

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PAMPA – UNIPAMPA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA - PPGENG**

SHEILA BONETTI

**SÍLICA DECORADA COM UMA BASE DE SCHIFF COMO REVESTIMENTO
ANTICORROSIVO PARA LIGA DE ALUMÍNIO 2024 – T3.**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Alegrete

2018

SHEILA BONETTI

**SÍLICA DECORADA COM UMA BASE DE SCHIFF COMO REVESTIMENTO
ANTICORROSIVO PARA LIGA DE ALUMÍNIO 2024 – T3**

Dissertação de Mestrado apresentada ao programa de Pós Graduação em Engenharia (PPENG) da Universidade Federal do Pampa, como requisito parcial para obtenção do Título de Mestre em Engenharia.

Orientadora: Prof.^a. Dr.^a. Sílvia Margonei Mesquita Tamborim.

Alegrete

2018

Ficha catalográfica elaborada automaticamente com os dados fornecidos
pelo(a) autor(a) através do Módulo de Biblioteca do
Sistema GURI (Gestão Unificada de Recursos Institucionais) .

B712s Bonetti, Sheila
SÍLICA DECORADA COM UMA BASE DE SCHIFF COMO REVESTIMENTO
ANTICORROSIVO PARA LIGA DE ALUMÍNIO 2024 - T3. / Sheila
Bonetti.
77 p.

Dissertação(Mestrado)-- Universidade Federal do Pampa,
MESTRADO EM ENGENHARIAS, 2018.
"Orientação: Sílvia Margonei Mesquita Tamborim."

1. Base de Schiff. 2. Ortosilicato. 3. Liga de alumínio
AA2024-T3. I. Título.

**SÍLICA DECORADA COM UMA BASE DE SCHIFF COMO REVESTIMENTO
ANTICORROSIVO PARA LIGA DE ALUMÍNIO 2024 – T3.**

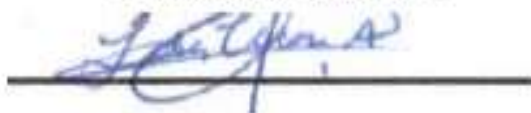
Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação Stricto Sensu em Engenharia – PPENG da Universidade Federal do Pampa, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia.
Área de concentração: Tecnologia de Materiais.

Dissertação defendida em: 04 de outubro de 2018.

Banca Examinadora:



Prof. Dr. Anelise Marlene Schimdt
Examinador/ Unipampa



Prof. Dr. Leliz Ticona Arenas
Examinador / UFRGS



Prof. Dr. Sílvia Margonei Mesquita Tamborim
Examinador/ UFRGS

Agradeço primeiramente a DEUS, por ter me dado a permissão de chegar até aqui, e por toda a força concedida na concretização desse sonho.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a DEUS, por ter me dado a permissão de chegar até aqui, e por toda a força concedida na concretização desse sonho. Além disso, agradeço a Ele, por todas as pessoas que cruzaram meu caminho e que estão aqui citadas, todas muitíssimo especiais.

Dentre todas essas pessoas, agradeço em primeiro lugar a quem me ajudou, de alguma maneira, a integrar esse ambiente, a Professora Doutora Silvia Margonei Mesquita Tamborim, que admiro demais! Muito obrigada, pelo estímulo à pesquisa e por me fazer acreditar que seria possível chegar até o final. Sempre incansável e paciente, posso afirmar que aprendi muito com sua amizade, humildade e carinho. Hoje posso dizer que foi um anjo na minha vida.

Aos meus pais, Pedro Darci e Rosália, minhas bases, simplesmente por terem me feito existir, por tanto amor, por tudo o que sou, por cada oração, por cada madrugada de viagem a Alegrete, por terem me proporcionado educação e amor pelos estudos, e, apesar das inúmeras dificuldades, por sempre me estimularem a continuar.

Ao meu amor, Alcindo - meu equilíbrio - pela sua incansável boa vontade em me ajudar, por perder noites de sono e fins de semana ao meu lado, só para me fazer companhia, compartilhando meus ideais e incentivando-me a prosseguir, insistindo para que eu avançasse cada vez mais um pouquinho. Enfim, por estar incessantemente ao meu lado, sendo muito mais do que se pode esperar. Amo você!

Às minhas irmãs Cristiane e Valéria, amigas e muito amadas, por todo o carinho, pelo suporte e pelos conselhos.

Aos meus sobrinhos queridos e amados Bernardo e Luís Fabrício, simplesmente por serem essas crianças amadas que fazem meus dias mais felizes com suas presenças.

As minhas colegas de trabalho, Ângela. F, Graci, Diane, Cida e Giselda, obrigada pela amizade, por não me deixarem desistir e pela enorme contribuição nas trocas de aula para que tudo ficasse certo e eu pudesse viajar tranquila. Não tenho palavras para agradecer! Saibam que podem contar comigo sempre.

CFJL/FAHOR em especial ao Diretor Geral Sedelmo pelo incentivo para a busca do meu desenvolvimento profissional e por acreditar no meu trabalho.

A Carine minha amiga do coração, muito obrigada, por torcer por mim e por cada palavra de incentivo.

Aos meus alunos, por entenderem sem questionar todas as aulas desmarcadas e remarcadas, mesmo que em cima da hora.

Um último agradecimento afetivo fica reservado aos amigos Juliane, Magna, Fabi, Darciane, Scheila, Wiliam, meus cunhados Luís Vanderlei e Elísio, meus sogros, meus primos, minha avó Leocádia, simplesmente, por existirem na minha vida... Por me aceitarem como eu sou, por compreenderem minhas ausências, por toda a ajuda, companheirismo, compreensão, carinho e amizade. Valeu mesmo!

Agradeço à UNIPAMPA pela disponibilidade deste programa de mestrado, a todos professores do PPENG pelo incentivo, apoio e aulas muito produtivas .

Por fim, a UFRGS em especial ao laboratório de Eletroquímica pela infraestrutura disponibilizada para que todos os ensaios deste trabalho.

“O cientista não estuda a natureza porque ela é útil; ele a estuda porque se deleita nela, e se deleita nela porque ela é bela. Se a natureza não fosse bela, não valeria a pena ser conhecida, e se não valesse a pena ser conhecida, a vida não valeria a pena ser vivida.”

Henry Poincaré

RESUMO

Um novo ortosilicato de uma base de Schiff foi sintetizado e suas propriedades inibidoras contra a corrosão quando depositadas sobre a liga de alumínio 2024-T3 imersa em NaCl $0,05 \text{ molL}^{-1}$ foram investigadas por técnicas eletroquímicas como a espectroscopia de impedância eletroquímica e a polarização potenciodinâmica além de análises de microscopia eletrônica de varredura. As devidas caracterizações de cada etapa da síntese da base de Schiff e do novo ortosilicato da base de Schiff foram realizadas por espectroscopia de infravermelho, RMN C^{13} , RMN H^1 e RMN Si^{29} . A sílica utilizada no presente trabalho foi extraída da casca de arroz de forma eficiente e sua respectiva decoração com a base de Schiff mostrou excelentes propriedades anticorrosivas quando depositada sobre ligas de alumínio 2024-T3. A eficiência de proteção contra a corrosão tanto no potencial de circuito aberto quanto sob polarização aumentou conforme o número de etapas de imersões da liga na solução contendo 3000 ppm do ortosilicato da base de Schiff sintetizado. Um mecanismo anticorrosivo baseado na adsorção dos grupamentos silanol e na formação de complexos entre o ortosilicato da base de Schiff e os cátions de Cu^{+2} que são produtos do mecanismo de corrosão destas ligas foi proposto no presente trabalho.

Palavras-chave: Base de Schiff, ortosilicato, Liga de alumínio AA2024-T3.

ABSTRACT

A new Schiff base orthosilicate were synthesized and their inhibitive properties against corrosion when deposited on the 2024-T3 aluminum alloy in 0.05 molL^{-1} NaCl were investigated by electrochemical techniques as electrochemical impedance spectroscopy and potentiodynamic polarization beyond of scanning electron microscopy. Preliminary results showed that, the new Schiff base orthosilicate exhibits inhibitor properties against corrosion under open circuit potential. The proper characterizations of each step of the synthesis of the Schiff base and the new Schiff base orthosilicate were performed by infrared spectroscopy, C^{13} NMR, H^1 NMR and Si^{29} NMR. The silica used in the present work was efficiently extracted from the rice husk and its decoration with the Schiff base showed excellent anticorrosive properties when deposited on 2024-T3 aluminum alloys. The corrosion protection efficiency in both the open circuit and polarization potential increased as the number of immersion steps of the alloy in the solution containing 3000 ppm of the Schiff base orthosilicate synthesized. An anticorrosive mechanism based on the adsorption of the silanol groups and the formation of complexes between the Schiff base orthosilicate and the Cu^{+2} cations that are products of the corrosion mechanism of these alloys was proposed in the present work.

Keywords: Schiff base, orthosilicate, AA2024-T3 Alluminum alloy

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Fórmula estrutural geral de compostos base de Schiff.....	24
Figura 2 - Diagrama esquemático da utilização das ligas de alumínio em Aeronaves.....	32
Figura 3 - Esquema do mecanismo de redistribuição de cobre por dissolução dos intermetálicos Al_2CuMg na liga de alumínio 2024-T3.....	34
Figura 4 - Imagem de elétrons retro espalhados de uma seção transversal da liga após imersão em $1,5\text{ mol.L}^{-1}$ (a) região de perfil e (b) região de dissolução seletiva da fase S ampliada.....	36
Figura 5 - Imagens de elétrons retro espalhados (a) da região de dissolução seletiva; (b) distribuição das partículas de cobre (pontos pretos) e (c) diagrama esquemático dos constituintes remanescentes da fase S.....	37
Figura 6 - Reconstrução volumétrica em 3 dimensões da liga de AA2024-T3 após imersão em $NaCl\ 1,5\text{ mol.L}^{-1}$ da fase S remanescente e das partículas de cobre.....	38
Figura 7 - Estrutura genérica base de Schiff.....	39
Figura 8 - Reação de formação da base de Schiff (genérica).....	38
Figura 9 - Estrutura genérica dos organo - silanos do tipo (A) monosilanos e (B) bissilanos.....	39
Figura10 - Composição típica da casca de arroz.....	44
Figura 11 - Tratamento químico da casca de arroz através da etapa I do método 01 através da imersão em água régia (A), após filtração à vácuo (B) e após lavagem com água destilada (C).....	47
Figura 12 - Aquisição fotográfica da casca de arroz após tratamento químico pela etapa II do método 01 das cascas de arroz pela lixiviação com solução piranha sob agitação, por 30 minutos (A), após filtração simples seguida de lavagem com água destilada (B) e da sílica após queima em mufla a 600°C por 4 horas (C).....	47
Figura 13 - Aquisição fotográfica da casca de arroz após tratamento químico pelo método 02 após tratamento químico por 30 minutos de imersão em $HCl\ 10\%$ seguido de filtração e lavagem com água (A) e da sílica extraída após queima em mufla a 600°C por 4 horas.....	48
Figura 14 - Aquisições fotográficas da casca de arroz após tratamento químico pelo método 03 após tratamento químico por 30 minutos de imersão em $NaOH\ 10\%$	

seguido de filtração e lavagem com água (A), após queima em mufla a 600°C por 4 horas (B) e após maceração (C).....	49
Figura 15 - Esquema da reação entre a sílica extraída da casca de arroz e 1,2 – dicloroetano.....	50
Figura 16 - Aquisições fotográficas da reação entre o salicilaldeído e a hexametilenodiamina (A), produto final da reação após banho de gelo por 24 horas (B) e produto final da reação após filtração.....	50
Figura 17 - Esquema da reação entre o salicilaldeído 3 e a hexametildiamina 4 produzindo a base de Schiff 5, seguido da formação da base de Schiff sódica	51
Figura 18 - Aquisição fotográfica do sal sódico 6.....	52
Figura 19 - Decoração da superfície da sílica.....	52
Figura 20 - Aquisições fotográficas da síntese (A) e da aparência final (B) do ortossilicato da base de Schiff 7.....	53
Figura 21 - Diagrama esquemático das etapas de imersão e cura realizadas com as ligas de alumínio 2024-T3 em solução contendo 3000 ppm do novo ortossilicato da base de Schiff sintetizada.....	56
Figura 22 - Infravermelho da casca de arroz (a) <i>in natura</i> , (b) após tratamento químico com água régia (HCl: HNO ₃ , 3: 1, v: v) e solução de piranha (H ₂ SO ₄ : H ₂ O ₂ , 2: 1, v: v) método 01, (c) após tratamento químico com 10% de volume de HCl pelo método 02 e (d) após tratamento químico com 10% de volume de NaOH pelo método 03.....	59
Figura 23 - Infravermelho da casca de arroz queimada a 600 ° C por 4 horas (a) estado natural, (b) após tratamento químico com água régia (HCl: HNO ₃ , 3: 1, v: v) e solução de piranha (H ₂ SO ₄ : H ₂ O ₂ , 2: 1, v: v) pelo método 01, (c) após tratamento químico com 10% de volume de HCl pelo método 02 e (d) após tratamento químico com 10% de volume de NaOH pelo método 03.....	60
Figura 24 - Espectros infravermelhos da sílica funcionalizada 2 (a) , base de Schiff 5 (b), e ortossilicato de base de Schiff 7 (c).....	61
Figura 25 - C ¹³ RMN de Schiff base 5 a 300 MHz em CDCl ₃	62
Figura 26 - H ¹ RMN da base de Schiff 5 a 300 MHz em CDCl ₃	63

Figura 27- Si ²⁹ RMN da base de Schiff 5 a 300 MHz em CDCl ₃	64
Figura 28 - Ciclos voltamétricos de um eletrodo de platina em relação a um pseudo referência de platina em presença de 0,05 molL ⁻¹ de ortossilicato da base de Schiff 7 em acetonitrila contendo 0,05 molL ⁻¹ de TBATFB, como eletrólito de suporte (a) todos os quatro ciclos consecutivos e (b) somente o quarto ciclo.....	66
Figura 29 - Voltametria cíclica da liga de AA2024-T3 em presença de 0,05 MolL ⁻¹ de ortossilicato da base de Schiff 7 em acetonitrila contendo 0,05 molL ⁻¹ de TBATFB, como eletrólito de suporte e utilizando um eletrodo pseudo referência de platina...66	
Figura 30 - Representação das reações de oxi-redução da espécie eletroativa do ortossilicato da base de Schiff 7 (a) sobre um eletrodo de trabalho de platina (b) sobre um eletrodo da liga de alumínio 2024-T3. Si ²⁹ RMN da base de Schiff 5 a 300 MHz em CDCl ₃	67
Figura 31 - Diagrama de Bode da liga de alumínio AA2024-T3 imersa em NaCl 0,05 molL ⁻¹ após 1 hora de imersão sem nenhum tratamento superficial (*) com os tratamentos à base do ortossilicato da base de Schiff 7: mono-camada (Δ), Bi-camada (●) e tri-camada (■).....	69
Figura 32 - Provável mecanismo anticorrosivo do ortossilicato da base Schiff 7 baseado no processo de corrosão na liga de superfície AA2024-T3 e na eletroatividade deste composto através de reações do ortossilicato da base de Schiff 7 na superfície da liga.....	70
Figura 33 - Curvas de Tafel da liga de AA2024-T3 sem nenhum tratamento (a) e com os tratamentos de mono-imersão (b) bi-imersão (c) tri-imersão à base do ortossilicato da base de Schiff 7 em NaCl 0,05 molL ⁻¹	71
Figura 34 - Diagramas de Bode da liga de AA2024-T3 imersa em NaCl 0,05 molL ⁻¹ não tratada (a) e tratada através do procedimento de mono-imersão (b), bi-imersão e (c) tri-imersão.....	73
Figura 35 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura da liga de alumínio 2024-T3 nua (A), após tratamento mono imersão (B), bi imersão (C) e tri-imersão (D) com o ortossilicato da base de Schiff.....	74

Figura 36 - Micrografia da liga de AA2024-T3 após ataque químico com reagente de Keller (a) liga após ataque químico, (b) Mapa de EDS com distribuição homogênea do alumínio na fase matriz e uma falta de alumínio nas áreas intermetálicas, (c) mapa de EDS com distribuição de cobre nas áreas intermetálicas, (d) mostra a distribuição de alumínio, cobre e magnésio sobre a liga.75

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição em massa da liga de alumínio AA 2024 – T3.....	20
Tabela 2 - Distribuição das partículas intermetálicas na liga de AA2024-T3.....	30

LISTA DE SIGLAS

ABNT- Associação Brasileira de Normas Técnicas

EPH – Eletrodo padrão de hidrogênio

NBR- Normas Brasileiras

MEV - Microscópio Eletrônico de Varredura

Abs - Absorção de Água

ABNT- Associação Brasileira de Normas Técnicas

TEOS- Tetra etilortosilicato

TMCS- Trimetilclorosilano

AA – Liga de alumínio;

CA – Casca de arroz;

IMS – Número de intermetálicos em sua Micro estrutura.

LISTA DE SÍMBOLOS

TBATFB – Tetrabutílamônio tetraflúor borato

Schiff – é um grupo funcional que contém uma ligação dupla carbono-nitrogênio com o átomo de nitrogênio conectado a um grupo arila ou alquila.

NaOH – Hidróxido de sódio;

HCl – Ácido Clorídrico

HNO₃ – Ácido Nítrico;

H₂SO₄ – Ácido Sulfúrico;

H₂O₂ – Água oxigenada;

Cu – Elemento químico Cobre;

mm- Milímetros

m- Metros

kN- Quilo Newton

ton- Toneladas

°C- Grau Celsius

E- Módulo de Elasticidade

ρ -Peso específico

Kc- Resistência a compressão

T- Temperatura

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	20
1.1 Considerações Iniciais.....	20
1.2 Objetivos.....	25
1.3 Estrutura do trabalho.....	25
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	27
2.1 As Ligas de Alumínio 2024 T-3	27
2.2 O mecanismo de corrosão das ligas de alumínio 2024 -T3.....	32
2.3 Propriedades das Bases de Schiff	38
2.4 Propriedades dos filmes de Organoalcóxisilanos	40
2.5 A casca de Arroz como fonte de Sílica	42
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	45
3.1 Materiais.....	45
3.2 Métodos.....	45
3.2.1 Extração da Sílica da Casca de arroz.....	46
3.2.2 Funcionalização da Sílica extraída	49
3.2.3 Síntese do Ligante de Salén e Posterior formação do Salén Sódico.....	50
3.2.4 Síntese do novo ortosilicato de uma base de Schiff.....	52
3.3 Caracterizações Químicas.....	52
3.3.1 Ressonância magnética nuclear de silício (RMN de Si ²⁹).....	54
3.3.2 Ressonância Magnética Nuclear de carbono e próton (RMN ¹³ C e ¹ H).....	54
3.3.3 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier.....	54
3.3.4 Análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio - CHN.....	54
3.4 Preparação das amostras da liga de alumínio 2024- T3.....	55
3.5 Deposição dos filmes de Ortosilicato sobre a liga de alumínio 2024 – T3.....	56
3.6 Ensaio eletroquímico.....	56
3.7 Ensaio superficial.....	57
3.8 Medidas de polarização anódica catódica.....	57
4.RESULTADOS.....	58
4.1 Análises de espectroscopia por infravermelho.....	58
4.2 Caracterizações por RMN de próton H ¹ , por RMN de próton H ¹ e por RMN de carbono C ¹³	62

4.3 Caracterizações por Si ²⁹ RMN.....	63
4.4 Caracterizações por CHN	63
4.5 Eletroatividade eletroquímica da molécula do ortosilicato da base de Schiff.....	64
4.6 Caracterização eletroquímica do revestimento.....	67
4,7 Microscopia Eletrônica de Varredura.....	73
5 CONCLUSÃO.....	76
.REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	77

INTRODUÇÃO

1.1 Considerações Iniciais

O desenvolvimento industrial vem aumentando consideravelmente, com isso, aumenta o consumo de matérias, energia e alimentos. Esta constante evolução torna cada vez mais necessária, a busca de alternativas para fins de aproveitamento racional de resíduos gerados por processos industriais e agrícolas.

O desenvolvimento tecnológico dos materiais mostra uma tendência do aumento da participação do homem sobre o ambiente à medida que surgem novos materiais e novas formas de pensar o termo “preservação do ambiente” com o objetivo de causar o menor impacto possível sob a natureza.

Segundo Aleixo, 2018, a liga de AA2024 – T3 é muito utilizada pelas indústrias, aeronáutica e automobilística devido a sua dureza, baixa densidade e excelente qualidade. Porém esta liga apresenta cerca de 4% em peso de cobre em sua composição como mostra a Tabela 1, aumentando a suscetibilidade à corrosão devido a forte interação galvânica entre o alumínio e o cobre.

Tabela 1- Composição em massa da liga de alumínio AA 2024 – T3.

Composição Química	Al	Cu	Mg	Si	Fe	Mn	Cr	Zn	Ti	Outros
Porcentagem Em massa (%)	Restante	3,8	1,2	0,5	0,5	0,1	0,1	0,25	0,15	0,15
		4,9	1,8			0,4				

Fonte: Aleixo (2018).

Sabe-se da literatura prévia que existem três formas básicas de se proteger uma liga metálica da corrosão (TAKEUCHI, 2005) :

- (1) Através da modificação dos elementos de liga, entretanto geralmente modificando os elementos de liga se perdem as propriedades mecânicas do material;
- (2) Através do uso de Inibidores de corrosão, entretanto estes são mais utilizados em ambientes aquosos o que limita bastante o seu

Através da aplicação de revestimentos anticorrosivos, que propiciam uma grande versatilidade de uso em diferentes meios.

O presente trabalho visa sintetizar um novo material como revestimento anticorrosivo para a liga de alumínio 2024-T3, que consiste de uma base de Schiff, proveniente de um ligante de Salén, decorado sobre a superfície da sílica extraída da casca de arroz. Desta forma, contemplando o reaproveitamento de um insumo agrícola e colaborando com as legislações ambientais.

A casca de arroz é uma matéria-prima de baixo custo, baixas propriedades nutritivas e elevado teor de sílica. Segundo Hounston (KIELING., 2009), trata-se de uma dura capa lenhosa, formada por celulose, lignina e materiais inorgânicos.

Segundo Bonnel (1996), Anh Son Nguyen (2016) os revestimentos orgânicos atualmente utilizados na indústria aeroespacial apresentam proteção de corrosão muito alta, no entanto, os regulamentos para o meio ambiente e as proteções da saúde humana levaram ao desenvolvimento de revestimentos de baixa toxicidade como, por exemplo, os revestimentos à base de água. Geralmente, esses revestimentos orgânicos convencionais contêm pelo menos um grupo polar com um átomo de nitrogênio ou enxofre e porções constituídas por duplas ligações ou anéis aromáticos triplos ou conjugados.

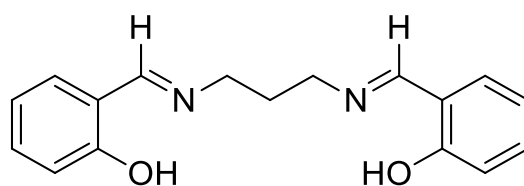
A estrutura molecular da base de Schiff desde a década de 80, foi relatada como tratamento anticorrosivo efetivo para as ligas de aço (M.G. HOSSEINI., 1986), para o ferro (K.C. EMREGUL., 2007), para o aço carbono (N.A. NEGM., 2011), para o cobre (C. MONTICELLI., 1987)), para o alumínio (A. AYTAC et al., 2005), e para a liga de alumínio AA3102 (A., AYTAC.,2005).

Estudos prévios de (K.C. EMREGU et al., 2006) e (A. AYTAC et al., 2005) relatam que a preparação das bases de Schiff ocorre convenientemente a partir de matérias-primas relativamente de baixo custo como uma amina apropriada e uma cetona ou aldeído.

A presença do anel aromático e átomos eletronegativos tais como átomos de nitrogênio e oxigênio e cadeia de um grupo espaçador relativamente longa e flexível induzem maior adsorção do composto sobre a superfície metálica promovendo a inibição efetiva, segundo H. Shokry et al., (1998). E, finalmente, suas propriedades de baixa toxicidade compõem todos os requisitos para que se intitulem como ótimos tratamentos anticorrosivos. A Figura 1 mostra a estrutura química de uma base de Schiff genérica. A mesma é constituída por duas partes aromáticas idênticas

conectadas por um grupo espaçador de cadeia de alquila flexível e dois heteroátomos, de nitrogênio e oxigênio. Os efeitos de flexibilidade e excelente ancoragem são importantes fatores a serem considerados durante o processo de decoração sobre as partículas de sílica extraídas da casca de arroz.

Figura 1- Fórmula estrutural geral de compostos base de Schiff.



Fonte: A. Aytac et al, (2005).

Essas moléculas normalmente formam filmes adsorvidos muito finos e persistentes que levam a uma diminuição da taxa de corrosão devido a presença de heteroátomos (por exemplo, N, O, Cl, Br), e grupo funcional amina segundo A. Aytac et al., (2005).

A escolha pelas ligas de alumínio 2024-T3 foi feita porque essas ligas representam uma categoria importante de materiais devido ao seu alto valor tecnológico e ampla gama de aplicações industriais, especialmente nas indústrias aeroespaciais segundo C. Monticelli (1986).

Nesse sentido, o presente trabalho, foi desenvolvido a partir da sintetização de um organosilicato contendo uma base de Schiff e sua aplicação como revestimento de superfície em AA2024-T3. As propriedades eletroquímicas da liga de alumínio AA2024-T3 revestida com o produto sintetizado foram avaliadas inicialmente por espectroscopia de impedância eletroquímica. A base de Schiff e o organosilicato contendo a base de Schiff foram caracterizados por espectroscopia de infravermelho, RMN C^{13} , RMN H^1 e RMN Si^{29} .

Esta pesquisa traz uma maneira alternativa de uso para a casca de arroz com a extração da sílica para fins de formação de uma base de Schiff contendo grupos ortosilicato como uma conversão anticorrosiva que pode ser aplicada sobre ligas de alumínio 2024 – T3.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo Geral

Reutilizar a sílica extraída de cinzas de casca de arroz, e decorar sua superfície com uma base de Schiff estudando suas propriedades anticorrosivas quando depositada sobre a liga de AA2024-T3.

1.2.2 Objetivos específicos

O presente trabalho possui como objetivos específicos:

- Selecionar o melhor método de extração da sílica da casca de arroz considerando o teor de pureza como método de seleção;
- Sintetizar eficientemente a base de Schiff com elevado grau de pureza;
- Promover a ancoragem da base de Schiff sobre a estrutura da sílica;
- Caracterizar eletroquimicamente e superficialmente a liga de AA2024-T3 com e sem as camadas de sílica decorada com a base de Schiff.
- Propor um mecanismo de adsorção e proteção da sílica decorada com a base de Schiff sobre a liga de AA2024-T3.

1.3 Estrutura do trabalho

O presente trabalho está dividido em seis capítulos, disposto da seguinte forma:

Introdução: apresenta um breve estado da arte da pesquisa, justificando a escolha do tema e os objetivos propostos.

Revisão Bibliográfica: inclui um estudo sobre as ligas de alumínio 2024-T3, a conceituação de um inibidor de corrosão ambientalmente correto bem como os mecanismos de atuação mais comuns relacionados aos inibidores de corrosão;

Materiais e Métodos: descreve a metodologia empregada na preparação superficial das chapas das ligas de alumínio 2024-T3, bem como apresenta as caracterizações da sílica extraída da casca de arroz, dos compostos sintetizados e

os ensaios eletroquímicos realizados preliminarmente de espectroscopia de impedância eletroquímica que foram realizados até o presente momento.

Resultados: são apresentados os resultados obtidos a partir das medidas eletroquímicas realizadas e imagens obtidas.

Discussão dos Resultados: são discutidos e concatenados os principais resultados obtidos.

Considerações Finais: apresenta as conclusões gerais do trabalho.

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 As ligas de alumínio 2024 – T3.

O alumínio e suas ligas têm uma ampla gama de aplicações, devido a sua baixa massa específica, elevada resistência à corrosão e alta condutividade elétrica (ZUH., 2003). Uma das principais finalidades da adição de elementos na liga de alumínio 2024-T3, principalmente o cobre, provoca o aumento da resistência mecânica, que se deve a formação de pequenos precipitados (SHAO, 2003).

As ligas de Al da série 2000, particularmente a AA2024-T3, são amplamente utilizadas na indústria aeronáutica devido à elevada resistência mecânica e, também, à alta relação resistência/peso específico que apresentam quando comparadas a outras ligas leves. Este material possui uma composição complexa devido à adição de diversos elementos de liga e à presença de impurezas (BUCHHEIT., 1997), que se deve à formação de pequenos precipitados finamente dispersos e coerentes com a matriz, por processo de envelhecimento controlado (BUCHHEIT, 1997; BARBUCCI, 2000; CAMPESTRINI, 2002; BLANC, 1997; GUILLAUMIN e MANKOWSKI, 1998), porém este elemento também precipita sob a forma de intermetálicos (IMs) maiores que possuem papel determinante na resistência à corrosão do material.

Na investigação da microestrutura da liga AA2024-T3, Buchheit et al. (1997), utilizando, EDS, WDS (microsonda eletrônica), difração de raios X (DRX), e considerações termodinâmicas, identificaram quatro tipos diferentes de intermetálicos (IMs) com diâmetros superiores a 0,2 μm . Todavia, mesmo utilizando equipamentos com elevado poder de resolução, não foi possível identificar 16,9% das partículas presentes no material investigado. Em trabalho posterior, o mesmo grupo de autores, provavelmente utilizando amostra de outra origem ou lote, verificou a existência de IMs com estequiometrias diversas das anteriormente propostas (BUCHHEIT, 2001; BUCHHEIT, 1997). A identificação correta da estequiometria dos IMs é complicada devido ao efeito de massa, que ocorre quando as partículas analisadas possuem dimensões menores que o volume de interação entre o feixe de elétrons e a amostra. Nestes casos, ocorre a excitação de raios X característicos da matriz, tornando particularmente problemática a identificação de IMs com pequenas dimensões (BUCHHEIT, 1997). Considerando que, segundo

Buchheit et al.(1997), o volume de interação entre o feixe de elétrons e a amostra era de aproximadamente um, para as condições experimentais utilizadas no estudo (utilizaram um microscópio eletrônico dotado de Field Emission Gun - FEG), a correta identificação de precipitados com dimensões inferiores a 0,7 pm é prejudicada pela interferência da matriz. Outro fator que deve ter um papel fundamental na composição e distribuição dos IMs na liga é a origem das amostras. Além das diferenças de composição previamente relatadas nos trabalhos de Buchheit et al (1997, 2001), Obispo et al (2000), identificaram 5 tipos principais de intermetálicos (IMs) em suas amostras, vários deles contendo Si, elemento que não se encontrava presente nas amostras de Buchheit et al (1997).

A origem das amostras também influencia no tamanho dos intermetálicos. Nos trabalhos revisados, os tamanhos médios destas partículas variam de 5pm (BUCHHEIT et al., 1997; LIAO et al., 1998) até 20 pm (SCHMUTZ e FRANKEL 1998) podendo atingir até 30 pm (GUILLAUMIN e MANKOWSKI, 1998) Trabalhos apresentados na literatura mostram que heterogeneidades também estão presentes na composição dos próprios intermetálicos da liga AA2024-T3. Wang e Starink (2007) combinando microscopia eletrônica de transmissão (TEM) e calorimetria diferencial de varredura (Differential Scanning Calorimetry - DSC) identificaram dois tipos diferentes de fase S (Al-Cu-Mg), cujas formações eram dependentes do histórico térmico e mecânico da liga. Em estudo mais detalhado. Gao et al. (1998), usando TEM em associação com microanálise para a investigação da estrutura cristalina dos principais tipos de intermetálicos presentes neste material, relataram a existência de elementos secundários na composição de partículas da fase S, e sugeriram que os intermetálicos Al-Cu-Fe-Mn- (Si) poderiam ser uma forma modificada de Al_3Fe_2Si ou $AlMnSi$, cuja estrutura cristalina tenha sido alterada pela incorporação dos demais elementos. Além do mais, para estas últimas partículas, os autores propuseram que, devido à sua composição variável, diferentes tipos de estruturas cristalinas deveriam estar presentes (Gao et al.,1998). Entretanto, apesar das discrepâncias relatadas nos parágrafos anteriores, na maioria dos trabalhos revisados os IMs encontrados na microestrutura da liga AA2024-T3 podem ser divididos em três grandes grupos (CAMPESTRINI, 2002): 10 Al-Cu (fase 9) - com estequiometria $AlCu$; Al-Cu-Mn-Fe-(Si); Al-Cu-Mg (fase S - $AlCuMg$) (BUCHHEIT et al., 1997) Segundo alguns autores, os IMs $AlCu$ (fase 9) raramente são

encontrados na microestrutura das ligas 2024 (BUCHHEIT et al., 1997; CAMPESTRINI, 2002).

De acordo com Buchheit et al (1997) a razão para a pouca incidência destes IMs deve-se à proporção entre Cu e Mg tipicamente encontrada na liga 2024-T3, entre 4:1 e 1,5:1. Os mesmos autores (BUCHHEIT et al., 1997) citam que a formação de IMs de Al_2CuMg é favorecida quando a relação Cu e Mg é superior a 2 e Mg e Si superior a 1,7 e que ambas as relações são atendidas na composição da AA2024-T3. Buchheit et al (1997) apontam que a fase S é o tipo de intermetálico predominante na liga AA2024-T3, ocupando uma fração superficial de aproximadamente 2,7%, correspondente a 61,3% das partículas com mais de 0,2 μm de diâmetro, porém Shao et al (2003) indicam uma razão fase S/Al-Cu-Mn-Fe de 2 para 1, o que pode ser explicado pela diferença na origem das amostras. Por outro lado, Blanc et al (1997, 2003) reportam a predominância de IMs Al-Cu-Fe-Mn em suas amostras, da mesma maneira que Obispo et al (2000) mencionam que, para a liga por eles investigada, a fase S é responsável por apenas 18% dos IMs, as demais PTCs sendo constituídas por Al-Cu-(Fe, Mn, Si). De acordo com Buchheit et al (2001), as IMCs da fase S possuem diâmetro médio entre 0,1 μm e 5 μm , e são formadas durante o processo de solidificação, não sendo dissolvidas posteriormente nos procedimentos de tratamento térmico. Estas, portanto, não devem ser confundidas com as IMCs dispersóides com composições semelhantes e que são formadas durante o processo de envelhecimento natural ou artificial.

A forma dos IMs Al-Fe-Mn-Cu é irregular, sendo geralmente maiores que os IMs Al-Cu-Mg, que, por sua vez, apresentam formato arredondado (BLANC, 1997; GUILLAUMIN e MANKOWSKI, 1998; SCHMUTZ e FRANKEL, 1998; CAMPESTRINI, 2004). Os IMs Al-Fe-Mn-Cu também possuem composição bastante complexa; Buchheit et al (1997), baseado em análises por EDS e em resultados publicados na literatura atribuíram aos mesmos a estequiometria $Al_6(Cu, Fe, Mn)$, com a razão de 6 para 1, correspondendo a percentagem de Al para a soma da percentagem dos demais componentes que, por sua vez possuíam razões de 2 Cu para 1 Mn e 1 Fe. De acordo com Campestrini et al (2004) estes IMs podem ou não possuir Si em sua composição e, em alguns deles, podem estar ausentes, o Fe ou o Mn (BUCHHEIT, 1997; OBISPO, 2000; BUCHHEIT, 2001; LEARD, 2002). Estas diferenças de composição, certamente, estão na raiz do comportamento eletroquímico complexo exibido pelos mesmos quando expostos a meios corrosivos. Por exemplo, de acordo

com Obispo et al (2000), a presença de silício nos IMs Al-Cu-Fe-Mn pode torná-los anódicos em relação à fase matriz, devido ao baixo potencial deste elemento, bem inferior ao do Mn.

Segundo Souza et al (2007) pode ocorrer a precipitação sob a forma de intermetálicos maiores que possuem um papel determinante na resistência à corrosão do material. Enquanto alguns elementos presentes na liga a enobrecem, como o manganês, outros a tornam mais suscetível à corrosão, como o cobre, que após a solubilização, precipita a fase CuAl_3 junto aos contornos de grão, causando o empobrecimento de cobre na região adjacente. A zona adjacente torna-se mais anódica em relação ao precipitado, onde a corrosão ocorre e se propaga ao longo dos contornos de grão, deteriorando esta zona mais empobrecida.

As ligas de alumínio 2024-T3 consistem em materiais estruturais de engenharia avançada amplamente utilizada no setor industrial. Trata-se de uma liga que contém cerca de 4% de cobre, 0,5% de magnésio e 0,7% de manganês, onde a simples introdução destes elementos eleva a resistência à tração de $9,1 \text{ kg/mm}^2$ (alumínio comercialmente puro) para 18 Kg/mm^2 . O tratamento térmico de envelhecimento (endurecimento por precipitação) por tempo e temperatura controlados permite aumentar ainda mais a resistência à tração para cerca de 43 kg/mm^2 . Sua eficiente resistência mecânica é gerada pela presença de precipitados nanoestruturados como mostrado na Tabela 2.

Tabela 2- Distribuição das partículas intermetálicas na liga de AA2024-T3

Tipo de partícula	Numero percentual (%)	Área percentual (%)
$\text{Al}_2\text{Cu Mg}$	61,3	2,69
$\text{Al}_6(\text{Cu, Fe, Mg})$	12,3	0,85
$\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$	5,2	0,17
$(\text{Al, Cu})_6\text{Mn}$	4,3	0,11
Indeterminados	16,9	0,37

Fonte: Adaptado de Buchheit (1997).

O intermetálico predominante na estrutura da liga de alumínio 2024-T3 corresponde a fase S com a composição Al_2CuMg .

O intermetálico $\text{Al}_6(\text{Cu, Fe, Mg})$ compõem a segunda posição de intermetálicos de maior quantidade na liga, enquanto as menores concentrações são relativas a presença de $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$, $(\text{Al, Cu})_6\text{Mn}$, $\text{Al}_{20}\text{Mn}_3\text{Cu}_2$ e Al_2Cu .

As ligas de alumínio 2024-T3 após o tratamento de solubilização seguido de um trabalho a frio (T3) fica muito suscetível a precipitação de CuAl_2 em contorno de grão, o que a tornará suscetível a corrosão inter granular, à esfoliação e à corrosão sob tensão. Uma melhora significativa da sua resistência

a contra a corrosão é conseguida quando esta é submetida aos seguintes tratamentos (ALEIXO, 2018):

- Térmico de solubilização seguido de envelhecimento artificial (T6)
- Trabalho a frio seguido de envelhecimento artificial (T8). Uma modificação do tratamento T8, conhecido como T851, proporciona o alívio de tensões o que torna a liga muito resistente à corrosão sob tensão e à esfoliação.

Outra forma de se contornar a corrosão acentuada nestas ligas é a fabricação de chapas bimetálicas obtidas por colaminação. O processo consiste em revestir, por exemplo, chapas de ligas de alumínio da série 2XXX com folhas de alumínio comercialmente puro. A aderência entre os dois metais é conseguida por laminação a quente. O produto obtido apresenta excelente resistência contra a corrosão, garantida pelas folhas de alumínio comercialmente puro e conserva a resistência mecânica das ligas de alumínio 2024-T3.

Além deste procedimento de prevenção contra a corrosão das ligas de alumínio 2024-T3 temos ainda a anodização e a cladização, os quais compõem excelentes métodos de prevenção contra a corrosão em aeronaves e veículos, entretanto a anodização forma uma superfície muito dura e frágil e a cladização gera uma superfície macia e dúctil (ALEIXO, 2018). Atualmente, a indústria aeroespacial faz uso de rebites sólidos para se unir as folhas de alumínio ao tratamento de superfície como a pele da fuselagem, asa, motor e cauda. Os rebites são compostos da liga de alumínio 2024-T3 e fornecem juntas confiáveis com forte bloqueio mecânico e bom desempenho de fadiga.

O mecanismo de prováveis fraturas por fadiga das ligas de alumínio 2024-T3 tem um papel fundamental sobre o complexo mecanismo de iniciação e propagação de fraturas destes tipos de materiais que geralmente trata-se de fraturas dúcteis com grandes quantidades de micro cavidades.

O mecanismo de fratura envolve a interação das propriedades mecânicas, químicas e micro estruturais.

em Cu na matriz (GUILLAUMIN; MANKOWSKI, 1998) diminuindo ainda mais a resistência à corrosão destas regiões particulares. Tais fatores tomam estes sítios ideais para o início da corrosão por pite, principalmente em meios contendo cloretos. De acordo com o reportado na literatura, a intensidade do ataque localizado e sua gravidade dependem da forma como os IMs estão distribuídos na matriz, ocorrendo formação de pites, rasos quando os mesmos se encontram isolados, ou pites profundos, quando ocorre agrupamento de partículas (BLANC, 2003). Os dois tipos de distribuição são encontrados na liga AA2024-T3 (LIAO, 1998, OBISPO, 2000).

O mecanismo de corrosão da liga de alumínio 2024-T3 proposto por Buchheit et al (2000) relaciona a presença de “*clusters*” metálicos ricos em cobre (Cu^0 e Cu^{+2}) oriundos do produto de corrosão ao efeito da polarização anódica do intermetálico Al_2CuMg (fase S) nas redondezas da fase matriz de alumínio. Essa polarização anódica gera semi - reações de oxidação do alumínio e magnésio, conforme expresso pelas reações 1 e 2:

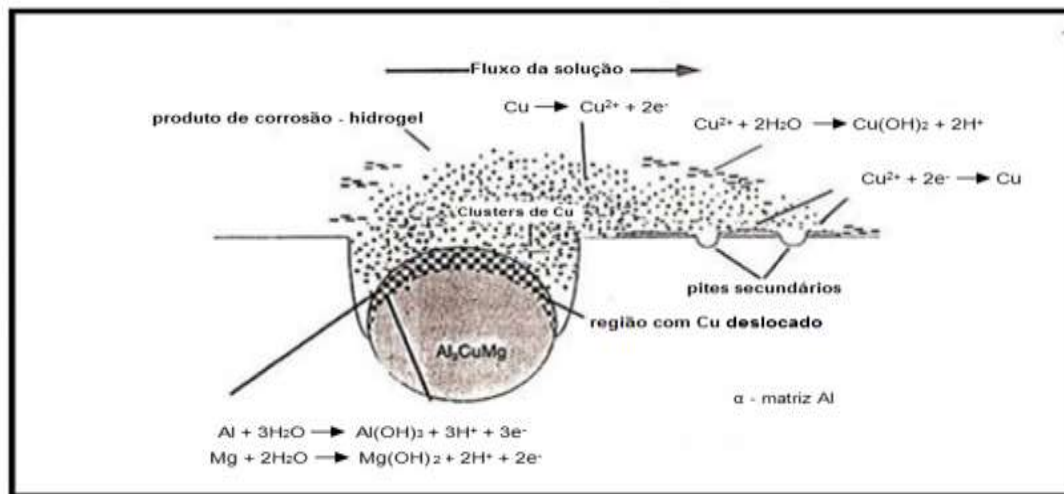


Em razão de ter sua energia superficial cada vez mais reduzida, tal estrutura promove o deslocamento de alguns “*clusters*” ricos em cobre, os quais podem se movimentar através do produto de corrosão hidratado de duas formas:

- sendo capturado no gel do produto de corrosão hidratado e transportando-se devido ao processo mecânico de crescimento do filme;
- devido à ação mecânica da solução (difusão)

A figura 3 abaixo mostra a representação esquemática deste mecanismo de corrosão proposto.

Figura 3 - Esquema do mecanismo de redistribuição de cobre por dissolução dos intermetálicos Al_2CuMg na liga de alumínio 2024-T3.



Fonte: Buchheit et al (2000).

A presença do cobre na composição da liga de alumínio 2024-T3 possui papel determinante no comportamento de corrosão da mesma. Yasakau (2006) realizaram um estudo bastante detalhado sobre o mecanismo de corrosão da liga de alumínio 2024-T3 em solução aquosa contendo íons cloretos. Os referidos autores salientam a importância da fase S no processo de corrosão destas ligas comentando o efeito auto catalítico do processo corrosivo associado aos clusters ricos em cobre que se reduzem conforme o pH sobre a fase matriz de alumínio.

Desta forma, considerando a extrema importância tecnológica destas ligas principalmente das indústrias, automobilísticas e aeronáuticas é necessário propor novas metodologias de proteção contra a corrosão destes materiais.

Todos os tipos de intermetálicos, exceto a fase S, são compostas por metais mais nobres que o alumínio, e portanto desta forma mostram um caráter catódico. Entretanto a fase S é composta tanto pelo metal mais nobre, o cobre ($E_{\text{red}} = +0,34 \text{ V}$ vs EPH), quanto pelo metal menos nobre, o magnésio ($E_{\text{red}} = - 2,36 \text{ V}$ vs EPH).

É consenso na literatura que a fase S tem um potencial mais anódico que a fase matriz de alumínio uma vez que a dissolução da fase S ocorre no primeiro estágio do processo de corrosão por pites da liga de AA2024-T3.

Entretanto medidas do potencial Volta comprovam que a fase S, ou seja, as partículas de Al_2CuMg , mostram um potencial catódico em relação a fase matriz.

A explicação mais aceita na literatura para tal comportamento foi a proposta por Buchheit (1997) que prevê a dissolução preferencial de alumínio e magnésio do intermetálico Al_2CuMg , a qual apresenta potencial mais nobre que a fase matriz de alumínio proporcionalmente ao enriquecimento de cobre no referido intermetálico.

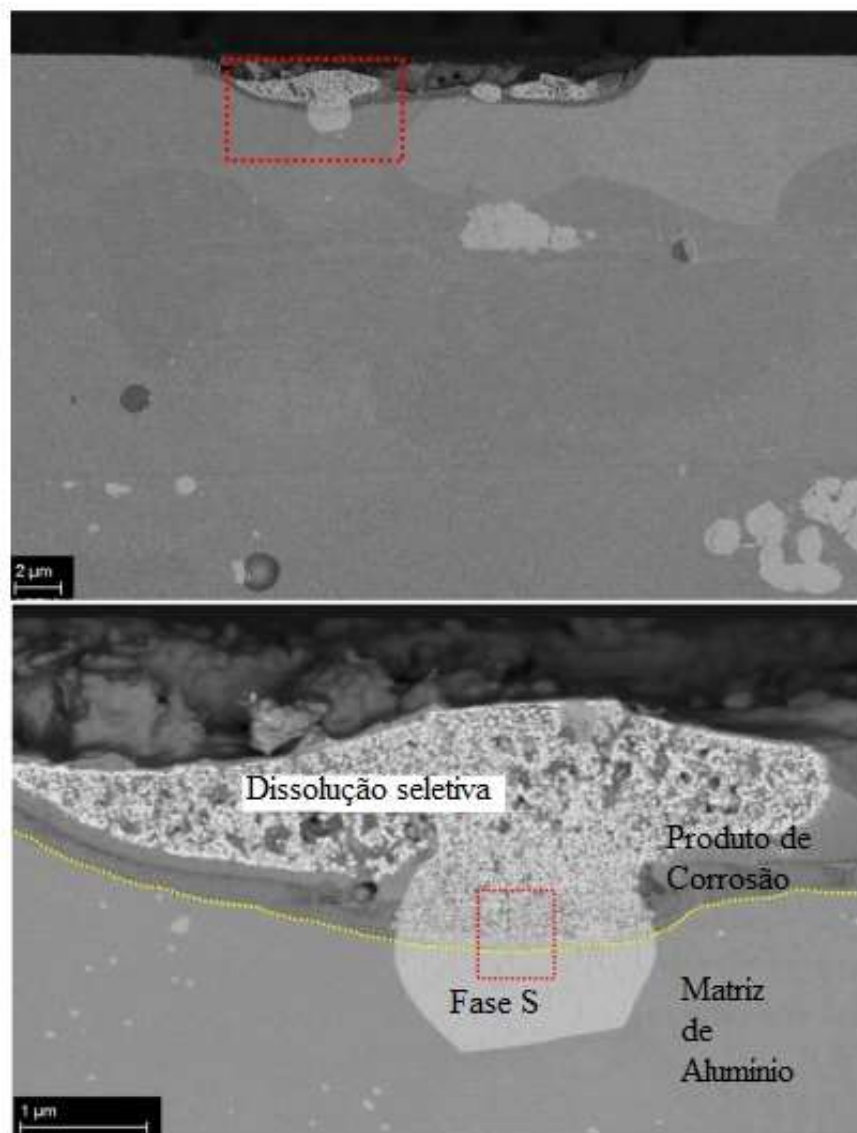
Desta forma tem-se o potencial da fase S deslocado para valores mais catódicos em relação a fase matriz de alumínio conforme ocorre a dissolução seletiva de magnésio e alumínio do intermetálico, ou em outras palavras conforme o enriquecimento de cobre nesta fase.

Esta estrutura rica em cobre acaba se desestruturando e formando clusteres de cobre metálico que se soltam da fase S e se redepositam, com o movimento do fluxo da solução em outras regiões da superfície sobre a fase matriz de alumínio gerando micro cátodos que geram um aumento do processo de corrosão da fase matriz de alumínio. Esta situação forma uma espécie de queijo suíço da superfície da liga de alumínio 2024-T3.

Entretanto o mecanismo de corrosão mais aceito é o proposto por Buchheit et al (1997), que prediz o papel fundamental do intermetálico Al_2CuMg , ou fase S, no processo de corrosão da liga de alumínio 2024-T3.

A dissolução seletiva de magnésio e alumínio da fase S foi avaliada por Hashimoto et al (2016) através de imagens de 2 e 3 dimensões em alta resolução. Na Figura 4 logo após fica bem evidente a diferença de porosidade entre as duas regiões: a região que já sofreu o processo de dissolução seletiva, no topo da superfície da liga, e a região que esta em processo de dissolução seletiva, mais próxima da fase S.

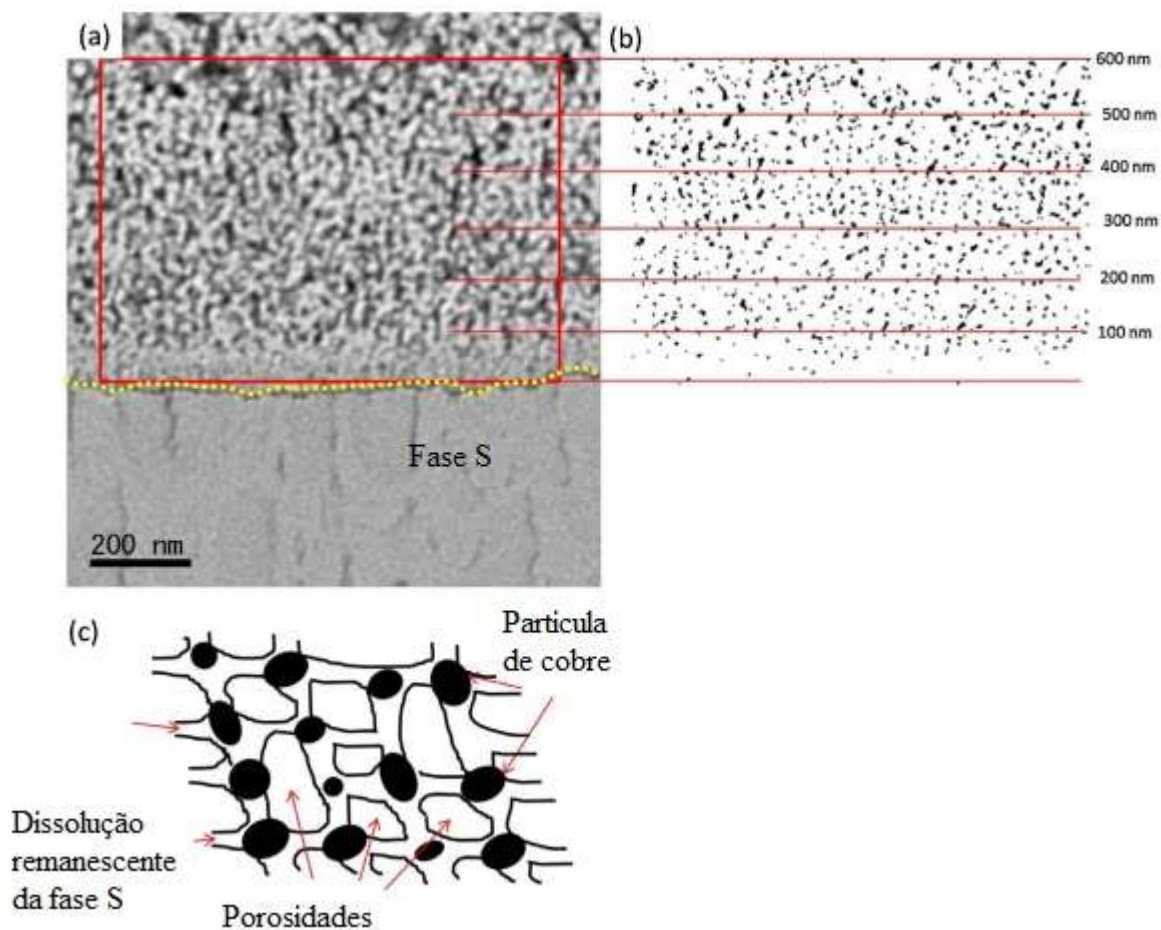
Figura 4 - Imagem de elétrons retroespalhados de uma seção transversal da liga após imersão em $1,5 \text{ mol.L}^{-1}$ de NaCl. (a) região de perfil e (b) região de dissolução seletiva da fase S ampliada.



Fonte: Adaptado de Hashimoto (2016).

Em concordância com Bucheit e Hashimoto mostrou a distribuição do tamanho das partículas de cobre que se soltam da fase S (Figura 5 – a e b) além do diagrama esquemático que explica a relação entre as diferentes porosidades, geradas pelas formações de vacâncias na fase S, a qual atua como ambiente de nucleação de cristais de cobre (Figura 5- c).

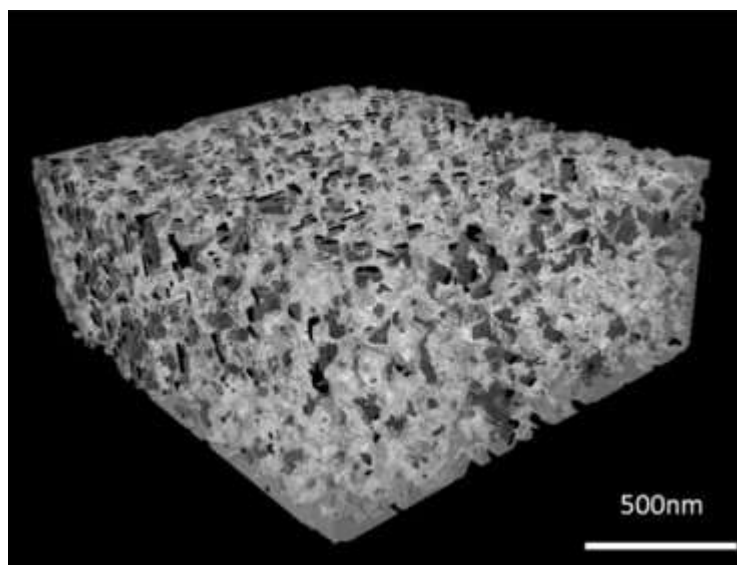
Figura 5- Imagens de elétrons retro espalhados (a) da região de dissolução seletiva; (b) distribuição das partículas de cobre (pontos pretos) e (c) diagrama esquemático dos constituintes remanescentes da fase S.



Fonte: Adaptado de Hashimoto (2016).

A estrutura da liga após ataque por íons cloretos denominada tipo “esponja” pelo autor pode ser bem visualizada na Figura 6 através de uma reconstrução em 3 dimensões uma vez que o contato das nano partículas de cobre sobre a fase matriz de alumínio geram novos pontos de oxidação aumentando a susceptibilidade à corrosão destes materiais.

Figura 6- Reconstrução volumétrica em 3 dimensões da liga de AA2024-T3 após imersão em NaCl $1,5 \text{ molL}^{-1}$ da fase S remanescente e das partículas de cobre.



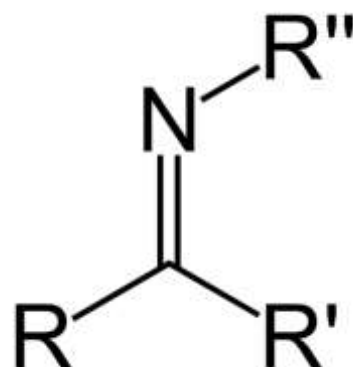
Fonte: Adaptado de Hashimoto (2016).

2.3 Propriedades das Bases de Schiff

Bases de Schiff são compostos provenientes da condensação de aminas primárias com compostos carbonílicos e foram primeiramente sintetizadas por Hugo Schiff, por esse motivo homenagem ao seu nome. São classificados pela IUPAC como bases de Schiff compostos que possuem grupos imina ($\text{C}=\text{N}$) contendo um grupo R diferente de hidrogênio ligado ao nitrogênio, com fórmula mínima $\text{R}_2\text{C}=\text{NR}'$. Representam uma classe importante de ligantes em química de coordenação e apresentam aplicação em diferentes campos. As bases de Schiff possuem alta afinidade por íons de metais de transição, geralmente são ligantes polidentados e seus complexos podem apresentar diferentes geometrias. Complexos metálicos de bases de Schiff apresentam diversas propriedades interessantes, como atividades antitumoral e antimicrobiana.

Na química, o grupo funcional que contém um carbono ligado por meio de ligação dupla a um nitrogênio, e este é ligado a um grupo arila ou alquila, é chamado de base de Schiff, ou ainda azometina. Trata-se de uma imina estável, cuja fórmula geral está representada na Figura 7:

Figura 7- Estrutura genérica base de Schiff.

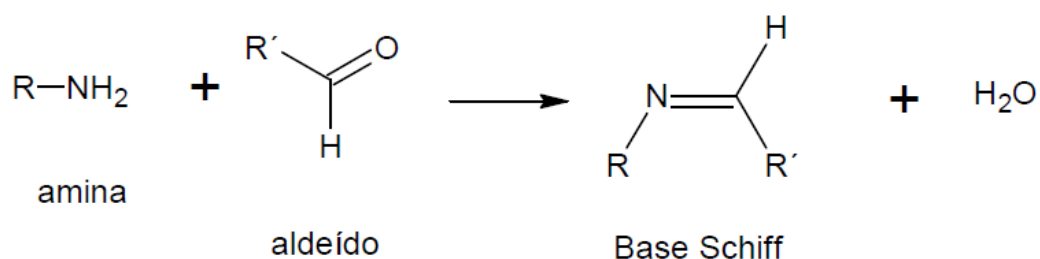


Fonte: Solomons (2011).

Os complexos de base de Schiff mostraram atividade significativa na catálise de alquilações alílicas, hidrosilação, a decomposição de peróxido de hidrogênio, isomerização e reações de carbonilação. As altas estabilidades térmicas e de umidade de muitos complexos de base de Schiff foram atributos úteis para sua aplicação como catalisadores em reações que envolvem altas temperaturas.

Base de Schiff é uma classe de compostos derivados por reação química de aminas com aldeídos ou cetonas como mostra, por exemplo, a figura 8:

Figura 8: Reação de formação da base de Schiff (genérica).



Fonte: Próprio autor.

Nestes compostos os grupos funcionais contém um átomo de nitrogênio ligado a um átomo de carbono através de dupla ligação química e outro átomo de carbono por ligação química simples. Essa característica química é muito importante

em processos biológicos, sendo a formação de bases de Schiff um mecanismo usado por enzimas para catalisar reações entre moléculas orgânicas.

As bases de Schiff são de grande interesse devido à facilidade de síntese e o grande campo de aplicações, como catálise, adsorção, medicina, entre outros.

A aplicação de algumas bases de Schiff polidentadas contendo grupamentos de nitrogênio de amínia mostraram ótimas propriedades de adsorção sobre a estrutura do aço e excelentes propriedades anticorrosivas como inibidores de corrosão (ATAKOL, 2006).

As bases de Schiff também mostram excelentes propriedades anticorrosivas como inibidores de corrosão seguindo um comportamento de corrosão segundo Freundlich mesmo em soluções ácidas como ácido clorídrico para o aço (DESAI, 1986)

As bases de Schiff contendo o grupo orgânico tiofeno também mostraram propriedades interessantes quanto ao poder de adsorção sobre a superfície metálica inclusive para situações com aumento de temperatura para até 45°C. Os autores se referem a uma atuação destas substâncias protetora além de uma atuação como inibidor de corrosão que se adsorve em pontos específicos, mas atuante como um filme protetor e homogêneo (DAOUD, 2014)

Diante das excelentes propriedades de adsorção destas substâncias sobre superfícies metálicas (DESAI, 1986; DESAI, 1986), propomos no presente trabalho uma base de Schiff ancorada sobre a superfície da sílica extraída da casca de arroz como um método de proteção contra a corrosão de ligas de alumínio 2024-T3.

2.4 Propriedades dos filmes de Organoalcóxissilanos.

Compostos à base de silanos vem ganhando destaque desde a década de 90, apresentando resultados promissores na substituição dos tratamentos à base de cromatos segundo Ysakau (2006).

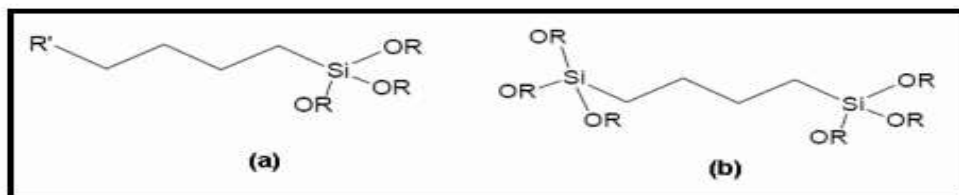
A literatura prévia ressalta Zuchi et al (2004), sua ampla utilização como agentes de acoplamentos em materiais compósitos através da sua interface orgânica – inorgânica. Os pré-tratamentos a base de silanos têm mostrado resultados promissores atraindo também a atenção da indústria nos últimos anos, pois os silanos melhoram a proteção temporária contra corrosão do substrato e contribuem para a aderência de revestimentos orgânicos aplicados posteriormente.

Além disso, os silanos causam um menor impacto ambiental se comparados aos tratamentos convencionais de cromatização e fosfatização, segundo Cabral et al (2006). Muitos pesquisadores citam terem obtido bons resultados utilizando organosilanos na proteção contra corrosão de diferentes substratos. O mecanismo de proteção do silano é relativamente simples, pois não envolve proteção eletroquímica, a proteção ocorre através de uma barreira física. O silano forma um filme denso e aderente ao substrato que retarda a corrosão, impedindo a passagem de íons do meio para o substrato metálico. Assim, o filme age como uma barreira com propriedades hidrofóbicas. Cabral et al (2006), obtiveram um filme de bissilano eficiente na proteção contra a corrosão de aço galvanizado e ligas de alumínio por um maior tempo com a adição de nitrato de cério.

De forma mais geral, um alcoxisilanos é semelhante aos alcanos, porém derivados do silício. Os alcoxisilanos consistem numa cadeia de átomos de silício unidos covalentemente a átomos de hidrogênio. A fórmula geral de um alcoxisilanos é Si_nH_{2n+2} . Os alcoxisilanos tendem a ser menos estáveis que seus análogos de carbono, pois a ligação Si-Si é de menor energia que a ligação C - C. A figura 9 mostra a estrutura Genérica dos Organo - silanos. Geralmente filmes depositados sobre estruturas metálicas a partir de bissilanos geram estruturas com maior grau de compactação e entrelaçamento das cadeias enquanto que a partir de monosilanos formam filmes mais porosos e com menor entrelaçamento das cadeias.

O organoalcoxisilanos é um composto químico de cadeia longa, mercaototrimetóxisilanos e aminosilanos. Se presume que a temperatura ambiente o organoalcóxisilano é um gás pirofórico – entra em combustão espontaneamente em presença do ar sem necessidade de uma fonte de ignição. Entretanto, há quem acredite que o silano é estável e que a formação natural de silanos maiores durante a sua produção é a causa da sua piroforicidade. Acima dos 420 °C o organoalcóxisilano se decompõem em silício e hidrogênio, portanto pode ser empregado na deposição química de vapor de silício.

Figura 9- Estrutura genérica dos organo alcóxissilanos do tipo (A) monosilanos e (B) bissilanos.



Fonte: Tamborim, S.M. et al (2008).

2.5 - A casca de Arroz como fonte de Sílica

A sílica (SiO_2) é uma das matérias-primas mais utilizadas no mundo, entre suas aplicações estão vidros, cerâmicas refratárias e até mesmo pasta de dente. Dessa forma, centenas de milhares de toneladas são produzidos todos os anos pelo mundo. Entretanto, a forma tradicional que esse material é produzido não é a forma mais eficiente, tanto em termos energéticos quanto em econômicos. Para fazê-la, o metal silício é aquecido junto com o carvão do tipo antracite até temperaturas muito altas (3500°C) para formar compostos de silício.

Devido ao caráter imunológico e de reforço estrutural da sílica nas plantas superiores, ela é bioacumulada principalmente nos caules, folhas secas e cascas. Assim as plantas como o arrozeiro, chegam a apresentar 18% em peso de sílica nas cascas.

A grande produção desse cereal estabelece um volume muito grande de resíduos, principalmente das cascas e, desse modo, torna-se um resíduo passível de aproveitamento como fonte biológica de sílica. Existem muitos trabalhos sobre a produção de sílica a partir da casca de arroz ou através da extração por substâncias químicas em meio aquoso, Chaves (2008).

As principais variáveis do processo de obtenção da sílica por via térmica envolvem:

- Tempo
- Atmosfera de combustão
- Temperatura
- Tratamentos para remoção de contaminantes inorgânicos. Apesar do processo de obtenção por via térmica ser de tecnologia simples, o produto

apresenta grande variabilidade de propriedades devido à dificuldade em controlar os parâmetros do processo. Neste contexto, a obtenção via extração química pode ser mais eficaz no controle das propriedades, resultando em um produto de maior valor agregado.

Segundo Souza (2007), a literatura apresenta uma variedade de pesquisas em que utiliza-se a casca de arroz como fonte de Sílica, na construção civil e na produção de concreto armado. A Casca de arroz vem, se mostrando uma ótima fonte de sílica, gerando um material fino e com alta reatividade. Nesse sentido, a sílica obtida da casca do arroz tem sido empregada com grande sucesso, como matéria-prima cerâmica alternativa para a produção de vários materiais evidenciando o seu elevado potencial tecnológico. (MENEZES, 2008)

Algumas alternativas mais estudadas para o uso da sílica da casca de arroz são a síntese de materiais, nano particulados, a elaboração de pigmentos encapsulados, o desenvolvimento de argamassas e concretos especiais. Entretanto em nenhum destes estudos se considerou como matéria prima a casca de arroz. (SOUZA, 2000)

A casca de arroz é um rejeito agrícola disponível em abundância nos países produtores de arroz. Removida durante o refino do arroz, estas cascas não apresentam interesse comercial (REAL, 1996).

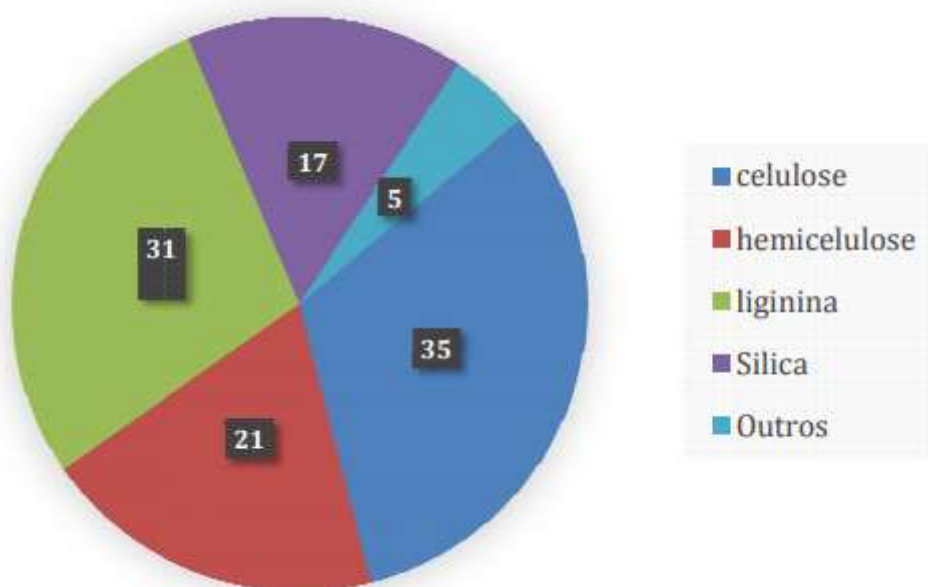
A produção mundial de arroz atinge a cifra de 400 milhões de toneladas das quais mais de 10% é casca (CONRADT, 1992). Os constituintes principais da casca de arroz são a celulose, a lignina e a cinza, cuja quantidade relativa varia com o tipo de arroz e as condições climáticas e geográficas.

Uma quantidade apreciável de casca é utilizada como combustível na parboilização do arroz gerando a cinza da casca de arroz (CCA). Esta cinza contém cerca de 87% de sílica amorfa com alguma quantidade de impurezas metálicas (YALCIN, 2001). Muitos autores concluíram que as cascas de arroz bem como as cinzas da casca de arroz são uma excelente fonte de sílica amorfa (DELLA, 2001; YALCIN, 2001). Esta sílica tem mostrado ser um bom material para a síntese de sílica de alta pureza, de nitreto de silício, de carbetos de silício e de silicieto de magnésio. Têm tido uso menos nobre quando empregada como material de enchimento em concreto e em borracha natural.

A composição da casca de arroz pode variar dependendo de sua fonte, conforme demonstrado na Figura 10, ela é composta principalmente de celulose,

que corresponde a cerca de 25 a 35% da sua massa total. Além disso, tem em sua composição hemicelulose (cerca de 18 a 21%), lignina (26 a 31%), sílica (15 a 17%) e materiais solúveis em água (2 a 5%) (MARIN et al., 2015).

Figura 10 - Composição típica da casca de arroz em porcentagem.



Fonte: Marin et al (2015).

Comercialmente a sílica é obtida de diversas fontes, de acordo com sua aplicação, pois a estrutura molecular pode variar com a fonte. A maior parte da sílica é extraída da purificação da areia e do quartzo, que são suas formas mais comuns e abundantes na natureza (VIDAL; HORA, 2014)..

MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

Para desenvolvimento desta pesquisa foram usadas as matérias primas ou reagentes abaixo listados:

- Casca de arroz natural obtidas pela Pilleco Nobre situada na cidade de Alegrete, no Rio Grande do Sul (Brasil),
- Solução de água regia (HCl:HNO₃, 3:1, v:v), HCl marca Merck peso molecular 36,46g/mol e densidade a 20 °C de 1,18g/mL. HNO₃, marca Synth, peso molecular 63,01g/mol e densidade a 20 °C de 1,51g/mL
- Solução piranha (H₂SO₄:H₂O₂, 2:1, v:v), H₂SO₄, marca Carlo Erba Reagents, peso molecular 98,078g/mol e densidade a 20 °C de 1,835 g/mL. H₂O₂, marca Petroquímicos, peso molecular 34,01g/mol e densidade a 20 °C de 1,45g/mL.
- Solução de HCl 10% V, HCl marca Merck peso molecular 36,46g/mol e densidade a 20 °C de 1,18g/mL.
- Alcalina (NaOH 10 % V), da marca Synth, peso molecular 40,00 g/mol e densidade a 20°C de 2,13g/mL.
- Dicloro metano, da marca Merck, fórmula química CH₂Cl₂ , peso molecular 84,93 g/mol.
- Benzaldeído, da marca Merck, PA 99,8%.
- Hexametileno diamina, da marca Samreal. EINECS N °: 124-09-4.
- Água deionizada , peso molecular 18 g/mol e densidade a 20°C de 1g/mL
- Etanol Absoluto (99,5%), procedência Dinâmica, peso molecular 46,07g/mol e densidade a 20°C de 0,80g/mL.
- Chapas de alumínio 2024- T3 da marca Aeromot, de dimensões 2cm x 2 cm x 1mm.
- Tetrabutil amônio tetraflúor borato.
- Reagente de Keller

3.2 Métodos

Esta pesquisa esta fundamentada em 8 etapas conforme descrito abaixo:

Etapa 1: Extração da sílica da casca de arroz;

Etapa 2: Funcionalização da sílica extraída com grupo orgânico;

Etapa 3: Síntese da base de Schiff;

Etapa 4: Ancoragem da base de Schiff sobre a estrutura da sílica funcionalizada ou, decoração da sílica funcionalizada com a base de Schiff;

Etapa 5: Preparação das amostras da liga de alumínio 2024- **Etapa 6:** Deposição da sílica decorada com a base de Schiff sobre a liga de alumínio 2024 – T3;

Etapa 7: Caracterização eletroquímica;

Etapa 8: Caracterização superficial.

3.2.1 Extração da Sílica da casca de arroz

As cascas de arroz (*in natura*) gentilmente cedidas pela indústria beneficiadora Pilecco Nobre, localizada no município de Alegrete no estado do Rio Grande do Sul receberam três tipos de tratamentos químicos.

O primeiro tratamento químico aqui denominado de método 1 consistiu de duas etapas: Etapa I e II.

Na etapa I foi feita a lixiviação de 40 gramas das cascas de arroz em 400 ml de água régia (HCl:HNO₃, 3:1, v:v) sob constante agitação como mostra a Figura 11-(A).

A mistura de casca de arroz e água régia foi posteriormente filtrada a vácuo e lavada em água destilada como mostra a Figura 11 – (B), após a filtração o precipitado sólido foi retirado do filtro como mostra Figura 11 – (C)

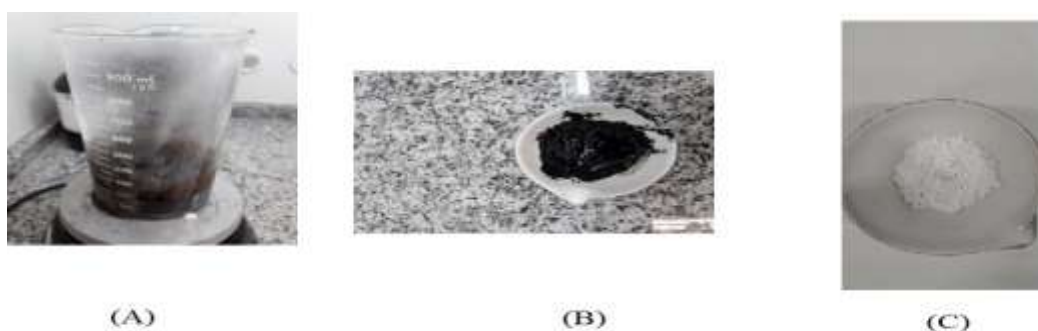
Figura 11- Tratamento químico da casca de arroz através da etapa I do método 01 através da imersão em água régia (A), após filtração à vácuo (B) e após lavagem com água destilada (C).



Fonte: Próprio autor

A Etapa II consistiu do precipitado sólido da etapa I ser imerso em um béquer contendo 180 ml de solução piranha ($H_2SO_4:H_2O_2$, 2:1, v:v) por 30 minutos sob agitação e a $90^\circ C$ como mostra a Figura 12 - (A). Na Figura 12 - (B) é possível visualizar a aparência da casca de arroz após filtragem simples e lavagem com água destilada. Em seguida as cascas de arroz foram queimadas em forno tipo Mufla marca Sanchis a $600^\circ C$ durante 4 horas com a finalidade de remover a matéria orgânica e obter um material sólido de coloração branca, o SiO_2 ou dióxido de silício, como mostrada na Figura 12- (C). O rendimento do método 01 é de 4,55.

Figura 12: Aquisição fotográfica da casca de arroz após tratamento químico pela etapa II do método 01 das cascas de arroz pela lixiviação com solução piranha sob agitação, por 30 minutos (A), após filtração simples seguida de lavagem com água destilada (B) e da sílica após queima em mufla a $600^\circ C$ por 4 horas (C).



Fonte: Próprio autor

Método 02:

O método 02 consistiu na lixiviação de 40 gramas da casca de arroz em 400 ml de solução de HCl 10% V sob constante agitação e à 25°C. Após as cascas foram filtradas, lavadas em água destilada e colocadas em cápsulas de porcelana para queimarem em forno tipo Mufla a 600°C durante 4 horas. Na Figura 13 é possível observar a aquisição fotográfica das cascas após o tratamento químico, filtração e lavagem em água destilada (Figura 13–A). A imagem da sílica extraída da casca de arroz de coloração levemente acinzentada após queima em mufla a 600°C por 4 horas é mostrada na Figura 13 – (B). O rendimento do método 02 é de 19,46%.

Figura 13 - Aquisição fotográfica da casca de arroz após tratamento químico pelo método 02 após tratamento químico por 30 minutos de imersão em HCl 10% seguido de filtração e lavagem com água (A) e da sílica extraída após queima em mufla a 600°C por 4 horas.



(A)



(B)

Fonte: Próprio autor

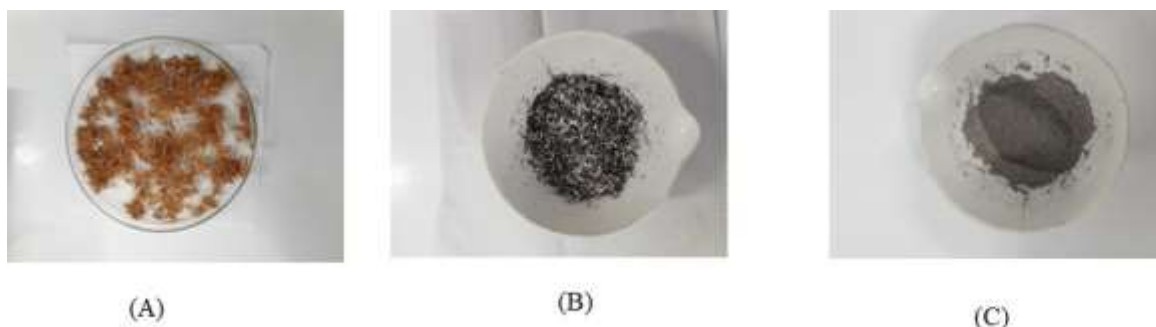
Método 03:

O método 03 consistiu da lixiviação alcalina em 400 ml de NaOH 10 % de 40 g de cascas de arroz. Seguida de filtração à vácuo e lavagem em água destilada a casca de arroz foi queimada em um forno tipo Mufla da marca SANHIS. A figura 9 abaixo mostra as aquisições fotográficas da casca de arroz após lixiviação alcalina,

filtração e lavagem em água (A), após queima em mufla por 600°C por 3 horas (B) e após maceração (C). O rendimento do método 03 é de 59,27%.

A lixiviação ácida da casca de arroz foi efetuada para que alguns elementos sejam solubilizados e removidos, aumentando a pureza da SiO₂ obtida (CHAVES, 2008). Após a obtenção das amostras pelos métodos 01, 02 e 03, foram investigados os grupos orgânicos presentes nas amostras por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier. Desta forma foi analisada ao término de cada etapa a eficiência de remoção de compostos orgânicos e/ou inorgânicos para selecionar um dos métodos de extração da sílica e para dar sequência a obtenção da sílica decorada com a base de Schiff.

Figura 14 - Aquisições fotográficas da casca de arroz após tratamento químico pelo método 03 após tratamento químico por 30 minutos de imersão em NaOH 10% seguido de filtração e lavagem com água (A), após queima em mufla a 600°C por 4 horas (B) e após maceração (C).

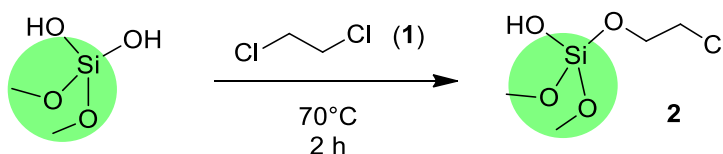


Fonte: Próprio autor

3.2.2 Funcionalização da sílica extraída

A funcionalização da sílica da casca de arroz foi realizada através de uma reação de substituição nucleofílica do 1,2-diclorometano **1** sob refluxo em etanol por 2 horas a 70 °C. A reação se processou com estequiometria de 0,013 mol de sílica com 0,50 mol de 1,2 – dicloroetano C₂H₄Cl₂ marca Vetec com 99% de pureza para proporcionar a formação do ortosilicato **2**, como mostra a figura 15, a seguir com 67% de rendimento.

Figura 15 - Esquema da reação entre a sílica extraída da casca de arroz e 1,2 – dicloroetano.

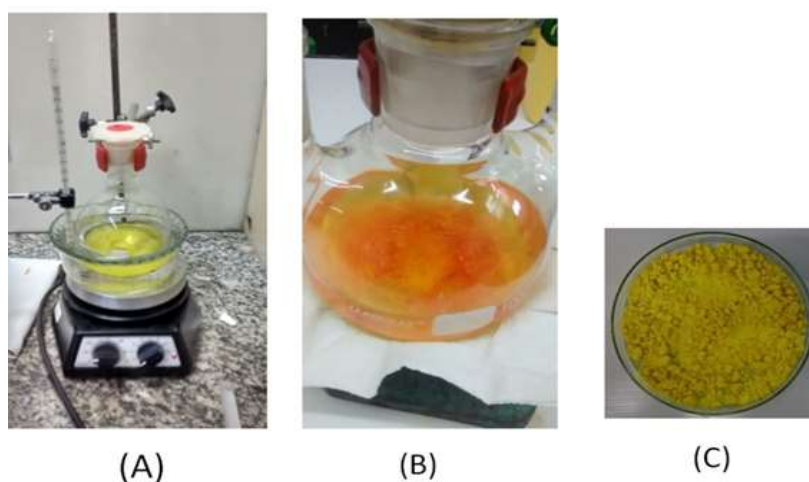


Fonte: Próprio autor

3.2.3 Síntese do ligante de Salén e posterior formação do Salén Sódico.

A síntese da base de Schiff a ser ancorada na superfície da sílica foi realizada através da reação de condensação de 42,6 ml de solução de salicilaldeído 3 ($C_7H_6O_2$ marca Merck com pureza maior ou igual 99%) com 14 ml de diamina 4 ($C_6N_2H_{16}$ marca Merck com pureza maior ou igual 99%) com a presença de 500ml de etanol por 3h a 70 °C sob refluxo. Após esta etapa a amostra foi deixada em banho de gelo por 24 horas e em seguida foi filtrada a vácuo. A partir desta síntese se produziu a base de Schiff 5 com 80 % de rendimento que trata-se de um material sólido de coloração amarelo conforme mostra a figura 15 - C, a seguir.

Figura 16 - Aquisições fotográficas da reação entre o salicilaldeído e a hexametilenodiamina (A), produto final da reação após banho de gelo por 24 horas (B) e produto final da reação após filtração.

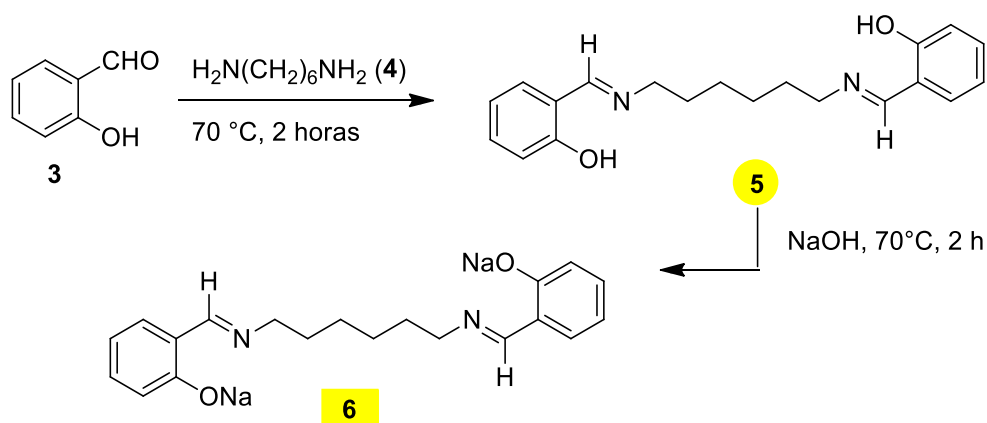


Fonte: Próprio autor.

As reações desta síntese encontram-se na Figura 17 apresentada a seguir, onde o benzaldeído utilizado foi o salicilaldeído **3** e a diamina utilizada foi a hexametilenodiamina **4** produzindo a base de Schiff **5**.

Na sequência foi realizada a formação do sal de sódio a partir da base de Schiff **5** e uma solução aquosa básica de NaOH. O processo de formação consistiu na reação de 0,1 mol da base de Schiff **5** com 0,2 mol de NaOH em etanol quente (aproximadamente 70 °C) sob refluxo por 2h. O produto final foi lavado 5 vezes com água deionizada gelada e posteriormente 3 vezes com etanol gelado, obtendo-se um precipitado marrom escuro. O mesmo foi seco em estufa a 105 °C por 24h. O sal **6** foi obtido com 94 % de rendimento. A Figura 17 ilustra essa etapa do processo.

Figura 17: Esquema da reação entre o salicilaldeído **3** e a hexametildiamina **4** produzindo a base de Schiff **5**, seguido da formação da base de Schiff sódica **6**.



Fonte: Próprio autor.

Na figura 18 temos a aquisição fotográfica da reação de obtenção do sal sódico **6** produzido logo após o refluxo de 2 horas com NaOH.

Figura 18- Aquisição fotográfica do sal sódico 6.

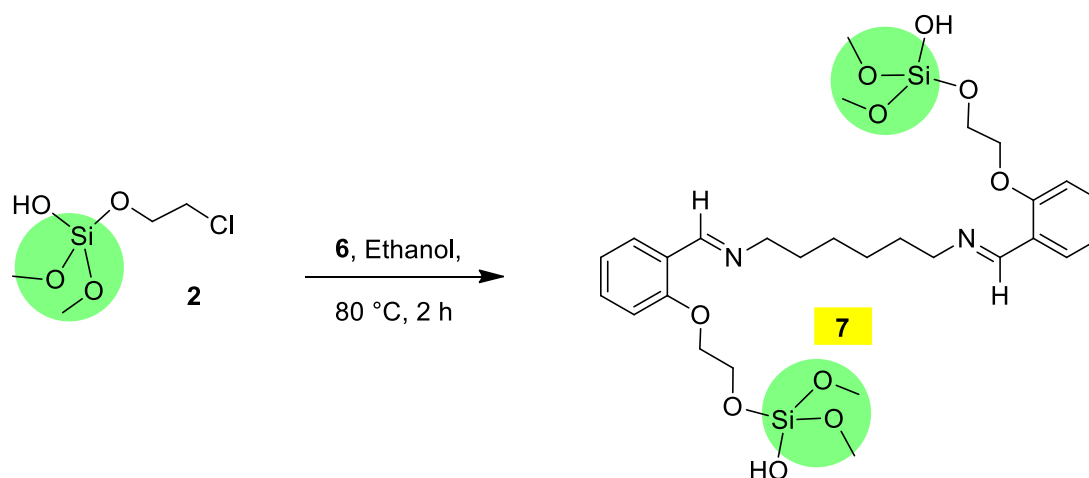


Fonte: Próprio autor

3.2.4 Síntese do novo ortosilicato de uma base de Schiff

Para obtenção do novo ortosilicato de uma base de Schiff polidentada, reagiu-se por 2h sob refluxo a 80°C e 0,02 mol da sílica funcionalizada com 0,003 mol do ligante de sal sódico em uma mistura água e etanol (50: 50 v/v) produzindo o ortosilicato da base de Schiff 7 em 82 % de rendimento, mostrado na reação a seguir na Figura 19. Foi realizado uma lavagem com etanol afim de comprovar a síntese.

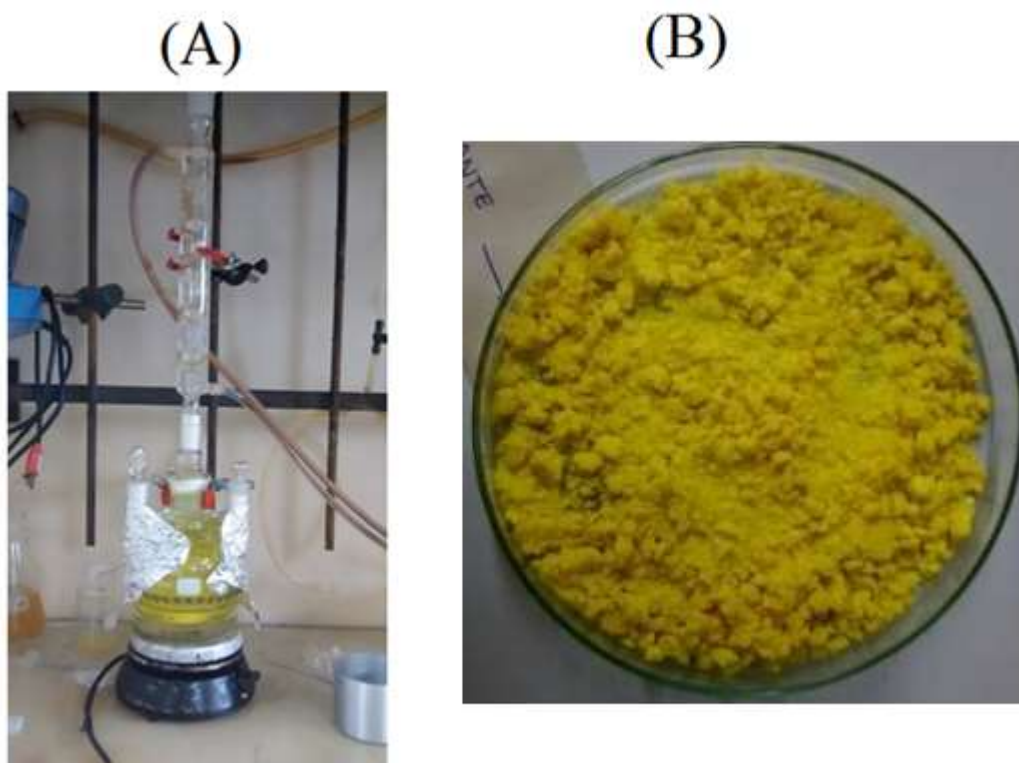
Figura 19: Decoração da superfície da sílica.



Fonte: Próprio autor

A Figura 20 mostra a aquisição fotográfica da síntese entre a sílica funcionalizada 2 e sal sódico da base de Schiff 6 e do ortosilicato da base de Schiff 7 que trata-se de um material sólido de coloração amarelada como pode ser visualizado na Figura 20 – B. O nome do composto sintetizado é [(hexano -1,6-diil)-bis (azanilideno)- bis(metanilideno)-bis (2,1 – fenileno) – bis (oxietano – 2,1-diil)] ortosilicato, entretanto para fins de simplificar o chamaremos como ortosilicato da base de Schiff.

Figura 20- Aquisições fotográficas da síntese (A) e da aparência final (B) do ortosilicato da base de Schiff 7.



Fonte: Próprio autor.

3.3 Caracterizações Químicas

3.3.1 Ressonância magnética nuclear de silício (RMN de Si^{29})

Os produtos insolúveis derivados da sílica foram analisados pelas técnicas de ressonância magnética nuclear de silício (RMN de Si^{29}). A espectroscopia de

ressonância magnética nuclear é um método muito utilizado no estudo de caracterização de materiais, principalmente no estado sólido. a descoberta do estudo por RMN de materiais no estado sólido, houve um avanço das técnicas para obtenção de espectros no estado sólido com alta resolução em comparação aos obtidos em solução. Tendo em vista que a RMN no estado sólido é constituída de várias técnicas, que se diferenciam por diferentes sequências de pulsos e geram respostas distintas permitindo obter dados em diferentes escalas de tempo (Dornelas, 2008).

As análises de RMN foram realizadas em um espectrômetro de RMN de Varian Unity Plus 400, operando a frequência de 100,4 MHz para o núcleo de carbono-13 (^{13}C) e 79,4 MHz para o núcleo de silício-29 (Si^{29}). As análises foram realizadas a temperatura de 20°C, a uma velocidade de rotação de 6 kHz.

3.3.2 Ressonância Magnética Nuclear de carbono e próton (RMN ^{13}C e ^1H)

Os produtos solúveis em CDCl_3 foram caracterizados através de ressonância magnética nuclear de próton e carbono (RMN de ^{13}C e ^1H) obtidos a 300 MHz e 100 MHz, respectivamente, em clorofórmio CDCl_3 e aparelho JEOL LA- 400 a 25°C.

3.3.3 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier

Espectros de infravermelho das etapas de extração da sílica da casca de arroz após tratamento químico e queima, bem como dos produtos sintetizados foram realizados a fim de se identificar os grupamentos químicos e/ou funções orgânicas presentes na estrutura das moléculas. Estes espectros foram feitos em um equipamento da marca Shimazu pertencente a central analítica do Instituto de química da UFRGS com as amostras, na forma de pastilhas contendo KBr.

3.3.4 Análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio – CHN

As análises elementares das fases sólidas sintetizadas da sílica extraída da casca de arroz pelo método 01 e do ortossilicato da base de Schiff sintetizada foram realizadas em um equipamento CHN SO PE 2400 series II marca PerkinElmer da central analítica do Instituto de Química da UFRGS.

3.4 Preparação das amostras da liga de alumínio 2024- T3.

Chapas de alumínio 2024- T3 da Marca Aeromot, 2cm x 2 cm x 1mm receberam dois tipos de pré- tratamentos:

Pré – tratamento I: As amostras foram lixadas com lixas de granulometria de 200 a 2000 lavadas com água destilada e desengorduradas em álcool e secadas com ar sob ar quente.

Pré – tratamento II: As amostras foram lixadas com lixas de granulometria de 200 a 2000 lavadas com água destilada e desengorduradas em álcool e secadas com ar sob ar quente. Posteriormente realizou – se a imersão das amostras por 15min em uma solução contendo 70g/L de Klintex (desengordurante) sob agitação. Após realizou – se a lavagem com água destilada e secagem sob ar quente seguido da imersão por 15 min em uma solução contendo 20% em massa de HNO_3 . Depois as amostras foram lavadas em água destilada e secadas sob ar quente.

3.5 Deposição dos filmes de Ortosilicato sobre a liga de alumínio 2024 – T3.

O processo de deposição do ortosilicato da base de Schiff na superfície da liga de alumínio AA2024-T3, foi feita por imersão durante 15 minutos em solução (Etanol 50% : água destilada 50%) contendo 3000 ppm do ortosilicato sintetizado.

Após as chapas de AA2024-T3 foram colocados em uma estufa a 90 ° C para curar os revestimentos na superfície da liga.

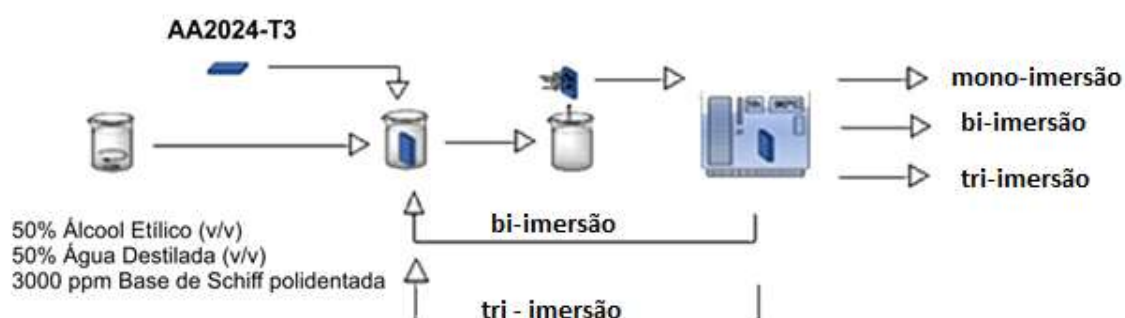
O revestimento feito com uma imersão seguido de uma cura em estufa a 90 ° C foi denominado de mono – imersão.

O procedimento subsequente aplicado a mono - camada consistindo de mais uma imersão e seguida de mais uma cura a 90°C por 1 hora, o qual consistiu de duas etapas sequenciais de imersão e cura, foi denominado bi – imersão. O procedimento subsequente aplicado aos bi - imersão consistindo de uma terceira imersão seguida de uma terceira cura, o qual consistiu de três etapas sequenciais de imersão e cura, foi denominado, de tri – imersão.

A Figura 21 mostra o diagrama esquemático das etapas que compõem o processo de deposição e cura.

Deposição dos filmes de Ortosilicato sobre a liga de alumínio 2024 – T3.

Figura 21- Diagrama esquemático das etapas de imersão e cura realizadas com as ligas de alumínio 2024-T3 em solução contendo 3000 ppm do novo ortosilicato da base de Schiff sintetizada.



Fonte: Próprio autor.

3.6 Ensaios eletroquímicos

Medidas de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS) foram realizadas em modo potenciostático no potencial de circuito aberto (OCP), utilizando um potenciostato PGSTAT/AUTOLAB a fim de se observar as propriedades resistivas e capacitivas da superfície da liga de AA2024-T3. A amplitude do sinal senoidal foi de 10 mV, e a faixa de frequência estudada foi de 100kHz a 1 mHz.

Medidas de polarização potenciodinâmica anódica e catódica (Curvas de Tafel) a 1 mV.s^{-1} de $\pm 400\text{mV}$ do potencial de circuito aberto foram realizadas a fim de se observar o retardamento ou adiantamento do potencial de pite das ligas de AA2024-T3.

Em todos os ensaios eletroquímicos foram utilizadas uma célula eletroquímica, padrão, contendo três eletrodos: como eletrodo de referência um eletrodo de Ag/AgCl, como contra-eletrodo uma rede de platina e como eletrodo de trabalho a liga de AA2024-T3 com uma área exposta de 1 cm^2 (área delimitada com cola de silicone cura neutra da Brascola).

Todos os ensaios foram realizados em uma solução de NaCl $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ a fim de se promover um processo de corrosão mais lento e desta forma detectar o mecanismo de corrosão da liga tratada.

Os ensaios foram realizados em três tempos de imersão: 1 hora, 3 e 7 dias de imersão.

3.7 Ensaios superficiais

Imagens de microscopia eletrônica de varredura do ortossilicato da base de Schiff sintetizado após deposição sobre a liga de alumínio AA2024-T3 através dos processo mono, bi e tri camadas foram realizadas no equipamento JEOL JSM 6060 do centro de microscopia eletrônica da UFRGS.

3.8 Medidas de polarização anódica e catódica

Medidas de polarização potenciodinâmica (Curvas de Tafel) serão realizadas em um potenciostato PGSTAT/AUTOLAB. A solução de NaCl $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ será utilizada para os testes de polarização da liga de AA 2024 – T3 (área exposta de 1 cm^2). Os testes serão todos realizados com o auxílio de uma célula eletroquímica de três eletrodos tendo como eletrodo de trabalho, a liga de AA2024-T3 com e sem deposição do ortossilicato da base de Schiff, tendo como eletrodo de trabalho de Ag/AgCl e como contra eletrodo de referência, um eletrodo de fita de platina.

RESULTADOS

4.1 Análises de espectroscopia por infravermelho

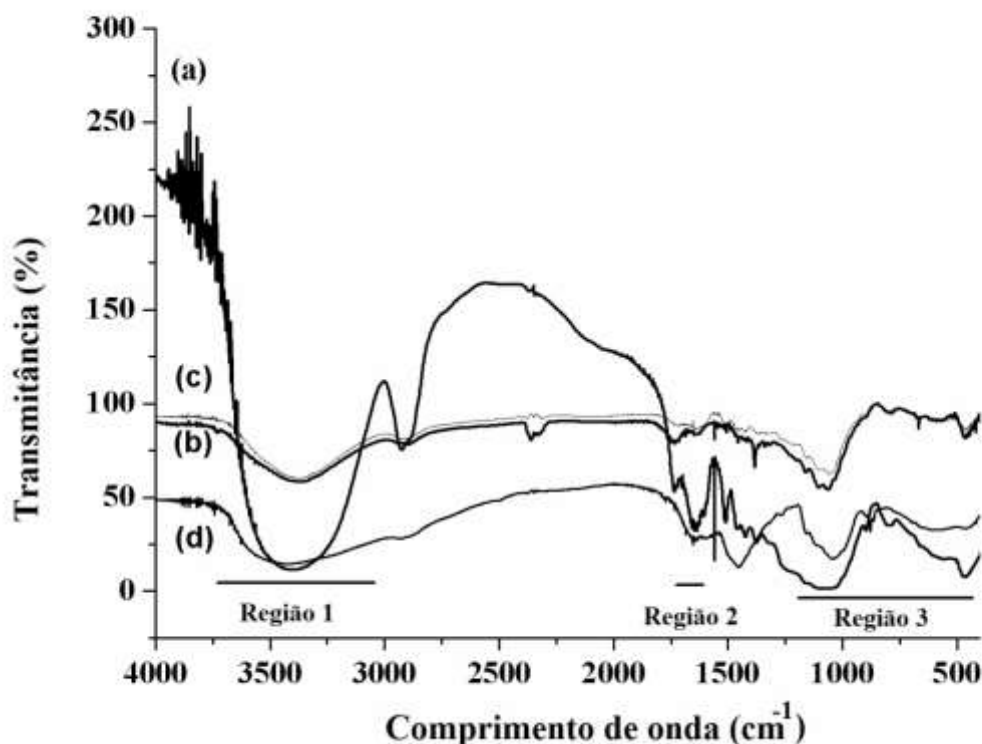
A espectroscopia por infravermelho foi utilizada para analisar as matérias – primas como a casca de arroz no estado natural (amostra 1), casca de arroz após tratamento químico pelo método 01 (amostra 2), casca de arroz após tratamento químico pelo método 02 (amostra 3) e casca de arroz após tratamento químico pelo método 03 (amostra 4). Os espectros de infravermelho das amostras 1, 2, 3 e 4 estão mostradas na Figura 22.

A casca de arroz *in natura*, denominada aqui como amostra 1, apresenta outros picos relacionados a composição de celulose, hemicelulose e lignina, que mostra estiramento relativos às ligações celulósicas em cerca de 3400-3500 cm^{-1} estiramento OH, estiramento assimétrico 3000-2900 cm^{-1} de $-\text{CH}_3$, estiramento simétrico de $-\text{CH}_3$ 2900-2800 cm^{-1} , 1800 - 1700 cm^{-1} de éster carbonílico e C - O - C estiramento assimétrico axial de 1250 cm^{-1} acoplado ao estiramento simétrico de 1223 cm^{-1} de C – O.

A casca de arroz na natureza, após tratamentos químicos, mostra cinco regiões similares: a região 1 é de banda larga em torno de 3750 - 3000 cm^{-1} , relacionada a estiramento simétricos e assimétricos do grupo de silanol (Si-OH), região 2 em torno de 1650-1750 cm^{-1} , relacionado à deformação axial angular do grupo da água reminiscente (H-O - H) e a região 3 composta por duas bandas intensas a 1200 e 1100 cm^{-1} relacionadas à vibração assimétrica do grupo de siloxano (Si-O-Si), bem como a banda em torno de 900- 800 cm^{-1} relacionado à presença de silanol.

O tratamento pelo método 01 e o método 02 promovem a oxidação das estruturas de carbono pela diminuição da estrutura eletrônica no carbono por ruptura da ligação C - H e formação de C - Cl, pois é possível observar um intenso Pico em torno de 750 cm^{-1} .

Figura 22- Infravermelho da casca de arroz (a) *in natura*, (b) após tratamento químico com água regia (HCl: HNO₃, 3: 1, v: v) e solução de piranha (H₂SO₄: H₂O₂, 2: 1, v: v) método 01, (c) após tratamento químico com 10% de volume de HCl pelo método 02 e (d) após tratamento químico com 10% de volume de NaOH pelo método 03.



Fonte: Próprio autor

A figura 23 mostra a espectroscopia no infravermelho de sílica após queima a 600°C durante 4 horas de casca de arroz não tratada (amostra 5) e tratada quimicamente pelo método 01 (amostra 6 = amostra 1 calcinada), tratada quimicamente pelo método 02 (amostra 7 = amostra 2 calcinada) e tratada quimicamente pelo método 03 (amostra 8).

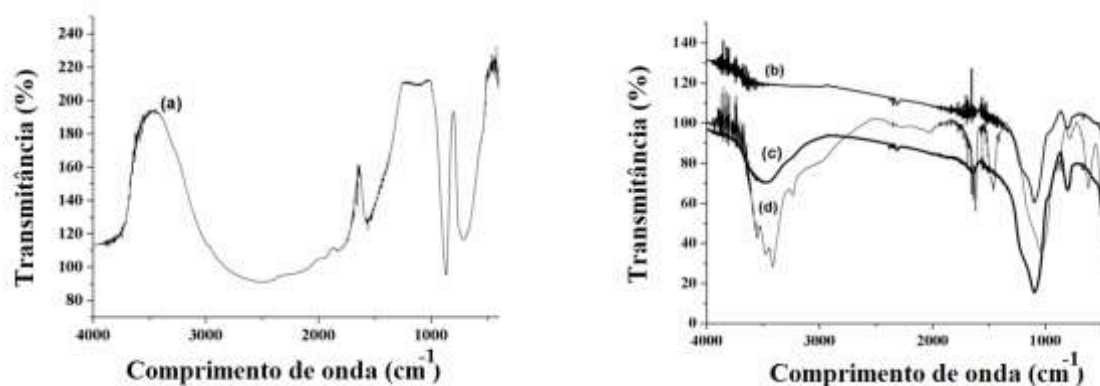
A diminuição da banda larga em 3750 - 3500 cm⁻¹ é observada em todos os espectros depois de queimados na Figura 23, porém a amostra 6 apresenta essa faixa mais suprimida e os demais picos estão relacionados à presença de uma sílica mais purificada. As amostras 5 (Figura 23) e 7 (Figura 23) apresentam picos

relacionados a impurezas remanescentes na sílica como os compostos carbonilados ($-C=O$) em torno de 1750 cm^{-1} , os metilados ($-CH_3$) em torno de $3000 - 2800\text{ cm}^{-1}$ e os etilados ($-CH_2CH_3$) a 2900 cm^{-1} . Considerando a pureza de da sílica, o método 01 foi selecionado como o melhor tratamento químico testado no presente trabalho.

Estes resultados estão de acordo com os encontrados por Silva Junior, 2010 o tratamento com base em $HCl:HNO_3$ (3: 1 v: v) e $H_2SO_4:H_2O_2$ (2: 1, v: v) é o melhor tratamento para produzir uma sílica com maior pureza. O referido autor atribui este resultado ao fato de que a água régia remove fortemente os elementos inorgânicos bem como solubiliza os anéis aromáticos da lignina. Enquanto que o tratamento com solução piranha é responsável pela remoção da matéria orgânica remanescente na sílica.

Após estes resultados, toda a sílica extraída da casca de arroz para a etapa de síntese subsequente foi obtida pelo tratamento químico descrito no método 01, ou seja, com água régia ($HCl:HNO_3$, 3: 1, v: v) e $H_2SO_4:H_2O_2$ (2: 1, v: v) e queimada a $600\text{ }^\circ\text{C}$ por 4 horas.

Figura 23- Infravermelho da casca de arroz queimada a $600\text{ }^\circ\text{C}$ por 4 horas (a) estado natural, (b) após tratamento químico com água régia ($HCl:HNO_3$, 3: 1, v: v) e solução de piranha ($H_2SO_4:H_2O_2$, 2: 1, v: v) pelo método 01, (c) após tratamento químico com 10% de volume de HCl pelo método 02 e (d) após tratamento químico com 10% de volume de $NaOH$ pelo método 03.



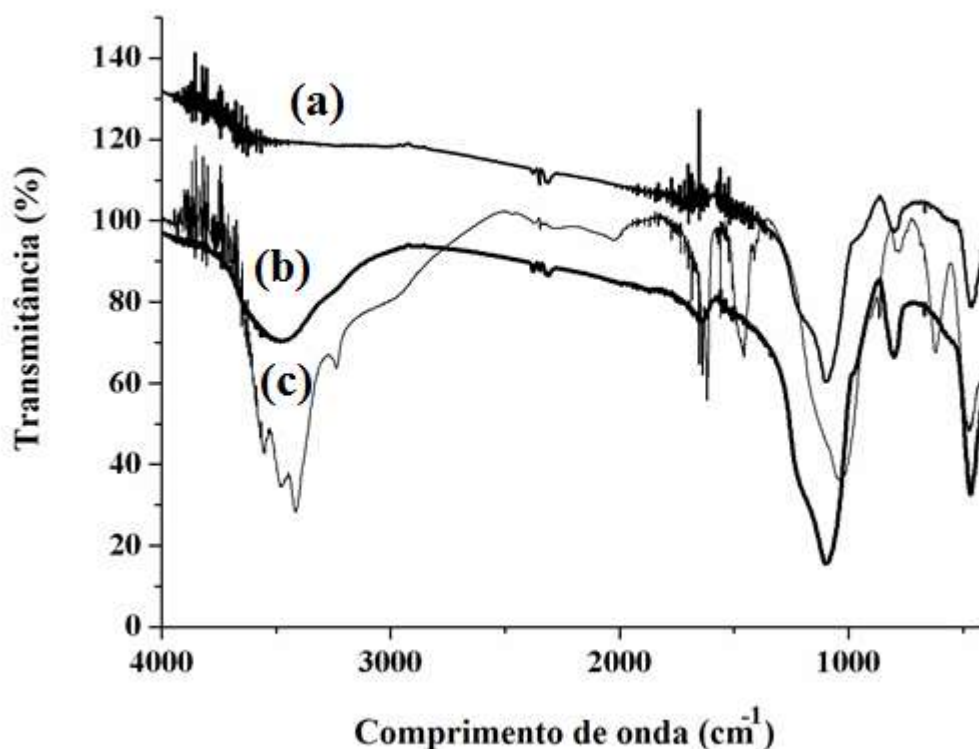
Fonte: Próprio autor.

A Figura 24 mostra os espectros de infravermelhos da sílica funcionalizada 2 (Esquema I), base de Schiff 5, e o ortosilicato de base de Schiff 7 (Esquema III).

A sílica funcionalizada 2 (Figura 24 a) e o ortosilicato base de Schiff 7 (Figura 24 c) mostram quatro regiões comuns de compostos à base de sílica em torno de $3750 - 3000 \text{ cm}^{-1}$ (Si-OH), 1200 e 1100 cm^{-1} (Si-O-Si), $900-800 \text{ cm}^{-1}$ (Si - OH) e 410 cm^{-1} (Si-O-Si).

A inserção eficiente da base de Schiff sobre o ortosilicato pode ser observada nos espectros de infravermelho do ortosilicato da base de Schiff 7 através dos dois picos a 1900 cm^{-1} e 1750 cm^{-1} relacionados a grupos $-\text{CH}_2$ de cadeia carbônica a partir da diamina 4 conforme visualizado na Figura 24 b referente a base de Schiff 5. Além disso, os picos a 1600 cm^{-1} relacionados com $\text{C} = \text{N}$, os picos em torno de $1580-1468 \text{ cm}^{-1}$ $\text{C} = \text{C}$ e os picos em torno de $900-675 \text{ cm}^{-1}$ $\text{C}-\text{H}$ ambos relacionados ao anel aromático da porção da base de Schiff são uma constatação da eficiente decoração sobre a superfície da sílica.

Figura 24 - Espectros infravermelhos da sílica funcionalizada 2 (a) , base de Schiff 5 (b), e ortosilicato de base de Schiff 7 (c).



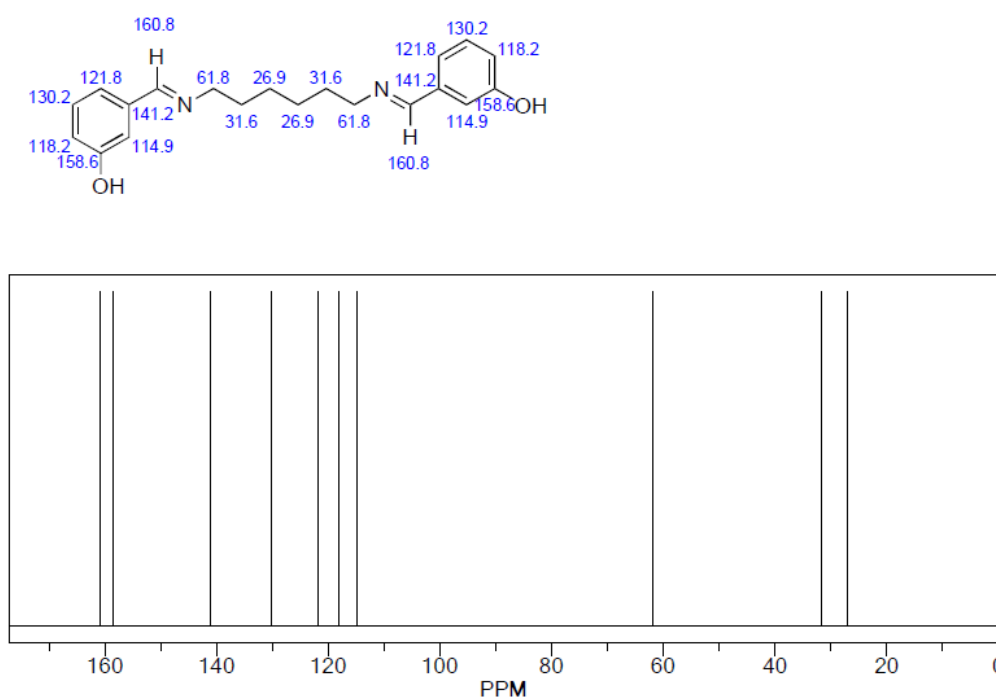
Fonte: Próprio autor.

4.2 Caracterizações por RMN de próton H^1 , por RMN de próton H^1 e por RMN de carbono C^{13} .

A análise C^{13} RMN e H^1 RMN foram realizadas a partir de produto solúvel da base de Schiff 5.

O espectro de C^{13} RMN da Schiff base 5 (300 MHz, $CDCl_3$ δ ppm 26,9, 31,6, 61,8, 160,8, 141,2, 114,9, 121,8, 130,2, 118,2, 158,6) esta mostrado na Figura 25. Observa-se que a estrutura presente no *insert* da Figura 25 condiz com boa qualidade de estimativa ao espectro mostrado.

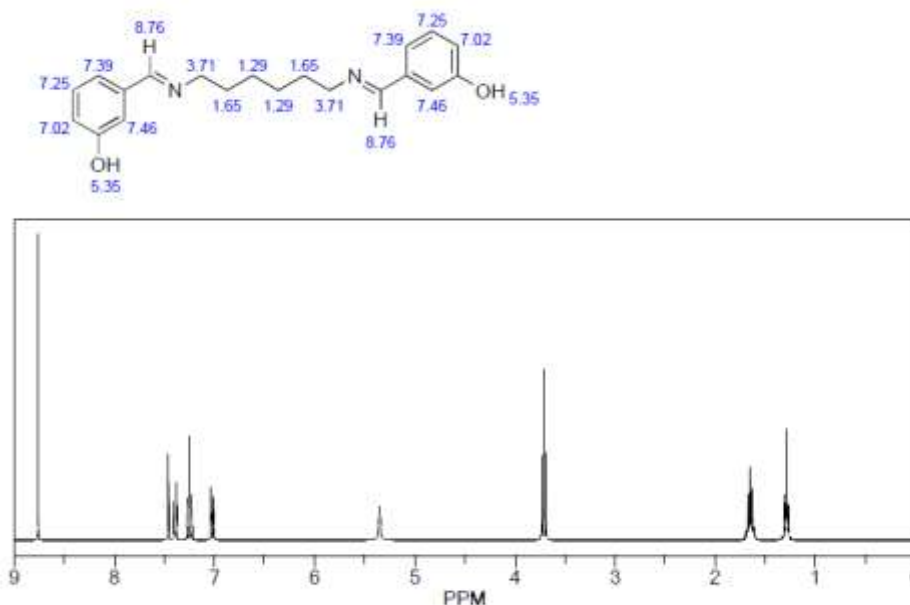
Figura 25 - C^{13} RMN de Schiff base 5 a 300 MHz em $CDCl_3$



Fonte: Próprio autor.

O espectro de RMN de H^1 (300MHz, $CDCl_3$) da base de Schiff 5 mostra bons dados comparados com a estrutura sintetizada estimada (4: 2: 2: 4: 4: 4: 4) 1,4 (m, 2H, CH₂); 1,70 (m, 2H, CH₂); 3,5 (m, 2H, CH₂); 6,85 (m, 1H, Ar); 6,95 (m, 1H, Ar); 7,23 (m, 1H, Ar); 7,29 (m, 1H, Ar); 8,40 (s, 1H, CH = N); 13,5 (s, 1H, OH) conforme mostra na Figura 26.

Figura 2- ^1H RMN da base de Schiff **5** a 300 MHz em CDCl_3 .

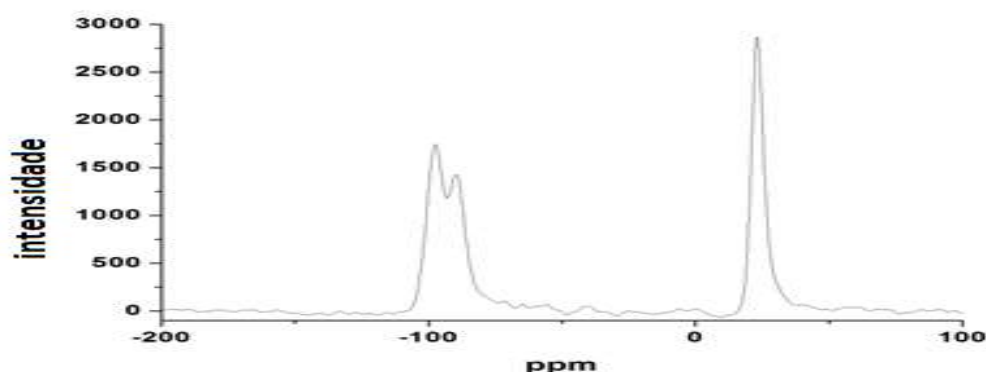


Fonte. Próprio autor.

4.3 Caracterizações por ^{29}Si RMN

A caracterização do produto final ou seja do ortosilicato da base de Schiff **7** foi feita por ^{29}Si RMN em estado sólido. A caracterização do ortosilicato da base de Schiff **7** na Figura 27 mostra picos de duplete a - 98 ppm e pico de singlete a 20 ppm relacionado à estrutura de silicato e é plausível propor uma satisfatória pureza da sílica extraída da casca de arroz no produto final.

Figura 27 - Si²⁹ RMN da base de Schiff **5** a 300 MHz em CDCl₃



Fonte: Próprio autor.

4.4 Caracterizações por CHN

As análises elementares de carbono, hidrogênio e nitrogênio confirmaram a organofuncionalização da sílica extraída da casca de arroz.

Comparativamente a sílica funcionalizada **2** apresentou 0,06% de carbono, 0,37% de hidrogênio e 0,02 % de nitrogênio, enquanto que o ortossilicato da base de Schiff **7** apresentou 21,01 % de carbono, 2,21% de hidrogênio e 2,48% de nitrogênio.

4.5 Eletroatividade eletroquímica da molécula do ortossilicato da base de Schiff

A eletroatividade do ortossilicato de base de Schiff **7** foi investigada por quatro voltamogramas cíclicos (Figura 28 - a), e uma grande onda de redução iniciada a - 0,538 V até - 1,4 V (Figura 28 - b) sugere uma provável redução da base de Schiff na superfície de platina formando os complexos da base de Schiff de platina usando um eletrodo de platina de pseudo-referência (Figura 28 - a).

O potencial redox usando um composto de referência interno (ferroceno) foi realizado e um deslocamento de + 0,08 V relacionado ao eletrodo de hidrogênio padrão, assim o pico de redução observado para ortossilicato de base de Schiff **7** na platina ocorre em torno de - 0,538 V vs SHE.

O processo de oxidação de $\text{Pt}^{\circ} / \text{Pt}^{+2}$ está relacionado a $-1,18 \text{ V}$ (SHE) e provavelmente a redução da base de Schiff foi iniciada a $-0,538 \text{ V}$.

A onda de oxidação não é evidentemente, uma vez que é muito provavelmente devido à instabilidade da forma reduzida do complexo, que pode ser submetida a uma rápida oxidação.

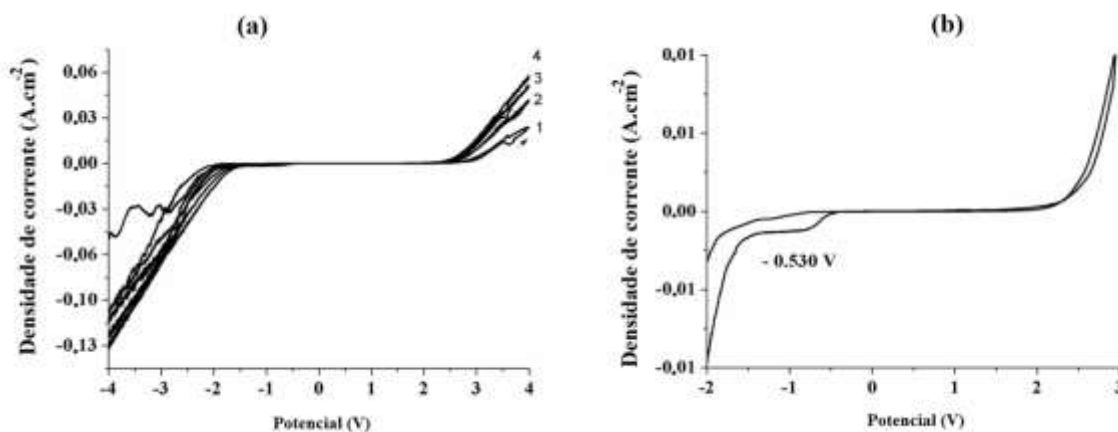
O complexo de platina mais ortogonal do ortossilicato de base Schiff **7** comparado ao complexo de cobre é possível considerando-se o potencial de redução maior da platina $E^{\circ} \text{Pt} = +1,2 \text{ V}$ (vs SHE) comparado ao cobre $E^{\circ} \text{Cu} = -0,34 \text{ V}$ (vs SHE).

A eletroatividade do ortossilicato de base de Schiff **7** na AA2024-T3 foi avaliada por um ciclo voltamétrico em acetonitrila contendo $0,05 \text{ molL}^{-1}$ de TBATFB, como eletrólito de suporte, e ortossilicato de base de Schiff **7**, como espécie eletroativa (Figura 29).

O processo de oxidação de -4 V a $+4 \text{ V}$ mostra dois picos de oxidação a $-0,24 \text{ V}$, relacionados à oxidação de cobre $\text{Cu}^{\circ} / \text{Cu}^{+2}$ e redução do ortossilicato de base de Schiff **7** (Figura 29-b) e $+0,75 \text{ V}$ relacionado à provável oxidação da molécula orgânica leva à eletropolimerização da estrutura. Como o potencial de $+0,75 \text{ V}$ está considerando um potencial muito alto para a superfície da liga desenvolvida em condições potenciais de circuito aberto, a molécula de ortossilicato de base Schiff **7** é considerada estável e apropriada para adsorver a liga de superfície e promover boas condições de barreira contra corrosivos processo.

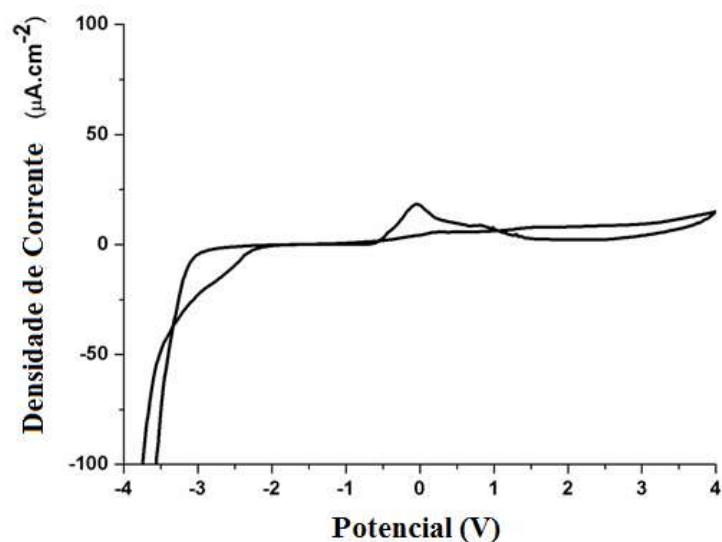
Os picos de oxidação relacionados com $\text{Al}^{\circ} / \text{Al}^{+3}$ e $\text{Mg}^{\circ} / \text{Mg}^{+2}$ não são evidentes, uma vez que muito provavelmente ocorre a instabilidade da forma reduzida do complexo a qual é submetida a uma rápida oxidação.

Figura 28 - Ciclos voltamétricos de um eletrodo de platina em relação a um pseudo referência de platina em presença de $0,05 \text{ molL}^{-1}$ de ortossilicato da base de Schiff **7** em acetonitrila contendo $0,05 \text{ molL}^{-1}$ de TBATFB, como eletrólito de suporte (a) todos os quatro ciclos consecutivos e (b) somente o quarto ciclo.



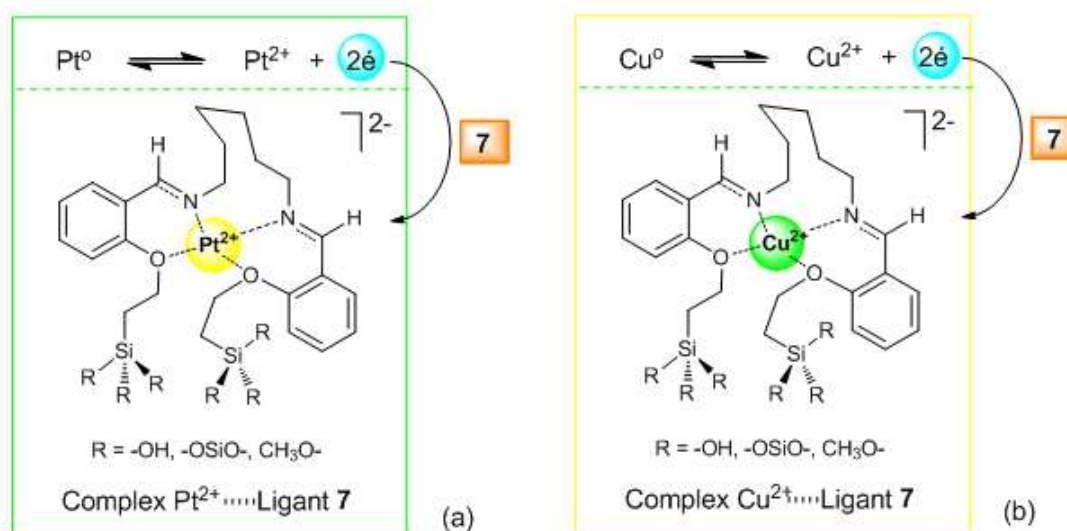
Fonte: Próprio autor.

Figura 29 - Voltametria cíclica da liga de AA2024-T3 em presença de $0,05 \text{ MolL}^{-1}$ de ortossilicato da base de Schiff **7** em acetonitrila contendo $0,05 \text{ molL}^{-1}$ de TBATFB, como eletrólito de suporte e utilizando um eletrodo pseudo referência de platina.



Fonte: Próprio autor

Figura 30 - Representação das reações de oxi-redução da espécie eletroativa do ortosilicato da base de Schiff 7 (a) sobre um eletrodo de trabalho de platina (b) sobre um eletrodo da liga de alumínio 2024-T3.



Fonte: Próprio autor

4.6 Caracterização eletroquímica do revestimento

A fim de melhor definir o efeito do número de imersões da liga de alumínio AA2024-T3 no banho anticorrosivo contendo o ortosilicato da base de Schiff 7 foram realizadas análises eletroquímicas como espectroscopia de impedância eletroquímica e polarização anódica e catódica dos tratamentos denominados mono-imersão, bi-imersão e tri-imersões.

Diagramas de Bode da liga de alumínio 2024-T3 mostram um perfil com uma melhora no geral das propriedades anticorrosivas de acordo com o número de imersões da liga de alumínio 2024-T3 na solução contendo o ortosilicato da base de Schiff 7 (Figura 31).

O perfil alargado numa ampla faixa de frequência do diagrama de ângulo de fase *versus* $\log f$ juntamente com um elevado valor de $\log |Z|$ na região das mais baixas frequências da liga de Alumínio 2024-T3 tratada através do tratamento tri-imersão com o ortosilicato da base de Schiff 7 indica uma eficiente deposição sobre

a superfície da liga, a qual é responsável pela diminuição da suscetibilidade à corrosão e aumento da propriedade barreira destas camadas.

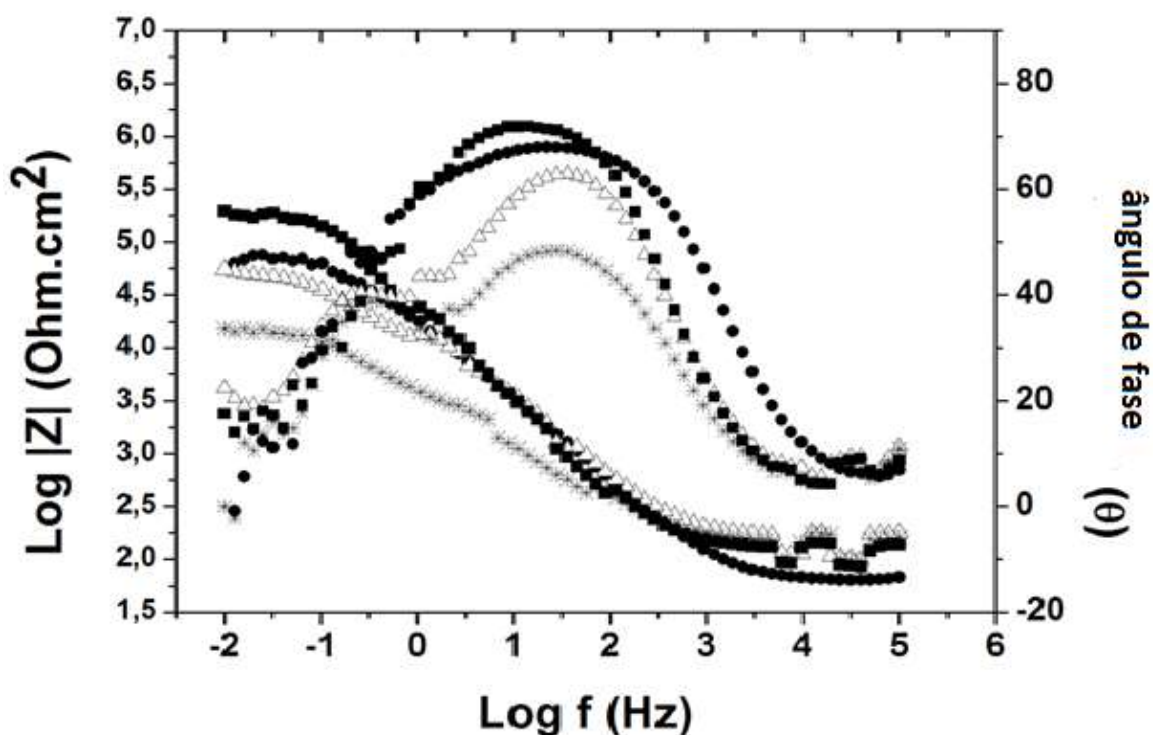
Duas constantes de tempo bem definidas a primeira com 82° , em cerca de $\text{Log } f = 1$ (10Hz), relacionada a camada de ortossilicato da base de Schiff **7** adsorvida sobre a superfície da liga, e a segunda a 85° , em a cerca de $\text{Log } f = 0$ (1Hz), relacionada com uma camada de óxido e/ou hidróxido sobre a superfície da liga mostram a boa propriedade barreira destas imersões.

O valor de $\text{Log } |z|$ at 10 mHz ($R_{10\text{mHz}}$) do tratamento tri-imersão é 125 x maior que o tratamento bi-imersão e o tratamento bi-imersão é 398x maior que o mono-imersão, o valor de $R_{10\text{mHz}}$ do tratamento tri-imersão é 39 MOhm.cm^2 , bi-imersão 316 kOm.cm^2 e mono-imersão 100k Ohm.cm^2 . Desta forma é plausível supor que a imersão posterior depositada recobre as possíveis imperfeições da imersão prévia.

A liga nua mostra uma baixa proteção contra a corrosão em $\text{NaCl } 0,05\text{molL}^{-1}$ apresentando duas constantes de tempo uma em 70° em cerca de $\text{Log } f = 2$ (100 Hz) provavelmente relacionada a camada de óxido e hidróxido na superfície da liga e outra em 20° relacionada aos defeitos e poros existentes na superfície da liga em $\text{Log } f = -1$ (0.1 Hz). A liga nua mostra o menor valor de $R_{10\text{mHz}}$ de $10^{3.6} \text{ Ohm.cm}^2$.

Os íons cloretos quando expostos à superfície do alumínio e suas ligas geram uma dissolução ativa gerando áreas danificadas no filme de óxido e/ou hidróxido que recobre a liga (BRETT, 1992; LENDERINK, 1989). Os íons cloretos são dissolvidos sobre a superfície da liga e atuam dissolvendo o alumínio via formação de complexos oxiclорados (ZHU, 2003).

Figura 31- Diagrama de Bode da liga de alumínio AA2024-T3 imersa em NaCl 0,05 molL⁻¹ após 1 hora de imersão sem nenhum tratamento superficial (*) com os tratamentos à base do ortossilicato da base de Schiff 7: mono-camada (Δ), Bi-camada (●) e tri-camada (■).



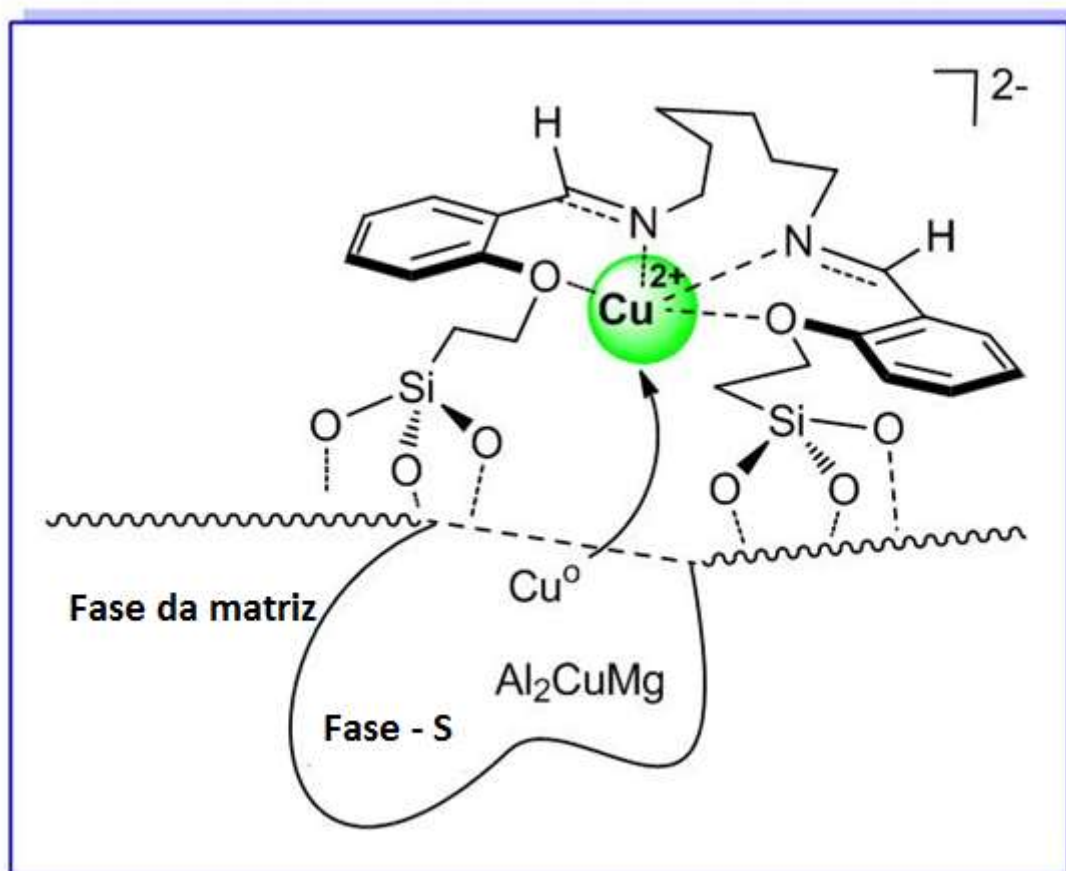
Fonte: Próprio autor

O processo de corrosão da liga de alumínio AA2024-T3 é particularmente afetado pela presença de partículas intermetálicas, em particular a fase S (Al₂CuMg), que são consideradas importantes locais de iniciação para corrosão localizada severa na liga. De acordo com Hashimoto et al (1997), os aglomerados de cobre são destacados da superfície AA2024-T3 para a solução e cria uma região desalinhada com a forma de esponja de porosidade. Os clusters de cobre podem migrar para outro local e iniciar um processo de corrosão em outro local da liga.

O provável mecanismo anticorrosivo do ortossilicato da base Schiff 7 baseado no processo de corrosão na liga de superfície AA2024-T3 e na eletroatividade deste composto é provavelmente promovido por reações do ortossilicato da base de Schiff 7 na superfície da liga, mais precisamente nos dois nitrogênios e na porção da base de Schiff em clusters de S-Fase ou cobre (Figura 32). É plausível supor também que nos grupos silanol presentes na cauda do

ortossilicato de base de Schiff **7** ocorra a reação entre a fase matriz de alumínio pela eliminação da água e pela formação de ligações de metaloxano (Al - O - Si).

Figura 32 - Provável mecanismo anticorrosivo do ortossilicato da base Schiff **7** baseado no processo de corrosão na liga de superfície AA2024-T3 e na eletroatividade deste composto através de reações do ortossilicato da base de Schiff **7** na superfície da liga.



Fonte: Próprio autor.

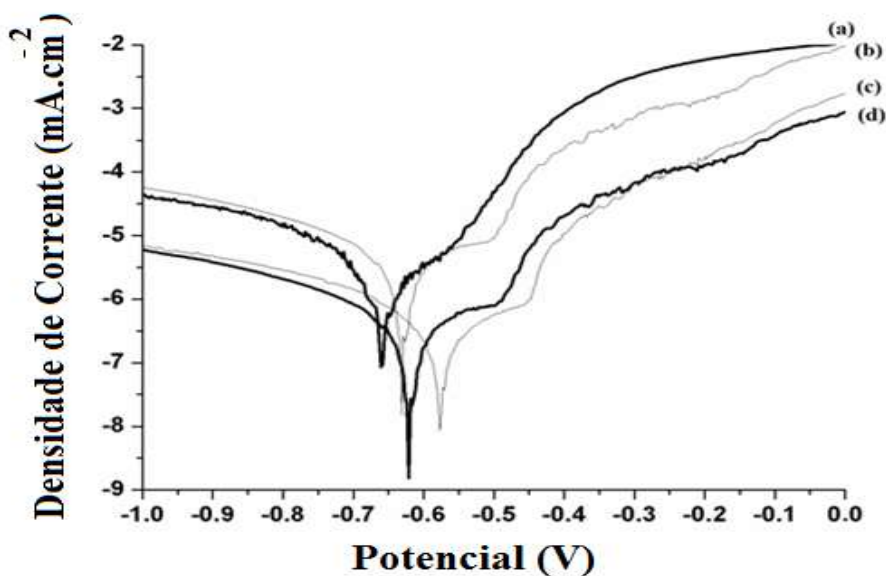
Em relação ao acoplamento galvânico no AA2024-T3 é possível supor que o efeito de barreira do tratamento de mono, bi ou Tri- imersão do ortossilicato da base de Schiff **7** sobre a liga AA2024-T3 produz uma superfície menos ativa.

O deslocamento para valores mais positivos de potencial de corrosão (E_{corr}) para a camada de três imersões à base de ortossilicato de base Schiff **7** ($E_{corr} = -590$ mV) comprova essa menor atividade quando comparado a outros

tratamentos (camada mono-imersa $E_{corr} = -630$ mV e camada bi-imersa $E_{corr} = -615$ mV) e liga não tratada ($E_{corr} = -660$ mV).

Sob polarização, o ortossilicato de base de Schiff **7** produz uma mudança sutil no potencial de pite (E_p): AA2024-T3 $E_p = -570$ mV não tratado, AA2024-T3 tratado com ortossilicato **7** de base de Schiff por procedimento de imersão $E_p = -440$ mV, e pelo procedimento de bi-imersão $E_p = -495$ mV e pelo procedimento de mono-imersão -496 mV como representado na Figura 34. Os valores de densidade de corrente de todas as amostras tratadas com ortossilicato de base de Schiff **7** foram menores quando comparados aos valores de densidade de uma amostra não tratada, comprovando um melhor efeito de barreira para o procedimento de três imersões.

Figura 33- Curvas de Tafel da liga de AA2024-T3 sem nenhum tratamento (a) e com os tratamentos de mono-imersão (b) bi-imersão (c) tri-imersão à base do ortossilicato da base de Schiff **7** em $\text{NaCl } 0,05 \text{ molL}^{-1}$.



Fonte: Próprio autor

Após 7 dias de imersão ocorre o acoplamento das duas constantes de tempo e somente uma constante de tempo é possível observar a 10 Hz, (Figura 34 - a, b e c), tanto para a liga não tratada quanto para a liga tratada por mono e bi-imersão. Para a liga tratada por tri-imersão é possível visualizar esta constante de tempo em 31,6 Hz (Figura 34 - d).

Um circuito equivalente (EC) com uma constante de tempo foi utilizado para reproduzir os resultados de 7 dias de imersão em 0.05molL^{-1} NaCl (Figura 34). Um caráter bastante difusional foi associado a uma impedância de Warburg (Z_w) nas frequências mais baixas.

A liga de AA2024-T3 tratada representa aumentos na Z_w ($Z_w = 2,85 \text{ k}\Omega.\text{cm}^2$ tratada AA2024-T3 pelo processo chamado de mono-imersão, $Z_w = 16,13 \text{ k}\Omega.\text{cm}^2$ tratada AA2024-T3 pelo processo chamado bi-imersão e $Z_w = 58,82$ tratados com AA2024-T3 com $\text{k}\Omega.\text{cm}^2$ pelo processo denominado tri-imersão) quando comparados com a liga AA2024-T3 não tratada $Z_w = 0,24 \text{ k}\Omega.\text{cm}^2$.

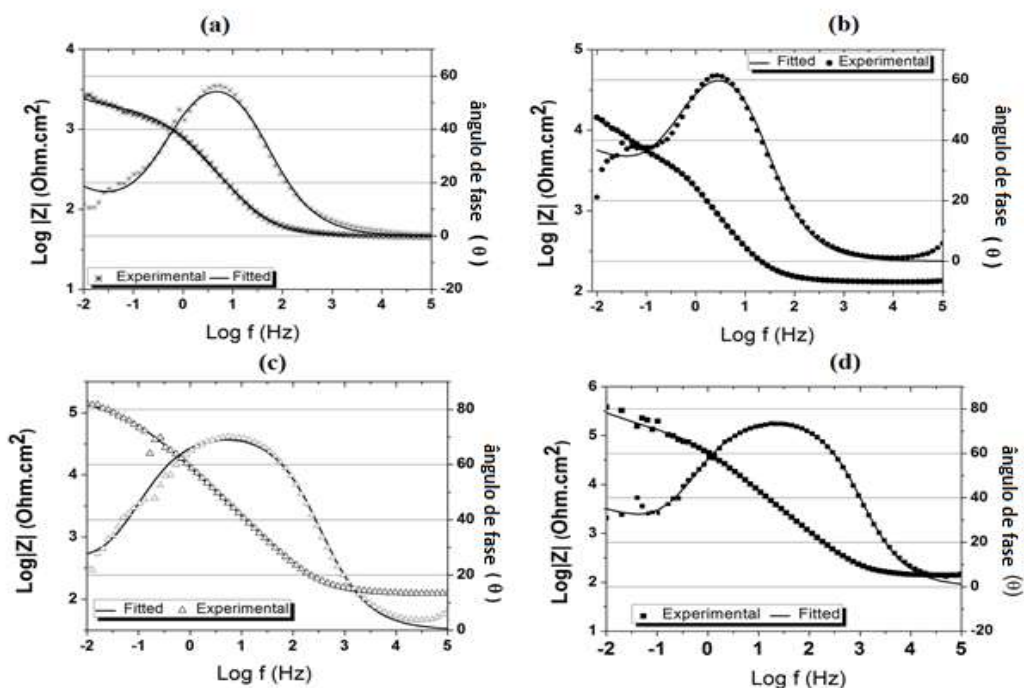
O aumento de Z_w está relacionado com melhorias das propriedades resistivas na liga de superfície, que é representada em todos os tratamentos. O tratamento de tri - imersão foi o melhor tratamento anticorrosivo para a liga de AA2024-T3 comparado a outros tratamentos testados, mostrando um eficiente caráter protetor contra a corrosão em NaCl $0,05 \text{ molL}^{-1}$ aos 7 dias de imersão com valores superiores de resistência ($R_2 = 109,0 \text{ k}\Omega.\text{cm}^2$) e menores valores de capacitância ($\text{CPE} = 3,8 \mu\text{F}.\text{cm}^{-2}$).

Uma boa aproximação da % de eficiência de proteção contra corrosão pode ser calculada considerando a fórmula abaixo:

$$\% \text{ De eficiência de proteção contra corrosão} = \frac{R_t (\text{ protegido}) - R_t (\text{ sem proteção})}{R_t (\text{ protegido})}$$

Os valores de % de eficiência de proteção contra corrosão para a liga de alumínio AA2024-T3 tratada pelo processo de mono-imersão, bi-imersão e tri-imersão são iguais a 64,1%, 98,4% e 98,4%, respectivamente. O elemento do circuito R_2 foi aproximado para carregar a resistência de transferência (R_t), considerando o controle cinético até essas frequências.

Figura 34 - Diagramas de Bode da liga de AA2024-T3 imersa em NaCl $0,05 \text{ molL}^{-1}$ não tratada (a) e tratada através do procedimento de mono-imersão (b), bi-imersão e (c) tri-imersão.

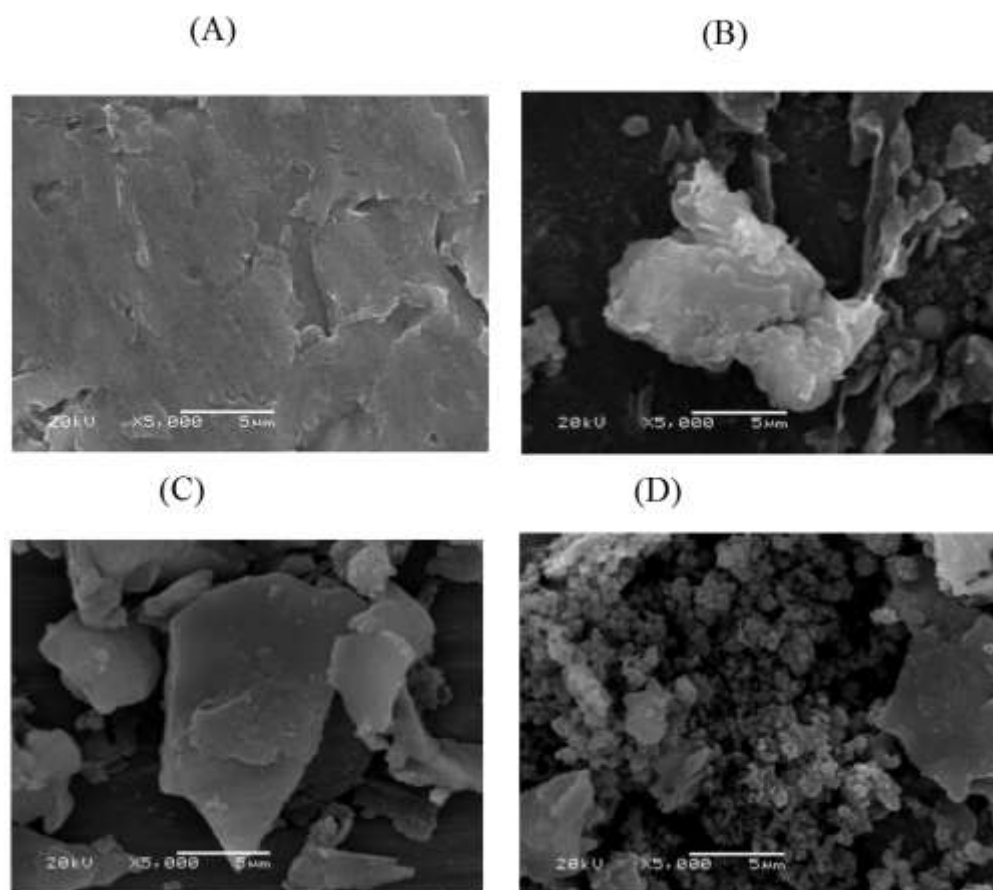


Fonte: Próprio autor

4.7 Microscopia Eletrônica de Varredura

As imagens de microscopia eletrônica de varredura mostram a liga nua (Figura 35-a) recoberta por uma espessa camada de óxido e/ou hidróxido possivelmente dos próprios constituintes da liga. A imersão por 15 minutos a 70°C na solução de desengraxante alcalino Klintex 70gL^{-1} provavelmente aumenta a proporção de hidróxido na superfície da liga devido ao valor de pH a que a liga é submetida. O processo de revestimento tri-camada mostra uma superfície mais refinada e com menores áreas descobertas (Figura 35-D). Comparando as imagens dos revestimentos do tipo mono-imersão (Figura 35-B) e bi-imersão (Figura 35-C) é possível supor que o procedimento tri-imersão possivelmente promove uma deposição subsequente da nova camada sobre as áreas descobertas na camada prévia

Figura 35 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura da liga de alumínio 2024-T3 nua (A), após tratamento mono -imersão (B), bi imersão (C) e tri-imersão (D) com o ortosilicato da base de Schiff.



Fonte: Próprio autor

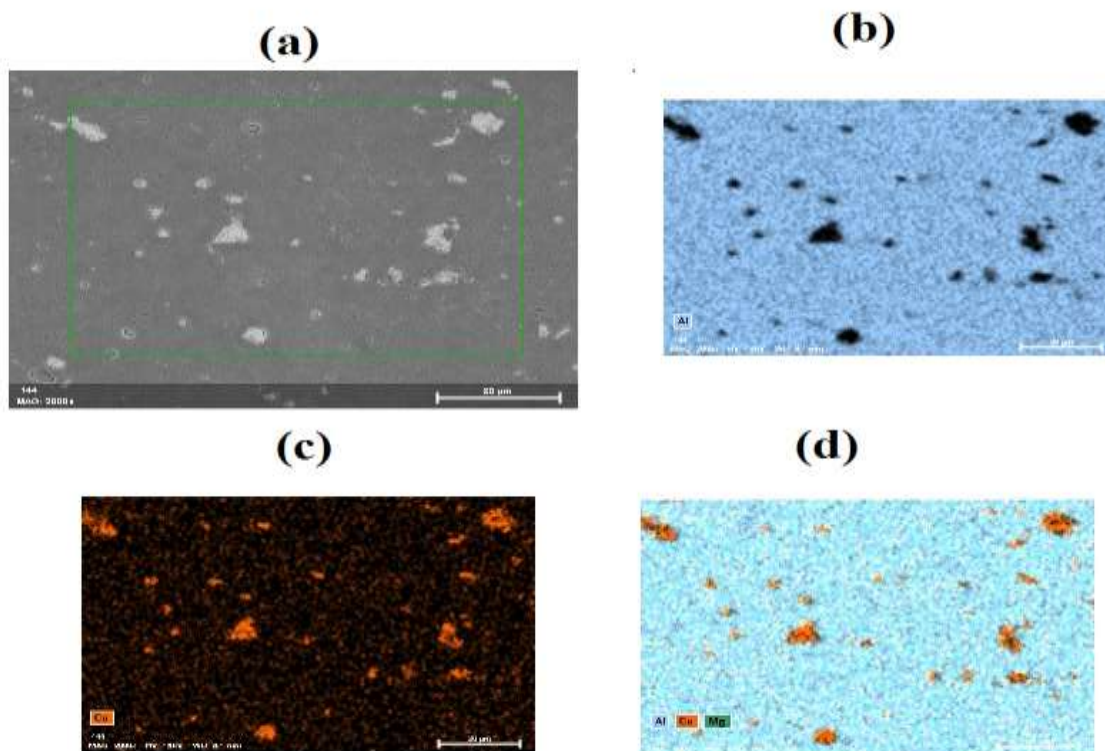
A fim de se observar a distribuição dos intermetálicos na superfície da liga realizou-se o ataque metalográfico com o reagente de Keller na superfície da liga de alumínio 2024-T3.

Na Figura 36 - a a imagem mostra uma micrografia SEM da liga após ataque químico. A imagem revela as heterogeneidades associadas aos intermetálicos da liga, além dos mapas de EDS que mostra separadamente a distribuição relativa (Figura 36 c) e de cobre e magnésio (Figura 36 d).

A Figura 36 - b mostra uma distribuição qualitativa homogênea do alumínio na fase matriz (regiões em azul) e uma falta de alumínio nas áreas intermetálicas (regiões em preto). Enquanto que na figura 36 - c é possível observar a alta concentração qualitativa de cobre nas áreas intermetálicas (regiões alaranjadas).

Na Figura 36 - c observa-se a distribuição qualitativa alumínio (regiões em azul), cobre (regiões laranjas) e magnésio (regiões em verde) sobre a liga. Nesta distribuição qualitativa da Figura 36 – c é possível constatar nas regiões intermetálicas a falta de alumínio e alta concentração de cobre, correspondendo com a composição da liga.

Figura 36- Micrografia da liga de AA2024-T3 após ataque químico com reagente de Keller (a) liga após ataque químico, (b) Mapa de EDS com distribuição homogênea do alumínio na fase matriz e uma falta de alumínio nas áreas intermetálicas, (c) mapa de EDS com distribuição de cobre nas áreas intermetálicas, (d) mostra a distribuição de alumínio, cobre e magnésio sobre a liga.



Fonte: Próprio autor

CONCLUSÃO

O potencial econômico das cinzas de casca de arroz como gerador de sílica foi eficientemente alcançado no presente trabalho por um processo de extração de sílica em solução de água régia (HCl: HNO₃, 3: 1, v: v) seguido de lavagem em solução piranha (H₂SO₄: H₂O₂, 2: 1, v: v) e queima a 600 °C por 4 horas. Este método promoveu a obtenção de uma sílica sem impurezas de acordo com as análises de infravermelho.

A base de Schiff 5 foi eficientemente sintetizada de acordo com a análise de infravermelho, C¹³ e H¹ RMN. O ortossilicato de base de Schiff 7 foi sintetizado como mostrado pela análise de RMN de Si²⁹. Além dos resultados de análise elementar de CHN que comprovaram a decoração da sílica extraída da casca de arroz (composto inorgânico) pela base de Schiff 5 (composto orgânico).

A análise eletroquímica mostrou resultados promissores quanto ao uso do ortossilicato de base de Schiff 7 aplicado sobre a superfície da liga de AA2024-T3 por pelo procedimento denominado no presente trabalho como tri-imersão.

Medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica comprovaram o aumento do potencial de corrosão, resistência à corrosão, impedância total e ângulos de fase os quais estão relacionados à diminuição da atividade de corrosiva na superfície da liga.

Sob polarização, o potencial de pite se desloca para valores mais positivos de - 570 mV para - 440 mV, indicando uma maior dificuldade de rompimento do filme de óxido que recobre a liga na presença dos tratamentos anticorrosivos. A mudança de potencial de corrosão de - 660 mV para - 590 mV e a densidade de corrente em torno de 10 vezes menor para a liga de alumínio 2024-T3 com o tratamento de tri-imersão em relação a liga não tratada indica uma menor atividade eletroquímica.

Esse comportamento foi atribuído à alta capacidade de adsorção e à eletroatividade do ortossilicato de base de Schiff 7 na superfície da liga, unidos a um mecanismo anticorrosivo proposto que relaciona a possibilidade da formação de complexos com os cátions metálicos Cu⁺² presentes na superfície da liga como um limitante da continuidade do processo corrosivo.

REFERÊNCIAS

ABNT - NBR 13816. **Placas cerâmicas para revestimento** – Terminologia. Rio de Janeiro, 1997.

ABNT - NBR 13817. **Placas cerâmicas para revestimento** – Classificação. Rio de Janeiro, 1997.

ABNT - NBR 13818. **Placas cerâmicas para revestimento** – Especificação e métodos de ensaios. Rio de Janeiro, 1997.

ALEIXO, L., **Propriedades anticorrosivas de filmes de DLC (Diamond like Crabon) eletrodepositados sobre ligas de AA2024-T3**. UFRGS, Porto Alegre, 2018.p.54- 60.

ANDRES. Salas, DELVASTOA. Silvio , RUBY. Mejía de Gutierrez a, LANGE. David, **Comparison of two processes for treating rice husk ash for use in highperformance concrete** *Cement and Concrete Research*, 2009. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/228509108_Comparison_of_two_processes_for_treating_rice_husk_ash_for_use_in_high_performance_concrete. Acesso em: 17 out. 2016.19:22:10.

ATAKOL, K. C. Emregu, **Corrosion Science, The application of some polydentate Schiff base compounds containing aminic nitrogens as corrosion inhibitors for mild steel in acidic media**. *Corros. Sci.* 48, p. 3243 – 3260, 2006.

ATAKOL, K.C. Emregu, **The application of some polydentate Schiff base compounds containing aminic nitrogens as corrosion inhibitors for mild steel in acidic media**, *Corros. Sci.* 48, p. 3243 – 3260, 2006.

ATAKOL, K.C. Emregul, **Corrosion inhibition of iron in 1 M HCl solution with Schiff base compounds and derivatives**, *Mater. Chem. Phys.* 83, p. 373 – 379, 2004.

AYTAC, Ozmen, M. Kabasakalog lu, **Investigation of some Schiff bases as acidic corrosion of alloy AA 3102**, *Mater. Chem. Phys.* 2005. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0254058404004328>. Acesso em 23 out.2017.

BALSELLS, J. Meljorado, PHILLIPS.L, Ortega. **Propriedades anticorrosivas de filmes de DLC (Diamond like Carbon) eletrodepositados sobre ligas de AA2024-T3.** Tetrahedron: Asymmetry, v.9, p.4135 - 4142, 1998.

BLANC, C., Bonfils-Lahovary M. L., Laffont, L., **“Characterization of intergranular corrosion defects in a 2024 T351 aluminium alloy,”** Corros. Sci. vol. 119, p. 60 – 67, 2017.

BONNEEL, K. Pen, C.Le, Pébère, N. **EIS characterization of protective coatings on aluminum alloys, Electrochimica Acta,** p. 4259-4267, 1999.

BRINKER, C. J.; SCHERER, G. W. Sol-Gel Science: **The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing. 1. ed. San Diego- California:** Academic Press, 1990.

BUCHHEIT, R. G., GRANT, R. P., HLAVA, P. F., MCKENZIE, B. G. L. Zender, **Local dissolution phenomena associated with S phase (Al₂CuMg) particles in aluminum alloy 2024-T3, Journal of the Electrochemical Society,** v. 144, p. 2621 - 2627, 1997.

C. M. A. Brett, *Corros. Sci.* 1992, 33, 203. . Disponível em:
<http://www.abraco.org.br/corros1.htm#celula>. Acesso em 17 de outubro de 2016.
20:34:20

C. M. A. Brett, *Corros. Sci.* 1992, 33, 203. . Disponível em:
<http://www.abraco.org.br/corros1.htm#celula>. Acesso em 17 de outubro de 2016.
19:20:20.

C. MONTICELLI, C., Brunoro A. Frignani, **Inhibitive action of some Schiff base and amines towards the corrosion of copper in an aqueous alcoholic medium,** Surf. And Coat. Tech. 27, p. 175 – 186,1986.

CABRAL, A.M. W. Trabelsi, R. Serra, M.F. Montemor, M.L. Zheludkevich, M.G.S. Ferreira, **The corrosion resistance of hot dip galvanised steel and AA2024-T3 pretreated with bis-[triethoxysilylpropyl] tetrasulfide solutions doped with Ce(NO₃)₃,** Corros. Sci, 2006.

CHAREONPANICH, M.; Namto,T.; Kongkachuichay, P.; Limtrakul, J.; *Fuel Process. Technol.* p. 85, 2004.

CORRIU, R.J. Ordered mesoporous hybrid material containing cobalt (II) **Schiff base complex**. *J.Mat.Chem.*, V.12, p.1355-1362, 2002

CORRIU, R.J.P. MEDHI, A. REYE, C. THIEULEUX, C..**Auto-organization of Nanostructured Organic–Inorganic Hybrid Xerogels Prepared by Sol–Gel Processing: The Case of a “Twisted” Allenic Precursor**, *Chem. Mater.* 16. 3794 – 3799, 2004.

DALMORO, V., SANTOS, J. H.Z., E. Armelin, C. Aleman, AZAMBUJA, D.S.A, *Appl. Surf. Sci.*, p. 273 - 758, 2013.

DESAI, M. N., DESAI, M. B., DESAI. C. B. Shah., **Schiff Bases as Corrosion Inhibitors for mild steel in steel in Hydrochloric acid solutions**. *Corrosion Science*. Vol. 26, No. 10, p. 827--837, 1986.

DJAMEL Daoud, TAHAR, Douadi, SAIFI, Issaadi, SALAH, Chafaa. **Adsorption and corrosion inhibition of new synthesized thiophene Schiff base on mild steel X52 in HCl and H₂SO₄ solutions**. *Corrosion Science*, 79, p. 50 – 58, 2014.
ENGINEERING MATERIALES, Vol. 5, No. 1, p. 95 – 211, 2016.

FARAH, A. F. **Caracterização de óleos vegetais como alternativo para meios de resfriamento utilizados no tratamento térmico de têmpera**. 2002. 140f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – EESC/IFSC/IQSC, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2002.

FOLLETO, E.L., Hoffmann, **Aplicabilidade das cinzas da casca de arroz**, *Quim. Nova*. 28 nº 6, p. 1055-1060, 2005.

FURTADO, P. **Introdução à corrosão e proteção das superfícies metálicas**. Belo Horizonte: Ed. Imprensa Universitária da UFMG, 1981.

GEMELLI,. **Corrosão de Materiais Metálicos e sua Caracterização**. Rio de Janeiro: Ed. LTC, 2001.

H.J.W. Lenderink; M.V.D. Linden; J.H.W. De Wit, *Electrochim. Acta.*, 1993, 38, 1989.

H.J.W. Lenderink; M.V.D. Linden; J.H.W. De Wit, *Electrochim. Acta.*, 1993, 38, 1989.

HASHIMOTO, X. Zhang, X. Zhou, SKELDONK, P, S. J. Haigh, and G. E. THOMPSON, “**Investigation of dealloying of S phase (Al₂CuMg) in AA 2024-T3 aluminium alloy using high resolution 2D and 3D electron imaging,**” vol. 103, p. 157–164,2016.

HOSSEINI, M.G. M. Ehteshamzadeh, **Protection of mild steel corrosion with Schiff bases in 0.5 M H₂SO₄ solution,** *Electrochim. Acta* 52, p. 3680 – 3685, 2007.

ISAIA, G. C.; GASTALDINI, A. L.; ZERBINO, Raul; SENSALE, Gemma. **Viabilidade do emprego de cinza de casca de arroz natural em concreto estrutural. Parte II: Propriedades da durabilidade. In: VI Congresso Internacional sobre Patología y Recuperación de Estructuras, 2010,** Córdoba. CINPAR 2010 Anales. Córdoba, Argentina :Universidad Nacional de Córdoba, v.1. p. 1 – 20, 2010.

KRISHNARAO, R. V., **Subrahmanyam, J.;***Ceram. Int.* p. 22 – 489, 1995.
NEHDI, M., J. Duquette, A. El Damatty, **Performance of rice husk ash produced using a new technology as a mineral admixture in concrete,** *Cement and Concrete Research* 33, p. 1203-1210, 2003.

NGUYE, Anh Son, MUSIANI, Marco, MARK. E. Orazem, PÉBERE, Nadine, TRIBOLLET, Bernard, VIVIER, Vincent. **Impedance study of the influence of chromates on the properties of waterborne coatings deposited on 2024 aluminium alloy,** *Corrosion Science*, vol. 109, 2016.

ORAZEM. M. E., TRIBOLLET, B. T., **Electrochemical Impedance Spectroscopy,** John Wiley, New Jersey, 2008. Disponível em: <https://onlinelibrary.Wiley.com/doi/abs/10.1002/er.1144>. Acesso em 23 set. 2016.

PAVAN, F.A. Lima, I.S. BENVENUTTI, E.V. GUSHIKEM, Y. AIROLDI, C. **Hybrid aniline/silica xerogelcation adsorption and thermodynamics of interaction J. Colloid.** *Interface Sci.* 275. p.386 -391, 2004.

SERPIL, A. Afak, DURAN, B., YURT, A. Y, G., **Schiff bases as corrosion inhibitor for aluminium in HCl solution,** *corrosion science*, vol. 54,p. 251 – 259, 2002.

SHOKRY, H., YUASA, M., SEKINE,I., **Corrosion inhibition of mild steel by Schiff base compounds in various aqueous solutions Part I,** *Corros. Sci* vol.40 n°12 , p. 2173 – 2186, 1998.

SILVA, F. A. M.; BORGES, M. F. M.; FERREIRA, M. A. **Métodos para avaliação do grau de oxidação lipídica e da capacidade antioxidante.** Química Nova, São Paulo, v. 22, n. 1, p. 94-103, 1999.

SOLOMONS, T. W. Graham; Fryhle, Craig B. **Química Orgânica, vol. 1 e 2.** 9 ed. LTC, 2011.

SOUZA, E.C. **Estudo da oxidação do óleo de soja com diferentes concentrações de aditivos anti-oxidantes, para uso em tratamentos térmicos de têmpera.** 160 f, 2007. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Interunidades, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2007. Disponível em: <http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/88/88131/tde-13062008-154649/pt-br.php>. Acesso em 23 out.2017.

TAMBORIM, M. Sílvia, MAISONNAVE, A. P. Z., AZAMBUJA, S. DENISE, **Electrochemical and superficial assesment of the corrosion behavior of AA2024-T3 treated with metacryloxypropylmethoxysilane and cerium nitrate,** Surf. Coat. Tech. 202, p. 5991-6001, 2008.

TRINDADE, E. C., PIO, E. S., Silva, T. M. V., Faour, E. C., Spengler, R. L., Grosser, F. N., Schmidt, A. M., and Tamborim, S. M., **“Role of Rice Husk Ash and Water Extracted From Manioc in theFormation of Passive Film on Steel Reinforcement in Concrete,” Advances in Civil.**

YASAKAU, K.A., Zheludkevich, M.I., Lamaka, S.V., Ferreira, M. g. s., **M echanism of corrosion inhibition of AA2024-T3 by rare-earth compounds,** J. Phys. Chem. B 100 (2006) 5515 – 5528

YASAKAU. K. A., ZHELUDKEVICH. L., S. V. Lamaka, FERREIRA. M. G. S., **Mechanism of corrosion inhibition of AA2024 by rare-earth compounds.** Journal Physical Chemistry B, v. 100, n.11,p. 5515 – 5528, 2006.

ZHU. D, W.J. Van Ooij. **Corrosion protection of AA2024-T3 by bis- [3-trietoxysilyl) tetrasulfide in sodium chloride solution. Part I: corrosion of AA2024-T3,** Corros. Sci. 45, p. 2163–2175, 2003.

ZHU. D, W.J. Van Ooij. **Corrosion protection of AA2024-T3 by bis-[3-trietoxysilyl) tetrasulfide in sodium chloride solution. Part II: mechanism for corrosion protection,** Corros. Sci. 45, p. 2177–2197, 2003.

ZUCHI, F., Grassi, V., Frignani, A. TRABANELI, G., **Inhibition of copper corrosion by silane coatings**, Corros. Sci. 46, p. 2853 – 2865, 2004.