



Revestimentos inteligentes anticorrosivo para liberação em meio salino

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

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

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

Palavras-chave: *Smart Coating; Imidazol; Inibidor de Corrosão; Cloreto de Sódio.*

INTRODUÇÃO

Estudos apontam que em meios mais agressivos como na indústria petroquímica, onde o aço carbono é amplamente utilizado, a corrosão é considerada o principal motivo de problemas econômicos e de perda de materiais. Segundo NACE (2016), os prejuízos financeiros devido a corrosão de materiais e ligas metálicas aumentam a cada ano, simultaneamente pode-se observar um considerável número de pesquisas buscando diferentes alternativas para reduzir esses prejuízos^{1,2}.

Os revestimentos orgânicos tradicionais são utilizados como barreira física na superfície metálica, porém esses revestimentos não são eficientes quando um meio corrosivo permeia essa barreira, causando degradação de partes do material. Para tentar superar esse problema, pesquisadores vem estudando a incorporação de inibidores de corrosão para trazer uma proteção adicional ao revestimento metálico, os chamados “*smart coatings*”, que são capazes de liberar o agente anticorrosivo quando entra em contato com gatilhos específicos. Exemplos desses gatilhos são: a variação de pH, onde o inibidor é liberado quando o substrato metálico se encontra em um meio ácido, outro pode ser quando o revestimento detecta um meio com grande concentração salina, tal como a água do mar, que contém cerca de 3,5% de NaCl.

Os *smart coatings* podem ser produzidos a partir de multicamadas de polieletrólitos complexos com camadas de inibidores de corrosão. De acordo com Dos Santos de Macedo *et al.* (2020)³, estudaram a associação dos polieletrólitos poli(cloreto de dialildimetilamônio) (PDADMAC) e alginato de sódio para a construção de camadas de polieletrólitos via *layer-by-layer* (LbL)³. Na técnica LbL, um polieletrólito catiônico é associado com um polieletrólito de carga oposta, aniônico ou vice-versa, essas multicamadas podem ser feitas principalmente através da interação eletrostática. Um inibidor de corrosão conhecido para o aço carbono é o imidazol, estudos apontam que ao ser incorporado em hidróxidos duplos lamelares (HDL) apresentou cerca de 50% em eficiência anticorrosiva em meio de NaCl⁴. Sendo o imidazol, uma molécula com potencial zeta negativo, podendo ser intercalado entre as multicamadas do LbL.

Quando um revestimento é construído via LbL empregando um polieletrólito fraco, cujo grau de ionização depende do pH, um típico gatilho de abertura da camada pode ser a variação do pH. Por outro lado, visto que o LbL é construído via interações eletrostáticas, a força iônica do meio pode ser um outro gatilho de liberação do agente aprisionado entre as camadas. As cargas eletrostáticas são blindadas em solução contendo alta força iônica, por exemplo contendo cloreto de sódio (NaCl)⁵.

Visto as possibilidades de criação de revestimentos inteligentes via LbL, o presente trabalho tem como objetivo estudar a liberação do inibidor de corrosão imidazol de camadas dos polieletrólitos poli(cloreto de dialildimetilamônio) PDADMAC e alginato de sódio em um meio de NaCl 3,5% utilizando 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 (= 99%). Todos da marca Sigma-Aldrich. Para solução de cloreto de sódio utilizou-se NaCl PA (com teor de pureza de 99,5 %) da empresa Dinâmica.

As soluções de polieletrólitos foram preparadas em concentrações de 20 mM para a confecção do LbL e o imidazol na concentração de 0,5 M. Todas as soluções foram preparadas em água ultrapura e o pH das soluções de PE e imidazol foi corrigido para 10 com adição de solução de hidróxido de sódio (NaOH) de concentração de 1,0 M e 0,1 M para o LbL. A solução de NaCl foi de 0,6 M (3,5% m/v) com a medição do pH da solução.

O crescimento das multicamadas foi realizado sobre substratos de silício (Si), *wafer* de silício, 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. 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



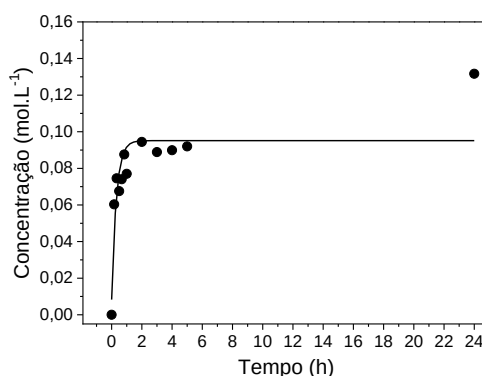
minutos. As demais camadas seguiram o mesmo procedimento de tempos de imersão e lavagem, a fim de se construir 8 camadas. O filme resultante com o imidazol incorporado apresentou a seguinte sequência de camadas: Si/PDADMAC/Alg/PDADMAC/IMI/PDADMAC/IMI/PDADMAC/Alg.

Os ensaios de liberação foram conduzidos em solução aquosa de cloreto de sódio 3,5% que apresentou o pH 5,73. Foi utilizado 10 mL de solução para imergir uma membrana de celulose para tubos de diálise com 4 *wafers* de silício (área superficial total 14,07 cm²) revestidos com 8 camadas em temperatura ambiente e mantidos em repouso. Os ensaios de liberação foram conduzidos cerca de 1 hora após a confecção do filme polimérico. Foram coletadas alíquotas de 3,0 mL, analisadas por medidas de UV-Vis e devolvidas para o sistema ao longo do experimento por 24 horas. As primeiras análises foram feitas de 10 em 10 min durante a primeira hora e de hora em hora até a 5^a hora de experimento, e uma última análise após 24 horas de imersão na solução de NaCl.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O conhecimento do perfil de liberação de um inibidor pelo revestimento via LbL é importante para se estimar a concentração total de molécula ativa que pode ser obtida a partir do *smart coating* e a condição que o revestimento libera a molécula. A Figura 1 apresenta o perfil de liberação do imidazol do revestimento LbL sobre o *wafer* de silício quando exposto em solução de NaCl 3,5%. Através da Figura 1, pode-se observar que em meio de NaCl o inibidor apresenta uma liberação lenta durante as primeiras horas de ensaio, apresentando concentração de 0,06 M nos primeiros 10 min. de ensaios. O imidazol teve liberação máxima com 24 h de imersão, liberando 0,1 M.

Figura 1 - Concentração de imidazol em solução de NaCl 3,5%.



Fonte: Autor (2023).

Estudos indicam que uma concentração de 0,01 M de imidazol apresenta certa eficiência anticorrosiva no aço carbono em meio de NaCl 0,6 M⁴. Desta forma, é possível notar que o revestimento libera o agente corrosivo em meio salino 3,5% de NaCl e em concentração que este poderá desempenhar proteção. E, neste estudo pode-se inferir a liberação mediada pela blindagem eletrostática dos polieletrólitos do revestimento pelos íons em solução.

CONCLUSÕES

As análises de espectrometria UV-Vis indicaram a liberação do imidazol ao longo do tempo pelos polieletrólitos PDADMAC e alginato de sódio em meio de NaCl 3,5%. A partir do perfil de liberação foi confirmado que os polieletrólitos são capazes de liberar moléculas quando presentes neste meio salino.

AGRADECIMENTOS

À UFF, CAPES e CNPq pelo suporte financeiro e uso dos laboratórios, e à FAPERJ pelo apoio financeiro do projeto (260003/000686/2023).

REFERÊNCIAS

- [1]. BOWMAN, E. *et al.* **International Measures of Prevention, Application, and Economics of Corrosion Technologies Study**, Houston, 2016. Disponível em: <http://impact.nace.org/documents/Nace-International-Report.pdf>. Acesso em: 01 out. 2023.
- [2]. DIRAKI, A.; OMANOVIC, S. Smart PANI/epoxy anti-corrosive coating for protection of carbon steel in sea water. **Progress in Organic Coatings**, v. 168, p. 372-378, 2022.
- [3]. DOS SANTOS DE MACEDO, B. *et al.* Effect of pH on the complex coacervation and on the formation of layers of sodium alginate and pdadmac. **Langmuir**, v. 36, n. 10, p. 2510-2523, 2020.
- [5]. HOOD, M.; MARI, M.; MUÑOZ-ESPÍ, R. Synthetic strategies in the preparation of polymer/inorganic hybrid nanoparticles. **Materials**, v. 7, n. 5, p. 4057-4087, 2014.
- [4]. BENDINELLI, E. V. *et al.* Kinetic aspects of Mg-Al layered double hydroxides influencing smart corrosion protective behavior. **Materials Chemistry and Physics**, v. 238, p. 26-32, 2019.