
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 de montmorilonitas no desempenho anticorrosivo de tinta epoxi com óxido de ferro micáceo

Aldavilma C. Lima^a, Araribóia Martins^b, Eider Santos^b, Oswaldo E. Barcia^c, Isabel C.P. Margarit-Mattos^d

Abstract

The objective of this work is to evaluate the anticorrosive properties of epoxy novolac coatings, pigmented with micaceous iron oxide, to which 1% and 5% w / w of three types of montmorillonites (MMTs) were added: a natural calcium (bentonite), a sodium and a sodium with chemical treatment. The literature presents MMT as an inert pigment that would be capable of improving the barrier properties of anticorrosive coatings. In the studied epoxy coating the contribution of MMTs to the barrier action depends on the type and content. The experimental methodology consists of tests of permeability to water vapor, water absorption, immersion test and salt spray. Complementary tests include Foster swelling, mass loss and electrochemical impedance. It was seen that the chemical treatment improved the barrier effect but impaired the adhesion of the coating. It was found that with 5% of any type of MMT, the epoxy coating had underfilm corrosion inhibiting action. It is a moderate action as it does not extend to incision areas. Therefore, MMTs are not inert pigments and, even at low levels such as 5%, can contribute to further improve coating performance that is already considered noble; the epoxy novolac pigmented with micaceous iron oxide.

Keywords: corrosion, coating, montmorillonite, bentonite.

Resumo

O objetivo do trabalho é avaliar as propriedades anticorrosivas de revestimentos epóxi novolac, pigmentados com óxido de ferro micáceo, aos quais foram adicionados 1% e 5% p/p de três tipos de montmorilonitas (MMTs): uma cálcica natural (bentonita), uma sódica e uma sódica com tratamento químico. A literatura apresenta a MMT como pigmento inerte que seria capaz de melhorar as propriedades de barreira de revestimentos anticorrosivos. No revestimento epóxi estudado a contribuição das MMTs para a ação de barreira depende do tipo e do teor. A metodologia experimental consiste de testes de permeabilidade ao vapor de água, absorção de água, ensaio de imersão e névoa salina. Ensaio complementares incluem

^a Doutoranda, Engenheira Química – LNDC/COPPE/UFRJ

^b Químicos - International AkzoNobel

^c Doutor, Químico – IQ/UFRJ

^d Doutora, Engenheira Química – LNDC/COPPE/UFRJ

inchamento de Foster, perda de massa e impedância eletroquímica. O tratamento químico melhorou o efeito de barreira, mas piorou a aderência do revestimento. Foi verificado que com 5% de qualquer tipo de MMT, o revestimento epóxi teve ação inibidora de corrosão sob a película. É uma ação moderada, pois não se estende a áreas de incisão. Portanto, as MMTs não são pigmentos inertes e, mesmo em baixos teores como 5%, podem contribuir para melhorar ainda mais o desempenho de revestimento que já é considerado nobre; o epóxi novolac pigmentado com óxido de ferro micáceo.

Palavras-chave: corrosão, revestimento, montmorilonita, bentonita.

Introdução

O uso de revestimentos é o método mais utilizado para controle da corrosão. Inovações nessa área são constantes e sempre visam bom desempenho, menos manutenção e prolongamento de vida útil dos equipamentos. Nesse contexto, existem na literatura dezenas de artigos, afirmando que a adição de pequenos teores de montmorilonita (MMT) a revestimentos anticorrosivos, pode melhorar de forma significativa suas propriedades de barreira (1-5). Contudo, a maioria desses estudos foi feita com formulações simples, envolvendo somente resina e MMT. Será que em revestimentos com formulações mais próximas de revestimentos comerciais, pequenos teores de MMT poderiam realmente contribuir para melhor desempenho? Além das propriedades de barreira, existem outras propriedades das MMTs que também podem influenciar a cinética de processos corrosivos, e ainda não foram abordadas de forma sistemática na literatura (6, 7, 8). Em trabalho anterior, os autores identificaram inibição de corrosão do aço carbono e controle de pH em soluções de cloreto contendo MMTs (9). Esses aspectos ainda não foram evidenciados para as MMTs como pigmentos em revestimentos anticorrosivos. A importância e atualidade do tema se revelam em levantamento bibliográfico, mostrando que mais da metade dos trabalhos envolvendo MMT em revestimentos foi publicada nos últimos cinco anos. Com a MMT se criou uma verdadeira “indústria de artigos” que se encontra no auge de produção. Na grande maioria das publicações, a avaliação de desempenho se resume a quanto maior a impedância, melhor a barreira. Poucas são as que incluem avaliação de desempenho mais completa (10-13). Além disso, se alguém quiser adicionar MMT a um revestimento, não saberá se faz diferença adicionar uma MMT-Na ou uma MMT-Ca; não conhecerá a influência do teor, porque há controvérsias na literatura (1, 2, 14, 15, 16); também não saberá se pagando muito mais por uma MMT tratada, para ter melhor propriedade de barreira, haverá prejuízo de alguma outra propriedade importante do revestimento. Assim, o objetivo desse trabalho é avaliar os efeitos de pequenas adições de MMTs a um tipo de revestimento reconhecido por possuir excelentes propriedades de barreira; um epóxi novolac pigmentado com óxido de ferro micáceo. As MMTs selecionadas incluem uma bentonita cálcica (BCaN), uma MMT sódica purificada (MMT-S) e uma MMT sódica purificada com tratamento de organofilização (MMT-Se). Isso permitirá avaliar como as diferenças entre essas argilas influenciam o comportamento do revestimento em ensaios de corrosão de longa duração e ensaios físico-químicos complementares.

Metodologia

Argilas: existe uma grande diferença de preço entre a MMT purificada, as MMTs purificadas e tratadas e as bentonitas, argilomineral natural composto em grande parte por MMT. Na Tabela 1 estão as respectivas referências comerciais, custos e os códigos adotados para referência no texto.

Tabela 1: Informações sobre as argilas.

Argila	Código	Referência comercial e preço
MMT nanométrica hidrofílica	MMT-S	Sigma-Aldrich 682659 (US\$304/kg)
MMT nanométrica modificada com metil de sebo hidrogenado dihidroxietil amônio	MMT-Se	Sigma-Aldrich 682640 (US\$305/kg)
Bentonita natural cálcica	BCaN	Reminas (US\$1/kg)

Inchamento de Foster: esse ensaio foi utilizado para comparar o grau de absorção de água e xileno dessas argilas. A metodologia foi adaptada de (6): i) foi pesado 1,0 g de argila; ii) em uma proveta, colocou-se 100 ml de solvente; iii) a argila foi lentamente adicionada à proveta; iv) após o término da adição, as suspensões foram agitadas à mão. A leitura do nível de argila (mL.g^{-1}) foi feita após a decantação por 24 h. O teste foi realizado também com xileno para avaliar o efeito do tratamento químico da argila na compatibilidade com o meio orgânico. O xileno foi o solvente utilizado na formulação de revestimentos para este trabalho.

Formulação dos Revestimentos: sete revestimentos foram gentilmente formulados pela AkzoNobel-Rio de Janeiro. As fórmulas e códigos para referência no texto são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2: Formulação dos revestimentos (% p/p) com as respectivas relações PVC/CPVC.

	Mio	S1	S5	Se1	Se5	Ca1	Ca5
Resina	35	35	35	35	35	35	35
Mio	60	59	55	59	55	59	55
Solvente	5	5	5	5	5	5	5
MMT-S	-	1	5	-	-	-	-
MMT-Se	-	-	-	1	5	-	-
BCaN	-	-	-	-	-	1	5
	100	100	100	100	100	100	100
Comp. B	19.25	19.25	19.25	19.25	19.25	19.25	19.25
PVC/CPVC*	0.41	0.42	0.44	0.42	0.47	0.42	0.44

*PVC: concentração de pigmento em volume; CPVC: concentração crítica de pigmento em volume.

Um revestimento foi formulado sem argila, apenas com óxido de ferro micáceo (Mio) para ser usado como referência. Os outros revestimentos foram formulados com Mio e as argilas MMT-S, MMT-Se e BCaN separadamente, em concentrações de 1% p/p e 5% p/p. Os

códigos adotados para referência no texto são: Mio, S1, S5, Se1, Se5, Ca1 e Ca5, respectivamente. Utilizou-se uma resina epóxi novolac como veículo, catalisada por amina. Durante a preparação, adicionou-se 5% p/p de xileno como solvente para facilitar a mistura dos componentes num misturador Netzsch ShearMaster, durante 30 min. As pequenas diferenças na relação PVC/CPVC são devidas aos índices de absorção de óleo (de linhaça) das argilas que não são iguais. A MMT-Se é aquela com maior absorção. No entanto, isso só é percebido na fórmula com 5% p/p. As pequenas diferenças na relação PVC/CPVC da Tabela 2 podem não ser tão importantes em aplicações industriais, mas serão consideradas na interpretação dos resultados obtidos nesse trabalho, pois estão diretamente relacionadas com as propriedades de barreira dos revestimentos.

Preparação de amostras pintadas: os revestimentos foram aplicados em duas demãos cruzadas, com pincel, em placas de aço 1020 medindo 10 cm x 15 cm x 0,5 cm. As placas foram desengorduradas e jateadas até o metal branco com granalha de aço. O perfil de rugosidade variou entre 80 μm - 120 μm . As amostras foram utilizadas após 15 dias de cura. Também foram preparados filmes livres de cada revestimento, com um extensor em folhas de Teflon[®]. Esses filmes foram utilizados em medidas de absorção e permeabilidade ao vapor de água. As espessuras das tintas secas foram medidas em nove pontos diferentes de cada amostra com equipamento Elcometer 456. Os valores da espessura com desvio médio para cada tipo de amostra, serão exibidos juntamente com os resultados.

Absorção de água: a absorção de água foi medida por gravimetria, em triplicatas de filmes quadrados com aproximadamente 7,5 cm de lado. Três amostras de cada revestimento foram imersas em béqueres contendo 400 mL de água destilada. Os filmes foram retirados a cada 24 horas, secos com papel absorvente e pesados em uma balança analítica. Os resultados são apresentados em gráficos de ganho de peso relativo $\left(\frac{P_t - P_i}{P_i}\right)$ versus tempo de teste, com a média das triplicatas e barras de desvio médio. P_t é o peso do filme no tempo t e P_i é o peso inicial.

Permeabilidade ao vapor de água: esse teste foi realizado seguindo ASTM E 96 (17) com amostras em triplicata. Os copos de permeabilidade, que contêm água destilada no interior, foram selados com filmes de cada revestimento, colocados em dessecadores contendo sílica-gel e pesados em balança analítica a cada 24 horas, durante cerca de 50 dias. Os resultados são apresentados em gráficos de perda de massa, isto é, peso inicial do copo (P_i) menos peso do copo no tempo t (P_t), em função do tempo de teste, com a média dos três valores medidos e barras de desvio médio.

Medidas de Aderência: a aderência dos revestimentos aplicados em placas de aço foi medida por *pull-off*, de acordo com ASTM D 4541 Método B (18). Pelo menos três medições foram realizadas por amostra. Os valores médios e o desvio médio da resistência à tração (POTS) são apresentados em gráficos de barras. As medidas de aderência foram feitas em amostras antes e após ensaios de corrosão.

Ensaio de corrosão: Amostras pintadas em triplicata foram submetidas a dois ensaios de corrosão: i) imersão em NaCl 3,5% p/p durante um ano e ii) névoa salina com base na ASTM B 117 (19) durante 5000 h. A avaliação do desempenho considerou empolamento, avanço de

corrosão em torno de risco e corrosão sob a película de tinta com base na ISO 4628 - partes 2, 3 e 8 (20).

Perda de massa: a taxa de corrosão do aço carbono 1020 foi medida de acordo com a ASTM G1 (21), com amostras em triplicata, que foram desengorduradas e jateadas ao metal branco com microesferas de vidro. O perfil de rugosidade foi aproximadamente 10 μm . Esse ensaio teve duração de sete dias, em condições de estagnação e restringindo o acesso ao oxigênio, visando condições próximas de uma interface metal/revestimento. Foram utilizados filtrados obtidos a partir de misturas contendo 0%, 1%, 5% e 10% p/p de cada argila em solução de NaCl 3,5% p/p. Os resultados são expressos em $\text{mm}\cdot\text{ano}^{-1}$ com barra de desvio médio.

Impedância eletroquímica de placas revestidas: foram realizadas medidas com uma célula convencional de três eletrodos, sendo o contra eletrodo uma tela de platina, e um eletrodo de calomelano saturado (ECS) como eletrodo de referência. Foi utilizado o potenciostato da Autolab, modelo PGSTAT302N, com controle potenciostático, com perturbação senoidal de 20 mV pico à pico no potencial de corrosão (E_{corr}), após 70 minutos de estabilização, usando uma faixa de frequências de 40 kHz à 2,5 mHz, com 30 pontos por década. As medidas foram realizadas com amostras em triplicata após 8, 30, 60, 180, 210 e 300 dias de imersão em NaCl 3,5% p/p.

Resultados e discussões

Antes de analisar os resultados obtidos com os revestimentos é importante caracterizar o modo como cada argila interage com a água. Isso facilitará a correlação entre ensaios de permeabilidade, absorção de água e impedância eletroquímica.

Inchamento de Foster

As lamelas das MMTs possuem carga negativa que são estabilizadas por íons interlamelares positivos. Sempre que o Na^+ predomina, a argila é capaz de absorver água e inchar. Por outro lado, se o íon Ca^{+2} predomina, a argila não absorve água (6, 7). O ensaio de Inchamento de Foster, cujos resultados são mostrados na Figura 1 e na Tabela 3, foi utilizado para quantificar o inchamento das argilas utilizadas na formulação dos revestimentos testados neste trabalho, a saber: BCaN bentonita natural que contém majoritariamente MMT cálcica, MTT-S que é uma MMT sódica e MMT-Se que é uma MMT sódica com tratamento de organofilização. Essas argilas foram submetidas ao inchamento em água e em xileno. O grau de inchamento foi determinado considerando apenas o volume do precipitado nas provetas. A influência das partículas em suspensão ou dos sobrenadantes não foi contabilizada. Colunas de líquido turvo foram observadas nos tubos com BCaN e MTT-S em água e podem ser devidas a frações finas ou coloidais que permanecem em suspensão. Um comportamento diferente é observado com a argila tratada quimicamente MMT-Se. Nela, o fluido é transparente entre precipitado e sobrenadante. O sobrenadante em água, observado somente para essa argila tratada, pode ser devido à separação de substância imiscível utilizada para a modificação química. Esse comportamento foi relatado anteriormente também para MMTs com outros tratamentos (9). O fato da água ser capaz de extrair/separar fases das argilas tratadas é um aspecto importante a ser considerado no caso de usá-las como pigmentos em revestimentos anticorrosivos. Quando

eles forem permeados ou estiverem encharcados com o eletrólito, os efeitos desses extratos sobre a corrosão do aço e a aderência dos revestimentos devem ser conhecidos. Na Figura 1 estão fotografias ilustrando os aspectos descritos acima.

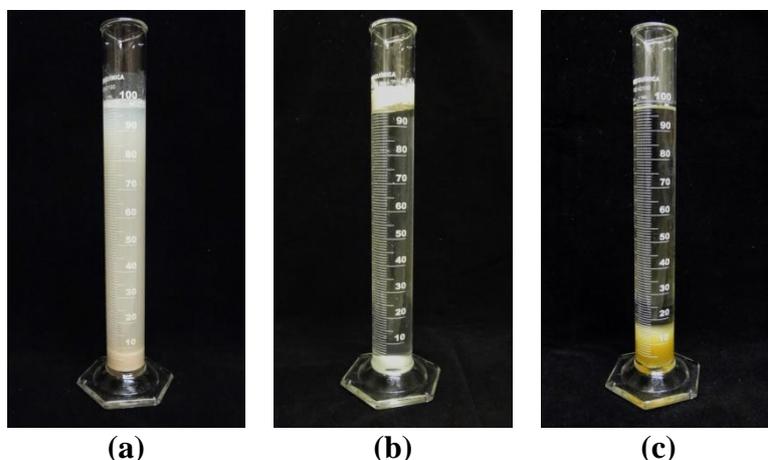


Figura 1: Aspecto visual das provetas durante o Inchamento de Foster; (a) Inchamento em água com turbidez, (b) Inchamento em água sem turbidez com separação de fases e c) Inchamento em xileno.

Tabela 3: Inchamento de Foster das argilas em água e xileno.

Argila	Inchamento em água (mL.g ⁻¹)	Inchamento em xileno (mL.g ⁻¹)
BCaN	1	1,5
MMT-S	6	2
MMT-Se	4	6

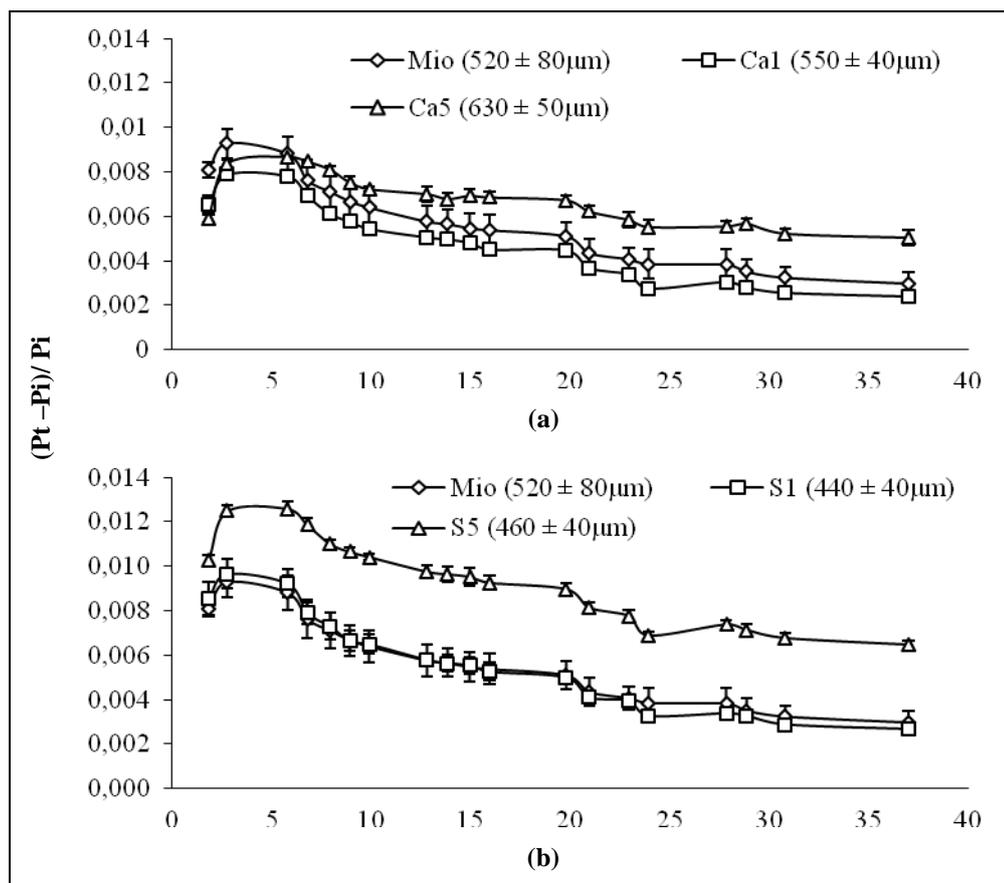
De acordo com a Tabela 3, observa-se que BCaN tem inchamento insignificante em água e xileno, 1 e 1,5 mL.g⁻¹. MMT-S inchou de maneira mais expressiva em água, 6 mL.g⁻¹, coerente com o seu caráter sódico. MMT-Se, argila organofilizada, inchou 4 mL.g⁻¹ em água e 6 mL.g⁻¹ em xileno. Os menores valores de inchamento de BCaN e MMT-S em xileno sugerem que a esfoliação dessas duas argilas deve ser mais difícil na matriz polimérica.

Os resultados do inchamento são importantes para estabelecer relação com a absorção de água e a permeabilidade dos revestimentos pigmentados com as MMTs. Seria melhor usar como pigmento uma MMT que absorve água (MMT sódica ou poliacatiônica) ou uma MMT que não absorve água (MMT cálcica)? Se por um lado, as MMTs que incham devem estimular a entrada de água no revestimento, e isso, a princípio não é bom. Por outro lado, a água que entra no revestimento não deve chegar ao substrato metálico porque ficaria retida nos espaços interlamelares das mesmas. Isso implicaria em aumento de volume onde houver pigmentação na película de revestimento. Esse volume extra pode acarretar estresse ou pode preencher os espaços vazios, *voids*, nas interfaces matriz polimérica/pigmento. Assim sendo, o efeito do inchamento sobre as propriedades de barreira de revestimentos anticorrosivos merece ser analisado de forma criteriosa, pois pode apresentar efeitos antagônicos no desempenho dos mesmos.

Propriedades de Barreira

As propriedades de barreira dos revestimentos epoxi novolac pigmentados com óxido de ferro micáceo e com as diferentes MMTs foram avaliadas por métodos gravimétricos de absorção de água e permeabilidade ao vapor de água. Todos os revestimentos foram pigmentados com óxido de ferro micáceo e se diferenciam pelo teor e tipo de MMT adicionada. Os revestimentos Ca1 e Ca5 foram pigmentados com BCaN, que não incha, com teores de 1% e 5% p / p, respectivamente. Os revestimentos S1 e S5 foram pigmentados com MMT-S, que incha muito em água. Finalmente, os revestimentos Se1 e Se5 foram pigmentados com MMT-Se, que possui tratamento químico, inchamento intermediário em água e maior inchamento em xileno, se comparada com BCaN e MMT-S. A MMT-Se foi escolhida entre várias argilas tratadas comerciais para a formulação dos revestimentos porque é semelhante a Cloisite 30B; argila comercial citada em grande parte na literatura (4, 11, 16).

Os resultados da absorção de água e permeabilidade ao vapor de água estão apresentados nas Figuras 2 e 3, respectivamente. É importante lembrar que as propriedades de barreira de qualquer revestimento são muito dependentes da razão PVC/CPVC. As formulações utilizadas nesse trabalho possuem essa razão muito semelhante. Isso justifica a proximidade dos resultados apresentados nas Figuras 2 e 3. No entanto, será possível verificar que algumas diferenças, embora pequenas, não podem ser atribuídas às variações da relação PVC/CPVC, mas às diferentes formas de interação de cada tipo de MMT com água.



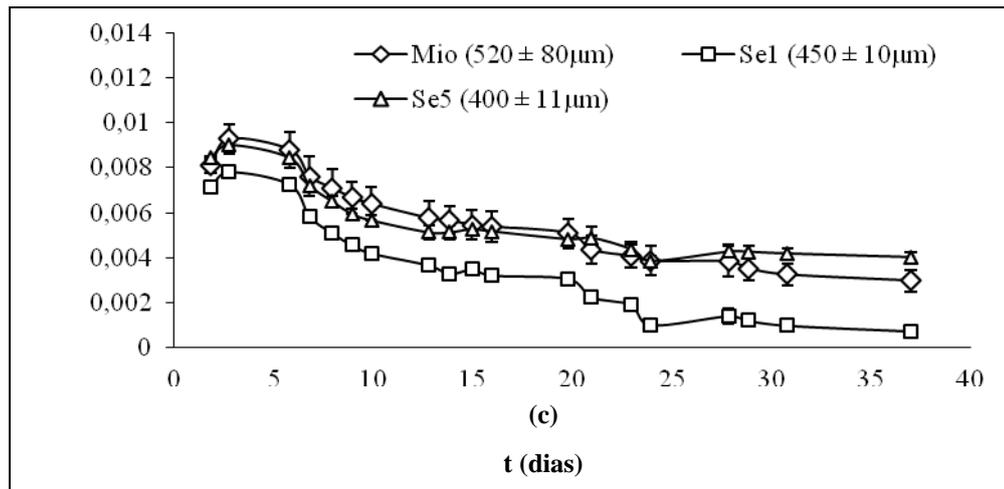
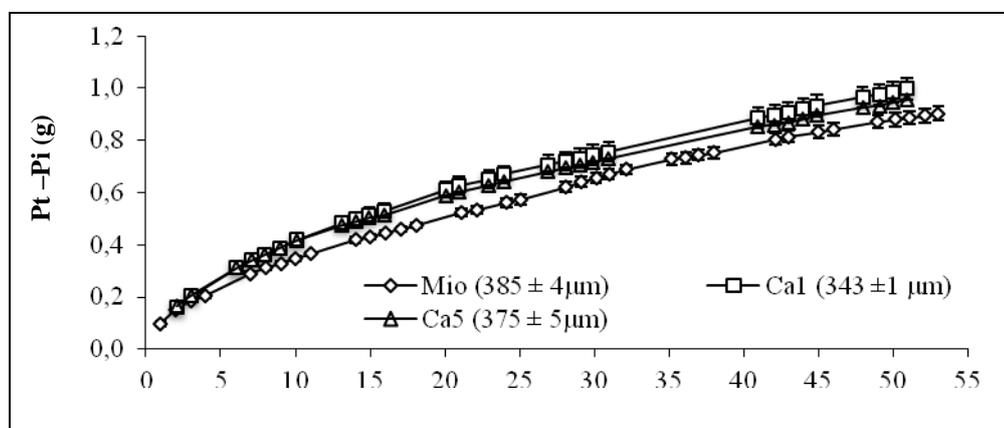


Figura 2: Absorção de água do revestimento Mio em comparação com (a) Ca1 e Ca5, (b) S1 e S5 e (c) Se1 e Se5.

Na Figura 2 (a), a absorção de água do revestimento Mio é comparada com Ca1 e Ca5, que são revestimentos epoxi novolac pigmentados apenas com Mio, Mio + 1% BCaN e Mio + 5% BCaN, respectivamente (ver Tabela 2). Todas as curvas são caracterizadas por aumento nas primeiras medidas, atingindo um máximo devido à absorção de água, seguido por uma diminuição, provavelmente devido à dissolução de algum componente da tinta. Esse comportamento é semelhante para todos os revestimentos na Figura 2. Outra característica comum entre eles é que aumentando o teor de argila de 1% a 5%, a absorção de água aumenta em diferentes níveis, de forma coerente com o inchamento de Foster para cada argila em água. De fato, o aumento menos importante foi observado para o revestimento Ca5, pigmentado com BCaN, que incha apenas 1 mL.g^{-1} . O aumento mais importante foi para o revestimento S5, pigmentado com MMT-S, que incha 6 mL.g^{-1} .

Ainda na Figura 2, as absorções de água dos revestimentos Ca1 (a) e S1 (b) não podem ser distinguidas do revestimento que contém apenas o Mio ao longo de todo o tempo de teste. O mesmo não é observado para o revestimento Se1 (c), que apresentou menor absorção, em comparação ao Mio. A argila nos revestimentos Se é a MMT-Se, caracterizada pela separação de fases quando em contato com a água, atribuída aos produtos químicos empregados para organofilização (Figura 1). Portanto, pode-se esperar que, paralelamente ao inchamento dessa argila, possa haver influência de produtos químicos, dificultando a interpretação das curvas de absorção de água desse revestimento.



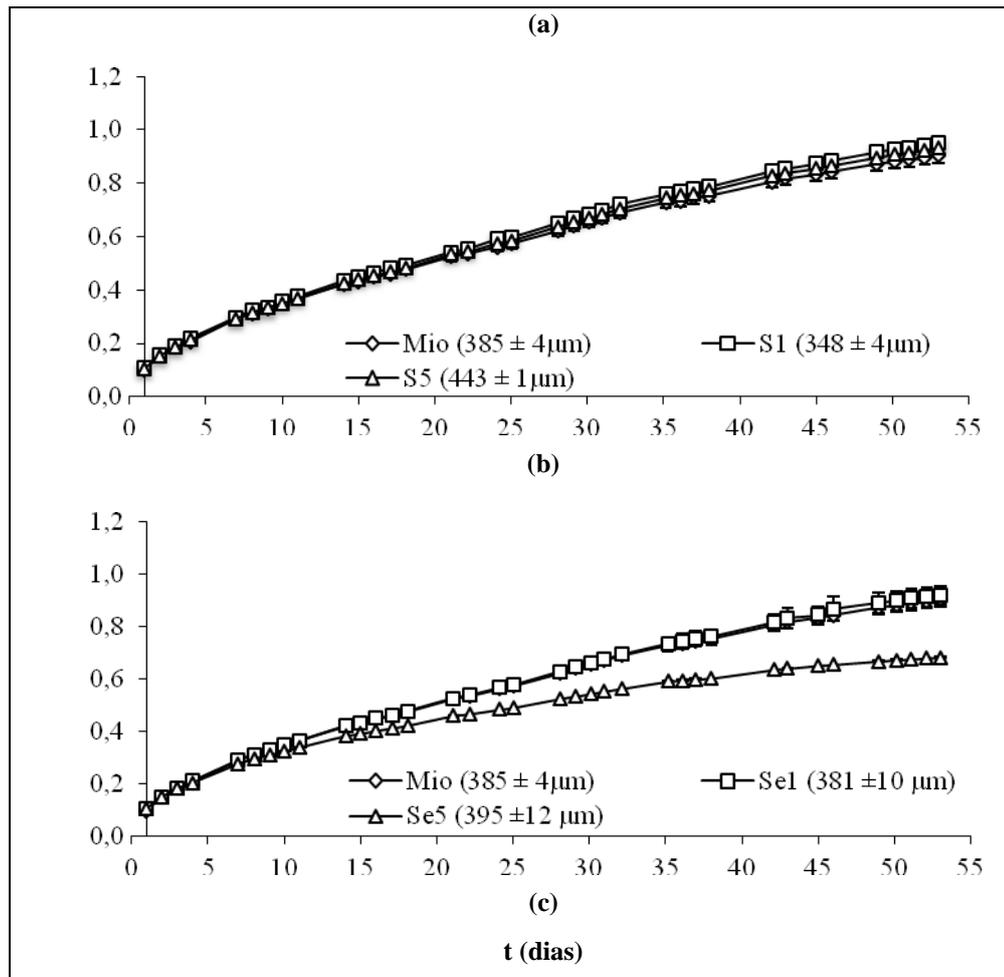


Figura 3: Permeabilidade ao vapor de água do revestimento Mio em comparação com (a) Ca1 e Ca5, (b) S1 e S5 e (c) Se1 e Se5.

Na Figura 3 (a), as permeabilidades dos revestimentos Ca são maiores em comparação com o revestimento que contém apenas o Mio. Os benefícios nas propriedades de barreira não puderam ser detectados pela adição de BCaN para este tipo de revestimento. Obviamente, além da relação PVC/CPVC, os benefícios dependem da dispersão de pigmentos e da interação com a água e outros componentes das tintas. O inchamento muito baixo em xileno, como apresentado na Tabela 3, sugeria que a intercalação com o polímero não podia ser esperada para BCaN. Sem contar que os revestimentos Mio, Ca1 e Ca5 têm aumento da razão PVC/CPVC: 0,41, 0,42 e 0,44, respectivamente, favorecendo ligeiramente a permeação dos revestimentos Ca.

Os revestimentos S1 e S5, com MMT-S, na Figura 3 (b), não influenciaram a permeabilidade do Mio, embora tenham razões PVC/CPVC iguais a Ca1 e Ca5, respectivamente. Considerando que S1 e S5 contém MMT-S que se destaca pela maior absorção de água, os resultados da Figura 3(b) comprovam que a água absorvida fica retida no revestimento. Esse fato experimental é coerente com maiores valores de capacitância e menores resistências medidas para S5 conforme mostrado na Figura 4. Nessa figura, estão resistências e capacitâncias correspondentes aos revestimentos pigmentados com 5% da cada MMT (Ca5, S5 e Se5) em comparação com Mio. As espessuras secas dos revestimentos estão na legenda

do gráfico. Os pontos experimentais correspondem ao valor médio de amostras em triplicata, com barras de desvio médio.

De volta à Figura 3, dentre todos os revestimentos pigmentados, a diminuição da permeabilidade mais significativa pôde ser observada para o revestimento Se5 na Figura 3 (c), mesmo esse revestimento tendo a maior relação PVC/CPVC (0,47). A MMT-Se também pode absorver água, mas em quantidades menores comparadas à MMT-S, vide Tabela 3. Portanto, além do inchamento promovido pela absorção de água por MMT-Se, dois outros fatores podem ter contribuído para a menor permeabilidade de Se5, que são: i) melhor esfoliação das lamelas, sugerida pelo inchamento da MMT-Se em xileno, dificultando a passagem de água através do revestimento e ii) separação gradual dos produtos graxos empregados na organofilização promovida pelo contato com as moléculas de água (Figura 1), dificultando a permeação. Somados, esses processos estariam contribuindo para diminuição da “porosidade” do revestimento. Interessante destacar que as curvas Se5 e Mio estão muito próximas na Figura 3 (c) para tempos curtos de teste, mas à medida que o tempo aumenta, a permeabilidade de Se5 é amortecida e pode ser bem distinguida das demais. Isso sugere que há um processo que se desenvolve durante a permeação e é muito sensível ao teor de MMT-Se. Essas hipóteses são coerentes com o aumento de resistência desse revestimento conforme mostrado na Figura 4(a). Essa cinética, associada aos menores valores de permeabilidade, sugere que Se5 é o revestimento que possui as melhores propriedades de barreira. Assim, observa-se que dependendo do tipo de MMT, a maneira pela qual ela influenciará as propriedades de barreira e as propriedades eletroquímicas de um revestimento serão diferentes e, simultaneamente, dependerá da esfoliação, dos mecanismos de absorção de água e do efeito dos compostos químicos presentes no material.

Os revestimentos pigmentados com 1% p/p de MMT se comportam de maneira muito similar ao Mio, as pequenas diferenças de permeabilidade e a absorção de água não se refletem de forma tão clara nas medidas eletroquímicas como mostra a Figura 5. Nessa figura está a variação das resistências e capacitâncias dos revestimentos pigmentados com 1% de cada MMT (Ca1, S1 e Se1) em comparação com o Mio (revestimento sem MMT). Nesse caso, é mais difícil diferenciar o comportamento dos revestimentos com 1% de MMT do que com 5%, embora persista a tendência de menor e mais lenta variação das resistências e maiores capacitâncias para o revestimento com MMT-S, o S1.

É importante ressaltar que a diferenciação de comportamento entre os revestimentos nas Figuras 4 e 5 está sendo feita muito mais com base na cinética de mudança de propriedades eletroquímicas do que nos valores de impedância propriamente ditos, pois eles estão muito próximos. O hábito de classificar propriedades de barreira de revestimentos por comparação de valores de impedância é frequente na literatura. Contudo, é preciso considerar que revestimentos formulados com diferentes componentes, terão constantes dielétricas distintas e isso também influencia o valor da impedância. Menores impedâncias podem ser consequência de componentes com maiores constantes dielétricas e, não necessariamente, isso implicará em pior desempenho.

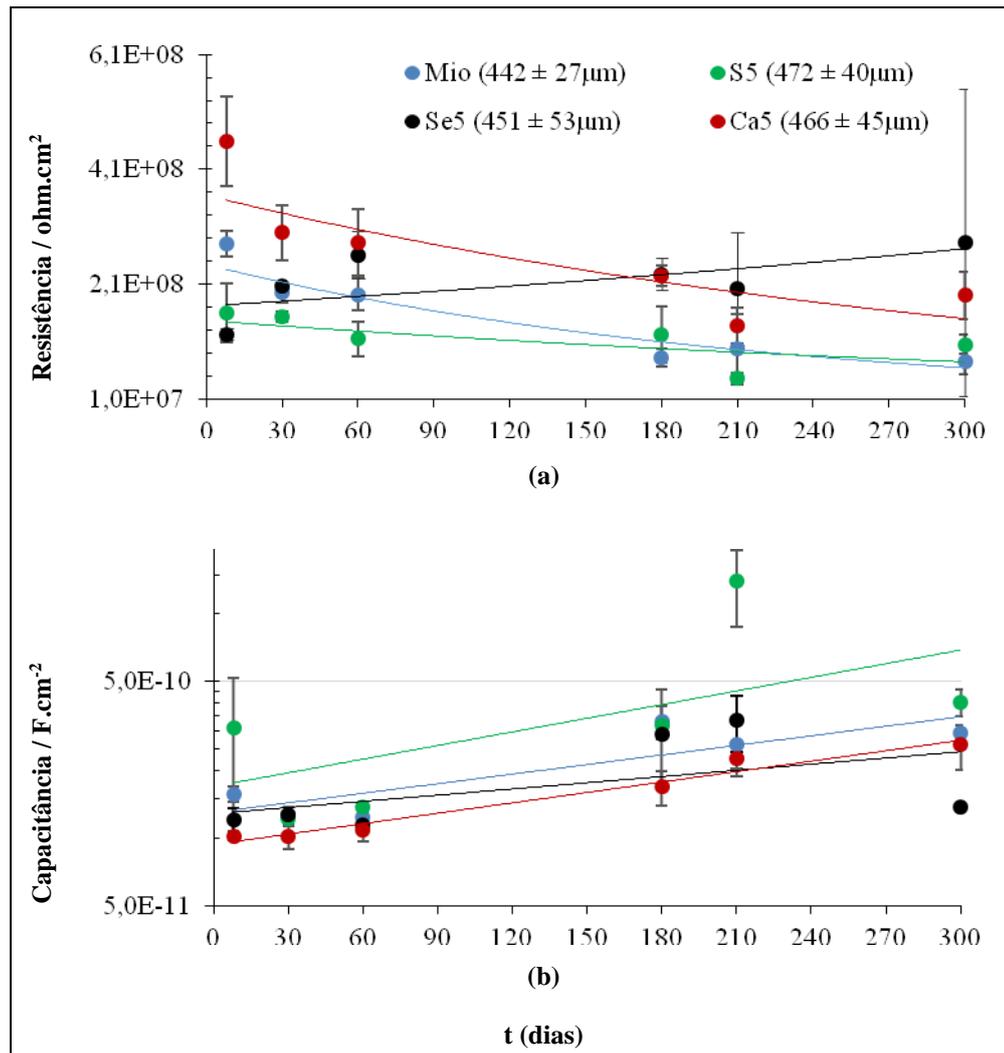


Figura 4: (a) Resistências e (b) capacitâncias obtidas dos diagramas de impedância dos revestimentos pigmentados com 5% das diferentes MMTs em comparação ao Mio.

As linhas contínuas na Figura 4 correspondem a curvas de tendência obtidas com função exponencial por rotina do Excel. O objetivo da utilização dessas linhas é facilitar a comparação de comportamento dos revestimentos já que as diferenças não foram muito grandes. Nesses revestimentos pigmentados com aprox. 60% de Mio e concentrações muito baixas de MMTs, 1% e 5% p/p, o Mio é quem realmente define as propriedades de barreira.

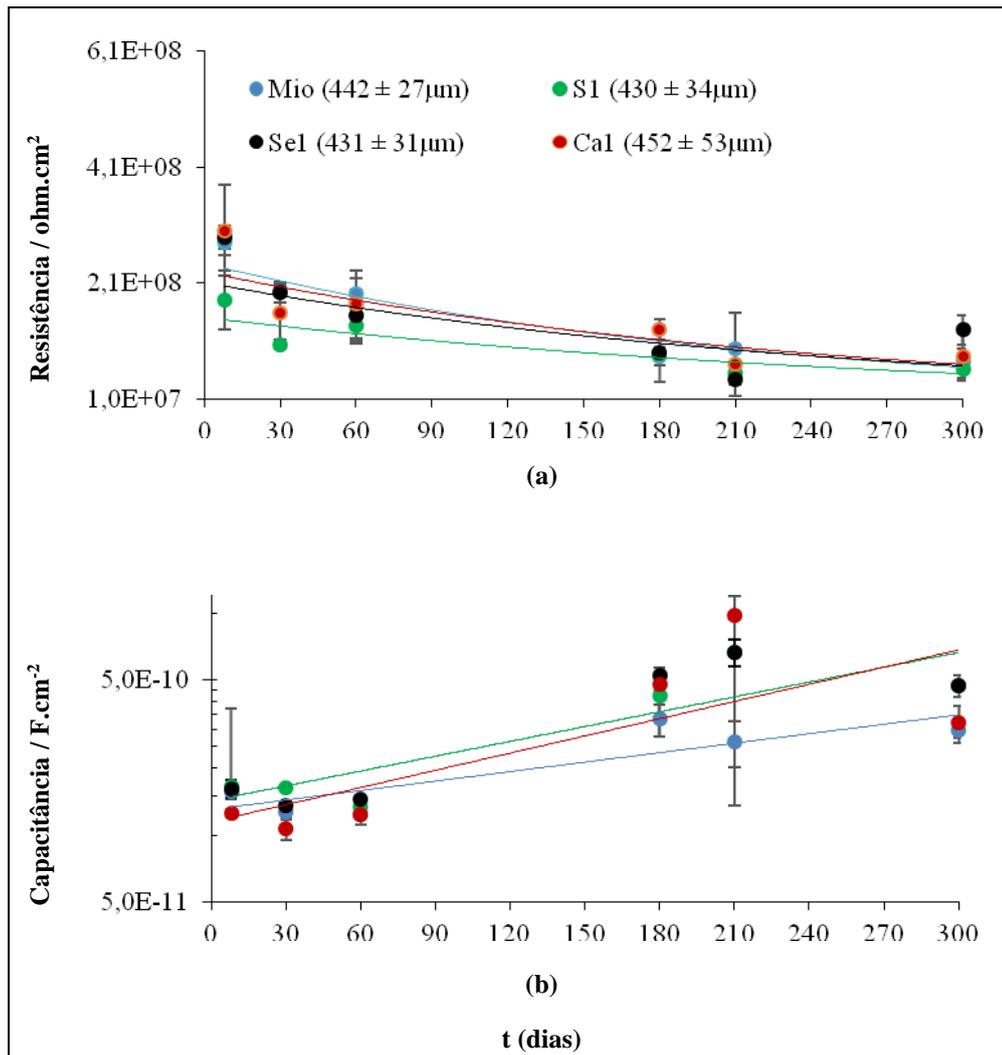


Figura 5: (a) Resistências e (b) capacitâncias obtidas dos diagramas de impedância dos revestimentos pigmentados com 1% das diferentes MMTs em comparação ao Mio.

De fato, as pequenas diferenças discutidas nas Figuras 2-5 podem não levar a desempenhos diferentes se o mecanismo de proteção oferecido por esses revestimentos for apenas por barreira como é de consenso na literatura. No entanto, embora pequenas, são observadas diferenças confiáveis, obtidas com experimentos em triplicata, com um excelente nível de reprodutibilidade, que permitem reconhecer os diferentes efeitos das pequenas quantidades de MMTs adicionadas a um tipo de revestimento que já possui excelentes propriedades de barreira; um epóxi novolac pigmentado com óxido de ferro micáceo. Se, mesmo em um revestimento de alto desempenho, é possível identificar a ação de tão pequenas quantidades de MMTs, isso só prova o quanto essa argila pode ser influente, estimulando seu estudo. Talvez, em revestimentos menos nobres, com proposta de desempenho em condições mais amenas, o papel das MMTs possa se revelar de maneira mais relevante e significar um interessante agregador de desempenho. O mesmo tipo de argumento se aplica aos aspectos negativos detectados com a adição das mesmas pequenas quantidades de MMTs. Eles alertam sobre a importância do cuidado com o uso adequado dessas argilas e podem ser observados nos resultados de aderência apresentados a seguir.

Aderência e Ensaio de Corrosão

Os resultados das medidas de aderência inicial dos revestimentos, após 1 ano de imersão em NaCl 3,5% p / p e após 5000 hs de névoa salina estão apresentados na Figura 6. Observa-se que não houve aumento na aderência inicial dos revestimentos pela adição de qualquer argila em comparação ao revestimento Mio. Considerando a reprodutibilidade das medidas, os valores das tensões de arrancamento (POTS) para os revestimentos com MMTs são menores ou iguais às tensões medidas para Mio (sem MMT).

Nas medidas iniciais a influência do teor de MMTs nas aderências dos revestimentos Ca e S não é conclusiva, uma vez que as variações estão dentro do limite de reprodutibilidade. No caso de Se, as tensões estão abaixo de 20MPa para Se1, e diminuem para valores abaixo de 15 MPa para Se5. De acordo com os critérios da ASTM D 4541 (18), as falhas observadas foram 100% coesivas, tipo B, para Mio, Ca1, Ca5, S1 e S5. No caso dos revestimentos Se1 e Se5, as falhas foram 100% adesivas, tipo A/B. Esse comportamento só pode estar relacionado ao tratamento desta argila com metil de sebo hidrogenado dihidroxietil amônio e parece ser influenciado pelo teor: aumentar o teor de MMT-Se de 1% para 5%, implicou em menor aderência; Se1 e Se5 apresentaram as menores POTS. Resultados contraditórios foram relatados para revestimentos contendo MMTs com tratamentos similares (4, 16).

Assim, é importante ressaltar que tratamentos químicos, que aumentam consideravelmente o preço das MMTs (Tabela 1), podem trazer benefícios para as propriedades de barreira, mas também podem prejudicar outras propriedades do revestimento como mostrado nesse caso. O comprometimento da aderência causado pela MMT-Se é confirmado nos testes de corrosão, os resultados também estão apresentados na Figura 6.

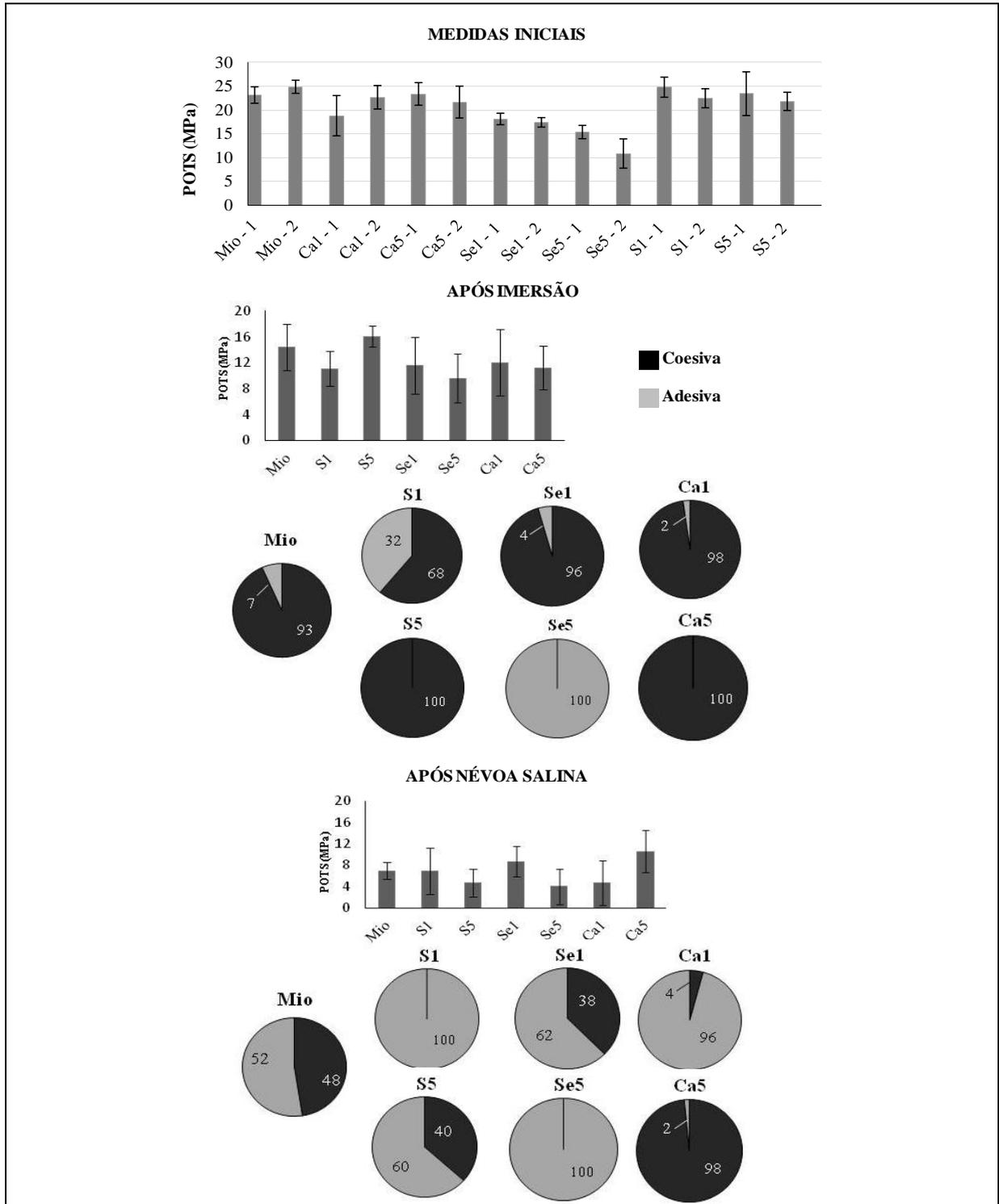


Figura 6: Medidas de aderência dos revestimentos Mio, Ca1, Ca5, Se1, Se5, S1 e S5 em aço carbono. Força de tração para arrancamento dos *dollies* (POTS) de amostras em duplicata conforme preparadas; POTS e diagramas de *pizza* com a porcentagem de cada tipo de falha após 1 ano de imersão em NaCl 3.5 % p/p e após 5000 hs em névoa salina.

Após imersão durante um ano, as POTS diminuíram para valores abaixo de 18 MPa. Após 5000hs de névoa salina, as POTS são menores que 12 MPa. Esses ensaios têm dois resultados que se destacam. Um deles é ruim; são as falhas 100% do tipo A/B para o revestimento Se5

com as menores POTS, confirmando o efeito deletério do tratamento químico em MMT-Se. O outro destaque é bom; o revestimento Ca5, pigmentado com 5% de bentonita cálcica natural, foi o que apresentou porcentagens de falha A/B desprezíveis, com POTS iguais ou maiores que Mio.

Assim, no que diz respeito à propriedade de aderência, o revestimento Se5, com 5% de MMT-Se, MMT importada de alto custo, foi o pior em todas as condições de teste. O revestimento Ca5, com 5% de bentonita natural nacional de baixo custo, foi o melhor se mantendo aderido ao substrato metálico e com forças de coesão superiores a 10 MPa mesmo após 5000 hs de névoa salina.

Desempenho Anticorrosivo

Após 1 ano de imersão nenhum revestimento apresentava qualquer tipo de falha. Após 5000 h de névoa salina já havia deterioração diferenciada cujos resultados são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4: Empolamento, avanço da corrosão em torno do risco e corrosão sob o revestimento, após 5000 h de névoa salina de acordo com a norma ISO 4628 - 2, 3 e 8.

Revestimento	Empolamento	Avanço da corrosão em torno do risco (cm)	Grau de corrosão
Mio	3(S5)	1.0±0.6	Ri3
S1	3(S5)	1.2±0.2	Ri3
Ca1	3(S5)	1.0±0.1	Ri3
Se1	2(S5)	1.2±0.2	0
S5	2(S5)	1.0±0.2	0
Ca5	0	1.0±0.1	0
Se5	0	1.0±0.1	0

Apenas os revestimentos Ca5 e Se5 não apresentaram empolamento; os outros revestimentos apresentaram formação de bolhas semelhante ao Mio. Nesse aspecto se pode destacar que no teor de 1% não houve mesmo diferenças significativas na permeação e absorção de água em relação ao Mio. Com 5%, S5 foi o revestimento que mais absorveu água. Essa característica pode ser a responsável pelo maior empolamento de S5 em comparação com Se5 e Ca5. A forma como a corrosão avançou em torno do risco foi muito semelhante para todos os revestimentos. No que diz respeito à corrosão sob os revestimentos, S1 e Ca1 apresentaram grau de corrosão semelhante ao Mio como mostrado na Figura 6. Por outro lado, inibição foi claramente oferecida por Se1, Se5, S5 e Ca5. Essa inibição não tem relação direta com as propriedades de barreira dos revestimentos discutidas nas Figuras 2 e 3; a permeabilidade de Se5 foi a menor entre os revestimentos, e Ca5 foi o revestimento mais permeável. Portanto, a ausência de corrosão nas amostras revestidas com Se1, Se5, S5 e Ca5 só pode ser explicada por ação inibidora das MMTs. De fato, os resultados apresentados na Figura 7 confirmam que as MMTs têm ação inibidora sobre a corrosão do aço 1020 em meio neutro de cloreto.

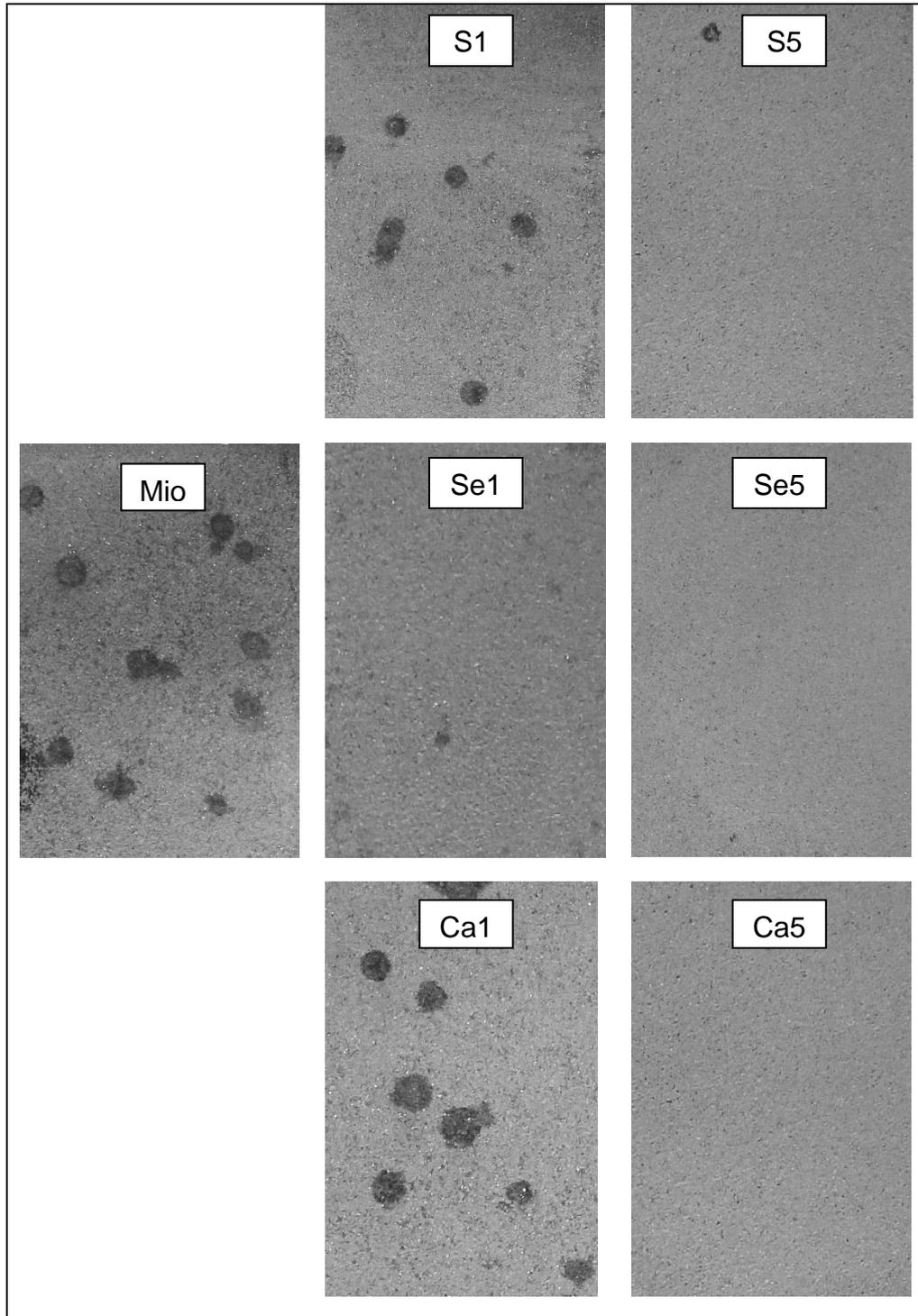


Figura 6: Representação da oxidação sob os revestimentos Mio, S1, S5, Se1, Se5, Ca1 e Ca5, após 5000 h de névoa salina, de acordo com ASTM B117.

As perdas de massa foram feitas com amostras em triplicata, imersas nos extratos aquosos obtidos com 1% p/p, 5% p/p e 10% p/p de cada argila em solução de NaCl 3,5% p/p. Os resultados das velocidades de corrosão estão apresentados em mm.ano^{-1} . Na solução de NaCl sem argila, foram feitas perdas de massa repetidas, acompanhando os lotes de ensaio com cada teor de argila. As mesmas cores foram utilizadas para identificação dos lotes.

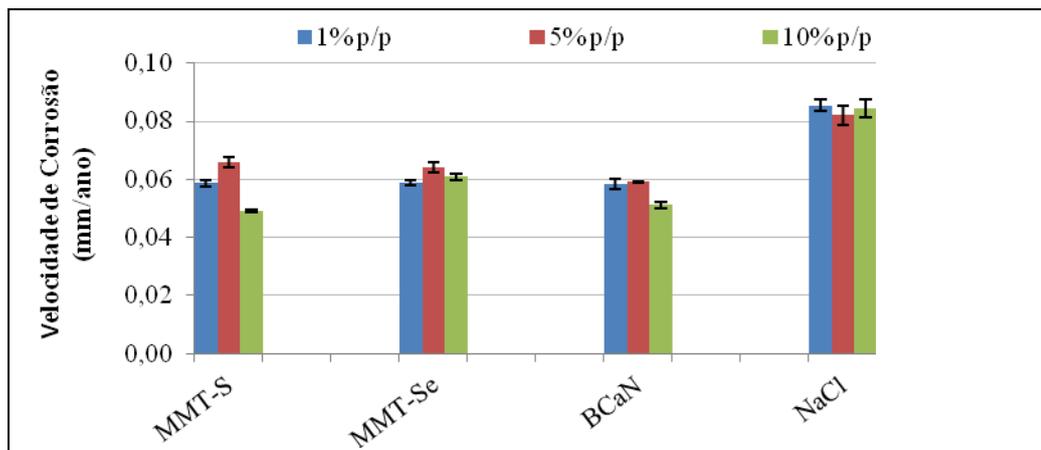


Figura 7: Velocidade de corrosão do aço 1020 em extratos aquosos de MMTs, obtidos com 1%, 5% e 10% p/p de cada argila, em solução 3,5% p/p de NaCl.

Na Figura 7, percebe-se que houve uma discreta inibição da corrosão do aço quando imerso nos extratos aquosos das argilas, se comparado à solução de NaCl. O efeito da concentração das argilas nesse ensaio não é conclusivo, mas com 1% p/p o efeito inibidor pode ser notado.

Correlacionando os dados obtidos no ensaio da névoa salina com os resultados da perda de massa, se observa que para 1% de argila somente o revestimento pigmentado com MMT-Se (Se1) foi capaz de evitar corrosão sob a película. Aumentando o teor para 5%, observa-se que a inibição da corrosão sob os revestimentos ocorreu para todos os revestimentos. Isso prova que existem componentes solúveis em MMTs que podem ser lixiviados para a inibição da corrosão na interface metal/revestimento em caso de comprometimento das propriedades de barreira do mesmo. Nesse aspecto, as naturezas das MMTs cálcica e sódica, também o tratamento químico de organofilização estudado, tiveram o mesmo efeito.

De volta à Tabela 4, se pode afirmar que o efeito inibidor das MMTs não se verifica em áreas com exposição do metal. O avanço de corrosão em torno de risco foi igual para todos os revestimentos.

Conclusões

A adição de pequenos teores de MMTs como pigmento em revestimentos anticorrosivos pode apresentar vantagens e desvantagens, mas tudo depende do tipo e teor de MMT. Neste trabalho, se avaliou a influência de diferentes MMTs sobre o comportamento de revestimento epóxi novolac pigmentado com óxido de ferro micáceo. Os revestimentos pigmentados com 1% p/p de diferentes MMTs apresentam desempenho praticamente igual à tinta pigmentada apenas com o óxido de ferro micáceo. Quando se aumenta a concentração das MMTs para 5% p/p é que se observam diferenças mais significativas nos resultados.

A principal diferença entre as MMTs é sua capacidade de absorver água. MMTs que absorvem pouca água, BCaN e MMT-Se, foram capazes de retardar a ocorrência de empolamento quando adicionadas ao revestimento no teor de 5%. O mesmo não ocorreu para MMT-S, que absorve 6mL/g de água. É importante ressaltar que essa diferença de comportamento só pôde ser detectada após longo tempo de exposição em condição de alta agressividade, 5000 hs de névoa salina. Em imersão total, até um ano de ensaio, nenhuma diferença foi observada quanto a esse aspecto.

Tratamentos químicos que melhoram a dispersão das MMTs no meio orgânico podem ter efeitos adversos. A MMT quimicamente tratada com metil de sebo hidrogenado dihidroxiethyl amônio, com elevado valor de mercado, e muito empregada na literatura, aumenta a propriedade de barreira do revestimento, inibe a corrosão do aço sob o filme em pequenas concentrações, mas apresenta como efeito colateral a piora na aderência do revestimento, apresentando falhas 100% adesivas - o que não se observou com as MMTs não tratadas, uma delas custa até mil vezes a menos que a primeira; a bentonita cálcica natural. Certo benefício para a aderência só pôde ser percebido para o revestimento pigmentado com 5% dessa bentonita cálcica natural. Nesse caso, não houve diferença significativa na força de aderência, mas na ausência de falha do tipo A/B.

Outra propriedade importante das MMTs é, que em contato com a solução de cloreto 3,5% p/p, elas liberam substâncias capazes de promover discreta inibição de corrosão do aço 1020. Essa inibição não se estende em áreas onde o metal está exposto por dano ao revestimento, ela se verifica sob a película do revestimento após ensaio de longa duração.

Assim, conclui-se que as MMTs não podem ser consideradas como pigmentos inertes. Elas podem atuar como pigmentos inteligentes, com propriedades complementares à de barreira, que são ativadas à medida que o revestimento envelhece e é permeado pelo meio corrosivo. Nesse contexto, é provável que em revestimentos menos nobres, a adição deste tipo de argila seja interessante medida agregadora de desempenho.

Agradecimentos

Agradecemos à CAPES pela bolsa concedida, à Internacional Akzo Nobel pela formulação dos revestimentos e à Edileia Andrade Silva, do LNDC-UFRJ, pelo suporte técnico na preparação das amostras e condução dos ensaios.

Referências bibliográficas

- (1) MALIN, F.; ZNOJ, B.; SEGEDIN, U.; SKALE, S.; GOLOB, J.; VENTURINI, P.. Polyacryl–nanoclay composite for anticorrosion application. **Progress in Organic Coatings**, v. 76, n. 10, p. 1471-1476, Out. 2013.
- (2) ZAMANIZADEH, H.R.; SHISHESAZ, M.R.; DANAEE, I.; ZAAREI, D. Investigation of the corrosion protection behavior of natural montmorillonite clay/bitumen nanocomposite coatings. **Progress in Organic Coatings**, v. 78, p. 256-260, Jan. 2015.
- (3) ZHANG, Y.; SHAO, Y.; SHI, Q.; WANG, Y.; MENG, G.; LI, P., Effect of polyaniline/montmorillonite content on the corrosion protection of epoxy coating, **Anti-Corrosion Methods and Materials**, Bingley, v. 64, n. 1, p.75-82, Jan. 2017.
- (4) BAGHERZADEH, M.R.; MOUSAVINEJAD, T. Preparation and investigation of anticorrosion properties of the water-based epoxy-clay nanocoating modified by Na⁺-MMT and Cloisite 30B. **Progress in Organic Coatings**, v. 74, n. 3, p. 589- 595, Jul. 2012.
- (5) BEHZADNASAD, M.; MIRABEDINI, S. M.; ESFANDEH, M. Corrosion protection of steel by epoxy nanocomposite coatings containing various combinations of clay and nanoparticulate zirconia. **Corrosion Science**, v. 75, p. 134-141, Out. 2013.
- (6) CUTRIM, A. A.; MARTÍN-CORTÉS, G. R.; VALENZUELA-DÍAS, F. R. **Bentonitas da Paraíba**. Rio de Janeiro: Ed. Interciência, 1ª ed., 2015, 188 p.
- (7) DOUGLAS, M.; MACEWAN, C.; WILSON, M. J. Interlayer and intercalation complexes of clay minerals, in: BRINDLEY, G. W.; BROWN, G. (Eds.), **Crystal**

- structures of clay minerals and their x-ray identification, Monograph n. 5, Mineralogical Society, Londres, 1980, p. 197-248.
- (8) SOUZA SANTOS, P. **Ciência e tecnologia das argilas**. São Paulo: Ed. Edgard Blücher Ltda, 2ª ed., v. 1, 1989, 408 p.
- (9) LIMA, A. C.; SANTOS, E.; MARTINS, A.; JOU, L. M.; BARCIA, O. E.; MARGARIT-MATTOS, I.C.P. Montmorilonitas como pigmentos anticorrosivos. In: Conferência sobre Tecnologia de Equipamentos, 14, 2017. Rio de Janeiro. **Anais do 14º COTEQ**. Associação Brasileira de Ensaio Não-Destrutivo e Inspeção, 2017.
- (10) HOJIYEV R.; ULCAI, Y.; HOJAMBERDIEV, M.; ÇELIC, MS.; CARTY, MW.; Hydrophobicity and polymer compatibility of POSS-modified Wyoming Na-montmorillonite for developing polymer-clay nanocomposites, **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 497, p. 393-401, Mar. 2017.
- (11) HEIDARIAN, M.; SHISHESAZ, M.R.; KASSIRIHA, S.M.; NEMATOLLAHI, M. Characterization of structure and corrosion resistivity of polyurethane/organoclay nanocomposite coatings prepared through an ultrasonication assisted process. **Progress in Organic Coatings**, v. 68, n. 3, p. 180-188, Jul. 2010.
- (12) GHAZI, A.; GHASEMI, E.; MAHDAVIAN, M.; RAMEZANZADEH, B.; ROSTAMI, M. The application of benzimidazole and zinc cations intercalated sodium montmorillonite as smart ion exchange inhibiting pigments in the epoxy ester coating. **Corrosion Science**. v. 94, p. 207-217, Mai. 2015.
- (13) HANG, T. T. X.; TRUC, T. A.; NAM, T. H.; OANH, V. K.; JORCIN, J.; PÉBÈRE, N. Corrosion protection of carbon steel by an epoxy resin containing organically modified Clay. **Surface & Coatings Technology**, v. 201, n. 16-17, p. 7408-7415, Mai. 2007.
- (14) CHANG, K.; LAI, M.; PENG, C., CHEN, Y.; YEH, J.; LIN, C.; YANG, J. Comparative studies on the corrosion protection effect of DBSA-doped polyaniline prepared from in situ emulsion polymerization in the presence of hydrophilic Na⁺-MMT and organophilic organo- MMT clay platelets. **Electrochimica Acta**, v. 51, p. 5645-5653, Ago. 2006.
- (15) OLAD, A.; RASHIDZADEH, A. Preparation and anticorrosive properties of PANI/Na-MMT and PANI/O-MMT nanocomposites. **Progress in Organic Coatings**, v. 62, n. 3, p. 293-298, Mai. 2008.
- (16) NAVARCHIAN, A. H.; JOULAZADEH, M.; KARIMI, F. Investigation of corrosion protection performance of epoxy coatings modified by polyaniline/clay nanocomposites on steel surfaces. **Progress in Organic Coatings**, v. 77, n. 2, p. 347-353, Fev. 2014.
- (17) ASTM E 96 - Standard Test Methods for Water Vapor Transmission of Materials. West Conshohocken, USA, 2016.
- (18) ASTM D 4541 - Standard Test Method for Pull-Off Strength of Coatings Using Portable Adhesion Testers, West Conshohocken, USA, 2009.
- (19) ASTM B 117 - Standard Practice for Operating Salt Spray (Fog) Apparatus1, Conshohocken, USA, 2003.
- (20) ISO 4628 - Paints and varnishes – Evaluation of degradation of coatings – Designation of quantity and size defects, and of intensity of uniform changes in appearance, Geneve, Switzerland, 2003.
- (21) ASTM G 1 - Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens, West Conshohocken, USA, 2016.