

Copyright 2010, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2010, em Fortaleza/CE no mês de maio de 2010.

As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

## Preparação e caracterização de xerogel híbrido para proteção anticorrosiva do cobre

Denise S. Azambuja<sup>1</sup>, Geraldo B. Machado<sup>2</sup>, Débora F. Gay<sup>3</sup>, Sílvia M. Tamborim<sup>4</sup>, Tania M.H. Costa<sup>5</sup>, Edilson V. Benvenuti<sup>6</sup>

### Abstract

A silica based hybrid material containing the double charged 1,4-(silylpropyl)diazoniabicyclo[2.2.2]octane chloride group, dispersed in the etiltrimethylamonium bromide (CTAB) surfactant, was deposited on copper. The corrosion behavior of the coated copper was studied in a 0,1 mol.L<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution. The experiments were performed with a copper sample coated with this hybrid xerogel dispersed in CTAB. The obtained results have showed an improved corrosion resistance comparatively to bare copper and to copper coated with the same xerogel non dispersed in CTAB. This feature was interpreted based on the action of CTAB surfactant, which improves the hybrid xerogel film reticulation, according to SEM and EIS analysis. Thus, this novel hybrid xerogel synthesized by the sol-gel method allows the formation of a protective coating showing different anticorrosive properties depending on the amounts of CTAB dispersed in the hybrid film.

### Resumo

O material híbrido a base de sílica contendo o grupo duplamente carregado cloreto de 1,4-(sililpropil)diazoniabíciclo[2.2.2]octano, disperso no surfactante brometo de cetiltriethylamônio (CTAB), foi depositado sobre cobre. O comportamento corrosivo do cobre recoberto foi estudado em 0,1 mol.L<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Os experimentos realizados com o cobre revestido com o híbrido xerogel disperso em CTAB mostrou um aumento na resistência à corrosão comparativamente ao cobre sem revestimento e ao cobre revestido com o mesmo xerogel não disperso em CTAB. Os resultados mostraram um aumento da resistência à corrosão providenciada ao substrato de cobre foi obtida para a concentração de 1 mmol de CTAB fato atribuído à presença do surfactante CTAB que aumenta a reticulação, conforme análise de MEV e EIE. Este novo híbrido xerogel sintetizado pelo método sol-gel permite a formação de um revestimento protetor, sendo as propriedades anticorrosivas dependentes da quantidade de CTAB dispersa no filme híbrido.

**Palavras-chave:** corrosão, cobre, xerogel, impedância eletroquímica

<sup>1</sup> Professora Doutora em Engenharia Química - UFRGS

<sup>2</sup> Mestre em Química – UFRGS

<sup>3</sup> Doutora em Química – UFRGS

<sup>4</sup> Professora Doutora em Ciências dos Materiais – UFRGS

<sup>5</sup> Professora Doutora em Química – UFRGS

<sup>6</sup> Professor Doutor em Química - UFRGS

## Introdução

Filmes de silano têm constituído uma excelente alternativa ambientalmente correta para proteção contra a corrosão do aço, ligas e metais, especialmente alumínio, cobre, ferro e magnésio [1-9]. Estes, fornecem resultados bastante promissores quanto a resistência à corrosão devido a sua propriedade barreira associada à boa adesão ao substrato metálico. Substratos de cobre corroem-se facilmente em ambientes contendo ânions como: sulfato ( $\text{SO}_4^{-2}$ ), cloreto (Cl) e nitrato ( $\text{NO}_3^{-1}$ ) em soluções aeradas. O mecanismo de corrosão do cobre em meio contendo íons  $\text{SO}_4^{-2}$  mostra que este se converte, através de um mecanismo de corrosão, em óxido cuproso e cúprico, segundo as reações mostradas abaixo [8, 9]:



O desempenho anticorrosivo dos silanos podem ser aumentados pela utilização de bis-silanos ao invés de monosilanos [1-4, 8], da adição de inibidores de corrosão ao filme [4,9] e também uma mistura de silanos. Todas as alternativas citadas visam um efeito sinérgico que aumente as propriedades de resistência à corrosão, gerando um filme mais compacto, aderente e capaz de exibir um comportamento eletroquímico mais capacitivo. Ciente que os silanos comerciais utilizam significativas concentrações de álcool no banho de deposição dos filmes [1-9], e considerando que as leis de regulamentação ambientais vigentes contemplam o aumento de produtos e processos que minimizem ou não causem nenhum impacto ambiental, procurou-se sintetizar um novo material híbrido xerogel contendo o grupo duplamente carregado cloreto de 1,4- (silylpropil) diazoniabicyclo[2.2.2]octano, disperso em diferentes concentrações do surfactante brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB). Este produto torna possível o processo de deposição do filme utilizando como solvente somente água, tornando o procedimento mais favorável financeiramente e mais ambientalmente correto. A utilização deste híbrido como uma alternativa de revestimento protetor para o cobre foi avaliada neste trabalho por meio de ensaios eletroquímicos e microscopia eletrônica de varredura.

## Revisão bibliográfica

O desenvolvimento de métodos adequados de prevenção e controle da corrosão proporciona não somente a redução de prejuízos financeiros, bem como evitam a ocorrência de danos ao homem e ao meio ambiente.

Nesse sentido, novas tecnologias têm sido propostas visando substituir os tratamentos à base de Cr(VI) que, apesar de fornecerem uma excelente proteção contra a corrosão, são tóxicos e carcinogênicos.

Os tratamentos a base de silanos têm mostrado resultados bastante promissores na proteção à corrosão de metais e ligas, os quais são bastante utilizados nas indústrias de automóvel, aviões, sistemas de geração e distribuição de energia. No geral, os tratamentos à base de silanos têm sido amplamente estudados sobre o alumínio e suas ligas, o magnésio e suas ligas e o aço-carbono e galvanizado. Tais tratamentos utilizam um composto de silano ou uma mistura destes, atuando como uma camada barreira na proteção à corrosão passiva. Em certos casos, os silanos podem ser dopados com inibidores de corrosão intensificando o seu desempenho anticorrosivo.

Nos últimos anos, tem sido desenvolvida uma intensa pesquisa sobre pré-tratamentos à base de silanos, com o objetivo de compreender o seu desempenho anticorrosivo [1-8]. Tal fato é consequência da necessidade de produzir novos pré-tratamentos protetores contra a corrosão

que permitam a substituição dos pré-tratamentos à base de cromatos (banhos de cromatização). Isso porque o atual processo de pintura ainda envolve a aplicação de uma camada de cromato como pré-tratamento sobre o metal contendo uma camada de óxido formada naturalmente. A seguir, é aplicada uma camada de tinta chamada de *primer*, também contendo pigmentos de cromo, sendo por fim aplicada uma segunda camada de tinta (*top coating*), que fornece o acabamento à peça. É praticamente consenso que a camada de cromatização seja constituída por compostos de cromo trivalente e hexavalente e por composto do metal base (cromatos ou óxidos) [1,9]. Os novos sistemas que têm sido propostos objetivam no futuro substituir completamente as camadas contendo cromo, devido as suas propriedades carcinogênicas e tóxicas, bem como elaborar uma única camada contendo silano e tinta (denominada de *super primer*), o que torna o processo ambientalmente mais correto e diminui a complexidade do processo de revestimento [10]. Esse contexto pode ser mais bem visualizado na Figura 1 abaixo. Estes procedimentos têm atraído o interesse de muitas indústrias, uma vez que contribuem também para a aderência dos sistemas de pintura que são aplicados posteriormente.

## Parte Experimental

### *Síntese*

A mistura reacional do híbrido disperso no surfactante foi composta por 10 mmol de 4-diazabicyclo [2,2,2]octano (DABCO) dissolvido em 20 ml de dimetilformamida (DMF) e 16 mmol 3-chloropropiltrimethoxisilano (CTPMS). A mistura reacional do híbrido disperso no surfactante CTAB foi feita pela inserção de 1 mmol ou 4 mmol de brometo de cetiltriethylamônio (CTAB). Ambas as misturas foram aquecidas por 72 h sob refluxo e agitação em atmosfera de argônio. O sólido branco resultante obtido nesta etapa foi lavado com álcool metílico e seco a 60 °C por 2 h. O precursor orgânico não-disperso em CTAB foi denominado como cloreto de di-3-n-propiltrimethoxisilil (1,4-diazoniabicyclo[2,2,2]octano) ou  $(R_2dabco)Cl_2$  onde  $(R = H_3CO)_3Si(CH_2)_3-$ .

A síntese do xerogel foi feita dissolvendo 0,760 g do  $(R_2dabco)Cl_2$  em 25 ml de formamida contendo 0,1 ml de ácido fluorídrico e 1,5 ml de água. Esta mistura foi aquecida a 60 °C com posterior adição de 7 ml de etanol, 3,1 ml de TEOS e 0,3 ml de água sob constante agitação. Esta mistura foi deixada por 30 dias aberta a atmosfera numa temperatura de  $(40 \pm 1)^\circ C$ , para evaporação do solvente e reticulação do material. O híbrido xerogel resultante foi designado como D25, considerando a fração de 25 % do precursor orgânico e 75 % de precursor inorgânico.

A síntese do híbrido xerogel contendo  $(R_2dabco)Cl_2/CTAB\_P2$  foi feita seguindo o mesmo processo acima descrito e foi denominado D25P2.

Entretanto a síntese do híbrido xerogel contendo  $(R_2dabco)Cl_2/CTAB\_P4$  foi feita dissolvendo-se este precursor em uma mistura contendo 25 ml de formamida 0,1 ml de ácido fluorídrico e 0,75 ml de água. Esta mistura foi aquecida até 60 °C com posterior adição de 7 ml de etanol, 1,6 ml de TEOS e 0,3 ml de água sob constante agitação. Esta mistura foi deixada sob descanso por 30 dias, aberta na atmosfera e na temperatura constante de  $(40 \pm 1)^\circ C$ , para gelatinização e evaporação do solvente. O híbrido xerogel resultante foi designado como D40P4, considerando a fração de 40 % de precursor orgânico e 60 % de precursor inorgânico.

### *Tratamento superficial*

Chapas de cobre (99,99 %) foram polidas com lixas de granulometria de 150 até 1200, lavadas com água destilada, desengraxadas com álcool e secas sob ar quente (80 °C). Após o

pré-tratamento com NaOH 0,5 mol.L<sup>-1</sup>, durante 3 min foi realizado. As chapas foram lavadas com água destilada e secas em estufa a 60 °C por 15 min. As amostras que receberam este pré-tratamento foram denominadas de branco.

### ***Processo de deposição dos filmes***

Três tipos de camadas foram ensaiadas:

- imersão em solução saturadas de D25, D25P2 ou D25P4 (obtida por dissolução de 438 mg/20 ml água) a 40 °C durante 30 min;
- secagem em estufa a 60 °C.

Após a cura a área da superfície foi delimitada com resina acrílica com uma área exposta aparente de 1 cm<sup>2</sup>.

### **Técnicas Experimentais**

Todos os testes eletroquímicos foram realizados em uma célula convencional de três eletrodos, sendo o eletrodo de referência o eletrodo de calomelano saturado, o eletrodo de trabalho chapas de Cu com 1 cm<sup>2</sup> de área exposta e o eletrodo auxiliar uma fita de platina. As medidas de EIE foram realizadas num parêntese da marca autolab modelo PGSTAT 30 em uma faixa de frequência de 100K Hz até 10m Hz e com uma amplitude de voltagem senoidal de 10mV. Todas as medidas de EIE foram realizadas no potencial de circuito aberto do sistema.

As medidas de microscopia eletrônica de varredura foram realizadas em um equipamento JSM-5800 da marca Jeol.

Não foram descritos os ensaios de caracterização e os de impedância. Pediu-se fazer um breve relato .

## **Resultados e Discussões**

### ***Caracterização do híbrido xerogel por microscopia eletrônica de varredura (MEV)***

Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram realizadas em um aparelho Jeol modelo JSM 5800 utilizando-se 20 kV.

As imagens de MEV dos híbridos xerogéis D25 (A) and D40 (B) estão apresentadas na Figura 2. É possível observar que, apesar dos diferentes conteúdos de material orgânico e de CTAB, as imagens são bastante similares e compactas.

A vista de topo e de secção transversal na superfície do cobre revestida com D25-1 mostrou que o filme se encontra distribuído homogeneamente e tem uma espessura de cerca de 5 μm (Figura 3).

### ***Medidas de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica***

Comparando-se o comportamento eletroquímico do cobre nú (branco), o cobre revestido com os xerogéis D25, D25P2 e D40P4 é possível observar por meio da Figura 4 que a presença dos filmes aumenta a resistência à corrosão destes materiais. Mais ainda, é nitida a melhora na eficiência anticorrosiva nos filmes contendo CTAB como os filmes D25P2 e D25P4 . Entretanto para os filmes de D25P2, ou seja os que contém 1 mmol do surfactante CTAB, o comportamento anticorrosivo foi mais pronunciado conforme valores de resistência a corrosão encontrados (Tabela 1).

De acordo com a Tabela 1, onde  $R_1$ : Resistência da solução,  $R_2$ : resistência associada ao filme do híbrido xerogel, CPE: elemento constante de fase relacionado com a capacitância não ideal do filme de híbrido xerogel e  $Z_w$ : Impedância de Warburg associada ao comportamento de difusão através do filme, é possível observar que as propriedades relacionadas com o processo de difusão ( $Z_w$ ) permanecem praticamente inalterados com o aumento do tempo de imersão. Conforme os valores de  $R_2$  é plausível supor que este filme apresenta eficiente resistência a corrosão para os tempos de imersão testados.

### Conclusões

O novo híbrido xerogel sintetizado contendo o grupo duplamente carregado cloreto de 1,4-(silylpropil)diazoniabicyclo[2.2.2]octano disperso em brometo de cetiltriethylamônio (CTAB) mostrou um aumento da resistência a corrosão quando depositado sobre a superfície do cobre (99,99 %). A melhor eficiência anticorrosiva foi obtida para o filme de D25P2 contendo 1 mmol do surfactante CTAB.

Agradecimentos :CNPq,CAPES.

### Referências bibliográficas

1. Palomino, L.E.M., Suegama, P.H., Aoki, I.V., Pászti, Z., de Melo, H.G., Investigation of the corrosion behaviour of a bilayer cerium-silane pre-treatment on Al 2024-T3 in 0.1 M NaCl, **Electrochimica Acta.**, Elsevier, v.52,n.27 , p.7496 - 7505 (2007)
2. Palanivel, V., Huang, Y., Van Ooij, W.J., Effects of addition of corrosion inhibitors to silane films on the performance of AA2024-T3 in a 0.5 M NaCl solution, **Progress in Organic Coatings**,Elsevier, v. 53, n.2, p.153 - 168 (2005)
3. Zheludkevich, M.L., Serra, R., Montemor, M.F., Yasakau, K.A., Salvado, L.M.M., Ferreira, M.G.S., Nanostructured sol-gel coatings doped with cerium nitrate as pre-treatments for AA2024-T3: Corrosion protection performance **Electrochimica Acta.**, Elsevier, v.51, n.2, p.208 - 217 (2005).
4. Montemor, M.F., Ferreira, M.G.S., Electrochemical study of modified bis-[triethoxysilylpropyl] tetrasulfide silane films applied on the AZ31 Mg alloy, **Electrochimica Acta.**,Elsevier, vol. 52, n.27, p.7486 – 7495(2007)
5. Trabelsi, W., Dhouibi, L., Zheludkevich, M.L., Montemor, M.F., The use of pre-treatments based on doped silane solutions for improved corrosion resistance of galvanised steel substrates, **Surface and Coatings Technology**, vol. 200, n.14/15, p.4240- 4240 (2006)
6. Ferreira, M.G.S., Duarte, R.G., Montemor, M.F., Simões, A.M.P., Silanes and rare earth salts as chromate replacers for pre-treatments on galvanised steel **Electrochimica Acta.**, Elsevier, vol. 49, n.17/18, p.2927-2935 (2004)
7. Qafsaoui, W., Blanc, Ch., Roques, J., Pebere, N., Srhiri, A., Mijoule, C., Mankowski, G., **Journal of Applied Electrochemical.**, 2001, vol. 31, p.223.
8. Tamborim, S.M., Azambuja, D.S., Maisonnave, A.P.Z., Englert, G.E., An electrochemical and superficial assessment of the corrosion behavior of AA 2024-T3 treated with metacryloxypropylmethoxysilane and cerium nitrate. **Surface and Coatings Technology**,Elsevier, v. 202, p.5991 – 6001 (2008)
- 9 Tamborim, S.M.. **Revestimentos anticorrosivos à base de silanos sobre a liga de alumínio 2024-T3**. 2009. 1º Cap.. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais) – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.

10 Seth, A., VanOijj, W.J., Puomi, P., Yin, Z., Shivane, C., Novel, one-step, chromate-free coatings containing anticorrosion pigments for metals –An Review and Mechanistics study, *Progress in Organic Coatings*, Elsevier, v.58, n.2, p.136-145 (2007)

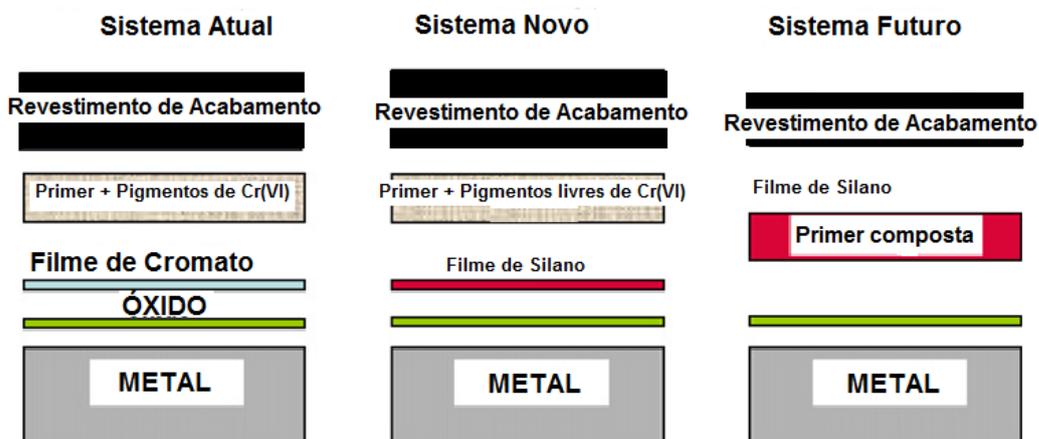


Figura 1- Esquema de pintura industrial com aplicação de camada de silano e tinta [10]. Se possível, pede-se que a Figura seja refeita com os dizeres em português.

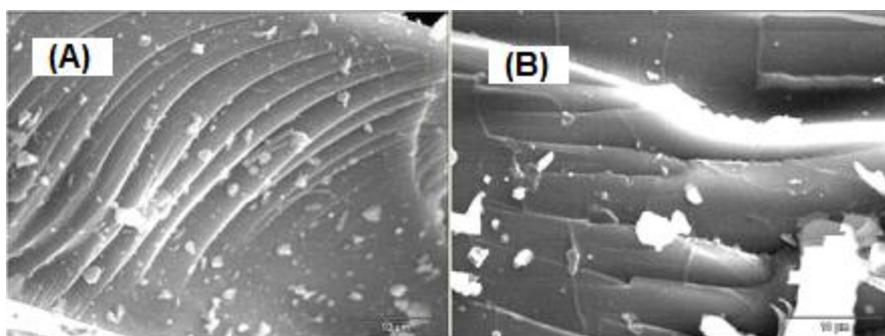


Figura 2 - Imagem de MEV dos híbridos xerogéis: D25P2 (A) e D40P4 (B).

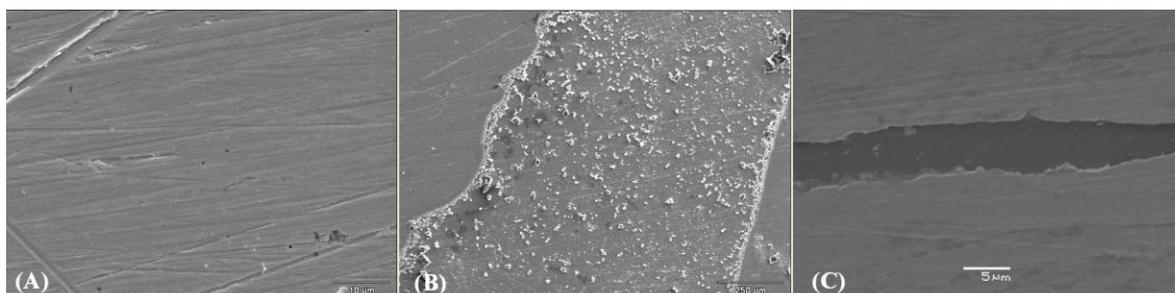


Figura 3 - (A) Imagem de MEV da superfície do cobre revestida; (B) Imagem de MEV da superfície do cobre revestida com D25P2; (C) Imagem de MEV da secção transversal do filme de xerogel D25P2 depositado entre duas placas de cobre.

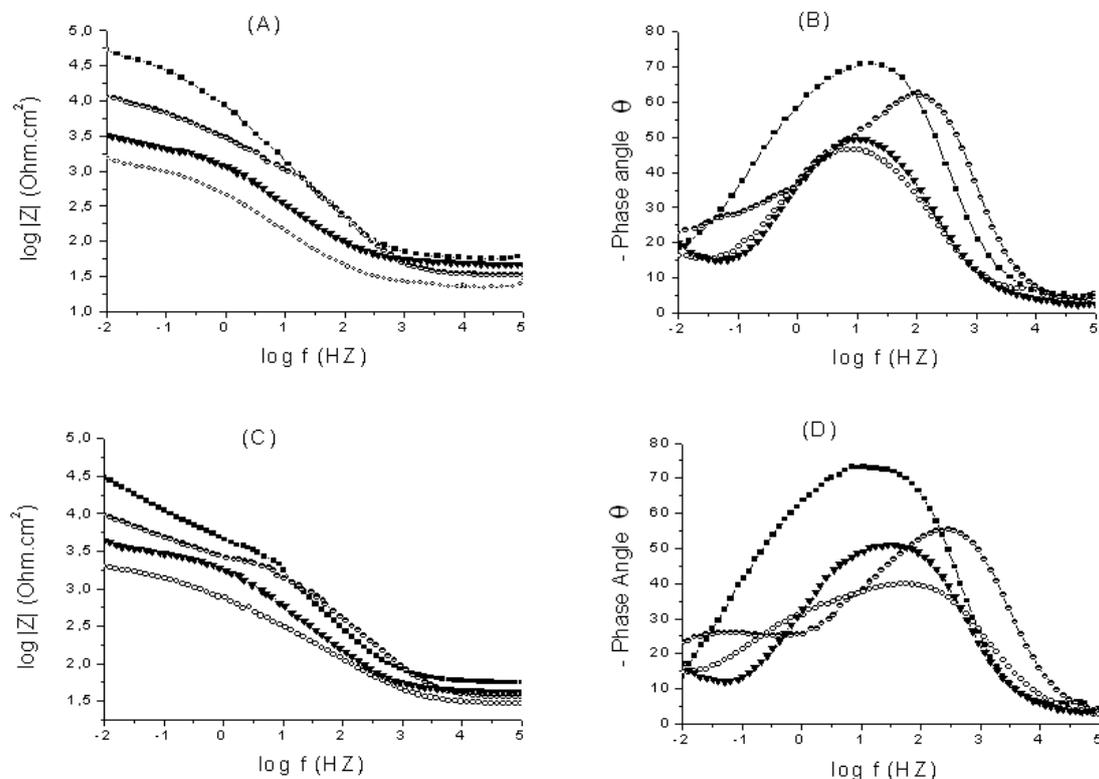


Figura 4 - Diagrama de Bode do cobre sem revestimento ( O ), do cobre revestido com D25 (■), D25P2 (▼) e D40P4 (●) em Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 mol.L<sup>-1</sup>, após diferentes tempos de imersão: (A) e (B) 1 h, e (C) e (D) 24 h.

Tabela 1 - Valores de elementos de circuito equivalentes obtidos para simulação das curvas de EIE do cobre revestido com o filme de D25P2 em diferentes tempos de imersão em solução de sulfato de sódio.

Cobre revestido com filme de D25P2					
Tempo de imersão (h)	R <sub>1</sub> (Ω.cm <sup>2</sup> )	R <sub>2</sub> (k Ω.cm <sup>2</sup> )	CPE (μF.cm <sup>-2</sup> )	n	Z <sub>w</sub> (Ω.cm <sup>2</sup> )
1	33	28	25	0.86	7692
24	34	28	25	0.86	7599
120	72	13	7.6	0.80	6250
310	13	31	9.8	0.82	7691