



Avaliação de nanofilme inteligente obtido via *layer-by-layer*: Uma abordagem para a proteção contra a corrosão

Bastos, V.¹; Fernandes, N. F. C.¹; Vitorazi, L.¹; Almeida, T. C.¹

¹ Universidade Federal Fluminense, Departamento de Engenharia Metalúrgica e Materiais.

Palavras-chave: revestimento; polieletrólitos; imidazol; layer-by-layer.

INTRODUÇÃO

A corrosão de um material metálico é uma ação principalmente eletroquímica que depende do meio e das condições operacionais, levando a falhas que podem ser catastróficas¹. Com o intuito de reduzir prejuízos causados pela corrosão, os revestimentos poliméricos podem ser empregados, dentre eles, os contendo polieletrólitos (PEs) que são polímeros com grupos ionizáveis ou dissociáveis, carregados eletrostaticamente. Tais polímeros podem ser utilizados para confecção de revestimentos na forma de filmes finos em camadas sequenciais via *layer-by-layer* (LBL) ou deposição camada por camada, onde a aderência dessas camadas é feita principalmente através de interação eletrostática entre as espécies².

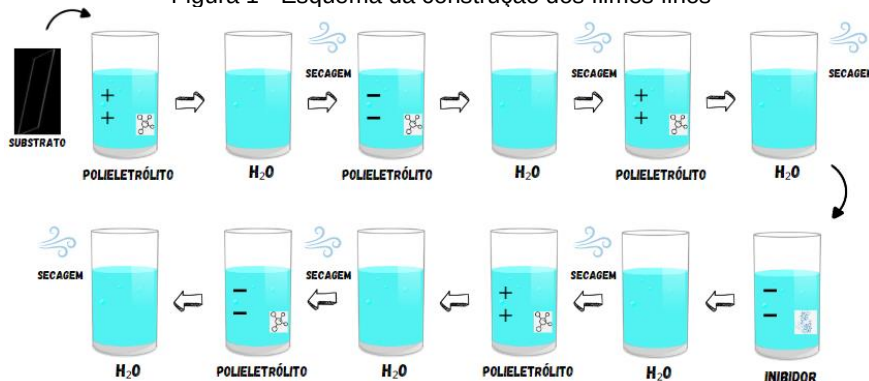
Para determinação da sequência de construção desses filmes, medidas de potencial zeta (PZ) são empregadas para quantificar o sinal e a magnitude de cargas superficiais de espécies em solução³. A partir dessas medidas, a metodologia aplicada para deposição dos filmes define que após a construção de uma camada com polieletrólito de carga positiva (policação) a camada seguinte deve ser construída a partir de um polieletrólito negativo (poliânion). Esses revestimentos feitos de PEs permitem incorporar diferentes moléculas e liberá-las em determinadas condições. No estudo em questão foi utilizado o inibidor de corrosão imidazol incorporado entre camadas de PEs. Para quantificar a concentração de inibidor que pode ser liberada em meios propensos a corrosão, a espectroscopia ultravioleta-visível (UV-Vis) foi utilizada, pois através da porção de luz absorvida quando um feixe de luz passa pela substância em estudo é possível relacionar valores de absorbância com valores de concentração⁴.

Dessa forma, este trabalho utilizou a técnica de deposição camada por camada, *layer-by-layer* (LbL), aprimorando metodologia bem estabelecida na literatura, para desenvolver um filme com os polieletrólitos de cargas opostas: polietilenimina (PEI) e gelatina bovina tipo b, em pH 10, com incorporação do inibidor de corrosão imidazol. Além disso, medidas de PZ foram utilizadas para determinação de cargas dos polieletrólitos e medidas de UV-Vis foram realizadas para caracterizar a cinética de liberação do inibidor de corrosão.

METODOLOGIA

Medidas de PZ foram realizadas em um equipamento Litesizer 700, Anton Paar, para as soluções aquosas dos polieletrólitos nos pH 4 e 10 com o objetivo de determinar a sequência de construção dos filmes. As soluções de PEs foram preparadas em concentrações de 0,2% m/v, para a confecção dos filmes e medidas de PZs. Para aplicação das camadas pela técnica LBL, em um equipamento CDC 1000 da marca CCB Equipamentos, lâminas de vidro foram utilizadas como substrato e foram imersas na solução do polímero catiônico, PEI, seguido de lavagem por imersão e secagem sob fluxo de ar comprimido. Essa mesma metodologia foi seguida para a aplicação das demais camadas, como mostra a Figura 1, apenas aumentando a quantidade de camadas do inibidor para três, totalizando dez camadas, na seguinte ordem: PEI/gelatina/PEI/inibidor/PEI/inibidor/PEI/inibidor/PEI/gelatina. Foram empregadas duas concentrações de solução de inibidor na imersão, dentre elas, 0,1 e 0,3 mol L⁻¹.

Figura 1 - Esquema da construção dos filmes finos



Fonte: Próprio autor (2024).

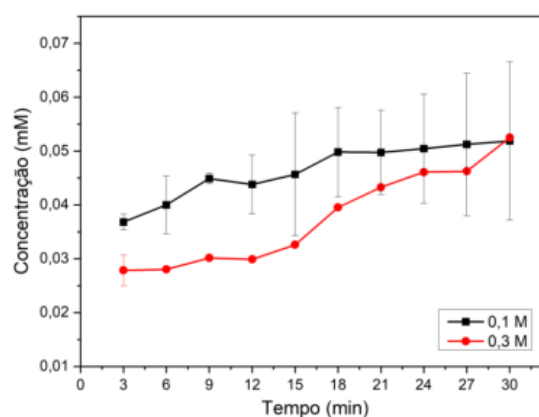
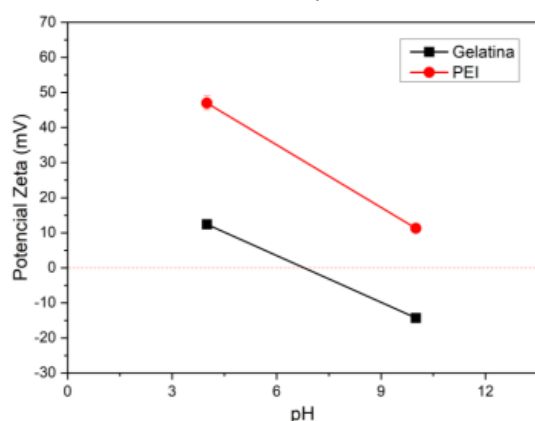


Os ensaios de liberação do inibidor de corrosão foram realizados a partir da imersão do vidro revestido em solução de ácido clorídrico (HCl) em pH 4, nos quais, alíquotas foram analisadas via espectroscopia UV-Vis. O experimento foi realizado em um espectrofotômetro de feixe único, marca Bel Photonics, modelo UVM51.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 2a apresenta os valores de PZ para os polieletrólitos PEI e gelatina nos pH 4 e 10, cujos PZs foram opostos em pH 10, possibilitando o emprego dessa condição de pH na confecção de filmes via LbL. Já a Figura 2b apresenta as curvas de liberação de imidazol em solução aquosa em pH 4. Inicialmente, observou-se uma maior liberação para o filme construído na concentração de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. No entanto, com o avanço do tempo de liberação, esse sistema mostrou uma tendência a se estabilizar, enquanto a curva dos filmes feitos com a concentração de $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ de imidazol apresentou um crescimento significativo, sem alcançar estabilidade. Isso sugere um potencial de liberação mais alto para esse sistema, ou seja, uma maior concentração de inibidor está sendo direcionada para o meio e essa liberação é primordial para que haja possibilidade de proteger metais contra a corrosão. A avaliação da liberação do inibidor é fundamental para determinar a concentração liberada do mesmo no meio. Além disso, essa análise é determinante para compreender a cinética de liberação, permitindo realizar ajustes para que seja possível tornar o sistema de estudo em questão, PEI/gelatina/imidazol, mais eficaz na proteção contra a corrosão.

Figura 2 - Potencial zeta em amostras de PEI e gelatina a 0,2% (m/V) (a) e Estudo de liberação em soluções HCl em pH 4 (b)



Fonte: Próprio autor (2024).

CONCLUSÕES

A técnica de deposição *layer-by-layer* foi adequada para a incorporação do inibidor de corrosão entre camadas dos polieletrólitos PEI e gelatina bovina tipo b. Estudos de liberação do inibidor, imidazol, apresentaram resultados positivos sofrendo influência da concentração em que as camadas do mesmo foram depositadas.

AGRADECIMENTOS

À FAPERJ pela bolsa de Iniciação Científica, ao Laboratório de Polímeros, Nanomateriais e Química Supramolecular, ao Laboratório Multiusuários de Caracterização de Materiais (LMCM) (UFF).

REFERÊNCIAS

- [1] DAVIS, J. R. **Corrosion: understanding the basics**. Ohio: ASM International Materials Park, 2000.
- [2] DAS, B. P.; TSIANOU, M. From polyelectrolyte complexes to polyelectrolyte multilayers: Electrostatic assembly, nanostructure, dynamics, and functional properties. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 244, p. 71-89, 2017.
- [3] LUNARDI, C. N. *et al.* Experimental methods in chemical engineering: Zeta potential. **Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 99, n. 3, p. 627-639, 2021.
- [4] SKOOG, D. A. *et al.* **Fundamentos de química analítica**. 9. ed. São Paulo: Cengage Learning, 2009.
- [5] BASTOS, V. *et al.* Obtenção de *layer-by-layer* utilizando PEI e gelatina em substrato de vidro. In: ENCONTRO NACIONAL DE ESTUDANTES DE ENGENHARIA METALÚRGICA, DE MATERIAIS E DE MINAS (ENEMET), 22º, **Anais**, São Paulo, 2024.