



Camadas Nanoestruturadas de Polieletrólitos incorporadas com imidazol

Nykolle Fabiane Camilo Fernandes¹; Tatiana das Chagas Almeida²; Letícia Vitorazi^{1,2}.

¹Universidade Federal Fluminense, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica (PPGEM);

²Universidade Federal Fluminense, Departamento de Engenharia Metalúrgica e Materiais.

Palavras chave: *Revestimento Inteligente; Imidazol; Inibidor de Corrosão.*

INTRODUÇÃO

A corrosão de metais e ligas metálicas é um problema global, causando grande perda de materiais e prejuízos financeiros que aumentam a cada ano^{1,2}. Segundo a *NACE Impact Report* (2016), o prejuízo causado pela corrosão é estimado em 2,5 trilhões de dólares com um aumento de quase 3,4% ao ano desde 2013³. Dessa maneira, a busca por materiais que sejam capazes de aprimorar os sistemas de proteção contra a corrosão é uma questão importante para muitas aplicações industriais⁴. Neste contexto, os revestimentos inteligentes vêm se mostrando sistemas com grande potencial para serem aplicados na proteção à corrosão⁵.

Os revestimentos inteligentes promovem proteção por barreira, assim como os revestimentos tradicionais. Além dessa proteção, possuem características específicas adicionais, capazes de promover uma proteção ainda mais eficaz. Os *smart coatings* são revestimentos que possuem a capacidade de armazenar agentes de reparação, como moléculas inibidoras de corrosão ou substâncias formadoras de filme, e de liberar tais agentes de reparação por meio de estímulos externos, iniciando assim o mecanismo de proteção contra a corrosão. Esses revestimentos, podem ser confeccionados a partir da construção de filmes finos em multicamadas de polieletrólitos (PEs), através da técnica *layer-by-layer* (LbL), que consiste na deposição de um polieletrólito (PE) sobre outro de carga oposta⁵.

A confecção de revestimentos inteligentes incorporados com inibidor de corrosão vêm sendo objeto de intensa pesquisa². Os inibidores de corrosão são frequentemente utilizados na proteção contra a corrosão de diferentes segmentos da indústria e a preocupação com o meio ambiente, bem como a saúde dos operadores tem tornado os inibidores de corrosão *ecofriendly* alternativas atraentes. Neste contexto, o imidazol (IMI) tem sido utilizado como um inibidor com baixa toxicidade e boa degradabilidade. Além disso, o imidazol e seus derivados apresentam proteção contra a corrosão eficaz em meio ácido para diferentes aços, como por exemplo, proteção maior que 90% para o aço carbono. Além disso, há uma significativa proteção à corrosão quando o imidazol está incorporado entre as camadas poliméricas¹.

Visto a importância de se compreender o processo de liberação do imidazol para a aplicação industrial desse sistema LbL, o presente trabalho, avaliou a incorporação do imidazol entre as multicamadas dos polieletrólitos de cargas opostas: PDADMAC e alginato de sódio, construídos através da técnica LbL, bem como sua liberação, através de estudos por espectroscopia no ultravioleta-visível (UV-Vis).

METODOLOGIA

Os reagentes utilizados foram o polieletrólito aniônico alginato de sódio (Alg, $M_v \approx 52.000 \text{ g mol}^{-1}$), o polieletrólito catiônico poli (cloreto de dialildimetilamônio) (PDADMAC, $M_w < 100.000 \text{ g mol}^{-1}$, 35% m/m em H_2O) e o inibidor de corrosão imidazol ($\geq 99\%$). Todos adquiridos da empresa Sigma-Aldrich.

As soluções de polieletrólitos foram preparadas em concentrações de 20 mM para a confecção do LbL e o imidazol em concentrações de 0,1 a 0,5 M para medidas de UV-Vis e 0,5 M para o LbL. Todas as soluções foram preparadas em água ultrapura ($0,005 \mu\text{S cm}^{-1}$ de condutividade, Gehaka OSLXE) e o pH das soluções de PEs e imidazol foi corrigido para o pH 10 com adição de solução de hidróxido de sódio (NaOH) de concentração de 1,0 M e 0,1 M para o LbL.

Previamente, foi realizada medida do potencial zeta do imidazol que apresentou - 80 mV para pH 10, sendo que esse resultado estabeleceu a ordem de deposição do IMI entre as camadas de polieletrólitos. O crescimento das multicamadas foi realizado sobre substratos de silício (Si), *wafer* de silício, da marca Gritek Polished, com auxílio de um equipamento de imersão CDC 1000 da marca CCB Equipamentos, capaz de controlar a velocidade de subida e descida da imersão. A velocidade utilizada foi de 30 mm/min, respectivamente. A primeira camada sobre o *wafer* de silício foi composta pelo polieletrólito catiônico PDADMAC, depositado com tempo de imersão de 10 minutos, e o processo foi seguido de lavagem por imersão por 30 segundos em H_2O em pH 10 e secagem sob fluxo de ar comprimido por 5 minutos. As demais camadas seguiram o mesmo procedimento de tempos de imersão e lavagem, a fim de se construir 8 camadas. O filme resultante com o IMI incorporado apresentou a seguinte sequência de camadas: Si/PDADMAC/Alg/PDADMAC/IMI/PDADMAC/IMI/PDADMAC/Alg.

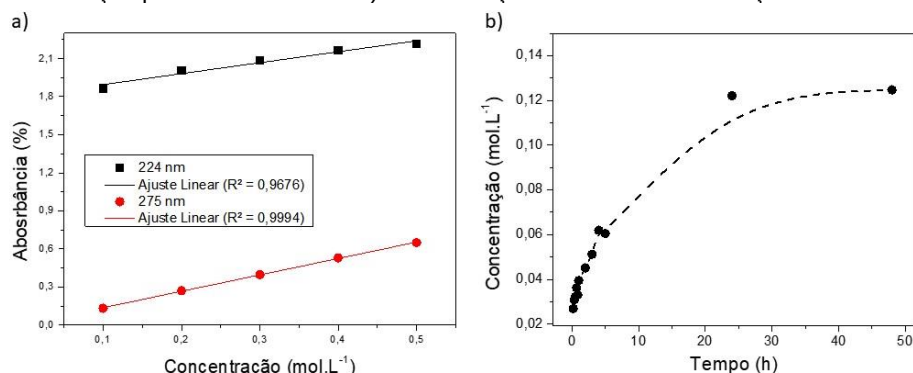
Realizou-se a curva de calibração do IMI para toda a faixa do UV-Vis, de 1000 a 200 nm, para 5 diferentes concentrações. Os ensaios de liberação foram conduzidos em água ultrapura com o pH corrigido para 2,8. O volume de 10 mL da água foi utilizado para imergir uma membrana de diálise com 4 *wafers* de silício (área superficial total 14,07 cm²) revestidos com 8 camadas, a temperatura ambiente e mantidos em repouso. Os ensaios de liberação foram conduzidos após 1 hora da confecção das multicamadas de polieletrólitos. Alíquotas de 3,5 mL foram coletadas, analisadas por medidas de UV-Vis e devolvidas para o sistema ao longo do experimento por 72 horas. As primeiras análises foram feitas de 10 em 10 minutos durante a primeira hora e de hora em hora até a 5ª hora de experimento, seguidas de análises em 24, 48 e 72 horas.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Através da curva de calibração pode-se observar no espectro de absorção do UV-Vis para o imidazol em solução uma banda na região de 350 a 200 nm, cujo pico máximo de absorção foi em 224 nm. Dois valores de comprimentos de onda foram escolhidos para analisar o comportamento da absorbância em função da concentração, 224 e 275 nm (Figura 1a). De acordo com a regressão linear realizada, os dados de intensidade a 275 nm em função da concentração apresentaram variação de 0 a 1 % de absorbância e possuíram o valor de ajuste com o parâmetro R² de 0,9994.

A concentração de imidazol liberada pelo sistema LbL-IMI ao longo do tempo em solução ácida é mostrada na Figura 1b. Esse resultado confirma a incorporação do imidazol no sistema LbL-IMI montado sobre o *wafer* e evidencia a liberação gradativa do inibidor aumentando a concentração de imidazol liberado com o tempo. Após a imersão dos *wafers* em solução ácida, pode-se observar que à temperatura ambiente, houve liberação do imidazol desde os primeiros 10 minutos de imersão e um aumento da intensidade após a segunda hora. Também é possível observar que após 24 horas do experimento há um aumento considerável da sua liberação. Na Figura 1 b é observado um formato clássico de um sistema dessorção, onde o imidazol apresenta uma liberação gradativa ao longo do tempo, seguida pela formação de um patamar, o que indica que a liberação máxima do imidazol foi atingida a partir de 24 horas do experimento.

Figura 1 - a) Curva de calibração para 224 e 275 nm. b) Concentração de imidazol em solução de HCl com valor de pH 2,8.



Fonte: Próprio autor.

CONCLUSÕES

As análises de espectrometria UV-Vis indicaram a liberação do imidazol ao longo do tempo pelos polieletrólitos PDADMAC e alginato de sódio, evidenciando a incorporação do imidazol às camadas poliméricas e a consequente liberação ao longo do tempo. Por fim, pode-se observar uma rápida liberação do imidazol quando em meio ácido, o que tende a promover uma proteção de forma rápida em função da variação de pH.

AGRADECIMENTOS

À CAPES, CNPq e FAPERJ.

REFERÊNCIAS

- [1] COSTA, S. N. *et al.* Carbon steel corrosion inhibition in acid medium by imidazole-based molecules: Experimental and molecular modelling approaches. **Journal of Molecular Liquids**, v. 326, p. 115330, 2021.
- [2] LIU, D. *et al.* Comparative performance of polyepoxysuccinic acid and polyaspartic acid on scaling inhibition by static and rapid controlled precipitation methods. **Desalination**, v. 304, p. 1-10, 2012.
- [3] KOCH, G. *et al.* International measures of prevention, application, and economics of corrosion technologies study. **NACE international**, v. 216, p. 2-3, 2016.
- [4] SKORB, E. V. *et al.* Surface-modified mesoporous SiO₂ containers for corrosion protection. **Advanced Functional Materials**, v. 19, n. 15, p. 2373-2379, 2009.
- [5] DECHER, G.; SCHLENOFF, J. B. (EDS.). **Multilayer thin films: sequential assembly of nanocomposite materials**. Weinheim: Wiley-VCH, 2003.