


INTRODUÇÃO

- A modificação superficial da sílica com moléculas orgânicas tem sido proposta para tratamentos ou revestimentos a fim de melhorar o desempenho anticorrosivo em ligas de alumínio.
- A escolha da molécula funcional a ser imobilizada exerce um papel fundamental na eficiência da inibição contra a corrosão. As bases de Schiff, mais precisamente o ligante de Salen, cuja molécula apresenta como sítio de adsorção um conjunto formado por dois átomos de nitrogênio e dois de oxigênio, apresentam elevada capacidade de adsorção através da formação de complexos estáveis com a maioria dos metais de transição e em diferentes estados de oxidação.
- O objetivo do presente trabalho é desenvolver um tratamento anticorrosivo a partir da organofuncionalização da sílica com o ligante de Salen para ligas de alumínio 2024-T3.
- A sílica utilizada no presente trabalho é oriunda da casca de arroz, contemplando a sustentabilidade pelo reaproveitamento deste resíduo agroindustrial.

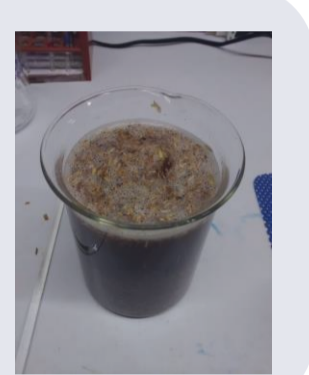
MATERIAIS E MÉTODOS

➤ **Síntese do Ortossilicato de Salen:** Para a obtenção do ortossilicato organofuncionalizado a partir da casca de arroz, realizaram-se várias etapas, exibidas no esquema a seguir:

Solubilização da matéria orgânica: Casca em contato com água régia HCl:HNO₃ (3:1) v/v



Oxidação da matéria orgânica: Cascas em contato com solução piranha H₂SO₄:H₂O₂ (2:1) v/v



Intermediário funcionalizado: Reação da sílica obtida com 1,2-dicloroetano

Si(OH)4 + ClCCl >> Si(OH)3(OCH2CH2Cl) + HCl

70°C, 2 horas

Tratamento térmico: 4 horas a 600°C em atmosfera de ar para remover compostos carbônicos

Obtenção do Ortossilicato de Salen:

Si(OH)3(OCH2CH2Cl) + Salen >> Si(OH)2(OCH2CH2O-Salen) + HCl

Obtenção do Salen Sódico:

Salen + NaOH >> Salen-Na + H2O

70°C, 1 hora

Obtenção do Ligante de Salen

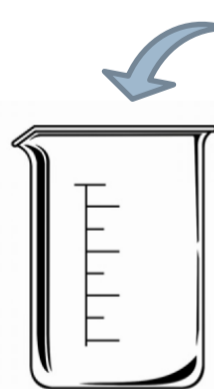
2 Salicylic acid + Diamine >> Salen + H2O

70°C, 2 horas

➤ **Pré-tratamento das amostras:** As placas de alumínio foram polidas com lixas de granulometria de 280 a 2000, lavadas em água destilada e secas com ar quente. As amostras foram imersas em solução desengraxante por 15 minutos usando 70g/L de Klintex a 70°C, e após realizou-se lavagem em abundância e secagem com ar quente. Finalizou-se o pré-tratamento com imersão por 15 minutos em solução 20% massa/massa de HNO₃ em água, seguida de lavagem e secagem com ar quente.

➤ **Deposição dos filmes de Ortossilicato de Salen:** Preparou-se uma solução de Ortossilicato de Salen conforme descrito abaixo, sob agitação durante 1h à temperatura ambiente.

50 % Etanol (v/v)
50 % H₂O (v/v)
3000 ppm Ortossilicato de Salen



Um ciclo de deposição do filme é demonstrado a Figura 1:

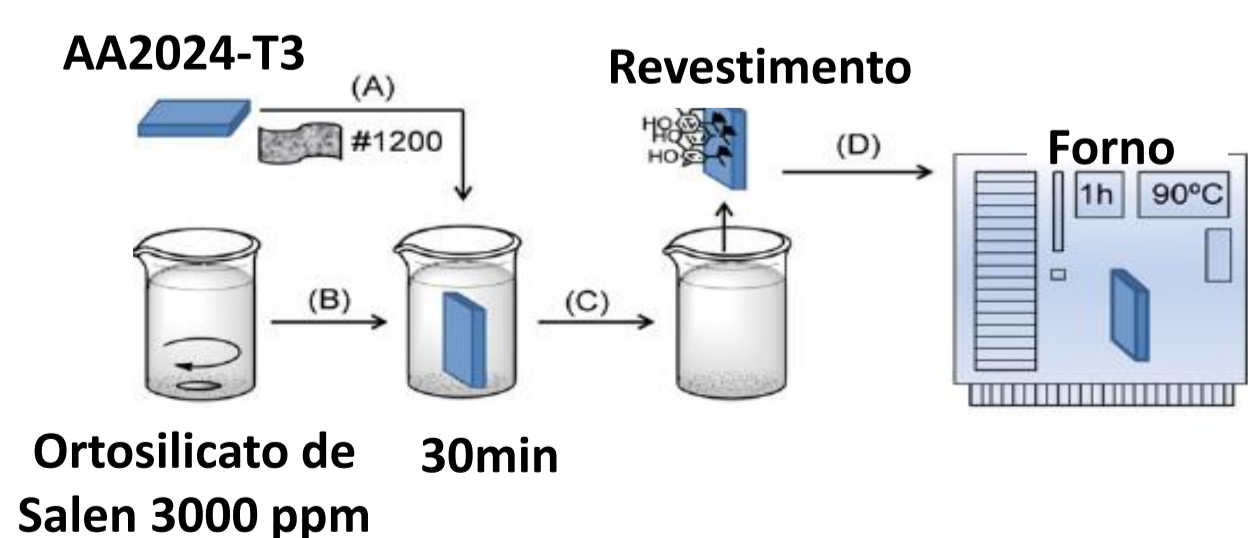


Figura 1: Esquema de deposição dos revestimentos (Adaptado de V. Dalmoro et al. *Applied Surface Science* 273 (2013) 758-768).

➤ **Ensaios eletroquímicos e analíticos:** Medidas de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS) foram realizadas em modo potenciostático no potencial de circuito aberto (OCP), utilizando um potenciostato PGSTAT/AUTOLAB. A solução de ensaio utilizada foi NaCl 0,05 mol.L⁻¹.

• Eletrodos: Eletrodo de Trabalho AA2024-T3 (área exposta de 1 cm²); Eletrodo de Referência: Calomelano; Contra Eletrodo:Pt.

RESULTADOS

- A análise por Infravermelho confirmou os resultados esperados para cada etapa do processo de síntese realizado, como é possível ver pelos picos mostrados na Figura 2.

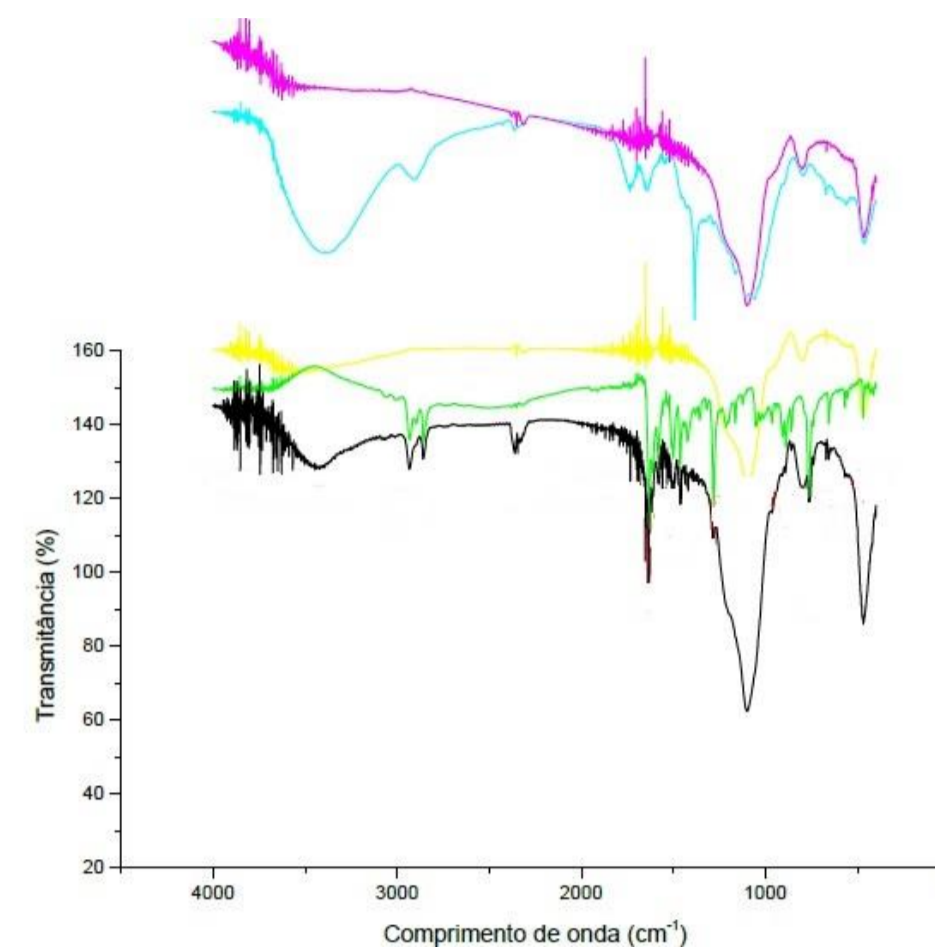


Figura 2: Curvas de infravermelho das amostras após oxidação da matéria orgânica (-), após tratamento térmico (-), do intermediário funcionalizado (-), do Ligante de Salen (-) e do Ortossilicato de Salen (-)

- As curvas de Tafel mostradas na Figura 3 indicam uma significativa redução nas correntes em presença do tratamento à base do ortossilicato de salén bem como um aumento significativo no potencial e corrosão que é atribuído ao aumento do caráter protetor conferido por este tratamento.

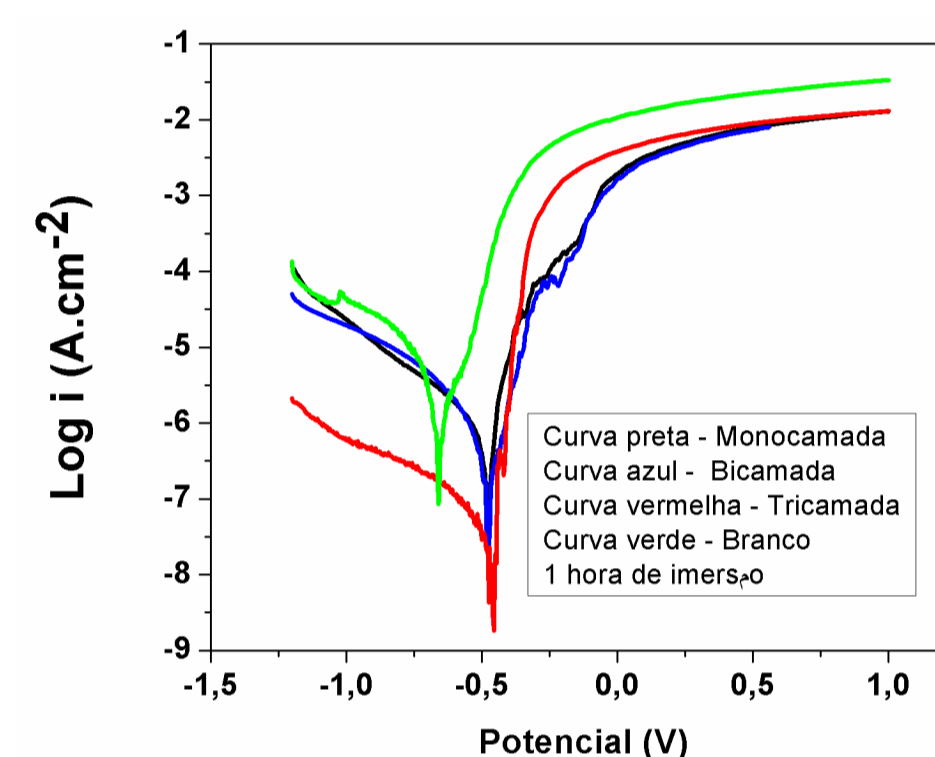


Figura 3: Log |Z| versus Log f da liga AA2024-T3 sem tratamento (■), monocamada (■), bicamada (■) e tricamada (■) após 1 hora de imersão em solução 0.05 mol.L⁻¹ NaCl

- Todas as amostras contendo o tratamento à base de ortossilicato de Salén apresentam um aumento nos valores de impedância na região das baixas frequências para 1 hora de imersão da liga de alumínio 2024-T3 em NaCl 0,05mol/L (Figura 4 A). O tratamento tricamada é o que promove o maior valor de impedância total, o que conjuntamente com o alargamento do perfil do ângulo de fase em uma ampla faixa de frequência (Angulo de fase *versus* Log f) indica uma deposição eficiente do Ortossilicato de Salen diminuindo à suscetibilidade contra a corrosão.
- O tratamento tricamada sugere a formação de uma segunda constante de tempo em Log f = -0,48 = 0,33 Hz com boas características capacitivas em comparação a amostra não tratada (Log f = -0,43 = 0,37 Hz).
- Com o aumento do tempo de imersão de 1 hora para 3 dias é possível observar uma redução na resistência contra a corrosão, entretanto o tratamento tricamada mantém sua superioridade quanto à proteção contra a corrosão em comparação com os demais tratamentos (Figura 4 B).

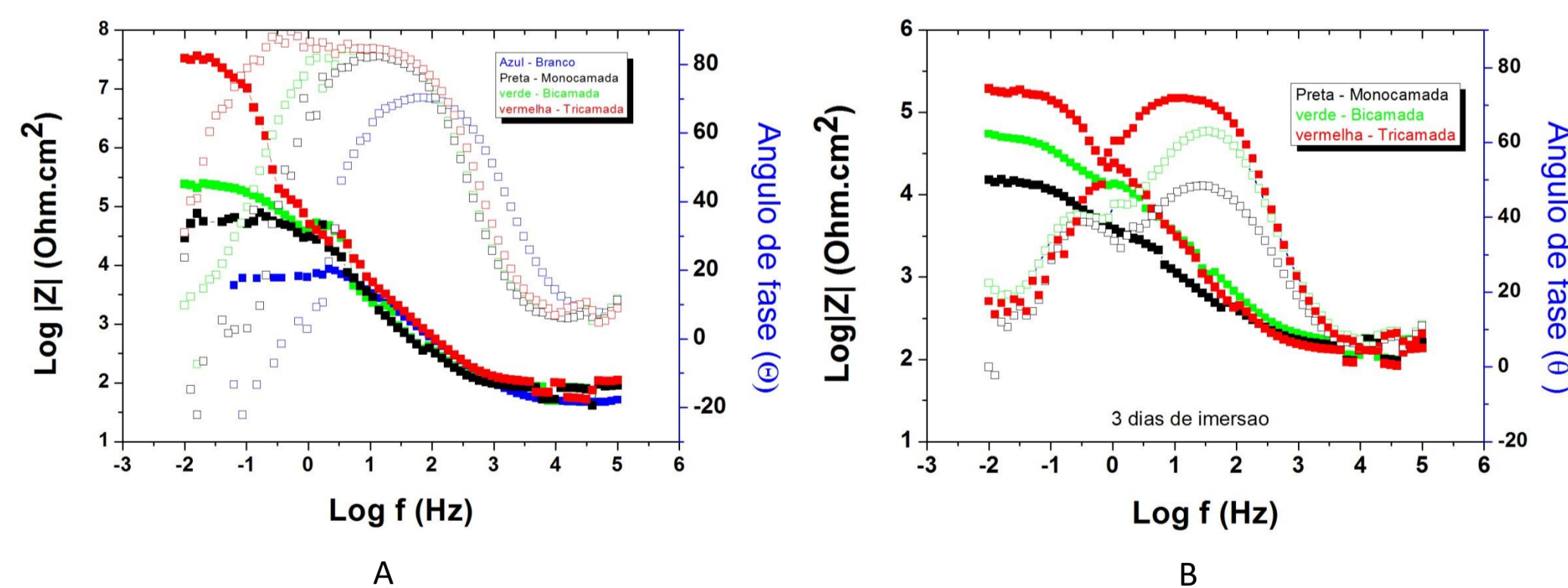


Figura 4: Log |Z| versus Log f da liga AA2024-T3 sem tratamento (■), monocamada (■), bicamada (■) e tricamada (■) após 1 hora de imersão em solução 0.05 mol.L⁻¹ NaCl (Figura A) e após 3 dias de imersão (Figura B)

CONCLUSÃO

- O estudo realizado mostrou resultados bastante promissores para o tratamento efetuado em tricamada, devido aos maiores valores de potencial de corrosão, corrente de corrosão, resistência à polarização, impedância total e ângulos de fases.
- Tais resultados são atribuídos a forte interação da superfície do alumínio com os grupos silanóis, do ortossilicato, e as regiões fortemente hidrofílicas, do ligante de Salen.
- A fim de melhorar o comportamento anti-corrosivo do tratamento com Ortossilicato de Salen, estudos continuam a ser realizados.

Agradecimentos:

Sílvia Tamborim, Aline Tavares e Suelen Cendron