
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).

Influência do tratamento químico da haloisita no seu carregamento com inibidor de corrosão dodecilamina para obtenção de tintas autorreparadoras

Nayarit Mata^a, Fernando Cotting^b, Sergio Cavallaro^c, Nathalie Ochoa^d, Idalina Vieira Aoki^b

Abstract

The addition of the halloysite clay nanotubes loaded with corrosion inhibitor dodecylamine in alkyd paints generates the self-healing effect as a result of the release of the inhibitor in the area of the damage by the effect of the pH change, providing protection to the carbon steel substrate. The chemical treatment of halloysite with sulfuric acid 2 mol/L at temperatures of 75 °C and 90 °C at different times showed through the characterization techniques the conditions where the removal of internal alumina for opening of the internal lumen diameter occurs and the maximum condition where the tubular structure collapses and forms SiO₂ particles. The electrochemical impedance spectroscopy (EIS) technique was used to study the release kinetics of the inhibitor contained in the treated halloysites, observing the coexistence of a linear kinetics in time and fast release kinetics in shorter times. The mixture 50/50 w/w of both halloysites with different kinetics showed a rapid and prolonged protection behavior in time, which was evidenced by adding 2% and 5% of the halloysite mixture in the paint system and evaluated by EIS and salt spray chamber.

Keywords: halloysite, corrosion inhibitor, dodecylamine, coating, self-healing.

Resumo

A adição dos nanotubos do argilomineral haloisita carregados com inibidor de corrosão dodecilamina em tintas alquídicas gera o efeito de autorreparação, como resultado da saída do inibidor na área do dano por efeito da mudança local no pH, proporcionando proteção ao substrato de aço carbono. O tratamento químico da haloisita com ácido sulfúrico 2 mol/L nas temperaturas de 75 °C e 90 °C a diferentes tempos mostrou através das técnicas de caracterização, as condições onde acontece a remoção de alumina interna para abertura do diâmetro interno do lúmen e a condição de máxima remoção onde a estrutura tubular colapsa e forma partículas de SiO₂. A técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) foi utilizada para estudar a cinética de liberação do inibidor contido nas haloisitas tratadas, observando a coexistência de uma cinética linear no tempo e uma cinética rápida de liberação em tempos menores. A mistura 50/50 m/m de ambas haloisitas com cinéticas diferentes mostrou um comportamento de proteção rápido e prolongado no tempo o qual foi evidenciado

^a Estudante, Engenharia de Materiais - Universidade Simón Bolívar, Caracas, Venezuela.

^b PHD, Engenheiro Químico - Depto. Eng. Química da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

^c Engenheiro Químico - Depto. Eng. Química da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

^d PHD, Engenheira de Materiais - Universidade Simón Bolívar, Caracas, Venezuela.

adicionando 2% e 5% da mistura de haloisitas no sistema de pintura e avaliado por EIE e ensaios acelerados em câmara de névoa salina.

Palavras-chave: haloisita, inibidor de corrosão, dodecilamina, autorreparação, revestimento.

Introdução

A corrosão é um fenômeno natural e espontâneo de interação entre o material e o ambiente através de reações químicas e eletroquímicas que geram o contínuo deterioro dos componentes [1]. Algumas das técnicas de proteção contra a corrosão envolvem a utilização de revestimentos os quais criam uma barreira física de proteção. Porém, os revestimentos estão expostos a danos devido a uma má aplicação ou durante serviço, que resulta na exposição do metal ao meio agressivo. Novas tecnologias estão sendo desenvolvidas com o objetivo de melhorar os danos causados no revestimento, uma delas é a aplicação de sistemas de pinturas com o poder de autorreparação. Esse efeito é causado pela adição na tinta de nano ou microcápsulas com substâncias encapsuladas como formadores de filmes ou inibidores de corrosão, que através de estímulos externos ou internos como variação de pH, geram a saída deles na região exposta protegendo o metal do substrato. Algumas das cápsulas desenvolvidas são: cápsulas poliméricas, hidróxidos duplos lamelares, nanocápsulas desenvolvidas pela técnica Layer-by-Layer, nanocápsulas inorgânicas, entre outras [2][3][4]. Dentro das cápsulas inorgânicas destacam a sílica mesoporosa e a haloisita, cujo interesse aumentou nos últimos anos pela alta disponibilidade e baixo custo. A haloisita é um argilomineral de estrutura tubular que apresenta camadas de alumina no interior e camadas de sílica no exterior [5]. A haloisita permite o carregamento de diferentes substâncias no interior dos nanotubos, onde a capacidade de carga pode aumentar pelo incremento do diâmetro interno através de tratamentos químicos. O tratamento com ácido em determinadas condições de tempo, temperatura e agitação, promove a remoção das camadas internas de alumina gerando poros que aumentam o diâmetro interno do lúmen [6][7][8]. O objetivo é encontrar a melhor condição de carregamento do inibidor de corrosão dodecilamina em haloisitas tratadas com ácido sulfúrico em diferentes condições de tempo e temperatura, as quais serão caracterizadas através de microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração a laser, difração de raios-X e análises termogravimétricas. A cinética de liberação do inibidor nas haloisitas a diferentes valores de pH é indispensável para obter as condições que garantam uma boa proteção contra a corrosão. Finalmente, o objetivo é desenvolver um revestimento com a capacidade de autorreparação com a adição de haloisita carregada com inibidor de corrosão dodecilamina, para aço carbono.

Metodologia

Tratamento ácido dos nanotubos de haloisita

Com o objetivo de maximizar a capacidade de carga de inibidor na haloisita, foi feito um tratamento ácido para aumentar o diâmetro interno dos nanotubos através da remoção da alumina das camadas interiores [6]. O tratamento foi feito adicionando 25 g de haloisita bruta em 250 mL de ácido sulfúrico 2 mol/L. A mistura foi agitada a 200 rpm e colocada num banho termostático nas seguintes condições de tempo e temperatura: 75 °C por 4 h, 6 h, 10 h e 14 h; e a 90 °C por 4 h, 6 h, 10 h, 14 h e 21 h. Posteriormente, a haloisita foi filtrada e lavada

cinco vezes com água deionizada até obter pH neutro e finalmente colocada na estufa a uma temperatura de 60 °C por 12 h.

Caracterização dos nanotubos de haloisita

A morfologia dos nanotubos de haloisita bruta e após o tratamento ácido foi analisada através de microscopia eletrônica de varredura (MEV) com o equipamento marca TESCAN modelo VEGA 3. Para análise, a haloisita foi previamente dispersa em água deionizada, posteriormente foi colocada uma gota da suspensão no porta amostra e após secagem foi metalizada com ouro.

O tamanho de partícula da haloisita bruta e após o tratamento ácido foi estudado através de difração a laser utilizando o equipamento Malvern ZetaSizer Nano series, modelo ZEN 3690. Para os ensaios foram preparadas suspensões de água deionizada contendo 0.5% em massa de haloisita.

A estrutura cristalina da haloisita bruta e após o tratamento ácido foi estudada através de difração de raios-X com o equipamento D8 Advance marca Bruker. Foi utilizada uma radiação Cu K α com ângulos de varredura de $2\theta = 2^\circ$ a 90° .

As análises termogravimétricas (TGA) foram feitas num equipamento Termobalance modelo STA il500. A faixa de temperatura utilizada foi de 30 °C a 850 °C com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, numa atmosfera de N₂ e ar sintético com fluxo de 40 ml/min e 60 ml/min, respetivamente.

Carregamento do inibidor de corrosão na haloisita

O carregamento do inibidor de corrosão dodecilamina dentro dos nanotubos de haloisita foi feito utilizando uma técnica de pulso de vácuo [9]. Foram misturados 20 mg de haloisita com 500 mL de solução de álcool etílico com dodecilamina na concentração de 10 mg/mL [5]. A solução foi submetida a vácuo (-500 mmHg) por 30 min com a finalidade de remover o ar contido dentro dos nanotubos, permitindo a entrada do inibidor. O procedimento foi repetido 4 vezes para aumentar o carregamento [6]. Posteriormente, a haloisita foi lavada com água deionizada e seca na estufa a 60 °C por 12 h.

Adição da haloisita e aplicação do sistema de pintura

Foi aplicado um sistema de pintura de duas camadas de tinta alquídica com pincel de 1" sobre corpos de prova de aço carbono ABNT 1020, previamente jateados com granalha de aço angular G-25 até obtenção de perfil de rugosidade entre 50 μm e 60 μm . A primeira demão aplicada foi de tinta Admiral Primer 580 cor vermelha (36 % m/m de solvente na tinta) com uma espessura de camada úmida de 280 μm , depois de 16 h de secagem a temperatura ambiente foi aplicada a segunda demão com a tinta Admiral Primer 581 cinza (35 % m/m de solvente na tinta) com uma espessura de camada úmida de 120 μm . A camada seca total obtida entre as duas camadas úmidas aplicadas foi de aproximadamente 130 μm . As medidas de espessura da camada úmida foram feitas com um pente e a espessura de camada seca com um medidor marca Fisher modelo Dualscope MP40. Os diferentes sistemas de pintura aplicados são mostrados na Tabela 1.

Tabela 1 – Sistemas de pintura aplicados nas chapas de aço carbono ABNT 1020

Condição	Camada 1	Camada 2	Siglas
1	Sem haloisita	Sem haloisita	A00
2	2% haloisita sem inibidor encapsulado	Sem haloisita	A2TSI
3	2% haloisita com inibidor encapsulado	Sem haloisita	A2TCI
4	5% haloisita sem inibidor encapsulado	Sem haloisita	A5TSI
5	5% haloisita com inibidor encapsulado	Sem haloisita	A5TCI

A haloisita adicionada com 2% e 5% com base nos sólidos da tinta corresponde a uma mistura de 50/50 m/m de haloisita tratada com ácido sulfúrico 2 mol/L a 90 °C por 10 h e a 75 °C por 14 h. A adição foi feita manualmente e de forma direta na tinta, com posterior mistura mecânica.

Medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica

As medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica foram realizadas com um potenciostato/galvanostato/ZRA marca Gamry Reference 600. A técnica foi utilizada para avaliar a cinética de liberação do inibidor de corrosão de dentro dos nanotubos de haloisita tratados em diferentes condições de tratamentos ácido e para avaliar o desempenho do sistema de pintura.

Para avaliar a cinética de liberação do inibidor foi utilizada uma célula de três eléctrodos com um eletrodo de referência de Ag/AgCl/KCl_{sat}, um contra eletrodo de platina e uma chapa de aço carbono ABNT 1020 como eletrodo de trabalho. As medidas foram feitas numa solução de NaCl 0,1 mol/L com 1% m/m de haloisita bruta com e sem dodecilamina e haloisita tratada com ácido sulfúrico a 75 °C por 4 h, 6 h, 10 h e 14 h, e a 90 °C por 4 h, 6 h e 10 h, todas contendo dodecilamina. A liberação foi estudada a pH 2, 6.2 e 9 durante um tempo de imersão de 1 h, 5 h, 11 h, 24 h e 48 h. As medidas foram realizadas a um potencial de circuito aberto com amplitude de perturbação de 10 mV rms e na faixa de frequências de 50 kHz a 5 mHz com 10 medidas por década de frequência.

Para avaliar o efeito de autorreparação da tinta pela liberação da dodecilamina do interior dos nanotubos de haloisita, cada sistema de pintura em estudo foi avaliado sem e com defeito provocado. Na condição sem defeito a faixa de frequências analisada foi de 100 kHz a 10 mHz, com perturbação de potencial de 15 mV rms em relação ao potencial de circuito aberto. Na condição com defeito a faixa de frequência foi de 50 kHz a 5 mHz, com perturbação de potencial de 10 mV rms em relação ao potencial de circuito aberto, ambas com 10 medidas por década de frequência.

Ensaio acelerados em câmara de névoa salina

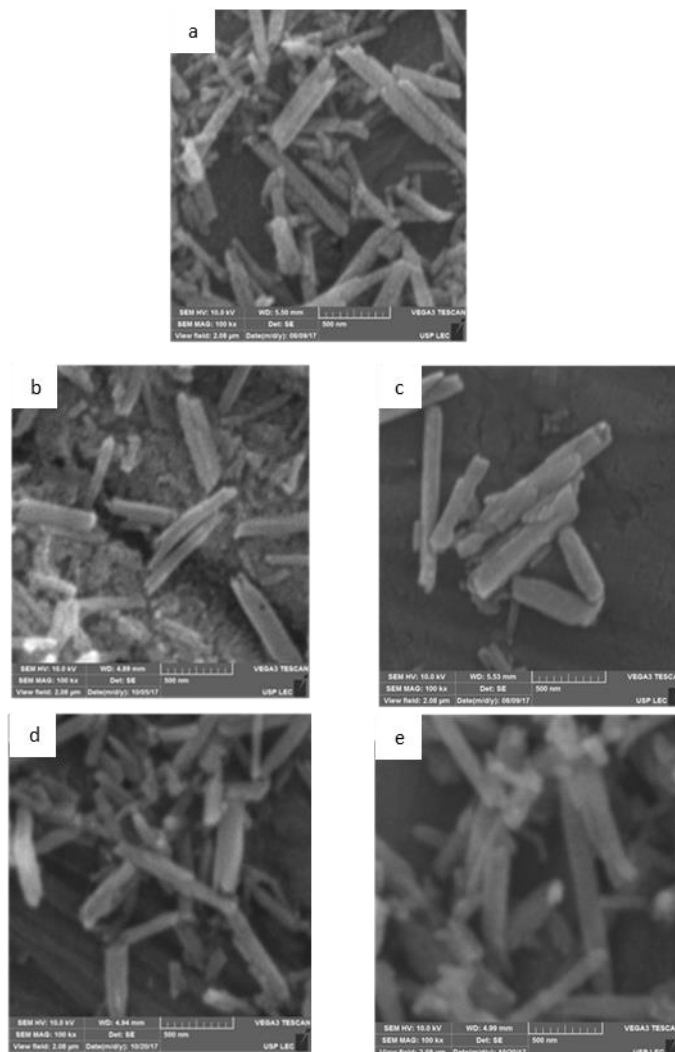
Na câmara de névoa salina foram colocados 3 corpos de prova por cada sistema de pintura em estudo, com defeito provocado por um estilete de 80 mm de comprimento. As condições de ensaio foram: solução salina de 50 g/L de NaCl, a uma temperatura de 35 °C e pH entre 6.5 a 7.2, segundo a norma ASTM B117. O tempo total de exposição foi de 264 h.

Resultados e discussão

1. Técnicas de caracterização da haloisita antes e depois do tratamento ácido

1.1. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A Figura 1 mostra as imagens obtidas por MEV da haloisita bruta e tratada com ácido sulfúrico 2 mol/L em diferentes condições de tempo e temperatura. Em geral, se observa que conforme aumenta a intensidade do tratamento ácido (tempo e temperatura) existe uma mudança morfológica dos nanotubos de haloisita. Essas mudanças começam a ser notáveis na estrutura externa dos nanotubos, os quais apresentam uma maior esfoliação e porosidade na superfície. Posteriormente, ocorre o aparecimento de partículas e aglomerados que correspondem a partículas de SiO_2 que resultam do colapso da estrutura tubular da haloisita devido à remoção excessiva das camadas internas de alumina [10][11]. A haloisita tratada a $75\text{ }^\circ\text{C}$ mostra mudanças na morfologia depois de 10 h de tratamento, com a formação de aglomerados de SiO_2 (Figura 1(f)), as quais foram igualmente observadas a 14 h de tratamento, onde também se observa que os nanotubos apresentam uma superfície externa esfoliada (Figura 1(h)). No entanto, a haloisita tratada a $90\text{ }^\circ\text{C}$ as modificações começam a ser evidentes com 10 h de tratamento, com maior formação de partículas de SiO_2 (Figura 1(g)) em comparação com a tratada a $75\text{ }^\circ\text{C}$. Não obstante, com o aumento do tempo de tratamento por 14 h se observa o início do ataque dos nanotubos com uma superfície mais esfoliada (Figura 1(i)). Finalmente, a 21 h de tratamento os nanotubos foram totalmente destruídos formando uma massa de aglomerados (Figura 1(j)).



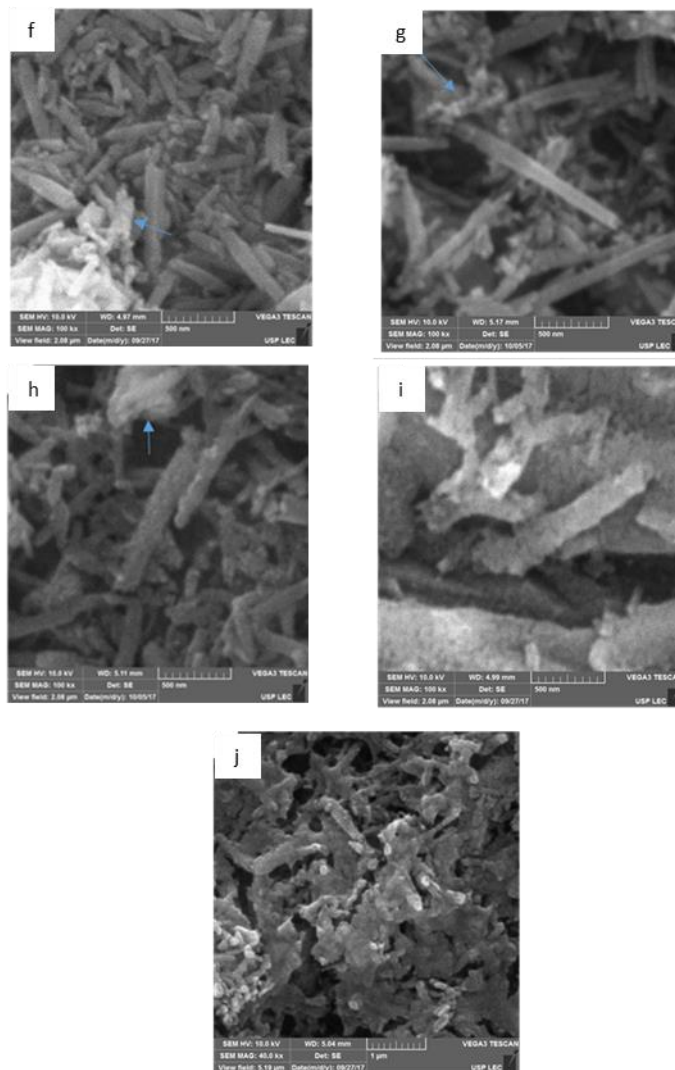


Figura 1 – Imagens obtidas por MEV da haloisita bruta e tratada com ácido sulfúrico 2 mol/L nas seguintes condições: (a) bruta, (b) 75 °C por 4 h, (c) 90 °C por 4 h, (d) 75 °C por 6 h, (e) 90 °C por 6 h, (f) 75 °C por 10 h, (g) 90 °C por 10 h, (h) 75 °C por 14 h, (i) 90 °C por 14 h e (j) 90 °C por 21 h

1.2. Difração a laser para determinação do tamanho das partículas

Os tamanhos de partículas da haloisita bruta e tratada com ácido sulfúrico em diferentes condições de tempo e temperatura são mostrados na Figura 2. As curvas de distribuição volumétrica em função do tamanho de partícula mostram distribuição bimodal com dois picos de porcentagens volumétricas, a primeira corresponde ao diâmetro menor correspondente ao tamanho individual dos nanotubos de haloisita e a segunda, para diâmetro médio maior, corresponde aos aglomerados. Na Tabela 2 são mostradas as porcentagens volumétricas para cada pico e o tamanho médio de partícula.

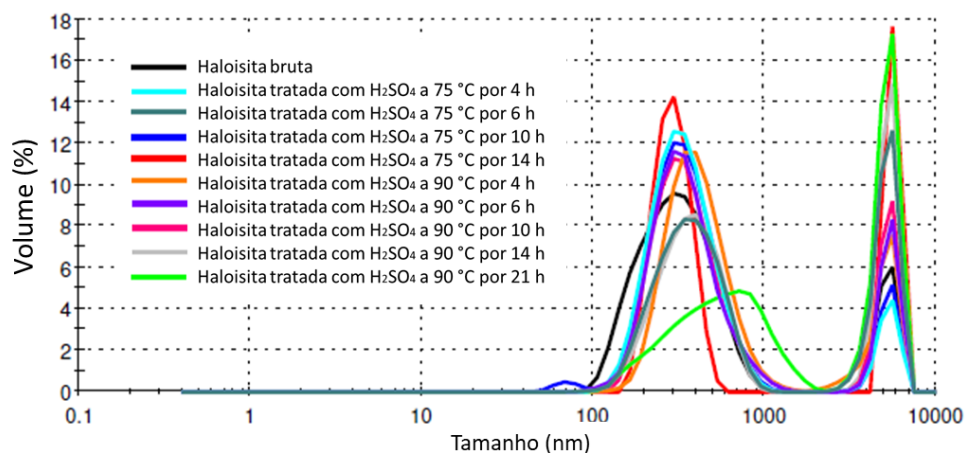


Figura 2 – Distribuição volumétrica do tamanho de partícula por difração laser da haloisita bruta e tratada com ácido sulfúrico 2 mol/L a diferentes condições de tempo e temperatura

Tabela 2 – Valores de distribuição volumétrica e tamanho médio de partícula para haloisita bruta e depois de tratamento com ácido sulfúrico 2 mol/L em diferentes condições

Condição	d (nm)	% Vol.	Tamanho médio (nm)
Bruta	327,3	83,7	274,4
	5189	16,3	
75 °C 4 h	354	88,7	316,2
	5256	11,3	
75 °C 6 h	382,4	65	330,8
	5140	35	
75 °C 10 h	362	85,7	329,2
	5304	12,7	
75 °C 14 h	404,7	69,4	357,1
	5444	30,6	
90 °C 4 h	427	77,7	393
	5001	22,3	
90 °C 6 h	368	80	339,5
	5332	20	
90 °C 10 h	361,2	77	345,6
	5290	23	
90 °C 14 h	388,1	62,9	356,2
	5290	37,1	
90 °C 21 h	607,6	53,4	433,4
	5175	46,6	

O primeiro pico das curvas coincide com o observado através de MEV, onde os tamanhos individuais dos nanotubos de haloisita estão em torno de 300 nm e 1 μ m de comprimento (Figura 1). Autores tem reportados valores individuais dos nanotubos de haloisita entre 200 nm e 450 nm [4][13][14]. No entanto, o segundo pico corresponde aos aglomerados de haloisita com tamanhos maiores que 5 μ m. Em geral, o tamanho médio da

haloisita se manteve relativamente constante para haloisita bruta e a tratada, o que indica que a estrutura tubular externa não foi modificada, devido a que o tratamento remove unicamente as capas internas dos nanotubos. Uma exceção foi observada para a haloisita tratada a 90 °C durante 21 h, cuja curva mostrou uma distribuição mais larga de tamanhos de partícula devido à destruição da estrutura tubular levando a maior número de partículas, que coincide com o observado na Figura 1(h).

1.3. Difração de raios-X

Os difratogramas de raios-X para a haloisita bruta e tratada são mostrados na Figura 3. Para a haloisita bruta foram identificados picos correspondentes a haloisita, ao quartzo e à caulinita. O primeiro pico foi identificado a um valor 2θ de 8.9° que corresponde a um valor “d” de 10 Å característico do pico (001) da haloisita hidratada também chamada haloisita - 10Å [6][11][16]. O pico seguinte corresponde a uma impureza que não foi identificada e que não corresponde aos picos usualmente identificados na haloisita pura. Posteriormente, foi identificado outro pico a 2θ de 12.4° do plano (001) que corresponde a haloisita não hidratada também chamada haloisita-7Å [10][11][15][16]. Outros picos correspondentes a haloisita também foram identificados [17][18][19].

Por último, se observa a presença de um pico correspondente ao quartzo num valor 2θ de 26.9° com plano (011) e o pico da caulinita a um 2θ de 62.7° e plano (-3-3 1) [7][19].

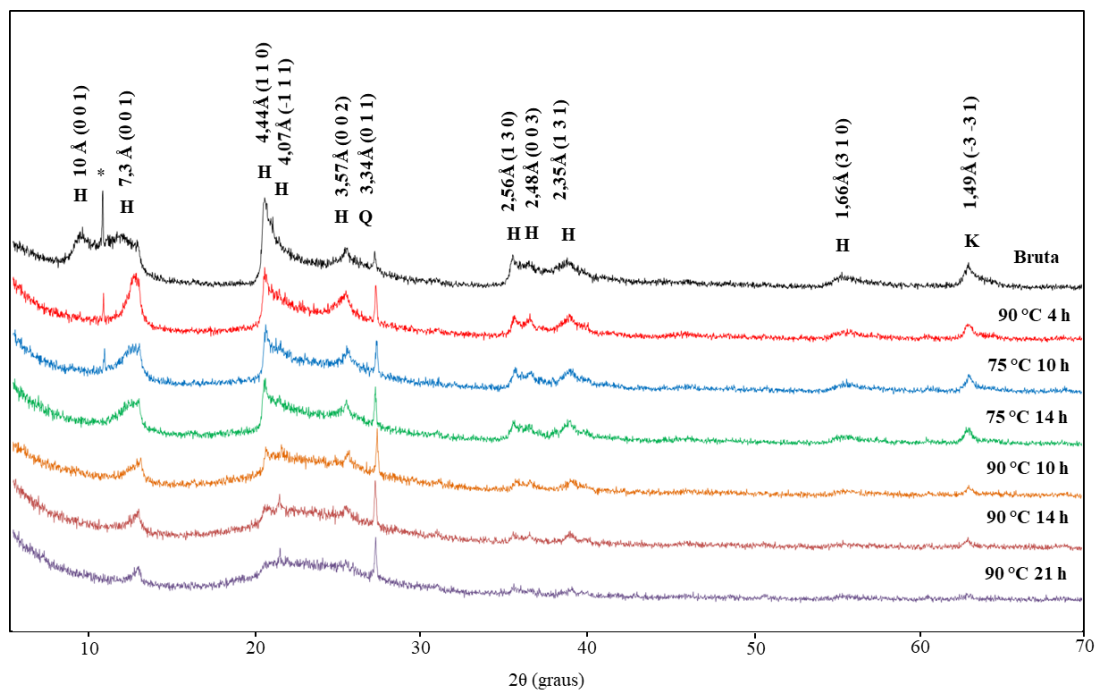


Figura 3 - Difração de raios-X para haloisita bruta e tratada com ácido sulfúrico 2 mol/L em diferentes condições. H haloisita, Q quartzo, K caulinita.

Comparando os difratogramas da haloisita bruta com a haloisita tratada se observa que o pico correspondente à haloisita-10Å ou também conhecida como haloisita hidratada desaparece devido ao tratamento ácido que elimina as moléculas de água entre as camadas da haloisita. O pico desconhecido se observa que foi diminuindo conforme aumenta a agressividade do tratamento ácido, a 75 °C desaparece totalmente após 14 h de tratamento e a

90 °C desaparece depois de 10 h de tratamento. Em geral, os picos característicos da haloisita diminuem de intensidade com o aumento do tempo e a temperatura do tratamento, como resultado da modificação da estrutura tubular, sendo o tratamento ácido realizado a 90 °C por 21 h o Difractograma que mostrou a maior destruição dos nanotubos e, portanto, a menor intensidade de picos característicos da haloisita como se mostra na Figura 3. O pico característico da caulinita também diminui de intensidade com o aumento da agressividade do tratamento, não obstante, o pico característico do quartzo aumenta, devido à formação de SiO₂ que resulta do colapso da estrutura tubular da haloisita.

1.4. Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica foi realizada para haloisita bruta e tratada com ácido a 75 °C por 14 h e a 90 °C por 10 h, com e sem inibidor dodecilamina, cujos termogramas de perda de massa e sua derivada em função da temperatura são mostrados na Figura 4. Nas curvas foram identificadas especialmente três regiões de perda de massa para a haloisita sem inibidor e quatro regiões para a haloisita carregada. Na Tabela 3 são mostradas as porcentagens de perda para cada uma das condições de estudo.

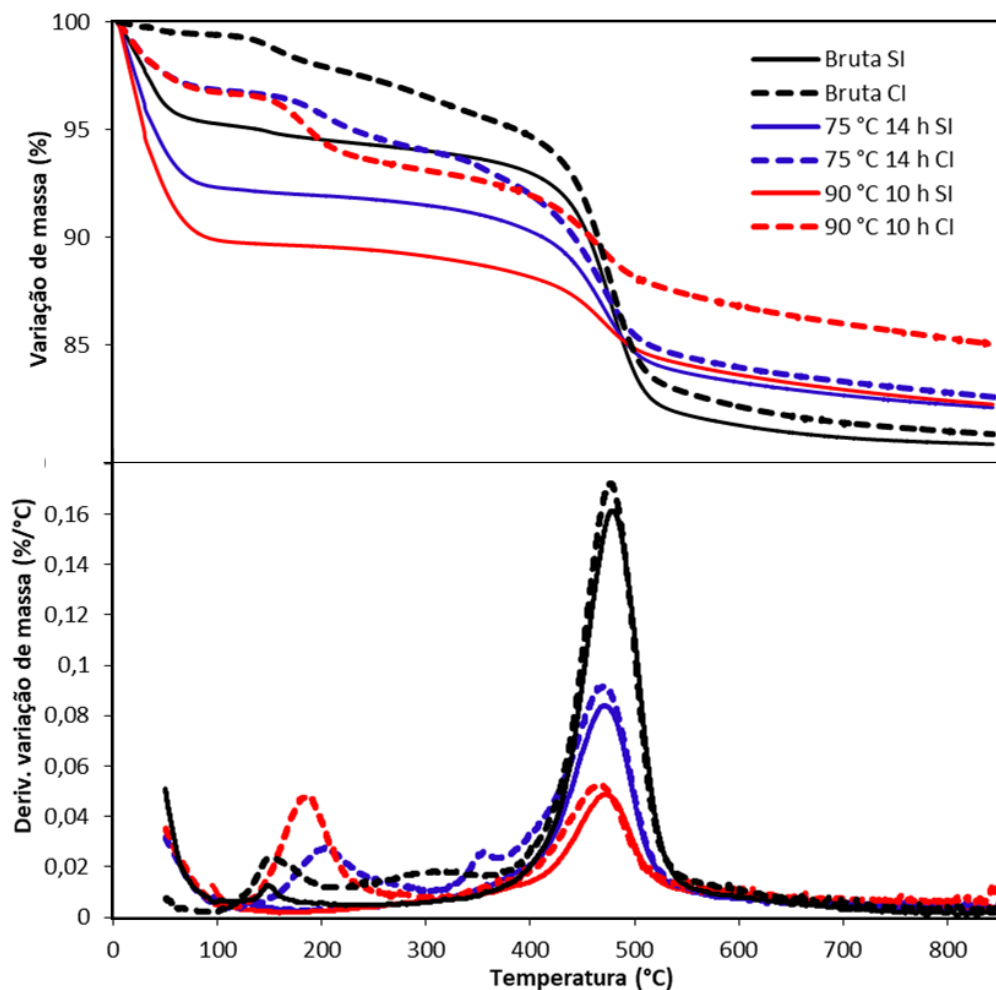


Figura 4 – Curva termogravimétrica de variação de massa para haloisita bruta e tratada com ácido sulfúrico a 90 °C por 10 h e a 75 °C por 14 h, sem e com inibidor dodecilamina. SI = sem inibidor, CI = com inibidor

Nos termogramas das condições sem inibidor, a haloisita bruta e as haloisitas tratadas apresentaram 3 pontos de inflexão (três picos na curva da derivada) regiões significativas de perda de massa, no entanto, as haloisitas tratadas apresentaram unicamente as regiões 1 e 3. A primeira região se mostra na faixa de temperatura entre 30 °C e 150 °C, onde ocorre a perda de massa da água fisicamente adsorvida na superfície [20][21][22][23]. A haloisita bruta perdeu aproximadamente 4,2%, a haloisita tratada a 75 °C por 14 h 9,0% e a haloisita tratada a 90 °C por 10 h 11,8%. Observa-se que com o aumento da agressividade do tratamento ácido a perda de massa de água fisicamente adsorvida aumenta. Isso é atribuído à formação de novas partículas e porosidades na superfície do nanotubo que aumenta a área de superfície específica e por tanto maior quantidade de água fisicamente adsorvida. A segunda região ocorre entre 150 °C e 380 °C e corresponde à perda de massa da água estrutural que se encontra entre as camadas de alumina e silício através de ligações de hidrogênio [20]. Unicamente a haloisita bruta apresentou uma perda de aproximadamente 2,6%, devido a que durante o tratamento ácido a água entre as camadas também foi removida, o que também foi evidenciado por difração de raios-X. A terceira região de perda de massa ocorre entre 380 °C e 850 °C e corresponde a perda de massa pela desidroxilação da haloisita [21]. A haloisita bruta apresentou uma perda de 12,8%, a haloisita tratada a 75 °C por 14 h uma perda de 8,6% e a tratada a 90 °C por 10 h uma perda de 5,8%. A diminuição de massa pela desidroxilação diminuiu com o aumento da agressividade do tratamento ácido, devido a que parte das hidroxilas já foram removidas com o ácido. Em geral, se observa que a haloisita tratada a 75 °C por 14 h mostrou uma maior perda por desidroxilação que a tratada a 90 °C por 10 h, devido a que esse último tratamento é mais agressivo e remove mais hidroxila. Igualmente a perda por água fisicamente adsorvida foi maior para esse último tratamento devido à formação de mais partículas com maior área específica em comparação com a haloisita tratada a 75 °C por 14 h.

No entanto, os termogramas das condições com dodecilamina apresentaram quatro regiões significativas de perda de massa. A primeira região identificada foi no intervalo de temperatura entre 30 °C e 150 °C e corresponde igualmente a perda de massa pela água fisicamente adsorvida na superfície. Observa-se que a haloisita bruta apresentou uma perda de 0,8% em comparação com as haloisitas tratadas que apresentaram um 3,2% de perda, como resultado da maior área de superfície específica criada durante o tratamento. A segunda e terceira regiões identificadas foram no intervalo de 150 °C e 400 °C que corresponde às perdas associadas à dodecilamina, sendo o intervalo onde inicia a decomposição da dodecilamina que geralmente acontece a 184 °C [24], sendo reportados outros valores de perdas de massa para dodecilamina em torno a 300 °C e 400 °C [25]. Entre as regiões dois e três a haloisita bruta apresentou uma perda de 3,8%, a haloisita tratada a 75 °C por 14 h uma perda de 4,8% e a haloisita tratada a 90 °C por 10 h uma perda de 5,1%, evidenciando que com o aumento da agressividade do tratamento ácido a dodecilamina carregada é maior. O mesmo pode ser observado nas curvas da derivada em função da temperatura onde unicamente são identificados picos nesse intervalo de temperatura para as haloisitas carregadas com dodecilamina e onde se distingue que o pico maior corresponde a haloisita tratada a 90 °C por 10 h, que apresentou uma maior remoção de lúmen e por tanto maior carregamento. A última região identificada foi no intervalo de temperatura entre 400 °C e 850 °C corresponde a perda por desidroxilação da haloisita e que coincide praticamente com a perda de massa das mesmas condições sem inibidor, observando-se perfeitamente nas curvas derivadas pela coincidência dos picos para uma mesma haloisita sem e com inibidor. Em geral, as haloisitas sem inibidor apresentaram uma maior perda de massa pela água fisicamente absorvida em comparação com as haloisitas carregadas com inibidor, devido a

que a dodecilamina modifica a superfície criando um comportamento hidrofóbico, que gera como resultado diminuição da água adsorvida [26][27]. Devido a que existe menor perda de massa na região 1 nas haloisitas com inibidor apresentaram uma perda total menor que as correspondes haloisitas sem inibidor.

Tabela 3 – Variação de massa em determinados intervalos de temperatura para haloisita bruta e tratada com ácido sulfúrico a 90 °C por 10 h e a 75 °C por 14 h, sem e com inibidor dodecilamina

		Variação de massa (%)		
		<i>Condições sem dodecilamina</i>		
Pico e ponto de inflexão	Faixa de temperatura (°C)	Bruta	75 °C 14 h	90 °C 10 h
1	30-150	4,2	9,0	11,8
2	150-380	2,6	-	-
3	380-850	12,8	8,6	5,8
	Total	19,6	17,6	17,6
		<i>Condições com dodecilamina</i>		
1	30 -150	0,8	3,2	3,2
2	150 - 250	1,6	2,1	3,1
3	250-400	2,2	2,7	2
4	400-850	13,8	9,4	6,7
	Total	18,4	17,4	15,0

2. Avaliação da cinética de liberação do inibidor de corrosão carregado nos nanotubos de haloisita em diferentes pHs

Uma vez finalizada a caracterização da haloisita, as condições que não mostraram destruição dos nanotubos (todas com exceção da haloisita tratada a 90 °C por 14 h e 21 h) foram carregadas com inibidor de corrosão dodecilamina para estudar a cinética de liberação com o tempo. Na Figura 5 são mostradas as curvas de cinética de liberação obtidas pelo cociente entre a valor do módulo de impedância de aço carbono em presença de cada haloisita contendo inibidor e o módulo de impedância do aço carbono em presença da haloisita sem inibidor a uma frequência de 31,55 mHz, em função do tempo. Observou-se que a maior liberação do inibidor ocorre a pH 2 em comparação com os pH 6.2 e 9, fato que será demonstrado posteriormente para as condições escolhidas. Por isso, os resultados apresentados a seguir correspondem unicamente a pH 2 com o objetivo de comparar em qual condição de tratamento ácido ocorre a maior liberação de inibidor.

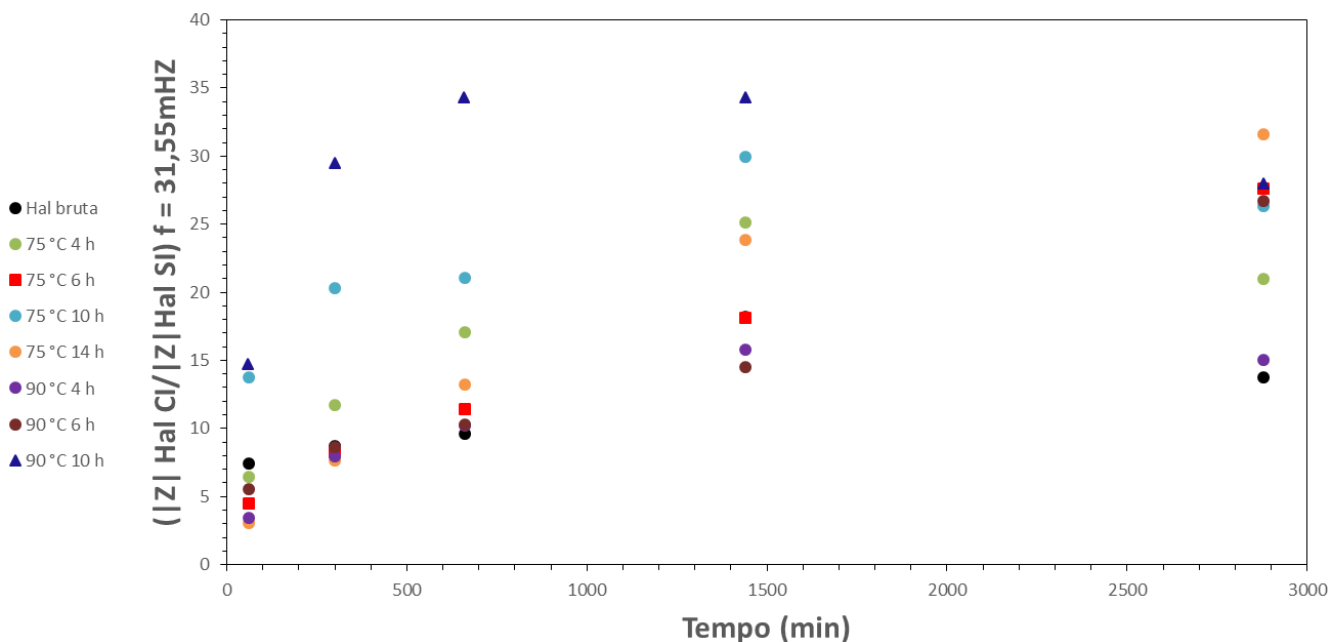


Figura 5 - Curvas de cinética de liberação do inibidor de corrosão dodecilamina carregado na haloisita tratada com ácido sulfúrico em diferentes condições de tempo e temperatura, e colocados em 1% em massa numa solução de NaCl 0,1 mol/L a pH = 2 e para diferentes tempos de imersão em um substrato de aço carbono ABNT 1020

As curvas mostradas na Figura 5 mostram diferentes cinéticas de liberação do inibidor. Principalmente se destaca a haloisita tratada a 90 °C por 10 h que apresenta uma maior liberação em tempos iniciais, especificamente a 11 h de imersão, em comparação com o resto das haloisitas tratadas. Observa-se que existem outras cinéticas de liberação com comportamento linear no tempo, embora se destaque a haloisita tratada a 75 °C por 14 h, que não apresentou a maior liberação nos tempos iniciais, em comparação com as outras, mas após 48 h de imersão apresenta o maior módulo de impedância com uma liberação contínua que aumenta com o tempo. Essas duas condições foram estudadas com maiores detalhes nos pHs de 6.2 e 9.

Nas Figuras 6 e 7 são apresentados os diagramas de Bode para aço carbono imerso em NaCl 0,1 mol/L a pH 2, 6.2 e 9 para haloisita tratada a 75 °C por 14 h e a 90 °C por 10 h, respectivamente. Na Figura 6 se observa que em pH 2 à medida que aumenta o tempo de imersão o valor do módulo de impedância aumenta aproximadamente uma ordem de grandeza desde 1 h até 48 h, mostrando uma liberação constante e presente sempre com o passar do tempo. No entanto, a pH 6.2 e 9 o valor do módulo de impedância se manteve aproximadamente igual ao longo do tempo mostrando que não acontece a liberação do inibidor. O comportamento de liberação da dodecilamina a pH 2 também foi observado por outros autores, demonstrando a pouca variação do módulo de impedância em pH 6.2 e 9 [7].

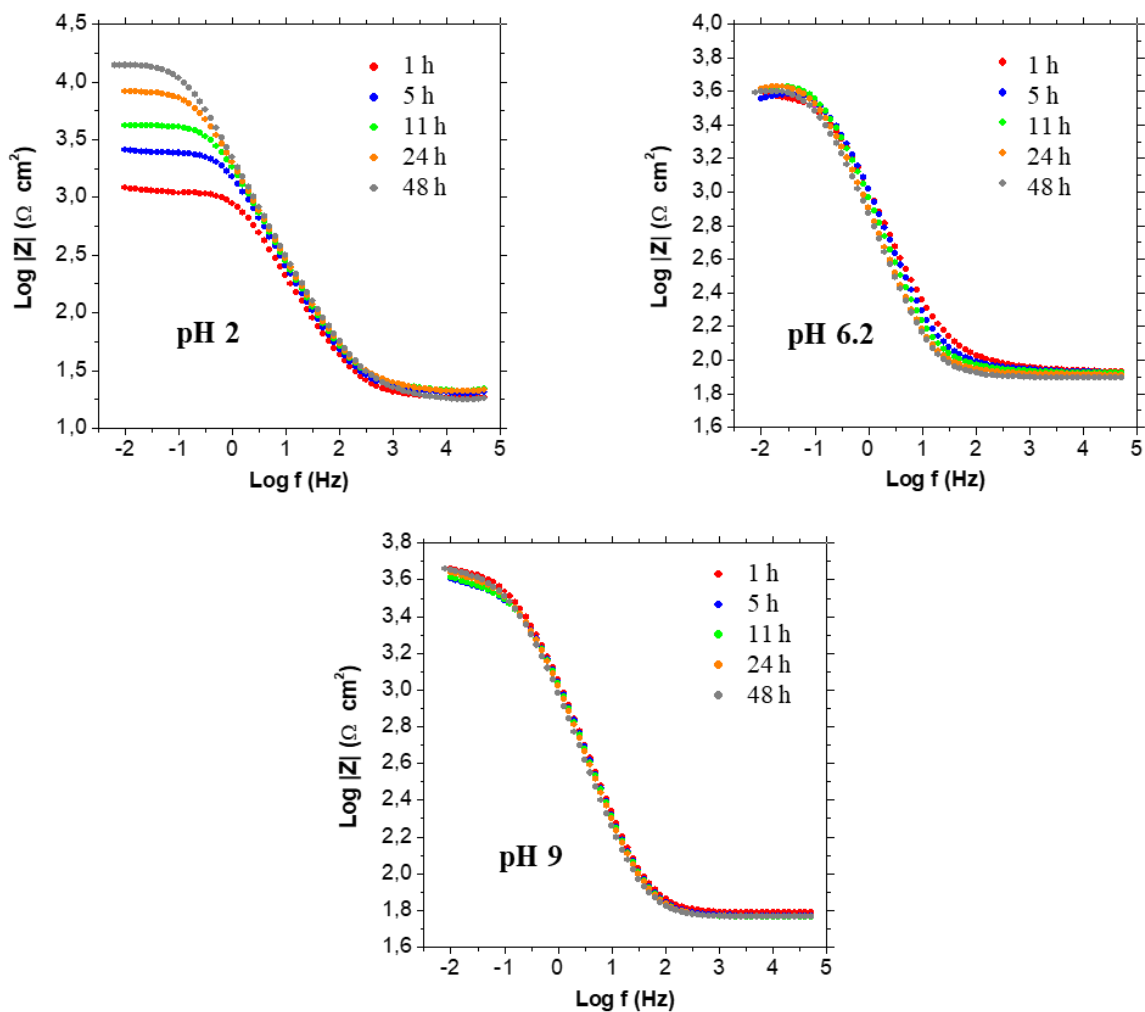


Figura 6 - Diagramas de Bode obtidos por EIE do aço carbono em diferentes tempos de imersão numa solução de NaCl 0,1 mol/L contendo 1% de haloisita tratada com ácido sulfúrico a 75 °C por 14 h carregada com inibidor de corrosão dodecilamina e em diferentes valores de pH

Na Figura 7 se observa que em pH 2 a haloisita tratada a 90 °C por 10 h provoca um aumento do módulo de impedância desde 1 h até 5 h e aí o módulo de impedância permanece praticamente constante. Na presença de haloisita tratada a 75 °C por 14 h se observa no mesmo pH que o valor máximo de impedância foi atingido após 48 h de imersão, embora, a haloisita tratada a 90 °C por 10 h tenha atingido esse mesmo valor em tempos menores. No entanto, a pH 6.2 e 9 se observa que igualmente como ocorreu para a haloisita tratada a 75 °C por 14 h, o módulo de impedância variou pouco no tempo, o que indica que não existe liberação significativa do inibidor de corrosão com o passar do tempo.

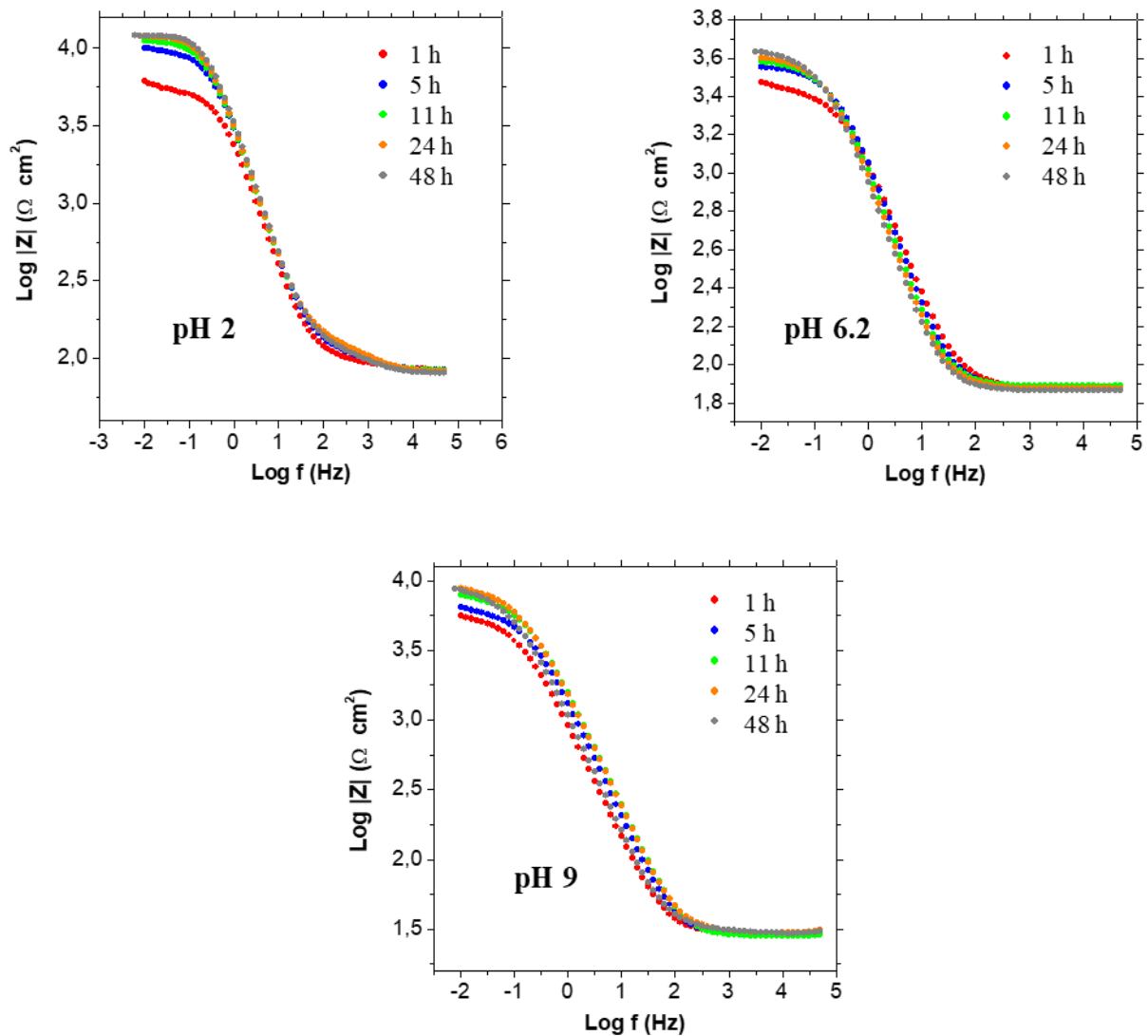


Figura 7 – Diagramas de Bode obtidos por EIE do aço carbono em diferentes tempos de imersão numa solução de NaCl 0,1 mol/L contendo 1% de haloisita tratada com ácido sulfúrico a 90 °C por 10 h carregada com inibidor de corrosão dodecilamina e em diferentes valores de pH

Ante a possibilidade de obter um nanocontainer que apresente uma liberação rápida e imediata e com proteção prolongada com liberação mais lenta ao longo do tempo, se propôs usar a mistura 50/50 m/m das duas haloisitas tratadas nas condições de 90 °C por 10 h e de 75 °C por 14h, cujo comportamento de liberação e proteção se mostra nos digramas de Bode da Figura 8.

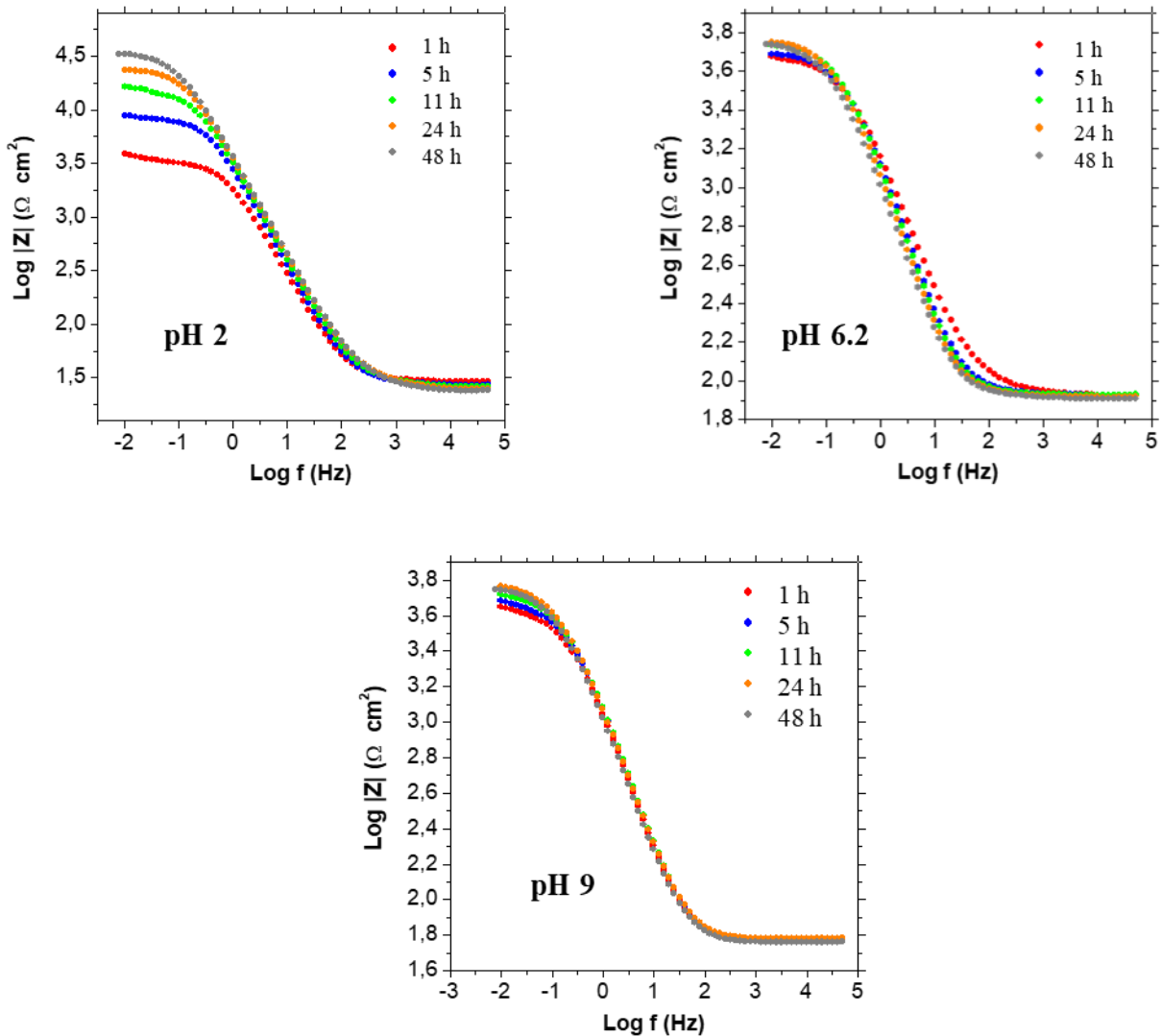


Figura 8 - Diagramas de Bode obtidos por EIE do aço carbono em diferentes tempos de imersão numa solução de NaCl 0,1 mol/L contendo 1% da mistura 50/50 da haloisita tratada com ácido sulfúrico a 75 °C por 14 h e a 90 °C por 10 h, carregadas com inibidor de corrosão dodecilamina e em diferentes valores de pH

Na Figura 8 se apresenta o comportamento de mistura a pH 2, onde se observa um efeito combinado de ambas haloisitas, com uma proteção que aumenta no tempo, porém, atinge altos valores de módulo de impedância em tempos menores, mostrando cinética rápida de liberação. Nos pHs 6.2 e 9 se observa o mesmo comportamento das haloisitas individuais, com um módulo de impedância praticamente constante no tempo mostrando cinética lenta de liberação.

Na Figura 9 são apresentadas novamente as curvas de cinética de liberação para as duas haloisitas escolhidas e para a mistura 50/50 de ambas, a pHs 2, 6.2 e 9, para fins de comparação.

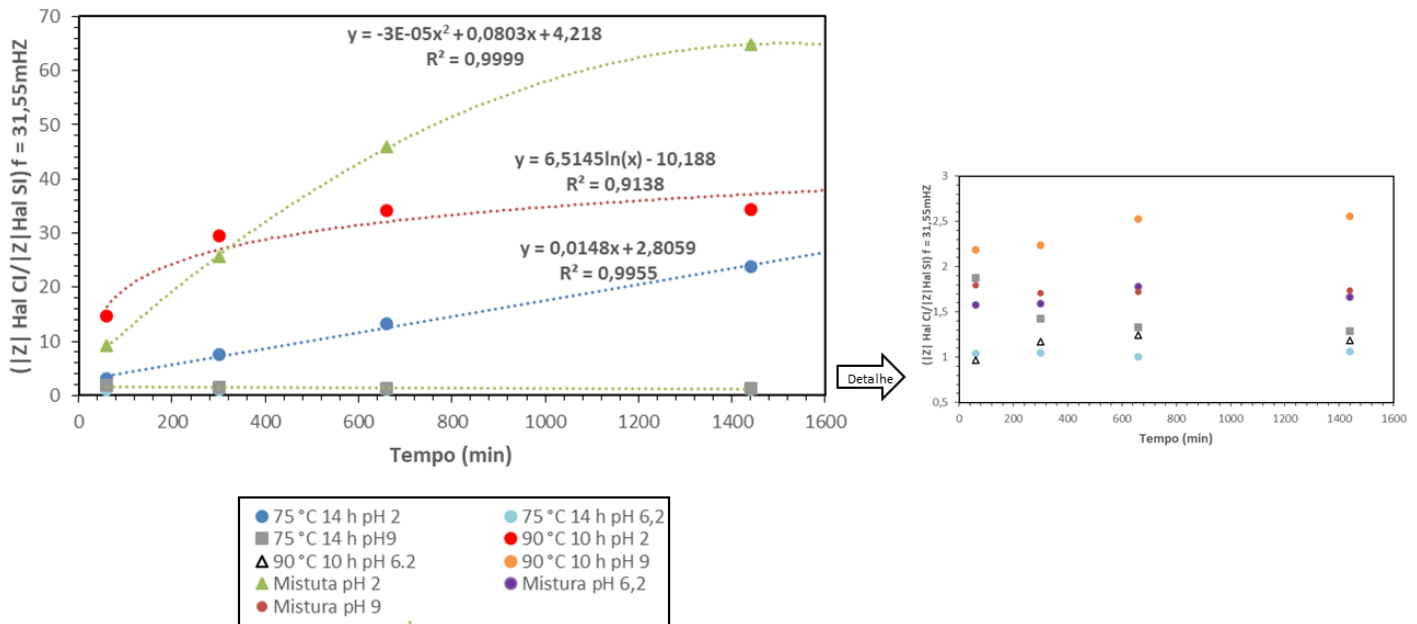


Figura 9 – Curvas de cinética de liberação a pHs 2, 6.2 e 9 para haloisita tratada com ácido a 75 °C por 14 h, a 90 °C por 10 h e a mistura 50/50 dessas condições

Na Figura 9 se observa que na presença de haloisita tratada a 75 °C por 14 h o ajuste linear é o que se ajusta para pH 2; a haloisita tratada a 90 °C por 14 h ajuste logarítmico se mostrou adequado e para a mistura das duas haloisitas o ajuste polinomial foi o que melhor ajustou os pontos experimentais, mostrando o efeito combinado e sinérgico de ambas haloisitas juntas. Também se observa no gráfico as curvas correspondentes a pH 6.2 e 9, onde se evidencia que a liberação não é significativa em comparação com pH 2 e se mantem praticamente constante no tempo.

3. Avaliação por EIE do efeito de autorreparação do sistema de pintura aditivado com nanotubos de haloisita carregados com dodecilamina

A combinação das duas haloisitas anteriores garante uma proteção imediata e prolongada, por isso, foram adicionadas no revestimento numa proporção de 50/50 m/m perfazendo 2% e 5% com base nos sólidos da tinta. Para avaliar o desempenho do revestimento se realizaram medidas de EIE no aço revestido com tinta alquídica sem haloisita e com haloisita (sem e com inibidor). Foram realizadas medidas nos corpos de prova pintados sem defeito na tinta para avaliar o efeito da adição dos nanotubos e com defeito para avaliar o efeito de autorreparação. Na Figura 10 se observam os diagramas de Bode de módulo de impedância para 5 h, 11 h e 24 h de imersão.

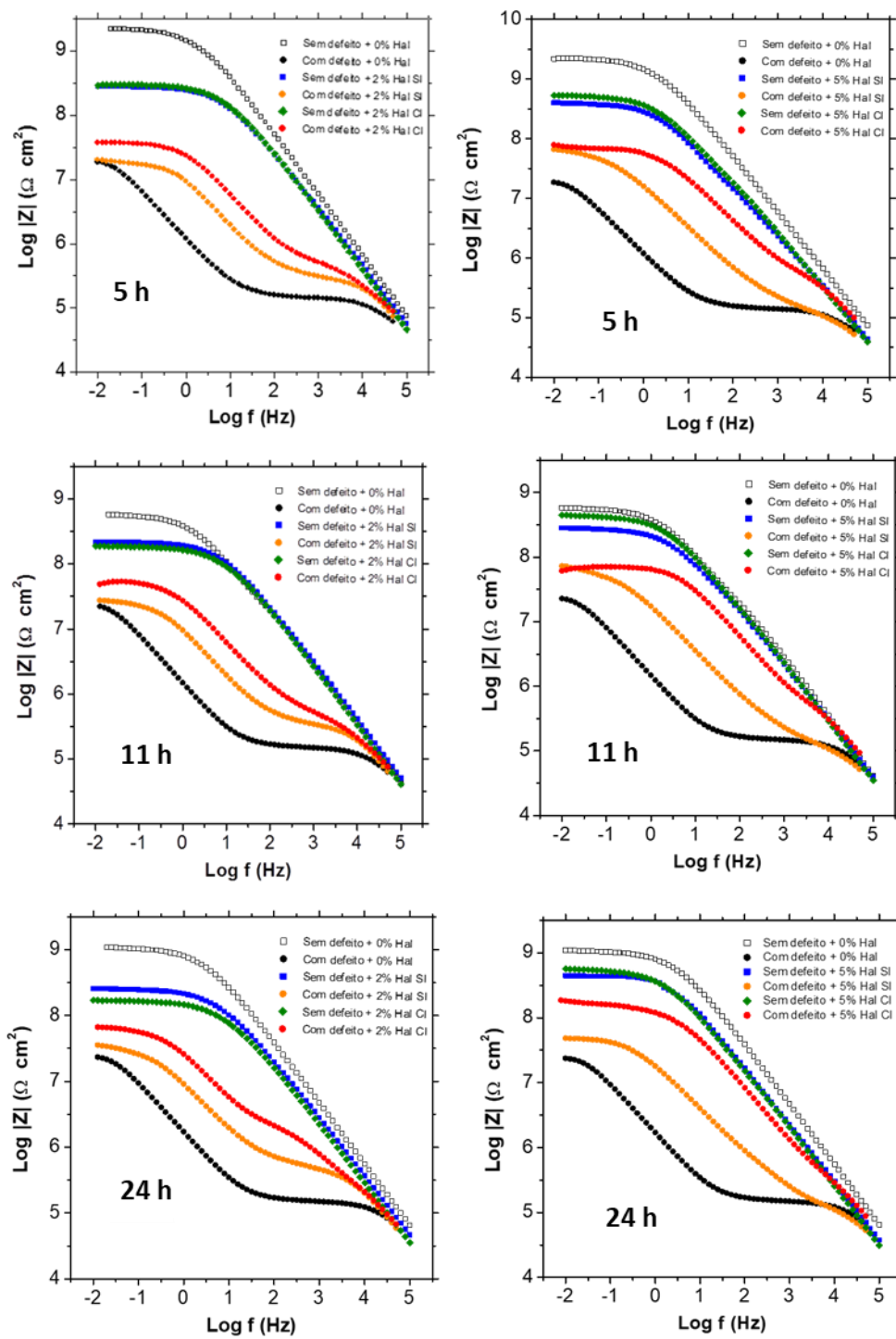


Figura 10 - Diagramas de Bode obtidos por EIE das chapas de aço carbono 1020 revestidas com duas demãos de tinta alquídica, sem o com adição de 2% e 5% de haloisita na primeira camada, com e sem inibidor de corrosão e avaliadas com e sem defeito provocado após 5 h, 11 h e 24 h de imersão numa solução de NaCl 0,1 mol/L. SI = sem inibidor e CI = com inibidor

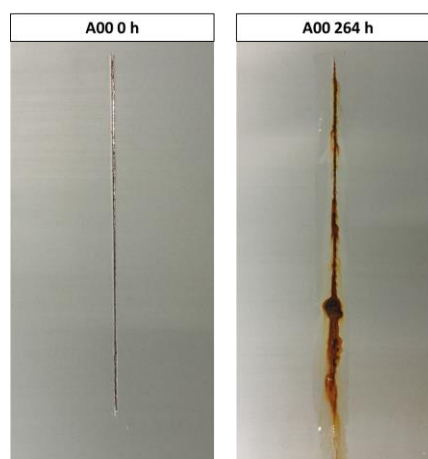
Na Figura 10 se observa que o sistema de pintura sem haloisita e sem defeito apresenta um módulo de impedância maior em comparação com os sistemas que contem 2% e 5% de

haloisita, o que mostra que a adição dos nanotubos modifica as propriedades de barreira do revestimento, diminuindo-as. Observa-se que os valores de módulo de impedância foram diminuindo com o tempo, tanto no sistema com haloisita e sem haloisita pela presença do eletrólito que vai permeando no revestimento. Após 5 h de imersão o sistema de pintura sem haloisita e com 2% de haloisita sem inibidor (ambas com defeito) em baixas frequências apresenta o mesmo módulo de impedância o qual se deve a que a haloisita não contém inibidor de corrosão. No entanto, o sistema com 2% de haloisita com inibidor e com defeito apresenta um maior módulo de impedância e se observa que com o tempo de imersão, se mantém o mesmo comportamento devido a liberação do inibidor de dentro dos nanotubos de haloisita.

Para o sistema com 5% de haloisita com e sem inibidor e com defeito a 5 h e 11 h de imersão mostraram a baixas frequências o mesmo valor do módulo de impedância, o que indica que o inibidor ainda não foi liberado. Depois de 24 h de imersão se observa que o sistema com 5% de haloisita com inibidor e defeito mostrou um aumento do módulo de impedância, evidenciando a liberação do inibidor. Observa-se que o sistema com 5% de haloisita sem inibidor e com defeito após 24 h de imersão apresenta um módulo de impedância ainda maior em comparação ao sistema que tem defeito e não contém haloisita, o qual indica que a presença de haloisita nessa proporção gera um aumento do módulo de impedância e que diminui com o tempo a diferença com o sistema que contém a mesma quantidade de haloisita com inibidor, cujo módulo aumenta no tempo pela liberação do inibidor. Esses resultados concordam com o observado em outros trabalhos que mostram o efeito de autorreparação do sistema de pintura contendo haloisita carregada com outros inibidores de corrosão [7][28][29].

4. Ensaios acelerados em câmara de névoa salina

Na Figura 12 são apresentadas as fotografias dos corpos de prova a 0 h e após 264 h de exposição na câmara de névoa salina. Observa-se que o sistema de pintura sem adição de haloisita após 264 h de imersão apresentou formação de produto de corrosão no defeito. O mesmo foi observado para os sistemas que contêm 2% e 5% de haloisita sem inibidor de corrosão, embora, não formou tanto produto de corrosão como no sistema anterior, o que indica que a adição de haloisita gera algum efeito benéfico no revestimento. No caso do sistema que contém 2% e 5% de haloisita carregada com inibidor de corrosão, se observa que no defeito existe uma menor quantidade de produtos de corrosão indicando a proteção conferida, fato que também foi evidenciado pelas medidas de EIE. Os resultados concordam com os reportados por outros autores em sistemas de pintura com tinta alquídica adicionando 10% m/m de haloisita carregada com dodecilamina [7] e em tintas epóxi onde os corpos de prova apresentaram uma maior resistência a corrosão com o carregamento do inibidor na haloisita que com a adição direta do inibidor na tinta [30].



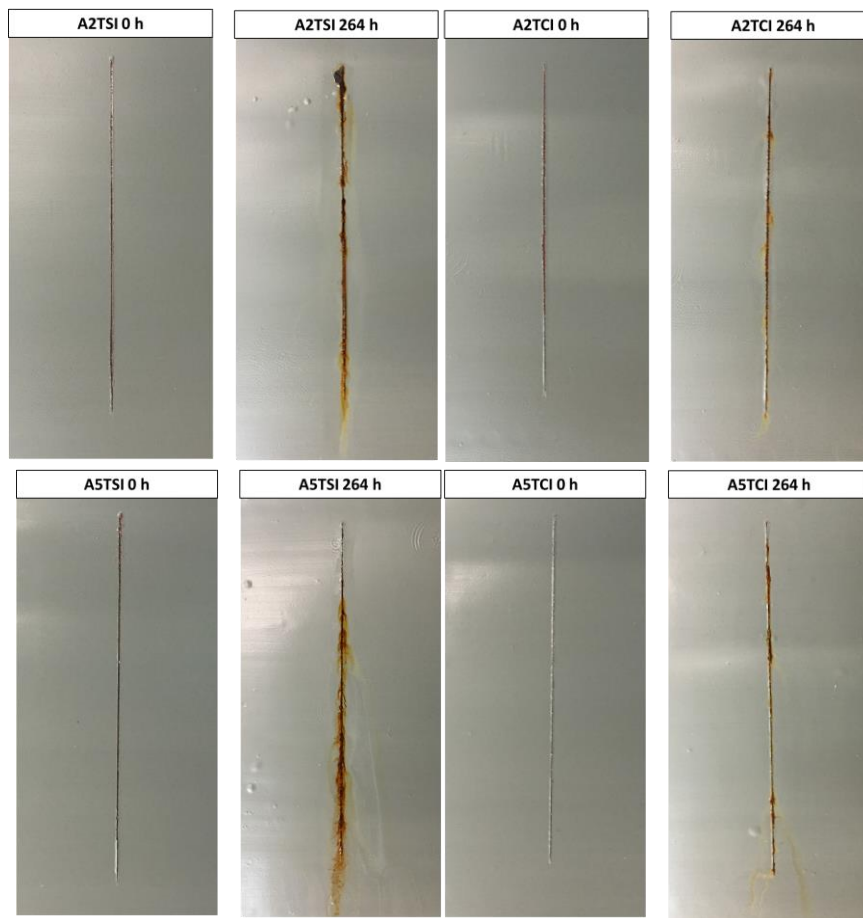


Figura 12 - Imagens dos copos de prova após serem expostos por 264 h na câmara de névoa salina, em diferentes condições de revestimento com tinta alquídica e com defeito provocado.

Conclusões

Mediante o uso de microscopia eletrônica de varredura se observou que com o aumento do tempo e a temperatura do tratamento ácido se inicia a modificação da morfologia dos nanotubos pelo colapso da estrutura tubular devido a remoção excessiva da camada interna de alumina, formando partículas de SiO_2 . Os tratamentos ácidos realizados a 75°C mostraram aparecimento de SiO_2 após 14 h de tratamento mas a estrutura tubular ainda se mantém. No entanto, os tratamentos a 90°C mostraram o início da destruição dos nanotubos a partir de 14 h e destruição total a 21 h.

Por difração a laser se demonstrou que a distribuição do tamanho de partícula da haloisita tratada com ácido sulfúrico a diferentes tempos e temperaturas não sofre modificação devido a que o ácido atua removendo as camadas internas de alumina. Somente a haloisita tratada a 90°C por 21 h mostrou uma maior distribuição de tamanhos de partícula devido à destruição total dos nanotubos e formação de novas partículas de diferentes tamanhos.

Os resultados de difração de raios-X mostraram que com o aumento do tempo do tratamento ácido e a temperatura, os picos característicos da estrutura tubular da haloisita diminuem e o pico corresponde ao quartzo aumenta como resultado do colapso da estrutura tubular em condições mais severas de tratamento.

As curvas obtidas por TGA mostraram que existem três regiões de perda de massa com o aumento da temperatura, que correspondem à perda da água fisicamente adsorvida, a água estrutural e à desidroxilação. As haloisitas tratadas não apresentaram perda pela água estrutural

devido a que foi removida durante o tratamento ácido. As haloisitas tratadas mostraram uma maior perda de massa pela água fisicamente adsorvida devido a maior área de superfície específica criada, no entanto, apresentaram menor perda por desidroxilação em comparação a bruta devido a que parte foi removido durante o tratamento. Os resultados das mesmas condições de haloisita contendo inibidor mostraram a existência de quatro regiões, sendo a primeira a perda de água fisicamente adsorvida, as duas regiões seguintes perdas de massa associadas a decomposição da dodecilamina e a última região a perda por desidroxilação da haloisita. Nas condições com inibidor a perda de massa foi menor em comparação com as condições sem inibidor devido a desaparecimento da região correspondente a perda de massa pela água fisicamente absorvida, como consequência do caráter hidrofóbico aportado pela dodecilamina.

A cinética de liberação do inibidor de corrosão dodecilamina carregada nos nanotubos de haloisita foi maior em pH 2 em comparação com pH 6.2 e 9. Destacaram-se a cinética de liberação da haloisita tratada a 90 °C por 10 h com ajuste logarítmico devido a uma maior liberação em tempos iniciais e a haloisita tratada a 75 °C por 14 h que mostrou uma cinética linear com liberação contínua no tempo. A mistura 50/50 m/m de ambas haloisitas mostrou uma cinética polinomial devido ao efeito combinado de ambas haloisitas que proporcionam uma proteção maior com o tempo.

Mediante os diagramas obtidos por EIE se evidenciou que para a condição sem defeito os sistemas de pintura sem haloisita apresentaram maior módulo de impedância em comparação aos sistemas com 2% e 5% de haloisita, porém foi diminuindo com o aumento do tempo de imersão. Na condição com defeito, os diagramas mostraram que os sistemas com 2% e 5% de haloisita com inibidor apresentaram um maior módulo de impedância após 24 h em comparação com os sistemas com a mesma porcentagem de haloisita sem inibidor ou o sistema sem haloisita.

O ensaio acelerado de corrosão em câmara de névoa salina mostrou que os sistemas de pintura contendo 2% e 5% de haloisita carregada com inibidor de corrosão dodecilamina, apresentaram uma maior proteção na região do defeito em comparação ao sistema sem haloisita e contendo haloisita sem inibidor de corrosão, os quais mostraram produtos de corrosão na incisão.

Referências bibliográficas

- [1] AHMAD, Z. **Principles of Corrosion Engineering and Corrosion Control**. Elsevier Science & Technology Books. 2006.
- [2] GRIGORIEV, D.; SHCHUKINA, E.; SHCHUKIN, D. Nanocontainers for Self-Healing Coatings. **Advanced Materials Interfaces**. v.4, p.1600318, 2017.
- [3] FALCON, J.M.; BATISTA F.F.; AOKI, I.V. Encapsulation of dodecylamine corrosion inhibitor on silica nanoparticles. **Electrochimical Acta**. v. 124, p. 109-118, 2014.
- [4] ABDULLAYEV, E.; SHCHUKIN, D.; LVOV, Y. Halloysite Clay Nanotubes as a Reservoir for Corrosion Inhibitors and Template for Layer-by-Layer Encapsulation. **Polym. Mater. Sci. Eng.** v. 99, p. 331-332, 2008.
- [5] YUAN, P.; TAN, D.; ANNABI-BERGAYA, F. Properties and applications of halloysite nanotubes: recent research advances and future prospects. **Applied Clay Science**. v.112-113, p. 75-93, 2015

- [6] ABDULLAYEV, E.; JOSHI, A.; WEI, W.; ZHAO, Y.; LVOV, Y. Enlargement of Halloysite Clay Nanotubes Lumen by Selective Etching of Aluminum Oxide. **ACS NANO**, Louisiana, v. 6. n. 8, p. 7216-7226, July 2012.
- [7] FALCON, J.M.; SAWCZEN, T; AOKI, I.V. Dodecylamine-Loaded Halloysite Nanocontainers for Active Anticorrosion Coatings. **Frontiers in Materials**. v. 2, 2015.
- [8] ZAHIDAH, K.; KAKOOEI, S.; ISMAIL, M.; RAJA, P. Halloysite nanotubes as nanocontainers for smart application: a review. **Progress in Organic Coatings**. v. 111, p. 175-185, 2017.
- [9] ABDULLAYEV, E.; LVOV, Y. Halloysite Clay Nanotubes for Controlled Released of Protective Agents. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**. v. 11, p. 10007-10026, 2011.
- [10] GAAZ, T.; SULONG, A.; KADHUM, A.; NASSIR, M.; AL-AMIERY, A. Impact of Sulfuric Acid Treatment of Halloysite on Physico-Chemic Property Modification. **Materials**. v. 9, n. 620, July 2016.
- [11] ZHANG, A.; PAN, L.; ZHANG, H.; LIU, S.; YE, Y.; XIA, M.; CHEN, X. Effects of acid treatment on the physic-chemical and pore characteristics of halloysite. **Colloids and Surfaces: A Physicochem. Eng. Aspects**. v. 396. p. 182-188. 2012.
- [13] LONG, Z.; ZHANG, J.; SHEN, Y.; ZHOU, C.; LIU, M. Polyethyleneimine grafted short halloysite nanotubes for gene delivery. **Mater. Sci. Eng. C. Mater. Biol. Appl.** v. 81, p. 224-235, 2017.
- [14] BHANOT, M.; JENNINGS, B.R.; Transient Light Scattering from Halloysite Suspensions. **J. Colloid Interface Sci.** v. 56, p. 92-99, 1976.
- [15] WANG, A.; KANG, F.; HUANG, Z.; GUO, Z. Preprparation of porous carbons from halloysite-sucrose mixture. **Clays and Clay Minerals**. v. 54, p. 485-490, 2006.
- [16] VASUTOVA, V.; BEZDICKA, P.; LANG, K.; HADIL, D. Mineralogy of halloysite and their interaction with porphyrine. **Ceramics-Silikaty**. v. 57, p. 243-250, 2013.
- [17] MEHMEL, M. Uber die Struktur von Halloysit und Metahalloysit. **Zeitschrift fur Kristallographie**. v. 90, p. 35-43, 1935.
- [18] ZATTA L.; FERREIRA, J.; WYPYCH, F. Raw halloysite as reusable heterogeneous catalyst for esterification of lauric acid. **Applied Clay Science**. v. 51, p. 165-169, 2011.
- [19] WORASITH, N.; GOODMAN, B.; NEAMPAN, J.; JEYACHOKE, N.; THIRAVETYAN, P. Characterization of modified kaolin from the Ranong deposit Thailand by XRD, XRF, SEM, FTIR and EPR techniques. **Clay Minerals**, v. 46, p. 539-559, 2011.
- [20] PANDA, A.K.; MISHA, B.G.; MISHA, D.K.; SINGH, R.K. Effect of sulphuric acid treatment on the physico-chemical characteristics of kaolin clay. **Colloid Surf. A physicochem. Eng. Asp.** v. 363, p. 98-104, 2010.
- [21] DUCE, C.; VECCHIO, S.; GHEZZI, L.; IERARDI, V.; TINE, M. Thermal behavior study of pristine and modified halloysite nanotubes. **J Thermal. Anal. Calorim.** v. 121, p. 1011-1019, 2015.
- [22] CHENG, H.; LIU, Q.; YANG, J.; ZHANG, J.; FROST, R. Thermal analysis and infrared emission spectroscopic study of halloysite-potassium acetate intercalation compound. **Thermochimica Acta**. v. 511, p. 124-128, 2010.
- [23] RYBINSKI, P.; JANOWSKA, G.; JOZWIAK, M.; PAJAK, A. Thermal properties and flammability of nanocomposites based on diene rubbers and naturally occurring and activated halloysite nanotubes. **J. Therm. Anal. Calorim.** v. 107, p. 1243-1249, 2012.
- [24] NGUYEN, T.; BANDYOPADHYAY, P.; LI, X.; KIM, N.; LEE, J. Effects of grafting methods for functionalization of grapheme oxide by dodecylamine on the physical properties

- of its polyurethane nanocomposites. **Jornal of Membrane Science**. v. 540, p. 108-109, Oct. 2017.
- [25] UJIHARA, M.; AHMED, M.; IMAE, T.; YAMAUCHI, Y. Massive-exfoliation of magnetic graphene from acceptor-type GIC by long-chain alkyl amine. *J. of Mater. Chem. A*. v. 2, p. 4244-4250,
- [26] JANKOWSKI, P.; OGONCZYK, D.; KOSINSKI, A.; LISOWSKI, W.; GARSTECKI, P. Hydrophobic modification of polycarbonate for reproducible and stable formation of biocompatible microparticles. **Lab Chip**. v. 11, p. 748-752, 2011.
- [27] WYPYCH, F. *Clay Surfaces: Fundamentals and Applications*. Elsevier. p. 104, 2004.
- [28] SNIHIROVA, D.; LIPHARDT, L.; GRUNDMEIER, G.; MONTEMOR, F. Electrochemical study of the corrosion inhibition ability of smart coating applied on AA2024. **J. Solid State Electrochem**. v. 17, p. 2183-2192, 2013.
- [29] ABDULLAYEV, E.; ABBASOV, V.; TURSUNBAYEVA, A.; PORTNOV, V.; IBRAHIMOV, H.; MUKHTAROVA, G.; LVOV, Y. Self-healing coating based on halloysite clay polymer composites for protection of copper alloys. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. v. 5, p. 4464-4471, 2013.
- [30] SHCHUKINA, E.; GRIGORIEV, D.; SVIRIDOVA, T.; SHCHUKIN, D. Comparative study of the effect of the halloysite nanocontainers on anatomic corrosion protection of polyepoxy coating on steel by salt-spray tests. *Progress in Organic Coating*. v. 108, p. 84-89, 2017.