

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).

CINÉTICA DE LIBERAÇÃO DO INIBIDOR DODECILAMINA ENCAPSULADO SOBRE NANOPARTICULAS DE SÍLICA

J. M. Falcón¹, I. V. Aoki².

Abstract

The use of nanocontainers or nanoreservoirs containing corrosion inhibitors as active corrosion protection systems is one of the issues of great interest in the corrosion protection scientific literature. The aim of this paper is to evaluate the effect in the corrosion resistance of carbon steel in 0,1 mol/L NaCl solution containing nanocontainers assembled on SiO₂ nanoparticles coated with poly(ethylene imine)/poly(styrene sulfonate) layers where the inhibitor is entrapped within polyelectrolyte multilayers in the assembly step. To produce the nanocontainers was used the LBL deposition procedure where several polyelectrolyte (PEI and PSS) and inhibitor (dodecylamine) layers were alternately deposited on SiO₂ surface for obtaining a final structure of SiO₂/PEI/PSS/dodecylamine/PSS/dodecylamine type. The essays for evaluating the amount of released inhibitor from nanocontainers was performed indirectly evaluating the corrosion resistance of carbon steel samples by electrochemical impedance (EIS) measurements in areated 0,1 mol/L NaCl solution containing (1 wt %) nanocontainers at different pH values (2.0 6.2 and 9.0). The results of electrochemical impedance spectroscopy (EIS) showed that for pH=2 condition the release of inhibitor was more rapid and efficient in comparison to other pH conditions (9 and 6.2) where the release was slower, allowing to prove the nanocontainers permeability properties for an external stimulus of changing pH.

Key-words: corrosion inhibitors, electrochemical impedance, layer-by-layer, encapsulation, nanocontainers.

Resumo

O uso de nanocontainers ou nanoreservatórios contendo inibidores de corrosão como sistemas ativos para a proteção contra a corrosão de substratos metálicos é um assunto de grande interesse na literatura científica na área de proteção contra corrosão. O objetivo deste trabalho é avaliar o efeito na resistência à corrosão do aço carbono, quando submetido a uma solução corrosiva de NaCl 0,1 mol/L contendo nanocontainers montados sobre nanopartículas de sílica revestidas por diversas monocamadas permeáveis de polieletrólitos (polietilenoimina, PEI e poliestirenosulfonado, PSS) e camadas do inibidor dodecilamina. Na preparação dos nanocontainers foi usado o procedimento de deposição layer-by-layer (LBL),

¹ Mestre em Engenharia Química - Departamento de Engenharia Química, Escola Politécnica, USP

² Doutora em Engenharia Química – Departamento de Engenharia Química, Escola Politécnica, USP

onde diversas camadas de polieletrólitos (PEI e PSS) e do inibidor foram depositadas alternadamente sobre a superfície das nanopartículas de SiO₂ para obter uma estrutura do tipo SiO₂/PEI/PSS/inibidor/PSS/inibidor. Os ensaios para avaliar a quantidade de inibidor liberado com o tempo foram realizados de forma indireta, avaliando a resistência à corrosão por medidas de impedância eletroquímica, EIS, de corpos de prova de aço carbono imersos em solução naturalmente aerada de NaCl 0,1 mol/L contendo nanocontainers (1 % m/m) e em diferentes valores de pH (2, 9 e 6,2). Os resultados de espectroscopia de impedância eletroquímica mostraram que para a condição de pH=2 houve uma liberação mais rápida e eficiente do inibidor em comparação com outras condições de pH (9 e 6,2), onde a liberação foi mais lenta, verificando dessa forma as propriedades de permeabilidade das paredes do nanocontainer fabricado para o estímulo externo de mudança do pH.

Palavras-chave: inibidor de corrosão, impedância eletroquímica, layer-by-layer, nanoreservatórios, dodecilamina.

Introdução

O desenvolvimento de sistemas ativos para a proteção de substratos metálicos contra a corrosão é um assunto de grande importância para muitas aplicações industriais [1]. Este desenvolvimento é importante para a substituição de sistemas de proteção adicionando inibidores de corrosão efetivos, mas muito tóxicos como os cromatos. No entanto, a reconhecida toxicidade e natureza carcinogênica dos cromatos e outros inibidores de corrosão está conduzindo à sua completa eliminação na maioria das aplicações industriais [1]. A maioria dos sistemas de inibidores de corrosão é aplicada por adição direta aos meios agressivos e estes se adsorvem ou precipitam sobre as superfícies metálicas para criar uma barreira passiva entre o metal e o meio agressivo, mas com os avanços da nanotecnologia estas barreiras estão possuindo dupla funcionalidade, a saber: uma barreira física contra as espécies corrosivas e a outra de resposta ativa para mudanças no ambiente local (pH, temperatura, resistência iônica, etc). Sistemas de proteção ativa apontam para se recuperarem as propriedades iniciais do substrato quando este fosse estimulado pelo processo de corrosão [3].

Uma propriedade importante destes sistemas ativos é a lenta e prolongada liberação do material ativo encapsulado, a qual é provocada por mudanças específicas nos arredores do nanocontainer ou nanoreservatório ou diretamente na parede deste [4]. A técnica layer-by-layer (LBL) ou deposição de camada por camada envolve uma montagem usando as propriedades eletrostáticas em forma sequencial de espécies com cargas opostas (polieletrólitos, inibidores ou outros como proteínas) sobre a superfície do substrato a qual permite a formação de um revestimento com múltiplas camadas e funcionalidades sobre nanopartículas inicialmente neutras como as de sílica [3].

Usualmente, as camadas dos polieletrólitos são permeáveis para macromoléculas em pH baixos (< 3) ou resistências iônicas altas, tanto que para pH altos (> 8) as paredes ficam fechadas impedindo a saída do inibidor [5]. Existem numerosos nanocontainers com diferentes características químicas, morfologias, tamanhos e composições das paredes dos polieletrólitos, entre estes pode-se mencionar: 1) nanopartículas de SiO₂ revestidas com multicamadas de polieletrólitos, onde o material ativo encontra-se encapsulado entre as diferentes camadas, 2) nanotubos de argila haloisita revestidos com diferentes camadas de

polieletrólitos, onde o material ativo encontra-se dentro e fora da estrutura oca da haloisita e 3) cápsulas formadas por multicamadas de polieletrólitos, onde as substâncias ativas são armazenadas dentro dos poros de diferentes partículas mesoporosas [6].

Experimental

Os substratos utilizados neste estudo foram chapas de aço carbono ABNT 1020 as quais foram previamente lixadas com lixas de carbo de silício com granas decrescentes de 120 a 600, seguido de lavagens com água destilada, álcool e acetona. Para a preparação dos nanocontainers foram misturados 20 mL de uma suspensão coloidal de nanopartículas de SiO₂ (15 m/m %) com 3 mL de uma solução de 2 mg/mL de PEI por um tempo de 15 min. Logo após a amostra de SiO₂/PEI foi lavada três vezes com água destilada e centrifugada. Para a deposição da camada negativa de PSS (poli-estireno-sulfonado) foram necessários 3 mL de 2 mg/mL de solução de PSS em 0.5 mol/L de NaCl.

A camada do inibidor dodecilamina foi feita usando 30 mL de uma solução acida (pH = 3) de inibidor com concentração dele de 1 mg/mL para que ele possa se juntar à camada negativa do PSS, as duas últimas etapas de deposição foram feitas com PSS e o inibidor foram repetidas mais uma vez para garantir uma alta carga do inibidor na estrutura final do nanocontainer, onde o sistema resultante teve uma estrutura do tipo SiO₂/PEI/PSS/inib/PSS/inib.

O mecanismo de liberação do inibidor é iniciado por mudanças no pH em áreas locais produzidas pela corrosão do substrato. No teste de provar a liberação do inibidor a partir dos nanocontainers ou cápsulas, acertou-se o pH do meio agressivo de 0,1 mol/L de NaCl em pH = 2; pH = 6,2 e pH = 9.

As técnicas eletroquímicas empregadas para avaliar a liberação do inibidor de corrosão a partir das cápsulas e medir, a resistência à corrosão de um eletrodo de aço carbono em meio de NaCl 0,1 mol/L foram: potencial de corrosão E_{corr} , espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) e curvas de polarização potenciodinâmicas.

Para as medidas eletroquímicas, os corpos de prova foram imersos em solução de NaCl 0,1 mol/L contendo uma concentração determinada de nanocontainers ou cápsulas contendo o inibidor de corrosão dodecilamina. Para os ensaios eletroquímicos foi utilizada uma célula vertical típica de três eletrodos, onde os eletrodos de referência e contra-eleto-rodo foram de Ag/AgCl/KCl_{sat} e uma chapa platina de grande área, respectivamente.

As medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) foram realizadas em potencial de circuito aberto, após estabilização do mesmo na solução de NaCl 0,1 mol/L com ou sem cápsulas após tempos crescentes de contato dos nanocontainers com a solução agressiva, utilizando um potenciostato-galvanostato EG&G/PAR, modelo 273A acoplado a um analisador de frequências Solartron modelo 1255B, controlado pelo software h Zplot e usando uma perturbação senoidal de potencial de amplitude 10 mV rms e uma faixa de frequências de 50 kHz a 5mHz com 10 pontos de medida por década de frequência.

Resultados e Discussões

1. Medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica, EIS

Nas Figuras 1, 2 e 3 são apresentados os diagramas de Nyquist e de Bode para o aço carbono obtidos em solução aquosa de NaCl 0,1 mol/L sem nanocontainers e contendo os

nanocontainers para valores de pH 2, 6,2 e 9 para diferentes tempos de contato. Estes estudos foram feitos para testar como o valor do pH influi na liberação do inibidor à medida que o substrato é imerso, por longos períodos de tempo, num meio corrosivo.

Na Figura 1 apresentam-se os diagramas de impedância para o aço carbono para diferentes tempos de imersão numa solução NaCl 0,1 mol/L com pH = 2 e contendo 1 % em massa de nanocontainers, onde pode-se observar que para tempos iniciais de imersão (60 min, 120 min, 240 min) há um pequeno aumento nos diâmetros dos arcos capacitivos mostrados no diagrama de Nyquist e cujos valores oscilam em torno de $750 \Omega \cdot \text{cm}^2$, mas para períodos longos de imersão (960 min) este diâmetro aumenta significativamente até um valor de $2500 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Estes resultados demonstram a liberação rápida do inibidor com o tempo e as propriedades de permeabilidade das paredes dos polieletrólitos as quais se abrem para valores de pHs < 3.

Figura 1

Na Figura 2 são apresentados os diagramas de impedância para o aço carbono para diferentes tempos de imersão numa solução NaCl 0,1 mol/L com pH = 6,2 e contendo 1 % massa de nanocontainers. Neste caso pode-se observar que para um tempo de imersão de 8 h (480 min) o valor do diâmetro do arco capacitivo estava ao redor de $2000 \Omega \cdot \text{cm}^2$, sendo este valor maior em apenas $500 \Omega \cdot \text{cm}^2$ em comparação com o valor obtido para tempos iniciais de imersão ($1500 \Omega \cdot \text{cm}^2$). Mas para longos períodos de imersão (960 min), pode-se observar só um ligeiro acréscimo do diâmetro do arco capacitivo ($3000 \Omega \cdot \text{cm}^2$), o qual permite concluir que, para estas condições de pH quase neutro, a liberação do inibidor é lenta e prolongada. As paredes do polieletrólitos fecham-se para esta condição e armazenam o conteúdo de inibidor até que existam mudanças fortes de pH para valores menores, típicos de áreas anódicas sobre o metal, ou seja, que estão sofrendo corrosão.

Figura 2

Na Figura 3 apresentam-se os diagramas de impedância para o aço carbono para diferentes tempos de imersão numa solução NaCl 0,1 M com pH = 9 e contendo 1 % massa de nanocontainers. Neste caso, pode-se observar quase a mesma resposta obtida para pH = 6,2 onde os valores de diâmetro dos arcos capacitivos não apresentam um incremento tão significativo para tempos de imersão longos (960 min) como aquele apresentado para pH = 2.

Figura 3

2. Estimativa da quantidade de inibidor liberado de dentro dos nanocontainers

Para determinar a quantidade de inibidor encapsulado deixaram-se os nanocontainers imersos na solução de NaCl 0,1 M em pH=2 até obter o maior valor do diâmetro do arco capacitivo no diagrama de Nyquist e que foi ao redor de $5000 \Omega \cdot \text{cm}^2$ (Figura 4), para um tempo de imersão de 89 horas, onde se pode supor que para esse tempo a quantidade de inibidor (dodecilamina) liberado foi máxima. Desta forma, foi feito um estudo usando diferentes concentrações conhecidas do inibidor dodecilamina (100 ppm, 200 ppm, 300 ppm,

400 ppm e 500 ppm) adicionadas ao eletrólito base de NaCl 0,1M, nessa condição de pH=2, para estimar a quantidade de inibidor que foi liberado de dentro dos nanocontainers, devido ao abaixamento do pH e cujo resultado é mostrado na Figura 5.

Figura 4

Figura 5

Desta forma comparando as duas figuras (Figura 4 e 5) pode-se dizer que a concentração de dodecilamina liberada foi de aproximadamente 400 ppm. Embora se tenha feito uma estimativa da quantidade de inibidor liberado por diferença de massa entre os nanocontainers colocados antes e depois do processo de liberação, o valor estimado de cerca de 500ppm, maior que o estimado por EIS, de 400ppm, mostra que além do inibidor, há liberação dos polieletrólitos que constituem as camadas aprisionantes do inibidor. Medidas feitas com uma sonda de fibra ótica para captar a radiação emitida na região do infravermelho, confirmou a liberação do inibidor e também dos polieletrólitos.

W (caps antes do processo liberação) = 0.5 gr

W (caps depois do processo de liberação) = 0.47 gr

W (inibidor liberado) = 0.03 gr

De acordo com este valor a concentração do inibidor na solução de NaCl 0,1 mol/L seria:

$[inib] = W_{inib} / V_{sol}$ para um $V_{sol} = 60$ mL, tem-se que:

$[inib] = W_{inib} / V_{sol} = 0.03 \text{ g} / 0.06 \text{ L} = 30 \text{ mg} / 0.06 \text{ L}$

$[inib] = 500 \text{ ppm}$

3. Cinética de liberação do inibidor encapsulado de dentro dos nanocontainers

Na Figura 6 apresentam-se as linhas de tendência das curvas de cinética de liberação da dodecilamina encapsulada dentro dos nanocontainers para diferentes tempos de imersão em solução NaCl 0,1mo/L e para diferentes valores de pH. Pode-se observar que para pH 2 o valor da razão do módulo de impedância para a situação com e sem cápsulas, aumenta consideravelmente para tempos maiores (inclinação da reta 0,0039) em comparação com os valores obtidos para tempos mais curtos. No entanto, para os pHs 6,2 e 9 o aumento dos valores de módulo de impedância são mais graduais (inclinação da reta 0,001), ou seja, a liberação do inibidor é bastante lenta devido à resistência à abertura das paredes dos nanocontainers para esses valores de pH. Segundo as inclinações obtidas das linhas de

tendência também pode-se afirmar que para $\text{pH} = 2$ a velocidade de liberação do inibidor é 3,9 vezes maior em comparação com os valores obtidos para $\text{pH} = 6,2$ e $\text{pH} = 9$.

Figura 6

Conclusões

De acordo com os valores obtidos nos diagramas de Nyquist e Bode pode-se concluir que para a condição de $\text{pH} = 2$, existe um maior liberação do inibidor para tempos longos de imersão em comparação com as outras condições ($\text{pH} = 6,2$ e $\text{pH} = 9$), e desta forma conseguiu-se comprovar o potencial efeito self-healing destes nanocontainers, onde o inibidor encapsulado dentro das camadas dos polieletrólitos é liberado de uma forma controlada devido às mudanças ocorridas em torno das paredes dos nanocontainers provocadas por um agente externo, que neste caso é o pH .

O uso de nanocontainers pode se converter numa nova oportunidade para adicionar inibidores, mesmo que estes apresentem alguma toxicidade, permitindo dessa forma o desenvolvimento de uma nova geração de sistemas de proteção de corrosão ativa com capacidade de auto-reparação nas áreas onde a corrosão está ocorrendo de fato, liberando o inibidor sob demanda e na quantidade necessária, sem excesso.

O uso da impedância eletroquímica permitiu-nos obter uma estimativa rápida da quantidade de inibidor liberado a partir dos nanocontainers.

Finalmente, dos resultados obtidos pode-se dizer que até o momento a forma empregada na preparação dos nanocontainers foi satisfatória, pois o inibidor foi encapsulado e depois liberado, fazendo isso de forma mais eficiente quando o meio agressivo está em pH ácido, confirmando assim os resultados encontrados na literatura para a liberação de outro inibidor como o benzotriazol [2, 4, 6, 7, 8]

Referências Bibliográficas

1. SKORB, E. V.; FIX, D.; ANDREEVA, D. V.; MÖHWALD, H.; SHCHUKIN, D. Surface-Modified mesoporous SiO_2 containers for corrosion protection. **Advanced Functional Materials**, v. 19, p. 2373-2379, 2009.
2. ANDREEVA, D. V.; FIX, D.; MÖHWALD, H.; HACK, T.; SHCHUKIN, D. Self-healing anticorrosion coatings based on pH -sensitive polyelectrolyte/inhibitor sandwichlike nanostructures. **Advanced Materials**, v. 20, p. 2789-2794, 2008.
3. ANDREEVA, D. V.; SKORB, E. V.; SHCHUKIN, D. Layer-by-layer polyelectrolyte/inhibitor nanostructures for metal corrosion protection. **Applied Materials & Interfaces**, v. 2, p. 1954-1962, Jun. 2010.
4. SHCHUKIN, D.; MÖHWALD, H. Surface-Engineered nanocontainers for entrapment of corrosion inhibitors. **Advanced Functional Materials**, v. 17, p. 1451-1458, 2007.

5. SUKHORUKOV, G. B.; DONATH, S.; SUSHA, A. S.; VOIGT, A.; HARTMANN, J.; MÖHWALD, H. Microencapsulation by means of step-wise adsorption of polyelectrolytes. **Journal of Microencapsulation**, v. 17, p. 177-185, 2000.
6. ZHELUDKEVICH, M. L.; SHCHUKIN, D.; YASAKAU, K. A.; MÖHWALD, H.; FERREIRA, M. G. S. Anticorrosion coatings with self-healing effect based on nanocontainers impregnated with corrosion inhibitor. **Chemical Materials**, v. 19, p. 402-411, Nov. 2006.
7. FIX, D.; ANDREEVA, D. V.; LVOV, Y. M.; SHCHUKIN, D. G.; MOHWALD, H. Application of inhibitor-loaded halloysite nanotubes in active-corrosive coatings. **Advanced Functional Materials**, v. 19, p. 1720-1727, 2009.
8. HONG, C. Y.; LI, X.; PAN, C. Y.; Fabrication of smart nanocontainers with a mesoporous core and a pH-responsive shell for controlled uptake and release. **Journal of Materials Chemistry**, v. 19, p. 5155-5160, 2009.

Agradecimentos

Ao CNPq – Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico pelo apoio financeiro.

Ilustrações e Tabelas

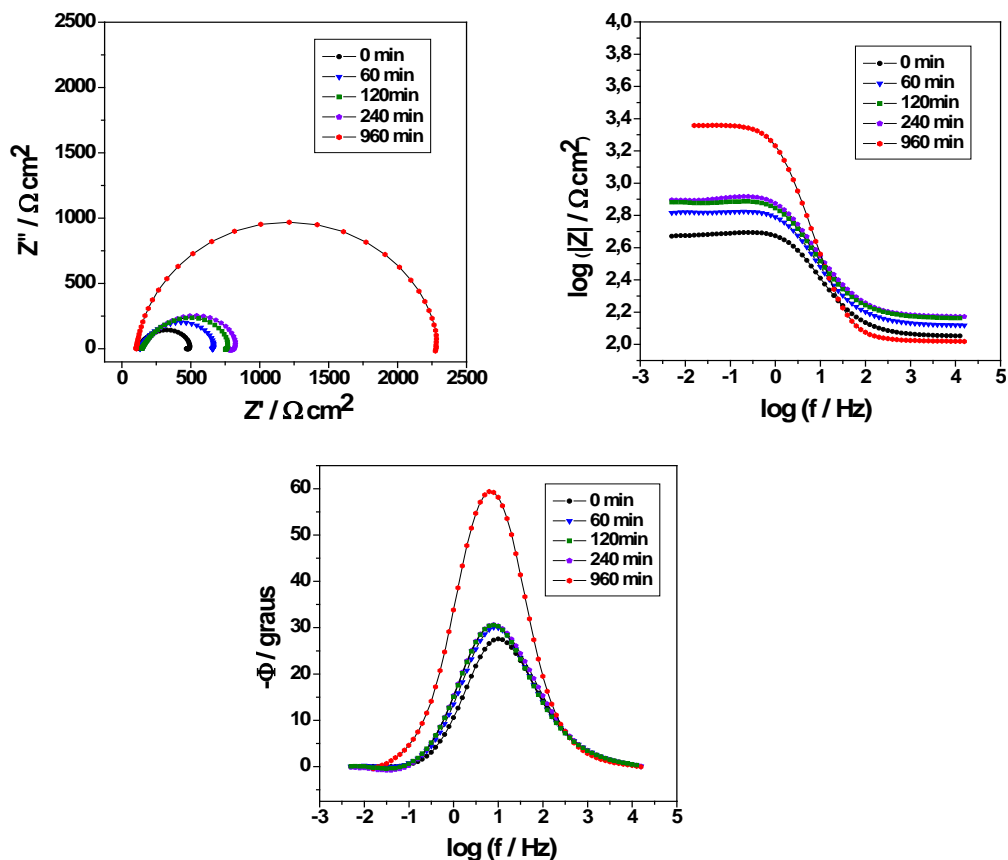


Figura 1 - Diagramas de Nyquist (a) e de Bode ((b) e (c)) para aço carbono, para diferentes tempos de imersão numa solução de NaCl 0,1 mol/ L com pH = 2 e contendo 1 % em massa de nanocontainers com dodecilamina encapsulada.

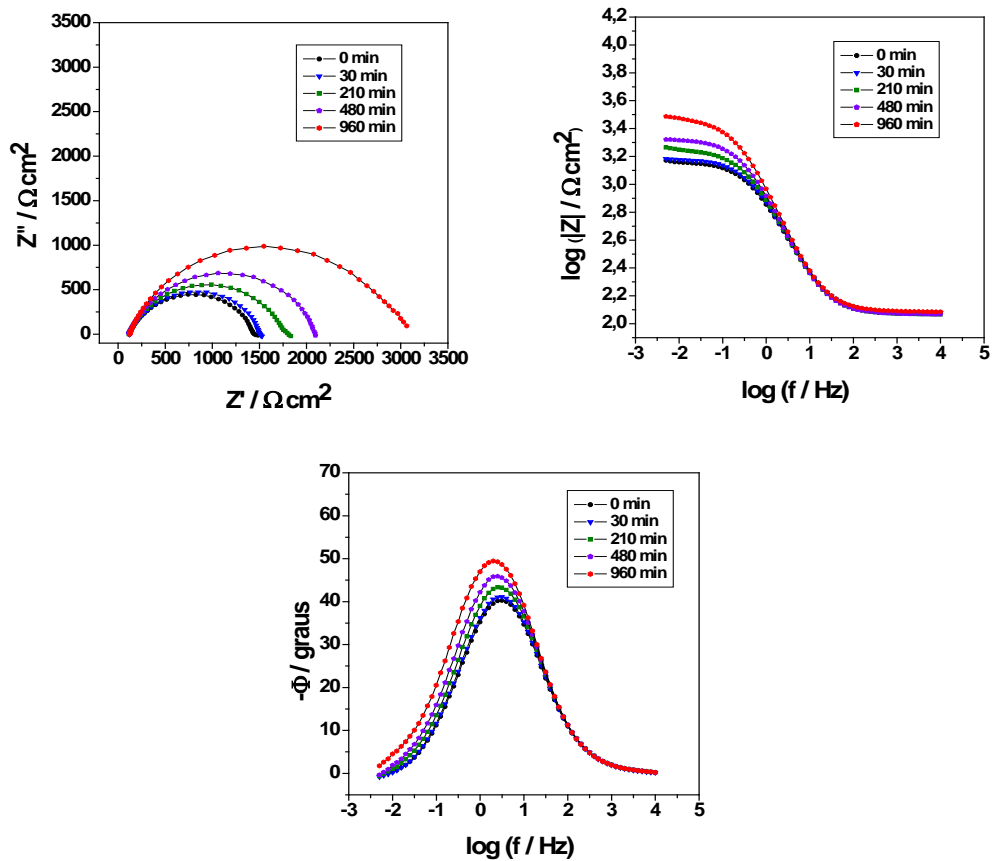


Figura 2 - Diagramas de Nyquist (a) e de Bode ((b) e (c) para aço carbono, para diferentes tempos de imersão numa solução de NaCl 0,1 mol/ L com pH = 6,2 e contendo 1 % em massa de nanocontainers com dodecilamina encapsulada.

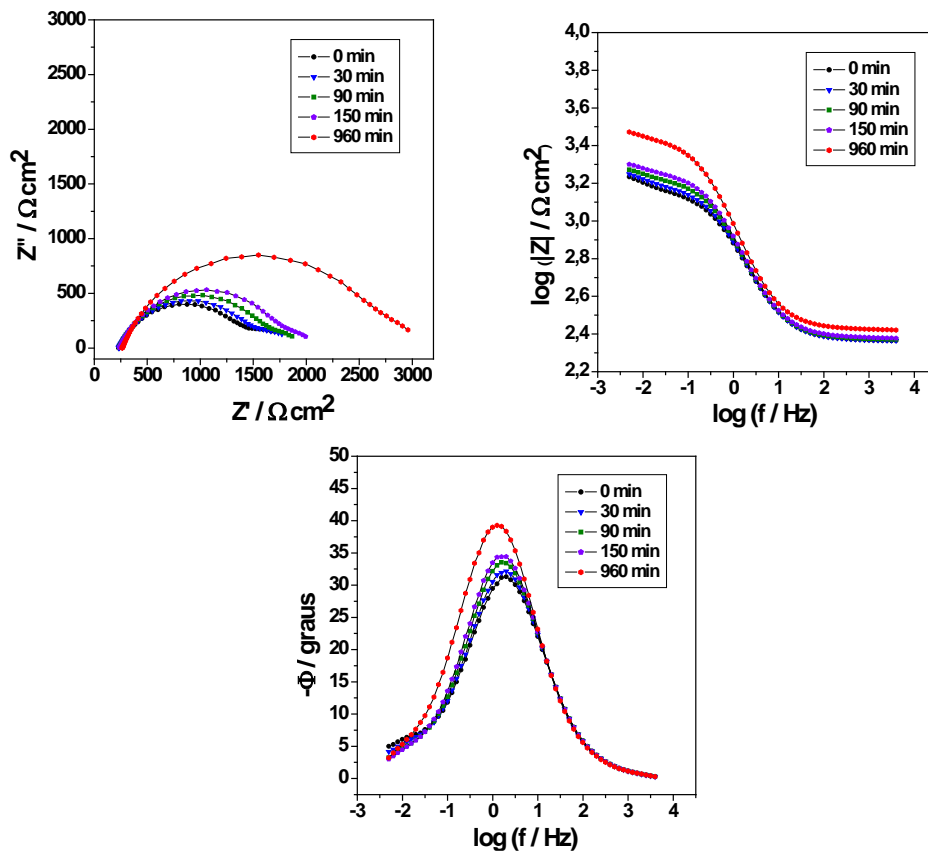


Figura 3 - Diagramas de Nyquist (a) e de Bode ((b) e (c) para aço carbono, para diferentes tempos de imersão numa solução de NaCl 0,1 mol/ L com pH = 9 e contendo 1 % em massa de nanocontainers com dodecilamina encapsulada.

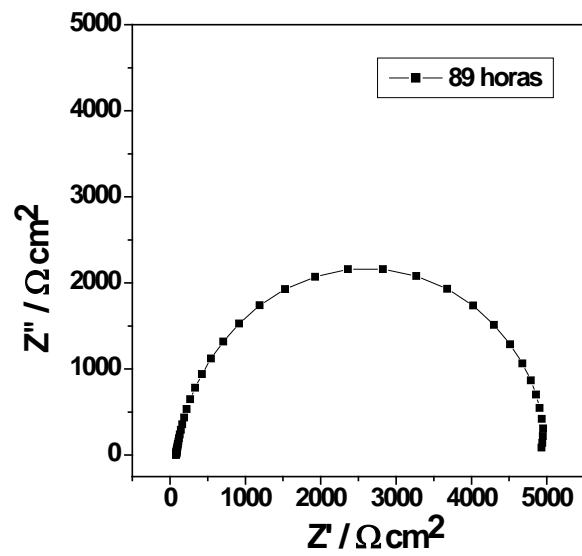


Figura 4 - Diagrama de Nyquist para aço carbono, obtido para um tempo de imersão de 89 horas em solução de NaCl 0,1 mol/ L com pH = 2 contendo 1% em massa de nanocontainers com dodecilamina encapsulada.

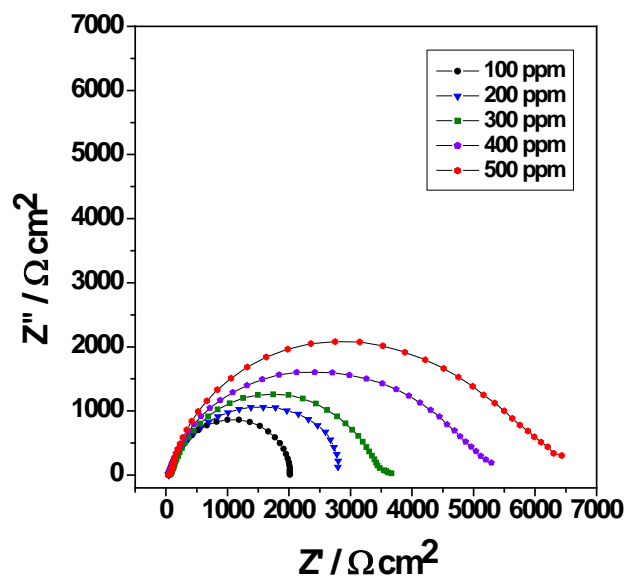


Figura 5 - Diagramas de Nyquist para aço carbono obtidos para diferentes concentrações adicionadas de dodecilamina numa solução de NaCl 0,1 mol/ L com pH = 2.

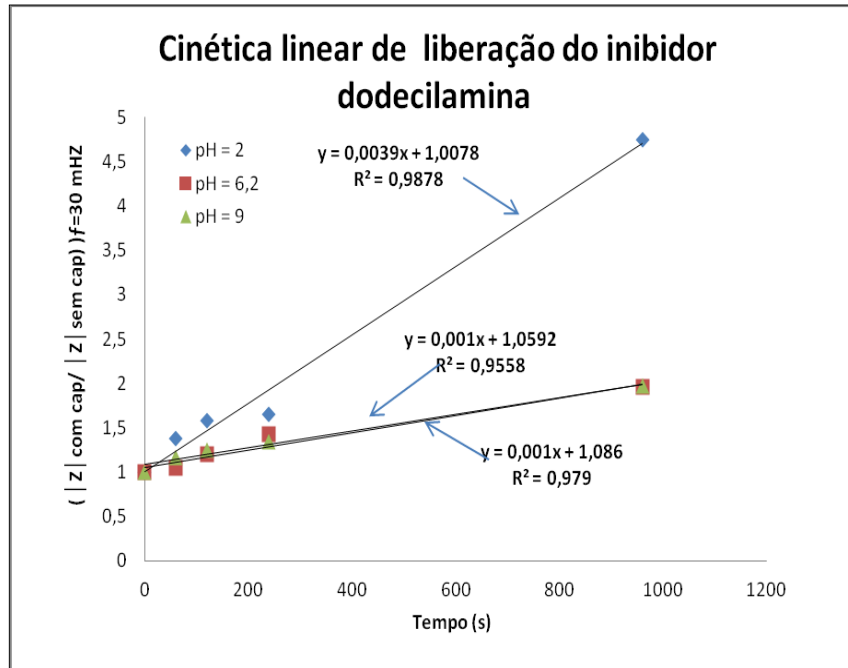


Figura 6 – Curvas da cinética de liberação do inibidor com a razão do módulo de impedância da situação com e sem cápsulas obtidas para diferentes tempos de imersão numa solução de NaCl 0,1 mol/ L para valores de pH = 2, 6,2 e 9 e usando como substrato uma chapa de aço carbono ABNT 1020.