

Copyright 2012, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2012, em Salvador/BA no mês de maio de 2012.

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

Efeito da incorporação de MMT-Na⁺ e PANI-MMT em tinta líquida

Paula Tiboia Bertuoli^a, Juliana Zardo^b, Ademir José Zattera^c, Lisete Cristine Scienza^d

Abstract

In order to obtain nanocomposites of montmorillonite and polyaniline (MMT-Pani) is need to proceed a ion exchange process, replacing sodium ions (Na⁺) by anilinium ions (C₆H₅NH₃⁺ or An⁺) prior to polymerization. In this study we performed the ion exchange of montmorillonite Cloisite®Na with aniline following the electropolymerization to get Pani-MMT. The clays modified with Pani (Pani-MMT) and unmodified (MMT-Na⁺) were added to epoxy and polyester liquid paint by using a Drais mixer. The obtained paints were applied to steel carbon substrates and subjected to mechanical tests and corrosion performance. All coatings showed good adhesion to the substrate, however, considering the flexibility and impact resistance the coatings showed no satisfactory results. After the salt spray testing it was possible to observe the appearance of dark spots on the surface, indicating the possible occurrence of chemical changes in clay associated with the metal oxidation, showing poor corrosion protection properties and lose of adhesion. It was conclude that the incorporation of montmorillonite (Pani modified or unmodified) in liquid paint (epoxy and polyester based) did not provide improvements in the properties of corrosion protection.

Keywords: montmorillonite, nanocomposites, polyaniline, paint, corrosion.

Resumo

Na obtenção de nanocompósitos de montmorilonita polianilina (MMT-Pani) é necessário realizar o processo de troca iônica, onde os íons sódio (Na⁺) são substituídos por íons anilínio (C₆H₅NH₃⁺ ou An⁺) antes da polimerização. Neste estudo, realizou-se a troca da montmorilonita Cloisite®Na com anilina seguido de eletropolimerização para obter Pani-MMT. As argilas modificada com Pani (Pani-MMT) e não modificada (MMT-Na⁺) foram adicionadas à tinta líquida base epoxi e base poliéster empregando um misturador Drais. As tintas obtidas foram aplicadas em substratos de aço-carbono e submetidas a ensaios mecânicos e de desempenho à corrosão. Todos os revestimentos mostraram boa aderência ao substrato, no entanto, considerando a flexibilidade e resistência ao impacto, os revestimentos não apresentaram resultados satisfatórios. Após o ensaio de névoa salina foi constatado o aparecimento de manchas escuras na superfície, indicando a possível ocorrência de alterações químicas em argila associadas à oxidação do metal, mostrando pobres propriedades de proteção contra corrosão e perda de aderência. Concluiu-se que a incorporação de montmorilonita (associada ou não à polinilina), em tinta líquida (base epóxi e poliéster) não apresentou melhorias nas propriedades de proteção contra a corrosão.

Palavras-chave: montmorilonita, nanocompósito, polianilina, tinta, corrosão.

^a Engenheira Química, estudante de pós-graduação PGEPROTEC - Universidade de Caxias do Sul

^b Estudante do Curso de Engenharia Química - Universidade de Caxias do Sul

^c Doutor, Professor, Laboratório de Polímeros - Centro de Ciências Exatas e Tecnologia – Univ. Caxias do Sul

^d PhD, Professora, Laboratório de Corrosão e Proteção Superficial - Centro de Ciências Exatas e Tecnologia – Univ. de Caxias do Sul

Introdução

A utilização das argilas montmorilonitas na obtenção de nanocompósitos se deve as propriedades que esta argila apresenta. São argilas naturais, possuem elevada razão de aspecto (10-1000), grande poder de inchamento e capacidade de troca iônica, plasticidade, boa resistência mecânica e elevada capacidade de delaminação (1).

Quando incorporadas em resinas, as argilas podem proporcionar propriedade de barreira. Isso porque a argila dificulta o caminho do permeado impedindo a difusão do gás no polímero. Essa propriedade depende da dispersão da argila na matriz, da origem e concentração da MMT e das forças de interação da argila com o polímero. A Figura 1 representa a propriedade de barreira proporcionada pela incorporação da argila em resina (1,2).

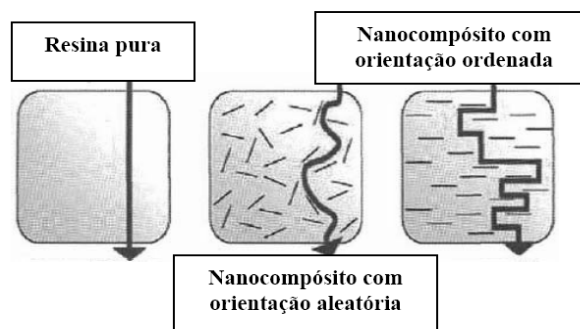


Figura 1 – Representação esquemática da difusão de um gás na matriz polimérica (1).

O estudo de nanocompósitos de polianilina/montmorilonita (Pani/MMT) tem levado alguns pesquisadores a sugerir a sua aplicação como barreira contra gases, barreira contra fogo, aditivo para fluídos reológicos e na proteção contra corrosão (1,2). Esta última aplicação em especial, embora promissora, tem sido pouco investigada. O interesse em alguns materiais especiais, como nanocompósitos híbridos de polímeros condutores e argilo-minerais, é devido às propriedades peculiares oriundas da combinação de materiais orgânicos e inorgânicos, cujo efeito sinérgico em nível molecular proporciona a obtenção de novas propriedades elétricas, estruturais e mecânicas. Uma das possíveis aplicações para estes materiais está na proteção à corrosão de materiais metálicos.

Uma das melhores formas de minimizar gastos diretos e indiretos com a corrosão é o uso de revestimentos orgânicos. A incorporação de nanopartículas de argilas (montmorilonitas e outras) ou polímeros condutores (usualmente polianilina ou polipirrol) em tintas tem demonstrado aumentar o efeito protetor do revestimento. O uso de nanocompósitos polímeros condutores/argilas (como Pani-MMT) deve promover proteção superior à obtida com o uso do polímero ou da argila isoladamente, dando origem a um novo revestimento protetor contra à corrosão de metais eficiente e compatível com o meio ambiente, capaz de substituir, por exemplo, os tratamentos de superfície à base de cromatos.

Compósitos ou nanocompósitos de Pani-MMT têm sido estudados por vários pesquisadores (3-19), envolvendo diferentes processos de síntese, caracterização, degradação térmica e variações estruturais, entre outras. A maioria destes estudos demonstrou que a combinação de Pani e montmorilonita aumentou o desempenho anticorrosiva comparada a Pani.

A formulação de um revestimento à base de Pani-MMT consiste em uma estratégia para aumentar a efetividade da polianilina como revestimento anticorrosivo em metais. Assim, o presente estudo consistiu em avaliar revestimentos orgânicos (tintas) comerciais com a adição de Pani-MMT na proteção à corrosão do aço carbono.

Metodologia

Montmorilonita sódica (MMT- Na^+), Cloisite®Na, fornecida pela Southern Clay, foi previamente seca em estufa ($45\text{ }^\circ\text{C} \pm 5\text{ }^\circ\text{C}$) por 24 h antes do uso. A anilina p.a (Vetec) foi previamente destilada em atmosfera inerte (N_2) e os demais reagentes analíticos foram usados como recebidos.

A obtenção de nanocompósitos de Pani-MMT usualmente envolve uma etapa prévia de troca iônica do íon sódio (Na^+) pelo íon anilínium ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+$), onde se adotou um procedimento definido em estudos prévios (20). A argila MMT- Na^+ seca foi dispersa em uma solução de H_2SO_4 0,5 mol/L e anilina 0,1 mol/L, na proporção de 1g para cada 50 mL de solução. A mistura foi mantida sob agitação magnética por 24 horas à temperatura ambiente. A dispersão foi filtrada e lavada várias vezes com água deionizada a fim de remover íons Na^+ remanescentes. Para a síntese eletroquímica da MMT- An^+ a mistura úmida foi dispersa em uma solução de 0,5 H_2SO_4 mol/L utilizando um potenciostato/galvanostato 362 da EG&G. A Pani-MMT foi obtida eletroquimicamente empregando eletrodo de trabalho de aço carbono (Pani-MMT) e contraeletrodo de platina sob potencial constante de 2,0 V (ECS) por 30 minutos, em uma solução contendo 3 g de argila úmida trocada (MMT- An^+) em H_2SO_4 0,5 mol/L. Após sintetizada, a Pani-MMT foi filtrada e lavada exaustivamente com água deionizada, seca em estufa por 24 horas a temperatura inferior a $50\text{ }^\circ\text{C}$, moída em um moedor de lâminas Cuisinart e peneirada para sua posterior incorporação na tinta.

As argilas foram incorporadas (1% p/p) em verniz epóxi (ZynaMix444.01 da Nexa Autocolor e endurecedor F366.11, da ppG) e poliéster (Lazzudur 8000 e endurecedor Lazzudur 054, da Sherwin Williams) utilizando um misturador Drais a 2500 rpm por 20 minutos. O endurecedor foi adicionado manualmente à mistura resultante e esta foi submetida a aquecimento e banho ultrasônico para a retirada das bolhas. As tintas foram aplicadas por espalhamento sobre o substrato e curadas em temperatura ambiente durante 72 horas, sendo acondicionadas em um dessecador até o seu uso. A espessura média da camada de tinta após a cura, determinada pelo método magnético, ficou em torno de 150 μm .

Os substratos de aço carbono (AISI 1005), na forma de painéis medindo 7,0 cm x 12,0 cm x 0,075 cm, foram previamente lixados (230# e 320#), lavados com água deionizada, desengraxados em banho ultrasônico com etanol durante 3 minutos e secados a frio.

As amostras foram submetidas ao teste de aderência seguindo a norma ABNT NBR 11003: 2009 - método A (corte em X). (21)

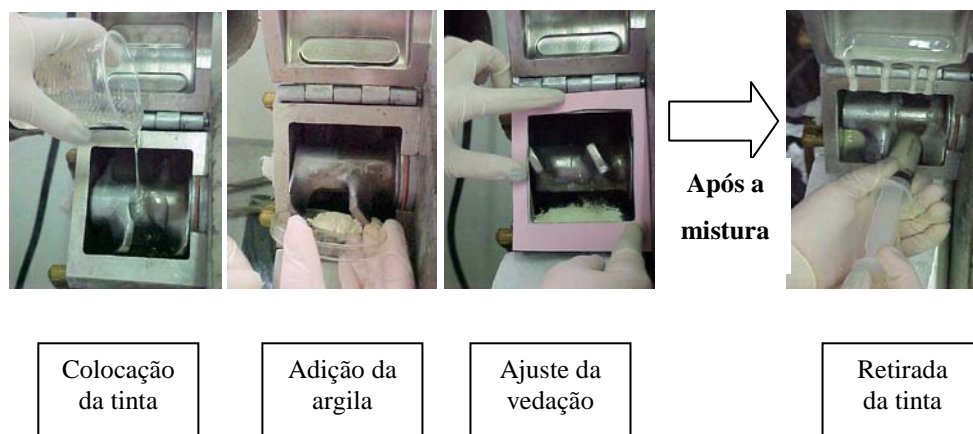


Figura 2 – Procedimento adotado na incorporação das argilas na tinta com um misturador Draiz

O teste de resistência ao impacto foi realizado segundo a norma ASTM D 2794:2010 (22) utilizando o equipamento Impact Tester da Byk Gardner, empregando 1 kg a 50 cm.

O teste de flexibilidade foi realizado seguindo a norma ASTM D 522:2008 (23) utilizando um mandril cônico Byk Gardner.

desempenho à corrosão dos painéis pintados por exposição à névoa salina foi realizado conforme a norma ASTM B117:2009 (24), empregando uma câmara da Bass Equipamentos modelo UCS-01.

Resultados e discussão

Todas as amostras pintadas apresentaram boa aderência, mostrando que não há influência dos agentes reforçantes na interação entre o revestimento e o substrato, não havendo deslocamento em nenhuma das amostras.

A Figura 3 apresenta o aspecto das amostras pintadas submetidas ao teste de impacto. Na maioria dos casos foram observadas fissuras e deslocamento da tinta, indicando sua fraca resistência à ação de uma força incidente. O melhor resultado foi constatado para a amostra pintada com poliéster contendo Pani-MMT, onde não foi observada a formação de fissuras no impacto direto e reverso.

No teste de flexibilidade em mandril cônico, Figura 4, as amostras apresentaram desempenho satisfatório. Com a resina epóxi o melhor desempenho foi observado com os revestimentos de tinta pura e contendo Pani-MMT, na presença de MMT-Na^+ deslocamento e fissuras nas bordas da dobra foram observados. Isto indica o possível resgate de flexibilidade quando o íon, incorporado à argila, é polimerizado. Adicionalmente, deve ter ocorrido uma maior interação do polímero (Pani) com a matriz polimérica.

As Figuras 5 e 6 apresentam os resultados obtidos no ensaio de névoa salina para os substratos pintados. A classificação do grau de empolamento segue a norma ASTM D 1654:2008 (25).

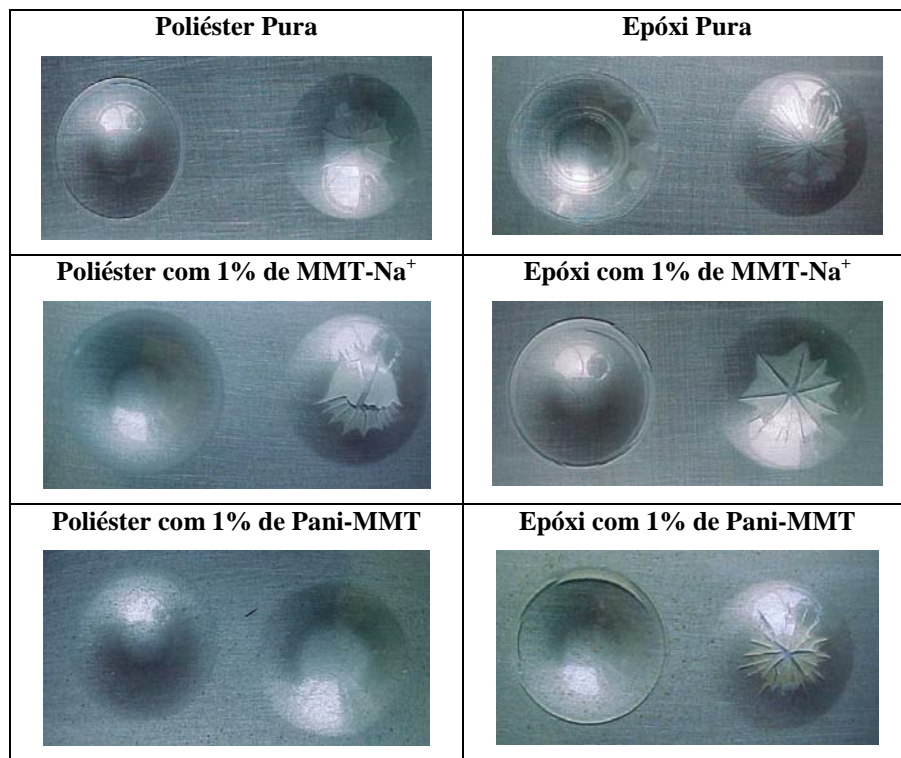


Figura 3 - Aspecto das amostras pintadas após o teste de resistência ao impacto.

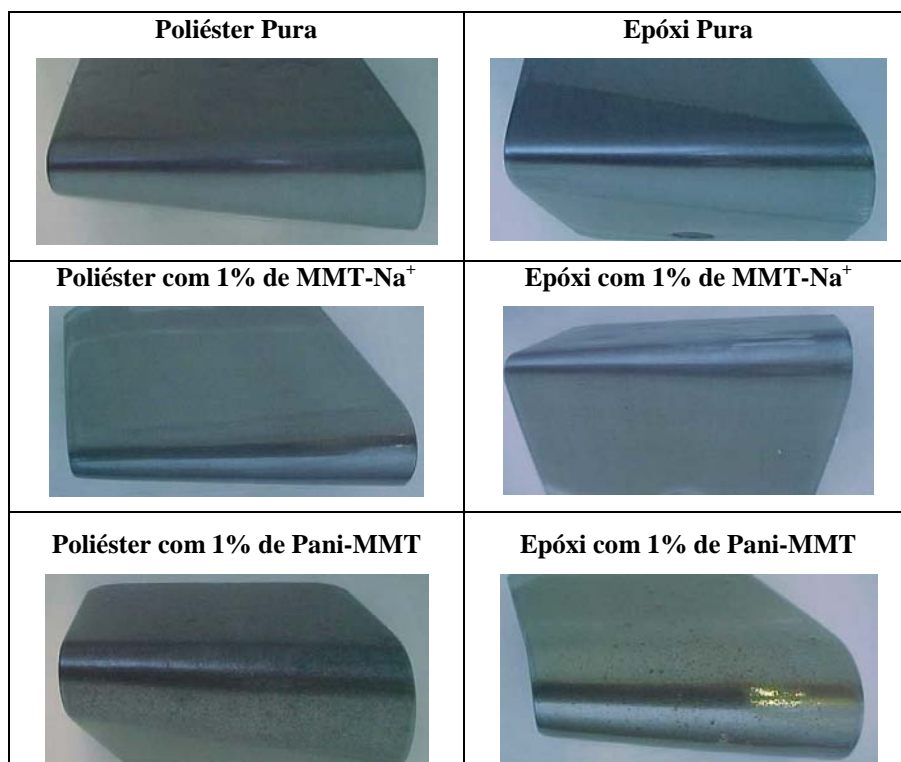


Figura 4 - Aspecto das amostras pintadas após o teste de flexibilidade.






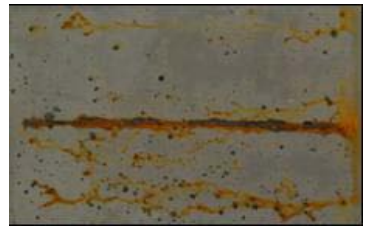
Tinta epóxi pura	Tinta epóxi com 1 % de MMT-Na ⁺	Tinta epoxi com 1 % de Pani-MMT
Após 24 horas de exposição		
 <p data-bbox="240 611 635 701">Corrosão vermelha na incisão e vários pequenos pontos de corrosão vermelha localizados na superfície.</p>	 <p data-bbox="655 611 1034 701">Corrosão vermelha na incisão e diversos pontos de corrosão vermelha na superfície da peça.</p>	 <p data-bbox="1054 611 1439 701">Corrosão vermelha na incisão e pontos de corrosão vermelha na superfície (pouco visíveis na foto).</p>
Após 168 horas de exposição		
 <p data-bbox="240 1014 635 1328">Houve corrosão vermelha abundante na incisão. A partir dos pontos de corrosão vermelha situados na superfície também foi observado escorrimento de produto de corrosão. Foram registradas bolhas de grau 6 pouco denso (6F) de coloração escura. Verificou-se empolamento grau 8 denso (8D) na superfície da peça.</p>	 <p data-bbox="655 1014 1034 1328">Corrosão vermelha na incisão e em pontos espalhados na superfície. Escorrimento de produto de corrosão proveniente dos pontos de corrosão vermelha. Empolamento grau 8 denso (8D). Algumas bolhas (grau 6F) apresentaram coloração escura.</p>	 <p data-bbox="1054 1014 1439 1328">Corrosão vermelha na e em vários pontos espalhados na superfície. Escorrimento de produto de corrosão a partir dos pontos localizados na superfície da peça. Empolamento grau 8 médio denso (8M). Várias bolhas características de empolamento (grau 6M) apresentaram coloração escura.</p>

Figura 5 - Aspecto dos painéis de aço carbono pintados com tinta base epóxi após 24 horas e 168 horas de exposição à névoa salina.







Tinta poliéster pura	Tinta poliéster com 1 % de MMT-Na ⁺	Tinta poliéster com 1 % de Pani-MMT
Após 24 horas de exposição		
 <p data-bbox="240 712 630 831">Corrosão vermelha na incisão e alguns pontos de corrosão vermelha na superfície. Houve empolamento (sem classificação) junto da incisão.</p>	 <p data-bbox="655 712 1029 864">Corrosão vermelha na região da incisão e empolamento grau 8 denso (8D) junto da incisão. Presença de alguns pequenos pontos escuros na superfície.</p>	 <p data-bbox="1054 712 1437 947">Escorrimento de produto de corrosão vermelha a partir da incisão e vários pontos de corrosão distribuídos na superfície. Empolamento grau 8 médio (8M) junto da incisão e grande quantidade de pontos escuros na superfície</p>
Após 168 horas de exposição		
 <p data-bbox="240 1272 630 1534">Corrosão vermelha abundante e escorrimento de produto de corrosão vermelha a partir da incisão. Houve incidência de pontos de corrosão vermelha na superfície também com escorrimento de produto de corrosão. Registrou-se empolamento grau 8 denso (8D) junto da incisão.</p>	 <p data-bbox="655 1272 1029 1395">Corrosão vermelha na incisão e escorrimento de produto de corrosão. Empolamento grau 6 denso (6D) na superfície da peça</p>	 <p data-bbox="1054 1272 1437 1523">Corrosão vermelha na incisão com escorrimento de produto de corrosão vermelha abundante. Corrosão vermelha abundante de vários pontos na superfície das peças. Empolamento grau 8 denso (8D). Várias bolhas apresentaram coloração escura.</p>

Figura 6 - Aspecto dos painéis de aço carbono pintados com tinta base poliéster após 24 horas e 168 horas de exposição à névoa salina.

Após o ensaio de névoa salina foi verificada a aderência da película na região próxima à incisão e todas as amostras testadas apresentaram deslocamento total da película de tinta, demonstrando forte ocorrência de migração subcutânea.

Analisando os resultados do teste de névoa salina e o aspecto final para as diferentes tintas foi possível observar o aparecimento de pontos escuros. Isso pode ter ocorrido devido a alterações químicas na argila associadas à oxidação do metal, evidenciando que as propriedades de proteção contra à corrosão não foram satisfatórias. A situação é mais crítica com a incorporação de MMT-Na⁺ e do compósito Pani-MMT. É possível que as propriedades

de absorção de água e inchamento da argila tenham ocasionado um efeito adverso ao interceptarem a interface revestimento/meio, possibilitando o ingresso do eletrólito no revestimento e seu acesso à interface revestimento/metálico, originando a formação de bolhas e perda de adesão.

Conclusões

Na obtenção de nanocompósitos de Pani-MMT é fundamental a realização do processo de troca iônica, substituindo os íons Na^+ pelos íons $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+$ (An^+), previamente à polimerização. É nesta etapa que ocorre a inserção do íon anilínio nas galerias da argila, possibilitando a posterior formação da polianilina naqueles locais via polimerização eletrostática.

A adição da argila (MMT- Na^+) e do compósito (Pani-MMT) não prejudicou a interação do revestimento com o substrato de modo que os revestimentos continuaram apresentando boa aderência. Os testes mecânicos (flexibilidade e impacto) realizados não apresentaram resultados satisfatórios, confirmando que a adição das cargas não foi eficiente. Contudo, na presença de Pani-MMT foi possível manter a flexibilidade do revestimento base poliéster.

A incorporação das cargas nas tintas prejudicou o desempenho anticorrosivo dos revestimentos sob exposição à névoa salina, ocasionando a ocorrência de pontos de corrosão e empolamento em maior intensidade que o observado para as tintas puras. A alteração no estado de oxidação da Pani, nas propriedades de absorção de água e inchamento da argila e a distribuição inadequada das partículas da carga na película de tinta podem ter sido responsáveis pelo comportamento observado.

Agradecimentos

Os autores agradecem a FAPERGS e a UCS pelo apoio dado a esta pesquisa.

Referências bibliográficas

- (1) SANTOS, K.S.; **Avaliação das propriedades finais dos nanocompósitos de polipropileno com diferentes argilas organofílicas**. 2007, 41 p. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais), Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2007.
- (2) MIGNONI, M.L.; **Síntese, caracterização e aplicação de nanocompósitos polímero-argila**. 2008, 98 p. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais), Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2008.
- (3) VILELA, S. O., SOTO-OVIEDO, M.A., BISCARO, R.S., ALBERS, A.P.F., FAEZ, R. Compósito condutor de polianilina/argila: obtenção e caracterização. In: 17^o CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 2006, Foz do Iguaçu. **Anais...**, São Paulo: Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. Foz do Iguaçu, 2006. 10 p.
- (4) KIM, B.H., JUNG, J.H., KIM, J.W., CHOI, H.J., JOO, J. Effect of dopant and clay on nanocomposites of polyaniline (Pani) nanocomposite and EPDM rubber based composites at microwave frequencies. **Synthetic Metals**, Holanda, v. 121, n. 1-3, p. 1311-1312, 2001.

- (5) LEE, D., CHAR, K. Thermal degradation behavior of polyaniline in polyaniline/Na⁺-montmorillonite nanocomposites. **Polymer Degradation and Stability**, v. 75, p. 555-560, 2002.
- (6) YANG, S.M.; CHEN, K.H. Synthesis of polianiline-modified montmorillonite composites. **Synthetic Metals**, Holanda, v. 135–136, p. 51-52, 2003.
- (7) YOSHIMOTO, S.; OHASHI, F.; AHNISH, Y. NONAMI, T.; Synthesis of polianiline-montmorillonite nanocomposites by the mechanochemical intercalation method. **Synthetic Metal**, Holanda, 145, 2004
- (8) LU, J.; ZHAO, X.; Eletrorheological properties of a polyaniline-montmorillonite clay nanocomposite suspension, **Journal of Materials Chemistry**, v.12,p. 2603-2605, 2002.
- (9) ÇELİK, M.; ÖNAL, M.; Intercalated polyaniline/Na-montmorillonite nanocomposites via oxidative polymerization, **Journal of Polymer Research**, v. 1, p. 313–317, 2007.
- (10) NASCIMENTO, G.M., CONSTANTINO, V.R.L. LANDERS, R., TEMPERINI, M.L.A. Spectroscopic characterization of polyaniline formed in the presence of montmorillonite clay. **Polymer**, v. 47, p. 6131-6139, 2006.
- (11) NASCIMENTO, G.M.; PADILHA, A.C.M; CONSTANTINO, V.R.L.; TEMPERINI, V.L.A. Oxidation of anilinium ions intercalated in montmorillonite clay by electrochemical route. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, v. 318, p. 245-253, 2008.
- (12) ALEXANDRE, M.; DUNOIS, P.; Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class materials. **Materials Science and Engineering**, v. 28, n. 1-2, jun, p. 1-63, 2000.
- (13) SUGAMA, T. Polyphenylenesulfid/montmorillonite clay nanocomposite coatings. **Materials Letters**, v. 60, p. 2700-2706, 2006.
- (14) OLAD, A., RASHIDZADEH, A. Preparation and anticorrosive properties of PANI/Na-MMT and PANI/O-MMT nanocomposites. **Progress in Organic Coatings**, v. 62, n. 2, p. 293-298, abr., 2008.
- (15) CHANG, K.-C.; JANG, G.-W.; PENG, C.-W.; LIN, C.-Y.; SHIEH, J.-C.; YEH, J.-M.; YANG, J.C.; LI, W.-T. Comparatively electrochemical studies at different operational temperatures for the effect of nanoclay platelets on the anticorrosion efficiency of DBSA-doped polyaniline/Na⁺-MMT clay nanocomposite coatings. **Electrochimica Acta**, v. 52, p. 5191–5200, 2007.
- (16) LEE, D.; CHAR, K.; LEE, S.W.; PARK, Y.W. Structural changes of polyaniline/montmorillonite nanocomposites and their effects on physical properties. **Journal of Materials Chemistry**, v. 13, p. 2942–2947, 2003.
- (17) N. SALAHUDDIN, N.; AYAD, M.M.; ALI, M. Synthesis and characterization of polyaniline–organoclay nanocomposites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 107, p. 1981-1989, 2008.
- (18) BANDARA, W.M.A.T.; KRISHANTHA, D.M.M.; PERERA, J.S.H.Q.; RAJAPAKSE, R.M.G.; TENNAKON, D.T.B. Preparation, characterization and conducting properties of nanocomposites of successively intercalated polyaniline (PANI) in montmorillonite (MMT). **Journal of Composite Materials**, v. 39, n. 9, p. 759-775, 2005.
- (19) HOANG, H.V. **Electrochemical synthesis of novel polyaniline-montmorillonite nanocomposites and corrosion protection of steel**. 2006, 78 p. Dissertação (Mestrado em Química). Chemnitz University of Technology, Hanoi, 2006.
- (20) BERTUOLI, P.T.; ZARDO, J., BIRRIEL, E.J.; ZATTERA, A.J.; SCIENZA, L.C. Eletrosíntese de nanocompósitos de polianilina e montmorilonita (PANI-MMT). In:

- INTERCORR 2010, 2010, Fortaleza. **Anais...** Fortaleza: Associação Brasileira de Corrosão, maio, 2010. 11 p.
- (21) ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 11003:** Tintas - Determinação da aderência, Rio de Janeiro, 2009.
- (22) AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL STANDARDS. **ASTM D2794:** Standard test method for resistance of organic coatings to the effects of rapid deformation (Impact). Nova Iorque, 2010.
- (23) AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL STANDARDS. **ASTM D522:** Standard test methods for mandrel bend test of attached organic coatings. Nova Iorque, 2008.
- (24) AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL STANDARDS. **ASTM B117:** Standard practice for operating salt spray. Nova Iorque, 2009.
- (25) AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL STANDARDS. **ASTM D1654:** Standard test method for evaluation of painted or coated specimens subjected to corrosive environments. Nova Iorque, 2008.