosfera de nitrogênio com fluxo contínuo de  $70 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ , massa da amostra de aproximadamente 7 mg em cadinho de alumina, variação da temperatura de 25 e  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  com taxa de aquecimento de  $5 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ .

#### 4.2.7 Testes Mecânicos

O comportamento mecânico de um material reflete a relação entre sua resposta ou deformação a uma carga ou força aplicada. Algumas propriedades mecânicas importantes são a resistência, a dureza, a ductibilidade e a rigidez.

Para análise da rigidez do material foi realizado um ensaio de compressão, utilizando o instrumento DMA (Dynamic Mechanical Analyzer), a temperatura ambiente. O ensaio de compressão consiste na aplicação de uma força a uma taxa constante, que comprimi o corpo de prova (Figura 10). A deformação do corpo de prova é medida instantaneamente, gerando um gráfico tensão-deformação típico para cada material.

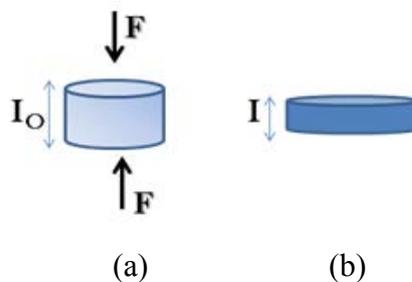


Figura 10. Corpo de prova antes (a) e após (b) ensaio de compressão.

O grau no qual uma estrutura se deforma depende da magnitude da tensão que lhe é imposta. A tensão ( $\sigma$ ) e a deformação ( $\epsilon$ ) são proporcionais entre si, de acordo com a relação:

$$\sigma = E \cdot \epsilon$$

Essa relação é conhecida como Lei de Hooke, e a constante de proporcionalidade  $E$  é o módulo de elasticidade (ou módulo de Young).

O processo de deformação no qual a tensão e a deformação são proporcionais é chamado de *deformação elástica*; um gráfico da tensão em função da deformação resulta em uma relação linear e a inclinação corresponde ao módulo de elasticidade  $E$ . Esse módulo pode ser considerado como sendo a rigidez ou a resistência do material a deformação elástica. Quanto maior o módulo mais rígido o material. A deformação elástica não é permanente, ou seja, quando a carga aplicada é liberada, a amostra retorna a sua forma original.<sup>2</sup>

#### 4.2.8 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS)

As medidas de EIS foram realizadas a 25 °C utilizando-se 80 mL de uma solução aquosa neutra de NaCl 3,5%, aplicando uma perturbação senoidal de potencial de 10 mV após verificado o valor de  $E_{oc}$  por 30 min, o qual permaneceu estável durante este tempo. A frequência variou entre 100 kHz a 5 mHz, utilizando um Potenciostato/Galvanostato EG&G PRINCETON APPLIED RESEARCH modelo 273 A e um módulo de impedância SOLARTRON SI 1260.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Funcionalização dos Nanotubos de Carbono

Os nanotubos de carbono além de possuírem uma interação forte entre eles (Van der Waals), encontram-se emaranhados, o que torna sua dispersão no meio reacional extremamente difícil. Para contornar este problema foi realizado um tratamento ácido nos nanotubos originais, o qual insere grupos carboxilas nas paredes dos nanotubos. Esses grupos funcionais quimicamente ligados aos nanotubos podem ser utilizados de forma a facilitar a sua solubilidade e dispersabilidade em meios reacionais, auxiliando assim a preparação de nanocompósitos mais homogêneos.

A estrutura dos nanotubos de carbono foi preservada após a funcionalização, como pode ser evidenciado pelas técnicas: Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia Raman.

Através das micrografias dos nanotubos de carbono originais e funcionalizados (Figura 11) pode-se observar que a estrutura dos nanotubos foi mantida após o tratamento ácido de funcionalização. Os nanotubos são de múltipla parede e apresentam em média diâmetro de 20 nm.

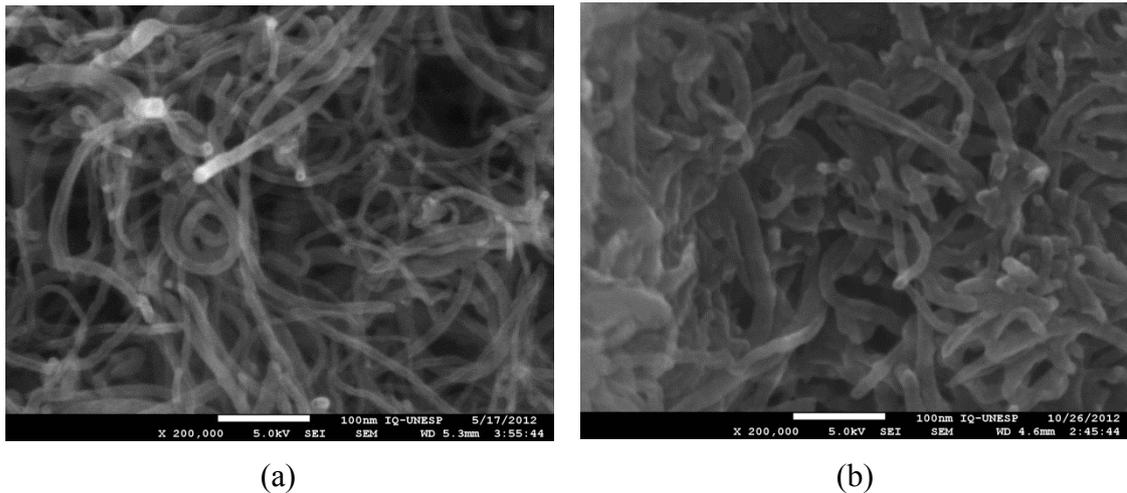


Figura 11. Micrografias dos nanotubos (a) originais e (b) funcionalizados.

Os nanotubos de carbono apresentam duas bandas bem conhecidas na literatura, bandas G e D. A banda G está relacionada à vibração tangencial dos átomos de carbono na rede hexagonal e a banda D é originada devido a desordens na estrutura aromática dos nanotubos devido da presença de carbono de hibridização  $sp^3$  (Figura 12).

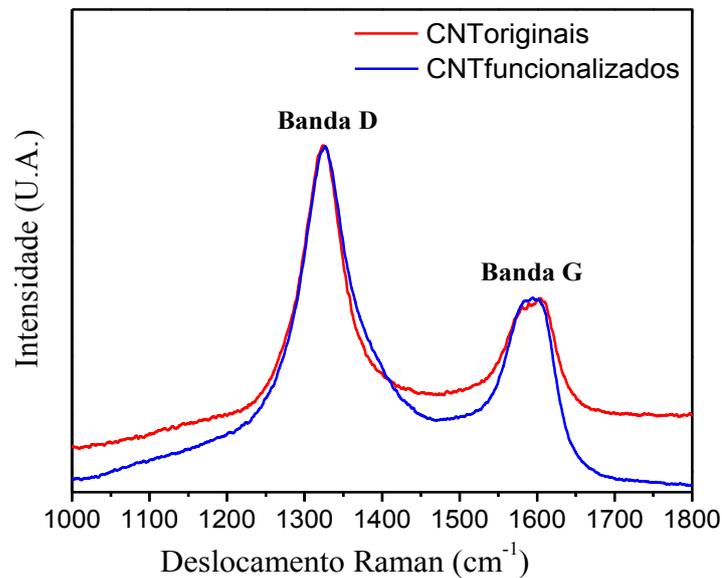


Figura 12. Espectros Raman dos nanotubos de carbono originais e funcionalizados.

A relação entre as intensidades das bandas D e G,  $I(D) / I(G)$ , é muito utilizada para estimar o grau de aromaticidade dos materiais à base de carbono. Quanto mais próximo de zero for esta relação, maior a qualidade cristalina do material. O espectro Raman dos CNT originais e funcionalizados apresentaram bandas muito semelhantes, e índice  $I(D) / I(G)$  iguais a 1,5, mostrando assim que a funcionalização não danificou a estrutura cristalina do material.

A inserção dos grupos funcionais nas paredes dos nanotubos de carbono foi comprovada a partir da análise dos espectros XPS, pois esta técnica analisa a composição atômica e o estado químico dos átomos na região superficial (3- 4 nm) de um material.

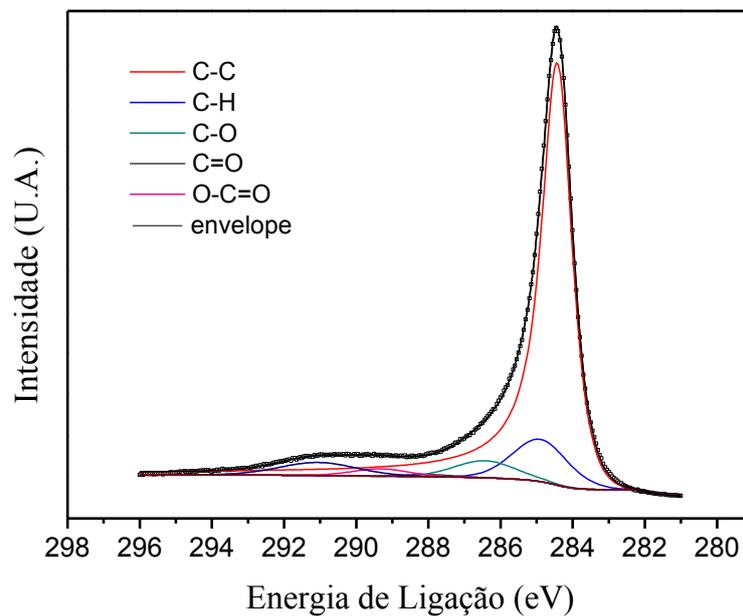


Figura 13. Espectro de XPS dos nanotubos originais.

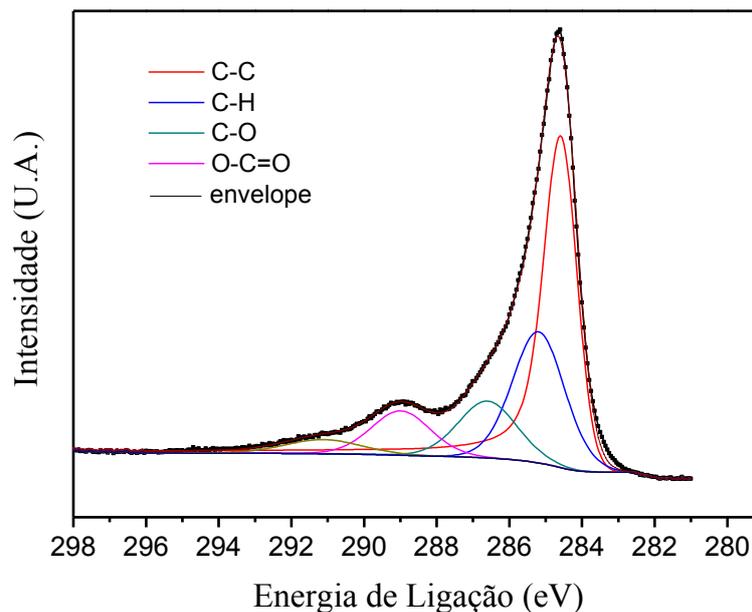


Figura 14. Espectro de XPS dos nanotubos funcionalizados.

O espectro de XPS dos nanotubos de carbono originais (Figura 13) apresenta um pico fino e de alta intensidade referente à ligação C-C típico para nanotubos de carbono. Com a funcionalização (Figura 14), ocorre uma diminuição relativa deste pico e aumento dos outros picos (referentes às ligações C-H, C-O e O-C=O), o que representa o surgimento de novas ligações entre o carbono e outros elementos.

É possível estimar um grau de funcionalização através da relação entre área do pico sob a curva O-C=O e a área do pico sob a curva C-C. Estimou-se um grau de funcionalização de grupos carboxila de 9%, o qual está fora da margem de erro (2%).

## 5.2 Caracterização Estrutural do Híbrido

A análise estrutural do material híbrido foi realizada por Espectroscopia Raman, Microscopia de Força Atômica (AFM) e Ressonância Magnética Nuclear (RMN).

Através dos espectros Raman da Figura 15, foi possível confirmar a formação de uma rede siloxana (ligações Si-O-Si) e do PMMA (Tabela 02), assim como evidenciar a presença de nanotubos de carbono no híbrido (bandas G e D).

Com o aumento da concentração de nanotubos de carbono no híbrido o pico referente à banda D aumenta de intensidade gradualmente, e o pico referente à banda G é alargado.

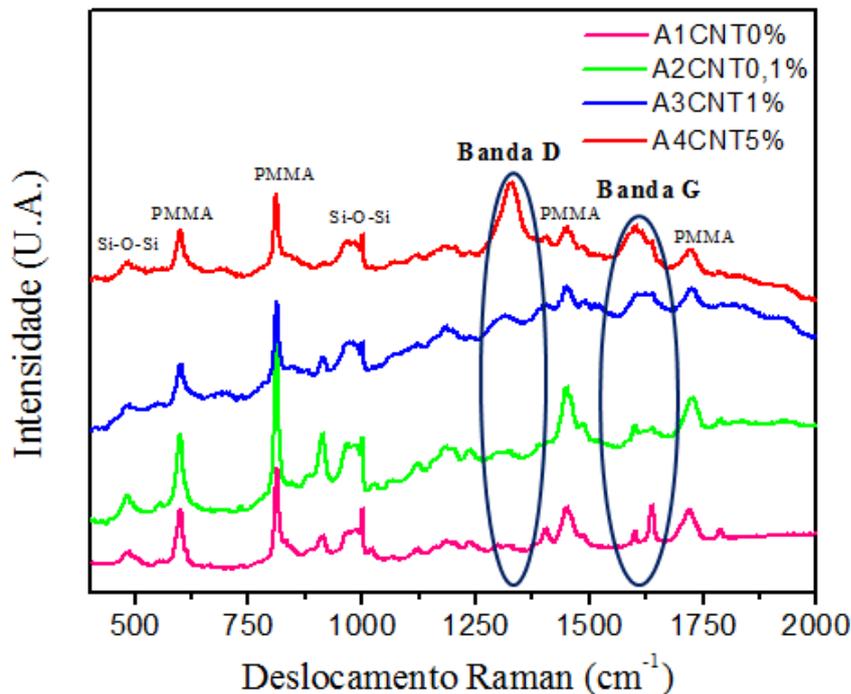


Figura 15. Espectros Raman dos híbridos A1CNT0%, A2CNT0,1%, A3CNT1% e A4CNT5%.

Tabela 02. Deslocamento Raman e suas atribuições.

| Deslocamento Raman ( $\text{cm}^{-1}$ ) | Atribuições                               |
|---|---|
| 480                                     | Si-O-Si                                   |
| 600                                     | $\nu(\text{C-COO})$ , $\nu(\text{C-C-O})$ |
| 810                                     | $\nu(\text{CH}_2)$                        |
| 1000                                    | Si-O-Si                                   |
| 1440                                    | $\delta(\text{C-H})$                      |
| 1700                                    | $\nu(\text{C=O})$                         |

A Microscopia de Força Atômica (AFM) fornece detalhes da morfologia incluindo a rugosidade dos filmes híbridos depositados sobre aço carbono por *dip-coating* (Figura 16). Os híbridos apresentam rugosidade RMS (*root mean square*) extremamente baixa, próximos a 0,3 nm. Os resultados, listados na Tabela 03, mostraram uma ligeira redução da rugosidade do híbrido com o aumento da concentração de nanotubos de carbono.

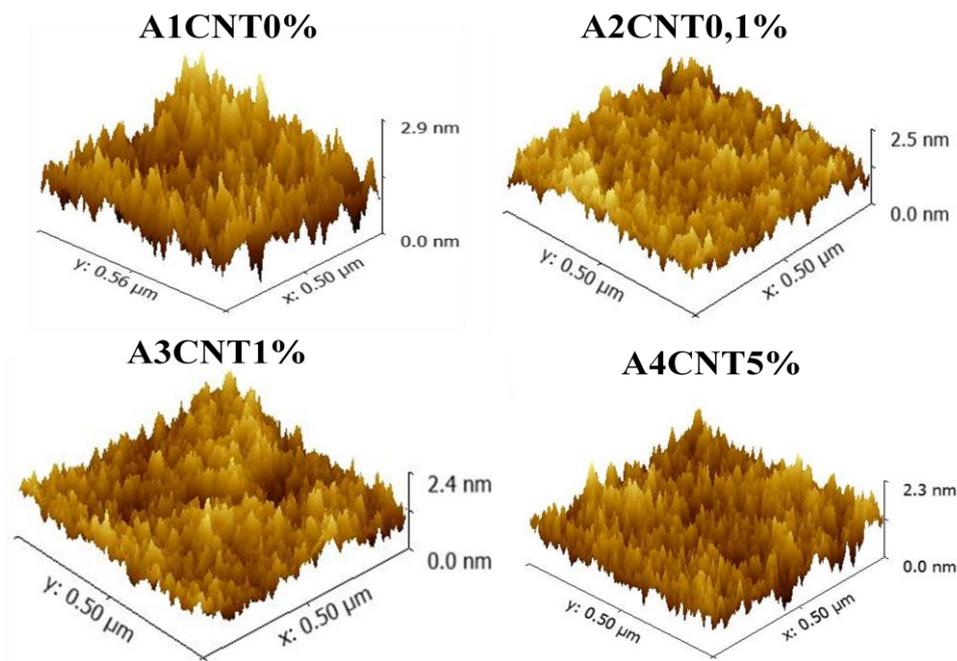


Figura 16. AFM dos híbridos A1CNT0%, A2CNT0,1%, A3CNT1% e A4CNT5%.

Tabela 03. Rugosidade RMS das amostras.

| Amostra   | Rugosidade RMS (nm) |
|-----------|---------------------|
| A1CNT0%   | 0,380               |
| A2CNT0,1% | 0,296               |
| A3CNT1%   | 0,294               |
| A4CNT5%   | 0,276               |

Os espectros de RMN de  $^{29}\text{Si}$ , apresentados na Figura 17, mostram bandas correspondentes as estruturas  $T^j$  e  $Q^j$ , que diferenciam as espécies do alcóxido modificado (MPTS) do alcóxido comum (TEOS), respectivamente (Figura 18).

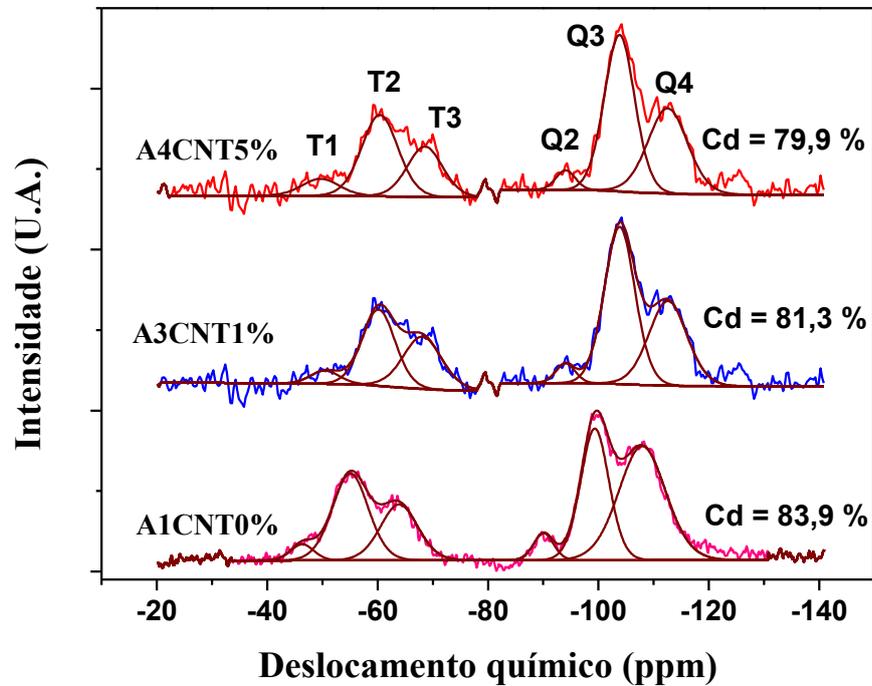


Figura 17. Espectros de RMN de  $^{29}\text{Si}$  para os híbridos A1CNT0%, A3CNT1% e A4CNT5%.

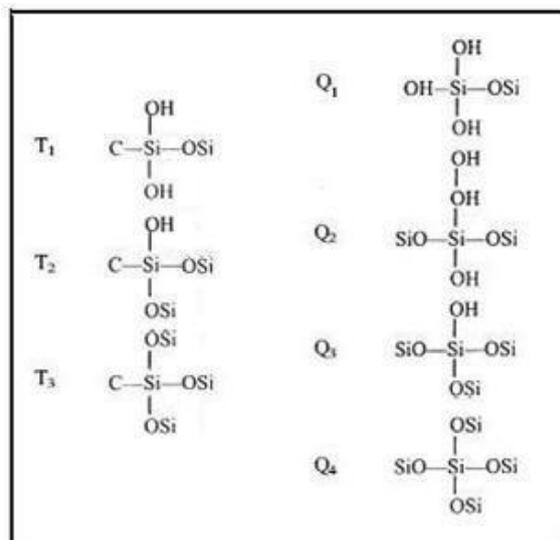


Figura 18. Representação genérica das estruturas para os diferentes grupos  $T^j$  e  $Q^j$ .<sup>21</sup>

Os sinais de ressonância mostram picos em -45, -55 e -63 ppm, atribuídos as espécies  $T^1$ ,  $T^2$  e  $T^3$  relacionados com o produto da policondensação do MPTS e três picos em cerca de -90, -100 e -110 ppm, que correspondem a espécies  $Q^2$ ,  $Q^3$  e  $Q^4$  devido à condensação hidrolítica do TEOS. A presença de espécies  $T^2$  e  $T^3$  do MPTS e  $Q^3$  e  $Q^4$  do TEOS, em

maiores intensidades, revelou que todos os híbridos possuem elevado grau de condensação, ou seja, possuem alta conectividade da rede siloxana.

O grau da conectividade da rede híbrida, o chamado grau de policondensação é determinado a partir das áreas integradas dos picos individuais utilizando a equação:  $C_d = [(T^1 + 2T^2 + 3T^3)/3 + (Q^1 + 2Q^2 + 3Q^3 + 4Q^4)/4] \times 100$ . O grau de policondensação diminui com a adição de nanotubos de carbono, porém todos os híbridos apresentaram alto grau de policondensação.

### 5.3 Análise Térmica

Para a análise da estabilidade térmica do material sintetizado foi utilizada Termogravimetria (TG). O método possibilita o estudo da decomposição térmica do material, pois as perdas de massa são medidas em função da temperatura.

A rede siloxana é estável até a temperatura de 600 °C, portanto a perda de massa representa a degradação da parte polimérica das amostras (Figura 19). Em atmosfera de nitrogênio, o PMMA se degrada em três etapas conforme a temperatura aumenta, são elas: (1°) despolimerização iniciada pelos segmentos tipo cabeça-cabeça, (2°) despolimerização iniciada nas terminações insaturadas e (3°) despolimerização dos segmentos cabeça-cauda.<sup>22</sup>

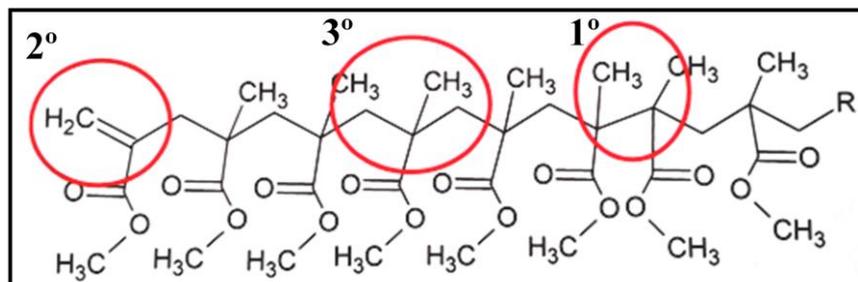


Figura 19. Estrutura molecular do PMMA.

As curvas TG (termogravimetria) e DTG (primeira derivada da curva TG), das Figuras 20 e 21, mostraram que os híbridos possuem alta estabilidade térmica, sendo completamente estável até cerca de 200 °C e degradado em cerca de 400 °C.

A adição de nanotubos de carbono na matriz híbrida não muda significativamente a estabilidade térmica do material, apenas desloca o segundo evento térmico para maiores temperaturas.

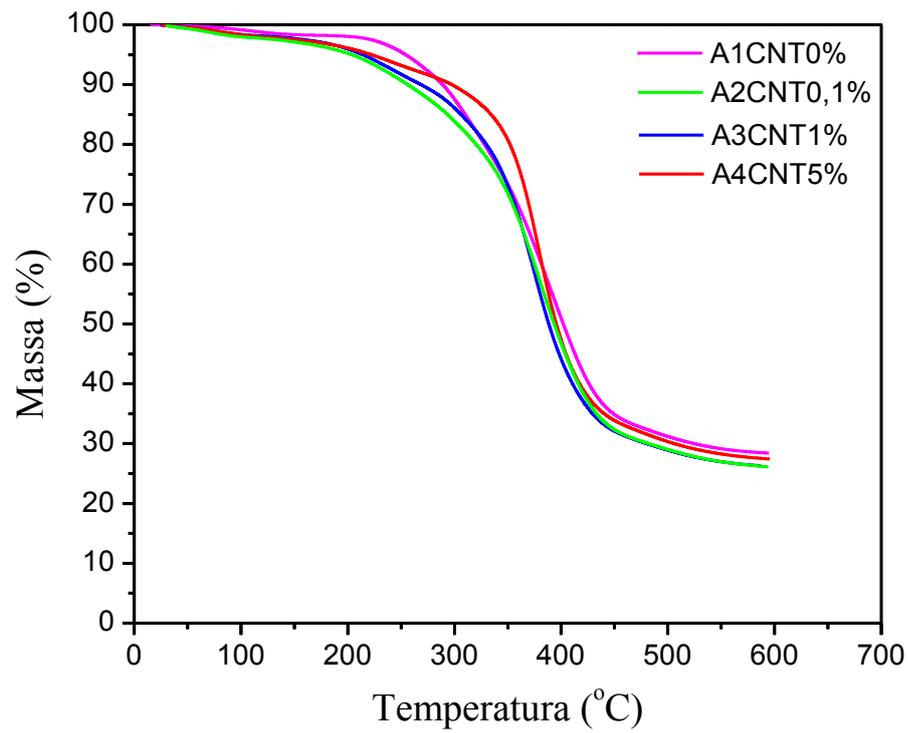


Figura 20. Curvas TG dos híbridos A1CNT0%, A2CNT0,1%, A3CNT1% e A4CNT5%.

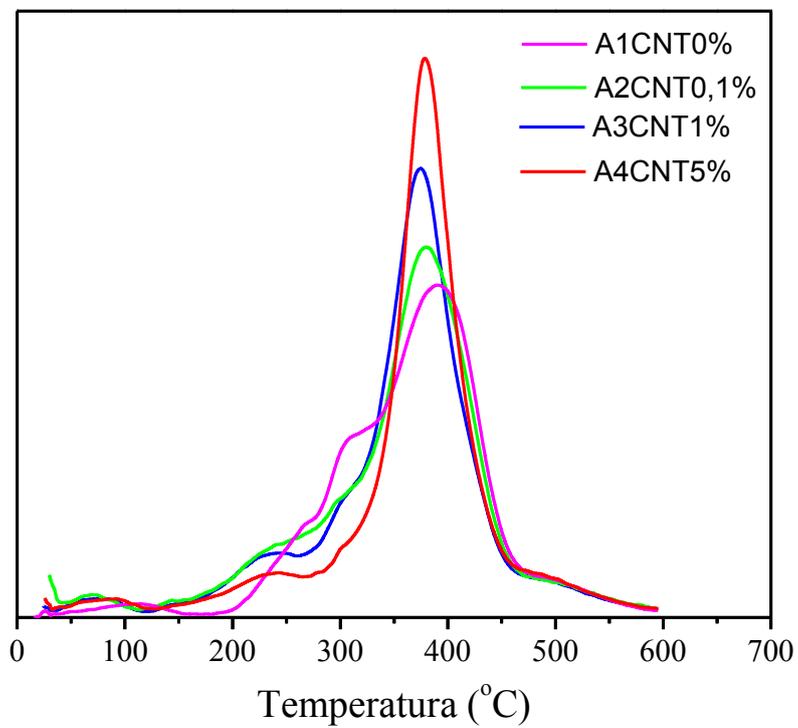


Figura 21. Curvas DTG dos híbridos A1CNT0%, A2CNT0,1%, A3CNT1% e A4CNT5%.

#### 5.4 Teste Mecânico

Para análise das propriedades mecânicas dos materiais foi realizado teste de compressão. As curvas de tensão-deformação, obtidas no DMA (Dynamic Mechanical Analyzer), são apresentadas na Figura 22.

A relação entre quantidade de deformação em intervalos distintos de carga de tração ou de compressão é conhecida como curva tensão-deformação, e é única para cada material. Estas curvas revelam muitas das propriedades mecânicas de um material, e em especial, fornece o módulo de Young (ou módulo de elasticidade). O módulo de Young é igual ao coeficiente angular da curva tensão-deformação da parte elástica.

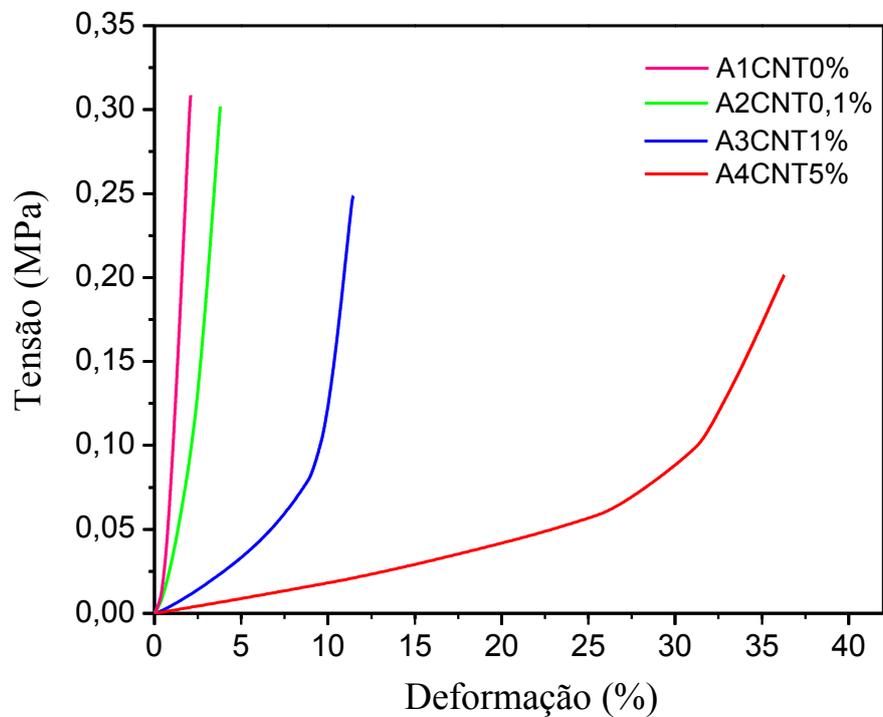


Figura 22. Curvas tensão-deformação dos híbridos A1CNT0%, A2CNT0,1%, A3CNT1% e A4CNT5%.

Tabela 04. Módulo de Young dos híbridos.

| <b>Amostra</b> | <b>Coefficiente Angular</b> | <b>Módulo de Young (MPa)</b> |
|----------------|-----------------------------|------------------------------|
| A1CNT0%        | 0,179                       | 17,9                         |
| A2CNT0,1%      | 0,080                       | 8,0                          |
| A3CNT1%        | 0,020                       | 2,0                          |
| A4CNT5%        | 0,005                       | 0,5                          |

A Tabela 04 mostra que quanto maior a concentração de nanotubos de carbono, menor o módulo de Young do híbrido, o que indica que para uma mesma tensão, quanto maior a concentração de nanotubos, maior é a deformação sofrida pelo material. Como o módulo de Young dos nanotubos de carbono são extremamente elevados, esperava-se que com a adição destes na matriz ocorresse um aumento do módulo de Young.

## 5.5 Medidas Eletroquímicas

A resistência a corrosão das amostras foi avaliada por Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS) realizadas em solução aquosa de NaCl 3,5% a 25 °C.

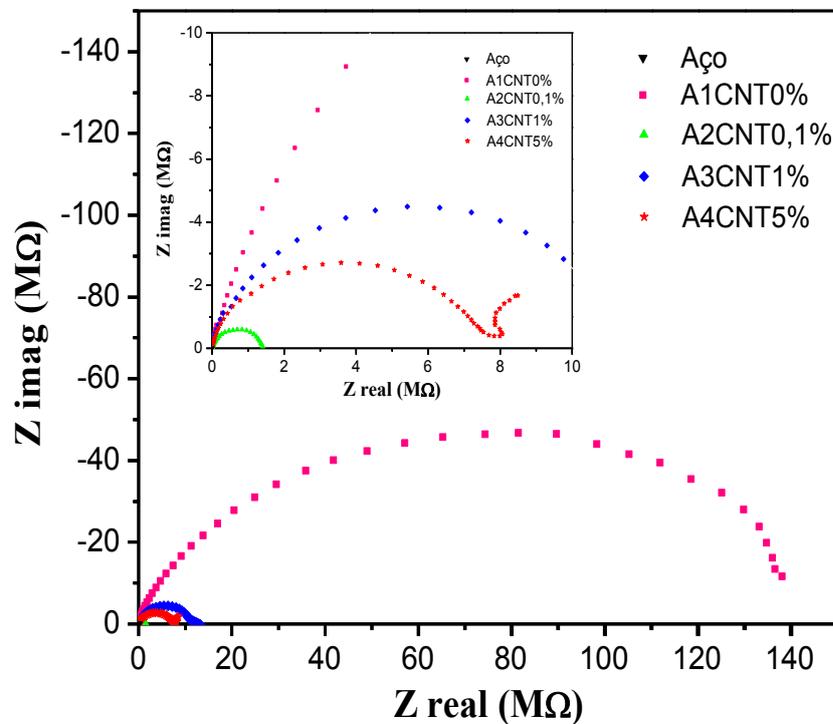


Figura 23. Gráfico de Nyquist do aço base e do aço recoberto com os filmes híbridos mantidos em contato com a solução de NaCl 3,5%.

Quanto maior o raio do semicírculo no gráfico de Nyquist (Figura 23), maior a resistência anticorrosiva do filme. O gráfico do módulo da impedância ( $|Z| = (Z_{\text{real}}^2 + Z_{\text{img}}^2)^{1/2}$ ) mostra que a amostra sem nanotubos de carbono, A1CNT0%, apresentou maior resistência anticorrosiva entre as amostras. A adição de nanotubos de carbono diminuiu a resistência anticorrosiva, porém ainda possui resistência 10.000 vezes maior que o aço.

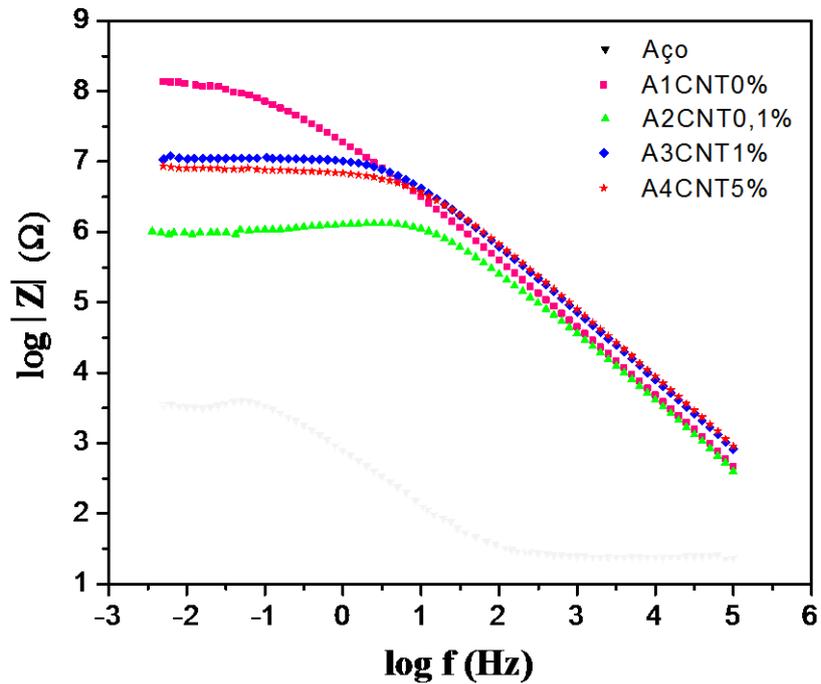


Figura 24. Gráfico de  $\log |Z|$  em função de  $\log$  da frequência do aço base e do aço recoberto com os filmes híbridos mantidos em contato com a solução de NaCl 3,5%.

## 5.6 Discussão

Após os resultados mecânicos e eletroquímicos não serem muito satisfatórios, foi realizado uma inspeção dos filmes sobre o aço (Figura 25). A partir da Figura 26 pode-se então verificar a existência de partículas micrométricas de aglomerados de nanotubos de carbono, que ocorreram devido à dispersão parcial dos mesmos na matriz híbrida. Estes aglomerados induzem falhas na estrutura do filme, que podem ser responsáveis pela perda da resistência mecânica e anticorrosiva.

Para confirmar a existência dos aglomerados de nanotubos de carbono utilizou-se um microscópio óptico, no qual o aglomerado foi focado e obtido um espectro Raman (Figura 27).



Figura 25. Substrato de aço recoberto com o filme da amostra A4CNT5%.



Figura 26. Micrografia óptica do filme da amostra A4CNT5% sobre aço.

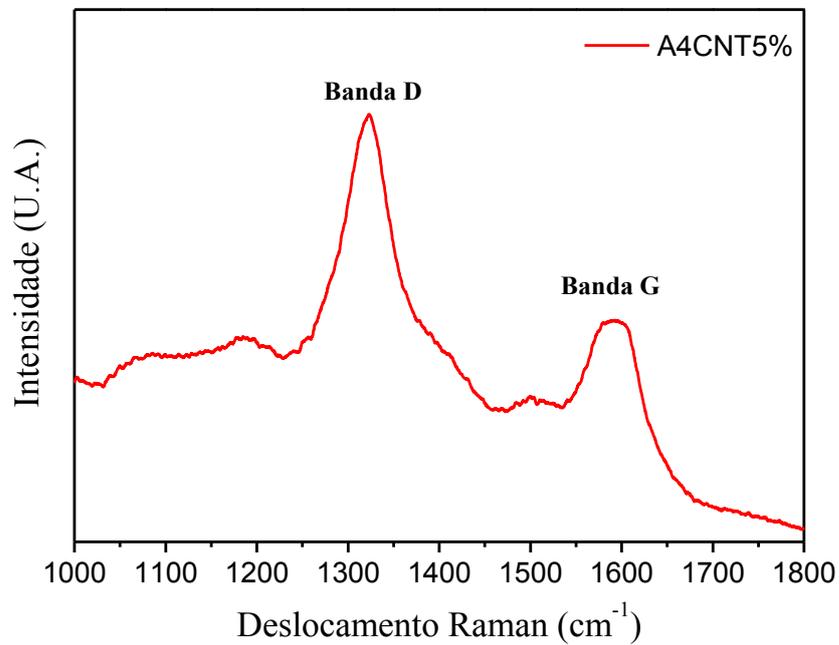


Figura 27. Espectro Raman da partícula micrométrica de aglomerados de nanotubos de carbono no filme da amostra A4CNT5% sobre aço.

O espectro Raman apresentou as bandas D e G referentes ao nanotubos de carbono, confirmando assim a composição dos aglomerados encontrados nos filmes.

## 6 CONCLUSÃO

Utilizou-se um tratamento ácido ( $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ ) para funcionalização dos nanotubos de carbono com grupos carboxila. Este tratamento apresentou-se eficaz, pois foi comprovada

a inserção dos grupos funcionais (9% de funcionalização), e a preservação da estrutura e cristalinidade dos nanotubos.

Os grupos carboxila nas paredes dos nanotubos de carbono auxiliaram na dispersão dos mesmos na matriz híbrida, porém a dispersão não foi satisfatória, uma vez que se encontraram partículas micrométricas de aglomerados de nanotubos nos filmes sobre aço. A presença dessas partículas micrométricas incorporou falhas na estrutura do material e com isso ocorreu uma diminuição da resistência mecânica e anticorrosiva.

Em geral os híbridos preparados apresentaram baixa rugosidade (cerca de 0,3 nm), alta resistência anticorrosiva (na ordem de  $M\Omega$  em meio salino), alta conectividade da rede inorgânica e boa estabilidade térmica.

## REFERÊNCIAS

- 1 SANCHEZ, C. et al. Applications of advanced hybrid organic-inorganic nanomaterials: from laboratory to market. **Chemical Society Reviews**, v.40, p.696-753, 2011.
- 2 CALLISTER JR, W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. 7.ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008. 705 p.
- 3 AHMAD, Z. Principles of Corrosion Engineering and Corrosion Control. 1 ed. USA: Elsevier, 2006. 656 p.
- 4 GENTIL, V. Corrosão. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 1996.
- 5 MERÇON, F.; GUIMARÃES, P. I. C.; MAINIER, F.B. Corrosão: um exemplo usual de fenômeno químico. **Química Nova**, n.19, Maio. 2004.
- 6 NUNES, L.P.; LOBO, A.C.O. **Pintura industrial na proteção anticorrosiva**. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 1990.
- 7 JOSE, N. M.; PRADO, L. A. S. D. A. Materiais híbridos orgânico-inorgânicos: preparação e algumas aplicações. **Química Nova**, v. 28, p. 281-288, 2005
- 8 MAMMERI, F.; ROZES, L.; SANCHEZ, C.; LE BOURHIS, E. Mechanical properties of  $SiO_2$ -PMMA based hybrid organic-inorganic thin films. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v.26, p.413-417, 2003.
- 9 SARMENTO, V. H. V. **Estrutura e propriedades de materiais híbridos siloxano-PMMA preparados pelo processo sol-gel**. 2005. 168 f. Dissertação (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2005.
- 10 MAMMERI, F.; ROZES, L.; SANCHEZ, C.; LE BOURHIS, E. Mechanical properties of  $SiO_2$ -PMMA based hybrid organic-inorganic thin films. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v.26, p.413-417, 2003.

- 11 BRINKER, C. J.; SCHERER, G. W. **Sol-gel science, the physics and chemistry of sol-gel processing**. New York: Academic Press, 1990.
- 12 AIROLDI, C.; DE FARIAS, R. F. Alcóxidos como precursores na síntese de novos materiais através do processo sol-gel. **Química Nova**, v. 27, n. 1, p. 84-88, 2004.
- 13 HOFFMANN, F.; FROBA, M. Vitalising porous inorganic silica networks with organic functions - PMOs and related hybrid materials. **Chemical Society Reviews**, v. 40, 2011.
- 14 IJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. **Nature**, v. 354, 1991.
- 15 GULDI D. M., MARTÍN N., **Carbon Nanotubes and Related Structures, Synthesis, Characterization, and Applications**, WILEY-VCH, 2010.
- 16 XIONG, J.; ZHENG, Z.; QIN, X.; LI, M.; LI, H.; WANG, X. The thermal and mechanical properties of a polyurethane/multi-walled carbon nanotube composite. **Carbon**, v. 44, n. 13, p.2701-2707, 2006.
- 17 DE SANCTIS, O.; GOMEZ, L.; PELLEGGRI, N.; PARODI, C.; MARAJOFSKY, A.; DURAN, A. Protective glass coatings on metallic substrates. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 121, n. 1- 3, p. 338-343, 1990.
- 18 HAMMER, P.; DOS SANTOS, F. C.; CERRUTTI B. M.; PULCINELLI, S. H.; SANTILLI, C. V. Highly corrosion resistant siloxane-polymethyl methacrylate hybrid coatings. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, DOI 10.1007/s10971-011-2672-8, 2011.
- 19 FARIA, D. L. A. Entenda o que é espectroscopia Raman, **QuímicaViva**, CRQ-IV, 2011.
- 20 NEVES, B. R. A., VILELA, J. M. C., ANDRADE, M. S. Microscopia de varredura por sonda mecânica: uma introdução. **Cerâmica**, v. 44, n. 290, 1998.
- 21 SASSI, Z.; BUREAU, J. C.; BAKKALI, A. Spectroscopic study of TMOS-TMSM-MMA gels: Previously identification of the networks inside the hybrid material. **Vibrational Spectroscopy**, v. 28, n. 2, p. 299-318, 2002.
- 22 DE CARVALHO, H. W. P. **O papel da argila na estabilização térmica de nanocompósitos: um estudo da ordem local e a média distância**. 2012. Dissertação (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2000.