
Copyright 2018, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2018, em São Paulo, no mês de maio de 2018.

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

Proteção anticorrosiva de partícula inteligente contendo inibidor de corrosão em meio agressivo

Elber V. Bendinelli^a, Idalina V. Aoki^b, Fernando Cotting^c, Oswaldo E. Barcia^d, Isabel C. P. Margarit-Mattos^e

Abstract

This work aimed to characterize the anticorrosive performance of HDLs with and without encapsulated imidazole. Also, the role of HDL is examined. Two HDLs were studied. One was calcined and reconstructed in imidazole solution (HTC-Im). The other was calcined, reconstructed with terephthalate and doped with imidazole (HTCTe-Im). Hexagonal lamellar morphology was observed with transmission electron microscopy. DRX showed more crystalline and organized structure for HTC-Im, which also presents slower imidazole releasing kinetics, when compared to HTCTe-Im, as monitored by UV-Vis spectroscopy. Mass loss tests clearly showed that Mg-Al-HDL is more than an inert container. It has synergic anticorrosive activity with the interlamellae imidazole. The chloride-inhibitor anion exchange can be considered as an important aspect for corrosion control, but there is also contribution of aluminum and/or magnesium specimens from HDL structure itself.

Keywords: smart particle, layered double hydroxide, imidazole, corrosion inhibitor.

Resumo

Este trabalho teve como objetivo caracterizar o desempenho anticorrosivo de HDLs com e sem imidazol encapsulado. Além disso, o papel do HDL é avaliado. Foram estudados dois HDLs. O primeiro foi calcinado e reconstruído diretamente em solução de imidazol (HTC-Im), com dopagem e reconstrução simultâneas. O segundo foi calcinado, reconstruído com tereftalato e dopado com imidazol (HTCTe-Im). A morfologia lamelar hexagonal foi observada com microscopia eletrônica de transmissão (MET). O DRX mostrou estrutura mais cristalina e organizada para HTC-Im, que também apresenta cinética de liberação do imidazol mais lenta, quando comparada ao HDL HTCTe-Im, conforme evidenciou a monitoração por espectroscopia UV-Vis. Os testes de perda de massa mostraram claramente que o Mg-Al-HDL é mais do que um reservatório inerte. Ele possui atividade anticorrosiva sinérgica com o imidazol interlamelar. A troca de ânions inibidor-cloreto pode ser considerada como um aspecto importante para o controle de corrosão, mas também há contribuições de espécies de alumínio e/ou magnésio da própria estrutura do HDL.

Palavras-chave: partícula inteligente, hidróxido duplo lamelar, inibidor de corrosão.

^a Mestre, Engenheiro Químico - CEPTEL

^b Doutora, Química Industrial - USP

^c Doutor, Engenheiro Químico - USP

^d Doutor, Química - UFRJ

^e Doutora, Engenheira Química - UFRJ

Introdução

Os revestimentos inteligentes são caracterizados por reconhecerem estímulos externos como gatilhos para acionar mecanismos complementares de proteção contra a corrosão. Eles diferem dos revestimentos tradicionais, cujos mecanismos de proteção anticorrosiva só dependem da permeação pelo meio corrosivo (1). Nesse contexto, se podem citar os revestimentos inteligentes que contêm reservatórios carregados com inibidores de corrosão dispersos na matriz polimérica, dando origem a sistemas com propriedades de barreira e proteção ativa (2, 3, 4). Os hidróxidos duplos lamelares (HDLs) sintéticos podem ser utilizados eficientemente como esse tipo de reservatório, liberando o inibidor encapsulado através do processo de troca iônica (5, 6).

Os HDLs são argilas sintéticas ou naturais que, através do mecanismo de troca iônica, capturam ânions agressivos e liberam o inibidor de corrosão no meio, em diferentes ambientes corrosivos (5). Em poucos anos, estes materiais despontaram como potenciais pigmentos para revestimentos anticorrosivos inteligentes (2, 3, 4). A eficiência dos HDLs como reservatórios foi comprovada por diversos autores, utilizando diferentes inibidores e rotas de síntese (6, 7, 8). Na literatura consultada há estudos sobre a liberação de espécies inibidoras de corrosão pelas lamelas do Mg-Al-HDLs, além do inibidor encapsulado, utilizando ligas de alumínio como substrato (9, 10, 11).

Neste contexto, o foco deste trabalho é avaliar a possibilidade de encapsular imidazol, inibidor reconhecido para a corrosão de aço carbono (12), em Mg-Al HDL, caracterizar a cinética de liberação em meio de cloreto e, além disso, mostrar que o Mg-Al HDL, mesmo na ausência de inibidor encapsulado, possui poder de inibição anticorrosiva para aço carbono, fato que até o presente momento foi pouco explorado pela literatura.

Metodologia

A metodologia experimental consistiu de três etapas: i) tratamento dos HDLs e dopagem com solução de imidazol; ii) caracterização da morfologia dos HDLs e da cinética de liberação do imidazol em soluções aquosas; iii) avaliação da eficiência anticorrosiva de suspensões dos HDLs. A metodologia de síntese e dopagem dos HDLs foi anteriormente utilizada por Bendinelli *et al.* (2016) (6).

O HDL conforme recebido (HT), comercializado pela Sigma-Aldrich, foi calcinado a 500°C durante 3 horas, sob fluxo de nitrogênio, utilizando uma rampa de aquecimento de 10°C/min para a remoção do carbonato interlamelar. O HDL calcinado (HTC) foi submetido a dois processos de reconstrução lamelar diferentes, o primeiro processo utilizou solução de ácido tereftálico 0,7M como solução de reconstrução, seguido por um processo de substituição do ânion interlamelar (tereftalato) por imidazol (HTCTe-Im) com solução de imidazol 0,1M. Ao fim deste processo, obteve-se o hidróxido duplo lamelar dopado com o imidazol. No segundo processo a reconstrução foi feita diretamente na solução de imidazol 0,1M, eliminando a necessidade da segunda etapa para dopagem, ambos os processos foram realizados simultaneamente com imidazol (HTC-Im). As suspensões dos HDLs reconstruídos foram filtradas e secas na estufa a 60°C por 24h.

Os ensaios de cinética de liberação de imidazol foram realizados com adição de 5% (m/m) dos diferentes HDLs em solução de NaCl 3,5%, em temperatura ambiente e sem nenhum tipo de agitação. Foram retiradas alíquotas de 1,0 mL com o auxílio de uma micropipeta a cada 2h para verificar a cinética de liberação de imidazol. Em seguida, a amostra foi diluída 100 vezes e levada para análise no espectrofotômetro *UV-Visible Spectrophotometer* modelo *Evolution 201* da empresa *Thermo Scientific*, onde o pico de imidazol pode ser identificado no comprimento de onda de 234 nm. Previamente foi construída uma curva de calibração para relacionar a absorvância com a concentração de imidazol e verificação de obediência à lei de Lambert-Beer.

A caracterização morfológica e estrutural dos HDLs foi analisada por microscopia eletrônica de transmissão (MET) e difração de raios-X (DRX). Para obtenção das imagens foi utilizado o Microscópio Eletrônico de Transmissão (TEM), modelo Tecnai G2 20 da empresa FEI, operando em uma tensão de 190 kV e utilizando um filamento de hexaboreto de lantânio (LaB₆). A DRX foi feita com difratômetro D8 Discover marca Bruker do tipo Bragg-Brentano (theta-2theta) com tubo de cobalto de comprimento de onda de 1,78Å e com Gobel Mirror acoplado para melhora na colimação do raio.

A eficiência anticorrosiva para aço carbono dos HDLs e do imidazol liberado pelos HDLs foi avaliada por medidas de perda de massa em solução de NaCl 3,5% (m/m).

Resultados e Discussão

Microscopia Eletrônica de Transmissão - MET

A morfologia e o tamanho de partícula do HTCTe-Im foi analisada através da MET. As micrografias apresentadas na Figura 1 foram realizadas com ampliação de 29.000 vezes. Macroscopicamente os HDLs possuem aspecto pulverulento e com grande tendência a aglomeração. Por isso, antes da microscopia, foi realizado um tratamento ultrassônico para garantir maior dispersão das partículas.

Na Figura 1 pode-se observar a presença da rede de suporte para as amostras, item imprescindível nas análises de MET. Na Figura 1a encontra-se um aglomerado de partículas, onde é possível observar o formato hexagonal das lamelas já relatado na literatura (10). Na Figura 1b se observa o empilhamento de lamelas para uma partícula de HTCTe-Im isolada com tamanho em torno de 300 nm. A análise de MET mostrou-se muito eficiente na avaliação da morfologia e tamanho de partícula dos HDLs, superando em qualidade e nitidez as análises realizadas com microscópio eletrônico de varredura (MEV).

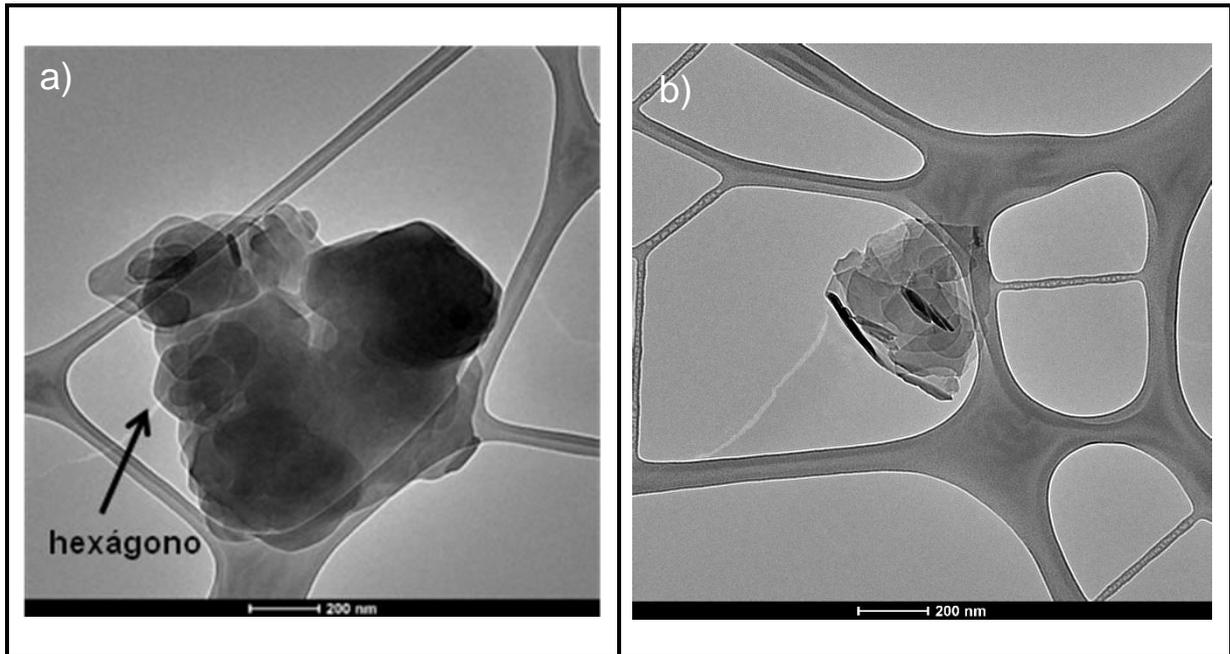


Figura 1 – Imagens de microscopia eletrônica de transmissão de HTCTe-Im com 29.000 vezes de ampliação, onde observa-se em: a) aglomerado de partículas com destaque para formato hexagonal da lamela, b) partícula isolada com destaque para tamanho e empilhamento de lamelas.

Difração de Raios-X

A difração de raios-X é a principal técnica de caracterização dos HDLs utilizada na literatura (10), quando este tipo de material está com o empilhamento regular das lamelas, ele apresenta boa cristalinidade com picos agudos em posições bem definidas (6). A Figura 2 exhibe o resultado dessas análises para os diferentes HDLs em suas diversas etapas de síntese.

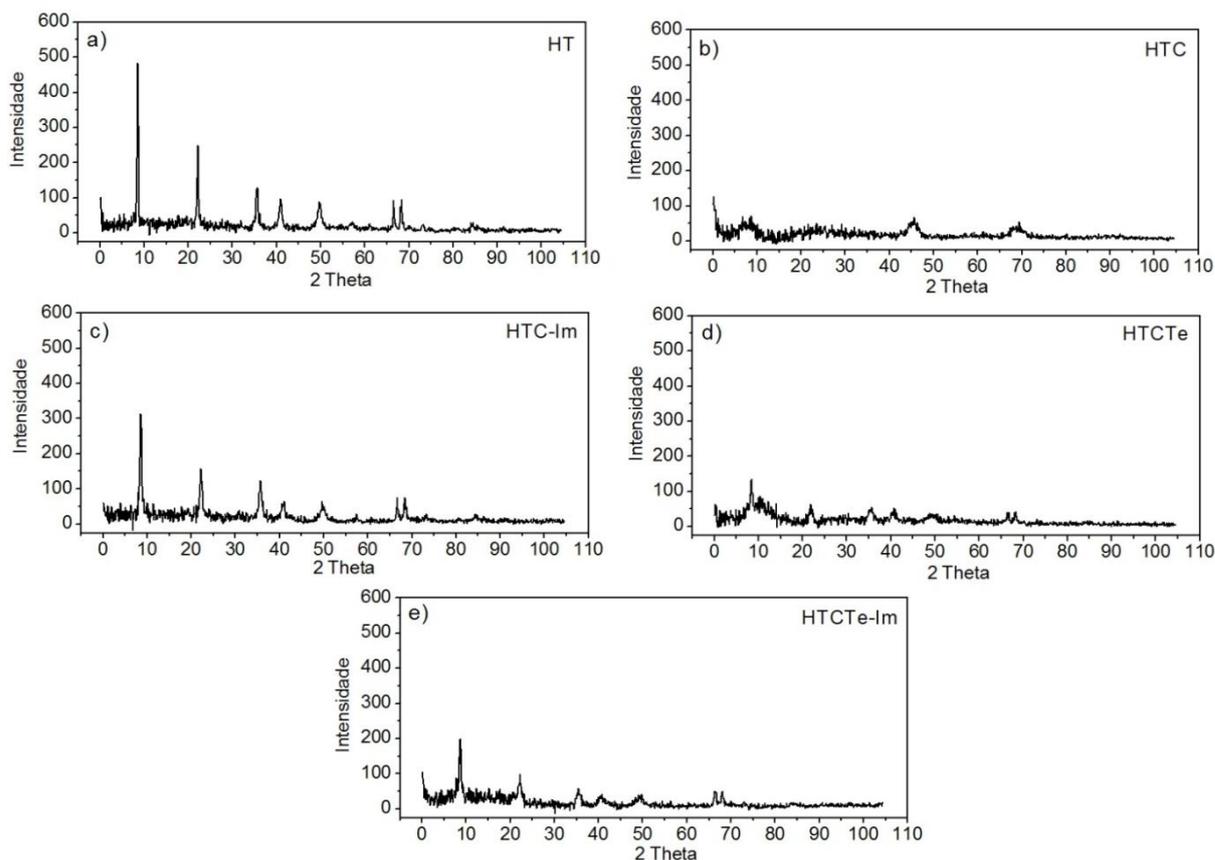


Figura 2. DRX para os diferentes HDLs, onde: a) HDL comercial, b) HDL após calcinação, c) HDL reconstruído diretamente com imidazol, d) HDL após reconstrução com ácido tereftálico, e) HDL reconstruído com ácido tereftálico e dopado com imidazol.

Na Figura 2a a posição, largura e intensidade dos picos são características de hidrotalcita com boa cristalinidade e excelente organização no empilhamento das lamelas (10). Após a etapa de calcinação (HTC), Figura 2b, houve colapso da estrutura lamelar com liberação de gás carbônico e formação de óxidos mistos de alumínio e magnésio, fato que também está relatado na literatura (11). Porém, ainda é possível observar picos de baixa intensidade em posições características dos HDLs, tais como: 8°, 45° e 68°.

Na Figura 2c está o difratograma de HTC-Im obtido por reconstrução direta com imidazol. O HDL formado foi predominantemente cristalino com a presença de todos os picos característicos dos HDLs, sugerindo que a entrada de imidazol no espaço interlamelar não provocou distorção significativa na estrutura do material. Esse aspecto é coerente com a relação entre espaço interlamelar médio no HDL, de aproximadamente 20 Å (6), e tamanho da molécula de imidazol, que possui estrutura planar (13). De fato, as medidas de espaçamento basal apresentadas na Tabela 1 mostram que não houve distorção na estrutura cristalina dos HDLs pela entrada do imidazol no espaço interlamelar.

Tabela 1. Parâmetros de rede dos HDLs obtidos por DRX.

HDL	Parâmetro de rede "a" (Å)	Espaçamento basal "d" (Å)
HT	2.638	19.705
HTC	-	
HTCTe	2.635	19.964
HTCTe-Im	2.644	19.636
HTC-Im	2.634	19.683

A escolha do imidazol, reconhecido inibidor de corrosão da indústria do petróleo e gás, para este trabalho se baseou em estudo prévio sobre dimensões e distribuição de carga molecular (13), visando obter sucesso no processo de reconstrução e dopagem dos HDLs.

Ainda nas Figuras 2d e 2e, vê-se que o HDL reconstruído com ácido tereftálico HTCTe tem picos de baixa intensidade, indicando baixa cristalinidade e desorganização no empilhamento das lamelas. Evidenciando o grau de amorfismo promovido pelo tereftalato. Quando se realiza a dopagem com o imidazol, se observa aumento na intensidade dos picos e consequente melhora na cristalinidade do material, conforme se pode observar no difratograma do HTCTe-Im (Figura 2e).

Cinética de Liberação de Imidazol

A cinética de liberação de imidazol pelos HDLs, em temperatura ambiente, em meio contendo cloreto, foi monitorada ao longo do tempo por espectroscopia de UV-Vis. Conhecer esse processo de liberação do inibidor é importante para a utilização tecnológica dessas partículas, por exemplo, como pigmentos em revestimentos anticorrosivos. Nas Figuras 3 e 4 encontram-se os resultados da cinética de liberação de imidazol por HTCTe-Im e HTC-Im, respectivamente.

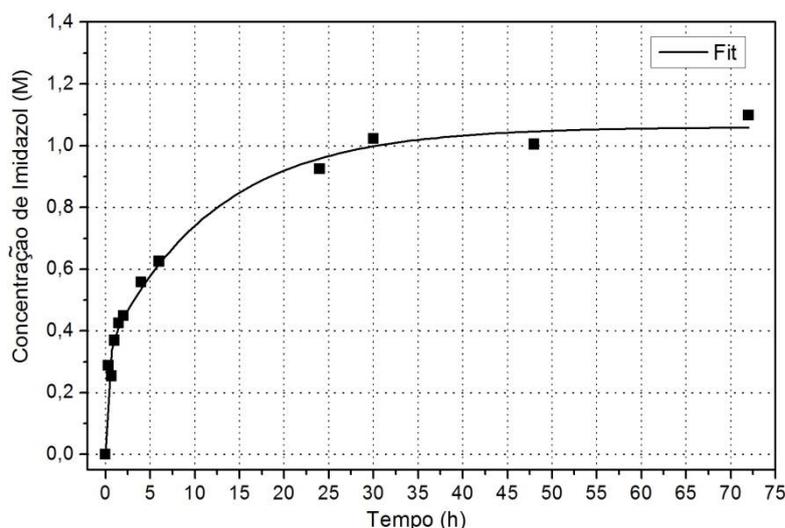


Figura 3 - Cinética de liberação do imidazol encapsulado em HTCTe-Im em solução de NaCl 3,5%

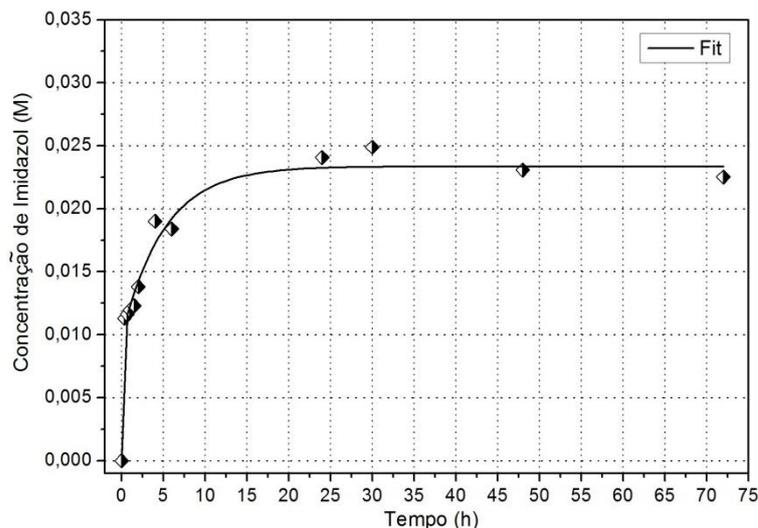


Figura 4 - Cinética de liberação do imidazol encapsulado em HTC-Im em solução de NaCl 3,5%.

Durante a síntese e tratamento dos HDLs através do método de substituição aniônica pode ocorrer adsorção fora da região interlamelar, ocasionando a presença de dois tipos diferentes de ligação do inibidor aos HDLs: o adsorvido superficialmente e o presente na região interlamelar. Portanto, o imidazol analisado durante os ensaios de caracterização da cinética de liberação pode ser proveniente de diferentes regiões de adsorção (5, 6).

Na Figura 3 pode-se observar que o formato da curva de liberação é clássico para um sistema de dessorção, com liberação gradativa de imidazol ao longo do tempo, seguido pela formação de um patamar indicando que a liberação máxima de imidazol foi atingida. O mesmo comportamento também é observado na Figura 4. Observa-se uma grande quantidade de imidazol liberado inicialmente pelo HTCTe-Im em torno de 0,3 M, após 2h de ensaio, esse valor é cerca de 10 vezes maior do que todo o imidazol liberado pelo HTC-Im nas 72h de ensaio. No entanto, a cinética de liberação foi mais rápida para HTC-Im. Com efeito, se observa na Figura 4 o estabelecimento do patamar em torno de 15 hs, enquanto para HTCTe-Im na Figura 3 o mesmo só ocorre após 30 hs. Portanto, as diferentes rotas de síntese para dopagem do HDL com imidazol resultaram em diferentes cinéticas de liberação do inibidor. Diferentes cinéticas de liberação também foram observadas anteriormente para HDLs dopados com molibdatos, tais cinéticas foram originadas de HDLs fabricados por diferentes rotas de síntese (5, 6).

A maior quantidade de imidazol liberado por HTCTe-Im em relação ao HTC-Im, pode estar relacionada com sua menor cristalinidade, ou seja, a existência de material amorfo poderia reter o imidazol por simples adsorção e liberá-lo mais rapidamente.

Em resumo, existem diferenças bastante significativas entre os HDLs tanto na velocidade, quanto na quantidade de inibidor liberado em meio contendo cloreto. Do ponto de vista tecnológico, esse aspecto pode ser considerado na medida em que somente com HTCTe-Im será possível obter concentrações mais altas de inibidor sendo liberadas.

Eficiência de Inibição - Testes de Perda de Massa

A Figura 5 exibe a taxa de corrosão calculada por ensaios de perda de massa em suspensões com 5% (m/m) dos HDLs após 7 dias de imersão. Em cada coluna estão apresentados os valores médios obtidos para amostras em triplicata com as respectivas barras de erro. Também está indicado em cada coluna, o valor de pH das respectivas soluções. Foram avaliadas duas condições chamadas de “branco”, a primeira foi numa solução de NaCl 3,5% com pH=6,4 e a segunda foi numa solução de NaCl 3,5% com pH=12,0, o pH foi aumentado com solução de NaOH 0,1M.

Como a adição de imidazol aumenta o pH do meio, foi escolhida uma solução “branco” que possibilitasse diferenciar a influência do pH na redução da velocidade de corrosão do aço carbono e a ação do imidazol propriamente dita.

Na Figura 5 verifica-se que o HT não altera a velocidade de corrosão do aço carbono, quando comparado com a solução “branco” de pH=6,4. Isto ocorre porque o HT sem tratamento não é solúvel em água, sendo extremamente hidrofóbico. Quando se comparam os resultados de “branco pH=6,4” e “branco pH=12”, observa-se que o aumento do pH do meio foi suficiente para promover uma redução de aproximadamente 30% na velocidade de corrosão do aço carbono.

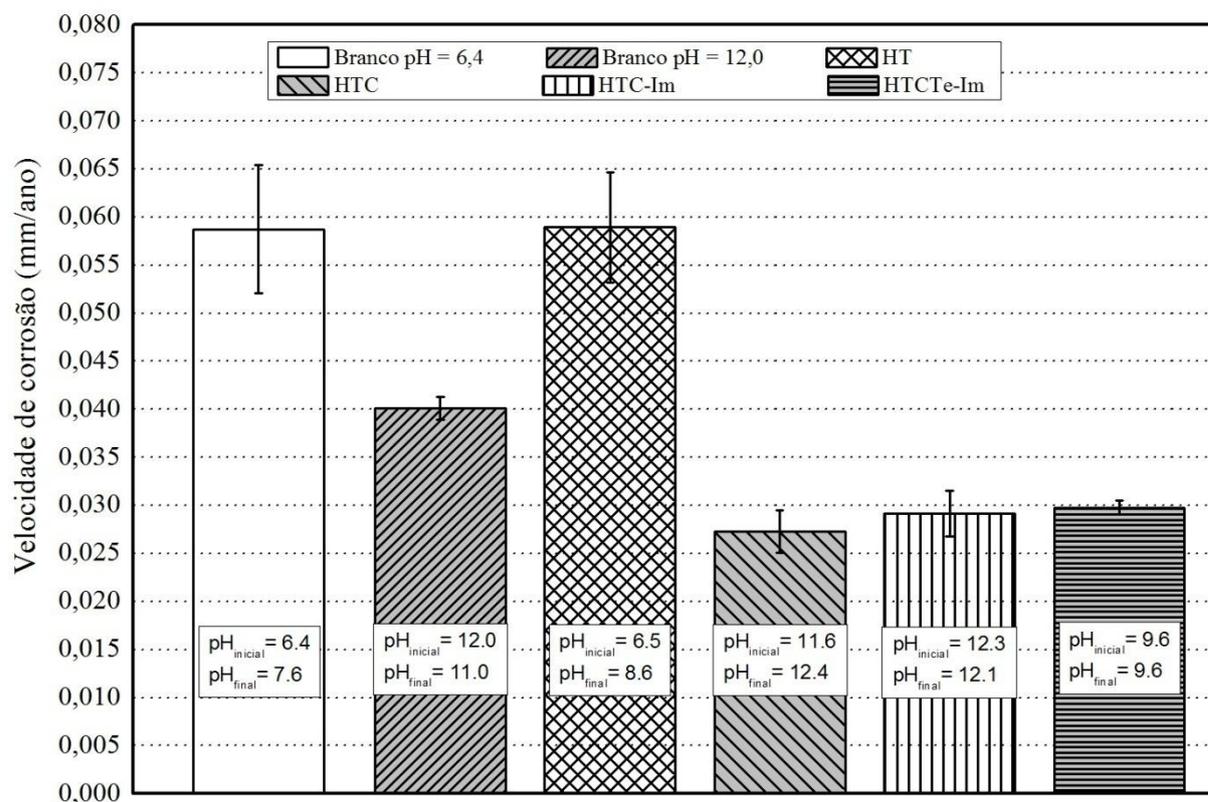


Figura 5 – Velocidade de corrosão para diferentes suspensões com 5% (m/m) de HDLs em NaCl 3,5%, temperatura ambiente e sem agitação.

Na Figura 5 pode-se observar que os HDLs contendo imidazol, HTCTe-Im e HTC-Im, promoveram redução na velocidade de corrosão de 50% em relação ao “branco pH=6,4” e

de aproximadamente 30% em relação ao “branco pH=12,0”. Ambos HDLs apresentaram velocidades de corrosão bastante similares, após 7 dias de ensaio.

A Figura 5 confirma que o HTC libera compostos inibidores de corrosão, provavelmente compostos de magnésio e alumínio. A suspensão de HTC tem pH próximo de 12, mas a redução na velocidade de corrosão foi mais importante do que aquela observada na solução “branco pH=12,0”. Portanto, as sínteses de HDL que envolvem calcinação de HT, podem gerar espécies solúveis que possuem caráter inibidor. Esse aspecto é pouco explorado na literatura. Este tipo de efeito inibidor foi relatado principalmente para HDLs que contém Zn-Al em sua estrutura, atuando em ligas de Al (12).

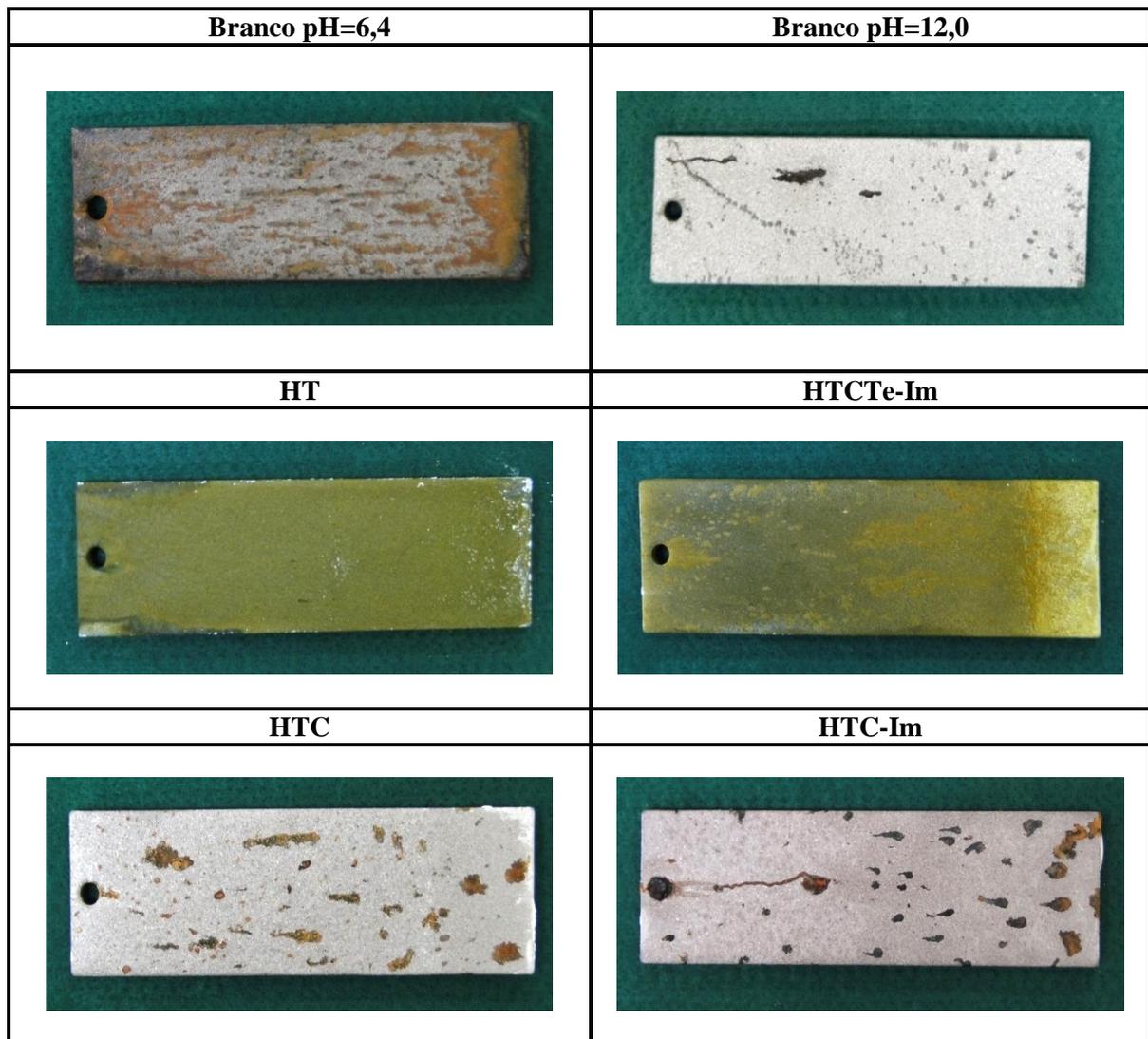


Figura 6 – Aspecto visual de amostras de aço carbono após ensaio de perda de massa em suspensões com 5% (m/m) de diferentes HDLs em NaCl 3,5%.

Na Figura 6 é possível observar o processo corrosivo dos corpos de prova após o ensaio de perda de massa. As amostras em “branco pH=6,4” e HT, que apresentaram maior velocidade de corrosão, sofreram corrosão generalizada. Já as amostras em “branco pH=12,0” apresentaram baixa velocidade de corrosão, entretanto tiveram corrosão localizada. O mesmo ocorreu nas suspensões com HTC e HTC-Im. Portanto, nesses casos onde $\text{pH} \approx 12$,

houve passivação do aço, justificando as baixas velocidades médias de corrosão. No entanto, o efeito inibidor das espécies presentes não foi suficiente para evitar a corrosão localizada provocada pelo cloreto. Na suspensão de HTCTe-Im, além da liberação de imidazol ser mais elevada (Figura 3), o pH=9,6 não foi suficiente para passivar o aço e o ataque da superfície se manteve uniforme, apresentando uma velocidade média de corrosão mais baixa.

Com base nos resultados de velocidade de corrosão e no aspecto visual dos corpos de prova, pôde-se constatar que a partícula com melhor efeito inibidor no meio testado, foi o HTCTe-Im. No futuro, misturas de HTCTe-Im, HTC-Im e HTC podem ser testadas para verificação de possível efeito sinérgico no aumento na eficiência de inibição e no fortalecimento do filme de passivação gerado em pH=12 por HTC e HTC-Im. Isto pode ser alcançado com a maior quantidade de imidazol liberado por HTCTe-Im. Também poderão ser avaliadas as eficiências de inibição desses HDLs em meios isentos de cloretos.

Conclusões

Foram avaliadas duas rotas de síntese para obtenção de HDLs dopados com imidazol. Nos dois casos foi utilizada hidrotalcita comercial calcinada para reconstrução em ácido tereftálico e posterior dopagem com imidazol (HTCTe-Im). Assim como, no caso da reconstrução direta em imidazol (HTC-Im). As imagens de MET evidenciaram o formato hexagonal das lamelas e seu empilhamento comprovando a reconstrução dos HDLs. Por DRX constatou-se diferentes graus de cristalinidade para esses dois HDLs. Isso influenciou a quantidade e cinética de liberação do inibidor encapsulado no espaço interlamelar, mesmo não havendo diferença no espaçamento basal “d”, que caracteriza a distância entre as lamelas, dentre os HDLs estudados.

As análises de espectrometria UV-Vis se mostraram eficientes na caracterização da cinética de liberação do imidazol pelos HDLs, comprovando a incorporação do imidazol à estrutura dos HDLs e liberação controlado ao longo do tempo. O HTCTe-Im se caracteriza por cinética mais lenta de liberação. Além disso, a quantidade de inibidor liberada também é maior em comparação a HTC-Im.

A avaliação da eficiência de inibição desses HDLs em meio contendo cloreto mostrou velocidades médias de corrosão iguais para os dois tipos de HDL dopado. Contudo, houve diferença no tipo de corrosão encontrado; corrosão localizada no caso de HTC-Im. Isso sugere que HTCTe-Im pode ter melhor desempenho anticorrosivo para aplicações tecnológicas em meios contendo cloreto.

Referências bibliográficas

- (1) SAUVANT-MOYNOT, V.; GONZALEZ, S.; KITTEL, J. Self-healing coatings: An alternative route for anticorrosion protection. *Progress in Organic Coatings*, v. 63, p. 307–315, 2008.
- (2) ZHELUDKEVICH, M. L.; POZNYAK, S. K.; RODRIGUES, L. M.; RAPS, D.; HACK, T.; DICK, L. F.; NUNES, T.; FERREIRA, M. G. S. Active protection coatings with

layered double hydroxide nanocontainers of corrosion inhibitor. *Corrosion Science*, v. 52, p. 602–611, 2010.

(3) TEDIM, J.; POZNYAK, S. K.; KUZNETSOVA, A.; RAPS, D.; HACK, T.; ZHELUDKEVICH, M. L.; FERREIRA, M. G. S. Enhancement of Active Corrosion Protection via Combination of Inhibitor-Loaded Nanocontainers. *J. Applied Materials & Interfaces*, v. 2, n. 5, p. 1528–1535, 2010.

(4) TEDIM, J. et al. Zn–Al layered double hydroxides as chloride nanotraps in active protective coatings. *Corrosion Science*, v. 55, p. 1–4, 2012.

(5) BENDINELLI, E. V.; AOKI, I. V.; MARGARIT-MATTOS, I. C. P. Tratamento e caracterização de hidróxido duplo lamelar para armazenamento de inibidor de corrosão, Congresso Internacional de Corrosão (InterCorr) – ABRACO, Fortaleza, 2014.

(6) BENDINELLI, E. V.; Rocha, A. C.; Barcia, O. E.; AOKI, I. V.; MARGARIT-MATTOS, I. C. P. Effects of lamellar reconstruction routes in the release of molybdate encapsulated in Mg-Al layered double hydroxides. *Materials Chemistry and Physics*, 173, p. 26-32, 2016.

(7) ZHELUDKEVICH, M. L.; TEDIM, J.; FERREIRA, M. G. S. “Smart” coatings for active corrosion protection based on multi-functional micro and nanocontainers. *Electrochimica Acta*, v. 82, p. 314–323, 2012.

(8) SHCHUKIN, D. G.; ZHELUDKEVICH, M.; MÖHWALD, H. Feedback active coatings based on incorporated nanocontainers. *Journal of Materials Chemistry*, v. 16, p. 4561–4566, 2006.

(9) ROBERGE, P. R. *Handbook of Corrosion Engineering*, McGraw-Hill, 1999.

(10) COLLAZO, A.; HERNÁNDEZ, M.; NÓVOA, X. R.; PÉREZ, C. Effect of the addition of thermally activated hydrotalcite on the protective features of sol–gel coatings applied on AA2024 aluminium alloys, *Electrochim. Acta*, 56, p. 7805–7814, 2011.

(11) ÁLVAREZ, D.; COLLAZO, A.; HERNÁNDEZ, M.; NÓVOA, X. R.; PÉREZ, C. Characterization of hybrid sol–gel coatings doped with hydrotalcite-like compounds to improve corrosion resistance of AA2024-T3 alloys *Progress in Organic Coatings* 67 (2), 152-160, 2010.

(12) MAHAJANAM, S. P. V.; BUCHHEIT, R. G. Characterization of Inhibitor Release from Zn-Al-[V₁₀O₂₈]₆-Hydrotalcite Pigments and Corrosion Protection from Hydrotalcite-Pigmented Epoxy Coatings, *Corrosion*, 64 - 3, p. 230-240, 2008.

(13) MACEDO, M. C. S. S.; BARCIA, O. E.; SILVA, E. C.; MENDES, J. O.; MATTOS, O. R. Iron Corrosion Inhibition by Imidazoles in 3.5% NaCl Medium: Experimental and Theoretical Results, *Journal of The Electrochemical Society*, 159 - 4, p. C160-C169, 2012.