



ASPECTOS CINÉTICOS E DESEMPENHO ANTICORROSIVO DE HDL DOPADO
COM INIBIDOR DE CORROSÃO

Elber Vidigal Bendinelli

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

Orientadoras: Isabel Cristina Pereira Margarit-
Mattos
Idalina Vieira Aoki

Rio de Janeiro
Outubro de 2019

ASPECTOS CINÉTICOS E DESEMPENHO ANTICORROSIVO DE HDL DOPADO
COM INIBIDOR DE CORROSÃO

Elber Vidigal Bendinelli

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ
COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE) DA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS
REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM
CIÊNCIAS EM ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS.

Examinada por:

Prof^ª. Isabel Cristina Pereira Margarit-Mattos, D.Sc.

Prof^ª. Idalina Vieira Aoki, D.Sc.

Prof^ª. Adriana da Cunha Rocha, D.Sc.

Prof^ª. Eliane D'Elia, D.Sc.

Prof^ª. Tatiana das Chagas Almeida, D.Sc.

Prof. Eduardo Ariel Ponzio, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

OUTUBRO DE 2019

Bendinelli, Elber Vidigal

Aspectos cinéticos e desempenho anticorrosivo de HDL dopado com inibidor de corrosão / Elber Vidigal Bendinelli – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2019.

XVIII, 142 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadoras: Isabel Cristina Pereira Margarit-Mattos

Idalina Vieira Aoki

Tese (doutorado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2019.

Referências Bibliográficas: p. 126-142.

1. Hidróxido duplo lamelar 2. Revestimentos inteligentes.
3. Cinética de liberação. 4. Imidazol. I. Margarit-Mattos, Isabel Cristina Pereira *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.
III. Título.

"Na vida, não existe nada a temer, mas a entender."

Marie Curie

Dedico esta tese de doutorado às pessoas que sempre me incentivaram e estiveram ao meu lado em todos os momentos da minha vida, *Família Bendinelli*, em especial minha esposa *Aiany* que sempre viu o melhor em mim e me apoiou sempre. Á minha filha *Isis* que está por vir e trazer muita alegria para nossas vidas.

AGRADECIMENTOS

A vida é cheia de mistérios, nós não imaginamos o que nos espera no futuro, as vezes, não conseguimos nos imaginar em um futuro próximo. E quando isso acontece, quase sempre erramos. O porquê de eu estar escrevendo isso na minha tese de doutorado é simplesmente porque sou uma pessoa muito grata a tudo que aconteceu na minha vida até o presente momento. Hoje olho para trás e vejo por tudo aquilo que passei, meu crescimento pessoal e profissional.

Em especial a minha esposa, que sempre me apoiou e aconselhou em todos os momentos da minha vida, sempre tentando me fazer refletir sobre meus atos e decisões, mesmo eu sendo reticente a realizar algumas mudanças, ela nunca desistiu de mim e do nosso relacionamento. Incondicionalmente ela sempre esteve ao meu lado em todos os momentos da nossa vida! Ela sempre colocou nosso relacionamento a frente de tudo e sempre o valorizou em detrimento às facilidades que o mundo atual pode proporcionar.

Aos meus pais e irmão, que sempre foram minha haste onde sempre pude me apoiar nos momentos difíceis e de sofrimento. Meu irmão é minha carne e um grande amigo, com quem sei que sempre posso contar independente de tudo. Agradeço ao meu pai e a minha mãe por me incentivarem e motivarem a continuar estudando e chegar até o ponto atual da vida científica, obrigado pelo apoio financeiro durante tantos anos e por me mostrar diariamente o que é ser uma família, que realmente importa nessa vida.

A minha orientadora, só tenho a agradecer pela oportunidade de construir uma relação de amizade ao longo de todos esses anos. Sou muito grato pela formação como pesquisador e conhecimentos que recebi no LNDC, e especialmente de você. Peço desculpas, pelos momentos que foi rude e incompreensivo. Agradeço a Deus por ter lhe colocado no meu caminho. Não posso esquecer o Prof. Oswaldo Barcia que sempre esteve a postos para me ajudar com a modelagem cinética presente nessa tese. Com carinho muito grande, fica o agradecimento a Prof^a. Idalina Aoki que me recebeu de braços abertos na USP e proporcionou o início de tudo isso.

Agradeço à equipe de Corrosão do Cepel por toda a ajuda na realização dos ensaios e pela compreensão durante os momentos que me ausentei para cuidar do doutorado. Em especial, agradeço ao Sá uma pessoa fantástica de coração imenso que nunca hesitou em me ajudar durante esse trabalho. O mesmo vale para a Edileia (Didi), minha mãezona, que nunca me deixou na mão e sempre se doou muito para os alunos que passam pelo LNDC. Sem vocês eu não teria conseguido chegar ao fim dessa tese.

Resumo da Tese apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências (D.Sc.)

ASPECTOS CINÉTICOS E DESEMPENHO ANTICORROSIVO DE HDL DOPADO COM INIBIDOR DE CORROSÃO

Elber Vidigal Bendinelli

Outubro/2019

Orientadoras: Isabel Cristina Pereira Margarit-Mattos

Idalina Vieira Aoki

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

O objetivo dessa tese foi desenvolver partícula de hidróxido duplo lamelar (HDL) com ação inteligente sobre a corrosão de aço carbono e testar seu desempenho como pigmento anticorrosivo em tinta epóxi. A metodologia consistiu de quatro etapas: i) avaliação da eficiência anticorrosiva e seleção do inibidor de corrosão; ii) síntese de HDLs dopados com inibidor; iii) formulação e caracterização do desempenho de revestimentos pigmentados com HDLs e iv) estudo da cinética de liberação do inibidor pelos HDLs sintetizados. Na primeira etapa, o imidazol foi selecionado por suas características moleculares. Na segunda etapa, dois HDLs foram sintetizados por reconstrução lamelar: HTC-Im e HTCTe-Im. O HTC-Im apresentou maior cristalinidade segundo a DRX, enquanto HTCTe-Im se caracterizou por liberação de maior quantidade de imidazol, com cinética mais rápida, conforme caracterização por espectroscopia UV-Vis. Por esse motivo, HTCTe-Im foi escolhido para ser adicionado como pigmento em tinta epóxi. Na terceira etapa, o desempenho em ensaios de corrosão não apontou vantagens claras no uso do pigmento HTCTe-Im. Na quarta etapa de trabalho se procedeu a caracterização das propriedades de troca iônica e o mecanismo de liberação do inibidor por HTCTe-Im e HTC-Im. Foi verificado que a mistura HTCTe-Im + HTC-Im apresentou sinergia interessante, o HTCTe-Im liberou mais rápido e maior quantidade de imidazol. Já o HTC-Im capturou maior quantidade de cloreto através do mecanismo de troca iônica.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.)

KINENTIC ASPECTS AND CORROSION PERFORMANCE OF LAYERED
DOUBLE HYDROXIDE DOPED WITH CORROSION INHIBITOR

Elber Vidigal Bendinelli

October/2019

Advisors: Isabel Cristina Pereira Margarit Mattos

Idalina Vieira Aoki

Department: Metallurgical and Materials Engineering

The objective of this thesis was to develop layered double hydroxide (LDH) particles with smart action against steel corrosion and to test its performance as pigment in epoxy paint. The methodology consisted of four steps: i) evaluation of anti-corrosion efficiency and selection of corrosion inhibitors; ii) synthesis of inhibitor doped LDH; iii) formulation and performance characterization of LDH pigmented coatings; and iv) study of inhibitor release kinetics by synthesized LDHs. In the first stage, imidazole was selected for its molecular characteristics. In the second stage, two LDHs were synthesized by lamellar reconstruction: HTC-Im and HTCTe-Im. HTC-Im showed higher crystallinity according to XRD, while HTCTe-Im was characterized by the release of a larger amount of imidazole, with faster kinetics, characterized by UV-Vis spectroscopy. For this reason, HTCTe-Im was chosen to be added as pigment in an epoxy paint. In the third step, the performance in the corrosion tests did not point to clear advantages when using HTCTe-Im pigment. In the fourth stage, the characterization of the ion exchange properties and the inhibitor release mechanism by HTCTe-Im and HTC-Im were performed. The HTCTe-Im + HTC-Im mixture was found to show interesting synergy, HTCTe-Im released faster and higher amounts of imidazole. HTC-Im has captured more chloride through the ion exchange mechanism.

SUMÁRIO

| | |
|--|-----------|
| 1. INTRODUÇÃO..... | 1 |
| 1.1. ESTRUTURA E ORGANIZAÇÃO | 2 |
| 1.2. OBJETIVOS | 3 |
| 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 4 |
| 2.1.1. Adição de inibidores de corrosão em revestimentos clássicos | 4 |
| 2.1.2. Mecanismo de autorreparação em revestimentos anticorrosivos | 6 |
| 2.1.3. Revestimentos inteligentes carregados com nanorreservatórios contendo inibidores de corrosão..... | 8 |
| 2.1.4. Revestimentos inteligentes carregados com nanorreservatórios contendo inibidores de corrosão..... | 13 |
| 2.1.5. Revestimentos inteligentes carregados com hidróxidos duplos lamelares contendo inibidores de corrosão | 18 |
| 2.1.6. Estabilidade térmica..... | 22 |
| 2.1.7. Capacidade de troca iônica | 24 |
| 2.1.8. Propriedades morfológicas | 25 |
| 2.1.9. Cristalinidade..... | 27 |
| 2.1.10. Métodos de encapsulamento de inibidores nos HDLs | 29 |
| 2.1.11. Reconstrução das lamelas..... | 30 |
| 2.1.12. Substituição do ânion interlamelar | 32 |
| 2.1.13. Dedução dos modelos cinéticos para adsorção/dessorção..... | 37 |
| 2.1.14. Cinética de adsorção ou dessorção de espécies a partir dos HDLs | 44 |
| 3. SELEÇÃO DO INIBIDOR DE CORROSÃO..... | 47 |
| 3.1. METODOLOGIA EXPERIMENTAL | 47 |
| 3.1.1. Materiais | 47 |
| 3.1.2. Ensaio de perda de massa | 47 |
| 3.1.3. Curvas de polarização anódica | 49 |
| 3.1.4. Técnica de difração de raios-X (DRX)..... | 50 |
| 3.2. RESULTADOS E DISCUSSÃO..... | 50 |
| 3.2.1. Critérios de seleção dos inibidores de corrosão..... | 50 |
| 3.2.2. Ensaio de caracterização de desempenho anticorrosivo | 52 |
| 3.2.3. Desempenho anticorrosivo - nitrato de Ce (III) mais molibdato..... | 52 |
| 3.2.4. Desempenho anticorrosivo de nitrato e cloreto de Ce (III) | 55 |
| 3.2.5. Desempenho anticorrosivo - Imidazol..... | 60 |

| | |
|--|-----------|
| 3.3. CONCLUSÕES PARCIAIS | 62 |
| 4. CARACTERIZAÇÃO DOS HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES..... | 63 |
| 4.1. METODOLOGIA EXPERIMENTAL | 63 |
| 4.1.1. Materiais | 63 |
| 4.1.2. Calcinação..... | 64 |
| 4.1.3. Reconstrução lamelar e substituição interlamelar | 64 |
| 4.1.4. Reconstrução direta em solução de imidazol..... | 65 |
| 4.1.5. Análise termogravimétrica..... | 65 |
| 4.1.6. Microscopia eletrônica de transmissão - MET | 65 |
| 4.1.7. Difração de raios-X..... | 65 |
| 4.1.8. Cinética de liberação do imidazol..... | 66 |
| 4.1.9. Espectrometria de UV-Vis..... | 66 |
| 4.1.10. Determinação do tamanho médio das partículas por eletroacústica..... | 67 |
| 4.2. RESULTADOS E DISCUSSÃO..... | 68 |
| 4.2.1. Microscopia eletrônica de transmissão – MET | 68 |
| 4.2.2. Determinação do tamanho médio das partículas por eletroacústica..... | 69 |
| 4.2.3. Difração de raios-X..... | 71 |
| 4.2.4. Análise termogravimétrica..... | 73 |
| 4.2.5. Cinética de liberação do imidazol..... | 75 |
| 4.3. CONCLUSÕES PARCIAIS | 76 |
| 5. FORMULAÇÃO E DESEMPENHO DOS REVESTIMENTOS..... | 78 |
| 5.1. METODOLOGIA EXPERIMENTAL | 78 |
| 5.1.1. Determinação do índice de absorção de óleo | 78 |
| 5.1.2. Formulação do revestimento anticorrosivo | 78 |
| 5.1.3. Preparação dos corpos de prova | 80 |
| 5.1.4. Permeabilidade ao vapor d'água..... | 82 |
| 5.1.5. Microscopia ótica da camada de tinta..... | 83 |
| 5.1.6. Impedância eletroquímica (EIE)..... | 83 |
| 5.1.7. Medidas com varredura de eletrodo vibratório (SVET)..... | 84 |
| 5.1.8. Ensaio cíclico de corrosão | 85 |
| 5.1.9. Ensaio de imersão em NaCl 3,5% | 85 |
| 5.1.10. Exposição na câmara de condensação de umidade | 85 |
| 5.1.11. Avaliação do desempenho anticorrosivo das chapas pintadas | 85 |
| 5.1.12. Medidas de aderência do revestimento – <i>Pull-off</i> | 86 |

| | |
|--|------------|
| 5.2. RESULTADOS E DISCUSSÃO..... | 87 |
| 5.2.1. Avaliação da propriedade de barreira dos revestimentos | 87 |
| 5.2.2. Avaliação do desempenho anticorrosivo dos revestimentos em ensaios de corrosão | 96 |
| A avaliação de desempenho precisa ser complementada com a análise do avanço de corrosão em torno de incisão no revestimento e com medidas de aderência. | 98 |
| 5.2.3. Avanço de corrosão em incisão | 98 |
| 5.2.4. Medidas com SVET..... | 101 |
| 5.2.5. Avaliação da aderência dos revestimentos | 106 |
| 5.3. CONCLUSÕES PARCIAIS | 109 |
| 6. CINÉTICA DE LIBERAÇÃO DO IMIDAZOL PELOS HDLS..... | 110 |
| 6.1. METODOLOGIA EXPERIMENTAL | 110 |
| 6.1.1. Determinação de cloreto em solução por titulação..... | 110 |
| 6.1.2. Ensaio de perda de massa | 110 |
| 6.2. RESULTADOS E DISCUSSÃO..... | 110 |
| 6.2.1. Estudo da cinética de liberação imidazol..... | 110 |
| 6.2.2. Teste de remoção de cloreto de solução | 117 |
| 6.2.3. Atuação anticorrosiva inteligente dos HDLs | 118 |
| 6.3. CONCLUSÕES PARCIAIS | 123 |
| 7. CONCLUSÕES | 124 |
| SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS..... | 125 |
| AGRADECIMENTOS | 125 |
| REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 126 |

ÍNDICE DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1. Comparação entre a interação do inibidor de corrosão com os revestimentos clássicos e com os inteligentes – Adaptado de [1,19]. | 5 |
| Figura 2. Ilustração esquemática da analogia do processo de autorreparação de um revestimento e a cicatrização humana. | 6 |
| Figura 3. Mecanismo de autorreparação de um revestimento aditivado com microcápsulas contendo um agente autorreparador – Adaptado de [26]. | 7 |
| Figura 4. Liberação de corante vermelho por ruptura das microcápsulas UF. Escala: (a) 110 μm (b) 300 μm [29]. | 10 |
| Figura 5. Sequência de imagens da liberação de um corante vermelho devido à ruptura das microcápsulas UF [30]. | 10 |
| Figura 6. Ação autorreparadora das microcápsulas após 10 dias de imersão em solução de NaCl: (a) revestimento epóxi; (b) revestimento com adição das microcápsulas [6]. | 10 |
| Figura 7. Morfologia de uma microcápsula de uréia-formaldeído (a) e o efeito autorreparador do óleo de linhaça, após exposição atmosférica(b) e (c) [6]. | 11 |
| Figura 8. Microscopias de microcápsulas de poliestireno obtidas pelo método de evaporação de solvente [18]. | 12 |
| Figura 9. Influência do pH na liberação de agentes das microcápsulas: a) e c) microcápsulas abertas; b) e d) microcápsulas fechadas; a) e b) com núcleo de MF; c) e d) com núcleo de CdCO_3 [36]. | 14 |
| Figura 10. Ilustração esquemática do carregamento do inibidor: A) partículas de SiO_2 , B) nanotubos de haloisita e C) cápsulas ocas de polieletrólitos [7]. | 15 |
| Figura 11. Aspecto visual e mapas de correntes iônicas obtidos por SVET, em torno de um defeito na superfície do aço carbono pintado, com diferentes tempos de imersão em NaCl 0,01 mol/L: a) sem nanorreservatório e b) dopado com 10% (m/m) de nanorreservatórios [34]. | 16 |
| Figura 12. Aspecto visual dos corpos de prova pintados, após 720 h de exposição à névoa salina, com e sem as nanopartículas de sílica dopadas com inibidor [33]. | 17 |
| Figura 13. Mapas de correntes iônicas obtidos através da técnica SVET, entorno de um defeito na superfície do aço carbono pintado, com diferentes tempos de imersão em NaCl 0,01 mol/L [33]. | 17 |
| Figura 14. Estrutura da brucita [38]. | 18 |
| Figura 15. Hidróxido duplo de magnésio e alumínio: a) lamelas e b) estrutura [41]. | 19 |
| Figura 16. Análises realizadas no $[\text{Mg-Al-CO}_3]$: a) espectroscopia de infravermelho; b) espécies removidas com a temperatura; c) análise termogravimétrica <i>in situ</i> [54]. | 23 |

| | |
|--|----|
| Figura 17. MEV de diferentes HDLs: a) [Mg-Al-CO ₃]; b) [Mg-Al-NaDS]; c) [Mg-Al-NaDBS] [62]. | 26 |
| Figura 18. Representação esquemática dos possíveis politipos para os HDLs [55]. | 27 |
| Figura 19. Difração de raios-X típica para o [Mg-Al-CO ₃] [64]. | 28 |
| Figura 20. Esquema de reconstrução da estrutura de um HDL [70]. | 31 |
| Figura 21. DRX de amostras de [Zn-Al-Cl]: a) depois da calcinação em diferentes temperaturas; b) reidratadas [74]. | 32 |
| Figura 22. Alguns métodos utilizados na substituição do ânion interlamelar [55]. | 32 |
| Figura 23. Resumo gráfico das rotas de síntese dos HDLs diferenças na cinética de liberação de molibdato [12]. | 35 |
| Figura 24. Efeito da temperatura na liberação de molibdato por HDL reconstruído com tereftalato como ânion intermediário [12]. | 36 |
| Figura 25. Curva de absorção q/q_0 versus τ , controlada pela difusão de poro, para um banho infinito [81]. | 43 |
| Figura 26. Ensaio de perda de massa de aço carbono em soluções contendo molibdato, Ce (III) ou imidazol em diferentes concentrações e combinações. | 49 |
| Figura 27. Estruturas da molécula do imidazol: a) plana b) tridimensional. | 51 |
| Figura 28. Perda de massa para diferentes teores de nitrato de cério mais 0,02 M de molibdato de sódio em solução de NaCl 3,5% após 7 dias de ensaio. | 53 |
| Figura 29. Aspecto visual dos corpos de prova submetidos ao ensaio de perda de massa com diferentes teores de nitrato de cério mais 0,02M de molibdato de sódio. | 54 |
| Figura 30. Difração de raios-X do precipitado encontrado nas soluções contendo nitrato de Ce (III) e molibdato. | 54 |
| Figura 31. Perda de massa após 7 dias de imersão de aço carbono em solução de NaCl 3,5% com diferentes teores de nitrato de Ce (III). | 56 |
| Figura 32. Aspecto visual dos corpos de prova, após 7 dias de imersão em solução de NaCl 3,5% com diferentes teores de nitrato de Ce (III). | 57 |
| Figura 33. Perda de massa após 7 dias de imersão de aço carbono em solução de NaCl 3,5% com diferentes teores de cloreto de Ce (III). | 57 |
| Figura 34. Diagrama de Pourbaix do cério [106]. | 58 |
| Figura 35. Curvas de polarização para 0,01M de nitrato de Ce (III) e de cloreto de Ce (III) em meio de NaCl 3,5%. | 59 |
| Figura 36. Perda de massa para aço carbono com diferentes teores de imidazol em solução de NaCl 3,5%. | 61 |
| Figura 37. Aspecto visual do corpo de prova submetidos ao ensaio de perda de massa com 0,1 M de imidazol após 7 dias de imersão. | 61 |

| | |
|--|-----|
| Figura 38. Polarização anódica e catódica do aço carbono em solução de NaCl 3,5% com adição de diferentes concentrações de imidazol..... | 62 |
| Figura 39. Aparato experimental utilizado na síntese e produção de HDLs. | 64 |
| Figura 40. Curva de calibração para espectrometria de luz UV-Vis construída a partir de padrões de imidazol..... | 67 |
| Figura 41. Imagens de MET do HTCTe-Im: a) aglomerado de partículas, b) partícula isolada..... | 68 |
| Figura 42. Distribuição de tamanho de partícula para os diferentes HDLs..... | 70 |
| Figura 43. DRX para os diferentes HDLs, onde: a) HT, b) HTC, c) HTC-Im d) HTCTe, e) HTCTe-Im. | 71 |
| Figura 44. Termogravimetria dos HDLs: HT, HTC, HTC-Im, HTCTe e HTCTe-Im. ... | 74 |
| Figura 45. Cinética de liberação do imidazol pelo HTCTe-Im e pelo HTC-Im em solução de NaCl 3,5%..... | 76 |
| Figura 46. “Ponto de rocambole” durante ensaio de absorção de óleo de linhaça. | 78 |
| Figura 47. Pintura dos corpos de prova com pistola convencional. | 81 |
| Figura 48. Aspecto visual dos revestimentos aplicados em aço após cura de 7 dias. | 82 |
| Figura 49. Ilustração esquemática de como foi determinada a capacitância e a resistência dos revestimentos e filmes livres:..... | 84 |
| Figura 50. Aspecto visual do entalhe nas amostras pintadas..... | 86 |
| Figura 51. Micrografias de todos os esquemas de pintura com aumento de 200 vezes. | 88 |
| Figura 52. Permeabilidade a vapor d’água de filmes livres das tintas HT, HTC, TED e TEM em comparação com REF e EMA..... | 90 |
| Figura 53. Diagramas de Bode de aço pintado com TEM, TED, HT, HTC, REF e EMA durante imersão em solução de NaCl 3,5%..... | 92 |
| Figura 54. Valores de resistência dos revestimentos calculados das medidas de impedância eletroquímica em chapas pintadas durante imersão em solução de NaCl 3,5%. (a) HTC, HT e EMA; (b) TEM, TED e REF..... | 94 |
| Figura 55. Valores de capacitância dos revestimentos calculados das medidas de impedância eletroquímica em chapas pintadas durante imersão em solução de NaCl 3,5%. (a) HTC, HT e EMA; (b) TEM, TED e REF..... | 95 |
| Figura 56. Aspecto visual após a remoção da película de tinta em torno da região riscada, 6400h de ensaio cíclico e 3100h de exposição ao ensaio de imersão em NaCl 3,5%.... | 99 |
| Figura 57. Frasco contendo imidazol colocado no interior da câmara de radiação ultravioleta. | 100 |
| Figura 58. Difração de raios-X de amostras de imidazol expostas a radiação UV-B. . | 100 |
| Figura 59. Mapas de densidades de correntes iônicas obtidos pela técnica de SVET para as tintas TRZ e EMA. Corrente em $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ | 102 |

| | |
|---|-----|
| Figura 60. Mapas de densidades de correntes iônicas obtidos pela técnica de SVET para as tintas REF e HT. Corrente em $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ | 103 |
| Figura 61. Mapas de densidades de correntes iônicas obtidos pela técnica de SVET para as tintas TEM e TED. Corrente em $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ | 104 |
| Figura 62. Mapas de densidades de correntes iônicas obtidos pela técnica de SVET para a tinta HTC. Corrente em $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ | 105 |
| Figura 63. Resumo dos valores de tensão ruptura ao longo do tempo para cada ensaio de desempenho anticorrosivo. | 107 |
| Figura 64. Resumo da natureza das falhas de aderência após diferentes ensaios de desempenho. | 108 |
| Figura 65. Cinética de liberação do imidazol pelo HTCTe-Im e pelo HTC-Im em solução de NaCl 3,5%. | 111 |
| Figura 66. Modelo de difusão intrapartícula para liberação de imidazol em solução de NaCl 3,5% pelo HTCTe-Im. | 113 |
| Figura 67. Modelo de difusão intrapartícula para liberação de imidazol em solução de NaCl 3,5% pelo HTC-Im. | 113 |
| Figura 68. Modelo de pseudo-segunda ordem para a liberação de imidazol pelo HTC-Im. | 114 |
| Figura 69. Modelo de pseudo-segunda ordem para liberação de imidazol pelo HTCTe-Im. | 114 |
| Figura 70. Quantidade de imidazol liberado pelo HTC-Im para duas concentrações diferentes de NaCl: 0,6M e 0,006M. | 116 |
| Figura 71. Quantidade de imidazol liberado pelo HTCTe-Im para duas concentrações diferentes de NaCl: 0,6M e 0,006M. | 116 |
| Figura 72. Teste de remoção de cloretos pelos HDLs em solução de NaCl 0,6M. | 117 |
| Figura 73. Influência dos diferentes HDLs na taxa de corrosão do aço carbono após 7 dias de imersão em solução de NaCl 3,5%. | 118 |
| Figura 74. Aspecto visual dos corpos de prova após o ensaio de perda de massa com 5,0% (m/m) dos diferentes HDLs e suas misturas após 7 dias de imersão. | 121 |
| Figura 75. Imagem de um pite em aço carbono obtida por microscopia de varredura confocal após 7 dias de ensaio de imersão na suspensão com 5% (m/m) do HTC: a) corrosão representativa e b) imagem 3D. | 122 |

ÍNDICE DE TABELAS

| | |
|---|-----|
| Tabela 1. Alguns trabalhos envolvendo HDLs com aplicação anticorrosiva..... | 21 |
| Tabela 2. Valores de “c” e do espaçamento basal "d" para HDLs contendo diferentes ânions interlamelares [47]. | 28 |
| Tabela 3. Combinações estudadas de cátions bivalentes com trivalentes [39]. | 30 |
| Tabela 4. Trabalhos envolvendo modelagem da cinética de adsorção/dessorção a partir de HDLs..... | 46 |
| Tabela 5. Composição das soluções utilizadas nos ensaios de perda de massa de aço carbono. | 48 |
| Tabela 6. Abreviações para os HDLs utilizados ao longo deste trabalho. | 63 |
| Tabela 7. Medidas de parâmetros dos HDLs obtidos pela medida de eletroacústica..... | 69 |
| Tabela 8. Parâmetros de rede dos HDLs obtidos por DRX..... | 72 |
| Tabela 9. Formulação dos revestimentos com as respectivas relações PVC/CPVC..... | 79 |
| Tabela 10. Valores de densidade e de índice de absorção de óleo dos HDLs..... | 80 |
| Tabela 11. Composição química do aço utilizado como substrato..... | 80 |
| Tabela 12. Descrição da natureza das falhas de aderência. | 87 |
| Tabela 13. Módulos de impedância medidos em 4 mHz após 24 horas e após 11 semanas de imersão em NaCl 3,5% de aço revestido. | 93 |
| Tabela 14. Desempenho anticorrosivo das tintas após os ensaios de corrosão. | 97 |
| Tabela 15. Eficiência de inibição anticorrosiva, pH inicial e final das diferentes suspensões com HDLs utilizadas nos testes de perda de massa..... | 119 |

LISTA DE SIGLAS

Hidróxido duplo lamelar - HDL

Concentração em volume de pigmento - PVC

Concentração crítica em volume de pigmento crítica – CPVC

Ureia-formaldeído - UF

Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier - FTIR

Análise Termogravimétrica - TGA

Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV

Espectroscopia de impedância eletroquímica - EIE

Varredura com eletrodo vibratório – SVET

Layer-by-layer - LbL

Formaldeído melamina - MF

Poli(etilenoimina) - PEI

Poli(estireno sulfonato de sódio) – PSS

Microscopia eletrônica de transmissão - MET

Dodecil sulfato de sódio - NaDS

Dodecil benzeno sulfato de sódio - NaDBS

Difração de raios-X - DRX

Espectroscopia de luz visível - UV-Vis

Potencial de circuito aberto – OCP

Hidrotalcita fornecida pela Sigma-Aldrich sem nenhum tipo de tratamento - HT

HT calcinada em forno tubular a 500 °C durante 3 horas sob fluxo de N₂ - HTC

HTC reconstruída em solução de 0,1 M imidazol - HTC-Im

HTC reconstruída utilizando ácido tereftálico como ânion interlamelar - HTCTe

HTCTe submetida ao processo de substituição do interlamelar do tereftalato pelo imidazol - HTCTe-Im

Ensaio de atenuação ultrassônica - ATT

Revestimento contendo HT - HT

Revestimento contendo HTC - HTC

Revestimento contendo o HDL HTCTe-Im. A preparação consistiu de mistura e dispersão do pigmento na tinta - TED

Revestimento contendo o HDL HTCTe-Im, idêntico ao TED, porém a preparação incluiu moagem da tinta para uniformizar o tamanho de partícula do HDL - TEM

Tinta de base para as preparações sem a adição de nenhum HDL - REF

Tinta rica em zinco, tinta com mecanismo de proteção catódica - TRZ

Tinta epóxi mastic alumínio, tinta com mecanismo de proteção por barreira - EMA

Metil-etil-cetona - MEK

Radiação ultravioleta - UV-B

1. INTRODUÇÃO

O desempenho anticorrosivo de um revestimento está intimamente relacionado com a boa qualidade de sua aplicação, assim como uma preparação de superfície adequada, garantindo ausência de contaminação e boa aderência com o substrato. Além disso, a permeabilidade a espécies corrosivas é um parâmetro intrínseco ao revestimento que deve ser observado para garantir uma boa propriedade de barreira e uma maior vida útil em serviço. No entanto, a degradação do revestimento pode ocorrer devido a fatores externos, como por exemplo: radiação ultravioleta (UV), estresse térmico, ações mecânicas (riscos ou trincas), entre outros [1].

Uma forma de aumentar a vida útil do revestimento é a incorporação de espécies ativas capazes de dificultar a corrosão, os chamados inibidores. A adição direta de inibidores de corrosão na matriz polimérica dos revestimentos pode resultar em desativação do inibidor ou redução das propriedades de barreira do revestimento, ocasionando perdas. Por isso, o desenvolvimento de revestimentos inteligentes que liberem o inibidor somente quando a propriedade de barreira do revestimento estiver comprometida, sem a necessidade de intervenção humana imediata para reparos, vem despertando muito interesse [1,2,3,4].

Os revestimentos inteligentes são caracterizados pelos seus diferentes mecanismos de atuação e por reconhecerem estímulos externos como gatilhos (variação de pH, danos mecânicos, riscos etc.) para o início do seu mecanismo de proteção contra a corrosão. Nesse contexto, existe uma grande gama de partículas ditas inteligentes, que possuem mecanismos diferentes de atuação. Dentre eles podem ser citados os micro reservatórios minerais ou poliméricos, carregados com inibidores de corrosão, dispersos na matriz do revestimento, dando origem a sistemas com proteção ativa que complementam a propriedade de barreira [5,6,7,8,9].

Nesse contexto, os hidróxidos duplos lamelares (HDLs) sintéticos ou naturais são minerais que podem ser utilizados eficientemente como micro reservatórios para inibidores de corrosão, liberando o inibidor encapsulado através do processo de troca iônica e capturando ânions agressivos [10,11]. Devido a esta característica, estes materiais despontaram como potenciais pigmentos para revestimentos anticorrosivos inteligentes, cujo gatilho para sua atuação é o comprometimento das propriedades de barreira do revestimento, pela permeação com meio corrosivo.

Como os HDLs têm lamelas com carga residual positiva, em seu espaço interlamelar são admitidos ânions. Quando os inibidores armazenados em HDLs são oxi-

ânions, (por exemplo, molibdato) atuam passivando o aço. Esse aspecto precisa ser considerado com critério, pois a falta de conhecimento e controle sobre a concentração dos oxí-ânions liberados durante o processo de permeação dos revestimentos, pode resultar no estímulo à nucleação de pites no substrato metálico [10,12]. Por isso, entre os objetivos dessa tese se inclui a síntese de HDLs dopados com imidazol, com caracterização de suas cinéticas de liberação, assim como seu desempenho como pigmento em revestimento anticorrosivo. O imidazol é um reconhecido inibidor de corrosão para aço, que possui molécula planar e com carga deslocalizada [13]. Portanto, em princípio, pode ser admitido no espaço interlamelar de HDLs. Esse tipo de abordagem completa não é comum na literatura.

Nesse contexto, é importante ressaltar que a maior parte das avaliações de desempenho anticorrosivo de revestimentos pigmentados com HDLs dopados com inibidores, se baseia apenas em ensaios eletroquímicos, negligenciando a importância dos ensaios de desempenho anticorrosivo de mais longa duração. Essa metodologia é adotada nesta tese, inclusive comparando o desempenho de revestimentos pigmentados com HDLs com revestimentos de desempenho reconhecido na prática industrial. Um outro aspecto relacionado à originalidade desta tese é que a maioria dos estudos com HDLs se dedica à ligas de Al e Mg, o desempenho de HDLs na prevenção da corrosão do aço carbono dificilmente é abordado.

1.1. ESTRUTURA E ORGANIZAÇÃO

O texto é apresentado em capítulos que justificam e descrevem todo o trabalho desenvolvido, desde as rotas de síntese para preparação dos HDLs até a formulação dos revestimentos junto a AkzoNobel® e os testes anticorrosivos no Centro de Pesquisas de Energia Elétrica (Cepel). Como essa tese envolveu quatro etapas de trabalho com metodologias experimentais próprias, se optou por dedicar a cada uma dessas etapas um capítulo no qual se apresenta a metodologia, seguida dos respectivos resultados e discussão. Abaixo segue a ordem dos capítulos:

- ✓ Capítulo 2 - Revisão bibliográfica
- ✓ Capítulo 3 - Seleção do inibidor de corrosão
- ✓ Capítulo 4 – Síntese e caracterização dos hidróxidos duplos lamelares
- ✓ Capítulo 5 - Formulação e desempenho dos revestimentos anticorrosivos
- ✓ Capítulo 6 - Cinética de liberação do imidazol pelos HDLs
- ✓ Capítulo 7 - Conclusões

- ✓ Sugestões para trabalhos futuros
- ✓ Agradecimentos
- ✓ Referências

1.2. OBJETIVOS

O objetivo geral da tese é desenvolver partícula com ação inteligente sobre a corrosão de aço carbono e avaliar seu desempenho como pigmento em tinta epóxi. Os objetivos específicos são:

- Selecionar inibidor de corrosão para aço carbono, entre o imidazol e diferentes sais de Ce (III), com o melhor desempenho anticorrosivo em meio de cloreto, para ser utilizado na dopagem e reconstrução de hidróxido duplo lamelar Mg-Al.
- Sintetizar, dopar com inibidor e caracterizar a influência desse inibidor na morfologia, estrutura e propriedades dos HDLs.
- Formular e avaliar desempenho anticorrosivo de revestimentos com adição de HDLs.
- Compreender a cinética de liberação do inibidor por cada HDL sintetizado, em meio de cloreto.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A revisão bibliográfica dessa tese procura ser concisa e objetiva, abordando os tópicos que realmente contribuem para o entendimento dos capítulos subsequentes. Na dissertação de mestrado anterior [12] a essa tese de doutorado, foi realizada uma extensa revisão bibliográfica sobre hidróxidos duplos lamelares. Por essa razão, neste trabalho esse tema foi abordado de forma bastante direta.

2.1.1. Adição de inibidores de corrosão em revestimentos clássicos

A forma mais fácil e simples de se adicionar um inibidor de corrosão a revestimento orgânico é na etapa de formulação do mesmo. Para que essa adição seja eficaz é necessário que a espécie inibidora seja, também, não tóxica e compatível quimicamente com o revestimento orgânico. Além disso, o revestimento final deve ter um comportamento reológico razoável, baixa absorção de óleos e de contaminantes [14].

Geralmente, sais inorgânicos contendo ânions, que têm a função de diminuir a velocidade de corrosão do substrato, constituem a maioria das espécies inibidoras de corrosão adicionadas em revestimentos anticorrosivos [14]. A adição de um inibidor de corrosão no momento da formulação de um revestimento pode parecer simples. Porém, nesse processo de mistura podem ocorrer muitos problemas se alguns cuidados/fatores não forem levados em consideração.

A espécie inibidora deve ser solúvel no meio corrosivo, dentro de uma faixa de concentração adequada, caso contrário, ela não terá nenhum efeito. Se a solubilidade da espécie inibidora for muito pequena, isso vai acarretar falta de inibidor na interface revestimento/substrato, conseqüentemente, isso levará a uma baixa eficiência anticorrosiva. Porém, se a solubilidade for muito alta, o substrato pode até ficar protegido. Mas, por um curto período de tempo. Logo, o inibidor vai ser lixiviado para fora do revestimento, comprometendo sua função anticorrosiva. Além disso, a alta solubilidade pode provocar a formação de bolhas e delaminação do revestimento, devido à permeação de água [15].

O principal problema que pode ser causado pela adição direta de espécies inibidoras na matriz do revestimento, é a interação (reação) química entre os componentes da matriz polimérica do revestimento e as espécies inibidoras. O que pode fragilizar as propriedades de barreira do revestimento e, também, desativar o inibidor de corrosão [16,17,18]. Esse ponto acaba dificultando o desenvolvimento de novos revestimentos

dopados com inibidores em sua matriz e, em muitos casos, desqualificando a sua aplicação [15].

A adição direta de um inibidor de corrosão na formulação de um revestimento anticorrosivo (Figura 1) pode, em alguns casos, conferir proteção contra corrosão e características de autorreparação. Mas, na grande maioria dos casos o uso de um inibidor disperso na matriz do revestimento vai provocar o enfraquecimento das propriedades de barreira e, conseqüentemente, perda de proteção anticorrosiva.

A Figura 1 exibe as diferenças de interação química com matriz do revestimento e de liberação do inibidor de corrosão quando o mesmo é adicionado em revestimentos clássicos e em revestimentos inteligentes. A direção direta com inibidor na matriz polimérica do revestimento pode causar lixiviação do inibidor para o meio, ao invés do mesmo chegar na superfície do substrato. Além disso pode haver desativação do inibidor ou degradação da matriz polimérica devido à polimerização do inibidor junto à resina.

Nesse contexto, são necessárias outras estratégias de incorporação de inibidores de corrosão dentro dos revestimentos, como por exemplo, isolar o contato do inibidor dos componentes da matriz do revestimento. O desenvolvimento de revestimentos inteligentes que liberem o inibidor de corrosão somente quando a integridade do metal base estiver comprometida, sob demanda, desponta como solução para os problemas de incompatibilidade entre os inibidores de corrosão e a matriz polimérica [1,2,20,21].

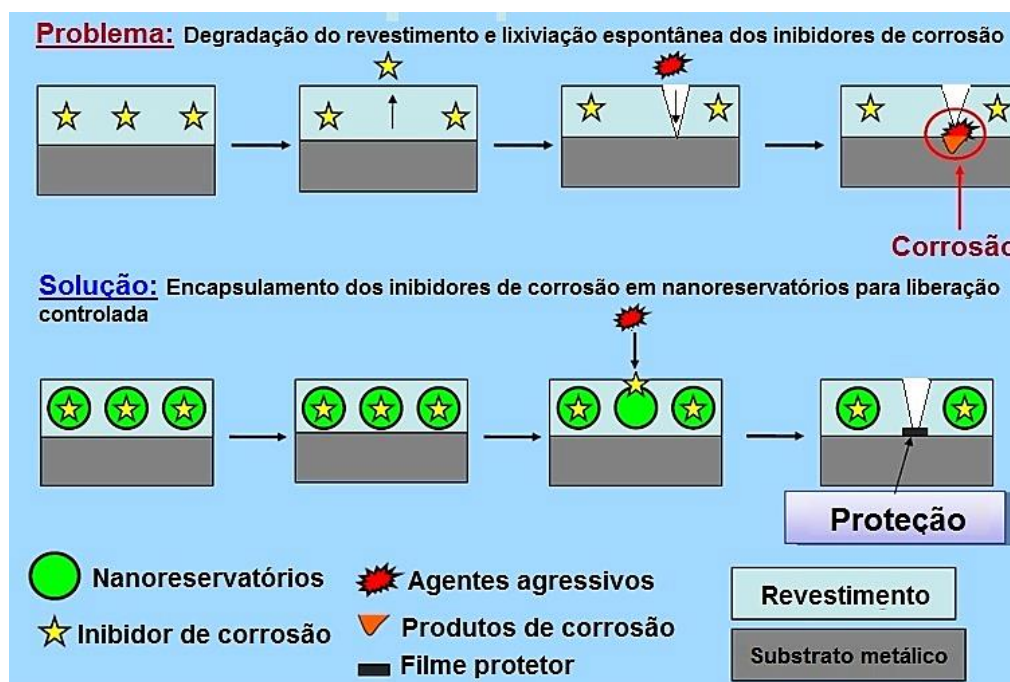


Figura 1. Comparação entre a interação do inibidor de corrosão com os revestimentos clássicos e com os inteligentes – Adaptado de [1,19].

2.1.2. Mecanismo de autorreparação em revestimentos anticorrosivos

Qualquer material que possua a capacidade de retornar ao seu estado original, após sofrer um dano externo do meio no qual está inserido, pode ser considerado um sistema autorreparador. Os materiais autorreparadores, de uma forma geral, podem ser definidos como aqueles que possuem a habilidade de reparar danos automaticamente e autonomamente [15,22].

Os materiais autorreparadores não são mais uma ilusão. Estão próximos os dias em que os materiais sintéticos poderão restaurar a sua integridade estrutural depois de um dano. No estágio atual das pesquisas, pode-se encontrar diferentes materiais capazes de recompor danos de pequena extensão. Porém, as características da região cicatrizada (autorreparada) são inferiores às originais [15,22,8]. Este tipo de propriedade baseia-se no processo natural de cura de feridas e de cortes em espécies vivas, conforme pode ser observado na Figura 2.

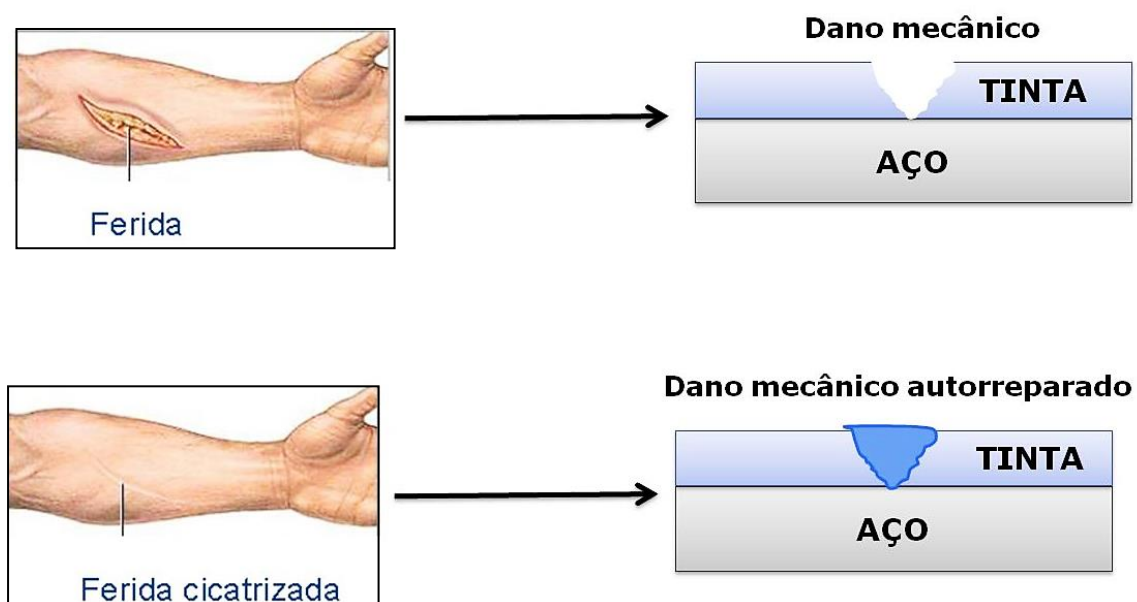


Figura 2. Ilustração esquemática da analogia do processo de autorreparação de um revestimento e a cicatrização humana.

No caso dos revestimentos anticorrosivos, a capacidade de proteger o substrato do meio corrosivo, mesmo que temporariamente, após o revestimento ser danificado, já é considerado por alguns autores, como uma característica de um revestimento autorreparador [4,2,3]. Porém, este fato não é unanimidade na literatura, o conceito de autorreparação também pode ser interpretado como aquele efeito que recupera totalmente as propriedades iniciais do revestimento após um dano [23]. Porém, neste trabalho o efeito

autorreparador não será considerado como a recomposição das propriedades iniciais do revestimento. Mas, sim, como a recomposição da região da danificada com proteção extra do substrato.

Os aditivos auto reparadores podem ser micro ou nanorreservatórios orgânicos, ou inorgânicos, que têm a capacidade de imobilizar ou aprisionar os agentes de reparação, tais como: inibidores de corrosão ou substâncias formadoras de filme (óleos secantes) [18,24].

Os aditivos inorgânicos são muito utilizados para aprisionar inibidores de corrosão em sua estrutura. Por conta da sua morfologia e do tamanho reduzido, esses aditivos são comumente chamados de *nanocontainers*. Por outro lado, os aditivos orgânicos são mais utilizados para aprisionar agentes de reparação, formadores de filme. Os mesmos são comumente conhecidos como microcápsulas por possuírem formato esférico e parede polimérica [25].

A Figura 3 ilustra o mecanismo de reparação de um revestimento contendo microcápsulas formadoras de filme, após um dano mecânico no revestimento. Pode-se observar que após o rompimento das microcápsulas o agente de reparação começa a atuar e forma um filme no local do dano, estancando o processo corrosivo.

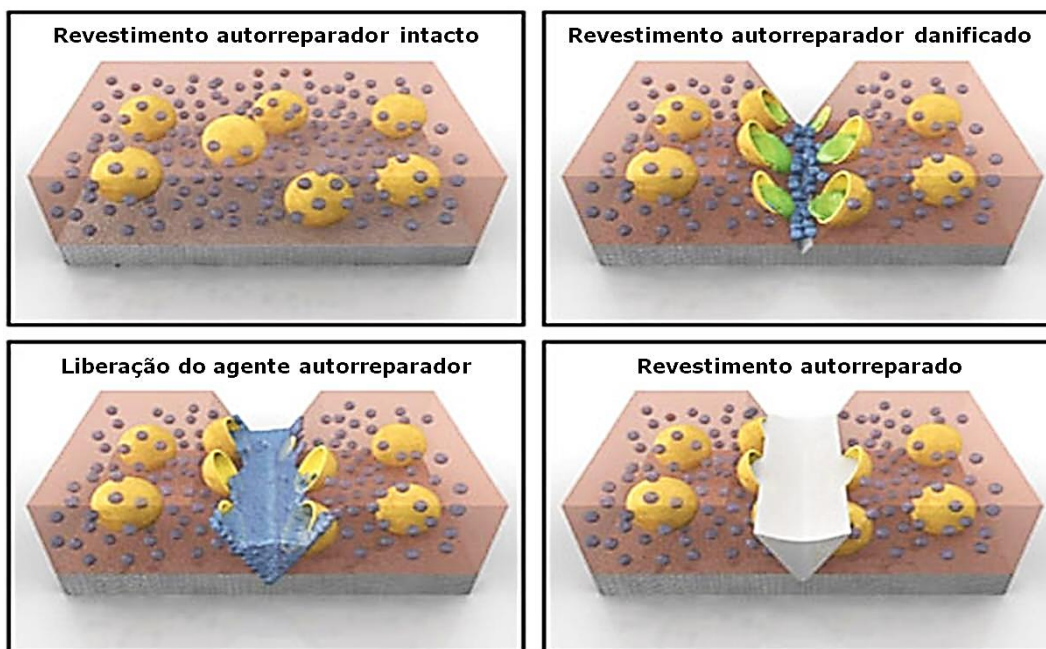


Figura 3. Mecanismo de autorreparação de um revestimento aditivado com microcápsulas contendo um agente autorreparador – Adaptado de [26].

Os tópicos a seguir irão abordar trabalhos focados nos três principais tipos de aditivos inteligentes (autorreparadores) que mais são citados na literatura, para armazenamento de inibidores de corrosão: microcápsulas poliméricas, nanoportadores fabricados de diferentes materiais e hidróxidos duplos lamelares.

2.1.3. Revestimentos inteligentes carregados com nanorreservatórios contendo inibidores de corrosão

O processo de microencapsulamento fornece a possibilidade de combinar propriedades de diferentes tipos de materiais, o que dificilmente é atingido utilizando outras técnicas. Essa característica permite que o microencapsulamento tenha grande potencial de aplicação na indústria de revestimentos anticorrosivos.

A compatibilidade entre o material do núcleo com a casca é um critério muito importante para aumentar a eficiência do microencapsulamento, frequentemente, um pré-tratamento do material do núcleo pode ser necessário para melhorar a compatibilidade entre as partes. O tamanho do núcleo tem papel importante na permeabilidade, na difusão e nas aplicações com liberação controlada de inibidores de corrosão [15,27].

Existe uma grande abundância de polímeros naturais e sintéticos, além de outros materiais, que podem ser utilizados na fabricação da casca das microcápsulas, o que acaba fornecendo grandes possibilidades de escolha. As cascas das microcápsulas podem ser classificadas em três tipos: permeável, semipermeável ou impermeável [15].

- As cascas permeáveis podem ser usadas para a liberação de um componente ativo, como por exemplo, inibidor de corrosão. A liberação do conteúdo do núcleo acontece através de um nanorreservatório permeável e é controlada principalmente pela espessura da parede do reservatório e pelo tamanho dos poros.

- As microcápsulas semipermeáveis são normalmente impermeáveis ao núcleo, mas permeáveis a líquidos de baixa massa molecular. Assim, essas microcápsulas podem ser usadas para absorver substâncias do meio e liberá-las novamente quando levadas para outro meio.

- As cascas impermeáveis isolam totalmente o núcleo e o protegem do ambiente externo. Assim, para liberar o conteúdo do núcleo, as microcápsulas devem ser rompidas por um agente externo, como por exemplo, pressão exterior, fusão do reservatório, dano mecânico, dissolução com solvente, ou ainda degradação sob a influência da luz. Esse tipo de microcápsula é de aplicação mais comum na área de revestimentos anticorrosivos.

Quando as microcápsulas são adicionadas ao revestimento, elas são consideradas pigmentos ou aditivos, a depender da sua função. Sendo assim, sabe-se que há um limite na quantidade de pigmentos e aditivos que podem ser adicionados no revestimento, a chamada concentração em volume de pigmento crítica (PVC). Uma grande quantidade de microcápsulas somada a uma quantidade elevada de outros aditivos pode atingir o CPVC, onde o revestimento está supersaturado com aditivos, o que acaba prejudicando a sua proteção por barreira [28]. Para que as microcápsulas possam desempenhar bem a sua função anticorrosiva no interior do revestimento, as mesmas têm que cumprir os seguintes requisitos [28]:

- Permanecer intactas durante a armazenagem, formulação e aplicação do revestimento.
- Conter quantidade suficiente de inibidores de corrosão com cinética de atuação rápida.
- Ruptura instantânea quando o revestimento é danificado.
- Mostrar boa adesão e compatibilidade com a matriz polimérica.
- Não comprometer as propriedades mecânicas da matriz.

Kumara e colaboradores [29] estudaram a eficácia de várias formulações diferentes de revestimentos autorreparadores utilizados para proteção contra a corrosão atmosférica. Eles sintetizaram microcápsulas com parede de ureia-formaldeído (UF), com diâmetro entre 50 – 150 μm , preparadas por polimerização em emulsão. As microcápsulas foram preenchidas com cinco tipos de agentes autorreparadores e inibidores de corrosão. Os mesmos foram misturados em revestimentos disponíveis comercialmente e foram utilizados como tinta de fundo. Comprovou-se que as microcápsulas rompiam, quando o revestimento foi danificado propositalmente através de um risco, provocando a liberação de um corante vermelho, encapsulado juntamente com o agente ativo (Figura 4) [29]. A mesma metodologia foi usada por White e colaboradores [30] para demonstrar visualmente a liberação do agente encapsulado (Figura 5).

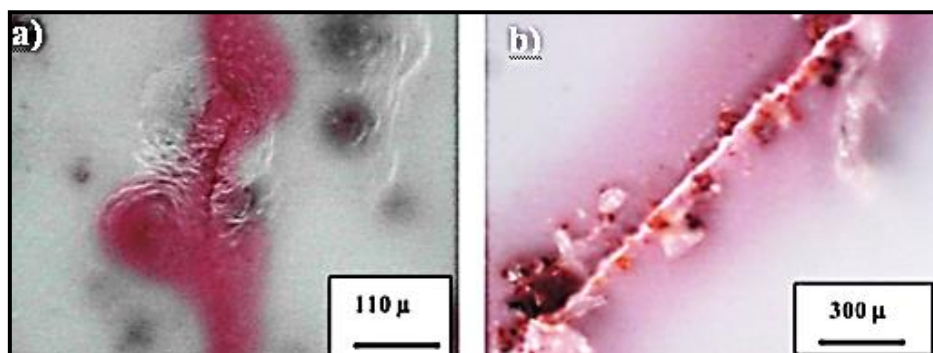


Figura 4. Liberação de corante vermelho por ruptura das microcápsulas UF.

Escala: (a) 110 μm (b) 300 μm [29].

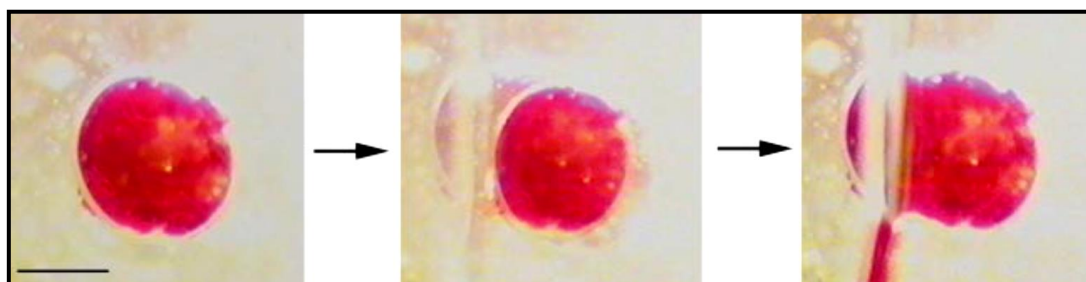


Figura 5. Sequência de imagens da liberação de um corante vermelho devido à ruptura das microcápsulas UF [30].

Samadzadeha e colaboradores [6] encapsularam óleo de tungue (*Aleurites fordii*) por meio de polimerização em emulsão, com casca de ureia-formaldeído (UF). O óleo de tungue foi escolhido para essa função porque quando ele seca há formação de um filme aderente e reticulado, evitando que a água e íons agressivos infiltrem no dano. A cicatrização dos danos mecânicos artificiais está evidenciada na Figura 6.

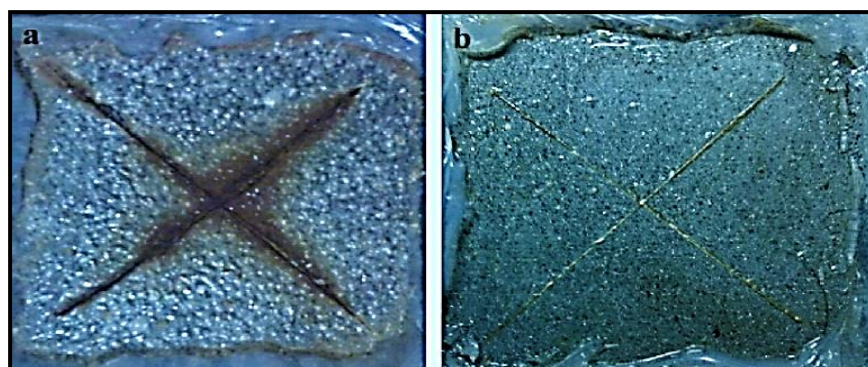


Figura 6. Ação autorreparadora das microcápsulas após 10 dias de imersão em solução de NaCl: (a) revestimento epóxi; (b) revestimento com adição das microcápsulas [6].

Suryanarayana e colaboradores [6] também utilizaram microcápsulas de ureia-formaldeído para encapsular óleo de linhaça através da polimerização em emulsão in situ. O óleo de linhaça foi escolhido como agente autorreparador, pois ele sofre oxidação na presença de oxigênio atmosférico, formando filme aderente e resistente. As características dessas microcápsulas foram estudadas por diversas técnicas: Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Análise Termogravimétrica (TGA) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Neste trabalho, concluiu-se que o óleo de linhaça cicatrizou eficientemente os defeitos realizados propositalmente (riscos) no revestimento (Figura 7). O óleo secante foi liberado a partir do rompimento das microcápsulas quando houve ação mecânica simulada, sem a necessidade da adição de nenhum tipo de catalisador [6].

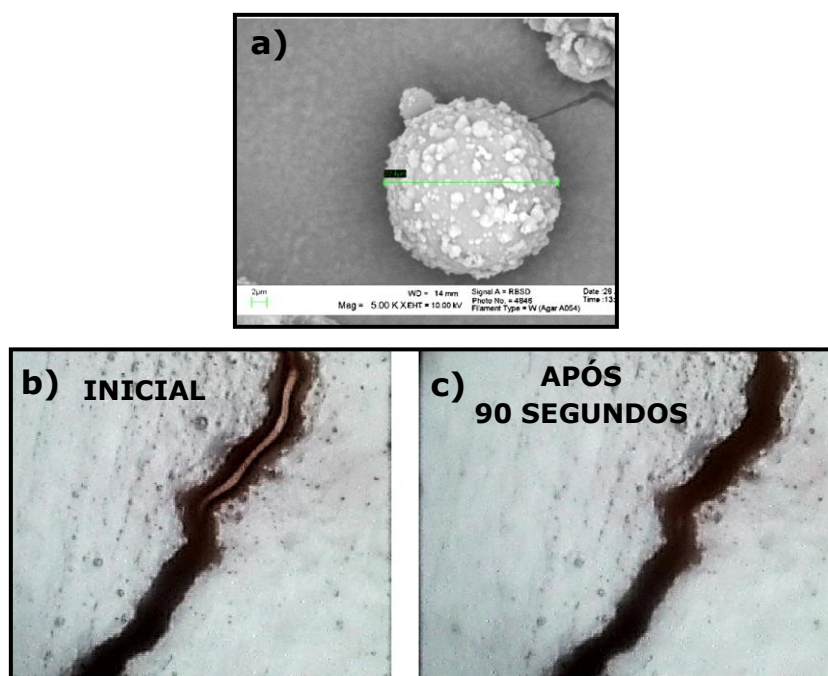


Figura 7. Morfologia de uma microcápsula de uréia-formaldeído (a) e o efeito autorreparador do óleo de linhaça, após exposição atmosférica(b) e (c) [6].

Cotting e Aoki [18] comprovaram a eficiência anticorrosiva e de autorreparação das microcápsulas de poliestireno, preparadas através do método de evaporação de solvente em dupla emulsão, carregadas com octil-silanol e íons de Ce^{3+} [18]. As microcápsulas (Figura 8) foram adicionadas em um revestimento epóxi na proporção de 30% (m/m). Após a cura completa do revestimento, foi realizado um defeito proposital sobre o revestimento até atingir o substrato, para avaliar o efeito de autorreparação

fornecido pelas microcápsulas. O processo corrosivo em torno da região do defeito foi monitorado com espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) e varredura com eletrodo vibratório (SVET), as técnicas demonstraram que as microcápsulas foram rompidas e liberaram o material do interior do seu núcleo, que atuou como inibidor de corrosão na região da incisão [18].

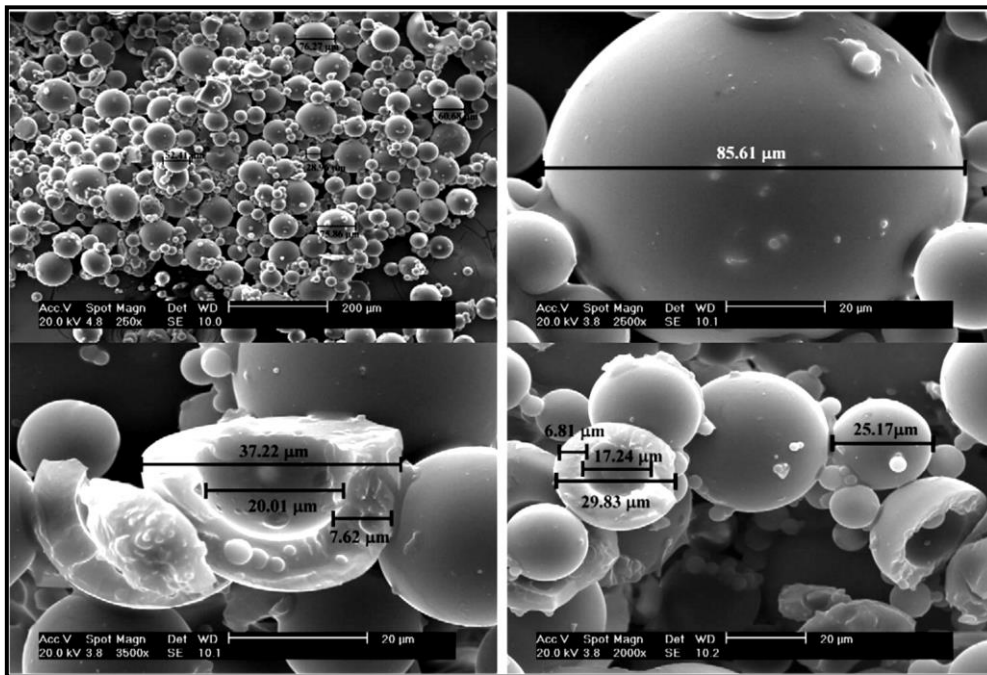


Figura 8. Microscopias de microcápsulas de poliestireno obtidas pelo método de evaporação de solvente [18].

Ao longo da revisão bibliográfica sobre microcápsulas, ficou evidente que as mesmas devem ter paredes mecanicamente fortes para suportar o processo de homogeneização dentro da tinta. Porém, não podem ser excessivamente fortes, caso contrário, elas não se romperam sob demanda, quando o revestimento estiver se degradando. Outra propriedade importante para a aplicabilidade das microcápsulas é a durabilidade, manter os materiais encapsulados e isolados por um determinado tempo até que haja uma demanda para liberá-los, é um pré-requisito fundamental para essa aplicação. No entanto, estudos recentes indicam que a estabilidade das microcápsulas é muito dependente dos parâmetros do processo de encapsulamento o que sugere que a preparação de microcápsulas com certeza é a principal etapa na fabricação de microcápsulas duráveis [22,23,31].

2.1.4. Revestimentos inteligentes carregados com nanorreservatórios contendo inibidores de corrosão

A automontagem de polieletrólitos de cargas opostas (polieletrólitos, nanopartículas e enzimas) é uma ferramenta poderosa para a fabricação de cascas protetoras e filmes finos com multicamadas, através da técnica camada-por-camada ou *layer-by-layer* (LbL). A tecnologia de montagem LbL pode ser utilizada na preparação de nanorreservatórios com propriedades de armazenamento e liberação controlada [7]. Esse tipo de montagem de nanorreservatórios é relativamente nova quando comparada com o encapsulamento [27].

A técnica LbL pode ser usada para fabricar dois tipos de nanorreservatórios: microcápsulas ocas ou nanoportadores (tubos ou óxidos porosos). Porém, a utilização de nanoportadores é mais complexa do que as microcápsulas ocas, pois eles nem sempre vão conseguir proporcionar uma liberação prolongada do inibidor e conseguir evitar a interação do inibidor com a matriz polimérica do revestimento [32].

Nesse contexto, a variação de pH é o estímulo externo ideal para liberação de inibidores carregados em nanorreservatórios formados por polieletrólitos. Como é bem conhecido, a atividade corrosiva pode conduzir a alterações locais de pH, devido à reação catódica. Como a estabilidade dos nanorreservatórios é função do pH, este tipo de gatilho pode ser usado para liberação de inibidores de corrosão [33,34]. Sendo assim, um revestimento inteligente que contém nanorreservatórios ou nanoportadores de polieletrólitos pode perfeitamente ser utilizado para o controle da corrosão, através da liberação controlada do inibidor de corrosão [35].

Antipov e colaboradores [36] preparam microcápsulas utilizando a técnica de encapsulamento *layer-by-layer* (LbL) com núcleos de formaldeído melamina (MF) e carbonato de cádmio (CdCO_3), com posterior destruição do núcleo e obtenção da microcápsula oca. Neste trabalho, concluiu-se que as propriedades de permeabilidade das microcápsulas ocas variam em função do pH e da concentração de cloreto de sódio, independente da substância utilizada como núcleo. Além disso, eles demonstraram que as microcápsulas se fechavam com valores de $\text{pH} > 8$, e se abriam em $\text{pH} < 6$, havendo permeação de macromoléculas para o interior da microcápsula (Figura 9). Segundo os autores, os estados "aberto" e "fechado" da parede da microcápsula se mostraram reversíveis [36]. Esse tipo de nanorreservatório fornece uma grande oportunidade para encapsular e isolar diferentes inibidores de corrosão para aplicações anticorrosivas.

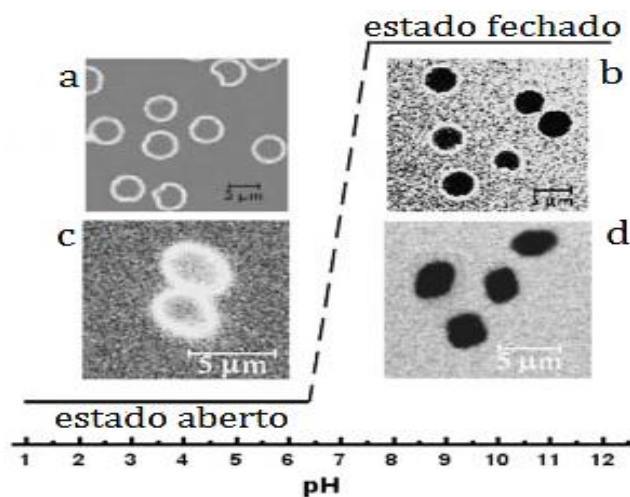


Figura 9. Influência do pH na liberação de agentes das microcápsulas: a) e c) microcápsulas abertas; b) e d) microcápsulas fechadas; a) e b) com núcleo de MF; c) e d) com núcleo de CdCO_3 [36].

Shchukin e Möhwald [7] fabricaram três tipos de nanoportadores para armazenamento de inibidores de corrosão, com diferentes tipos de nanorreservatórios (Figura 10), utilizando a técnica LbL: nanotubos de haloisita modificados com polieletrólitos, partículas de SiO_2 modificadas com polieletrólitos e microcápsulas ocas de polieletrólitos. Os nanoportadores foram carregados com benzotriazol (inibidor de corrosão), a cinética de liberação de cada partícula inteligente foi estudada. Comprovou-se que todos os nanoportadores responderam as variações de pH com liberação do inibidor. Além disso, constatou-se que quando é necessária uma liberação gradativa do inibidor é recomendada a utilização de nanorreservatórios de haloisita. Quando é necessária uma liberação instantânea, o tipo de nanorreservatório utilizado é indiferente. Nesse contexto, nanoportadores com núcleo de sílica (SiO_2) não suportam grandes quantidades de inibidor, pode haver falta de inibidor quando a sua demanda for necessária. Sendo assim, os núcleos porosos são mais promissores [7].

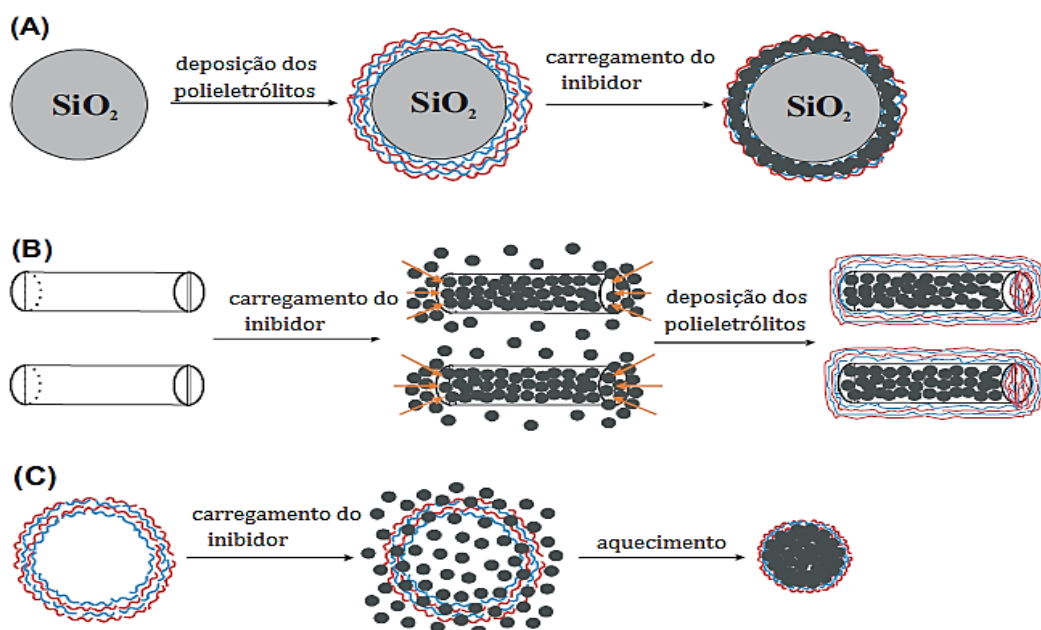


Figura 10. Ilustração esquemática do carregamento do inibidor: A) partículas de SiO_2 , B) nanotubos de haloisita e C) cápsulas ocas de polieletrólitos [7].

Zheludkevich e colaboradores [19] desenvolveram um revestimento anticorrosivo autorreparador para a liga de alumínio 2024. O revestimento consistiu de filme híbrido sol-gel dopado com nanorreservatórios de sílica e zircônia, recobertos com camadas alternadas de polieletrólitos e carregados com benzotriazol. Esse sistema libera o inibidor de corrosão em resposta a alterações de pH causadas pela reação de redução do oxigênio, durante o processo de corrosão. Comparou-se o filme híbrido dopado com o não dopado, e concluiu-se que o filme dopado mantém o substrato protegido por um tempo muito maior. Além disso, confirmou-se a característica autorreparadora do filme híbrido através da técnica de varredura por eletrodo vibratório (SVET) [19].

Falcón e colaboradores [34] produziram através da técnica LbL, nanorreservatórios de sílica e de polieletrólitos, poli(etilenoimina) (PEI) e poli(estireno sulfonato de sódio) (PSS), para armazenamento de dodecilamina (inibidor de corrosão), com intuito de melhorar a proteção anticorrosiva de um revestimento alquídico aplicado em aço carbono. O nanorreservatório foi construído em camadas alternadas da seguinte forma: sílica \rightarrow PEI \rightarrow PSS \rightarrow dodecilamina \rightarrow PSS \rightarrow dodecilamina. Comprovou-se que os nanorreservatórios melhoraram a proteção anticorrosiva do *primer* alquídico através de testes de imersão em NaCl 0,01 mol/L, EIS e monitoramento com SVET das correntes iônicas ao redor de um defeito no revestimento (Figura 11) [34].

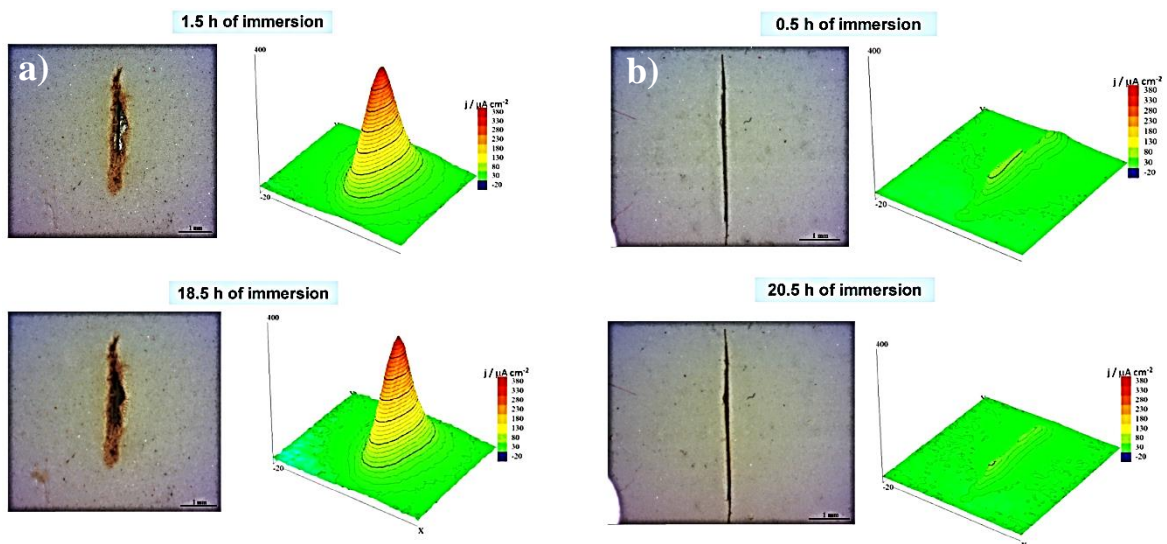


Figura 11. Aspecto visual e mapas de correntes iônicas obtidos por SVET, em torno de um defeito na superfície do aço carbono pintado, com diferentes tempos de imersão em NaCl 0,01 mol/L: a) sem nanorreservatório e b) dopado com 10% (m/m) de nanorreservatórios [34].

Nessa mesma linha, Falcón e colaboradores [33] estudaram a capacidade de armazenamento de dodecilamina por partículas de sílica mesoporosa e sua compatibilidade com um revestimento alquídico para proteção anticorrosiva de aço carbono. Constatou-se que o revestimento inteligente formulado com 15% (m/m) das nanopartículas apresentou excelente propriedade de autorreparação, após exposição na câmara de névoa salina (Figura 12). Este resultado também foi coerente com mapeamento por SVET na região em torno do risco (Figura 13) [33].

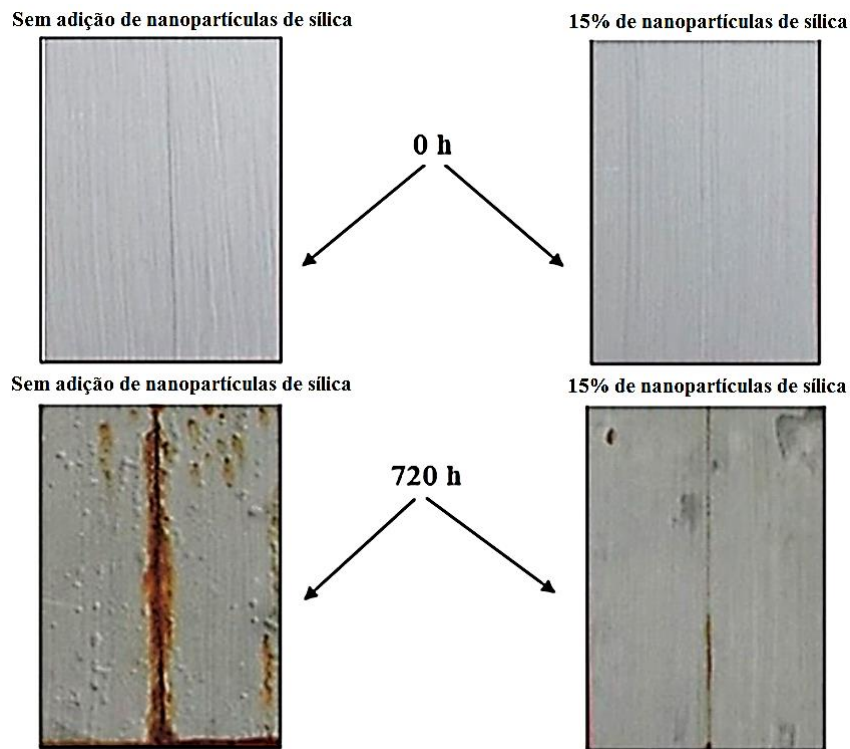


Figura 12. Aspecto visual dos corpos de prova pintados, após 720 h de exposição à névoa salina, com e sem as nanopartículas de sílica dopadas com inibidor [33].

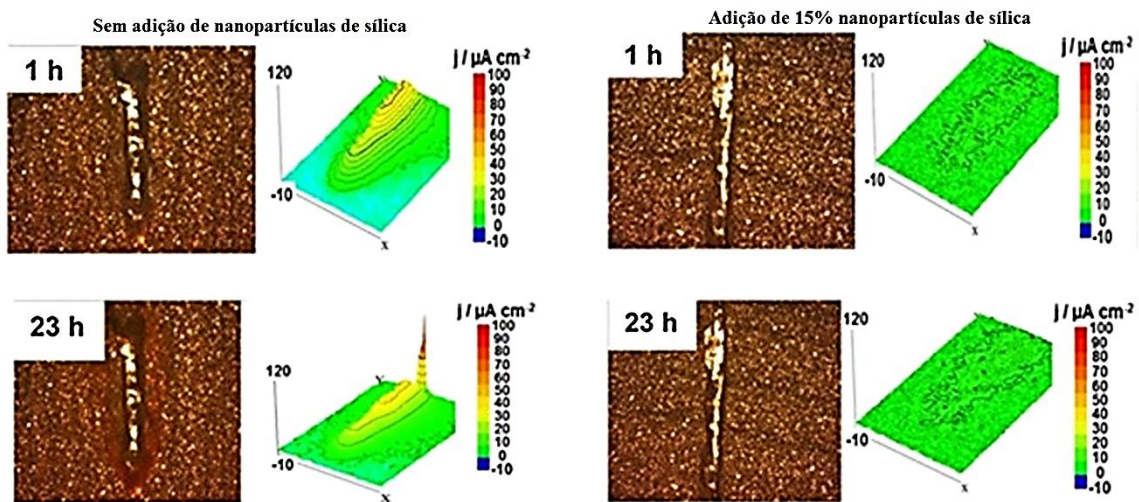


Figura 13. Mapas de correntes iônicas obtidos através da técnica SVET, entorno de um defeito na superfície do aço carbono pintado, com diferentes tempos de imersão em NaCl 0,01 mol/L [33].

O armazenamento de inibidores de corrosão no interior das multicamadas de polieletrólitos tem uma grande vantagem em relação aos outros métodos de microencapsulamento, a liberação do inibidor de corrosão pode ser controlada pela

variação do pH local devido à variação de pH provocada pela reação catódica, do oxigênio [32,11]. Porém, como desvantagem tem-se que esse tipo de nanoportador é menos resistente a choques e impactos mecânicos, o que pode prejudicar a integridade das partículas durante a etapa de homogeneização da tinta. Dessa forma, a adição deste tipo de partícula inteligente é recomendada apenas após a tinta pronta, com dispersão leve para a homogeneização das partículas.

2.1.5. Revestimentos inteligentes carregados com hidróxidos duplos lamelares contendo inibidores de corrosão

O hidróxido duplo lamelar (HDL) foi o microrreservatório estudado neste trabalho devido à capacidade de troca iônica que estas partículas possuem, dependendo da sua rota de síntese [12]. Essa propriedade pode desempenhar um papel fundamental no controle do processo corrosivo e, conseqüentemente, melhorando o desempenho anticorrosivo de um revestimento.

O termo HDL tem sido a nomenclatura mais utilizada nos últimos anos e se refere a características estruturais deste tipo de material, indicando a presença de dois cátions metálicos nas lamelas destes compostos. A estrutura mais comum dos HDLs é semelhante à estrutura da brucita ($Mg(OH)_2$), onde os cátions magnésio estão localizados no centro de octaedros, que possuem em seus vértices ânions hidroxila (Figura 14). Estes octaedros compartilham suas arestas formando camadas planas e neutras de hidróxido de magnésio, que são mantidas juntas por ligações de hidrogênio [37,38]. Quando alguns cátions Mg^{2+} são substituídos isomorficamente por cátions Al^{3+} , as camadas ficam carregadas positivamente. Neste caso, as lamelas são mantidas juntas não apenas por ligações de hidrogênio, como no caso da brucita, mas pela atração eletrostática entre as lamelas positivamente carregadas e ânions interlamelares [37,39].

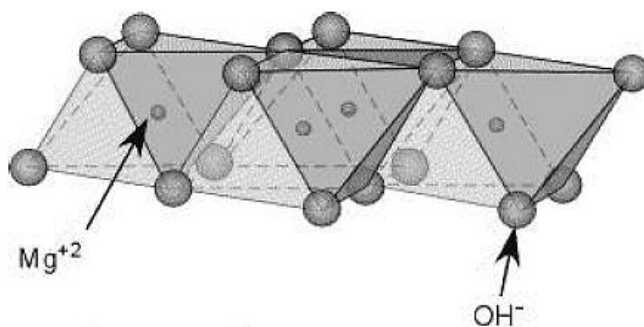


Figura 14. Estrutura da brucita [38].

Entre estas camadas carregadas positivamente (Figura 15a), devido à substituição de íons de magnésio, estão localizados ânions e moléculas de água, que têm a função de estabilizar a carga elétrica da estrutura [40,37], proporcionando um novo formato para as camadas (Figura 15b).

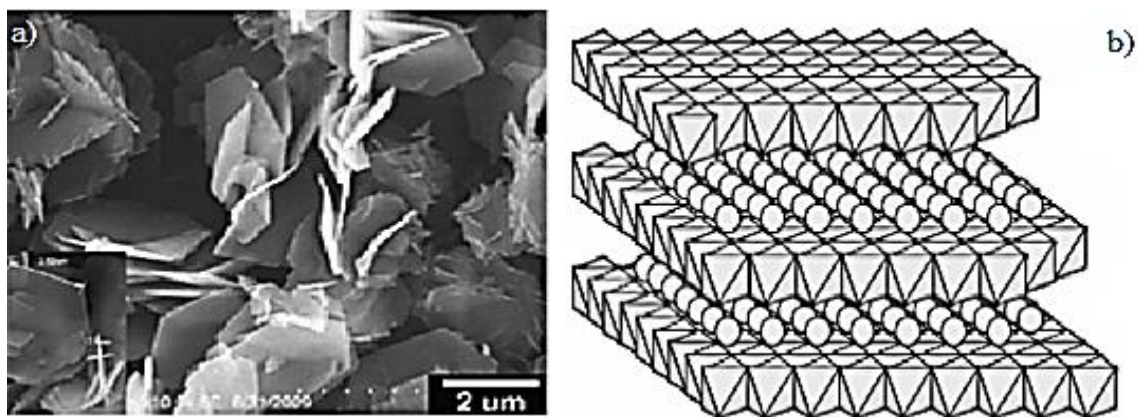
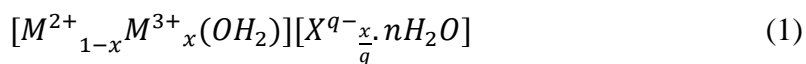


Figura 15. Hidróxido duplo de magnésio e alumínio: a) lamelas e b) estrutura [41].

Os ânions e moléculas de água apresentam-se de forma bastante desordenada em comparação com as camadas positivas, sendo livres para se moverem através de quebra e formação de ligações com as lamelas. A espécie aniônica mais comumente encontrada no domínio interlamelar é o carbonato. Porém, um grande número de ânions, tanto orgânicos como inorgânicos podem ocupar esse domínio interlamelar [42].

A fórmula química do hidróxido duplo lamelar de magnésio e alumínio pode ser apresentada como $Mg_{0,75}Al_{0,25}(OH)_2(CO_3)_{0,5} \cdot 0,5H_2O$ e abreviada para [Mg-Al-CO₃], [HDL-CO₃] ou ainda [Mg-Al] [40,43,44]. A fórmula geral dos HDLs pode ser escrita de acordo com a Equação 1.



onde:

M^{2+} - cátion metálico divalente: Mg, Ni, Zn, Cu, Co, Mn, Fe, Ca.

M^{3+} - cátion metálico trivalente: Al, Fe, Cr, Co, Mn, Ni, Sc, Ga.

X^{q-} - ânion interlamelar de número de oxidação m: CO_3^{2-} , NO_3^- , SO_4^{2-} , $Mo_7O_{24}^{6-}$, etc.

x - razão molar de $M^{2+}/(M^{2+} + M^{3+})$ e pode ter valores de 0,1 a 0,5.

n - estado de hidratação do HDL.

Diferentemente das argilas catiônicas, os HDLs não têm a capacidade de expandir-se para intercalar moléculas neutras e grande quantidade de água. Esta diferença é atribuída à forte interação eletrostática entre as lamelas e os ânions interlamelares. Entretanto, a inserção de moléculas polares é possível, especialmente quando as lamelas já estão intercaladas com ânions volumosos, por exemplo, o $[\text{Zn}_2\text{Cr}(\text{OH})_6]\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, com espaçamento basal de 26,15 Å [47].

Os HDLs podem ser usados para imobilizar e armazenar inibidores de corrosão. Conforme dito anteriormente, a liberação do inibidor pode ser provocada pela troca de ânions inibidores por íons agressivos, como cloreto (Cl^-) e sulfato (SO_4^{2-}), proporcionando um efeito anticorrosivo duplo ao revestimento. Os HDLs naturais e sintéticos podem exercer essa função de micro ou nanoarmadilhas de íons agressivos. Existem diversos trabalhos na literatura que abordam este tipo de comportamento. Por exemplo, Yu e colaboradores [49] sintetizaram revestimento compósito nanoestruturado, composto por resina epóxi mais diferentes materiais para proteção como tinta de fundo na proteção de liga de magnésio e lítio. Neste caso, foram utilizados o HDL $[\text{Zn-Al-MoO}_4]$ preparado pelo método de coprecipitação juntamente com óxido de zinco (ZnO). Neste trabalho, comparou-se o desempenho anticorrosivo de três revestimentos diferentes: revestimento com ZnO e $[\text{Zn-Al-MoO}_4]$, revestimento com ZnO e revestimento com $[\text{Zn-Al-MoO}_4]$. Por fim, concluiu-se através de testes de impedância eletroquímica e exposição à névoa salina que o revestimento aditivado com ZnO e $[\text{Zn-Al-MoO}_4]$ apresentou o melhor desempenho anticorrosivo.

Em um trabalho posterior [50], o mesmo grupo de pesquisa testou o HDL $[\text{Zn-Al-MoO}_4]$ como aditivo em um revestimento para proteção da liga de magnésio AZ31, apresentando também um bom desempenho anticorrosivo.

A Tabela 1 resume alguns trabalhos que abordam o uso de HDLs com aplicações anticorrosivas, pode-se observar que a maioria dos trabalhos aborda ligas de alumínio como substrato, existindo poucos trabalhos estudando aço carbono. Além disso, a falta de ensaios de desempenho anticorrosivo é uma característica comum à maioria dos trabalhos consultados, sem essa ferramenta torna-se difícil relacionar o comportamento do HDL, ou de qualquer produto, com condições semelhantes a condições reais de uso industrial.

Nesse contexto, antes da formulação de revestimentos com os HDLs é necessário buscar substância inibidora de corrosão para aço carbono com capacidade de ocupar o espaço interlamelar do HDL.

Tabela 1. Alguns trabalhos envolvendo HDLs com aplicação anticorrosiva.

| Autor (es) | HDLs | Substrato | Método de síntese do HDL | Função do HDL | Técnicas de caracterização | Principais resultados e conclusões |
|----------------------------------|---|-------------------------|------------------------------------|--|--|---|
| Poznyak e colaboradores [21] | [Zn-Al-NO ₃] [Mg-Al-NO ₃] | Liga de alumínio AA2024 | Substituição aniônica interlamelar | Armazenar o inibidor mercaptobenzotriazol (MBT) | DRX, MEV, EDS, impedância eletroquímica | Os HDLs sintetizados mostraram-se eficientes na redução do processo corrosivo da liga de alumínio. |
| Zheludkevich e colaboradores [1] | [Mg-Al-V ₂ O ₇] [Zn-Al-V ₂ O ₇] | Liga de alumínio AA2024 | Coprecipitação | Armazenar o inibidor vanadato (V ₂ O ₇ ²⁻) | DRX, MEV, EDS e impedância eletroquímica | Os HDLs são efetivos na proteção contra a corrosão, especialmente o [Zn-Al-V ₂ O ₇]. |
| Tedim e colaboradores [2] | [Zn-Al-NO ₃] | Liga de alumínio AA2024 | Substituição aniônica interlamelar | Armazenar vários inibidores de corrosão | DRX, MET e impedância eletroquímica. | A combinação de vários HDLs no mesmo esquema de pintura em diferentes camadas aumenta a vida útil do substrato. |
| Tedim e colaboradores [20] | [Zn-Al-NO ₃] | Aço carbono | Coprecipitação | Nanoarmadilha para cloreto | DRX, cromatografia iônica e permeabilidade a cloreto. | A adição do HDL ao revestimento reduziu drasticamente a permeabilidade do mesmo a cloreto. |
| Stimpfling e colaboradores [51] | [Zn-Al-CO ₃] [Zn-Al-CrO ₄] [Zn-Al-NO ₃] [Zn-Al-EDTA] | Liga de alumínio AA2024 | Coprecipitação | Armazenar vários inibidores de corrosão | Impedância eletroquímica e curvas de polarização | O HDL [Zn-Al-EDTA] apresentou o melhor desempenho anticorrosivo mostrando-se adequado para ambientes com alta concentração de cloretos. |
| Yu e colaboradores [49] | [Zn-Al-MoO ₄] | Liga de magnésio AZ31 | Coprecipitação | Liberar o inibidor de corrosão molibdato (MoO ₄ ²⁻) | Impedância eletroquímica e névoa salina | O revestimento aditivado com ZnO e [Zn-Al-MoO ₄] apresentou o melhor desempenho comparado aos demais revestimentos. |
| Stimpfling e colaboradores [52] | [Zn-Al-Anilina*] [Zn-Al-benzeno**] | Liga de alumínio AA2024 | Coprecipitação | Capturar (armadilha) cloreto e liberar inibidores orgânicos. | DRX, MEV, EDS, impedância eletroquímica e polarização. | Os HDLs sintetizados foram capazes de capturar cloreto e liberar os inibidores orgânicos, caracterizando o processo de troca iônica. |

*substâncias orgânicas derivadas da anilina

**substâncias orgânicas derivadas do benzeno.

No próximo item serão descritas as principais metodologias encapsulamento de inibidores de corrosão encontradas na literatura, as principais propriedades que os HDLs devem possuir para garantir boas propriedades anticorrosivas. Além disso, serão abordados diversos tópicos, presentes na literatura, relacionados com os hidróxidos duplos lamelares.

2.1.6. Estabilidade térmica

Os HDLs sintéticos ou naturais possuem propriedades específicas que os tornam muito atrativos para pesquisa científica e aplicação anticorrosiva, dentre elas pode-se citar: estabilidade térmica, capacidade de troca iônica, propriedades morfológicas e cristalinidade.

O HDL [Mg-Al-CO₃] é o mais estudado em relação a sua estabilidade térmica. A decomposição térmica deste composto origina óxidos mistos de interesse industrial, para catálise e outras aplicações práticas [37]. No caso deste trabalho, a decomposição térmica do HDL [Mg-Al-CO₃] foi utilizada com a finalidade de remover o carbonato do espaço interlamelar e gerar óxidos mistos de Al e Mg, capazes de reconstruir sua estrutura lamelar quando expostos a condições específicas favoráveis, após a etapa de calcinação em atmosfera inerte.

A decomposição térmica de um HDL obedece uma sequência de processos bem estabelecida pela literatura: desidratação, desidroxilação e descarbonatação, originando diversos produtos intermediários, como por exemplo, óxidos simples ou mistos, além de espinélios; e, ocasionando uma série de mudanças nas propriedades físico-químicas dos HDLs [53].

O processo de decomposição térmica do HDL [Mg-Al-CO₃] foi estudado por Yang e colaboradores [54], que concluíram que o processo de decomposição começa com a liberação da água interlamelar entre 70 °C e 190 °C. Porém em atmosfera inerte, este processo pode prosseguir até 200 °C. A primeira etapa de decomposição também pode estar relacionada com a perda de água adsorvida [44]. Posteriormente, começa o processo de desidroxilação, decomposição de parte das hidroxilas. Esta destruição das hidroxilas ocorre entre 190 °C a 300 °C juntamente com a ruptura do carbonato, com liberação de gás carbônico, levando à formação de outros produtos com distância interlamelar menor, como por exemplo, oxi-hidróxido duplo [44,54]. Por fim, na faixa de 280 °C até 580 °C observa-se a decomposição do restante das hidroxilas formando um óxido duplo de magnésio e alumínio (Mg_(1-x)Al_xO_(1+0,5x)), com destruição da estrutura lamelar. Nessa

região não há presença de bandas [44,54]. Esses acontecimentos podem ser observados em resultados de análises na Figura 16.

A decomposição térmica de um HDL contendo $V_{10}O_{28}^{6-}$ e $Mo_7O_{24}^{6-}$ mostra que estes são estáveis em temperaturas até 500 °C [55]. Como o vanadato e o molibdato podem ser inibidores de corrosão, a depender do seu número de oxidação [56], é interessante observar este tipo de característica em HDLs contendo espécies inibidoras de corrosão. Sendo assim, a grande estabilidade térmica destes ânions intercalados torna essas espécies de grande interesse, especialmente como catalisadores [57] e inibidores de corrosão [1]. A literatura também aponta que a densidade de carga da lamela pode influenciar a estabilidade térmica dos HDLs. Este fato pode ser atribuído ao aumento das interações eletrostáticas entre as lamelas e o referido ânion [55,37].

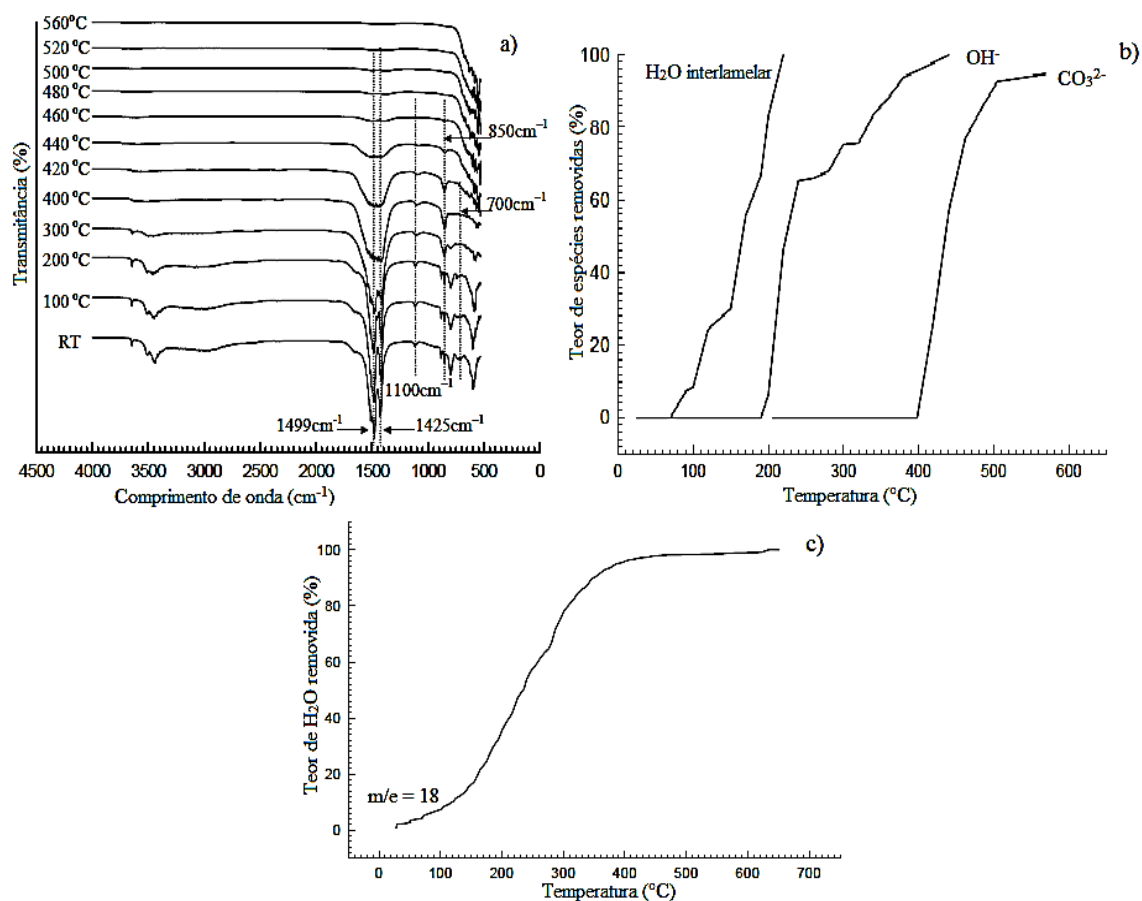


Figura 16. Análises realizadas no [Mg-Al-CO₃]: a) espectroscopia de infravermelho; b) espécies removidas com a temperatura; c) análise termogravimétrica *in situ* [54].

Após o tratamento térmico (calcinação), os oxi-hidróxidos mistos formados podem apresentar uma retenção da morfologia original do HDL, sugerindo que durante a

decomposição térmica o vapor d'água e o dióxido de carbono escapam através da estrutura, sem grande mudança na morfologia cristalina ou perda de alumínio das lamelas [44]. Porém, este fato não é comum, normalmente a estrutura lamelar é complementamente destruída após o processo de calcinação.

As propriedades de área superficial, propriedades básicas e a formação de óxidos, têm encontrado aplicações no campo da catálise heterogênea. A propriedade denominada “efeito memória”, de reconstruir sua estrutura lamelar após colapso da mesma, bem como as propriedades de área superficial, são muito utilizadas em aplicações como purificadores de íons cloretos e na purificação de águas contendo ânions residuais orgânicos ou inorgânicos [58]. Além disso, essa propriedade pode ser utilizada durante a rota de síntese dos HDLs.

2.1.7. Capacidade de troca iônica

A capacidade de troca iônica dos HDLs é uma de suas propriedades de maior importância [39,45]. Esta propriedade depende principalmente da razão entre os cátions metálicos bi e trivalente, a qual determina a densidade de carga da lamela, influenciando a cristalinidade. A capacidade dos ânions de estabilizar a estrutura lamelar também deve ser considerada, pois quanto mais fraca a interação do ânion com a lamela, maior será a facilidade de troca iônica [39].

Os HDLs contendo carbonato não são eficientes para a troca iônica, pois o mesmo estabiliza fortemente a estrutura, dificultando a troca. Enquanto os HDLs intercalados com nitrato ou cloreto são adequados para esta finalidade [46].

Na literatura o HDL [Mg-Al-NO₃] é citado como um material eficiente na remoção de ânions inorgânicos, como cromato e dicromato [59]. Diferentemente das argilas catiônicas, os HDLs não tem a capacidade de expandir-se para intercalar moléculas neutras nem grande quantidade de água. Esta diferença é atribuída à forte interação eletrostática entre as lamelas e os ânions interlamelares. Entretanto, a inserção de moléculas polares é possível, especialmente quando as lamelas já estão intercaladas com ânions volumosos, por exemplo, o [Zn₂Cr(OH)₆]C₁₂H₂₅SO₄.2H₂O, com espaçamento basal de 26,15 Å [47].

Nesse contexto, Kameda e colaboradores [60] estudaram a cinética da captação de Cu²⁺ e Cd²⁺ pelo HDL [Mg-Al] intercalado com citrato (C₆H₅O₇³⁻), malato (C₄H₄O₅²⁻) e tartarato (C₄H₄O₆²⁻). Adicionaram-se os HDLs sintetizados a soluções de Cu²⁺ e Cd²⁺, em pH=5,0, e observou-se que as quantidades de Cu²⁺ e Cd²⁺ diminuíram e sofreram

influência da temperatura. Nesse contexto, foi possível concluir que os íons dos metais pesados foram capturados pela ação quelante dos ânions orgânicos estudados. A conclusão deste trabalho juntamente com os resultados de Cavani e colaboradores [47], mostram que os HDLs também podem capturar cátions e moléculas polares, ao invés de somente ânions, acrescentando mais funcionalidade a este tipo de material.

Em seu trabalho, Chakraborty e colaboradores [61] encontraram e quantificaram traços do ânion carbonato, menores que 1 ppm, no espaço interlamelar do HDL [Mg-Al-NO₃] através da técnica de cromatografia iônica, utilizando um método de supressão química inversa. Como já se sabe, a presença do carbonato na estrutura lamelar é difícil de se evitar, o que acaba por prejudicar a capacidade de troca iônica do material, fato este comprovado pelos autores através da troca iônica em solução contendo cloreto.

Segundo Besse e Leroux [48], os valores de capacidade de troca aniônica dos HDLs podem variar entre 450 e 200 meq/100g, pois valores abaixo de 200 meq/100g não seriam possíveis, já que a razão entre os cátions seria muito baixa para manter a estrutura lamelar do HDL.

Para que os HDLs possuam boas propriedades de troca iônica é fundamental que a estrutura lamelar seja mantida. Por isso, existe grande importância no estudo e conhecimento das propriedades morfológicas dos HDLs.

2.1.8. **Propriedades morfológicas**

A morfologia, área superficial, porosidade e tamanho de partícula são extremamente importantes na caracterização dos HDLs porque podem definir as aplicações dos mesmos. Como adsorventes e catalisadores, por exemplo.

Os métodos convencionais de preparação dos HDLs oferecem controle limitado sobre a morfologia, tamanho de partículas, área superficial e tamanho dos poros. A morfologia destes materiais é avaliada por MEV e microscopia eletrônica de transmissão (MET). Geralmente, quando o HDL é totalmente inorgânico, as imagens de MEV mostram partículas achatadas na forma de hexágonos, aglomeradas em uma forma que muitos autores denominam de “rosa de areia” (*sand-rose*) [39]. Este aspecto pode ser melhor observado na Figura 17, onde temos um HDL intercalado com carbonato e dois diferentes HDLs intercalados com surfactantes aniônicos: dodecil sulfato de sódio (NaDS) e dodecil benzeno sulfato de sódio (NaDBS).

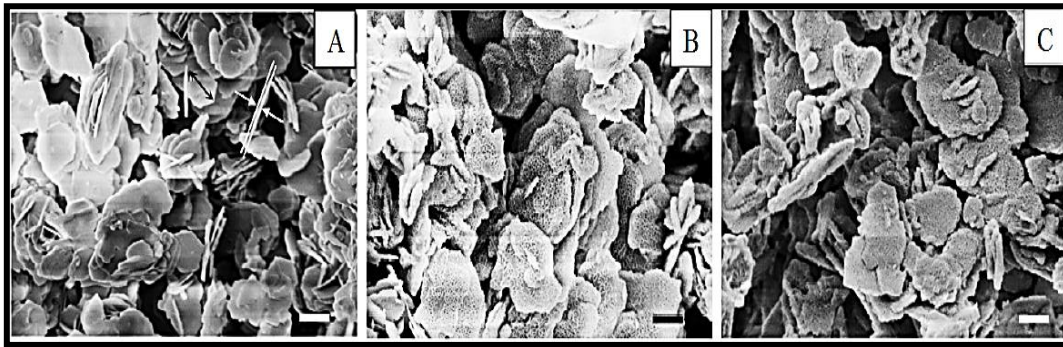


Figura 17. MEV de diferentes HDLs: a) [Mg-Al-CO₃]; b) [Mg-Al-NaDS];
c) [Mg-Al-NaDBS] [62].

Os valores de área superficial específica encontrados na literatura para os HDLs normalmente estão na faixa de 50 a 80 m²/g. Sendo o tratamento hidrotérmico o principal fator que afeta a área superficial dos HDLs. Outros fatores que têm influência na área superficial são o tempo de tratamento, velocidade de adição (na coprecipitação e no método do sal-óxido) e a concentração das soluções utilizadas [55]. Em trabalho publicado anteriormente, esses autores obtiveram HDLs com área superficial específica na faixa de 3 a 26 m²/g [10].

Os HDLs intercalados com ânions orgânicos apresentam área superficial específica menor do que aqueles intercalados com ânions inorgânicos. Isto pode ser explicado pela adsorção dos ânions orgânicos nos poros do HDL. Quando calcinados, os óxidos mistos e/ou oxi-hidróxidos apresentam um aumento de área superficial específica em relação ao HDL original devido à eliminação de moléculas de água e ânion interlamelar [39,10].

Todo sólido apresenta um determinado grau de porosidade, detectável ou não, resultante da existência de cavidades, canais ou interstícios. A porosidade exerce influência sobre algumas propriedades físicas, tais como densidade, condutividade térmica e resistência mecânica. Os HDLs apresentam diâmetro de poros na faixa de 7,5 a 30,0 nm. Quando calcinados a 450 °C, apresentam um aumento na sua área superficial. Com o aquecimento, forma-se um grande número de poros pequenos de raio entre 2,0 a 4,0 nm, correspondendo a cerca de 60% da área superficial do material [37]. Já o tamanho de partícula dos HDLs pode variar bastante, dependendo de fatores como: diferença de composição, cristalinidade, técnica e rota de síntese utilizadas.

2.1.9. Cristalinidade

Como já dito anteriormente, os HDLs podem ser classificados em dois tipos de sistemas cristalinos que diferem na sequência de empilhamento das lamelas. Um sistema é trigonal, com o parâmetro “c” da célula sendo igual a três vezes o espaçamento basal “d”, pertencendo ao tipo 3R; a hidrotalcita se enquadra nesse sistema. O outro sistema cristalino é hexagonal com “c” igual a duas vezes o espaçamento basal “d”, pertencendo ao tipo 2H. Uma terceira sequência de empilhamento foi descrita na literatura pertencente ao sistema hexagonal, designada como 1H, essencialmente relacionada com uma variedade de HDLs altamente hidratados [55,58]. Quando se trabalha com HDLs em condições de umidade relativa muito baixa, deve-se obter um material onde a sequência de empilhamento das camadas resulta no politipo 3R. Para um HDL com este politipo, o espaçamento basal deve ser igual à soma da espessura da camada mais o tamanho do ânion interlamelar. Por outro lado, quando se tem um politipo 1H ou 2H, o espaçamento basal obtido é maior que o resultado da soma da espessura da lamela com o tamanho do ânion interlamelar [5]. Isto pode ser explicado pela presença de moléculas de água entre o ânion e a lamela [12]. A Figura 18 ilustra a diferença entre os politipos 3R, 2H e 1H.

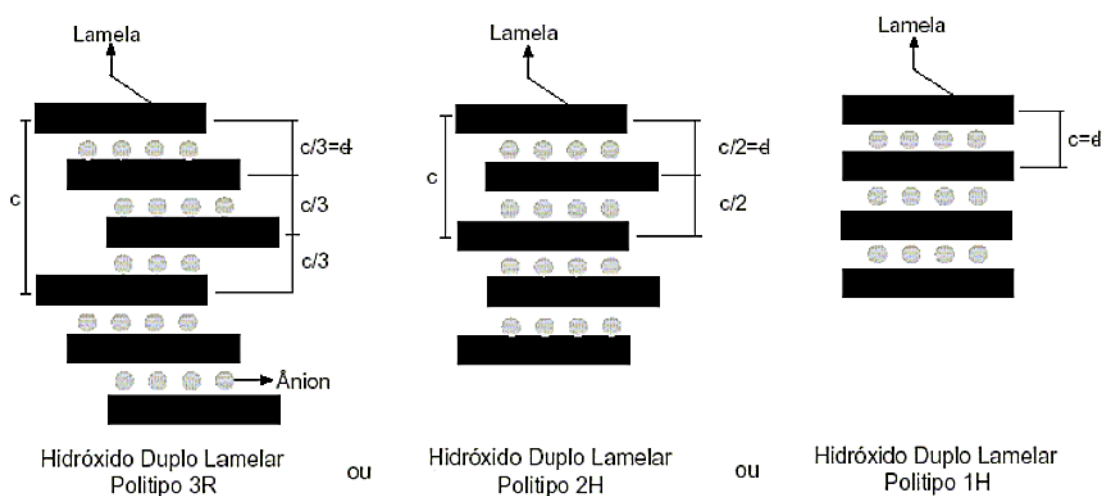


Figura 18. Representação esquemática dos possíveis politipos para os HDLs [55].

O número, tamanho, orientação e a força de ligação entre os ânions e os grupos hidroxila da lamela, determinam o espaçamento na região interlamelar. O valor do espaçamento basal “d”, para uma célula hexagonal depende do parâmetro “c” e deve ser calculado a partir do primeiro espaçamento basal d_{003} (Figura 19) [63].

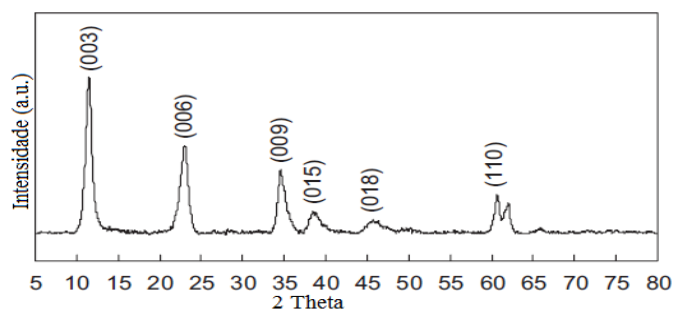


Figura 19. Difração de raios-X típica para o [Mg-Al-CO₃] [64].

O espaçamento basal “d” e o parâmetro de rede “a” podem ser determinados a partir das direções cristalográficas (003), (006) e (110) nos difratogramas [65]. O parâmetro de rede “a” pode ser calculado de acordo com a Equação 1, em função da direção cristalográfica (110) [66]. Já o espaçamento basal “d” pode ser calculado a partir das direções (003) e (006), de acordo com a Equação 2 [66].

$$a = 2 \times d_{110} \quad (1)$$

$$d = \frac{3}{2}(2 \times d_{006} + d_{003}) \quad (2)$$

Os valores do espaçamento basal de diferentes ânions inorgânicos são mostrados na Tabela 2. Em um trabalho anterior, obtiveram-se valores de espaçamento basal (d), com base na Equação 2, para diferentes HDLs fabricados com diferentes rotas de síntese variando entre 22 e 32 Å [10].

Tabela 2. Valores de “c” e do espaçamento basal “d” para HDLs contendo diferentes ânions interlamelares [47].

| Ânion | c (Å) | d (Å) |
|-------------------------------|-------|-------|
| OH ⁻ | 7,55 | 22,65 |
| CO ₃ ⁻² | 7,65 | 22,95 |
| F ⁻ | 7,66 | 22,98 |
| Cl ⁻ | 7,86 | 23,58 |
| Br ⁻ | 7,95 | 23,85 |
| I ⁻ | 8,16 | 24,48 |
| NO ₃ ⁻ | 8,79 | 26,37 |
| SO ₄ ⁻² | 8,58 | 25,74 |
| ClO ₄ ⁻ | 9,2 | 27,60 |

2.1.10. Métodos de encapsulamento de inibidores nos HDLs

Existem diversas rotas para preparar os HDLs, sendo que cada método apresenta vantagens e desvantagens. Geralmente, a síntese deste tipo de material é simples, pouco dispendiosa e pode ser utilizada com facilidade tanto em escala laboratorial quanto em escala industrial. A preparação, caracterização, propriedades e aplicações destes materiais são bem documentadas na literatura [37,67,68].

Os métodos de síntese de HDLs conhecidos são: (i) coprecipitação ou método sal-base, podendo ser realizado com pH variável ou constante; (ii) método sal-óxido; (iii) síntese hidrotérmica; (iv) substituição do ânion interlamelar (a partir de um precursor previamente preparado). Atualmente outros métodos de síntese vêm sendo estudados e podem ser encontrados na literatura, tais como: síntese eletroquímica [45], em emulsão [55], sol-gel [45], com ultrassonificação [55] ou com uso de micro-ondas [69].

Um grande número de HDLs naturais ou sintéticos tem sido estudado para diferentes fins. Para formar a estrutura lamelar de um HDL, os cátions metálicos devem obrigatoriamente apresentar coordenação octaédrica e raio iônico na faixa entre 0,50 a 0,74 Å [39]. Além disso, é possível sintetizar HDLs contendo mais de um cátion bivalente e/ou trivalente, o que amplia ainda mais as possibilidades quanto à composição do HDL [39,40].

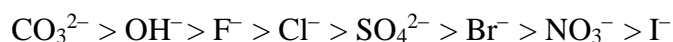
Praticamente não há limitação para a natureza dos ânions que podem compensar a carga residual positiva das lamelas dos HDLs. Entretanto, a obtenção de materiais puros e cristalinos pode se tornar uma tarefa complexa, dependendo do ânion a ser intercalado. Geralmente, ânions inorgânicos simples que apresentam maior relação carga/raio têm tendência maior para serem incorporados no espaço interlamelar, como por exemplo, o cloreto. Isto ocorre porque estes ânions apresentam uma maior interação eletrostática com as lamelas. Para a intercalação de ânions orgânicos, principalmente no caso de polímeros aniônicos, deve-se considerar fatores como a geometria do ânion, interação que ocorre entre os ânions, tamanho e a relação tamanho/carga [39]. A Tabela 3 mostra combinações entre cátions bi e trivalentes utilizadas na síntese de HDLs.

Tabela 3. Combinações estudadas de cátions bivalentes com trivalentes [39].

| Cátions bivalentes | Cátions trivalentes | | | | | | | | | | | | | | |
|--------------------|---------------------|----|----|----|----|----|----|----|-----|----|---|----|---|----|-----|
| | Al | Fe | Cr | Co | Mn | Ni | Sc | Ga | Ti* | La | V | Sb | Y | In | Zr* |
| Mg | X | X | X | X | X | | X | X | | X | X | X | X | X | X |
| Ni | X | X | X | X | X | X | | | | X | | | | | |
| Zn | X | | X | | | | | | | | | | | | |
| Cu | X | | X | | | | | | | | | | | | |
| Co | X | X | X | X | | | | | X | X | | | | | |
| Mn | X | | X | | X | | | | | | | | | | |
| Fe | X | X | | | | | | | | | | | | | |
| Ca | X | | | | | | | | | | | | | | |
| Li** | X | | | | | | | | | | | | | | |
| Cd | X | | | | | | | | | | | | | | |

*tetraivalente, **monovalente

Na preparação de HDLs um fator de grande importância é a capacidade de estabilização da estrutura lamelar pelo ânion intersticial. Quanto maior a capacidade de estabilização mais facilmente o HDL se formará [46]. Em seu trabalho, Miyata [46] classificou e ordenou os ânions mais estudados nas estruturas dos HDLs de acordo com a capacidade de estabilização da estrutura lamelar, resultando na seguinte configuração:



Miyata [46] ainda ressalta que a série proposta ordena os ânions de acordo com parâmetros termodinâmicos, desconsiderando a cinética de formação ou substituição interlamelar. Para conclusões em relação à cinética do processo é necessária uma análise individual para cada caso. Sendo que a cinética depende do tamanho, carga e geometria, tanto do ânion a ser substituído como daquele a ser intercalado [43].

2.1.11. Reconstrução das lamelas

Na literatura consta que Miyata [46] publicou o primeiro trabalho que descreveu a propriedade de reconstrução de HDLs, no qual ele relata o “retorno” da estrutura original do HDL a partir da reidratação do material calcinado. Depois disso, o método foi utilizado na preparação de diversos HDLs e na intercalação de diferentes ânions em HDLs do tipo Mg-Al [57,70,71,72,73,74]. Sendo assim, essa metodologia pode ser usada para encapsular diferentes inibidores de corrosão aniônicos.

Este método é baseado em uma propriedade única chamada de “efeito memória” que os HDLs do tipo [Mg-Al] e [Zn-Al] apresentam [74], podendo ser utilizada como método geral de preparação de diferentes HDLs [71]. No primeiro momento, o HDL contendo um ânion eliminável é calcinado destruindo parcialmente a estrutura, geralmente o carbonato (CO_3^{2-}), formando assim uma mistura de óxidos (Figura 20). Em seguida, esta mistura é reidratada com uma solução aquosa contendo o novo ânion no espaço lamelar [74].

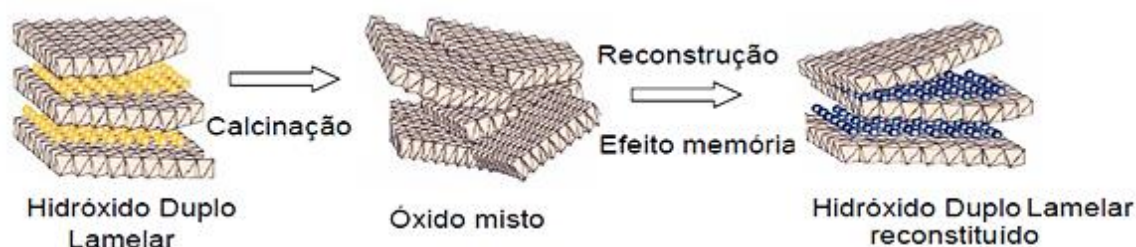


Figura 20. Esquema de reconstrução da estrutura de um HDL [70].

A calcinação deve ser realizada em uma temperatura adequada para decompor e eliminar o ânion interlamelar na forma de gás, minimizando a decomposição das hidroxilas das lamelas e reduzir a formação de óxido misto. A principal limitação deste método é a elevação do valor do pH durante a regeneração da estrutura lamelar. Esta elevação de pH pode levar à intercalação de hidroxilas que competirão com a intercalação do ânion de interesse [47]. Deste modo, a reconstrução em água pura permite a intercalação de ânions hidroxila. Além disso, para que a troca seja realizada com sucesso é necessário evitar o contato do material calcinado com o dióxido de carbono do ar, o que levaria a regeneração da estrutura e intercalação de carbonato [46].

Durante um processo de calcinação mais severo é comum o HDL do tipo [Mg-Al] apresentar segregação da fase tipo espinélio MgAl_2O_4 , o que é incomum em condições brandas de calcinação. A calcinação do HDL do sistema [Mg-Al- CO_3] normalmente é realizada à temperatura em torno de 500 °C por 4 horas [57,74].

Nesse contexto, Kooli e colaboradores [74] estudaram a propriedade de recuperação de HDLs do tipo [Zn-Al-Cl] sintetizados pelo método de coprecipitação com razões de 1 a 5 de Zn/Al. Eles submeteram os HDLs sintetizados a diferentes temperaturas de calcinação com posterior reidratação em diferentes condições. Comprovou-se que os HDLs possuem essa propriedade comparando-se os difratogramas das amostras originais com as calcinadas e, posteriormente, com as amostras reidratadas (Figura 21). Além

disso, se pode afirmar que a razão Zn/Al do HDL reidratado é constante e independente da razão Zn/Al do HDL original [74].

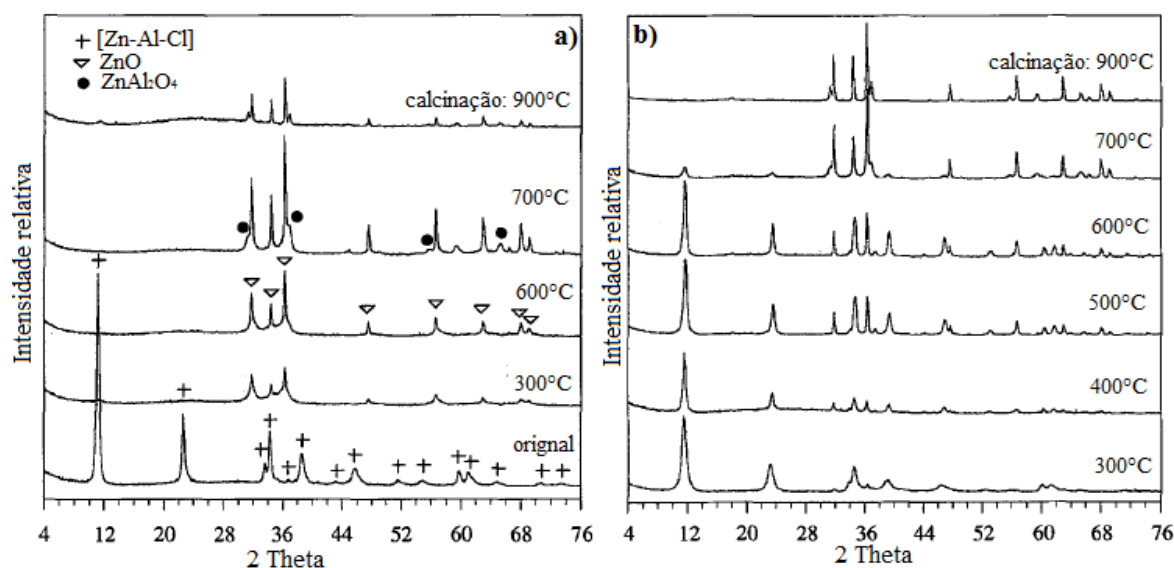


Figura 21. DRX de amostras de [Zn-Al-Cl]: a) depois da calcinação em diferentes temperaturas; b) reidratadas [74].

2.1.12. Substituição do ânion interlamelar

A estrutura lamelar dos HDLs, baseada no empilhamento de camadas positivas, torna altamente favorável a difusão de ânions para o interior da estrutura desde que o ânion seja capaz de estabilizar a estrutura lamelar. Esta propriedade é largamente utilizada na preparação por troca iônica de novos HDLs, por meio da troca do ânion interlamelar, a partir de um HDL precursor [58]. Esta é a forma simples de se trocar o ânion interlamelar, mas não a única. Sendo assim, essa metodologia pode ser usada para encapsular diferentes inibidores de corrosão aniônicos. A Figura 22 demonstra as várias rotas que podem ser utilizadas para substituição do ânion interlamelar.

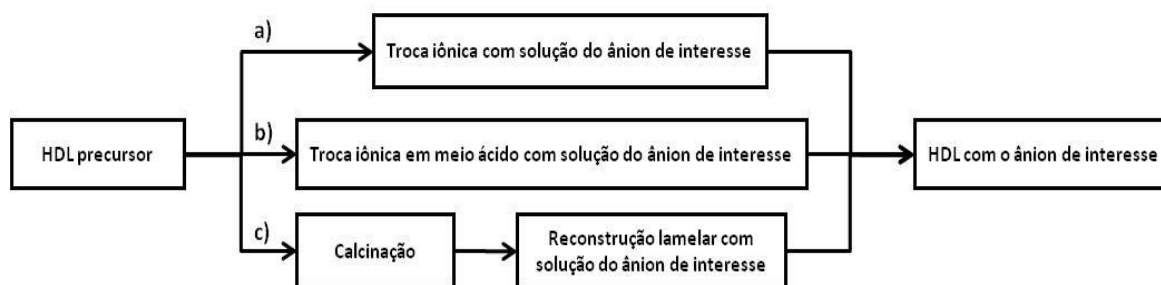
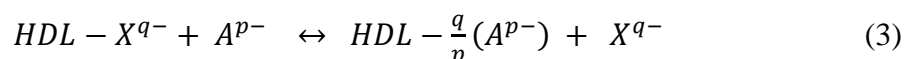


Figura 22. Alguns métodos utilizados na substituição do ânion interlamelar [55].

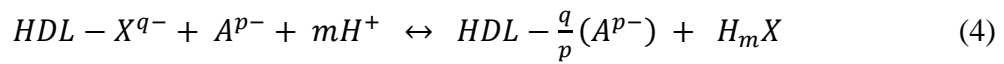
O método troca iônica em solução consiste em uma substituição direta do ânion intercalado do HDL precursor por outro ânion de interesse [58,46,45]. Este método, assim como os demais métodos de síntese indireta, é útil na intercalação de ânions que apresentam tendência em formar sais insolúveis ou complexar os cátions di e trivalentes, ou ainda quando o ânion a ser intercalado não é estável na faixa de pH ideal para a preparação do HDL [58]. A Equação 3 representa a reação geral de substituição direta do ânion interlamelar.



A sequência ânionica de estabilização lamelar, baseada em parâmetros termodinâmicos, proposta por Miyata [46] deve ser levada em consideração antes da utilização deste método. Pode ser necessário utilizar concentrações elevadas do ânion substituinte, para que o equilíbrio da reação seja deslocado para a direita. De forma geral, quanto maior a densidade de carga do ânion, maior será sua atração eletrostática pelas lamelas, portanto maior a possibilidade dele ser intercalado [58].

Este método de substituição do ânion interlamelar tem como principal limitação a eficiência de troca, apesar de haver casos em que a troca chega a 96%, e o que sobra do precursor se caracteriza como impureza [47]. Outro aspecto deste método é a necessidade da utilização de soluções muito concentradas do ânion a ser intercalado (chegando a 4 M), aumentando a possibilidade de ocorrer concomitantemente a adsorção [55].

O método de troca iônica com protonação do ânion interlamelar do HDL precursor, que foi desenvolvido por Bish e Brindley [75], consiste em preparar uma suspensão de um HDL que contém intercalado um ânion suscetível a ataque ácido, como por exemplo: carbonato [75] ou tereftalato [76]. O carbonato é eliminado do meio reacional sob a forma de dióxido de carbono, já o tereftalato permanece na solução, mas na forma de ácido tereftálico. Sobre a suspensão inicial é adicionada uma solução do ácido cuja base conjugada se deseja intercalar. Em alguns casos, não se dispõe diretamente da forma ácida do ânion que se deseja intercalar, então o pH do meio é ajustado pela adição de um ácido cuja base conjugada tem pouca tendência a ser intercalada, como o ácido nítrico [76]. No entanto, é necessário um controle de acidez, visto que pH muito ácido pode provocar a destruição das lamelas do HDL. A Equação 4 representa a reação deste método.



A principal desvantagem deste método consiste na destruição parcial das lamelas. Porém, em alguns casos esse fato pode ser considerado desprezível. Outra limitação é dificuldade na preparação de HDL precursor contendo carbonato, devido à possibilidade de precipitação de carbonato de cátions divalentes. Normalmente este método tem eficiência próxima de 100% na troca iônica. Alguns ânions orgânicos também podem ser intercalados por este método, desde que sejam estáveis em meio ácido [76]

Em sua tese de mestrado, o autor deste texto, Bendinelli [12] realizou o tratamento e a caracterização de hidróxidos duplos lamelares, obtidos através de diferentes rotas de síntese, para armazenamento de molibdato. Visando aplicação dos mesmos em revestimentos orgânicos inteligentes para proteção de aço carbono em meio salino. Porém, constatou-se que a quantidade de molibdato liberada pelos HDLs não promoveu eficiência de inibição satisfatória na proteção anticorrosiva do aço carbono em meio salino [12]. Para a continuidade do trabalho, sendo necessário, buscar substâncias inibidoras para complementar ou mesmo substituir o molibdato.

A Figura 23 é um resumo dos procedimentos experimentais que foram realizados nesse trabalho de mestrado, em busca da rota síntese que pudesse gerar o HDL com maior armazenamento de molibdato. Neste caso, constatou-se através de cromatografia iônica que as diferentes rotas de síntese utilizadas na fabricação dos HDLs, com diferentes ânions intermediários (glicerol, tereftalato, molibdato e carbonato), influenciam fortemente a cinética de liberação do inibidor encapsulado, Figura 23.

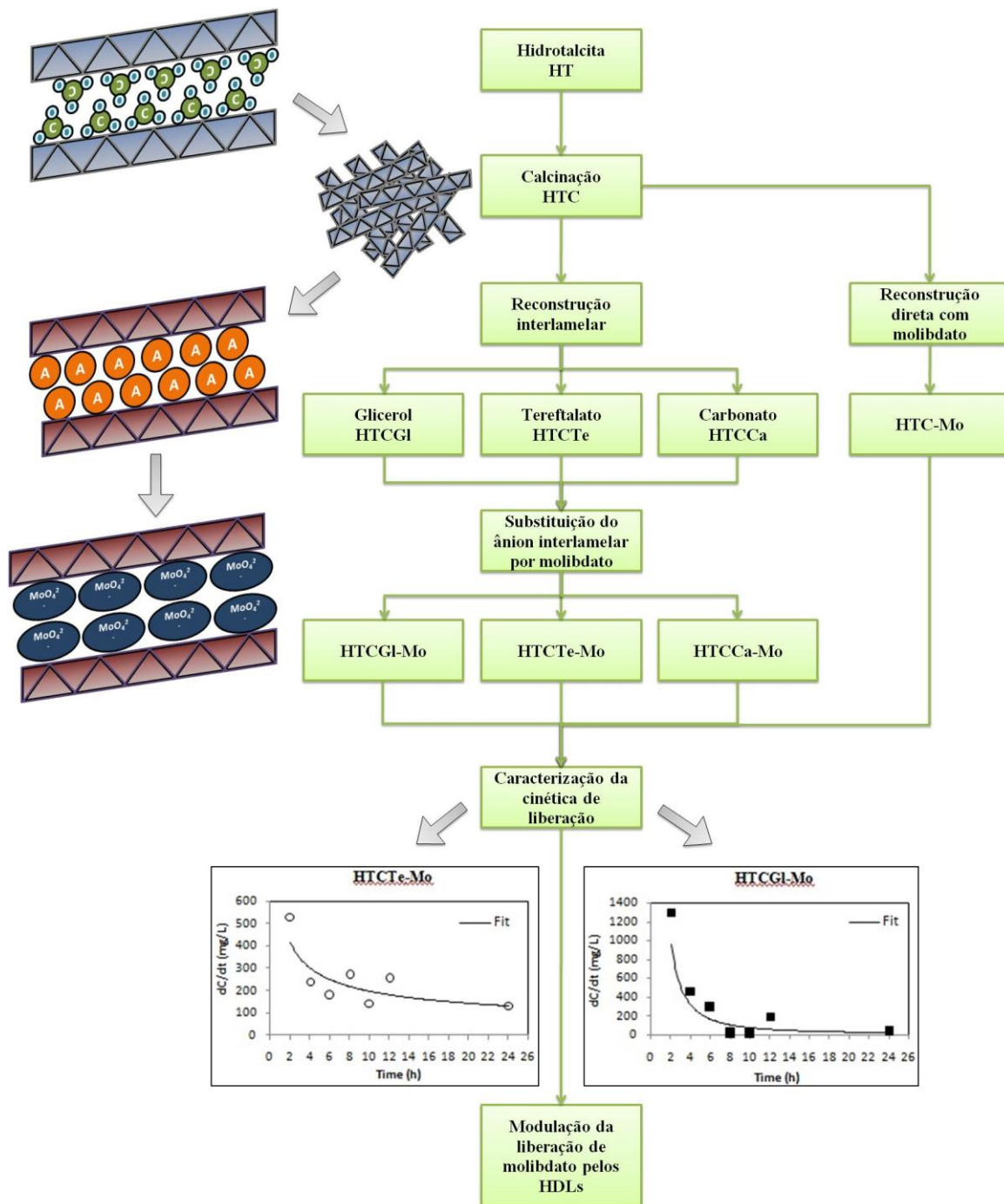


Figura 23. Resumo gráfico das rotas de síntese dos HDLs diferenças na cinética de liberação de molibdato [12].

Bendinelli e colaboradores também confirmaram as propriedades de troca iônica dos HDLs sintetizados e avaliaram a influência da temperatura na quantidade de molibdato liberado em meio de NaCl 3,5%, conforme ilustra a Figura 24 [10].

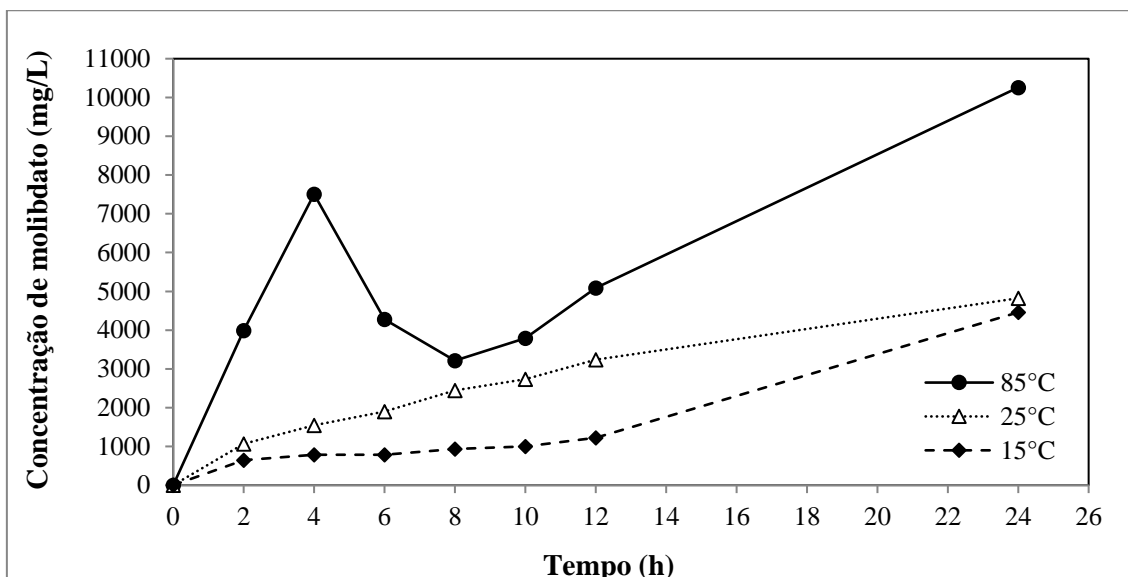


Figura 24. Efeito da temperatura na liberação de molibdato por HDL reconstruído com tereftalato como ânion intermediário [12].

Tornou-se evidente na revisão bibliográfica anterior que a rota de síntese influencia a quantidade e a velocidade de liberação de espécies do interior dos HDLs, o que pode diferenciar e nortear a aplicação anticorrosiva deste tipo de pigmento inteligente. Por exemplo, há situações em que se necessita inicialmente de uma grande quantidade de inibidor, seguida de pequenas liberações ao longo do tempo para recompor a quantidade de inibidor utilizada. Por outro lado, pode haver situações em que é necessária uma liberação gradativa de inibidor ao longo do tempo, sem uma carga grande inicial, mantendo uma concentração mínima de inibidor no meio.

Nesse contexto, convém compreender melhor o comportamento das diferentes cinéticas de liberação do inibidor (dessorção) que serão apresentadas. Isso pode ser realizado através da modelagem dos dados de dessorção de imidazol ao longo do tempo. Para contextualizar, será realizada uma revisão bibliográfica sobre os principais modelos que foram utilizados nessa tese.

A compreensão e uso de modelos cinéticos pode ajudar na correta utilização das partículas inteligentes de acordo com seu potencial de liberação de inibidor ao longo do tempo, podendo ser diferenciadas partículas com liberação rápida e lenta. Além disso, podem ser caracterizadas partículas com liberação em grande quantidade e aquelas com liberação gradual. Para isso, é interessante mostrar em que se baseia cada modelo utilizado.

2.1.13. Dedução dos modelos cinéticos para adsorção/dessorção

Os modelos cinéticos descritos abaixo serão testados para descrever o processo de liberação de imidazol a partir dos HDLs em solução de NaCl em diferentes concentrações. Por isso, torna-se importante fundamentar no que se baseiam os modelos em questão. Será discutido o fato de a maior parte dos modelos ter sido desenvolvida para adsorção (captura) de espécie em solução. Nessa tese, vamos modelar cinéticas de dessorção, ou seja, liberação de uma espécie em solução. Para isso serão abordadas quais devem ser as considerações que devem ser feitas para que essa adaptação possa ser realizada.

➤ Modelo de cinética de primeira ordem

Um modelo genérico para descrever uma cinética de primeira ordem para captura de uma espécie reagente em solução (adsorção) por um sólido adsorvente pode ser deduzido a partir da Equação 5.

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1[A] \quad (5)$$

Onde: $[A]$ é a concentração da espécie reagente no meio. Como essa concentração diminui com o passar do tempo, utiliza-se o sinal negativo na frente da expressão $(- (d[A])/dt)$, então tem-se uma velocidade positiva. k_1 é a constante de velocidade do processo de adsorção, q_t é a quantidade adsorvida em qualquer instante de tempo t (mg/g) enquanto o sistema caminha para o equilíbrio, q_e é a quantidade adsorvida quando o sistema atinge o equilíbrio (mg/g). O significado de q_e fica claro quando se observa a equação de Freundlich [77] (Equação 6).

$$q_e = K C_e^{\frac{1}{n}} \quad (6)$$

onde: K e n = parâmetros cinéticos de Freundlich e C_e é a concentração na solução após o equilíbrio ser alcançado.

Com base na Equação 6, constata-se que o q_t está totalmente relacionado com o processo de adsorção, o mesmo ocorre com q_e , quando o sistema atinge o equilíbrio. É óbvio que à medida que q_t aumenta, a concentração $[A]$ diminui. Se for levada em consideração uma cinética homogênea, pode-se expressar $[A]$ em um instante qualquer, como $[A] = [A]_0 - x$, onde x é quantidade de produto que se formou. Neste caso,

considera-se que [A] diminui a partir de uma concentração inicial $[A]_0$, em $t = 0$, transformando-se em produto. No caso da adsorção de espécies em solução por meio de um adsorvente, o produto x pode ser considerado igual a q_t . Quando toda a quantidade de A disponível se transforma em produto, a concentração relativa [A] tende a zero. Porém, [A] não chega à zero, porque antes disso acontecer o sistema atinge o equilíbrio. Se a concentração na solução (C) atinge o valor de C_e , presente no modelo de Freundlich, tem-se uma situação que pode ser considerada que a concentração [A] chega a zero. Nestas circunstâncias pode-se fazer a consideração de que $[A] = q_e - q_t$. Logo, tem-se a Equação 7.

$$-\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (7)$$

Integrando a Equação 7 entre os limites: $t = 0, q_t = 0$ e $t = t, q_t = q_t$, tem-se:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 t \quad (8)$$

A Equação 8 é uma equação considerada de pseudo-primeira ordem. É importante destacar que alguns autores chamam esta expressão como, simplesmente, de cinética de segunda ordem e outros de pseudo-primeira ordem [77,78]. Quando se usa como variável a quantidade de espécie adsorvida (q) convém usar a definição de pseudo-primeira ordem.

➤ Modelo de cinética de segunda ordem

Um modelo genérico para descrever uma cinética de segunda ordem para captura de uma espécie reagente em solução (adsorção) por um sólido adsorvente pode ser deduzido a partir da Equação 9.

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_2[A]^2 \quad (9)$$

Levando-se em consideração as mesmas premissas adotadas para o modelo cinético de primeira ordem, pode-se considerar $[A] = q_e - q_t$. Logo, tem-se a Equação 10.

$$-\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (10)$$

Após a separação de variáveis e integração entre os limites: $t = 0, q_t = 0$ e $t = t, q_t = q_t$, tem-se as Equações 11, 12 e 13.

$$\frac{dq_t}{(q_e - q_t)^2} = -k_2 dt \quad (11)$$

$$\int_0^{q_t} \frac{dq_t}{(q_e - q_t)^2} = -k_2 \int_0^t dt \quad (12)$$

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + k_2 t \quad (13)$$

Após a separação e manipulação de variáveis obtêm-se as Equações 14 - 17.

$$q_e = q_e - q_t + k_2 q_e (q_e - q_t) t \quad (14)$$

$$q_t = k_2 q_e^2 t - k_2 q_e q_t t \quad (15)$$

$$q_t = k_2 q_e^2 t - k_2 q_e q_t t \quad (16)$$

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1 + k_2 q_e t}{k_2 q_e^2 t} = \frac{1}{k_2 q_e^2 t} + \frac{1}{q_e} \quad (17)$$

Por fim, multiplicando todos os termos da Equação 17 por t , obtêm-se a Equação 18.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (18)$$

A Equação 18 é uma equação de pseudo-segunda ordem pelo mesmo motivo apresentado no modelo de pseudo-primeira ordem (Equação 8).

➤ Modelo de difusão intrapartícula

Para se deduzir o modelo de difusão intrapartícula é necessário abordar o estudo do processo difusivo em uma esfera [79]. Embora essa abordagem não envolva o processo

físico de adsorção ou dessorção, posteriormente poderá ser observado que essa consideração é essencial para o desenvolvimento do modelo da difusão intrapartícula.

Se restringirmos o nosso estudo a casos em que a difusão na superfície da partícula esférica é radial, a equação de difusão para um coeficiente de difusão constante é dada pela Equação 19, considerando coeficiente de difusão (D) e raio da esfera (r).

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C}{\partial r} \right) \quad (19)$$

Neste caso, quando se defini $u = Cr$, em que Cr é a concentração radial da solução, pode-se reescrever a Equação 19 como a Equação 20.

$$\frac{\partial u}{\partial t} = D \frac{\partial^2 u}{\partial r^2} \quad (20)$$

A Equação 20 representa o fluxo linear em uma única dimensão, sendo assim, as soluções de muitos problemas de fluxo radial em uma esfera podem ser deduzidas imediatamente a partir dos problemas lineares correspondentes. Considerando-se a concentração superficial constante e as condições de contorno presentes nas Equações 21 – 23.

$$u = 0 \text{ em } r=0 \text{ e } t > 0 \quad (21)$$

$$u = aC_0 \text{ em } r = a \text{ e } t > 0 \quad (22)$$

$$u = rf(r) \text{ em } 0 < r < a \text{ e } t = 0 \quad (23)$$

Onde: C_0 é a concentração constante na superfície da esfera. Estas são as equações de difusão em um plano de espessura “a”, com suas extremidades, $r = 0$ e $r = a$, mantidas em zero e aC_0 , respectivamente, e com a distribuição inicial $rf(r)$. Se a esfera está inicialmente em uma concentração uniforme C_1 e a concentração de superfície é mantida constante em C_0 , a solução é dada pela Equação 24 [79].

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(-\frac{Dn^2\pi^2 t}{a^2}\right) \quad (24)$$

Em que, observam-se as seguintes condições: $M_t = C - C_1$, $M_\infty = C_0 - C_1$ e $\frac{M_t}{M_\infty}$ é a quantidade de substância se difundindo entrando e saindo da esfera.

Se considerarmos um processo de adsorção do soluto presente em uma solução sobre partículas, também presentes na solução, geralmente a descrição do processo é baseada em uma ou mais das seguintes etapas mecánísticas [80]:

- Difusão do soluto da solução para o filme que envolve a partícula;
- Difusão do filme para a superfície da partícula (difusão externa);
- Difusão do filme para os locais internos (difusão de superfície ou difusão de poro).

Considerando que a difusão de poro é a única etapa de controle da velocidade do processo de adsorção e a concentração de superfície é constante, o balanço de massa pode ser dado pela Equação 25 [81]. Adiciona-se a condição de contorno, $C = C_0$ em $r = R_p$, em que R_p é a resistência de polarização.

$$D_p \nabla C = \rho_{\text{partículas}} \partial q / \partial t \quad (25)$$

Na Equação 25, $D_p \nabla C$ é o fluxo de massa (massa por unidade de tempo e unidade de área) do adsorvato dentro do poro. Este fluxo de massa no poro ocorre através de um coeficiente de difusão D_p devido ao gradiente de concentração ∇C . Este fluxo de massa é igual à quantidade adsorvida, “q” (extensão de adsorção) variando com o tempo, $\partial q / \partial t$, multiplicada por $\rho_{\text{partículas}}$ (densidade de partículas). A quantidade adsorvida e a concentração no poro são consideradas em equilíbrio local, de modo descrito pela Equação 26. Para levar em conta a adsorção, Susuki [81] considerou a isoterma de Freundlich descrita pela Equação 27.

$$q = q(C) \quad (26)$$

$$q(C) = k_F C^{1/n} \quad (27)$$

Para resolução da Equação 25, deve-se reescrever a equação numa forma adimensional definindo-se as variáveis como: $X = C/C_0$; $Y = q/q_0$; $\rho = r/R_p$; $\tau = (D_p t/R_p^2)(C_0/\rho_s q_0)$. Têm-se, então, as Equações 28 e 29.

$$D_p \nabla C = D_p \left(\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C}{\partial r} \right) = \frac{D_p C_0}{R_p^2} \left(\frac{\partial^2 X}{\partial \rho^2} + \frac{2}{\rho} \frac{\partial X}{\partial \rho} \right) \quad (28)$$

$$\rho_s \frac{\partial q}{\partial t} = \frac{D_p}{R_p^2} \frac{C_0}{\rho_s q_0} \frac{\partial Y}{\partial \tau} \quad (29)$$

Substituindo as Equações, 28 e 29 na Equação 25, tem-se a Equação 30.

$$\frac{\partial^2 X}{\partial \rho^2} + \frac{2}{\rho} \frac{\partial X}{\partial \rho} = \frac{\partial Y}{\partial \tau} \quad (30)$$

Neste caso, deve-se considerar a condição inicial e de contorno como: $X = 0$ e $Y = 0$ em $\tau = 0$; $X = 1$ e $\rho = 1$ para $\tau > 0$, respectivamente. De forma análoga, se pode reescrever a Equação 27 no formato da Equação 31.

$$q_0 = k_F C_0^{1/n} \quad (31)$$

Em seu trabalho, Suzuki resolveu numericamente a Equação 30 através da construção da curva de adsorção q/q_0 versus o tempo de adsorção adimensional τ , conforme demonstrado na Figura 25, onde a constante de Freundlich n é um parâmetro.

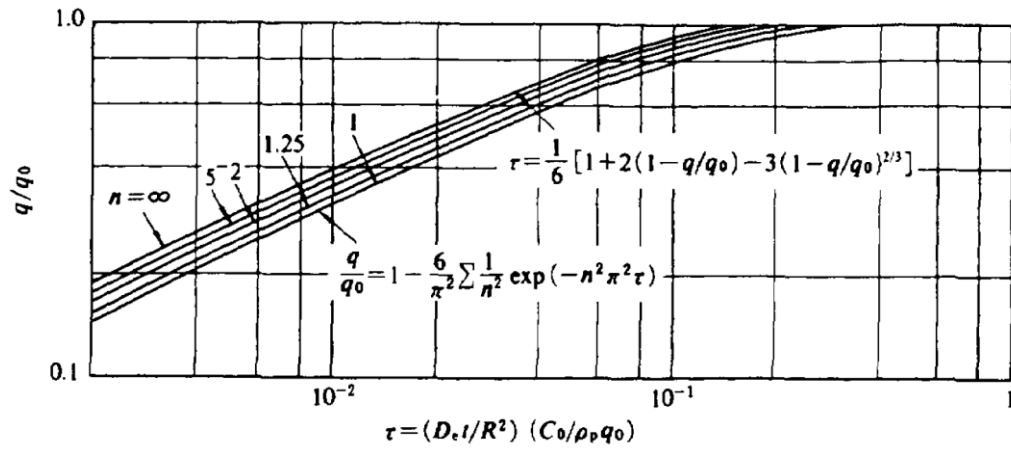


Figura 25. Curva de absorção q/q_0 versus τ , controlada pela difusão de poro, para um banho infinito [81].

No caso de uma isoterma linear (isoterma de Freundlich com $n = 1$), a solução analítica da Equação 30 foi obtida por Crank [79]. Essa solução encontra-se descrita pela Equação 32.

$$q/q_0 = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{1}{n^2} \right) \exp(-n^2 \pi^2 \tau) \quad (32)$$

Esta solução também foi demonstrada na Figura 25. Neste caso, observa-se que as curvas de adsorção podem ser aproximadas para a Equação 33 quando a razão q/q_0 encontra-se abaixo de 0,3.

$$q/q_0 = A \sqrt{\tau} \quad (33)$$

A Equação 33 mostra que quando a adsorção se dá através da difusão intrapartícula a quantidade adsorvida é proporcional a raiz quadrada do tempo. Entretanto, a dedução de Suzuki foi obtida somente para tempos pequenos de adsorção de modo que q/q_0 estivesse abaixo de 0,3. Além disso, a consideração da adsorção ser linear é razoável considerando-se tempos pequenos de adsorção. O fato da Equação 33 ter sido deduzida para tempos pequenos de adsorção foi e continua sendo amplamente discutida na literatura [82,83,84].

Entretanto, anteriormente Weber-Morris [85] já haviam descoberto que em muitos casos de adsorção, a absorção de soluto varia quase que proporcionalmente com $t^{1/2}$. O

modelo de difusão intrapartícula de Weber-Morris baseia-se no pressuposto de que no processo de adsorção o adsorvato se difunde para o interior do adsorvente. Sendo que este processo depende da raiz quadrada do tempo ($t^{1/2}$) em vez do tempo de contato t . Essa relação funcional, ficou conhecida como equação de Weber-Morris ou gráfico de Weber-Morris, a mesma também foi descoberta empiricamente por Alkan e colaboradores [86]. Esse modelo pode ser escrito analiticamente pela Equação 34. Onde k_{int} é a constante de velocidade da difusão intrapartícula.

$$q_t = k_{int} t^{1/2} + A \quad (34)$$

De acordo com a Equação 34, um gráfico de q_t versus $t^{1/2}$ deve ser uma linha reta com um coeficiente angular igual a k_{int} e uma interseção igual a “A” quando o mecanismo de adsorção segue o processo de difusão intrapartícula [87]. É importante destacar que a Equação 34 não tem restrições quanto à adsorção ser linear ou intervalo de tempo de adsorção.

Em relação ao modelo de difusão intrapartícula de Weber-Morris, Ho [87] destacou que é essencial que o gráfico q_t versus $t^{1/2}$ passe através da origem se a difusão intrapartícula é a única etapa limitante da velocidade. Entretanto, se as etapas de adsorção são independentes uma da outra, geralmente, o gráfico de q_t versus $t^{1/2}$ mostra duas ou mais retas que se interceptam [88]. Conforme se pode observar em diversos trabalhos na literatura [89,90,91] os gráficos obtidos experimentalmente apresentam multilinearidade, indicando que duas ou mais etapas ocorrem dependendo do mecanismo de adsorção.

No trabalho de Alkan e colaboradores [86], observam-se três segmentos lineares indicando que três etapas estão ocorrendo. A primeira reta é atribuída à difusão do adsorvato através da solução para a superfície externa do adsorvente. A segunda reta descreve o estágio de adsorção gradual, em que a difusão intrapartícula é a etapa limitante. A terceira reta é atribuída à etapa de equilíbrio final [16]. Esse tipo de interpretação, fundamentada na literatura, será de suma importância para o entendimento do mecanismo cinético de liberação do inibidor pelos HDLs utilizados nessa tese.

2.1.14. Cinética de adsorção ou dessorção de espécies a partir dos HDLs

A Tabela 4 resume trabalhos que usam os HDLs para adsorção ou dessorção de espécies em solução, em diferentes meios e condições. A maior parte dos trabalhos

encontrados estudaram e modelaram a cinética de adsorção/dessorção utilizando corantes ou íons inorgânicos, ambos mais fáceis de serem detectados em solução por espectroscopia de luz visível (UV-Vis), indicando o uso de HDLs para a remoção de contaminantes em solução.

Essa tabela reforça o potencial do uso de HDLs para armazenar ou liberar substâncias, para diferentes tipos de aplicações. Além disso, também foram evidenciados os principais modelos testados para ajustar os dados cinéticos dos HDLs.

No próximo capítulo será descrita a metodologia experimental adotada para a caracterização do desempenho anticorrosivo e seleção do inibidor escolhido.

Tabela 4. Trabalhos envolvendo modelagem da cinética de adsorção/dessorção a partir de HDLs.

| Autor (es) | HDLs | Substância em estudo | Processo | Modelos testados | Principais resultados e conclusões |
|------------------------------------|----------|---|-----------------------|--|---|
| Lu e colaboradores [92] | NiFe-HDL | Alaranjado de metila Cromo hexavalente | Adsorção | Pseudo-primeira ordem Pseudo-segunda ordem Difusão intrapartícula Langmuir | Os dados de equilíbrio podem ser mais bem descritos pelos modelos de Langmuir e pseudo-segunda ordem, indicando que a adsorção é química e, principalmente, em monocamada. |
| Guzmán-Vargas e colaboradores [93] | CuAl-HDL | Violeta de metila (MV2B) | Adsorção | Pseudo-primeira ordem Pseudo-segunda ordem Difusão intrapartícula Elovich | A cinética foi mais bem ajustada ao mecanismo de pseudo-segunda ordem. A alta capacidade de adsorção do HDL foi atribuída ao empilhamento de corante nas camadas, mais de 90% do MV2B foi removido nos primeiros 15 min. |
| Lei e colaboradores [94] | NiFe-HDL | Vermelho do Congo (CR) | Adsorção | Pseudo-primeira ordem Pseudo-segunda ordem Difusão intrapartícula Langmuir | A cinética foi mais bem ajustada aos modelos de Langmuir e pseudo-segunda ordem. O modelo de difusão intrapartícula demonstrou que a adsorção foi controlada por três etapas distintas. Troca iônica e reconstrução podem explicar o mecanismo de adsorção das amostras. |
| Liu e colaboradores [95] | LiAl-HDL | Arsenato (AsO_4^{3-}) | Adsorção | Ordem zero Pseudo-primeira ordem Pseudo-segunda ordem Difusão intrapartícula Elovich | O processo de transferência de massa foi o ponto chave para determinar a taxa de adsorção. Depois de passar por processos controlados por difusão, o arsenato foi adsorvido pelo HDL através da formação de ligações químicas diretas com os cátions Li e Al, localizados nas superfícies e bordas do HDL. |
| Majid Tehrani e Ali Niazi [96] | MgAl-HDL | Dodecilbenzeno sulfonato de sódio(SDBS) | Dessorção | Arrhenius Langmuir | A adsorção do inibidor na superfície do aço carbono foi bem descrita pelo modelo de Langmuir. Os dados indicaram que a densidade de corrente de corrosão aumentou com o aumento da temperatura e eles são sempre menores em relação ao branco. |
| Caporale e colaboradores [97] | MgFe-HDL | Arsenato (AsO_4^{3-}) | Adsorção Dessorção | Elovich | Os fatores (pH, presença e concentração de ligantes orgânicos e inorgânicos, tempo de residência) afetam a remoção de As pelo HDL. As isotermas indicaram uma boa afinidade do HDL com o arsenato. A cinética da dessorção revelou que o arsenato foi mais facilmente liberado pelo HDL na presença de fosfato (PO_4^{3-}). |

3. SELEÇÃO DO INIBIDOR DE CORROSÃO

3.1. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

3.1.1. Materiais

Os materiais selecionados para realização desta etapa do trabalho estão listados abaixo:

- Molibdato de sódio ($\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) - LabSynth
- Imidazol ($\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2$) $\text{pK}_a=6,95$ - Sigma-Aldrich
- Nitrato de Ce (III) ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$) - Vetec
- Cloreto de Ce (III) - Vetec
- Cloreto de Sódio (NaCl) - Sigma-Aldrich
- Solução de Clark P.A. - Synth
- Chapas de aço carbono SAE 1015 com dimensões de 50 x 100 mm e espessura de 6 mm jateadas com microesfera de vidro conferindo perfil de rugosidade de 10 μm .

3.1.2. Ensaio de perda de massa

Foram realizados ensaios de perda de massa para caracterização do desempenho anticorrosivo do Ce (III), Ce (III) mais molibdato e do imidazol em solução de NaCl 3,5% (m/v), conforme a Tabela 5. Também foi avaliada a influência do ânion que acompanha o íon Ce (III), para isto foram realizadas medidas de perda de massa com nitrato e cloreto de Ce (III).

Foram utilizadas condições de estagnação do eletrólito e acesso restrito de oxigênio visando à aproximação das condições encontradas na interface revestimento/metal. Além disso foram utilizadas soluções “branco” de NaCl 3,5% para permitir uma melhor comparação do efeito dos sais de Ce (III) na velocidade de corrosão.

Tabela 5. Composição das soluções utilizadas nos ensaios de perda de massa de aço carbono.

| Meio | NaCl (m/v) | Cloreto Ce (III) (M) | Nitrato Ce (III) (M) | Molibdato de sódio (M) | Imidazol (M) |
|------|------------|----------------------|----------------------|------------------------|--------------|
| I | 3,5 | 0,001 | - | - | - |
| II | | 0,01 | | | |
| III | | 0,1 | - | - | - |
| IV | | - | 0,0001 | - | - |
| V | | - | 0,001 | - | - |
| VI | | - | 0,01 | - | - |
| VII | | - | 0,05 | - | - |
| VIII | | - | 0,1 | - | - |
| IX | | - | - | 0,02 | - |
| X | | - | 0,001 | 0,02 | - |
| XI | | - | 0,01 | 0,02 | - |
| XII | | - | 0,05 | 0,02 | - |
| XIII | | | 0,1 | 0,02 | - |
| XV | | - | - | - | 0,001 |

Amostras de aço carbono em triplicata foram imersas em erlenmeyers com 1 litro das soluções cujas composições estão apresentadas na Tabela 5 durante 7 dias sem renovação da solução. Após essa etapa, foi realizado o processo de decaagem do substrato segundo a norma ABNT NBR 6210 [98], para a retirada dos produtos de corrosão e cálculo da velocidade de corrosão do substrato no meio em questão. Antes e após os ensaios de perda de massa o pH de cada solução foi medido. Os ensaios foram realizados em diferentes bateladas. Em cada batelada foi repetido o ensaio tendo a solução de NaCl como referência, a fim de evitar que possíveis diferenças nas condições ambientais e nos tratamentos superficiais influenciassem a interpretação dos resultados. A montagem experimental pode ser observada na Figura 26.



Figura 26. Ensaio de perda de massa de aço carbono em soluções contendo molibdato, Ce (III) ou imidazol em diferentes concentrações e combinações.

3.1.3. Curvas de polarização anódica

Curvas de polarização anódicas e catódicas foram obtidas para o aço carbono nas mesmas soluções em que foram realizados os ensaios de perda de massa (Tabela 5), visando à caracterização dos mecanismos de inibição de cada composto estudado.

Para a realização do ensaio de polarização foi utilizado eletrodo de disco rotatório de aço carbono com 0,085 cm² de área útil, lixado até grana 600. Diferente do ensaio de perda de massa, o eletrodo rotatório foi utilizado nas medidas para minimizar os efeitos da convecção natural do oxigênio nas curvas de polarização, principalmente na região próxima ao potencial de circuito aberto (OCP). Para isto, foi utilizada durante os ensaios uma rotação de 100 rpm, considerada baixa.

O equipamento utilizado para os ensaios foi um potenciostato Autolab PGSTAT 302N associado ao software *Nova* versão 2.1. A célula eletroquímica, de volume de aproximadamente 500 mL, consistia num arranjo de três eletrodos: eletrodo de disco rotatório (EDR) de aço carbono, como eletrodo de trabalho, eletrodo de referência de calomelano saturado (ECS) e contra-eletrodo de platina. Após a montagem da célula, um intervalo de 60 minutos foi aguardado para todas as amostras a fim de obter estabilidade do potencial de circuito aberto (OCP). O ensaio consistiu na realização de polarização anódica partindo do potencial de circuito aberto até 200 mV de sobretensão. A velocidade de varredura foi de 0,1 mV/s. O registro dos resultados foi feito por meio dos softwares Origin 8.5G e Excel 2007.

3.1.4. Técnica de difração de raios-X (DRX)

As análises de difração de raios-X foram realizadas com pó residual, que precipitou no fundo do balão volumétrico durante a preparação das soluções para o ensaio de perda de massa. Produto diferente do produto de corrosão do aço carbono no meio em questão. As amostras foram previamente cominuídas em um almofariz para obtenção de partículas de tamanho uniforme. Todas as análises de DRX foram realizadas com aproximadamente 0,5g de pó compactado no porta-amostra do difratômetro.

O difratômetro D8 Discover marca Bruker do tipo Bragg-Brentano (theta-2theta), possuía tubo de cobalto de comprimento de onda de 1,78 Å e com Gobel Mirror acoplado para melhora na colimação do raio. O detector utilizado foi do tipo Point Scanning (PSD) marca Lynx Eye com filtro supressor de radiação Kbeta e com distorção máxima de 2,5°. Para determinação dos parâmetros de célula dos HDLs utilizou-se uma velocidade de varredura reduzida de 0,2s/incremento. A faixa de varredura (2θ) foi de 5° a 110°.

3.2. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.2.1. Critérios de seleção dos inibidores de corrosão

Para que um inibidor de corrosão seja compatível com um HDL, sendo adequadamente encapsulado para posterior liberação, torna-se necessário que esse inibidor não destrua a estrutura lamelar do HDL e gere pouca perturbação ou distorção na rede, mantendo a estrutura lamelar original [12,47,99]. Neste contexto, foram selecionados três compostos (molibdato, íons de Ce (III) e imidazol) a serem testados como inibidores de corrosão, antes do processo de encapsulamento nos HDLs. Desta forma, segue abaixo as razões pelas quais cada composto foi selecionado:

- **Molibdato**: é um inibidor anódico aniônico para aço carbono reconhecido na literatura [49,50], o molibdato pode ocupar o espaço interlamelar do HDL e ser liberado através do processo de troca iônica. Em trabalho anterior, constatou-se que o desempenho anticorrosivo do molibdato foi insatisfatório [12], ele foi incapaz de promover sozinho proteção eficiente ao aço carbono. Contudo, o molibdato foi mantido nesta tese, na expectativa de se encontrar um outro composto que possa complementar o seu desempenho anticorrosivo.
- **Cério (III)**: o desempenho anticorrosivo dos íons de cério tem sido abordado na literatura para vários materiais [100,101,102]. Nesta tese, o Ce (III) foi selecionado para

se avaliar a possibilidade de complementação da proteção anticorrosiva do molibdato. Isso se justifica pelo seu mecanismo catódico de proteção [103,104,105]. Sendo assim, a possibilidade de incorporação de Ce (III) no HDL aposta na sinergia entre a inibição catódica do Ce (III) e a inibição anódica do molibdato, potencializando o efeito de cada um e, conseqüentemente, melhorando o desempenho anticorrosivo da partícula inteligente. Contudo, o Ce (III) não é capaz de ocupar a região interlamelar do HDL, pois o mesmo em solução tem carga positiva. Sua incorporação seria na composição das lamelas durante o processo de síntese dos HDLs, substituindo os cátions Al^{3+} . Isso acontecendo, o Ce (III) poderia ser liberado quando as lamelas instáveis ou mais fracas fossem degradadas pelo meio corrosivo, com conseqüente destruição do espaço interlamelar, liberando conjuntamente Ce (III) e molibdato. Essa destruição parcial das lamelas já foi constatada na literatura [12,10]. A introdução de Ce (III) na estrutura implicaria em modificações nas rotas de síntese estabelecidas anteriormente em [12,10]. No entanto, antes de buscar rotas para incorporação do Ce (III) no HDL, se propõe avaliar a eficiência de inibição anticorrosiva desse íon para aço carbono juntamente com o molibdato.

- **Imidazol:** esse inibidor orgânico (Figura 27) tem mecanismo fílmico de proteção e foi selecionado por ter eficiência reconhecida na inibição de corrosão de aço carbono. A escolha também considerou as características da molécula e a possibilidade de entrada no espaço interlamelar do HDL. De fato, a molécula de imidazol possui estrutura planar de pequena dimensão comparativamente ao espaço interlamelar e possui carga negativa deslocalizada [102]. Sendo assim, embora o imidazol não seja propriamente um ânion, ele pode ocupar o espaço interlamelar dos HDLs. Por esse motivo, será mantido o termo troca aniônica para a substituição do imidazol interlamelar por ânions provenientes da solução ao longo desse texto.

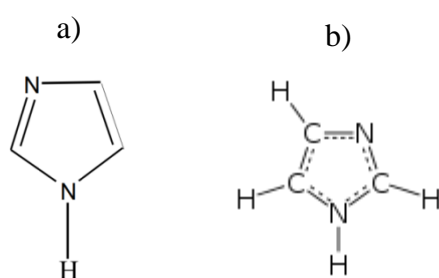


Figura 27. Estruturas da molécula do imidazol: a) plana b) tridimensional.

3.2.2. Ensaio de caracterização de desempenho anticorrosivo

Neste item são apresentados os resultados de perda de massa e curvas de polarização que caracterizam a atuação do Ce (III), do molibdato e do imidazol como inibidores de corrosão para aço carbono em solução NaCl 3,5%. Além disso, foi observado o aspecto visual dos corpos de prova após o ensaio de perda de massa. A inibição do molibdato sozinho não foi estudada nesta etapa do trabalho, porque já foi estudada na dissertação de mestrado anterior [12]. Nessa ocasião, concluiu-se que sozinho o molibdato não apresenta eficiência de inibição satisfatória para aço carbono em solução de NaCl 3,5%, pois gera corrosão localizada quando presente em concentração coerente com aquela obtida pela liberação de HDLs. Por isso, o uso de molibdato sozinho sem a adição de outro inibidor que possa melhorar sua eficiência foi descartado [12].

3.2.3. Desempenho anticorrosivo - nitrato de Ce (III) mais molibdato

O nitrato de Ce (III) foi selecionado para teste porque, em princípio, o íon Ce (III) pode oferecer mecanismo catódico de proteção, enquanto o nitrato, ânion que acompanha o Ce (III), poderia complementar o poder oxidante do molibdato, gerando camada de passivação mais resistente. Com o objetivo de investigar a existência desse efeito sinérgico foram realizados ensaios de perda de massa.

A Figura 28 exibe o resultado de perda de massa para vários teores de nitrato de Ce (III) em meio de NaCl 3,5% mais adição de 0,02M de Na₂MoO₄, após 7 dias de ensaio. A concentração de molibdato de sódio foi fixada em 0,02 M, com base em trabalho anterior, onde essa concentração foi alcançada após 24 h de liberação de molibdato por HDLs dopados [33]. Nesta figura observa-se que a adição de molibdato sozinho promoveu uma pequena redução na velocidade de corrosão do aço carbono comparada com a solução “branco” de NaCl 3,5%. Ainda na Figura 28 se verifica que a ação conjunta entre o molibdato e nitrato de Ce (III) não tem interpretação simples. Com concentração de 0,001 M de nitrato de Ce (III) se observa estímulo da corrosão. Quando a concentração desse sal é aumentada para 0,01 M e 0,05 M a velocidade de corrosão diminui. Se a concentração aumenta ainda mais para 0,1 M, a velocidade de corrosão volta a aumentar. Em resumo, dependendo da concentração, foram detectadas velocidades de corrosão iguais, maiores ou menores em comparação à solução que só contém molibdato. A sinergia entre esses íons na redução do processo corrosivo parece não existir e vem acompanhada da precipitação de produtos sólidos na superfície do aço conforme mostra a Figura 29.

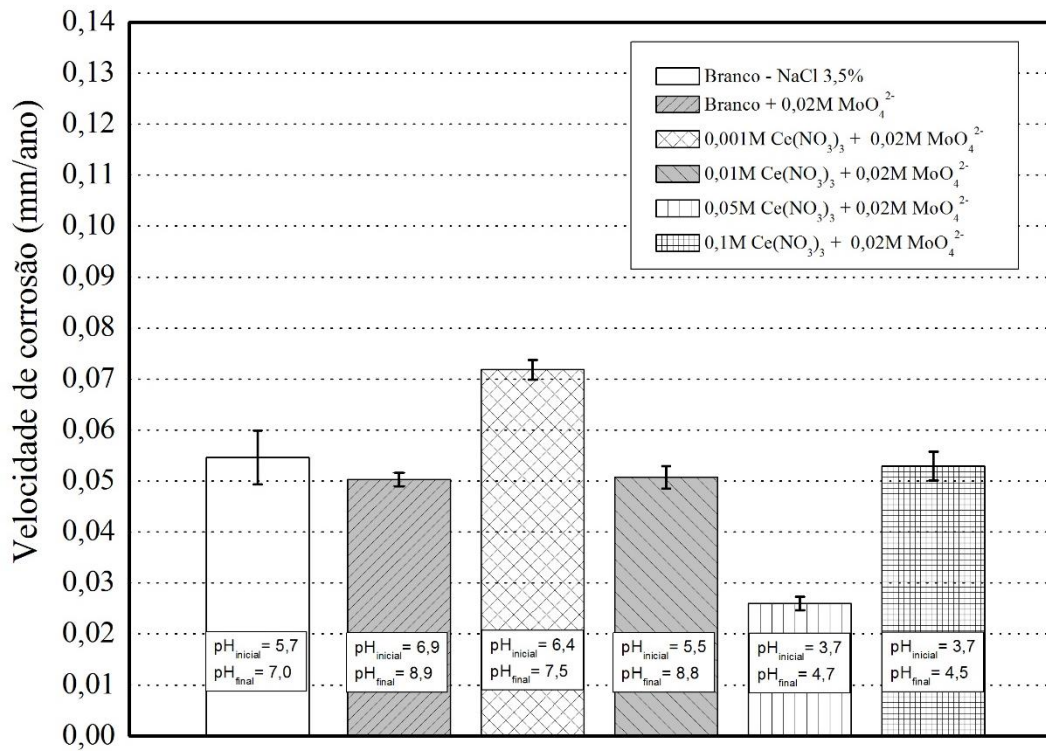
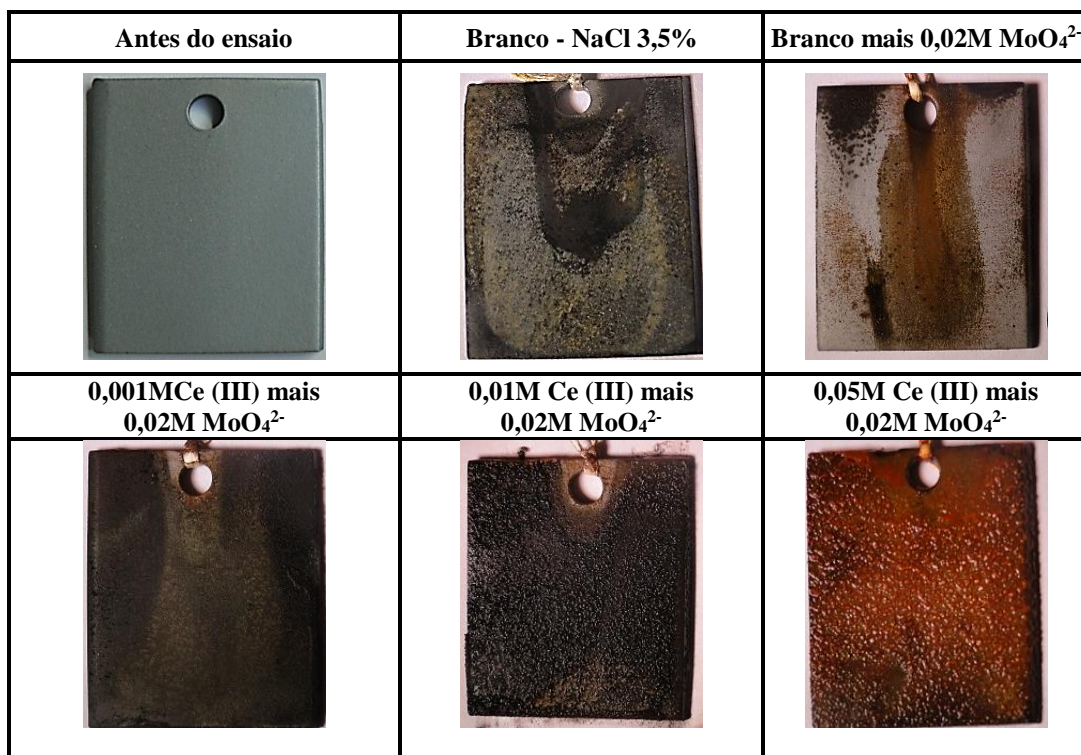


Figura 28. Perda de massa para diferentes teores de nitrato de cério mais 0,02 M de molibdato de sódio em solução de NaCl 3,5% após 7 dias de ensaio.



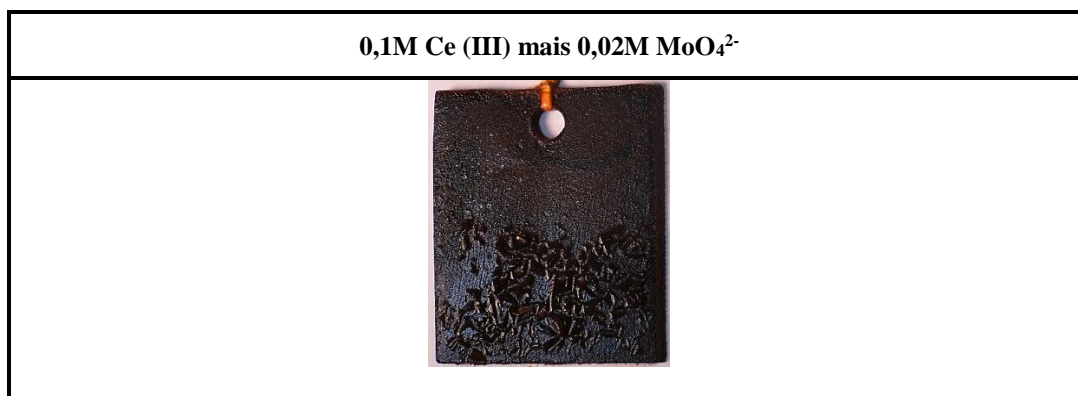


Figura 29. Aspecto visual dos corpos de prova submetidos ao ensaio de perda de massa com diferentes teores de nitrato de cério mais 0,02M de molibdato de sódio.

Durante a preparação das soluções de molibdato de sódio junto com nitrato de Ce (III) foi observada a presença de precipitado amarelado no fundo do erlenmeyer. Esse precipitado foi filtrado, seco e levado para a análise de difração de raios-X, cujo resultado está na Figura 30. O precipitado é um óxido misto de cério e molibdato ($CeMo_2O_8$) com baixo produto de solubilidade, pois o mesmo foi encontrado em todas as soluções testadas, independente da concentração. A formação deste precipitado é extremamente prejudicial para a utilização destes compostos como inibidores de corrosão, pois os mesmos devem permanecer dissolvidos para que eles possam atuar sobre o substrato, a precipitação remove os íons da solução, reduzindo a concentração e conseqüentemente o poder de atuação sobre o substrato.

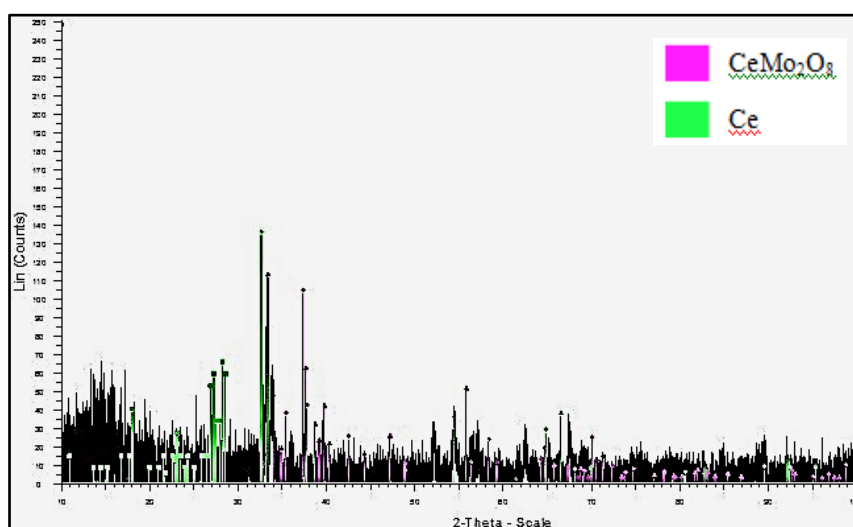


Figura 30. Difração de raios-X do precipitado encontrado nas soluções contendo nitrato de Ce (III) e molibdato.

Como o molibdato e nitrato de Ce (III) não apresentaram nenhum efeito sinérgico quando utilizados em conjunto, diferentemente do esperado. Foram realizados ensaios de perda de massa complementares para entender melhor o efeito do ânion que acompanha o Ce (III) na eficiência de inibição do aço carbono. Em seguida, serão apresentados resultados obtidos para soluções contendo somente nitrato de Ce (III). Esses resultados serão comparados com soluções contendo somente cloreto de Ce (III), ou seja, o ânion nitrato oxidante será trocado pelo cloreto que tem caráter redutor.

3.2.4. Desempenho anticorrosivo de nitrato e cloreto de Ce (III)

O desempenho anticorrosivo do Ce (III) foi estudado para quatro teores diferentes de nitrato de Ce (III), são eles: 0,001 M, 0,01 M, 0,05 M e 0,1 M. Esses teores são os mesmos discutidos na Figura 28 em soluções que continham também o molibdato.

A Figura 31 exibe a perda de massa e a variação do pH, para diferentes teores de nitrato de Ce (III) em solução de NaCl 3,5%, após 7 dias de ensaio. Nesta figura observa-se que o aumento da concentração de nitrato de Ce (III) no meio corrosivo promoveu um aumento na velocidade de corrosão do aço carbono, exatamente o contrário do que se esperava. Neste caso, pode-se concluir que o nitrato de Ce (III) não se comportou como inibidor de corrosão nessas condições. Esse resultado traz controvérsia a publicações afirmando exatamente o contrário [100,101,102]. A velocidade de corrosão encontrada foi maior do que o dobro quando se compara ao branco (NaCl 3,5% sem Ce (III)) com a concentração de 0,1M Ce (III). Esse comportamento será melhor explorado a seguir.

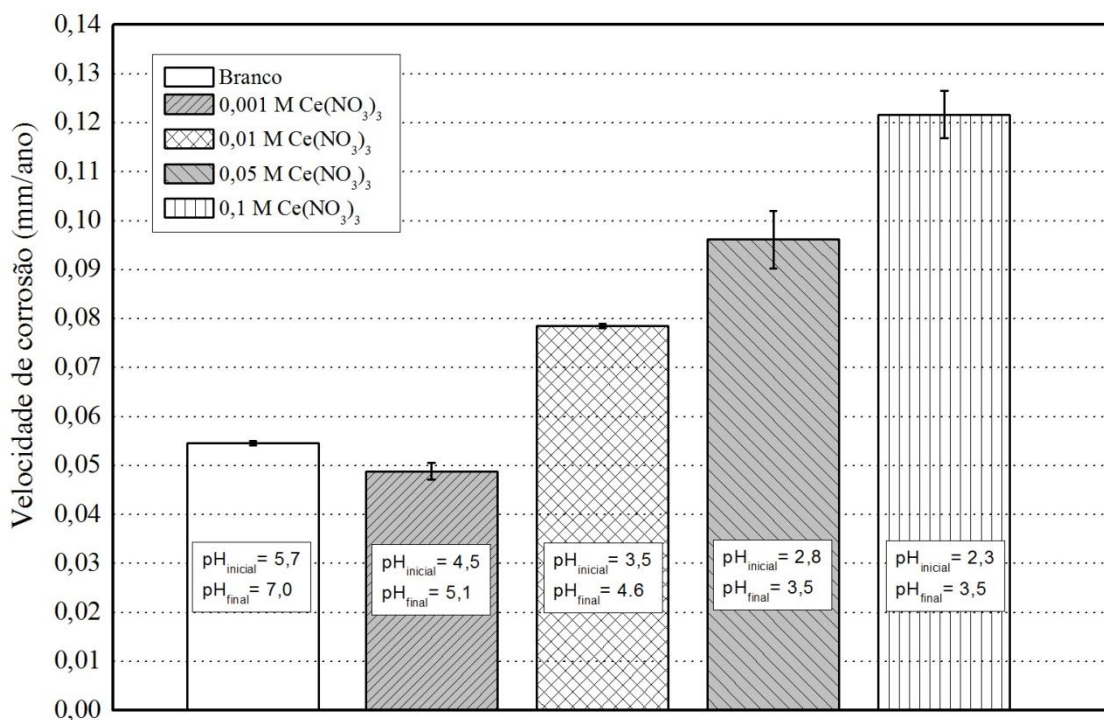


Figura 31. Perda de massa após 7 dias de imersão de aço carbono em solução de NaCl 3,5% com diferentes teores de nitrato de Ce (III).

O aumento da concentração de nitrato de Ce (III) no meio corrosivo também promoveu redução importante do pH, caindo de $\text{pH}=5,7$, para a solução de NaCl 3,5%, até $\text{pH}=2,3$ para o meio contendo 0,1 M de nitrato de Ce (III). O aumento da velocidade de corrosão do aço carbono nos meios contendo nitrato de Ce (III) deve estar relacionado com a redução de pH, aumentando a concentração de H^+ no meio e, conseqüentemente, a velocidade da reação catódica.

A Figura 32 mostra o aspecto visual dos corpos de prova, após 7 dias de ensaio de perda de massa. Nesta figura pode-se observar que a corrosão do aço carbono em meios contendo nitrato de Ce (III) é generalizada. Além disso, a presença de Ce (III) no meio gerou produto de corrosão com aspecto totalmente diferente daquele gerado no meio de NaCl 3,5%. O aspecto e a coloração desse produto de corrosão sólido mudaram à medida que a concentração de nitrato de Ce (III) no meio aumentou.

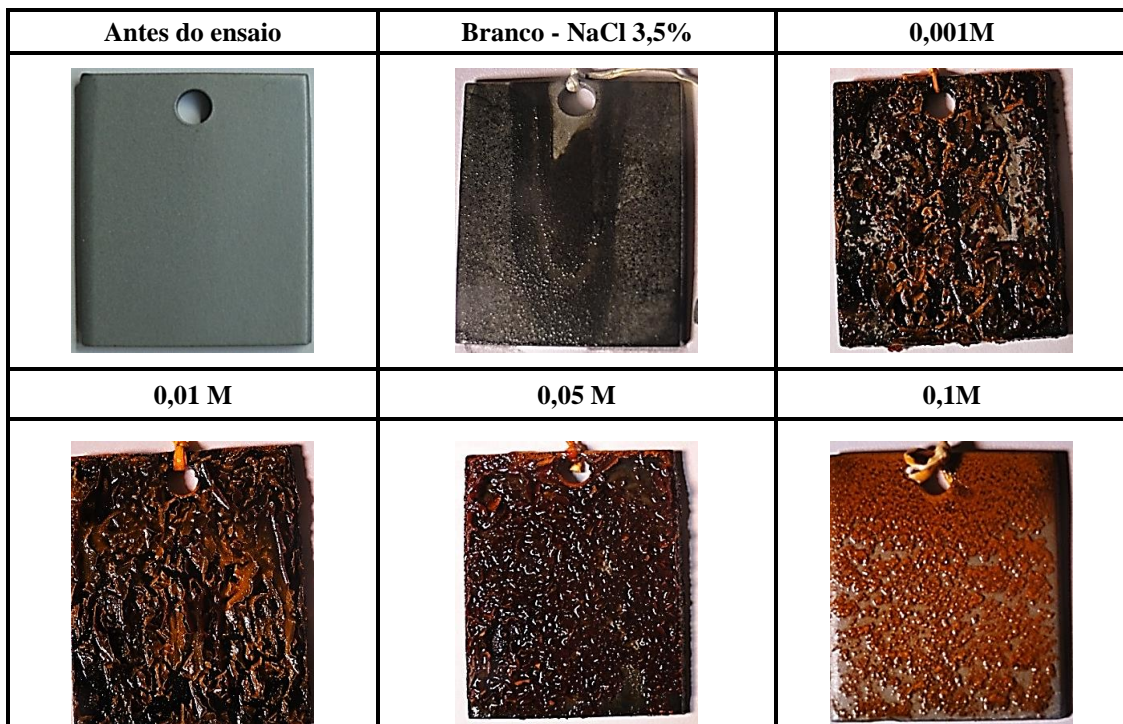


Figura 32. Aspecto visual dos corpos de prova, após 7 dias de imersão em solução de NaCl 3,5% com diferentes teores de nitrato de Ce (III).

Na Figura 33 são apresentados resultados de perda de massa em solução de NaCl 3,5% com o cloreto de Ce (III), utilizando três concentrações iguais às usadas no ensaio com nitrato de Ce (III).

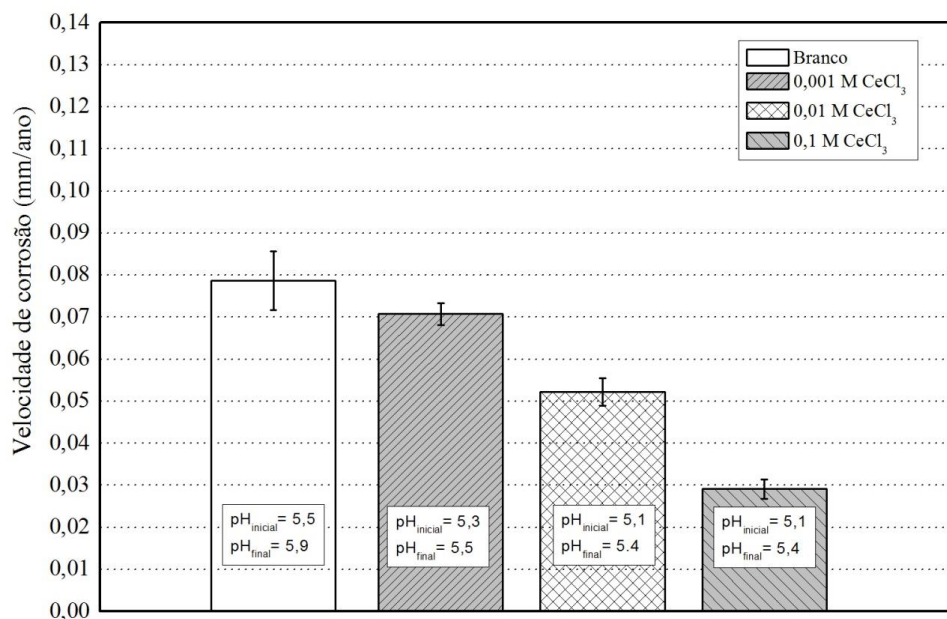


Figura 33. Perda de massa após 7 dias de imersão de aço carbono em solução de NaCl 3,5% com diferentes teores de cloreto de Ce (III).

Na Figura 33 constata-se que o cloreto de Ce (III) em solução, tem comportamento de um inibidor de corrosão. O mesmo promoveu a redução da velocidade de corrosão do aço carbono com o aumento da sua concentração, chegando perto de 65% de eficiência de inibição para a concentração de 0,1M. Neste caso, se conclui que o sal de cloreto possui desempenho anticorrosivo superior ao sal de nitrato. Diferenças de desempenho entre cloreto e nitrato de Ce(III) já foram mencionadas na literatura [104].

A redução do pH provocada pela adição de cloreto de Ce (III) é muito menor do que a do nitrato de Ce (III). Esse pode ser o motivo para que não haja aumento na velocidade de corrosão do aço carbono. Esses resultados foram apresentados no XX Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica (SIBEE) [105].

A diminuição do pH promovida pelo nitrato de Ce (III) pode ser explicada com base no diagrama de Pourbaix do cério, conforme a Figura 34. Em presença do meio rico em nitrato, reconhecidamente um ânion oxidante, é possível que o Ce (III) se oxide a Ce (IV). O Ce (IV) por sua vez, se hidrolisa, reduzindo o pH do meio. Essa hipótese é coerente com a coloração alaranjada dos produtos de oxidação nas amostras da Figura 32, típica de compostos de Ce (IV). Desta forma, o cloreto de Ce (III) apresenta um maior potencial para ser utilizado como inibidor de corrosão do que nitrato de Ce (III).

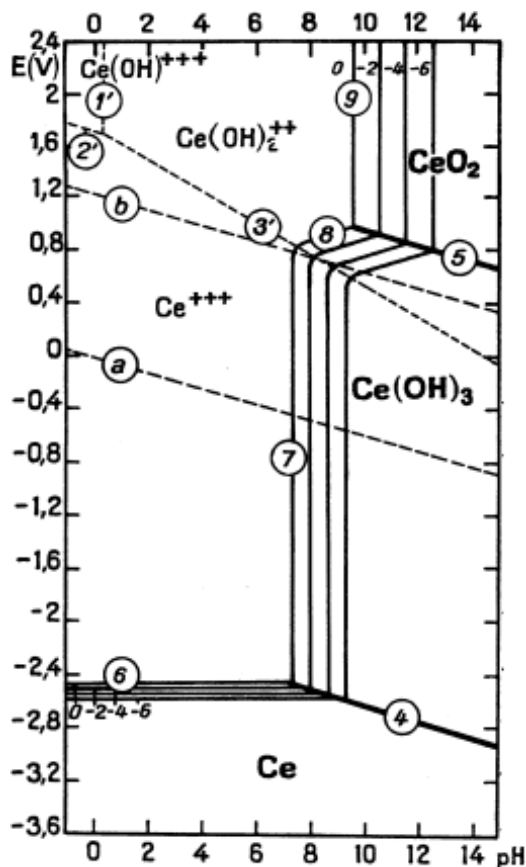


Figura 34. Diagrama de Pourbaix do cério [106].

Além da perda de massa, foram realizadas curvas de polarização anódicas e catódicas para os dois sais de cério, somente para a maior concentração de cada sal. As curvas de polarização mostradas na Figura 35 foram coerentes com os resultados de perda de massa, mostrando redução considerável da densidade de corrente para o cloreto de Ce (III) e ausência de inibição anticorrosiva para o nitrato de Ce (III). As curvas sugerem para o cloreto de Ce (III) um mecanismo misto de inibição, com maior atuação no ramo catódico. Esse resultado é coerente com a literatura que aponta mecanismo catódico de inibição para o Ce (III) [103,104,105].

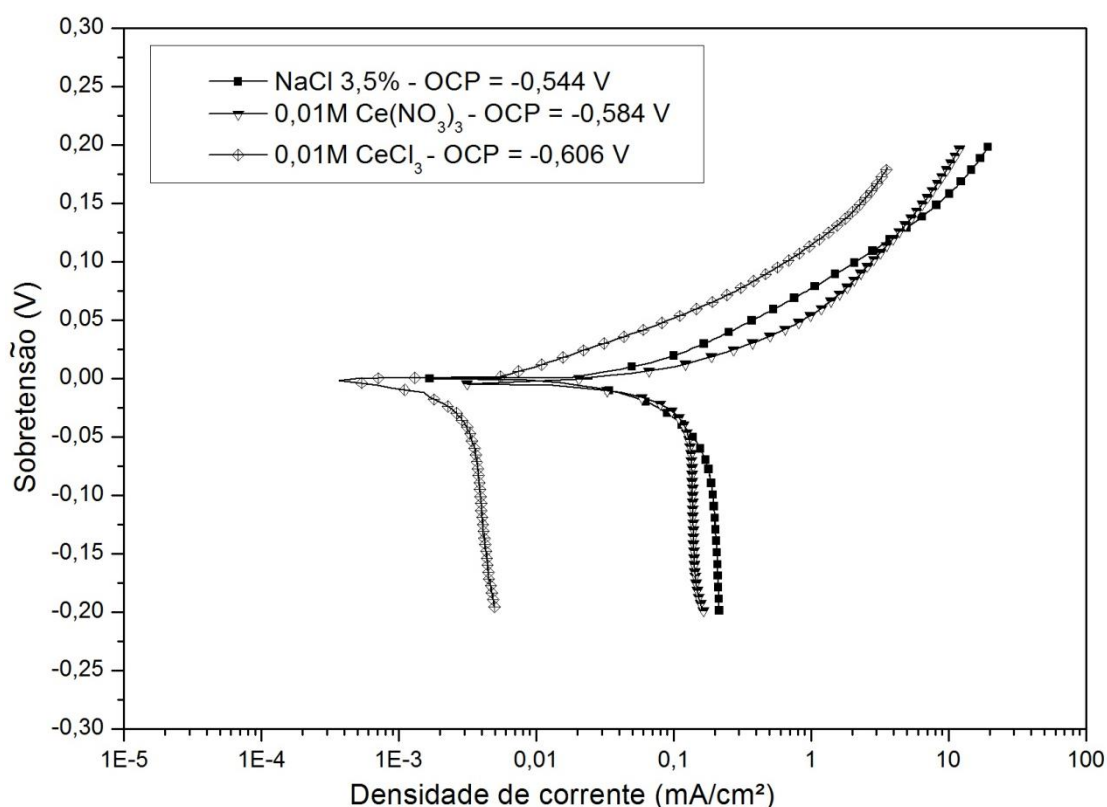


Figura 35. Curvas de polarização para 0,01M de nitrato de Ce (III) e de cloreto de Ce (III) em meio de NaCl 3,5%.

O desempenho anticorrosivo do Ce (III) é definido pelo ânion que o acompanha na fórmula do sal. Desta forma, o cloreto de Ce (III) tem efeito inibidor pronunciado para aço carbono em meio salino, já o nitrato de Ce (III) acelera a velocidade de corrosão do aço carbono devido ao efeito do pH. Devido à restrição ao uso de sais de cloreto em mecanismos de proteção anticorrosiva envolvendo passivação do metal, o cloreto de Ce (III) também não é considerado como uma boa opção no contexto desta tese. Um possível efeito sinérgico entre o cloreto de Ce (III) e o molibdato não foi investigado

porque a presença do precipitado insolúvel, molibdato de Ce (III), pode dificultar o processo de substituição interlamelar do HDL. Além disso, o cloreto presente no sal poderia ocupar o espaço interlamelar na síntese dos HDLs, dificultando a ação inteligente da partícula de trocar o inibidor encapsulado capturando cloretos corrosivos do meio.

Por esses motivos, se optou por estudar o desempenho de outro inibidor, o imidazol, reconhecido como bom inibidor de corrosão para aço carbono, como alternativa ao molibdato para dopagem dos HDLs. A escolha do imidazol se baseou em estudo anterior que aponta características favoráveis em termos de carga e tamanho molecular adequados para ocupação do espaço interlamelar dos HDLs [107].

3.2.5. Desempenho anticorrosivo - Imidazol

Os ensaios de perda de massa com imidazol foram realizados com quatro teores diferentes, são eles: 10^{-4} M, 10^{-3} M, 10^{-2} M e 10^{-1} M. Essas concentrações de imidazol foram escolhidas com base na literatura, em que o imidazol foi detalhadamente estudado como inibidor de corrosão para o aço carbono [107].

A Figura 36 exibe o resultado do ensaio de perda de massa para diferentes teores de imidazol em solução de NaCl 3,5%. Como a adição do imidazol provoca hidrólise, aumentando o pH do meio, foram utilizadas duas soluções “branco”, a primeira com pH = 6,3 e a segunda com pH = 8,1. Assim, pode-se avaliar o desempenho anticorrosivo do imidazol propriamente dito, conhecendo a influência do pH, que sabidamente altera a velocidade de corrosão.

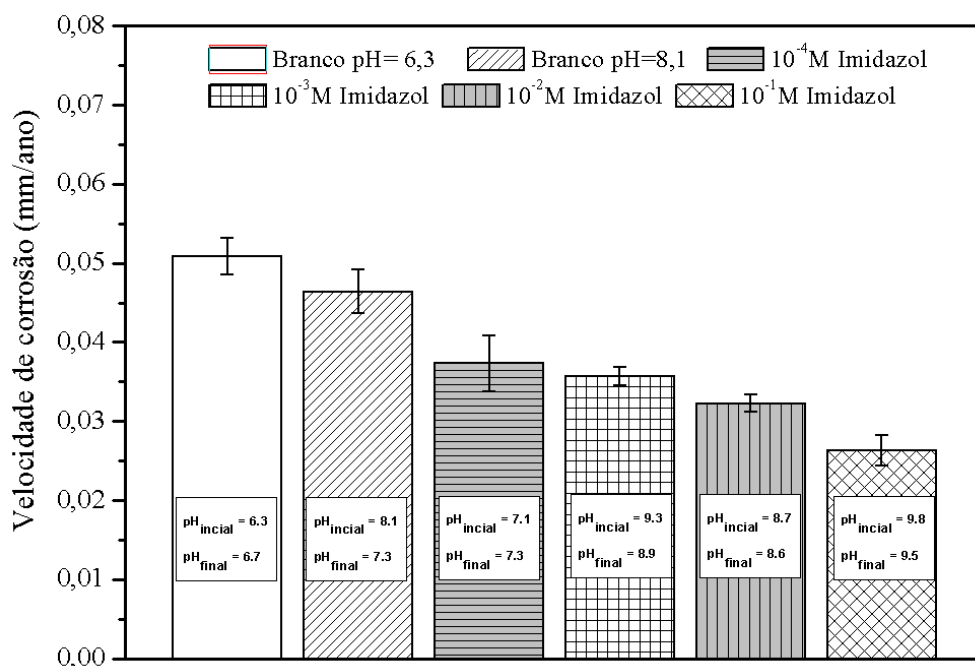


Figura 36. Perda de massa para aço carbono com diferentes teores de imidazol em solução de NaCl 3,5%.

Nesta figura observa-se que aumento na concentração de imidazol promove redução na velocidade de corrosão do aço carbono comparada com a solução de NaCl 3,5%. Verificou-se que a concentração de 0,1 M de imidazol resultou em 51% de eficiência anticorrosiva em comparação ao branco. Este resultado pode ser considerado razoável, visando o uso do imidazol como inibidor para ser encapsulado pelos HDLs. Quanto mais imidazol for encapsulado e liberado pelo HDL, menor será a velocidade de corrosão do substrato.

A Figura 37 mostra o aspecto visual do corpo de prova ensaiado na solução com 0,1 M de imidazol, após 7 dias de ensaio de perda de massa. Na Figura 37 se pode observar que o aspecto do corpo de prova indica corrosão generalizada de baixa intensidade. Os corpos de prova encontram-se menos atacados quando comparados com os corpos de prova que foram expostos às soluções de Ce (III).

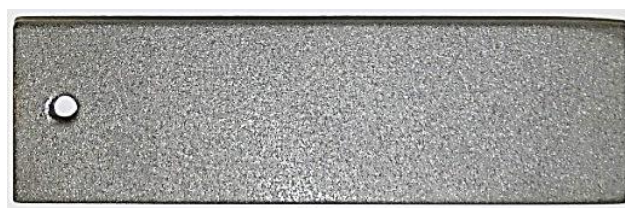


Figura 37. Aspecto visual do corpo de prova submetidos ao ensaio de perda de massa com 0,1 M de imidazol após 7 dias de imersão.

A Figura 38 mostra as curvas de polarização anódicas e catódicas de aço carbono em solução de NaCl 3,5%, com adição de diferentes concentrações do imidazol. Assim como observado no ensaio de perda de massa, houve maior redução da densidade de corrente para a concentração 0,1 M, tanto no ramo anódico quanto no ramo catódico. O imidazol é um inibidor fílmico, com carga deslocalizada em sua molécula. Isso justifica seu mecanismo misto de atuação.

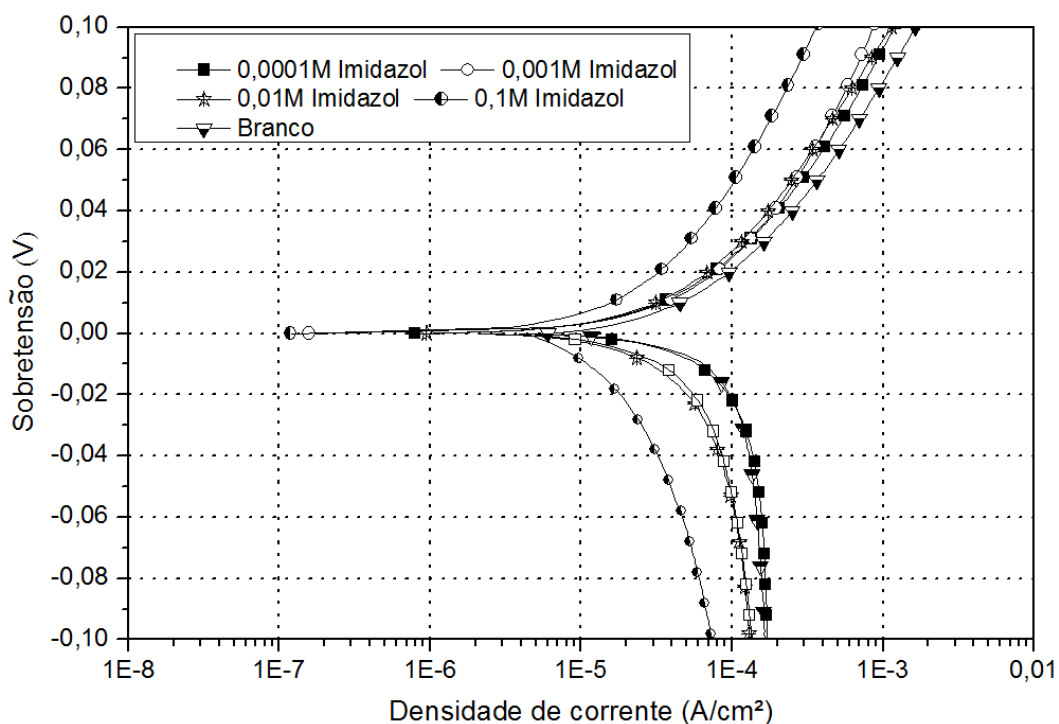


Figura 38. Polarização anódica e catódica do aço carbono em solução de NaCl 3,5% com adição de diferentes concentrações de imidazol.

3.3. CONCLUSÕES PARCIAIS

Após esses resultados pode-se constatar que o imidazol apresenta eficiência anticorrosiva moderada para aço carbono em meio neutro contendo cloretos. A formação de corrosão generalizada é uma vantagem a se considerar, visto que a corrosão localizada é mais preocupante e deve ser evitada.

Baseado em todos os resultados obtidos, o imidazol se mostrou como a melhor opção para encapsulamento nos HDLs visando o desenvolvimento do pigmento inteligente que é o objetivo principal desta tese.

4. CARACTERIZAÇÃO DOS HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES

Neste capítulo serão descritas as rotas de síntese testadas para o encapsulamento de imidazol em HDL juntamente com as técnicas utilizadas em suas caracterizações, visando sua utilização como pigmento em revestimento anticorrosivo inteligente.

4.1. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

4.1.1. Materiais

Nesta etapa do trabalho foram utilizados os seguintes materiais e reagentes:

- Hidróxido duplo lamelar sintético ($Mg_6Al_2(CO_3)OH_{16}.4H_2O$) produzido pela Sigma-Aldrich: Razão Mg^{2+}/Al^{3+} entre 4,0 e 5,0 e distribuição de tamanho de partícula (d_p): $1 < d_p < 5 \mu m$.
- Ácido Tereftálico ($C_8H_6O_4$) produzido pela Sigma-Aldrich com pureza 98%.
- Hidróxido de sódio (NaOH) produzido pela LabSynth
- Imidazol ($C_3H_4N_2$) P.A produzido pela Merck
- Ácido nítrico (HNO_3) Líquido 70% produzido pela LabSynth
- Nitrogênio gasoso (N_2) produzido pela Air Liquide
- Cloreto de Sódio (NaCl) produzido pela Sigma-Aldrich
- Solução de Clark P.A. produzido pela Synth

A Tabela 6 exibe um resumo dos tratamentos realizados nos HDLs ao longo deste trabalho e suas respectivas abreviações. Essa nomenclatura será utilizada ao longo de toda essa tese daqui para frente. Foram estudadas duas rotas de síntese diferentes para reconstruir os HDLs na presença de imidazol.

Tabela 6. Abreviações para os HDLs utilizados ao longo deste trabalho.

| HDL | Tratamentos realizados |
|----------|--|
| HT | Hidrotalcita fornecida pela Sigma-Aldrich sem nenhum tipo de tratamento. |
| HTC | HT calcinada em forno tubular a 500 °C durante 3 horas sob fluxo de N_2 . |
| HTC-Im | HTC submetida a processo de reconstrução lamelar direta utilizando solução 0,1 M de imidazol. |
| HTCTe | HTC submetida a processo de reconstrução lamelar utilizando ácido tereftálico como ânion interlamelar. |
| HTCTe-Im | HTCTe submetido a processo de substituição do ânion interlamelar do tereftalato por imidazol |

4.1.2. Calcinação

O HDL original fabricado pela Sigma-Aldrich (HT) foi tratado termicamente para a remoção do carbonato interlamelar. O HDL foi calcinado em um forno tubular a 500 °C durante 3 horas sob fluxo de nitrogênio utilizando uma rampa de aquecimento de 10 °C/min. Após a calcinação esse material foi devidamente armazenado em frasco lacrado, de forma a evitar o contato com CO₂ presente na atmosfera.

4.1.3. Reconstrução lamelar e substituição interlamelar

O procedimento experimental realizado nas etapas de reconstrução e substituição interlamelar foi descrito na dissertação de mestrado anterior a essa tese [12]. O HDL calcinado (HTC) foi submetido a um processo de reconstrução lamelar utilizando o ácido tereftálico como ânion interlamelar. Para isto foram utilizados quatro reatores em série, com fluxo constante de nitrogênio entre si, conforme o aparato experimental da Figura 39. No interior de cada reator foram adicionadas 11,24 g do HTC, 11,24 g de ácido tereftálico e 24,48 g de hidróxido de sódio. Em seguida foram adicionados 200 mL de água destilada sem dióxido de carbono. Esse sistema foi mantido a 70 °C sob agitação constante e com borbulhamento constante de nitrogênio durante 24 h. Por fim, o HDL calcinado reconstruído com ácido tereftálico (HTCTe) foi filtrado e seco na estufa a 50 °C por 24h. Em seguida, o mesmo foi armazenado em frasco lacrado para evitar o contato com CO₂ presente na atmosfera.

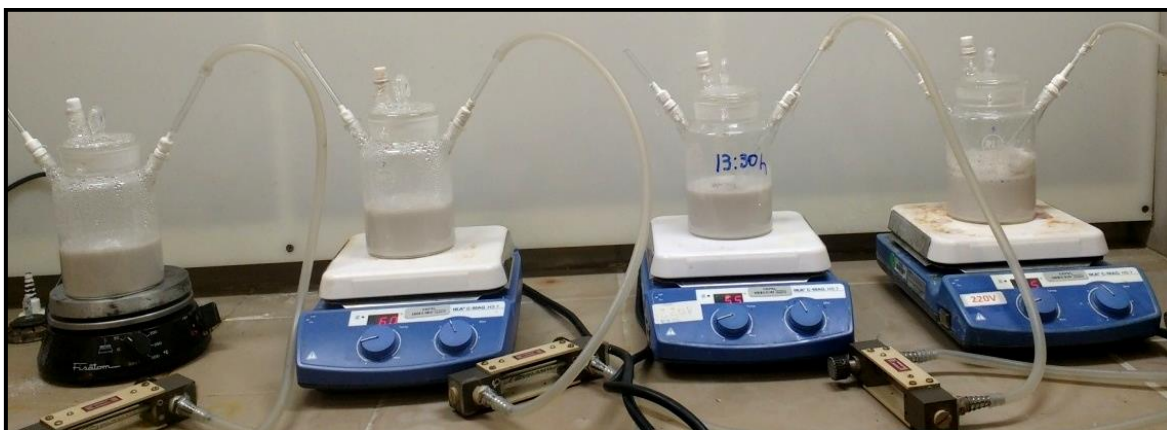


Figura 39. Aparato experimental utilizado na síntese e produção de HDLs.

Em seguida, o HTCTe foi submetido ao processo de substituição do tereftalato interlamelar por imidazol. Para isto também foi utilizado o mesmo aparato experimental da Figura 39. No interior de cada reator foram adicionadas 10 g do HDL reconstruído

juntamente com 200 mL de solução de imidazol 0,1 M. Esse sistema esteve à temperatura ambiente e foi mantido sob agitação constante e com borbulhamento constante de nitrogênio durante 24 h. Por fim, o HDL calcinado reconstruído em ácido tereftálico e substituído por imidazol (HTCTe-Im) foi filtrado e seco em estufa a 50 °C por 24h. O mesmo foi armazenado em frascos lacrados para caracterizações posteriores.

4.1.4. **Reconstrução direta em solução de imidazol**

O HTC foi submetido a processo de reconstrução lamelar direta utilizando solução 0,1 M de imidazol. Este tipo de reconstrução é chamado de reconstrução direta, pois o ânion de reconstrução, já é o ânion interlamelar de interesse. Para isso foi utilizado o mesmo aparato experimental da Figura 39. No interior de cada balão foram adicionados 10 g do HTC em 200 mL de solução de imidazol 0,1 M. Esse sistema foi mantido em temperatura ambiente e sob agitação constante com borbulhamento de nitrogênio durante 24 h. Por fim, o HDL calcinado reconstruído diretamente com imidazol (HTC-Im) foi filtrado e seco em estufa a 50 °C por 24h.

4.1.5. **Análise termogravimétrica**

A análise termogravimétrica foi realizada no equipamento da *marca Instruments Specialists Incorporated* (ISI) modelo STAI 1500. A taxa de aquecimento utilizada foi 1,0 °C.min⁻¹, com fluxo de nitrogênio super seco de 100 cm³.min⁻¹. Utilizou-se uma faixa de aquecimento da temperatura ambiente até 800 °C. A quantidade de amostra utilizada foi de aproximadamente 5 mg.

4.1.6. **Microscopia eletrônica de transmissão - MET**

A caracterização morfológica e estrutural dos HDLs foi analisada por microscopia eletrônica de transmissão (MET). Para obtenção das imagens foi utilizado o microscópio eletrônico de transmissão, modelo Tecnai G2 20 da empresa FEI, operando com tensão de 190 kV e filamento de hexaboreto de lantânio (LaB₆).

4.1.7. **Difração de raios-X**

As análises de difração de raios-X foram feitas no pó, com amostras de aproximadamente 0,5 g, em difratômetro D8 Discover marca Bruker do tipo Bragg-Brentano (theta-2theta) com tubo de Co de comprimento de onda de 1,78 Å e com Gobel Mirror acoplado para melhora na colimação do raio. O detector utilizado foi do tipo *Point*

Scanning (PSD) marca Lynx Eye com filtro supressor de radiação Kbeta e com distorção máxima de 2.5°. Para determinação dos parâmetros de célula dos HDLs utilizou-se velocidade de varredura reduzida de 0,2s/incremento. A faixa de varredura (2θ) foi de 5° a 110°.

4.1.8. Cinética de liberação do imidazol

No interior de um béquer foram adicionados 200 g de solução de NaCl 0,6 M ou 0,006 M, com intuito de avaliar a influência da redução da concentração de cloreto no meio. Em seguida foi adicionado juntamente mais 10 g de HDL contendo imidazol, HTC-Im ou HTCTe-Im. As suspensões foram mantidas sem agitação e à temperatura ambiente. Foram retiradas alíquotas de 5,0 mL com micropipetas, em intervalos variados de tempo, até que fosse alcançado o tempo total de 72 h de ensaio. Este procedimento foi realizado para quantificar a liberação do imidazol em solução a partir dos diferentes HDLs. Em seguida, as amostras foram diluídas e levadas para análise em espectrômetro de luz UV-Vis. As concentrações de imidazol foram calculadas considerando as correções de volume devido à retirada de cada alíquota de 5,0 mL da suspensão mestra. As alíquotas retiradas foram do sobrenadante, evitando a presença do HDL sólido que se encontrava depositado no fundo do recipiente. A quantidade de imidazol liberada em solução para um determinado tempo (t), Q_t (g/g), foi avaliada usando a seguinte Equação 35 [92,93]:

$$Q_t = \frac{C_t \times V}{m} \quad (35)$$

onde: C_t é a concentração (g/L) de imidazol em solução para um dado tempo (t), v volume de solução (mL) e m corresponde ao peso (g) do HDL analisado.

4.1.9. Espectrometria de UV-Vis

As amostras colhidas durante os ensaios de caracterização da cinética de liberação de imidazol foram diluídas 100 vezes e levadas para análise em espectrofotômetro *UV-Visible Spectrophotometer* modelo Evolution 201 da empresa *Thermo Scientific*. O pico de imidazol foi identificado no comprimento de onda de 234 nm. Previamente foi construída uma curva de calibração para relacionar a absorbância com a concentração de imidazol e verificação de obediência à lei de Lambert-Beer, conforme demonstrado na Figura 40.

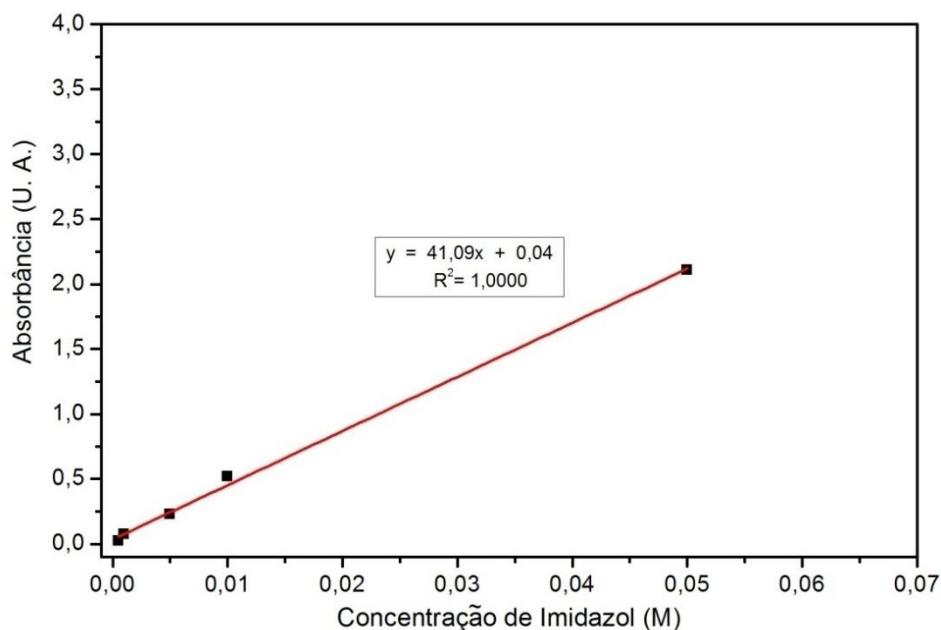


Figura 40. Curva de calibração para espectrometria de luz UV-Vis construída a partir de padrões de imidazol.

4.1.10. Determinação do tamanho médio das partículas por eletroacústica

O ensaio de determinação do tamanho médio das partículas foi realizado no equipamento AcoustoSizer II, da Colloidal Dynamics. Este equipamento baseia-se no princípio de determinação do tamanho de partículas através de efeitos eletroacústicos, em que um estímulo elétrico provocado por um campo elétrico alternado gera respostas ultrassônicas de partículas em suspensão (método ESA) ou ondas sonoras ultrassônicas são atenuadas por partículas em suspensão (método atenuação). Segundo o fabricante, este equipamento é capaz de realizar medições simultâneas, durante 60 min, sob fluxo constante de recirculação, o que garante a homogeneidade dos resultados, assegurando que não ocorra separação de fases na dispersão em análise. As dispersões foram preparadas a partir de sonicação, por 10 minutos, de 130 mL de água destilada corrigida para pH=11. Em seguida, foram analisadas, segundo orientações do fabricante do equipamento, utilizando método de ensaio de atenuação ultrassônica (ATT).

4.2. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste item são apresentados os resultados obtidos durante a realização desta etapa de caracterização da partícula inteligente. Esta etapa foi de grande importância para a compreensão do comportamento das partículas em solução, possibilitando o entendimento de como seria o seu comportamento como pigmento inteligente no revestimento anticorrosivo.

4.2.1. Microscopia eletrônica de transmissão – MET

A morfologia de todos os HDLs foi analisada através de MET estão apresentadas na Figura 41. Macroscopicamente os HDLs possuem aspecto pulverulento e com grande tendência à aglomeração. Por isso, antes da microscopia, foi realizado um tratamento ultrassônico para garantir maior dispersão das partículas. As imagens do HDL HTCTe-Im foram escolhidas para serem exibidas, porém essas imagens representam fielmente a morfologia dos demais HDLs.

Na Figura 41a se encontra um aglomerado de partículas, onde é possível observar o formato hexagonal das lamelas já relatado na literatura [108]. Na Figura 41b se observa o empilhamento de lamelas para uma partícula isolada do HTCTe-Im, com tamanho médio em torno de 300 nm. As imagens de MET confirmaram o que já havia se constatado em trabalhos anteriores [12], a morfologia lamelar das partículas e sua grande tendência à aglomeração. A análise de MET mostrou-se muito eficiente na avaliação da morfologia dos HDLs, superando em qualidade e nitidez as análises realizadas com microscópio eletrônico de varredura (MEV).

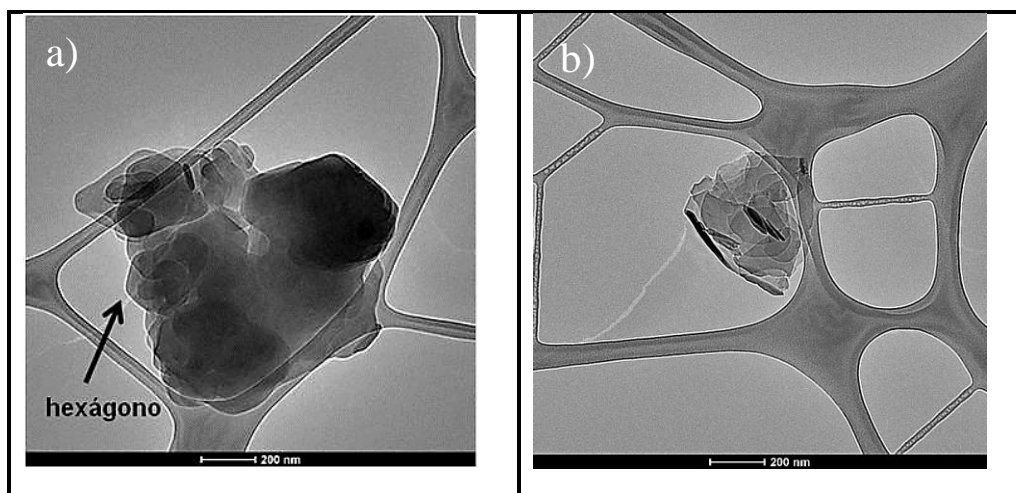


Figura 41. Imagens de MET do HTCTe-Im: a) aglomerado de partículas, b) partícula isolada.

4.2.2. Determinação do tamanho médio das partículas por eletroacústica

É importante ter conhecimento da distribuição completa de tamanhos de partícula em suspensão, uma vez que esta contém informações sobre as características de todas as partículas presentes. No caso de uma possível separação por ação da gravidade ou floculação não há perda da identidade individual de cada gota, porém no caso de uma possível coalescência ou coalescimento de Ostwald, há um aumento no tamanho médio de partículas [109]. No entanto, em algumas situações, é mais conveniente usar, para representar esta distribuição de tamanho de partícula, uma medida de tendência central e uma medida da dispersão da distribuição [109]. Neste caso, optou-se por utilizar como parâmetro de caracterização o diâmetro médio “ d_{50} ” para representar o tamanho de partículas dos HDLs. Esse diâmetro pode ser descrito como diâmetro em que se concentram distribuídos os tamanhos de 50% das partículas em suspensão. Na Tabela 7 encontram-se os parâmetros medidos durante a execução da técnica de eletroacústica.

Tabela 7. Medidas de parâmetros dos HDLs obtidos pela medida de eletroacústica.

| HDL | Densidade da partícula (g/cm³) | Diâmetro da partícula (d_{50}) (µm) |
|------------|--|---|
| HT | 1,93 | 0,279 |
| HTC | 2,60 | 0,394 |
| HTCTe-Im | 1,81 | 0,461 |
| HTC-Im | 1,83 | 0,204 |

Na Tabela 7 observa-se que os HDLs HT e HTC-Im possuem tamanhos médios de partícula similares. Porém, os histogramas presentes na Figura 42 demonstraram que a partícula HT tem distribuição de tamanho de partícula mais uniforme. Naturalmente, a partícula HTC apresentou maior tamanho médio de partícula e distribuição de tamanho mais heterogênea devido à presença dos aglomerados de óxidos mistos de Al e Mg, vide DRX a seguir. O HTCTe-Im apresentou o maior tamanho de partícula, porém de acordo com a Figura 42, a distribuição de tamanho de partículas é uniforme, assim como HT. Quando se compara HTC-Im com HTCTe-Im fica evidente que a presença de imidazol não favoreceu a aglomeração das partículas. Nesses resultados fica claro a influência da rota de síntese na distribuição de tamanho de partícula.

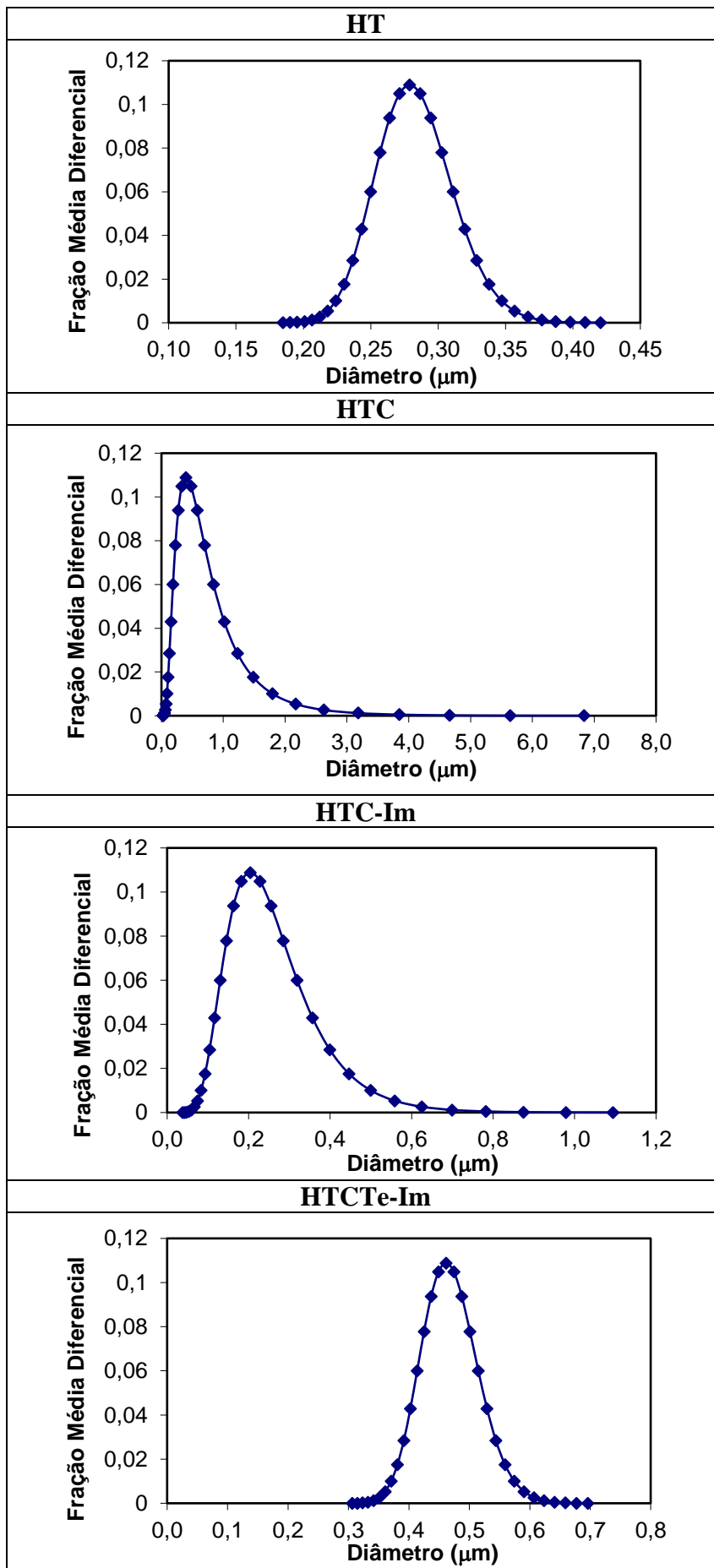


Figura 42. Distribuição de tamanho de partícula para os diferentes HDLs.

4.2.3. Difração de raios-X

A difração de raios-X é a principal técnica de caracterização dos HDLs utilizada na literatura. Quando este tipo de material está com o empilhamento regular das lamelas, ele apresenta cristalinidade com picos agudos em posições bem definidas. A Figura 43 exibe o resultado dessas análises para os diferentes HDLs em suas diversas etapas de síntese. As fichas PDFs de identificação dos compostos cristalográficos foram as seguintes: HT, HTC-Im, HTCTe e HTCTe-Im: 04-015-1684 e HTC: 00-033-0853.

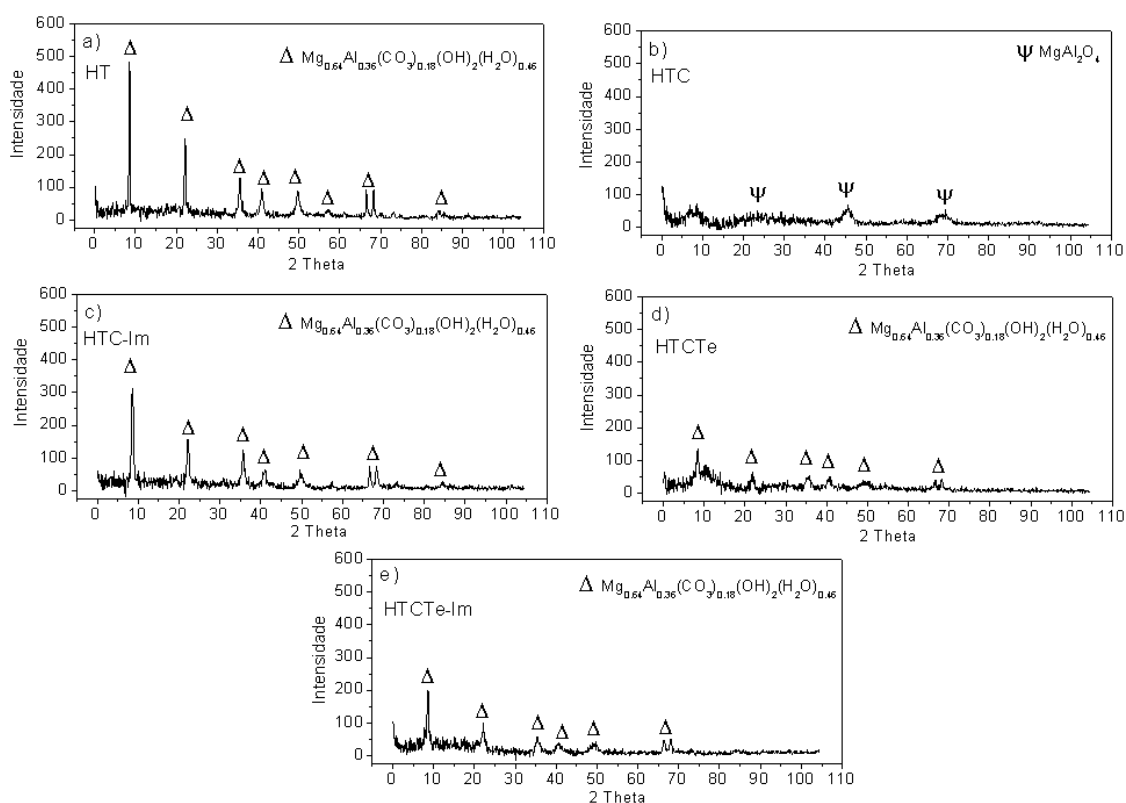


Figura 43. DRX para os diferentes HDLs, onde: a) HT, b) HTC, c) HTC-Im d) HTCTe, e) HTCTe-Im.

Na Figura 43 observa-se que a posição dos picos são características da hidrotalcita, com estrutura $[\text{Mg-Al-CO}_3]$, com cristalinidade e excelente organização no empilhamento das lamelas [47,55,60]. Após a etapa de calcinação (HTC), Figura 43b, houve colapso da estrutura lamelar com liberação de gás carbônico e formação de óxidos mistos de alumínio e magnésio, fato que também está relatado na literatura [110]. Porém, ainda foi possível observar picos de baixa intensidade em posições características dos HDLs, tais como: 8° , 45° e 68° [111]. Na Figura 43c está o difratograma de HTC-Im obtido por reconstrução direta com imidazol. O produto formado foi predominantemente

cristalino com a presença de todos os picos característicos de um HDL, sugerindo que a entrada de imidazol no espaço interlamelar não provocou distorção significativa na estrutura cristalina (tensões internas na rede). Esse aspecto é coerente com a relação entre seu espaço interlamelar médio, de aproximadamente 20 Å [10], e tamanho da molécula de imidazol, que possui estrutura planar [107].

De fato, as medidas de espaçamentos basais apresentadas na Tabela 8 demonstram que não houve distorção na estrutura cristalina dos HDLs pela entrada do imidazol no espaço interlamelar. O espaçamento basal "d" e o parâmetro de rede "a" foram determinados a partir das direções (003), (006) e (110) nos difratogramas [66]. O parâmetro de rede "a" pode ser calculado a partir da reflexão (110) [66].

Na Figura 43d constata-se que o HDL reconstruído com ácido tereftálico HTCTe tem picos de baixa intensidade, indicando baixa cristalinidade e desorganização no empilhamento das lamelas, evidenciando certo grau de amorfismo promovido pelo tereftalato. Já o HTCTe-Im (Figura 43e), apresentou melhora na cristalinidade com a presença do imidazol. Porém, em comparação com a reconstrução direta na solução de imidazol, HTC-Im (Figura 43c), essa cristalinidade pode ser considerada baixa.

Tabela 8. Parâmetros de rede dos HDLs obtidos por DRX.

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

Vários estudos mostram que a principal característica responsável pelas propriedades de adsorção é a porcentagem de sítios disponíveis [112,113]. A acessibilidade aos sítios é principalmente controlada pelo grau de cristalinidade e propriedades de difusão [114]. Neste contexto, a diminuição da cristalinidade pode levar a melhorias nas propriedades de adsorção, devido a um aumento na acessibilidade aos locais internos para moléculas de água e íons [114]. Embora os estudos citados não se refiram especificamente aos HDLs, esta informação disponível na literatura, que relaciona menor cristalinidade com fácil acesso (porosidade) ao interior do material, talvez possa ocorrer também para HDLs.

Com base nesta correlação entre a cristalinidade e a porosidade, pode-se supor que o HTC-Im terá porosidade mais baixa devido à sua maior cristalinidade. Por sua vez, a

menor grau de cristalinidade de HTCTe-Im pode implicar em maior porosidade. Neste caso, a liberação de imidazol deve ocorrer tanto da superfície externa quanto da superfície interna, devido à presença de poros. Pode-se esperar que haja mais liberação de imidazol pelo HTCTe-Im do que pelo HTC-Im. Posteriormente, serão realizados ensaios de cinética de liberação de imidazol em meio contendo cloreto para confirmar as hipóteses aqui apresentadas.

4.2.4. Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica dos diferentes HDLs encontra-se na Figura 44. O comportamento do HT, HTC-Im e HTCTe-Im é muito semelhante. As duas etapas da decomposição térmica são claramente esboçadas na maior parte das figuras, o que está de acordo com a literatura [115,116]. A primeira etapa pode ser observada de 25 °C a 220 °C, com perda de peso de cerca de 15%, atribuída à remoção de água adsorvida na superfície e outras espécies quando presentes [115,116]. A segunda etapa pode ser vista entre 220 °C e 330 °C com perda de peso de cerca de 10%, o que foi relacionado a moléculas de água interlamelar [115,116].

A diferenciação de comportamento entre os materiais ocorreu da terceira etapa em diante, quando se inicia a decomposição dos grupos hidroxila, também conhecida como desidroxilação das lamelas, juntamente com a decomposição do carbonato e consequente formação de CO₂. Essa decomposição ocorreu dentro da faixa de temperatura 330 °C e 700 °C, com 30% de perda de peso.

A HTC não apresentou etapas de decomposição térmica, o que significa que durante a calcinação a estrutura da HDL foi totalmente destruída. Já o HTCTe mostrou quatro etapas de decomposição térmica, o último pico é caracterizado pelo fim da decomposição de carbonato e desidroxilação com a formação de óxidos mistos. Esta etapa também ocorre com os outros HDLs, mas a perda de peso foi muito pequena.

Na Figura 44 é possível observar que na partícula HTC-Im não houve funcionalização, pois não se observa a etapa de desidroxilação e a presença de grupos hidroxilas é essencial para a ocorrência de funcionalização [117]. Devido à presença da etapa de desidroxilação na HTCTe, pode-se afirmar que a funcionalização da partícula HTCTe-Im pelo imidazol pode ter ocorrido. Embora a literatura não mostre trabalhos sobre a funcionalização de HDLs pelo imidazol, vários estudos mostraram a funcionalidade do imidazol em materiais porosos, tais como, a sílica [118,119].

A funcionalização da partícula HTCTe-Im pelo imidazol permite que a liberação de imidazol ocorra através de um mecanismo adicional, associado a funcionalização. Além do mecanismo de troca iônica. Todas essas hipóteses podem ser verificadas por uma abordagem mais fundamental da cinética de liberação de imidazol.

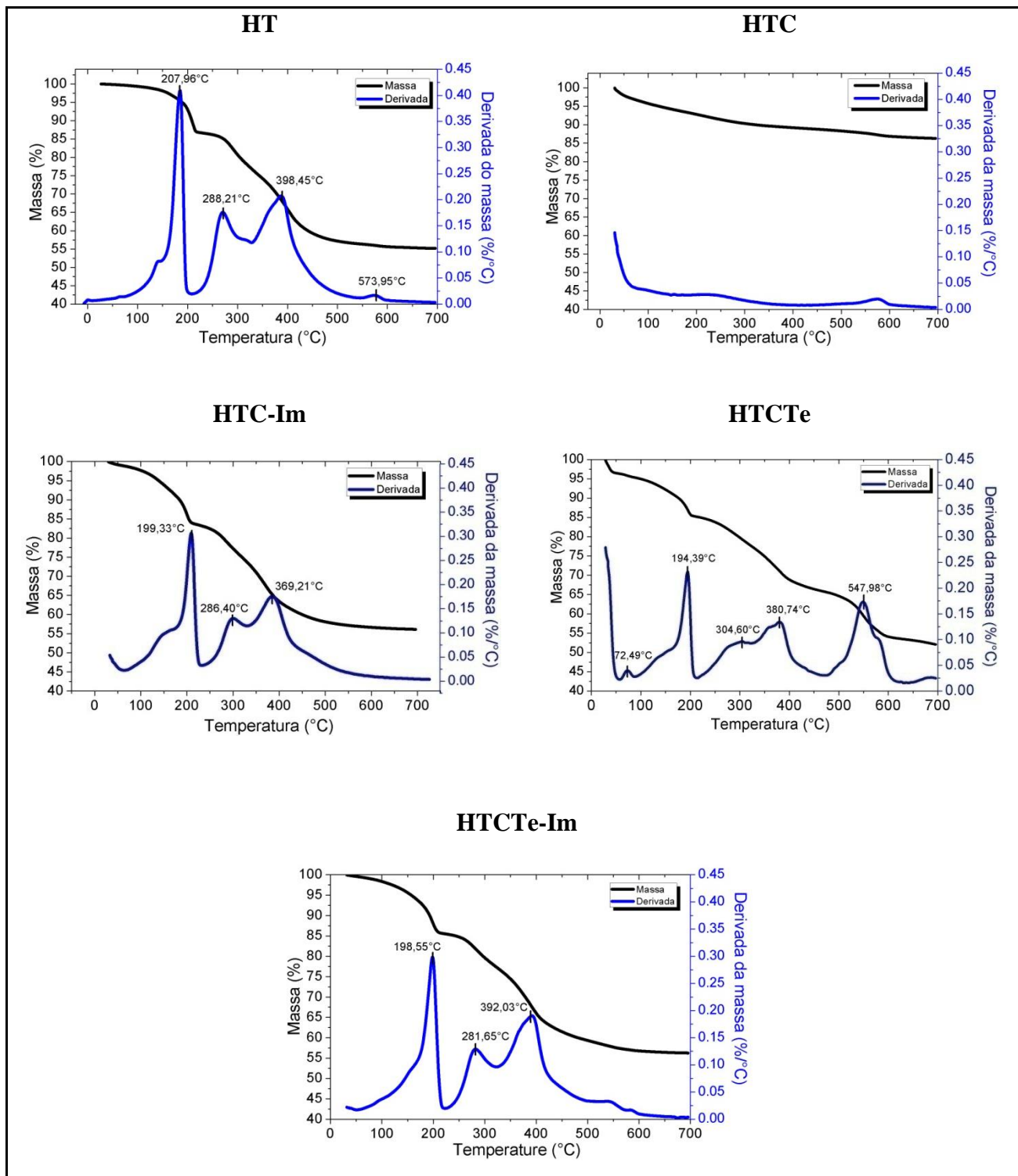


Figura 44. Termogravimetria dos HDLs: HT, HTC, HTC-Im, HTCTe e HTCTe-Im.

Esse item de caracterização dos HDLs fornece muitas informações importantes sobre as características dos HDLs, o mesmo será citado mais à frente para fundamentar o comportamento anticorrosivo das partículas e, também, para corroborar as diferentes cinéticas de liberação de imidazol.

4.2.5. Cinética de liberação do imidazol

A cinética de liberação de imidazol pelos HDLs, em temperatura ambiente, em meio contendo cloreto, foi monitorada ao longo do tempo por espectroscopia de UV-Vis. Conhecer esse processo de liberação do inibidor é importante para a utilização tecnológica dessas partículas como pigmentos em revestimentos anticorrosivos, permitindo uma compreensão mais completa sobre o comportamento dessas partículas no interior do revestimento.

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

As concentrações de imidazol liberadas pelo HTC-Im e HTCTe-Im ao longo do tempo em solução de NaCl 3,5% são mostradas na Figura 45. Estes resultados confirmaram a incorporação de imidazol por ambos os HDLs após o processo de reconstrução lamelar. Observa-se que a quantidade de imidazol liberado aumenta com o tempo de teste. Após 72 h, o HTCTe-Im liberou uma quantidade de imidazol cerca de 40 vezes maior que o HTC-Im. Para o HTC-Im, a liberação do imidazol ocorreu lentamente e com quantidades menores em comparação com o HTCTe-Im. Este comportamento pode ser consequência da maior cristalinidade do HTC-Im, levando a uma forte ligação com imidazol e/ou devido à menor porosidade, esse tópico será mais bem discutido no capítulo de estudo da cinética de liberação.

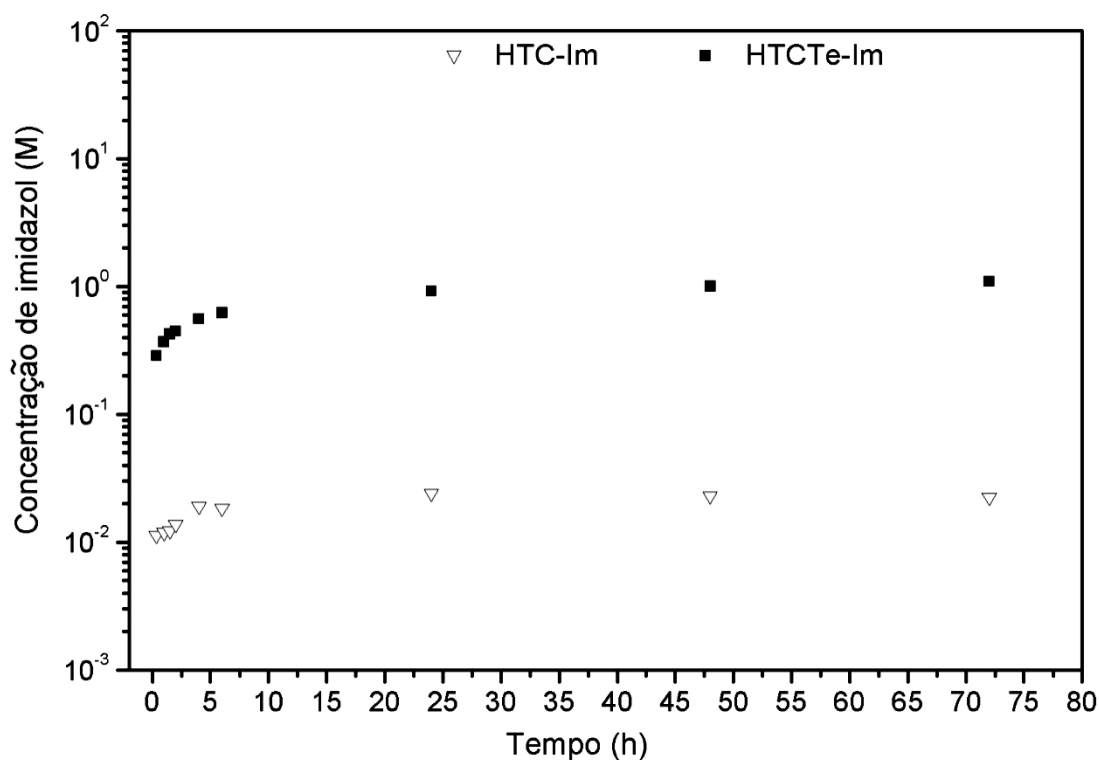


Figura 45. Cinética de liberação do imidazol pelo HTCTe-Im e pelo HTC-Im em solução de NaCl 3,5%

O formato da curva de liberação é clássico para um sistema de dessorção, com liberação gradativa de imidazol ao longo do tempo, seguido pela formação de um patamar indicando que a liberação máxima de imidazol foi atingida. As diferentes rotas de síntese para dopagem do HDL com imidazol resultaram em diferentes cinéticas de liberação do inibidor. Diferentes cinéticas de liberação também foram observadas anteriormente para HDLs dopados com molibdatos [10], tais cinéticas foram originadas de HDLs fabricados por diferentes rotas de síntese.

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

4.3. CONCLUSÕES PARCIAIS

Os Mg-Al-HDLs foram obtidos por dois processos de reconstrução lamelar visando dopá-los com imidazol. Embora o imidazol não seja um ânion propriamente dito, o processo de dopagem teve sucesso porque há movimentação da carga na molécula, favorecendo a sua adsorção. O primeiro processo de reconstrução foi intermediado pelo

uso do tereftalato, levando ao produto final HTCTe-Im, e o outro foi feito diretamente na solução de imidazol, o HTC-Im.

Nenhuma mudança significativa do espaçamento basal calculado para a hidrotalcita original (HT) foi detectada. Porém, a cristalinidade do HTC-Im foi a mais alta encontrada. Por isso, pode-se supor que o HTC-Im terá porosidade mais baixa. Já o HTCTe-Im terá maior porosidade devido à sua menor cristalinidade. Neste caso, a liberação de imidazol pode ocorrer tanto da superfície externa quanto da superfície interna, devido à presença de poros.

A análise termogravimétrica mostrou que a superfície do HTCTe-Im pode ter sofrido funcionalização pelo imidazol. A funcionalização da partícula pelo imidazol permite que sua liberação ocorra através de um mecanismo adicional, além do mecanismo de troca iônica. Esse fato justificou a maior liberação de imidazol encontrada para o HTCTe-Im do que HTC-Im.

Com base nos resultados de liberação de imidazol obtidos nesse capítulo, o HTCTe-Im foi escolhido como partícula inteligente que será adicionada na formulação do revestimento anticorrosivo inteligente. Os detalhes da formulação e testes do revestimento inteligente serão abordados no próximo capítulo.

5. FORMULAÇÃO E DESEMPENHO DOS REVESTIMENTOS

Neste capítulo serão descritos os procedimentos e critérios utilizados na formulação dos revestimentos utilizando HDLs como pigmentos. Quando o objetivo é avaliar a atuação de pigmentos inibidores é importante que se mantenha constante a propriedade de barreira entre os revestimentos cujos desempenhos estão sendo comparados. Isso se faz mantendo constante a razão PVC/CPVC (*pigment volume content/critical PVC*) nas formulações. O desempenho anticorrosivo dos revestimentos contendo HDLs será comparado ao desempenho de revestimentos tradicionais em diversos ensaios de corrosão de longa duração.

5.1. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

5.1.1. Determinação do índice de absorção de óleo

A determinação do CPVC é feita com base no índice de absorção de óleo dos pigmentos, segundo a norma ISO 787-5 [120], em que óleo de linhaça deve ser adicionado gradativamente ao pigmento, misturando-se com espátula, até ser possível formar um “rocambolé” com a mistura. Isto acontece quando se atinge a absorção máxima de óleo possível, sem que o material se torne pastoso ou que esfarele. O “ponto de rocambolé” está ilustrado na Figura 46.

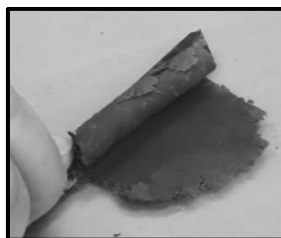


Figura 46. “Ponto de rocambolé” durante ensaio de absorção de óleo de linhaça.

5.1.2. Formulação do revestimento anticorrosivo

Os revestimentos contendo HDLs foram gentilmente formulados pela fábrica de tintas AkzoNobel (Santo André – SP) e acompanhada pelo autor. Para efeito de comparação também foram testadas três tintas de linha da AkzoNobel, a saber: I) tinta epóxi de alta espessura (REF); II) tinta epóxi mastic alumínio (EMA) e III) tinta epóxi rica em zinco (TRZ).

A composição química das fórmulas e os respectivos códigos para cada tinta são apresentados a seguir na Tabela 9. Os valores de densidade e do índice de absorção de

óleo para os respectivos HDLs, utilizados nos cálculos da razão PVC/CPVC, encontram-se na Tabela 10. A seguir encontram-se as abreviações e identificação dos revestimentos ensaiados:

- HT – revestimento contendo HT (hidrotalcita sem tratamento da Sigma Aldrich);
- HTC – revestimento contendo HTC (hidrotalcita calcinada);
- TED – revestimento contendo o HDL HTCTe-Im. A preparação consistiu de mistura e dispersão do pigmento na tinta;
- TEM - revestimento contendo o HDL HTCTe-Im, idêntico ao TED, porém a preparação incluiu moagem da tinta para uniformizar o tamanho de partícula do HDL;
- REF - tinta de base para as preparações sem a adição de nenhum HDL (referência);
- TRZ - tinta rica em zinco, tinta com mecanismo de proteção catódica para comparação de desempenho anticorrosivo;
- EMA - tinta epóxi mastic alumínio, tinta com reconhecido mecanismo de proteção por barreira para comparação de desempenho anticorrosivo.

A comparação de desempenho entre TEM e TED busca avaliar a influência da moagem no preparo da tinta. Pode ser que esse processo provoque o colapso da estrutura lamelar do HTCTe-Im, por outro lado, a moagem evita a ocorrência de grumos que prejudicam a propriedade de barreira. A moagem foi feita porque efetivamente foi observada a formação de grumos no revestimento TED. A inclusão de fórmulas contendo HT e HTC tem por objetivo avaliar se o HDL sem inibidor (HT), assim como, compostos derivados de sua decomposição térmica (HTC), que provavelmente permanecem após a reconstrução dos HDLs, têm papel importante de desempenho.

Tabela 9. Formulação dos revestimentos com as respectivas relações PVC/CPVC.

| Componente A | Teor em massa (%) | | | | |
|-----------------------------------|-------------------|------|------|------|------|
| | REF | HT | HTC | TEM | TED |
| Resina epóxi | 22,9 | 22,5 | 23,0 | 25,0 | 25,0 |
| Resina hidrocarbônica | 7,0 | 1,0 | 7,5 | 7,5 | 7,5 |
| HDL | 0,0 | 11,7 | 11,7 | 11,7 | 11,7 |
| Agentes reológicos | 1,4 | 0,6 | 1,4 | 1,4 | 1,4 |
| Dispersante, diluente e umectante | 3,0 | 3,0 | 3,0 | 3,0 | 3,0 |
| Anti-bolha | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 |

| | | | | | |
|----------------------------------|------|------|------|------|------|
| Promotor de aderência | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 |
| Solvente | 13,7 | 13,5 | 13,8 | 14,9 | 14,9 |
| Óxido de ferro vermelho | 12,7 | 6,7 | 15,0 | 6,7 | 6,7 |
| Talco de baixa absorção | 39,2 | 15,0 | 24,4 | 29,8 | 29,8 |
| Talco de alta absorção | 0,0 | 25,8 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| Componente B poliamida | 12,4 | 12,2 | 12,5 | 13,4 | 13,4 |
| PVC/CPVC* | 0,7 | 0,7 | 0,7 | 0,7 | 0,7 |

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

Tabela 10. Valores de densidade e de índice de absorção de óleo dos HDLs.

| Pigmento | Densidade (g/cm³) | Índice de absorção de óleo (g de resina/100 g de pigmento) |
|-----------------|-------------------------------------|---|
| HT | 1,93 | 21 |
| HTC | 2,63 | 51 |
| HTCTe-Im | 1,83 | 44 |

Foi necessária ajustar a adição de talco de baixa e alta absorção, assim como, de óxido de ferro vermelho, a fim de manter constante a razão PVC/CPVC. Já que os pigmentos de interesse apresentavam diferenças nos índices de absorção de óleo. Esse recurso permitiu testar formulações com o mesmo teor em massa dos HDLs, garantindo propriedades de barreira semelhantes em todas as tintas. A dispersão dos componentes da tinta foi realizada em misturador Netzsch ShearMaster, com 1500 rpm de agitação, durante 1 hora.

5.1.3. Preparação dos corpos de prova

Todos os ensaios foram realizados utilizando o mesmo aço. Na Tabela 11 encontra-se a sua composição química. Segundo a norma ABNT NBR NM [121], este aço pode ser classificado como aço carbono SAE 1015.

Tabela 11. Composição química do aço utilizado como substrato.

| SAE/AISI | Composição química | | | | | |
|-----------------|---------------------------|----------|-----------|----------|-----------|-----------|
| | C | S | Si | P | Mn | Fe |
| 1015 | 0,150 | 0,012 | 0,030 | 0,010 | 1,100 | 98,698 |

Todas as amostras foram preparadas em paralelo com a mesma temperatura e umidade relativa. As etapas de preparação são descritas abaixo:

1. Desengraxe utilizando metil-etil-cetona (MEK).
2. Jateamento abrasivo seco, conferindo grau de limpeza Sa 3 para garantir a retirada da carepa de laminação e perfil de rugosidade de aproximadamente 60 μm .
3. Aplicação de uma demão cruzada das diferentes tintas de fundo com espessura seca média de aproximadamente 200 μm , exceto a tinta rica em zinco que tem espessura menor em torno de 70 μm .
4. Após a cura completa das tintas, as bordas das amostras foram isoladas, a espessura da película seca foi medida e os corpos de prova foram identificados.

Os revestimentos foram aplicados com pistola convencional em placas com dimensões 10 cm x 15 cm x 0,5 cm, conforme mostrado na Figura 47. Foram preparadas amostras em triplicata para cada ensaio de corrosão. A Figura 48 ilustra o aspecto visual dos corpos de prova de cada tinta estudada após 7 dias de cura. As espessuras do revestimentos secos foram medidas em nove pontos diferentes de cada amostra com um medidor de espessura Elcometer 456.

Filmes livres de cada revestimento foram preparados com extensor em folhas de Teflon®. Esses filmes foram empregados em medidas de permeabilidade ao vapor d'água. Os valores de espessura média com desvio padrão para cada tipo de amostra são exibidos junto com os resultados.



Figura 47. Pintura dos corpos de prova com pistola convencional.

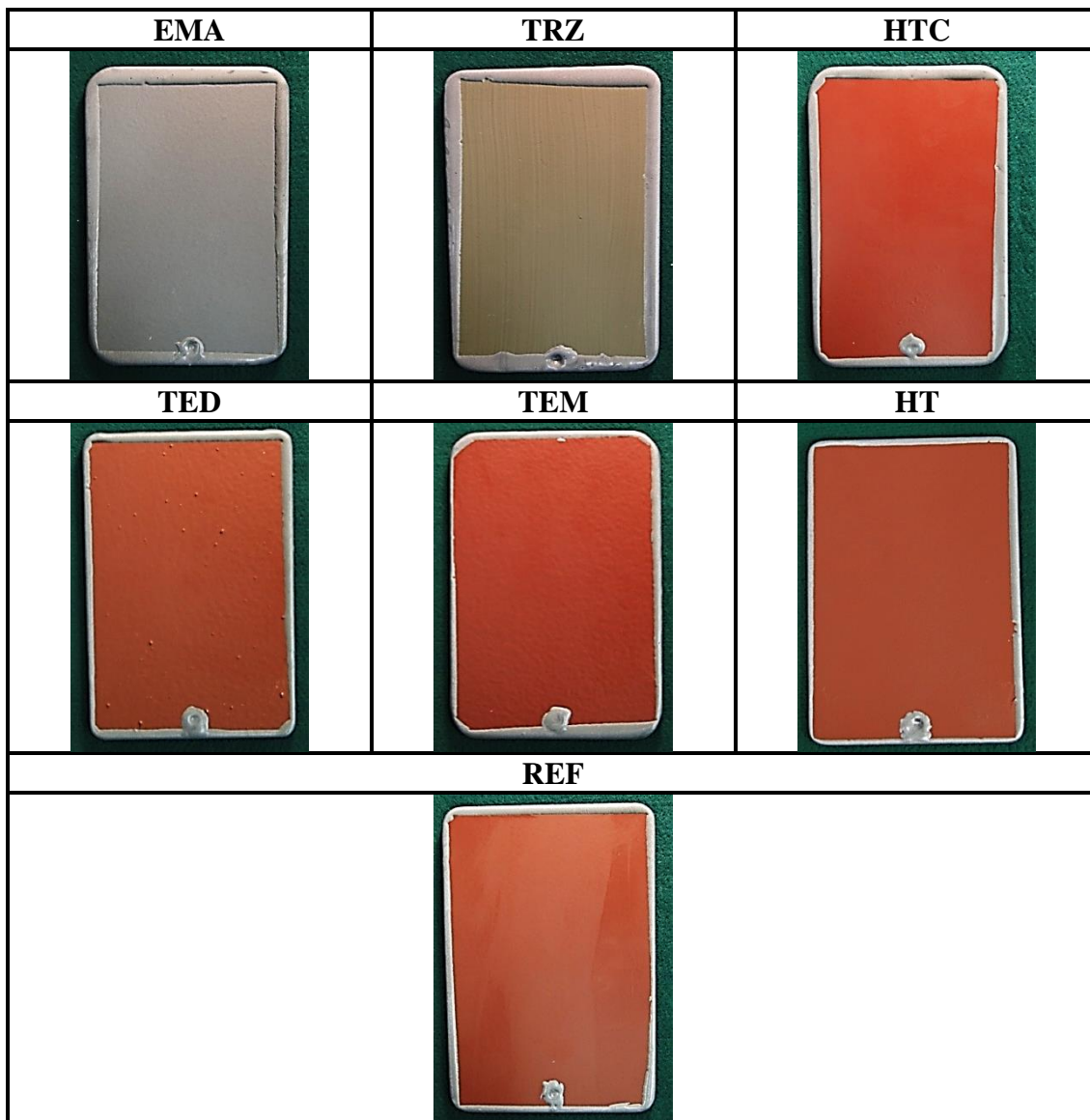


Figura 48. Aspecto visual dos revestimentos aplicados em aço após cura de 7 dias.

5.1.4. Permeabilidade ao vapor d'água

O ensaio de permeabilidade ao vapor d'água foi realizado com base na norma ASTM E96 [122], com amostras de filmes livres em triplicata. As células que continham água destilada no interior, foram seladas com filmes livres de cada revestimento, colocadas em dessecadores contendo sílica-gel e pesadas em balança analítica a cada 24 horas, durante cerca de 2000 h (83 dias). Os resultados são apresentados em gráficos de perda de massa, isto é, peso inicial da célula (P_i) menos peso da célula no tempo t (P_t), em função do tempo de teste, com a média dos três valores medidos e barras de desvio médio.

5.1.5. Microscopia ótica da camada de tinta

Amostras de aço pintadas foram cortadas e a seção transversal foi polida até lixa grana #1200. As várias camadas de tinta, disposição e morfologia dos pigmentos foram analisadas por microscopia ótica. Para tal, foi empregado microscópio óptico OLYMPUS GX 71, com software *Stream Motion*.

5.1.6. Impedância eletroquímica (EIE)

Foi realizado ensaio de imersão em solução de NaCl 3,5% com monitoramento através da técnica de impedância eletroquímica de amostras pintadas somente com tinta de fundo. O objetivo foi avaliar o efeito dos HDLs na cinética de envelhecimento dos revestimentos. Nas medidas de impedância eletroquímica foi utilizado equipamento Autolab PGSTAT 302N associado ao software *Nova* versão 2.1. Após a estabilização do potencial de corrosão, as medidas de impedância eletroquímica foram feitas com varredura de frequência de 40 kHz até 4 mHz, totalizando 60 frequências medidas. A amplitude da perturbação utilizada foi de 30 mV e o tempo de integração máximo foi de 0,2 s. Utilizou-se célula convencional de três eletrodos em que o eletrodo de trabalho foi o metal revestido, o contra-eletrodo era de platina e, como referência, foi utilizado o eletrodo de calomelano saturado. A área da célula utilizada foi de 5,1 cm², a área escolhida foi a centralizada em relação ao corpo de prova.

Resultados representativos são mostrados em diagramas de Bode. A cinética de envelhecimento dos revestimentos é avaliada pela variação da resistência e da capacitância em função do tempo de imersão. As resistências dos revestimentos (R_c) foram obtidas do arco capacitivo em altas frequências. As capacitâncias (C_c) foram calculadas de acordo com $C = (2\pi R f_{m\acute{a}x})^{-1}$, [123] onde $f_{m\acute{a}x}$ é a frequência característica do primeiro arco capacitivo. Desvios do comportamento ideal não foram considerados.

Na Figura 49 pode ser observada uma ilustração esquemática de diagrama de impedância obtido para aço pintado. Esse esquema mostra como foi determinada a capacitância e a resistência dos revestimentos a partir das medidas de impedância efetuadas durante ensaio de imersão em NaCl 3,5%. Para a obtenção desses dados foram utilizadas as Equações 37 e 38. As mesmas relacionam a capacitância e resistência do revestimento com os dados obtidos graficamente.

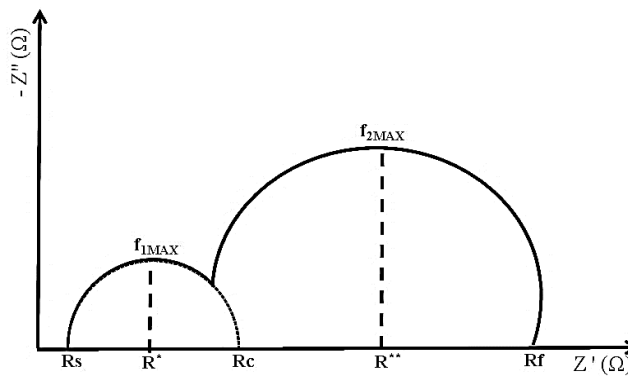


Figura 49. Ilustração esquemática de como foi determinada a capacitância e a resistência dos revestimentos e filmes livres:.

$$C_{Revestimento} = \frac{1}{2\pi f_{1MAX}(R_C - R_S)} \quad (37)$$

$$R_C = 2 \times R^* \quad (38)$$

onde: R_S é a resistência do eletrólito, R_C é a resistência do revestimento, R_f é a resistência de polarização e f_{max} é a frequência obtida.

5.1.7. Medidas com varredura de eletrodo vibratório (SVET)

Os ensaios de SVET foram realizados na Universidade de São Paulo no Laboratório de Eletroquímica e Corrosão, as mesmas foram feitas em um equipamento da marca Applicable Electronics, controlado pelo software ASET-Sciencewares. O tratamento de dados foi realizado no software QuikGrid versão 5.4 Foi utilizado como eletrodo vibratório um microeletrodo de platina/irídio da marca MicroProbes contendo um depósito de platina em sua ponta de aproximadamente 10 μm , também foram utilizados dois eletrodos auxiliares de platina.. O eletrólito utilizado nos ensaios de SVET foi uma solução aquosa de NaCl 0,01 mol/L. Em todos os ensaios de SVET a distância entre a superfície analisada e o eletrodo vibratório foi de 100 μm e a distância entre os pontos horizontais adjacentes em que as medidas de correntes iônicas foram realizadas foi de 50 μm .

Os ensaios de SVET foram conduzidos sobre corpos de prova pintados com riscos realizados nas tintas expondo o aço. Os riscos foram feitos com uma única passada da lâmina de corte com 3,0 mm a 4,0 mm de comprimento. A efetividade dos defeitos foi comprovada por microscopia óptica, garantindo exposição do metal em toda a extensão do corte.

5.1.8. **Ensaio cíclico de corrosão**

Esse ensaio é realizado em ciclos, sendo que cada ciclo possui duração total de 168 horas distribuídas nas seguintes condições:

- 1) Exposição à radiação ultravioleta (UV-B) e condensação de umidade, de acordo com a norma ASTM G154 [124], com 8 horas de radiação UV-B, taxa de transferência de energia de 0,49 W/m²/nm a 70 °C, seguida de 4 horas de condensação de umidade a 50 °C em câmara Q-UV. Totalizando 72 horas de permanência nessa condição;
- 2) 24 horas em freezer com temperatura graduada em aproximadamente - 10 °C;
- 3) 72 horas de exposição a névoa salina contínua de acordo com a norma ASTM B 117 [125], em Câmara Q-FOG.

O tempo total de exposição dos corpos de prova nesse ensaio foi de 3100 horas (aproximadamente 18 ciclos) para amostras com entalhe e 6400 horas (aproximadamente 38 ciclos) para os corpos de prova sem entalhe. O objetivo e as características do entalhe serão descritos no item 5.1.11.

5.1.9. **Ensaio de imersão em NaCl 3,5%**

Este ensaio foi realizado imergindo-se os corpos de prova pintados em uma cuba com solução de NaCl 3,5% na temperatura de (40 ± 2) °C, com renovação de solução a cada 15 dias. A duração total do ensaio foi de 4200 horas (175 dias), sendo que os corpos de prova eram inspecionados após cada 168 horas (7 dias) de imersão. Os corpos de prova eram retirados periodicamente para a realização de medidas de impedância eletroquímica. Após a medida, os mesmos retornavam ao ensaio de imersão.

5.1.10. **Exposição na câmara de condensação de umidade**

Amostras pintadas foram expostas em câmara de condensação de umidade QCT, a 40 °C e com 100% de umidade relativa (UR), conforme a norma ASTM D4585 [126]. Este ensaio caracteriza-se pela condensação contínua de vapor d'água na superfície revestida. A duração total do ensaio foi de 6400 horas (267 dias).

5.1.11. **Avaliação do desempenho anticorrosivo das chapas pintadas**

A avaliação de desempenho foi feita com três abordagens complementares, a saber: propriedades de barreira dos revestimentos, perda de aderência e capacidade de

conter corrosão em torno de danos no revestimento. Essa última abordagem é feita pela introdução de corte vertical na película de tinta até atingir o substrato. Os cortes foram feitos em paralelo à maior dimensão da chapa, com 80 mm de comprimento e 0,3 mm de largura (Figura 50). A avaliação pode ser feita pelo aspecto visual e/ou medindo o avanço de corrosão em torno da incisão. Nesse trabalho, o avanço de corrosão será avaliado apenas com a remoção da película de tinta e observação do substrato. O desempenho dos revestimentos também foi avaliado pelo grau de empolamento e corrosão aparente de acordo com a norma ISO 4628 [127].



Figura 50. Aspecto visual do entalhe nas amostras pintadas.

5.1.12. Medidas de aderência do revestimento – *Pull-off*

A aderência dos revestimentos foi caracterizada pelo método *pull-off*, segundo a norma ASTM D4541 [128]. As medidas foram feitas em amostras antes e após os ensaios de corrosão. A verificação do grau de aderência por este método consiste, basicamente, em determinar a resistência do revestimento a um esforço de resistência ao arrancamento de *dollies* de alumínio fixados com adesivo 3M DP 460 na superfície do aço pintado. Após a cura do adesivo, submete-se o *dolly* a um esforço de tração crescente até que o mesmo seja arrancado da amostra pintada. Foi utilizado equipamento *Positest* automático da *Defelsko*, o qual corresponde ao tipo A4 da norma em questão. Os resultados são expressos em MPa. Além dos valores da tensão de ruptura, também é avaliada a natureza da falha como descrito na Tabela 12.

Tabela 12. Descrição da natureza das falhas de aderência.

| Classificação | Natureza da Falha de Aderência |
|----------------------|---|
| A | Falha coesiva do substrato |
| A/B | Falha adesiva entre o substrato e a primeira camada do revestimento |
| B | Falha coesiva da segunda camada |
| B/Y | Falha adesiva entre a última camada de tinta e o adesivo |
| Y | Falha coesiva do adesivo |
| Y/Z | Falha adesiva entre o adesivo e o carretel |

5.2. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os revestimentos foram submetidos a diferentes ensaios acelerados de corrosão, além de ensaios eletroquímicos para a monitoração da cinética de envelhecimento (EIE) e atividade inibidora na região de incisão (SVET). Como a atuação de HDLs e seus derivados não é bem conhecida, quanto maior o número de ensaios de caracterização, mais subsídios se tem para compreender/evidenciar mecanismos diferenciados de atuação.

5.2.1. Avaliação da propriedade de barreira dos revestimentos

Na Figura 51 podem ser observadas micrografias representativas dos esquemas de pintura com aumento de 200 vezes, obtidas para amostras conforme preparadas, ou seja, antes dos ensaios de corrosão. Nas imagens, é nítida a diferenciação entre as tintas de fundo e o substrato de aço. Em todos os casos, pode-se observar a presença do perfil de rugosidade conferido pelo jateamento abrasivo na interface aço/tinta de fundo.

A tinta EMA é a que possui microestrutura mais grosseira, com partículas de diversas formas e tamanhos. Os pigmentos lamelares de alumínio provavelmente são as linhas esbranquiçadas distribuídas em toda a espessura desse revestimento. Nas tintas REF, HTC, HT e TEM os pigmentos encontram-se finamente moídos, com tamanho uniforme e distribuídos ao longo da película. Na microestrutura de TED pode-se observar a presença de partículas maiores, algumas chegando a atingir cerca de 20 μm . Provavelmente essas partículas são aglomerados de HDL que podem prejudicar as propriedades de barreira de TED. Por fim, na tinta de fundo TRZ são exibidos os pigmentos de zinco metálico em grande quantidade com seu formato característico arredondado, tamanho uniforme e distribuídos ao longo de toda a película. É interessante lembrar que EMA, TRZ e REF são tintas usadas como referência para comparação de desempenho com as tintas pigmentadas com HDLs e seus derivados.

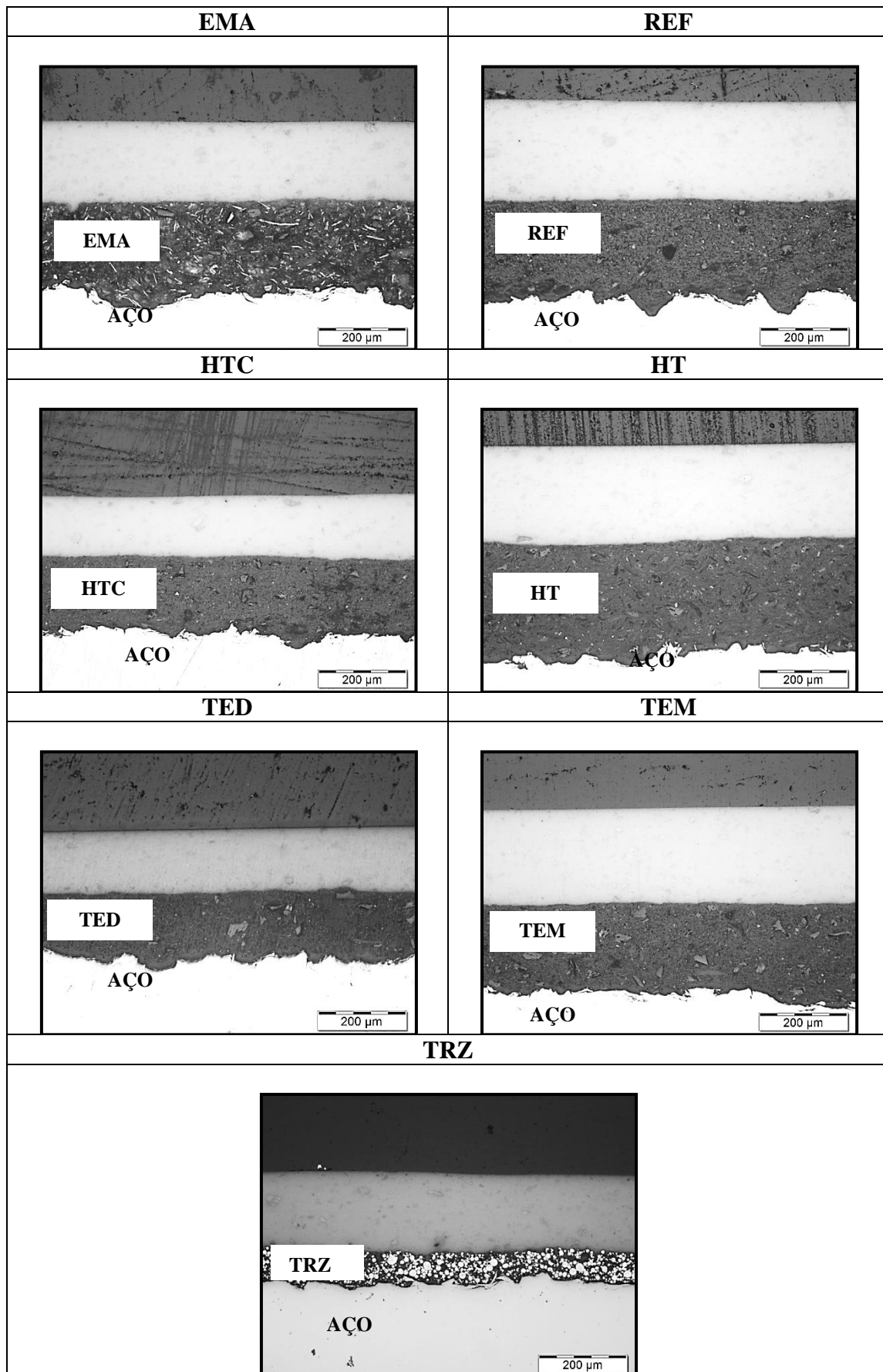


Figura 51. Micrografias de todos os esquemas de pintura com aumento de 200 vezes.

Medidas de permeabilidade de filmes livres ao vapor d'água, sem a presença do substrato, são muito utilizadas para caracterizar a propriedade de barreira de revestimentos. Na Figura 52 encontram-se resultados dessas medidas durante 2000 h e as respectivas espessuras dos filmes utilizados no ensaio. A tinta TRZ não se inclui nessa análise porque oferece proteção catódica ao aço, não possuindo propriedades de barreira relevantes ao seu desempenho.

Inicialmente, até aproximadamente 400 h de ensaio, as permeabilidades de todas tintas foram muito similares. Após esse tempo, os filmes apresentaram desempenho dividido em dois blocos distintos, o bloco com desempenho superior, ou seja, com menor permeabilidade, era composto pelos revestimentos HT e EMA. Já o bloco com maior permeabilidade foi composto por TED, TEM e HTC. O revestimento REF apresentou um desempenho intermediário; o mesmo se caracterizou como a linha separação entre os dois grupos de revestimentos.

O filme TED apresentou a maior permeabilidade, sendo que essa característica foi se evidenciando melhor com o decorrer do ensaio. Esse resultado é coerente com o fato de TED não ter sido moída, prejudicando a propriedade de barreira deste revestimento. Este aspecto pode comprometer o desempenho anticorrosivo de TED se não houver atuação inteligente do pigmento HTCTe-Im.

Comparando a permeabilidade das tintas que contêm HDLs: TED, TEM e HT; verifica-se que a dopagem com imidazol aumentou a permeabilidade dos filmes. A tinta EMA de referência é a que possui a menor permeabilidade.

Em conclusão, pode-se afirmar que os HDLs apesar de possuírem morfologia lamelar, conforme mostrado anteriormente nas imagens de MET, os mesmos não contribuíram para a impermeabilização dos filmes de acordo com as condições experimentais utilizadas nessa tese.

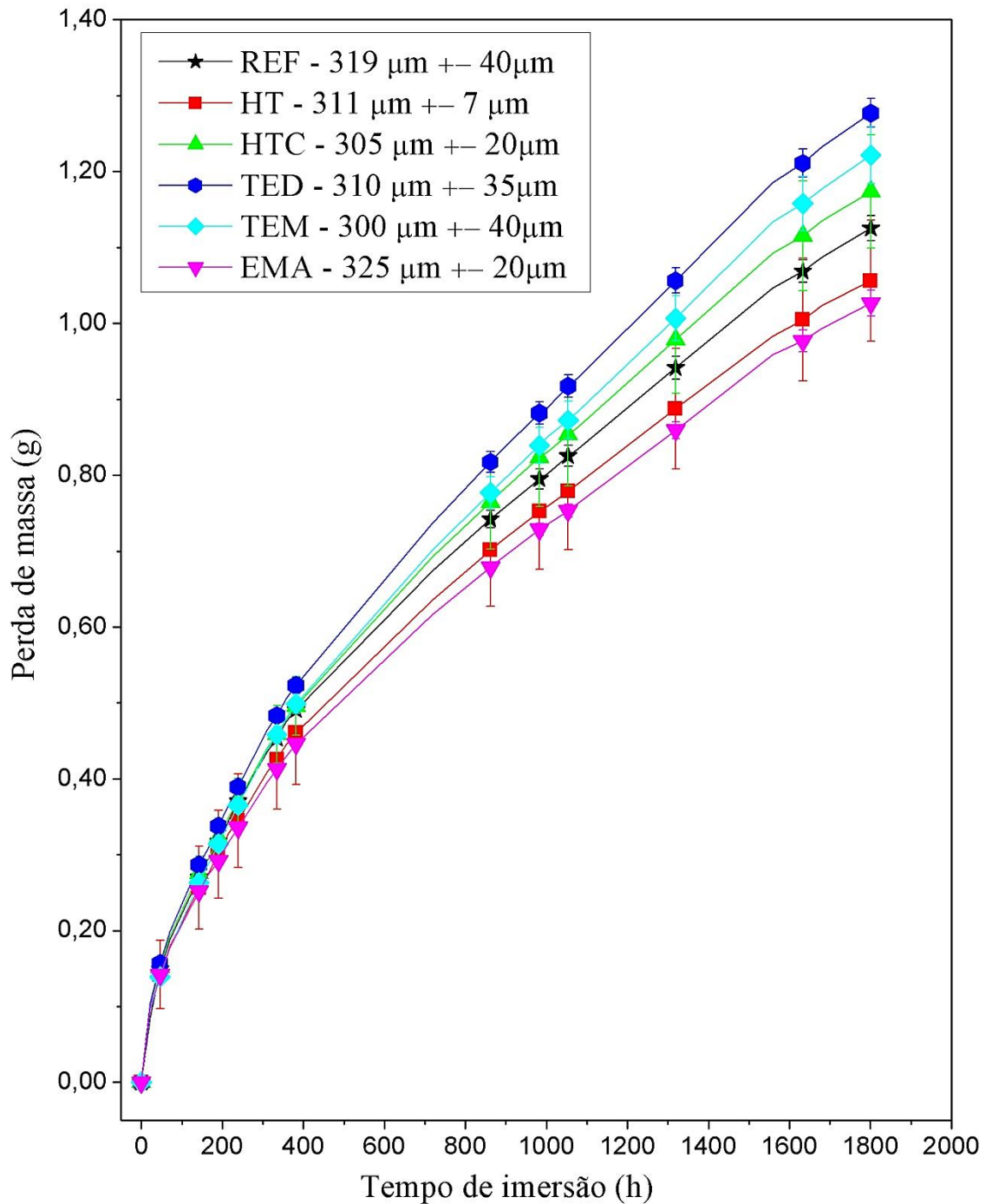
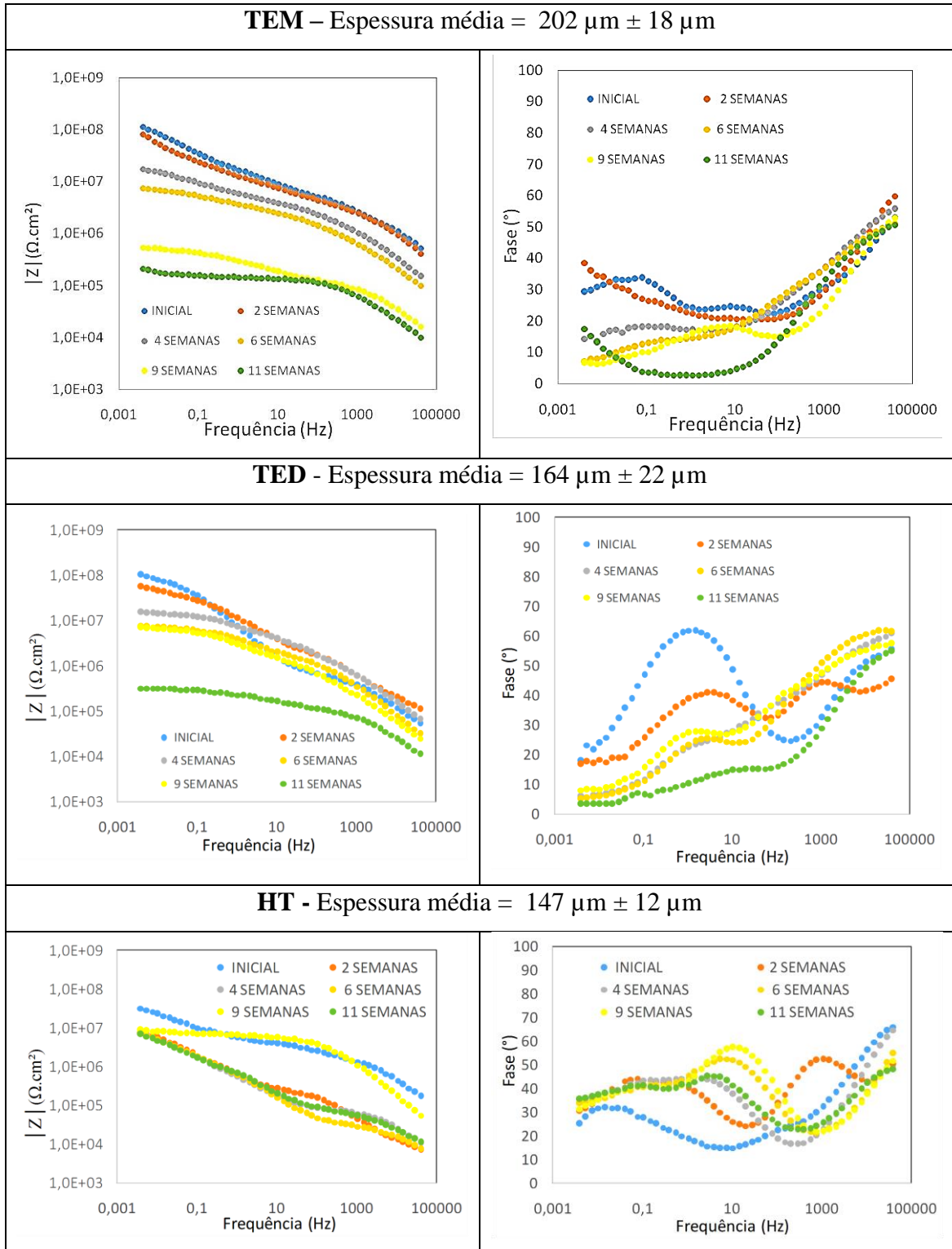


Figura 52. Permeabilidade a vapor d'água de filmes livres das tintas HT, HTC, TED e TEM em comparação com REF e EMA.

Dando continuidade à caracterização dos revestimentos, a avaliação da impedância eletroquímica ao longo do tempo é uma das poucas formas de caracterizar sua cinética de envelhecimento. Na Figura 53 encontram-se os diagramas de Bode (\log IZI e fase \times \log f) de chapas pintadas com TEM, TED, HT, HTC, REF e EMA durante imersão em solução de NaCl 3,5%. As medidas iniciais foram realizadas com 24 horas

de imersão. Desde o início, os diagramas se caracterizam por múltiplas constantes de tempo.



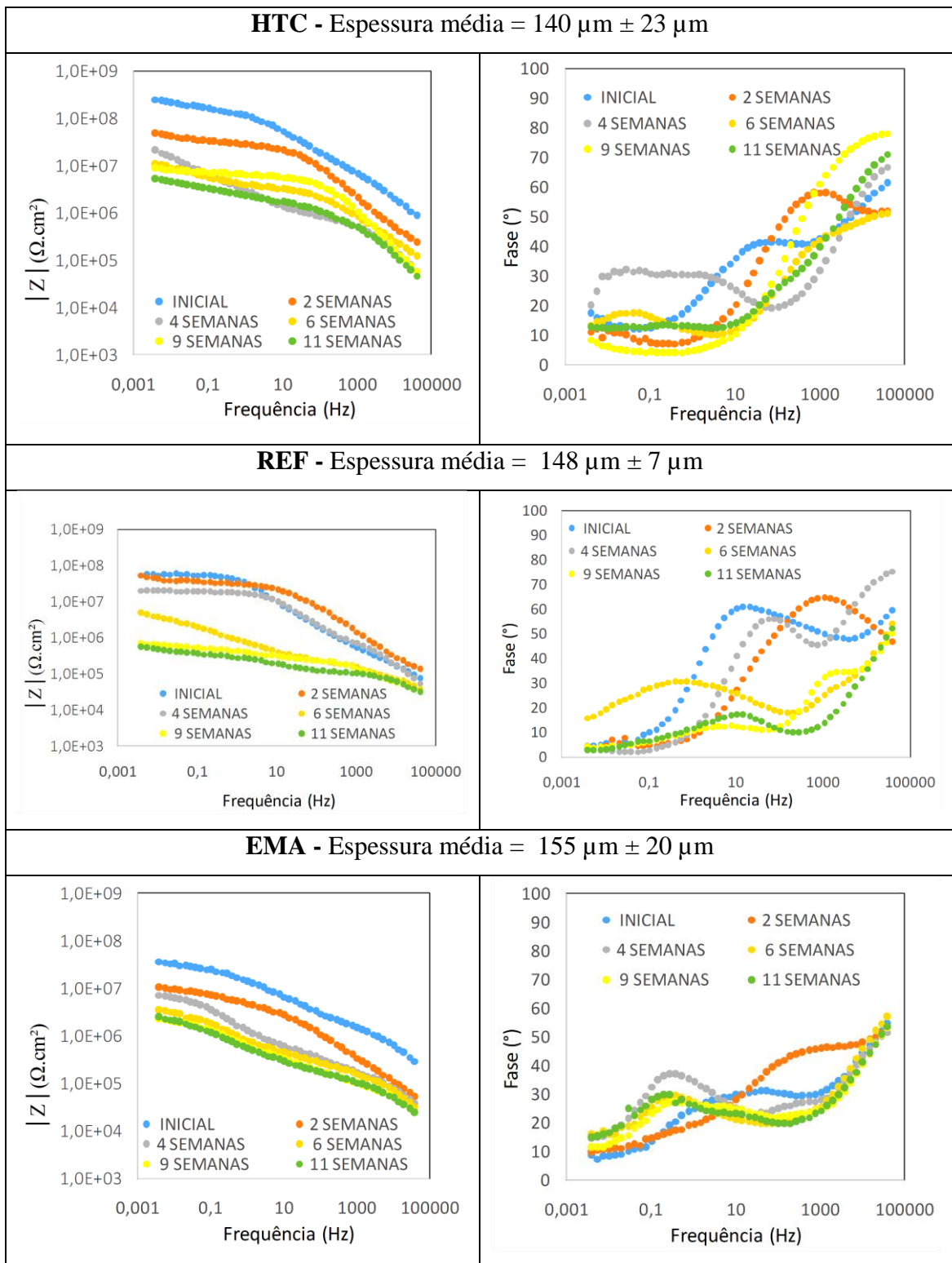


Figura 53. Diagramas de Bode de aço pintado com TEM, TED, HT, HTC, REF e EMA durante imersão em solução de NaCl 3,5%.

Na Tabela 13 estão os logs dos valores iniciais, valores finais e a diferença entre esses valores dos módulos de impedância medidos em 4 mHz para todos os revestimentos. Esses resultados mostram relação com as medidas de permeabilidade. Com efeito, as

menores variações da impedância total foram observadas para os filmes menos permeáveis, a saber: 0,7 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ para HT e 1,2 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ para EMA. Em seguida, estão as tintas com permeabilidade intermediária HTC e REF. Finalmente, TED e TEM com variação de 2,5 e 2,7 ordens de grandeza da impedância, respectivamente. Kopec e colaboradores [129] observaram que variações em torno de uma ordem de grandeza no módulo de impedância são significativas e devem ser atribuídas à diminuição da propriedade de proteção da tinta devido à presença do aditivo no sistema de pintura ou por conta da liberação do imidazol encapsulado.

Na verdade, os dados de impedância em baixa frequência de amostras revestidas são de difícil interpretação. A interação do meio corrosivo com o metal acontece de forma localizada. Portanto, não se conhece a área de ataque, nem sua intensidade, nem a distribuição de áreas anódicas e catódicas. Por isso, é difícil usar esses resultados para prever desempenho.

Tabela 13. Módulos de impedância medidos em 4 mHz após 24 horas e após 11 semanas de imersão em NaCl 3,5% de aço revestido.

| Revestimentos | Módulo da impedância $f = 0,004 \text{ Hz}$ | | |
|---------------|---|---|---|
| | $\log (Z _{\text{Inicial}})$ ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) | $\log (Z _{11 \text{ SEMANAS}})$ ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) | $ Z _{\text{Inicial}} - Z _{11 \text{ SEMANAS}}$ ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) |
| HT | 7,5 | 6,8 | 0,7 |
| EMA | 7,6 | 6,4 | 1,2 |
| HTC | 8,4 | 6,7 | 1,7 |
| REF | 7,7 | 5,7 | 2,0 |
| TED | 8,0 | 5,5 | 2,5 |
| TEM | 8,1 | 5,3 | 2,7 |

Nos diagramas de impedância de revestimentos com múltiplas constantes de tempo, em geral, o arco capacitivo em altas frequências é atribuído às propriedades do revestimento propriamente dito. Os outros arcos são devidos a porosidades que facilitam interações do eletrólito com o aço. Sendo assim, foram obtidos valores de capacitância e resistência do arco em altas frequências para comparar as cinéticas de envelhecimento dos vários revestimentos.

Os dados de resistência e capacitância não podem ser encarados como resultados de desempenho, mas como variações da porosidade e propriedades dielétricas do revestimento, respectivamente. As propriedades dielétricas dependem da matriz polimérica, das cargas, aditivos e pigmentos. Por isso, a comparação de valores absolutos

de resistência e de capacitância entre diferentes revestimentos não serve como indicador comparativo de envelhecimento dos mesmos. A taxa de variação ou variação relativa desses parâmetros, essa sim pode fornecer dados que se relacionem com envelhecimento. A variação das resistências e capacitâncias está muito relacionada com as propriedades de barreira dos revestimentos e mudanças estruturais no filme de tinta que podem ocorrer ao longo dos ensaios. Quando existe pigmentação ativa, isto é, pigmentos que funcionem como inibidores de corrosão, as propriedades de barreira não definem sozinhas o desempenho, pois elas se complementam com a ação dos pigmentos inibidores. Com base nesses argumentos fica evidente que a correta interpretação e utilização das medidas de impedância precisa estar fundamentada em medidas complementares e resultados de desempenho com verdadeiros ensaios de corrosão.

Nas Figuras 54 e 55 encontram-se os valores de resistência e de capacitância calculados a partir das medidas de impedância eletroquímica em chapas pintadas até 11 semanas de imersão em solução de NaCl 3,5%. O critério para obtenção desses parâmetros foi apresentado na Figura 48.

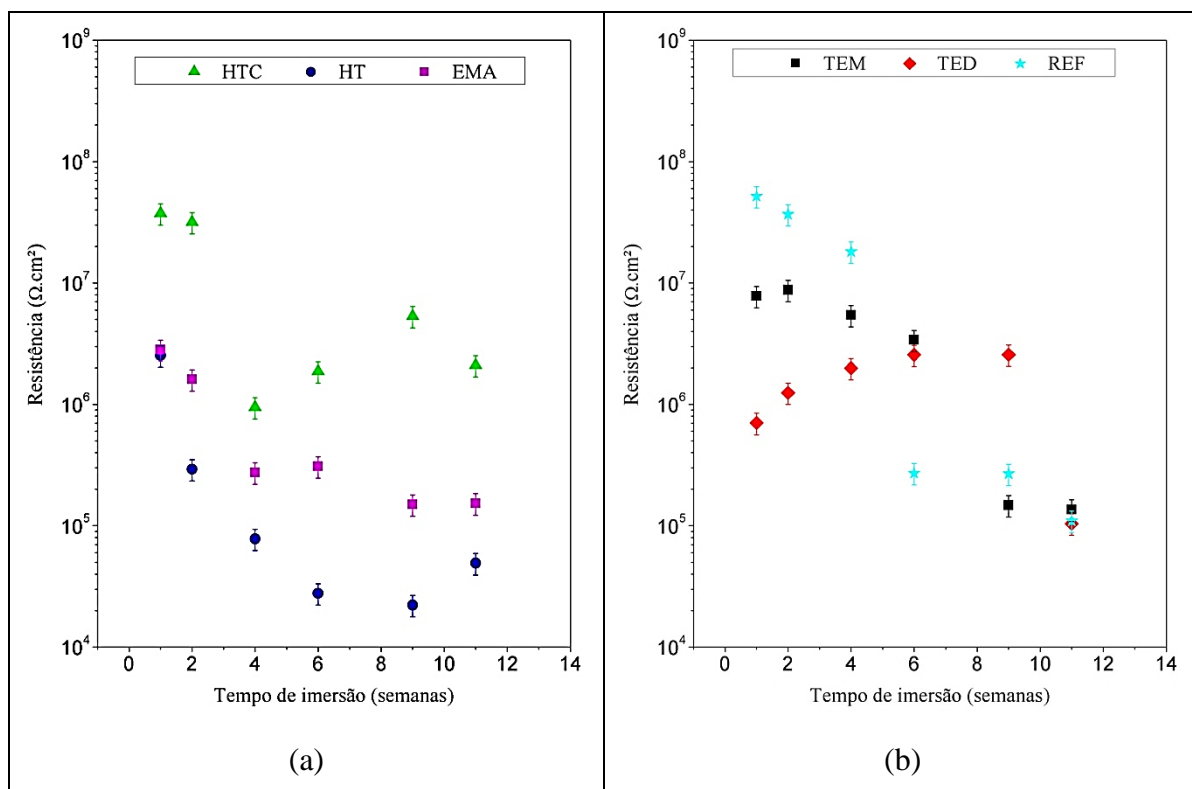


Figura 54. Valores de resistência dos revestimentos calculados das medidas de impedância eletroquímica em chapas pintadas durante imersão em solução de NaCl 3,5%. (a) HTC, HT e EMA; (b) TEM, TED e REF.

Comparando o comportamento das resistências de EMA, REF, HT e HTC com TED e TEM percebe-se que estes últimos apresentam cinética de diminuição de seus valores muito mais lenta do que os demais. Uma diferenciação marcante para TED e TEM também pode ser observada nas medidas de capacitância; enquanto estas aumentam significativamente com o tempo, as demais permanecem praticamente constantes. Esse comportamento das capacitâncias de TED e TEM pode ter dupla interpretação, que na verdade podem estar interligadas. Ele pode ser consequência de maior absorção de água e/ou liberação gradual do imidazol pelo HTCTe-Im durante a permeação desses revestimentos. Tanto a absorção de água, quanto a liberação do imidazol, que possui grupamentos polares, poderiam levar ao aumento da constante dielétrica do filme, aumentando sua capacitância.

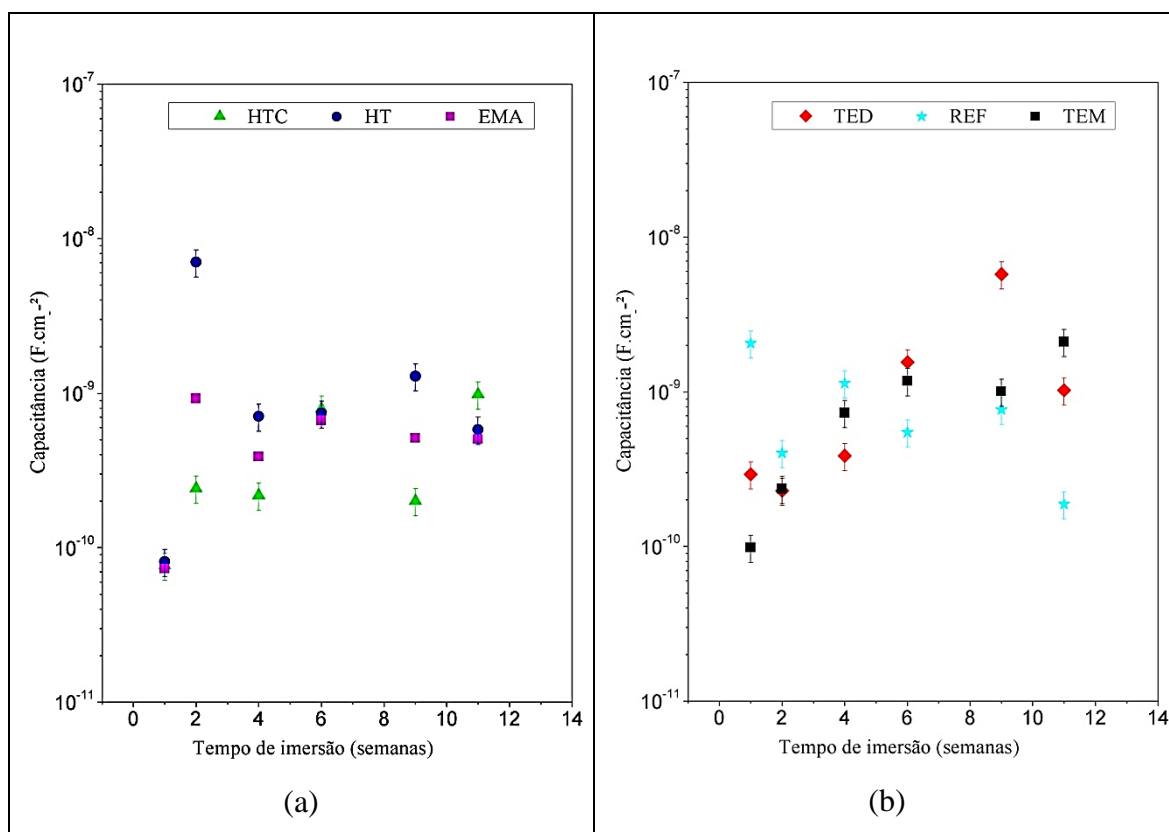


Figura 55. Valores de capacitância dos revestimentos calculados das medidas de impedância eletroquímica em chapas pintadas durante imersão em solução de NaCl 3,5%. (a) HTC, HT e EMA; (b) TEM, TED e REF.

Em seguida será analisado o desempenho dos revestimentos nos ensaios de corrosão. Esses resultados evidenciarão se existem vantagens no uso de HDLs dopados.

Especificamente o desempenho dos revestimentos no ensaio de imersão total possibilitará melhor interpretação dos resultados de impedância.

5.2.2. Avaliação do desempenho anticorrosivo dos revestimentos em ensaios de corrosão

O desempenho anticorrosivo de cada revestimento foi avaliado com a exposição em diferentes ensaios, tais como: câmara de condensação de vapor d'água, ensaio cíclico de corrosão e imersão em solução de NaCl 3,5%. Os resultados são apresentados na Tabela 14 de acordo com os critérios da Norma ISO 4628.

Tabela 14. Desempenho anticorrosivo das tintas após os ensaios de corrosão.

| ESQUEMA | CÂMARA DE CONDENSAÇÃO DE UMIDADE | | | ENSAIO CÍCLICO ACELERADO | | | IMERSÃO EM SOLUÇÃO DE NaCl 3,5% | | |
|---------|----------------------------------|------------------------------|----------------------|--------------------------|------------------------------|----------------------|---------------------------------|------------------------------|----------------------|
| | Empolamento (ISO 4628) | Corrosão aparente (ISO 4628) | Gizamento Helmen (%) | Empolamento (ISO 4628) | Corrosão aparente (ISO 4628) | Gizamento Helmen (%) | Empolamento (ISO 4628) | Corrosão aparente (ISO 4628) | Gizamento Helmen (%) |
| EMA | NC | NC | NR | NC | Ri 1 | 20 | 2 S5 | INS | NC |
| TRZ | NC | NC | NR | NC | NC | 10 | NC | Ri 2 | NC |
| REF | NC | NC | NR | NC | NC | 47 | 2 S3 | NC | NC |
| HT | NC | NC | NR | NC | NC | 51 | 4 S2 | NC | NC |
| HTC | NC | NC | NR | NC | Ri 3 | 61 | 4 S3 | NC | NC |
| TED | NC | Ri 1 | NR | NC | Ri 4 | 57 | NC | NC | NC |
| TEM | NC | NC | NR | NC | Ri 1 | 56 | NC | NC | NC |

NC – Não foi constatado; NR – Não foi realizado; INS - Insignificante

No ensaio em câmara de umidade os resultados não foram conclusivos. No ensaio cíclico houve maior gizamento de HTC, HT, TEM e TED em comparação com REF. Isso pode ter tornado a película mais porosa, o que explica a ocorrência de corrosão aparente mais importante em revestimentos que já eram mais permeáveis (TED, TEM e HTC), vide Figura 52. No caso de HT, essa tinta era menos permeável e apresentou gizamento mais próximo de REF. No ensaio cíclico não foi observada nenhuma vantagem na utilização dos HDLs dopados.

Em imersão total TED e TEM não empolaram, nem apresentaram corrosão aparente. Esse comportamento pode ser associado à maior permeabilidade desses revestimentos. Como hipótese pode-se ainda supor que a condição de imersão total tenha facilitado a ação inteligente do HDL dopado, HTCTe-Im, liberando imidazol no sistema. Conforme discutido na Figura 55, sendo o imidazol uma molécula com grupos polares, essa liberação poderia explicar o aumento mais importante de capacitância medido para TEM e TED.

Os revestimentos de referência, EMA e TRZ, apresentaram o pior desempenho anticorrosivo neste ensaio, com grande quantidade de bolhas na superfície e pontos de corrosão. Na verdade, TRZ não é tinta para ser usada em imersão. O fato de todos os revestimentos terem apresentado bolhas de diferentes tamanhos, com exceção dos revestimentos TEM e TED, demonstra que a partícula HTCTe-Im teve uma contribuição na melhora da propriedade anticorrosiva dos revestimentos neste meio. Esses resultados indicam que nessas condições pode ser vantajoso usar esse tipo de pigmento inteligente.

A avaliação de desempenho precisa ser complementada com a análise do avanço de corrosão em torno de incisão no revestimento e com medidas de aderência.

5.2.3. Avanço de corrosão em incisão

Na Figura 56 encontra-se o aspecto visual do substrato metálico sob as películas de tinta na região em torno de incisão para os ensaios cíclico e de imersão.

Quando se comparam as imagens do substrato não se pode observar nenhum efeito importante de inibição de corrosão entorno do risco, nem no ensaio cíclico, nem no ensaio de imersão. Constatou-se desempenho similar entre todos os revestimentos.

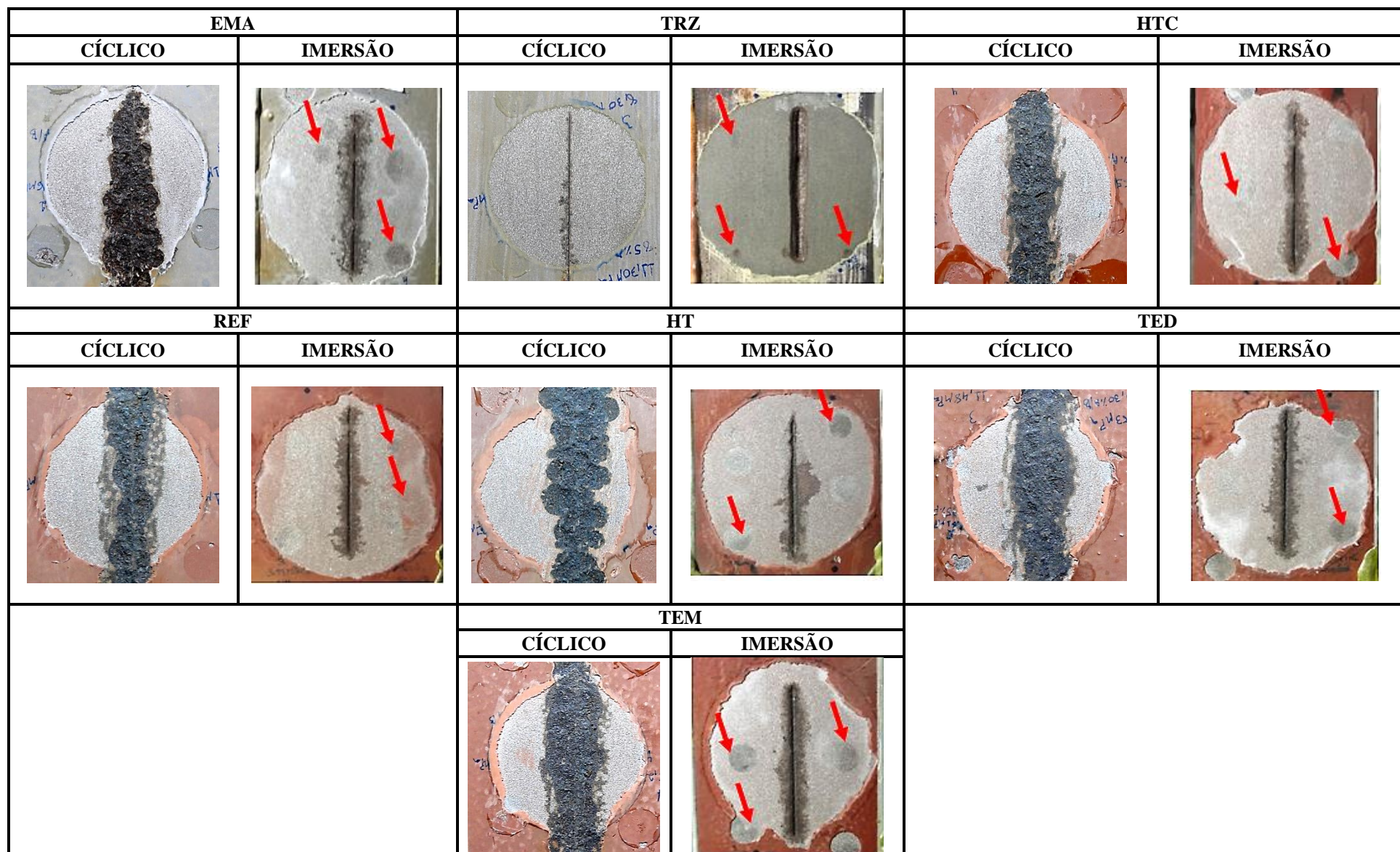


Figura 56. Aspecto visual após a remoção da película de tinta em torno da região riscada, 6400h de ensaio cíclico e 3100h de exposição ao ensaio de imersão em NaCl 3,5%.

No ensaio cíclico pode ter havido degradação do imidazol pelos raios ultravioleta de maior energia (UV-B) no interior da câmara. Essa degradação pode estar desativando os sítios ativos da molécula de imidazol e bloqueando a sua atuação na superfície do aço carbono. Para comprovar essa degradação, um frasco de imidazol (Figura 57) foi colocado no interior da câmara de UV juntamente com os corpos de prova pintados. Após 400 h no interior da câmara, o imidazol residual foi caracterizado pela técnica de difração de raios-X, o resultado dessa análise encontra-se na Figura 58.



Figura 57. Frasco contendo imidazol colocado no interior da câmara de radiação ultravioleta.

Na Figura 58 pode-se observar que grande parte dos picos cristalográficos característicos do imidazol monoclinico desaparecem ou diminuem drasticamente de intensidade após a exposição aos raios UV-B, confirmando a degradação do mesmo. Sendo assim, o imidazol não deve ser usado como inibidor de corrosão na dopagem de pigmentos para revestimentos que serão submetidos a condições atmosféricas com insolação.

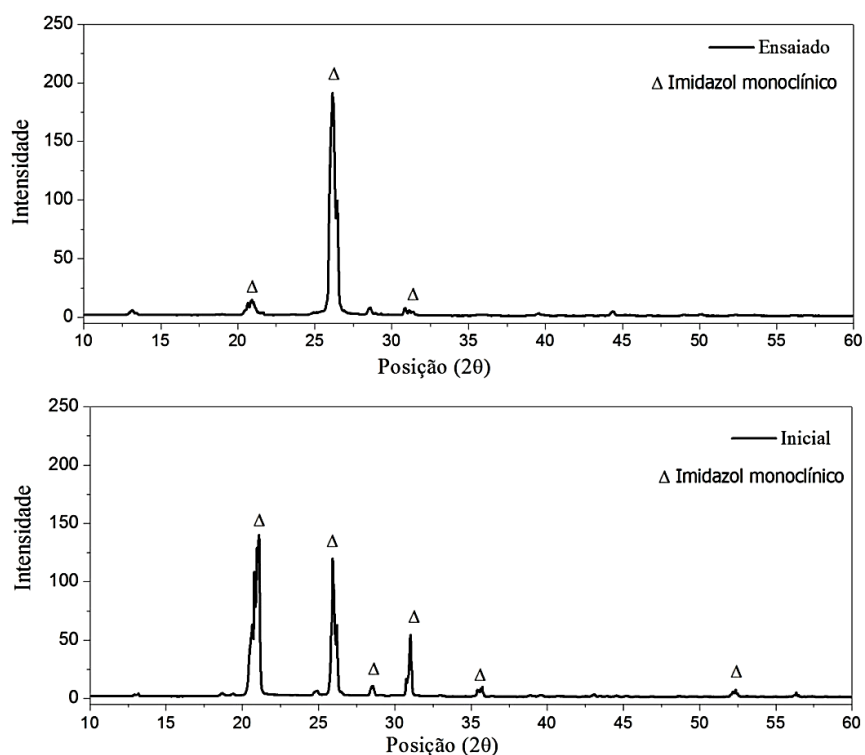


Figura 58. Difração de raios-X de amostras de imidazol expostas a radiação UV-B.

No ensaio de imersão total, o avanço de corrosão não foi significativo durante o tempo de duração do mesmo. Talvez, em tempos maiores se pudesse observar alguma diferenciação. Com o objetivo de comprovar se os HDLs atuam na área de risco em condições de imersão total, procedeu-se a análise com SVET.

5.2.4. Medidas com SVET

Os mapas de densidade de correntes iônicas resultantes dos ensaios de SVET são apresentados nas Figuras 59 - 62, onde é possível observar o aspecto inicial e final do risco utilizado nas medidas. Pelos mapas de SVET apresentados para as duas amostras com HDL dopado com imidazol, TEM e TED, nota-se que houve redução na atividade eletroquímica superficial na região do risco quando comparamos com as amostras sem imidazol (REF, EMA, HT, HTC). O TED iniciou as primeiras horas de ensaio com correntes anódicas altas, da ordem de $24 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Após 12h de ensaio a corrente anódica caiu para um valor em torno de $16 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, sugerindo liberação de imidazol nesse período.

O TEM apresentou um comportamento diferente do TED, inicialmente a corrente anódica presente mostrou-se menor do que a corrente encontrada na amostra TED, da ordem de $8 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Após 3h de ensaio, a corrente anódica aumentou para um valor em torno de $16 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ e se manteve até o final do ensaio, sugerindo a presença de imidazol na superfície desde o início do ensaio. Essa hipótese se justifica pelo processo de moagem utilizado em TEM, que provavelmente macerou partículas, aumentando a concentração de imidazol livre no sistema. Porém, em nenhuma das duas amostras, a quantidade de inibidor liberado foi suficiente para eliminar completamente a atividade eletroquímica da superfície.

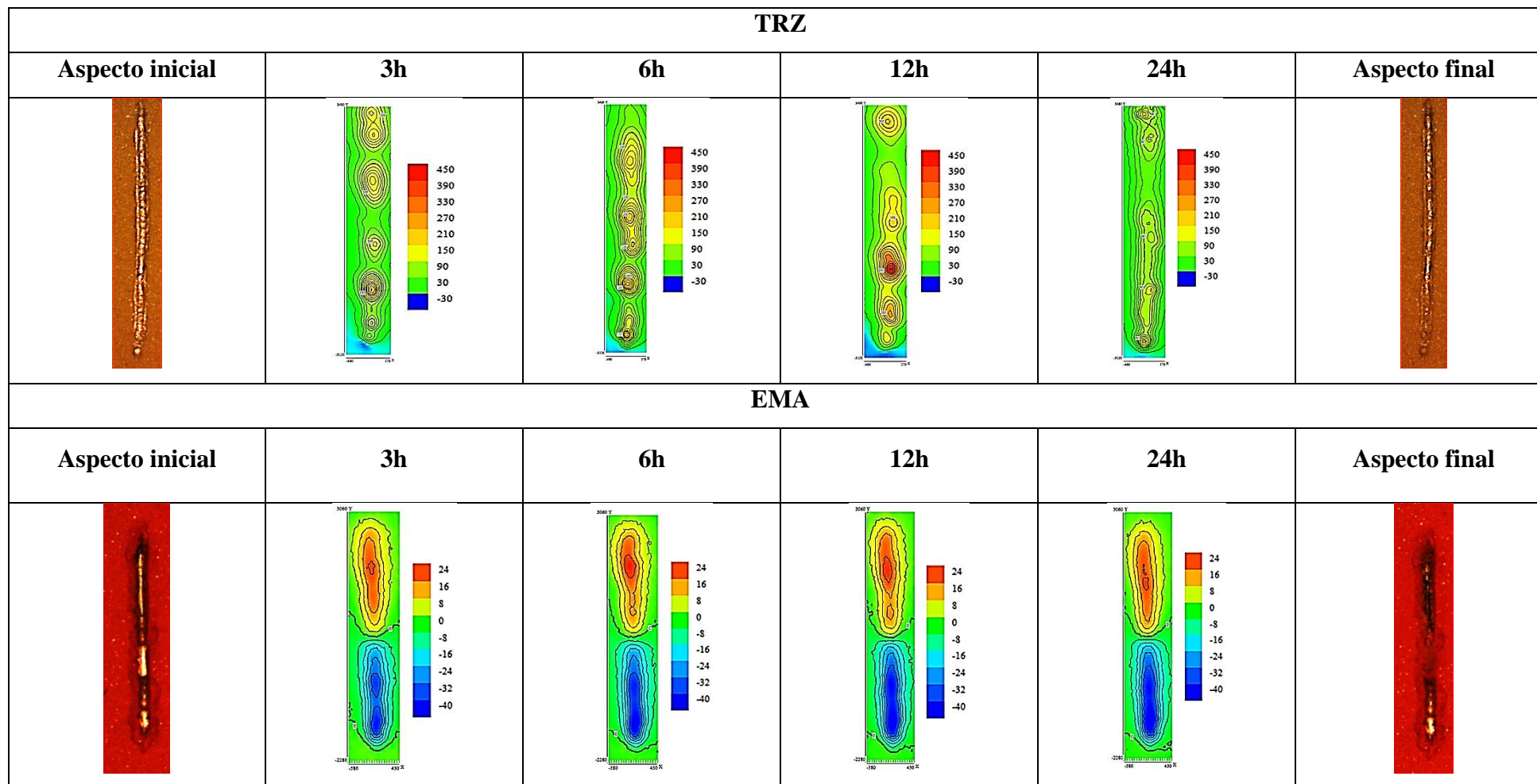


Figura 59. Mapas de densidades de correntes iônicas obtidos pela técnica de SVET para as tintas TRZ e EMA. Corrente em $\mu\text{A}/\text{cm}^2$.

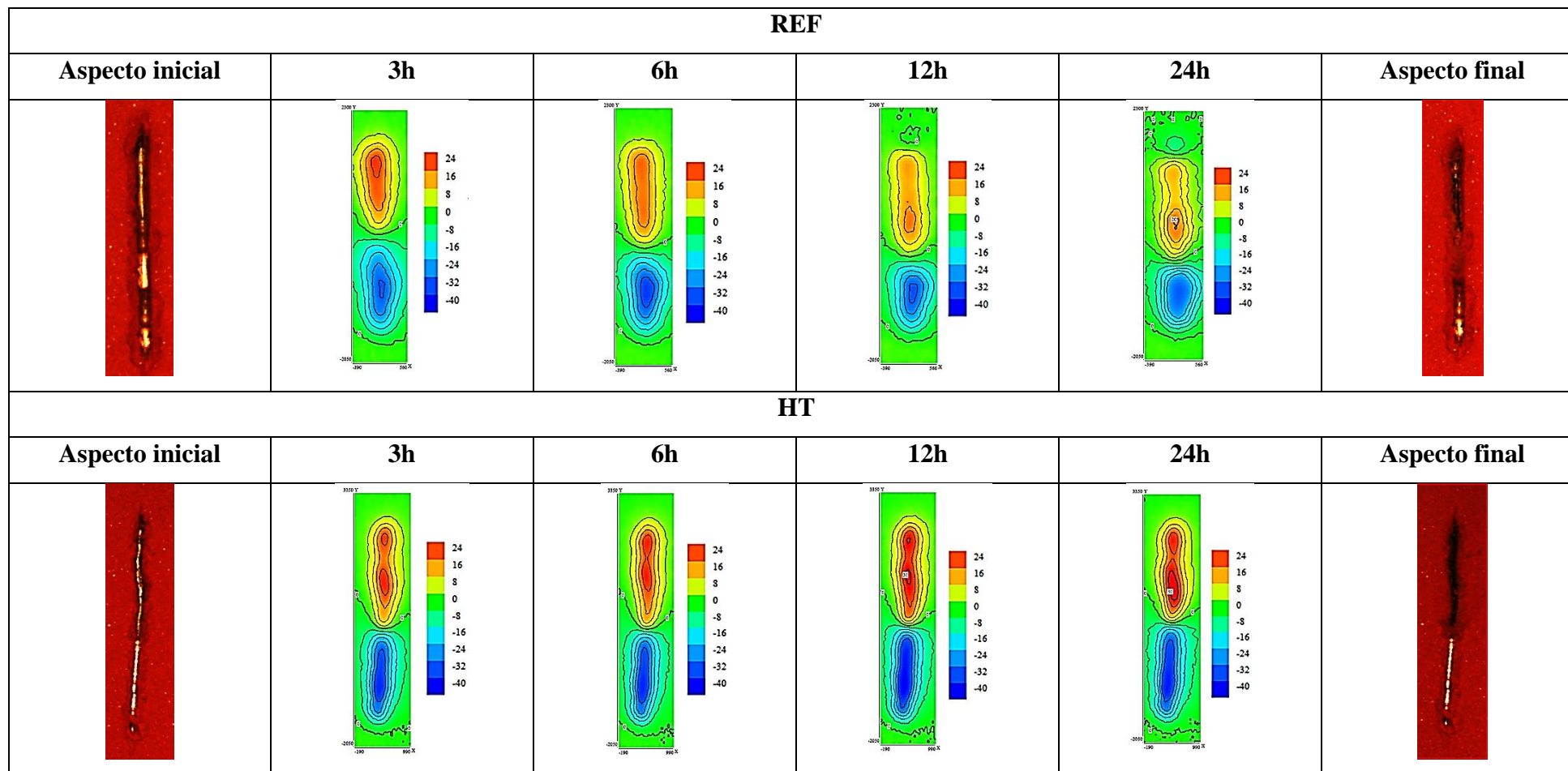


Figura 60. Mapas de densidades de correntes iônicas obtidos pela técnica de SVET para as tintas REF e HT. Corrente em $\mu\text{A}/\text{cm}^2$.

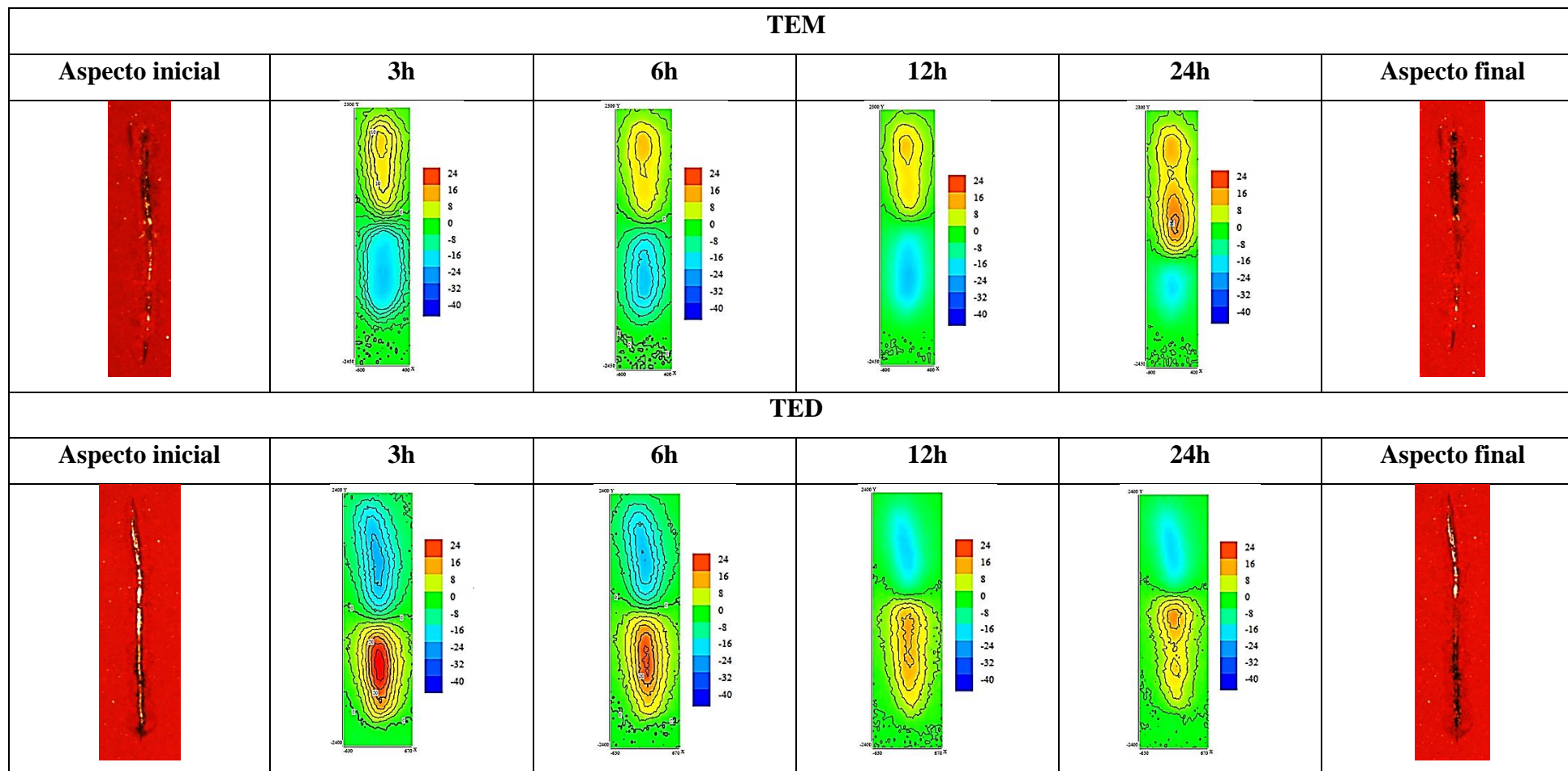


Figura 61. Mapas de densidades de correntes iônicas obtidos pela técnica de SVET para as tintas TEM e TED. Corrente em $\mu\text{A}/\text{cm}^2$.

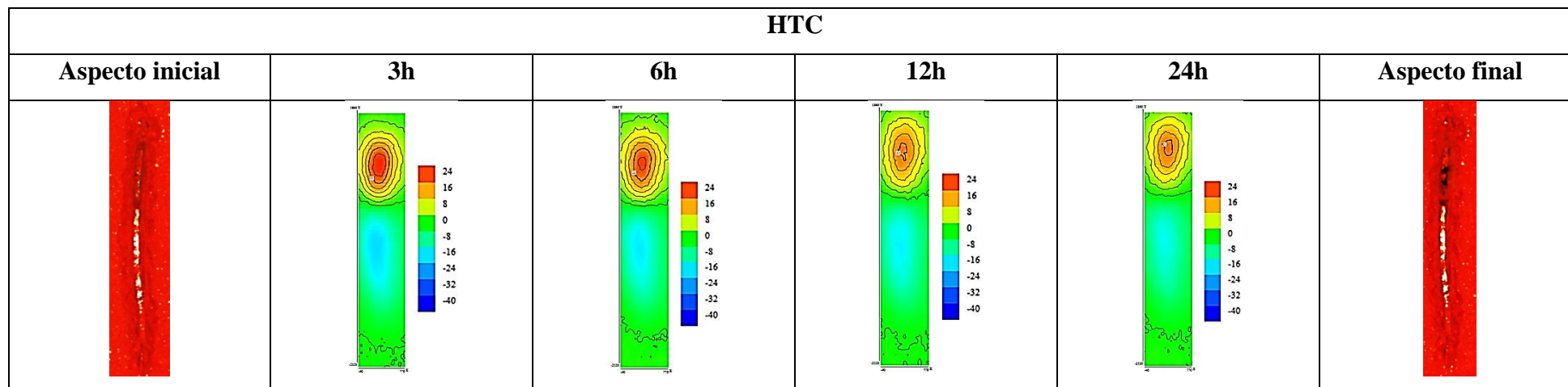


Figura 62. Mapas de densidades de correntes iônicas obtidos pela técnica de SVET para a tinta HTC. Corrente em $\mu\text{A}/\text{cm}^2$.

5.2.5. Avaliação da aderência dos revestimentos

Nas Figuras 63 e 64 encontram-se os valores de tensão de ruptura e natureza da falha ao longo do tempo, respectivamente, para todos os ensaios de desempenho realizados. Em relação à tensão de ruptura, todos os valores iniciais encontram-se maiores do que 15 MPa, com exceção da tinta TRZ, que normalmente tem valores menores devido à grande quantidade de pigmentos presente na formulação.

Com relação ao ensaio na câmara de condensação de vapor d'água, a variação dos valores ao longo do ensaio foi pequena quando se leva em consideração o tempo total de cerca de 6400 h. Considerando as barras de erro, os valores podem ser considerados iguais entre os revestimentos. Em relação à natureza das falhas, observa-se que todos os revestimentos apresentaram falhas de natureza coesiva B, com exceção da falha B/Y inicial do revestimento EMA, falha esta considerada boa, pois não expõe o substrato ao meio corrosivo. O pior tipo de falha que pode ser encontrado em um esquema de pintura é a falha A/B, entre o substrato e a tinta de fundo, que expõe o substrato metálico e o deixa desprotegido. Não foi o caso encontrado após este ensaio. Portanto, a adição de pigmentos inteligentes não teve nenhuma influência nessa propriedade.

O ensaio de imersão se mostrou mais agressivo para a propriedade de aderência do revestimento. Com 2000 h de ensaio a maior parte dos revestimentos já sofreu com queda acentuada na tensão de ruptura. As maiores quedas foram observadas para HT, TEM e TED. Contudo, o mesmo ocorreu para a tinta de referência EMA. Após 4200h, todos os revestimentos tinham as tensões abaixo de 10 MPa. Em relação à natureza das falhas, observa-se um aumento da porcentagem de falha adesiva A/B à medida que o tempo de ensaio aumentou isso ocorreu para todos os revestimentos, mas se antecipou para TED e TEM. O mesmo ocorreu para EMA. No ensaio cíclico a diferenciação entre os revestimentos foi idêntica ao ensaio de imersão.

Em resumo, a pigmentação com HTCTe-Im prejudicou a aderência dos revestimentos.

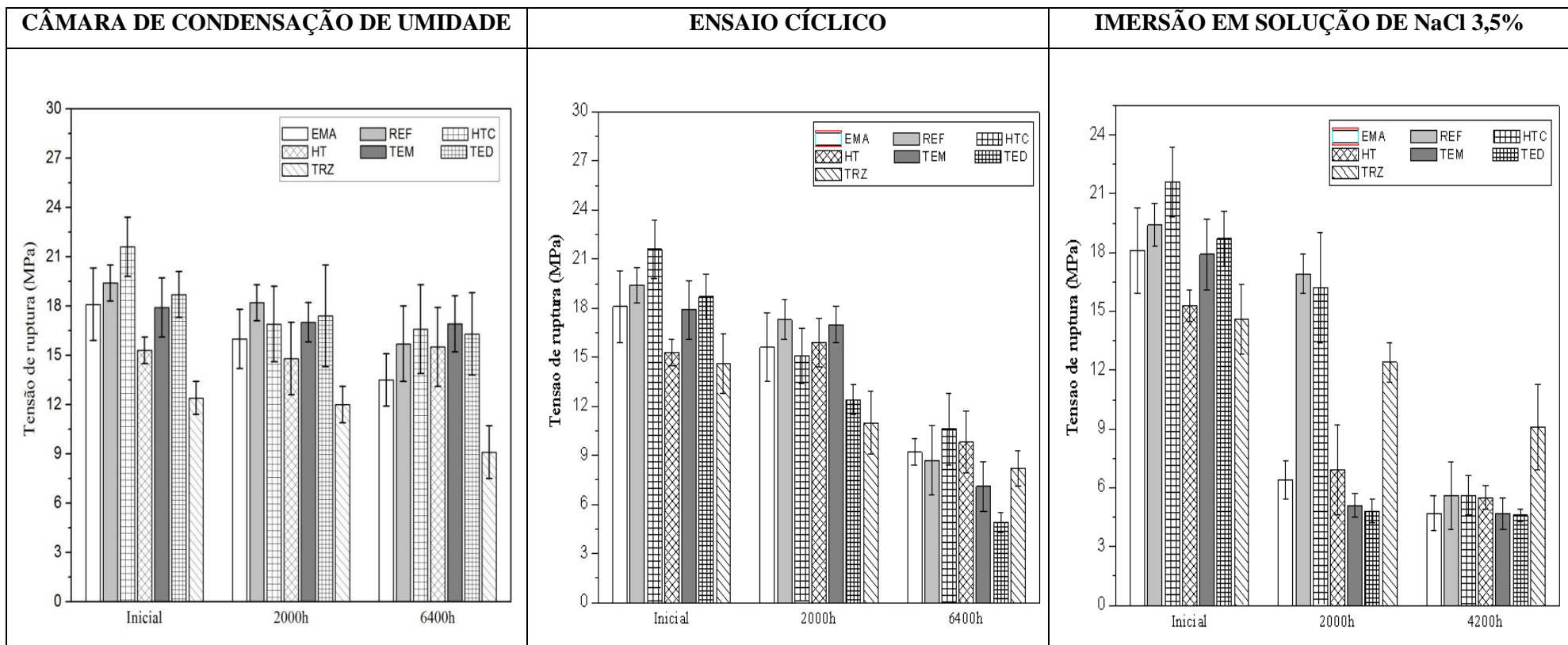


Figura 63. Resumo dos valores de tensão ruptura ao longo do tempo para cada ensaio de desempenho anticorrosivo.

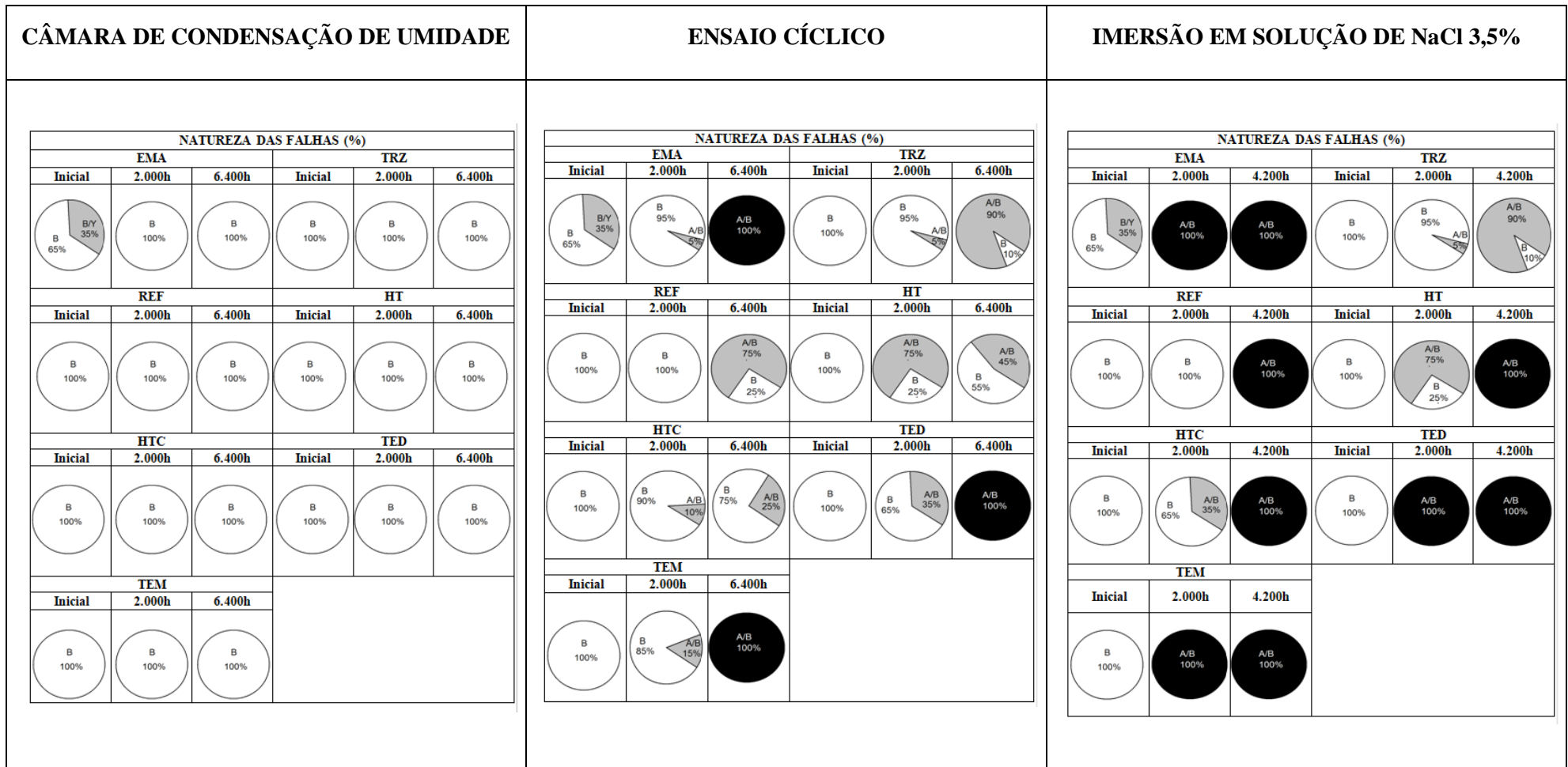


Figura 64. Resumo da natureza das falhas de aderência após diferentes ensaios de desempenho.

5.3. CONCLUSÕES PARCIAIS

Em resumo, o pigmento HTCTe-Im não apresentou o resultado esperado de melhora do desempenho anticorrosivo nos ensaios de corrosão, em relação aos revestimentos tradicionais que justifique a sua adição. Com relação à propriedade de autorreparação em torno do risco, o SVET indicou pequena redução de atividade eletroquímica. O desempenho em ensaio de imersão, complementado com as medidas diferenciadas de impedância eletroquímica sugeriram atividade do HTCTe-Im nas condições estudadas.

O próximo capítulo busca entender a cinética de liberação do imidazol do interior da partícula para o meio através de modelos matemáticos e ensaios de liberação de inibidor ao longo do tempo. Desta forma, pôde-se compreender melhor o mecanismo de troca iônica da partícula de HDL dopada com imidazol e, com isso, talvez seja possível otimizar a sua utilização como pigmento inteligente.

6. CINÉTICA DE LIBERAÇÃO DO IMIDAZOL PELOS HDLS

Neste capítulo será mostrado que o processo de síntese dos HDLs produz materiais com cinéticas de liberação de imidazol totalmente diferentes. Nesse contexto, será exibida a modelação das diferentes cinéticas obtidas e sua relação com desempenho anticorrosivo dos pigmentos.

6.1. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

6.1.1. Determinação de cloreto em solução por titulação

A mesma amostra utilizada para analisar a quantidade de imidazol em solução foi utilizada para quantificar a remoção de cloreto. O teor de cloreto em solução foi determinado por titulação com 0,047 M $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, segundo a norma [130]. O teor de cloreto remanescente em solução, após liberação de HDL imidazol, foi quantificado não apenas nas suspensões preparadas com NaCl 3,5% (0,6 M), mas também para a solução de NaCl 0,035% (0,006 M), concentração 100 vezes menor do que a original.

6.1.2. Ensaio de perda de massa

Estes ensaios de perda de massa foram realizados da mesma forma como está descrito no item 2.2.2, segundo a norma ABNT NBR 6210 [98], para a retirada dos produtos de corrosão e cálculo da velocidade de corrosão do substrato. Os corpos de prova de aço carbono foram imersos durante 7 dias em diferentes suspensões de NaCl 3,5% com 5,0% (m/m) dos HDLs (HT, HTC, HTC-Im, HTCTe-Im). Além disso, também foram avaliadas duas condições chamadas de “branco”, a primeira foi numa solução de NaCl 3,5% com pH=6,4 (pH natural) e a segunda foi numa solução de NaCl 3,5% com pH=12,0. O pH foi corrigido com solução de NaOH 0,1 M. Como a adição dos HDLs aumentam o pH do meio, foi escolhida uma solução “branco” que possibilitasse diferenciar a influência do pH na redução da velocidade de corrosão do aço carbono e a ação dos HDLs propriamente dita.

6.2. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.2.1. Estudo da cinética de liberação imidazol

A cinética de liberação de imidazol pelos HDLs, em temperatura ambiente, em meio contendo cloreto, foi monitorada ao longo do tempo por espectroscopia de UV-Vis. Conhecer esse processo de liberação do inibidor é importante para a utilização

tecnológica dessas partículas como pigmentos em revestimentos anticorrosivos, permitindo a compreensão de como este tipo de partícula vai se comportar no interior do revestimento.

As concentrações de imidazol liberadas pelo HTC-Im e HTCTe-Im ao longo do tempo em solução de NaCl 3,5% são mostradas na Figura 65. Estes resultados confirmam a incorporação de imidazol por ambos os HDLs após o processo de reconstrução lamelar. Observa-se que a quantidade de imidazol lançado aumenta com o tempo de teste. Após 72 h, o HTCTe-Im liberou uma quantidade de imidazol cerca de 40 vezes maior que o HTC-Im. Para o HTC-Im, a liberação do imidazol ocorreu lentamente e com quantidades menores em comparação com o HTCTe-Im. Este comportamento pode ser consequência da maior cristalinidade do HTC-Im, levando a uma forte ligação com imidazol e/ou devido à menor porosidade, conforme discutido anteriormente. Assim, a maior cristalinidade do HTC-Im atestou o sucesso do processo de reconstrução direta, mas apresenta-se como uma característica que dificulta a liberação do inibidor.

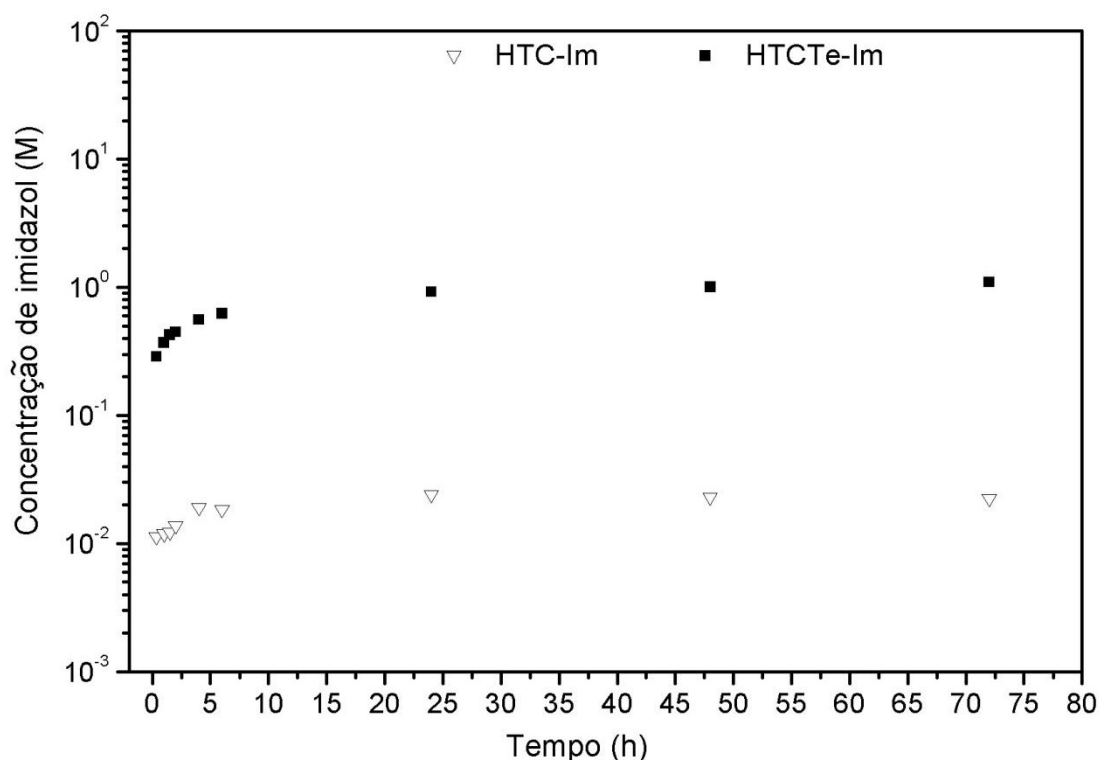


Figura 65. Cinética de liberação do imidazol pelo HTCTe-Im e pelo HTC-Im em solução de NaCl 3,5%

Vários modelos podem ser usados para expressar o mecanismo de sorção ou desorção de soluto a partir de um adsorvente. A cinética para transporte de adsorbato da

superfície do adsorvente para a fase de solução pode ser controlada por um ou mais processos, por exemplo, difusão externa, difusão de poros e dessorção da superfície interior do adsorvente [92]. Na Tabela 4 está um resumo dos modelos já discutidos na literatura para os HDLs. Para investigar o mecanismo da dessorção de imidazol, vários modelos cinéticos foram propostos, a saber, modelo de pseudo-primeira ordem (Equação 40), modelo de pseudo-segunda ordem (Equação 41) e o modelo cinético de difusão intrapartícula (Equação 42) [92,93].

$$\log(Q_e - Q_t) = \log(Q_e) - \frac{k_1}{2,303} t \quad (40)$$

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 \times Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} t \quad (41)$$

$$Q_t = k_i t^{0,5} + C_i \quad (42)$$

No modelo de pseudo-primeira ordem (Equação. 40), Q_e e Q_t são as quantidades de imidazol liberadas pelos HDLs em equilíbrio e ao longo do tempo t (mg/g), respectivamente. k_1 é a constante de velocidade do modelo de primeira ordem (h). O ajuste dos dados experimentais a esse modelo não foi possível e não são apresentados. O mesmo ocorreu para a isoterma de Langmuir.

No modelo de pseudo-segunda ordem (Equação 41), K_2 é a constante de velocidade do modelo (g/mg.h^{-1}). No modelo cinético de difusão intrapartícula (Equação 42), C_i é a concentração quando $Q_t = 0$ e K_i é a constante de difusão intrapartícula ($\text{g/mg.h}^{0,5}$), que pode ser determinada a partir da inclinação do gráfico linear de Q_t versus $t^{1/2}$.

Nas Figuras 66 e 67 encontram-se os dados de liberação de imidazol ajustados pelo modelo de difusão intrapartícula. A Figura 66 mostra claramente a presença de duas regiões lineares [92], a primeira região pode estar associada com a liberação de imidazol da superfície externa para o seio da solução, enquanto a segunda região pode ser relativa à liberação do imidazol retido no domínio interlamelar por meio da difusão através dos poros. Os dados obtidos após 25 h foram descartados, pois esses resultados mostram um platô sem importância para o estudo da cinética.

A Figura 67, ao contrário da Figura 66, mostra a presença de uma única reta, correspondente à liberação de imidazol da superfície externa para o seio da solução, indicando que, para o HTC-Im, não há dessorção de imidazol proveniente do domínio interlamelar nem difusão através dos poros. Neste caso, a liberação de imidazol no caso

do HTC-Im ocorre apenas a partir da superfície externa. Portanto, os resultados da cinética de liberação são coerentes com a natureza porosa da HTCTe-Im, liberando o imidazol de duas regiões distintas: a superfície externa e o domínio interlamelar. Por outro lado, o HTC-Im não mostrou porosidades, apenas a dessorção do imidazol adsorvido na superfície externa da partícula.

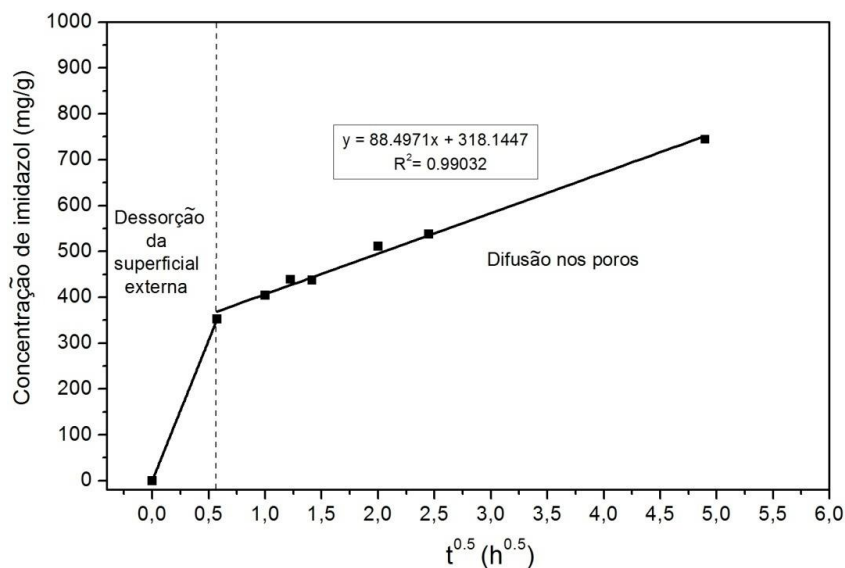


Figura 66. Modelo de difusão intrapartícula para liberação de imidazol em solução de NaCl 3,5% pelo HTCTe-Im.

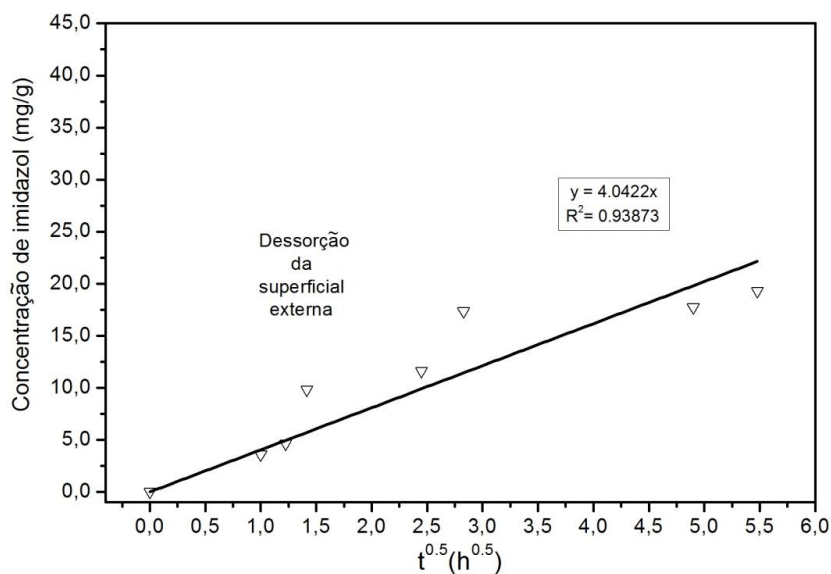


Figura 67. Modelo de difusão intrapartícula para liberação de imidazol em solução de NaCl 3,5% pelo HTC-Im.

Os diferentes comportamentos cinéticos das partículas HTC-Im e HTCTe-Im podem ser melhor evidenciados pela comparação da sua cinética de desorção ajustada ao modelo de pseudo-segunda ordem, conforme exibido nas Figuras 68 e 69.

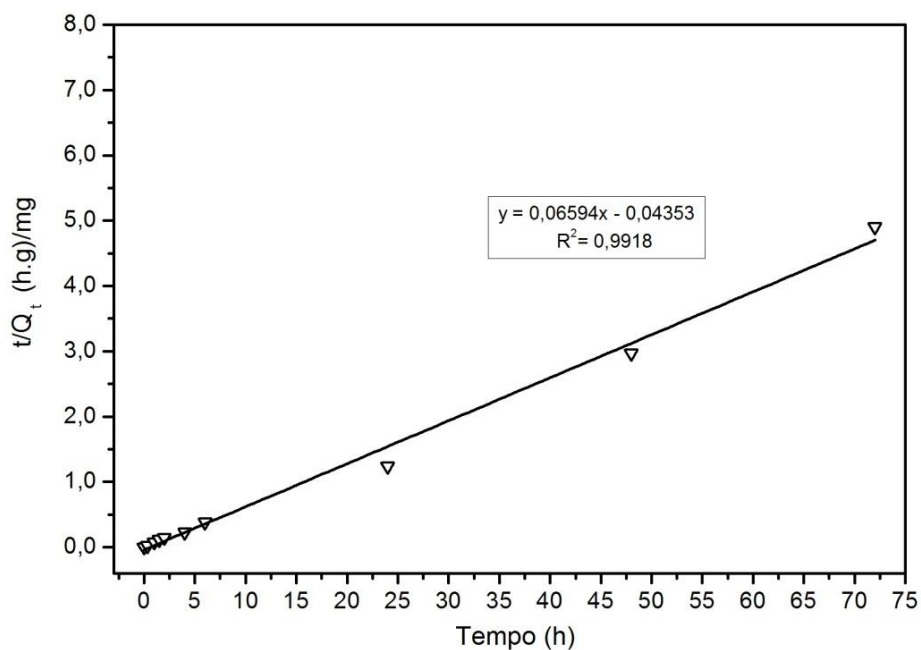


Figura 68. Modelo de pseudo-segunda ordem para a liberação de imidazol pelo HTC-Im.

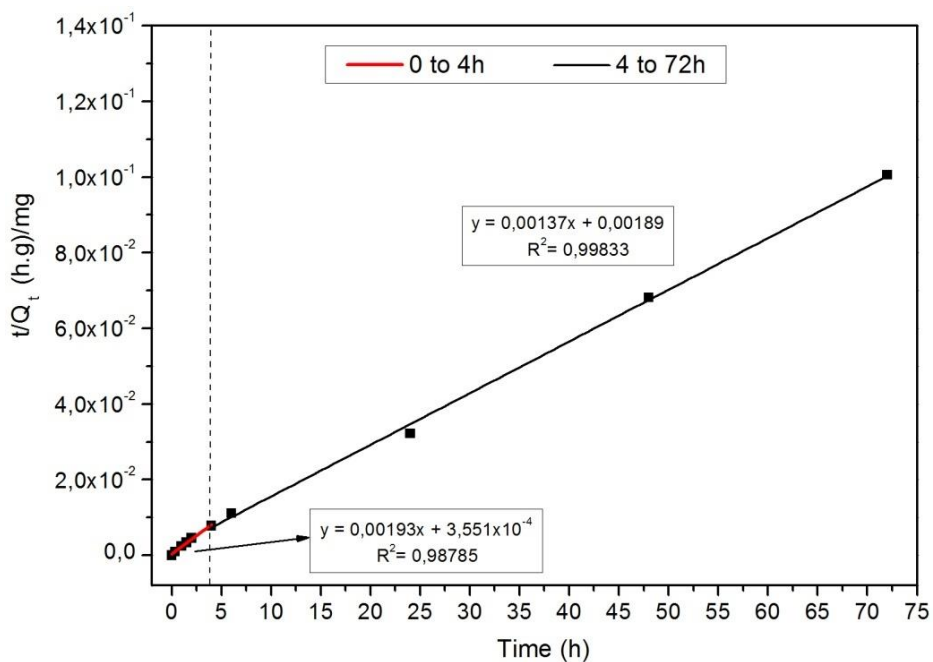


Figura 69. Modelo de pseudo-segunda ordem para liberação de imidazol pelo HTCTe-Im.

A Figura 68 mostra claramente que a cinética para o HTC-Im apresenta apenas um processo de liberação de imidazol que segue uma cinética de segunda ordem, com alto grau de ajuste (R^2). Enquanto a Figura 69 demonstra que a cinética de liberação de imidazol para o HTCTe-Im possui dois processos de segunda ordem, que acontecem em tempos diferentes e com cinéticas diferentes. O fato das cinéticas do HTC-Im e do HTCTe-Im seguirem a mesma ordem, poderia indicar o mesmo mecanismo de liberação de imidazol para ambos os HDLs. No entanto, como discutido anteriormente, os resultados da análise termogravimétrica indicam que, para o HTCTe-Im, pode ter ocorrido a funcionalização da superfície pelo imidazol, o que não aconteceu na superfície do HTC-Im.

Análises complementares da liberação de imidazol pelos HDLs foram realizadas com uma concentração 100 vezes menor do que a solução de NaCl 3,5% (0,6 M), para esclarecer a influência da concentração de cloreto no processo de troca iônica a partir dos HDLs sintetizados. As Figuras 70 e 71 exibem os resultados da liberação de imidazol pelo HTC-Im e HTCTe-Im, respectivamente, para duas concentrações diferentes de solução de NaCl: 0,6 M e 0,006 M.

Na Figura 70, observa-se claramente que os resultados obtidos dependem da concentração de cloreto, a quantidade de imidazol liberado cresce à medida que a concentração de cloreto aumenta. Neste caso, fica evidente que a liberação de imidazol ocorre pelo mecanismo de troca iônica, devido à dependência entre a liberação e a concentração de cloreto do meio. Por outro lado, para o HTCTe-Im não existe essa diferença de comportamento entre a quantidade de imidazol liberada em solução de cloreto de 0,6 M e em 0,006 M (Figura 71). Neste caso, o mecanismo de liberação de imidazol não pode ser explicado simplesmente pelo processo de troca iônica. O mesmo pode até estar ocorrendo, mas a principal forma de liberação de imidazol é por um mecanismo que está associado à funcionalização da superfície externa. Esta interpretação é perfeitamente consistente com os resultados da análise termogravimétrica já discutidos.

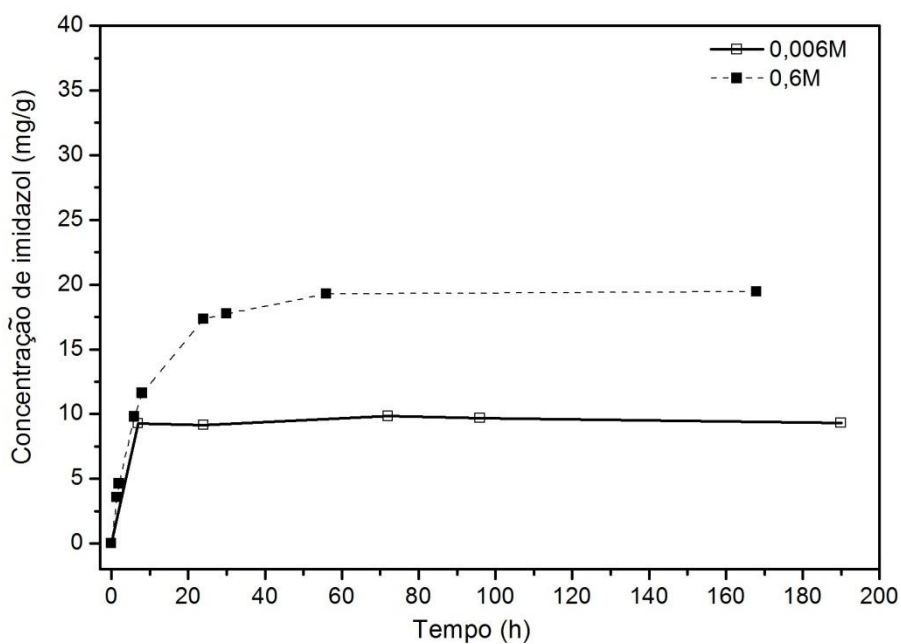


Figura 70. Quantidade de imidazol liberado pelo HTC-Im para duas concentrações diferentes de NaCl: 0,6M e 0,006M.

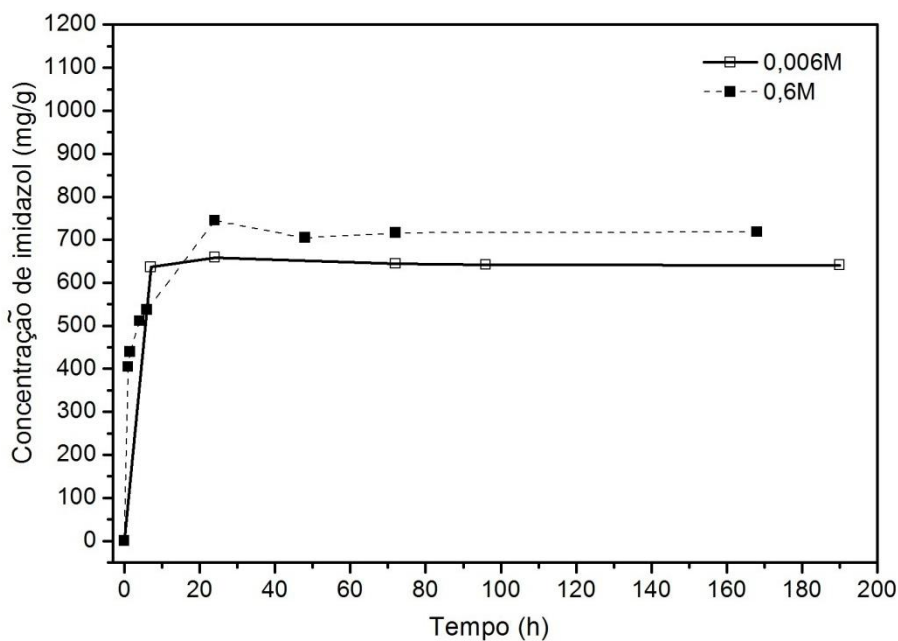


Figura 71. Quantidade de imidazol liberado pelo HTCTe-Im para duas concentrações diferentes de NaCl: 0,6M e 0,006M.

Os diferentes mecanismos de liberação de imidazol pelos HDLs irão influenciar o desempenho dos revestimentos anticorrosivos inteligentes formulados com essas partículas, por isso a importância de se conhecer esse comportamento e compreender como o meio corrosivo pode auxiliar ou não na liberação do imidazol encapsulado no interior dos HDLs, seja na superfície externa ou no domínio interlamelar.

6.2.2. Teste de remoção de cloreto de solução

Testes adicionais de remoção de cloreto do meio foram realizados a fim de esclarecer qual o mecanismo de liberação de imidazol utilizado pelos diferentes HDLs. Nesse contexto, a Figura 72 exibe a quantidade de cloreto em solução ao longo do tempo, após o contato com os diferentes HDLs. Observa-se que o teor de cloreto na solução de NaCl diminui mais quando o HTC-Im está presente do que no caso do HTCTe-Im. Este resultado confirma que o imidazol liberado pelo HTC-Im está mais associado ao desaparecimento de cloreto da solução do que no caso do HTCTe-Im, embora a quantidade de imidazol libertada pelo HTCTe-Im seja muito superior à do HTC-Im. Este resultado pode ser explicado assumindo que no caso do HTC-Im a liberação do imidazol ocorre principalmente pela troca iônica do imidazol pelo cloreto, enquanto que para o HTCTe-Im a liberação do imidazol é principalmente através de um mecanismo associado à funcionalização da superfície. Esse resultado corrobora o que já tinha sido constatado anteriormente após os ensaios de cinética de liberação de imidazol, análise termogravimétrica e difração de raios-X.

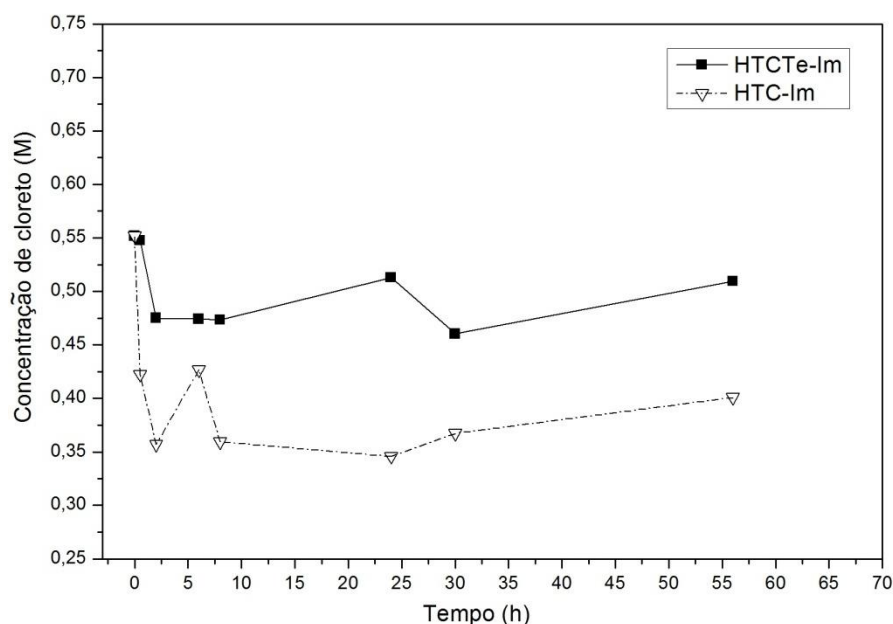


Figura 72. Teste de remoção de cloretos pelos HDLs em solução de NaCl 0,6M.

O conhecimento dos aspectos relacionados ao mecanismo e à cinética de liberação do imidazol armazenado nos HDLs é fundamental para o pleno aproveitamento

tecnológico dessas partículas, aproveitando seu potencial na mitigação inteligente dos processos corrosivos em ambientes contendo cloreto ou outros ânions passíveis de troca. No próximo tópico será demonstrado que para os dois casos estudados neste capítulo, o HTC-Im e o HTCTe-Im, como a combinação da liberação rápida e em grande quantidade de imidazol, fornecida pelo HTCTe-Im, e a troca iônica com, consequente, redução do teor de cloreto, fornecida pelo HTC-Im, podem juntas serem complementares e reduzirem consideravelmente a corrosão do aço carbono em meio de cloreto.

6.2.3. Atuação anticorrosiva inteligente dos HDLs

A Figura 73 demonstra a taxa média de corrosão do aço carbono exposto a diferentes meios contendo HDLs, após 7 dias de imersão, as medidas foram realizadas em triplicata e as barras de desvio médio encontram-se no gráfico. As suspensões eram compostas de 95% em peso de solução de NaCl 3,5% mais 5,0% em peso de cada HDL (HT, HTC, HTC-Im e HTCTe-Im). Além disso, na Figura 73 foram testadas mais duas soluções com misturas de HDLs: uma contendo HTC-Im a 50% (m/m) + HTCTe-Im a 50% (m/m) e outra HTC-Im a 25% (m/m) + HTCTe-Im a 75% (m/m). Os resultados da eficiência de inibição anticorrosiva, pH inicial e final de cada suspensão podem ser encontrados na Tabela 15.

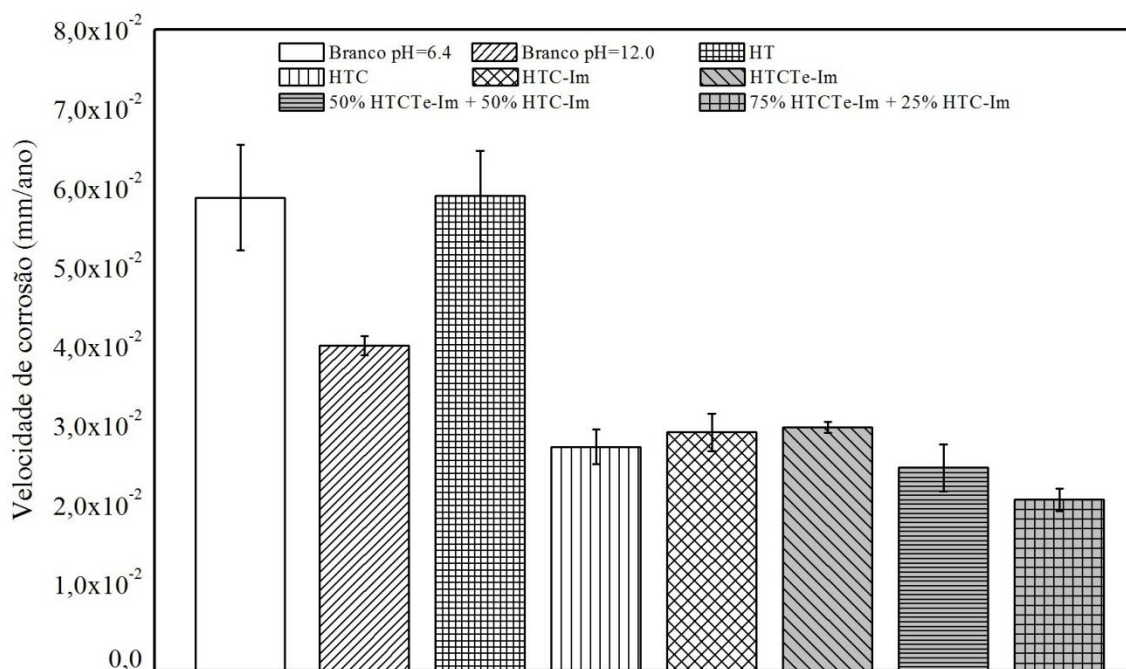


Figura 73. Influência dos diferentes HDLs na taxa de corrosão do aço carbono após 7 dias de imersão em solução de NaCl 3,5%.

Tabela 15. Eficiência de inibição anticorrosiva, pH inicial e final das diferentes suspensões com HDLs utilizadas nos testes de perda de massa.

| Meio | pH _{inicial} | pH _{final} | Eficiência (%) |
|------------------------|-----------------------|---------------------|----------------|
| Branco pH =6,4 | 6,4 | 7,6 | Referência |
| Branco pH =12,0 | 12,0 | 12,1 | 32 |
| HT | 6,5 | 8,1 | 0 |
| HTC | 11,6 | 12,4 | 54 |
| HTC-Im | 12,3 | 12,1 | 50 |
| HTCTe-Im | 9,6 | 9,6 | 49 |
| 50% HTC-Im/50%HTCTe-Im | 11,9 | 12,3 | 58 |
| 25% HTC-Im/75%HTCTe-Im | 11,2 | 11,9 | 65 |

A influência do pH nos resultados de velocidade de corrosão pode ser avaliada comparando entre si o comportamento da taxa de corrosão das soluções chamadas de brancos. A primeira uma solução “branco” era composta de NaCl 3,5% com pH = 6,4. Já a segunda era composta também por NaCl 3,5%, porém com pH = 12,0. Com o aumento do pH, a taxa de corrosão do aço carbono diminui de 0,06 mm.ano⁻¹ para 0,04 mm.ano⁻¹. O comportamento do aço carbono a pH = 12,0 é bem conhecido pela literatura, neste caso, o aço carbono está passivado [131].

As suspensões de HDLs apresentaram o pH variando entre 9,6 e 12,0, exceto pelo HT que possui estrutura lamelar estabilizada com carbonato e não reage com a água, sendo totalmente hidrofóbico [47]. Pelos dados obtidos, a partícula HT é hidrofóbica e sua influência na taxa de corrosão é insignificante. Por outro lado, HTC e HTC-Im promovem a redução da taxa de corrosão do aço carbono para cerca de 0,03 mm.ano⁻¹, que são mais importantes do que o esperado apenas pela influência do pH. Esses resultados sugerem um papel ativo do HDL na inibição da corrosão, atribuída não apenas à elevação do pH ou a presença do imidazol, mas também à solubilização de componentes estruturais de alumínio e magnésio presentes nas lamelas. Estes testes mostram claramente que o Mg-Al-HDL não é unicamente um reservatório inerte. Ele possui atividade anticorrosiva sinérgica com o imidazol interlamelar.

A partícula HTCTe-Im não promoveu aumento de pH quando adicionada em solução como o HTC-Im ou HTC, mas a taxa de corrosão também se manteve em cerca de 0,03 mm.ano⁻¹. Isto pode ser explicado pela maior quantidade de imidazol liberado pelo HTCTe-Im em comparação com o HTC-Im.

O HTC-Im liberou em solução cerca de 0,025 M de imidazol após 72 h, uma quantidade 40 vezes menor que 1,0 M de imidazol liberado pelo HTCTe-Im. No entanto,

a taxa de corrosão de ambos em solução foi em média de $0,03 \text{ mm.ano}^{-1}$. De acordo com a discussão apresentada na seção do estudo da cinética de liberação, o mecanismo de liberação de imidazol por HTC-Im envolve troca iônica de imidazol pelo cloreto. Portanto, a semelhança entre as velocidades de corrosão podem ser consequência de um sinergismo entre o processo de troca iônica de cloreto e a quantidade de imidazol liberado pelo HTC-Im. Esse sinergismo torna-se inegável quando se verifica que as misturas de HDLs apresentaram as menores taxas de corrosão.

De fato, quando os HDLs, HTC-Im e HTCTe-Im foram misturados, as eficiências de inibição aumentaram para os maiores valores obtidos, 58% e 65%. Esse resultado deve ser atribuído ao sinergismo entre a grande quantidade de imidazol liberada pelo HTCTe-Im e a grande quantidade de cloreto removido da solução proporcionada pelo HTC-Im.

O sinergismo constatado anteriormente também influenciou o tipo de corrosão na superfície do aço carbono quando exposto aos diferentes meios, conforme mostrado na Figura 74.

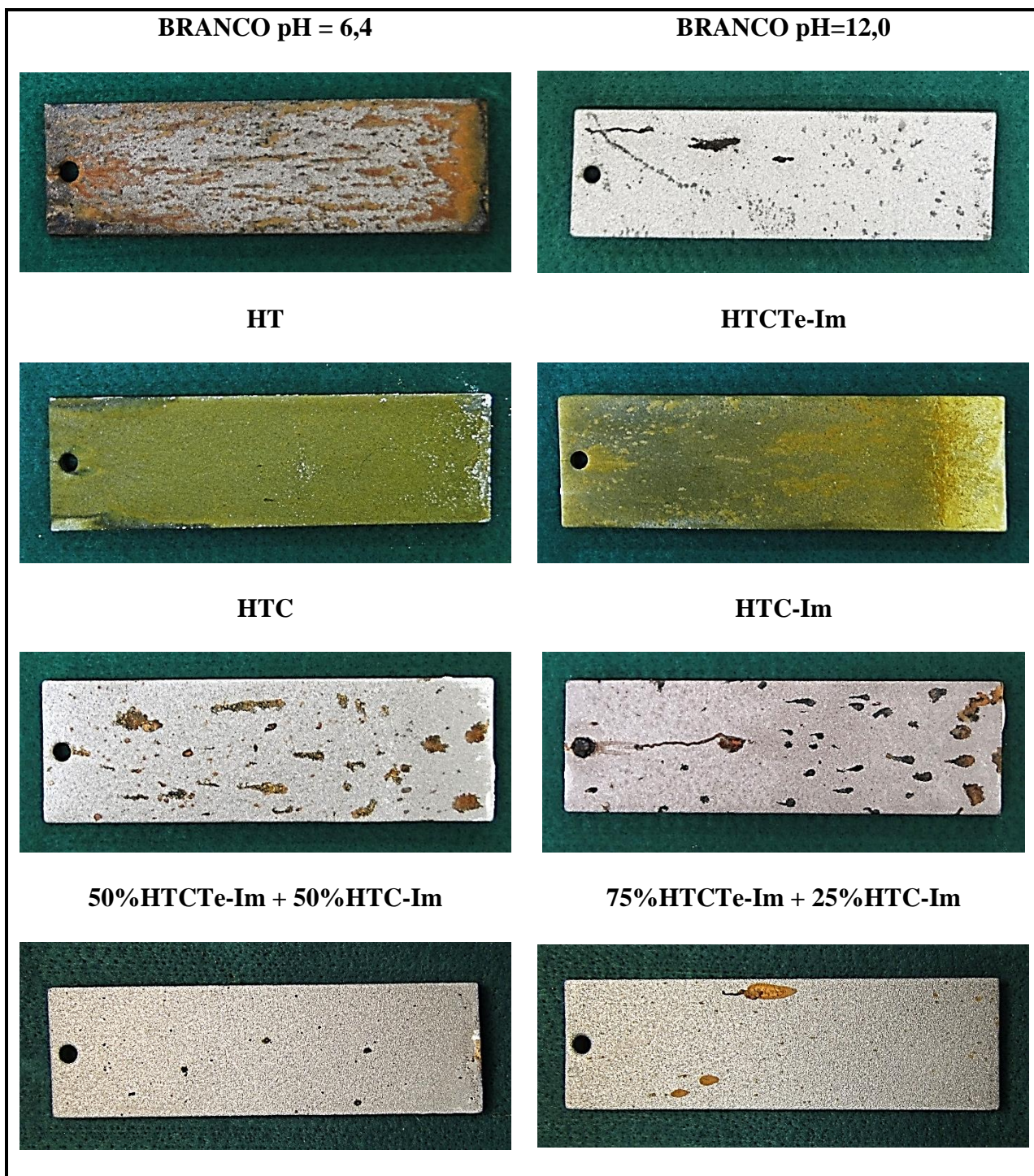


Figura 74. Aspecto visual dos corpos de prova após o ensaio de perda de massa com 5,0% (m/m) dos diferentes HDLs e suas misturas após 7 dias de imersão.

A Figura 74 exibe o aspecto visual dos corpos de prova após 7 dias de imersão no ensaio de perda de massa. É interessante observar que o branco com pH=6,4 e o HT apresentaram um aspecto de corrosão generalizada em todos os corpos de prova. Esse comportamento já era esperado, e também pode ser encontrado na literatura [132]. O HTC e o HTC-Im diminuíram as taxas de corrosão em cerca de 50% (Tabela 15), porém

apresentaram corrosão localizada por toda a superfície do corpo de prova. A presença dos pites se deve ao alto pH, que passiva o aço carbono, que na presença de cloreto favorece o rompimento do filme passivo nas regiões mais frágeis. Este comportamento é muito semelhante ao branco de pH=12,0, onde a corrosão é caracterizada por passivação e com corrosão localizada. Imagens representativas de um pite formado após o ensaio de perda de massa estão exibidas na Figura 75.

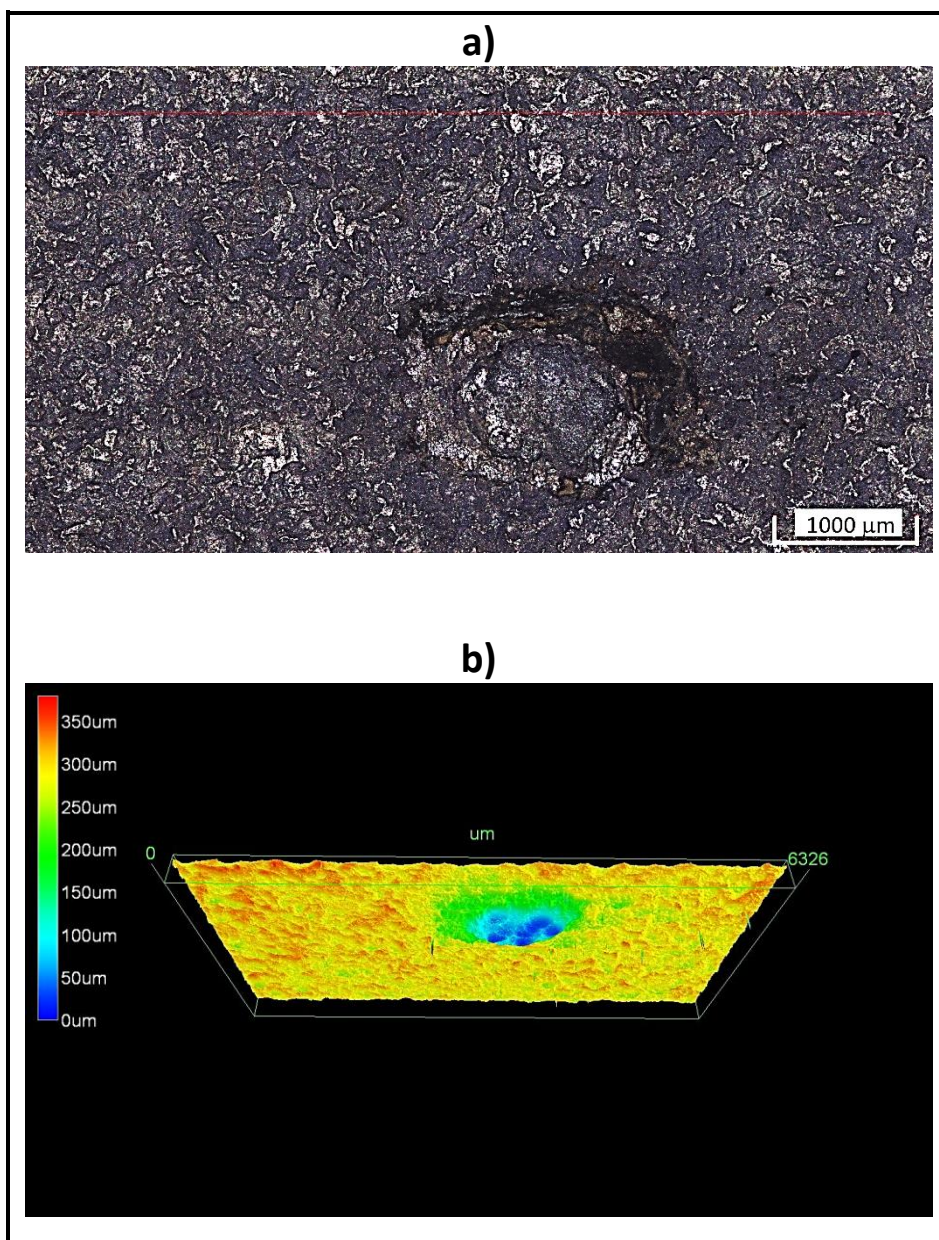


Figura 75. Imagem de um pite em aço carbono obtida por microscopia de varredura confocal após 7 dias de ensaio de imersão na suspensão com 5% (m/m) do HTC:
a) corrosão representativa e b) imagem 3D.

Quando se considera apenas as velocidades médias de corrosão, a eficiência de proteção desses HDLs pode ser considerada semelhante, porém o tipo de corrosão apresentado foi muito diferente. Esse aspecto alerta para o uso cuidadoso de técnicas eletroquímicas, sem validação com perda de massa nem caracterização das formas de corrosão. No presente caso, métodos baseados em polarização linear ou resistência à polarização podem sugerir, erroneamente, desempenhos semelhantes para o HTC-Im e o HTCTe-Im.

Quando o HTC-Im e o HTCTe-Im foram misturados, 75% (m/m) HTCTe-Im e 25% (m/m) HTC-Im, a corrosão localizada diminuiu drasticamente. Esta mistura combinou as melhores características de ambos HDLs: a grande quantidade de cloreto retirado da solução pelo HTC-Im, juntamente, com a grande quantidade de imidazol liberado por HTCTe-Im, reduzindo a corrosão localizada devido à atuação do imidazol.

6.3. CONCLUSÕES PARCIAIS

A cinética de desorção de imidazol para ambos os HDLs foi ajustada pelo modelo de pseudo-segunda ordem. A cinética do HTC-Im apresentou uma única etapa de liberação de imidazol, enquanto o HTCTe-Im apresentou duas etapas de liberação. Os resultados da análise termogravimétrica indicaram a funcionalização da superfície do HTCTe-Im pelo imidazol, o que não aconteceu para o HTC-Im. Portanto, pode-se concluir que o HTCTe-Im libera imidazol de duas formas diferentes, o imidazol funcionalizado da superfície externa e o imidazol ligado ao domínio interlamelar. Enquanto isso, a liberação de imidazol pelo HTC-Im ocorre apenas a partir do domínio interlamelar pelo processo de troca aniônica.

O comportamento anticorrosivo da HTC e da HTC-Im sofre grande influência do pH e a taxa de corrosão total é controlada pela passivação da superfície, porém há corrosão devido à presença do cloreto no meio. As misturas de HTC-Im e HTCTe-Im diminuíram as taxas de corrosão para valores inferiores e inibiram a corrosão localizada (*pitting*). O efeito sinérgico entre o HTC-Im e o HTCTe-Im é notável, indicando que estes dois HDLs podem agir melhor em conjunto. Estas conclusões foram baseadas no estudo da cinética de desorção, teste de perda de massa e nos aspectos morfológicos da corrosão.

7. CONCLUSÕES

Foram sintetizados HDLs dopados com imidazol que mostraram ação inteligente na inibição de corrosão do aço carbono. De acordo com a abordagem experimental adotada nesta tese, os revestimentos pigmentados com HTCTe-Im não apresentaram melhoria significativa de desempenho em ensaios de corrosão de longa duração, quando comparados a revestimentos de referência na prática industrial, que justifique a sua adoção. Pode ser que isto ocorra na presença de resinas menos nobres e substituindo o imidazol por inibidor mais eficiente. Alguns aspectos positivos foram detectados em imersão total. Nessa condição de teste, houve menor tendência ao empoamento e a cinética de envelhecimento monitorada por impedância eletroquímica foi diferente dos demais revestimentos. Também na propriedade de contenção da corrosão em torno de risco, o SVET indicou pequena redução de atividade eletroquímica que não pôde ser confirmada nos ensaios de corrosão de longa duração. Um aspecto negativo promovido pela presença de HTCTe-Im nos revestimentos foi a perda de aderência mais pronunciada nos ensaios cíclico e de imersão. Contudo, comportamento semelhante foi observado para a tinta epóxi mastic, de referência.

Estudo complementar envolvendo modelagem da cinética de desorção, teste de perda de massa e aspectos morfológicos da corrosão foi desenvolvido com suspensões aquosas de HTC-Im e HTCTe-Im. Os resultados mostraram que a cinética de desorção de imidazol, para ambos os HDLs, segue modelo de pseudo-segunda ordem. A cinética do HTC-Im apresentou uma única etapa de liberação de imidazol, enquanto o HTCTe-Im apresentou duas etapas de liberação. Isso foi atribuído à funcionalização da superfície do HTCTe-Im pelo imidazol, o que não aconteceu para o HTC-Im. Portanto, HTCTe-Im libera imidazol de duas formas diferentes: o imidazol funcionalizado da superfície externa e o imidazol ligado ao domínio interlamelar. Enquanto isso, a liberação de imidazol pelo HTC-Im ocorre apenas a partir do domínio interlamelar pelo processo de troca aniônica.

O comportamento anticorrosivo de HTC-Im sofre grande influência do pH e a taxa de corrosão total é controlada pela passivação do aço, porém há corrosão localizada devido à presença do cloreto no meio. Misturas de HTC-Im e HTCTe-Im diminuíram as taxas de corrosão para valores inferiores e inibiram a corrosão localizada. O efeito sinérgico entre o HTC-Im e o HTCTe-Im é notável, indicando que estes dois HDLs podem agir melhor em conjunto.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- ✓ Avaliação de outro inibidor de corrosão para substituir o imidazol, que não sofra degradação quando exposto à radiação UV e que apresente maior eficiência.
- ✓ Formular revestimentos inteligentes com mistura dos novos HDLs buscando sinergismo entre eles, já observado nos ensaios de cinética de liberação.
- ✓ Realizar medidas de absorção de água dos filmes para complementar a caracterização das propriedades de barreira dos revestimentos e confirmar a interpretação dos resultados de impedância.
- ✓ Realizar caracterização de superfície por BET para confirmar a relação entre menor cristalinidade e maior porosidade.

AGRADECIMENTOS

Ao Centro de Pesquisas de Energia Elétrica (Cepel) e ao Laboratório de Ensaios Não Destrutivos, Corrosão e Soldagem (LNDC) pelo apoio laboratorial para a realização desta tese. A AkzoNobel Internacional do Brasil pela gentil formulação dos revestimentos. Ao CNPq pela bolsa de estudos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ZHELUDKEVICH, M. L.; POZNYAK, S. K.; RODRIGUES, L. M.; RAPS, D.; HACK, T.; DICK, L. F.; NUNES, T.; FERREIRA, M. G. S.. Active protection coatings with layered double hydroxide nanocontainers of corrosion inhibitor. **Corrosion Science**, v. 52, p. 602–611, 2010.
2. TEDIM, J.; POZNYAK, S. K.; KUZNETSOVA, A.; RAPS, D.; HACK, T.; ZHELUDKEVICH, M. L.; FERREIRA, M. G. S. Enhancement of Active Corrosion Protection via Combination of Inhibitor-Loaded Nanocontainers. **J. Applied Materials & Interfaces**, v. 2, n. 5, p. 1528–1535, 2010.
3. TEDIM, J.; KUZNETSOVA, A.; SALAK, A. N.; MONTEMOR, F.; SNIHIROVA, D.; PILZ, M.; ZHELUDKEVICH, M. L.; FERREIRA, M. G. S. Zn–Al layered double hydroxides as chloride nanotraps in active protective coatings. **Corrosion Science**, v. 55, p. 1–4, 2012.
4. POZNYAK, S. K.; TEDIM, J.; RODRIGUES, L. M.; SALAK, A. N.; ZHELUDKEVICH, M. L.; DICK, L. F. P.; FERREIRA, M. G. S. Novel Inorganic Host Layered Double Hydroxides Intercalated with Guest Organic Inhibitors for Anticorrosion Applications. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 1, p. 2353–2362, 2009.
5. YABUKI, A.; SAKAI, M. Self-healing coatings of inorganic particles using a pH-sensitive organic agent. **Corrosion Science**, v. 53, p. 829–833, 2011.
6. SURYANARAYANAA, C.; RAOB, K. C.; KUMARA, D. Preparation and characterization of microcapsules containing linseed oil and its use in self-healing coatings.. **Progress in Organic Coatings**, v. 63, p. 72–78, 2008.

7. SHCHUKIN, D. G.; MÖHWALD, H. Surface-Engineered Nanocontainers for Entrapment of Corrosion Inhibitors.. **Adv. Funct. Mater.**, v. 17, p. 1451–1458, 2007.
8. SAUVANT-MOYNOT, V.; GONZALEZ, S.; KITTEL, J. Self-healing coatings: An alternative route for anticorrosion protection. **Progress in Organic Coatings**, v. 63, p. 307–315, 2008.
9. SAMADZADEHA, M.; BOURA, S. H.; PEIKARIA, M.; ASHRAFIB, A.; KASIRIHAC, M.. Tung oil: An autonomous repairing agent for self-healing epóxi coatings. **Progress in Organic Coatings**, v. 70, p. 383–387, 2011.
10. BENDINELLI, E. V.; ROCHA A. C.; BARCIA, O. E.; AOKI, I. V.; MARGARIT-MATTOS, I. C. P. Effects of lamellar reconstruction routes in the release of molybdate encapsulated in Mg-Al layered double hydroxides. **Materials Chemistry and Physics**, v. 173, p. 26-32, 2016.
11. GHOSH, S. K. **Functional Coatings**. Weinheim: Wiley-VCH, 2006.
12. BENDINELLI, E. V. Tratamento e caracterização de hidróxido duplo lamelar para armazenamento de inibidor de corrosão. **Dissertação de Mestrado - Universidade Federal do Rio de Janeiro**. Rio de Janeiro, p. 1-94. 2014.
13. MACEDO, M. C. S. S.; MARGARIT-MATTOS, I. C. P.; FRAGATA, F. L.; JORCIN, J. B.; PÉBÈRE, N.; MATTOS, O. R. Show moreContribution to a better understanding of different behaviour patterns observed with organic coatings evaluated by electrochemical impedance spectroscopy. **Corrosion Science**, v. 51, n. 6, p. 1322-1327, 2009.
14. SINKO, J. Challenges of chromate inhibitor pigments replacement in organic coatings. **Progress in Organic Coatings**, v. 42, p. 267–282, 2001.

15. GHOSH, S. K. **Functional Coatings: By Polymer Microencapsulation**. Flórida: Wiley, 2006.
16. KARTSONAKIS, I. A.; ATHANASOPOULOU, E.; SNIHIROVA, D.; MARTINS, B.; KOKLIOTI, M. A.; MONTEMOR, M. F.; KORDAS, G.; CHARITIDIS, C. A. Multifunctional epoxy coatings combining a mixture of traps and inhibitor loaded nanocontainers for corrosion protection of AA2024-T3. **Corrosion Science**, n. 85, p.147–159, 2014.
17. SIVA, T.; SATHIYANARAYANAN, S. Self-healing coatings containing dual active agent loaded formaldehyde (UF) microcapsules. **Progress in Organic Coatings**, v. 82, p. 57-67, 2015.
18. COTTING, F.; AOKI, I. V. Smart protection provided by epoxy clear coating doped with polystyrene microcapsules containing silanol and Ce (III) ions as corrosion inhibitors. **Surface & Coatings Technology**, n. 303, p. 310–318, 2016.
19. ZHELUDKEVICH, M. L.; SHCHUKIN, D. G.; YASAKAU, K. A.; MÖHWALD, H.; FERREIRA, M. G. S.. Anticorrosion Coatings with Self-Healing Effect Based on Nanocontainers Impregnated with Corrosion Inhibitor.. **Chem. Mater.**, v. 19, p. 402-411, 2007.
20. TEDIM, J.; KUZNETSOVA, A.; SALAK, A. N.; MONTEMOR, F.; SNIHIROVA, D.; PILZ, M.; ZHELUDKEVICH, M. L.; FERREIRA, M. G. S. Zn–Al layered double hydroxides as chloride nanotraps in active protective coatings. **Corrosion Science**, v. 55, p. 1–4, 2012.
21. POZNYAK, . S. K.; TEDIM, J.; RODRIGUES, L. M.; SALAK, A. N., ZHELUDKEVICH, M. L.; DICK, L. F.; FERREIRA, M. G. Novel Inorganic Host Layered Double Hydroxides Intercalated with Guest Organic Inhibitors for Anticorrosion Applications. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 1, p. 2353–2362, 2009.

22. ZWAAG, S. V. D. **Self Healing Materials:** An Alternative Approach to 20 Centuries of Materials Science. [S.l.]: Springer, 2007.
23. FENG, W.; PATEL, S. H.; YOUNG, M. Y.; ZUNINO III, J. L.; XANTHOS, M. Smart Polymeric Coatings - Recent Advances. **Advances in Polymer Technology**, v. 26, p. 1 - 13, 2007.
24. MONTEMOR, M. F. Functional and smart coatings for corrosion protection: A review of recent advances.. **Surface and Coatings Technology**, v. 258, p. 17–37, 2014.
25. COTTING, F. Obtenção de microcápsulas poliméricas contendo um agente formador de filme em seu núcleo para o desenvolvimento de revestimentos autorreparadores. **Universidade de São Paulo (USP) - Tese de Doutorado**. São Paulo, p. 1 - 223. 2017.
26. CHO, S. H.; WHITE, S. R.; BRAUN, P. V. Self-healing polymer coatings. **Advanced Materials**, v. 21, n. 6, p. 645–649, 2009.
27. SHCHUKIN, D. G.; SUKHORUKOV, G. B.; MOHWALD, H. Biomimetic Fabrication of Nanoengineered Hydroxyapatite/Polyelectrolyte Composite Shell. **Chemistry of Materials**, v. 15, p. 3947–3950, 2004.
28. NESTEROVA, T.; JOHANSEN, K. D.; KIIL, S. Synthesis of durable microcapsules for self-healing anticorrosive coatings: A comparison of selected methods. **Progress in Organic Coatings**, v. 70, p. 342–352, 2011.
29. KUMARA, A.; STEPHENSON, L. D.; MURRAY, J. N. Self-healing coatings for steel. **Progress in Organic Coatings**, v. 55, p. 244–253, 2006.

30. WHITE S. R.; SOTTOS, N. R.; GEUBELLE, P. H.; MOORE, J. S.; KESSLER, M. R.; SRIRAM, S. R.; BROWN, E. N.; VISWANATHAN, S. Autonomic healing of polymer composites.. **Nature**, v. 409, p. 794–797, 2001.
31. BROWN, E. N.; KESSLER, M. R.; SOTTOS, N. R.; WHITE, S. R. In situ poly(urea-formaldehyde) microencapsulation of dicyclopentadiene. **Journal of Microencapsulation**, v. 20, n. 6, p. 719–730, 2003.
32. GHOSH, S. K. **Self-healing Materials: Fundamentals, Design Strategies, and Applications**. 1ª Edição. ed. [S.l.]: Wiley-VCH, 2009.
33. FALCÓN, J. M.; OTUBOB, L. M.; AOKI, I. V. Highly ordered mesoporous silica loaded with dodecylamine for smart anticorrosion coatings. **Surface & Coatings Technology**, n. 303, p. 319–329, 2016.
34. FALCÓN, J. M.; BATISTA, F. F.; AOKI, I. V. Encapsulation of dodecylamine corrosion inhibitor on silicananoparticles. **Electrochimica Acta** , n. 124, p. 109–118, 2014.
35. SHCHUKIN, D. G.; ZHELUDKEVICH, M.; MÖHWALD, H. Feedback active coatings based on incorporated nanocontainers. **Journal of Materials Chemistry**, v. 16, p. 4561–4566, 2006.
36. ANTIPOV, A. A.; SUKHORUKOV, G. B.; LEPORATTI, S.; RADTCHENKO, I. L.; DONATH, E.; MÖHWALD, H.. Polyelectrolyte multilayer capsule permeability control.. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 198–200, p. 535–541, 2002.
37. REICHLER, W. T. Synthesis of anionic clay minerals (mixed metal hydroxides, hydrotalcite). **Solid States Ionics**, Amsterdam, v. 22, p. 135-141, 1986.

38. OLIVEIRA, F. H. Preparação e Caracterização de Compostos Tipo Hidrotalcita com metais Ni-Fe-Cu. **Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual de Campinas**. Campinas, p. 3-5. 2009.
39. TRONTO, J. Síntese, caracterização e estudo das propriedades de hidróxidos duplos lamelares intercalados com polímeros condutores. **Tese de Doutorado - Universidade de São Paulo (USP)**. Ribeirão Preto (SP), p. 42-44. 2006.
40. CARRADO, K. A.; KOSTAPAPAS, A. Layered double hydroxides (LDHs). **Solid States Ionics**, Amsterdam, v. 26, p. 77-86, 1988.
41. SUN, L.; HUB, C. Facile synthesis via a solvothermal route and characterization of Mg–Al layered double hydroxide (LDH) 3D micro–nano structures. **Materials Research Bulletin**, v. 46, p. 1922–1927, 2011.
42. BELLOTTO, M.; Rebours, B.; Clause, O.; Lynch, J.; Bazin, D.; Elkaim, E. A Reexamination of Hydrotalcite Crystal Chemistry. **Journal Phys. Chem.**, v. 100, p. 8527- 8534, 1996.
43. AMINOFF, G.; BROOME, B. **Kungl. Sven. Vetensk. Hundl.** **9**, v. 3, n. 5, p. 23, 1930.
44. CUNHA, V. R. R.; FERREIRA, A. M. D. C.; CONSTANTINO, V. R. L. Hidróxidos duplos lamelares: nanopartículas inorgânicas para armazenamento e liberação de espécies de interesse biológico e terapêutico. **Química Nova**, São Paulo, v. 33, n. 1, p. 159-171, 2010.
45. CREPALDI, E. L.; PAVAN, P. C.; VALIM, J. B. Comparative Study of the Coprecipitation Methods for the Preparation of Layered Double Hydroxides. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 11, n. 1, p. 64-70, 2000.

46. MIYATA, S. Anion-exchange properties of hydrotalcite-like compounds. **Clays and Clay Minerals**, v. 31, p. 305-311, Agosto 1983.
47. CAVANI, F.; TRIFIRB, F.; VACCARI, A. HYDROTALCITE-TYPE ANIONIC CLAYS: PREPARATION, PROPERTIES AND APPLICATIONS. **Catalisys Today**, Amsterdam, v. 11, p. 173-301, 1991.
48. LEROUX, F.; BESSE, J. P. **Clay Surfaces: Fundamentals and Applications**. London: Elsevier, 2004.
49. YU, X. Y.; WANG, J.; ZHANG, M.; YANG, L.; LI, J.; YANG, P.; CAO, D. Synthesis, characterization and anticorrosion performance of molybdate pillared hydrotalcite/in situ created ZnO composite as pigment for Mg–Li alloy protection. **Surface & Coatings Technology**, v. 203, p. 250–255, 2008.
50. YU, X. Y. WANG, J.; ZHANG, M.; YANG, L.; LI, J.; YANG, P.; CAO, D.; LI, J. One-step synthesis of lamellar molybdate pillared hydrotalcite and its application for AZ31 Mg alloy protection. **Solid State Sciences**, v. 11, p. 376–381, 2009.
51. STIMPFLING, T.; LEROUX, F.; BRUENING, H. H. Unraveling EDTA corrosion inhibition when interleaved into Layered Double Hydroxide epoxy filler system coated onto aluminum AA 2024. **Applied Clay Science**, v. 83–84, p. 32–41, 2013.
52. STIMPFLING, T.; LEROUX, F.; HINTZE-BRUENING, H. Organo-modified layered double hydroxide in coating formulation to protect AA2024 from corrosion. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, n. 458, p. 147–154, 2014.
53. DANTAS, T. C. D. M. Hidróxidos Duplos Lamelares de Magnésio e Alumínio modificados com carbonato e P123 para Adsorção de Dióxido de Carbono. **Dissertação de Mestrado - Universidade Federal do Rio Grande do Norte**. Natal , p. 39-45. 2012.

54. YANG, WEISHEN; KIM, YONGMAN; LIU, PAUL K.T.; SAHIMI, MUHAMMAD; TSOTSIS, THEODORE T. A study by in situ techniques of the thermal evolution of the structure of a Mg–Al–CO₃ layered double hydroxide. **Chemical Engineering Science**, v. 57, p. 2945 – 2953, 2002.
55. CREPALDI, E. L.; VALIM, J. B. Hidróxidos duplos lamelares: síntese, estrutura, propriedades e aplicações. **Química Nova**, São Paulo, v. 3, n. 21, p. 300-315, 1998.
56. CHEN, J. R.; CHAO, H. Y. Studies on carbon steel corrosion in molybdate and silicate solutions as corrosion inhibitors. **Surface Science**, v. 247, p. 352-359, 1991.
57. MITCHELL, P. C. H.; S.A. WASS, S. A. Propane dehydrogenation over molybdenum hydrotalcite catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 225, p. 153–165, 2002.
58. ROY, A.; FORANO, C.; EL MALKI, K.; BESSE, J. P. Anionic Clays: Trends in Pillaring Chemistry. In: OCCELLI, M. L.; ROBSON, H. E. **Synthesis of Microporous Materials**. New York: [s.n.], v. 1, 1992. Cap. 7, p. 108-169.
59. HOURI, B.; LEGROURI, A.; BARROUG, A.; FORANO, C.; BESSE, J. P. Removal of chromate ions from water by anionic clays. **Journal de Chimie Physique et de Physico-Chimie Biologique**, v. 96, p. 455-463., 1999.
60. KAMEDA, T.; TAKEUCHI, H.; YOSHIOKA, T. Kinetics of uptake of Cu²⁺ and Cd²⁺ by Mg–Al layered double hydroxides intercalated with citrate, malate, and tartrate. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, v. 355, p. 172–177, 2010.
61. CHAKRABORTY, J.; SENGUPTA, S.; CHAKRABORTY, M.; GHOSH, S.; MALLIK, S.; DAS, .L.; LAL; B. D. Determination of trace level carbonate ion in Mg–Al layered double hydroxide: Its significance on the anion exchange

behaviour. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 18, p. 2211–2216, 2012.

62. COSTA, F. R.; LEUTERITZ, A.; WAGENKNECHT, U.; JEHNICHEN, D.; HÄUßLER, L.; HEINRICH, G. Intercalation of Mg–Al layered double hydroxide by anionic surfactants: Preparation and characterization. **Applied Clay Science**, v. 38, p. 153–164, 2008.
63. CARDOSO, L. P. Estudo da remoção de compostos orgânicos derivados da produção de poliéster presentes em efluentes industriais, por meio de sorção em hidróxidos duplos lamelares do sistema Mg-Al-CO₃. **Dissertação de Mestrado - Universidade de São Paulo**. Ribeirão Preto , p. 15-20. 2002.
64. GOHA, KOK-HUI; LIMA, TEIK-THYE; DONG, ZHILI . Application of layered double hydroxides for removal of oxyanions: A review. **Water Research**, v. 42, p. 1343 – 1368, 2008.
65. RAMÍREZ, J. P.; ABELLO, S.; PERS, N. M. V. D. In situ investigation of the thermal decomposition of Co–Al hydrotalcite in different atmospheres. **J. Mater. Chem.**, v. 11, p. 821-830, 2001.
66. KLEMKAITE, K. PROSYCEVAS, I.; TARASKEVICIUS, R.; KHINSKY, A.; KAREIVA, A. Synthesis and characterization of layered double hydroxides with different cations (Mg, Co, Ni, Al) decomposition and reformation of mixed metal oxides to layered structures. **Cent. Eur. J. Chem.** , n. 2, p. 275 - 282, 2011.
67. TAYLOR, R. M. The rapid formation of crystalline double hydroxys salts and other compounds by controlled hydrolysis. **Clay Minerals**, v. 19, p. 591-603, January 1984.
68. GERDS, N.; KATIYAR, V.A.; KOCH, C. B. RISBO, JENS; P., DAVID; C.; HA, H. Synthesis and characterization of laurate-intercalated Mg–Al layered double

- hydroxide prepared by coprecipitation. **Applied Clay Science**, v. 65–66, p. 143–151, 2012.
69. BENITO, P.; LABAJOS, F. M.; ROCHA, J.; RIVES, V. Influence of microwave radiation on the textural properties of layered double hydroxides. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 94, p. 148–158, 2006.
70. PEDROTTI, W. **Hidrotalcitas de Ni-Mg-Al como precursores de catalisadores para a produção de gás de síntese a partir de biogás**. Dissertação de Mestrado - Universidade Federal de São Carlos. São Carlos, p. 30-35. 2010.
71. FREDERICK , T. L. ; PALMER, S. J.; AYOKO , G. A. ; FROST, R. L.. Sulfate intercalated layered double hydroxides prepared by the reformation effect. **J Therm Anal Calorim**, v. 107, p. 1123–1128, 2012.
72. KAMEDA, T.; KODAMA, A.; FUBASAMI, Y.; KUMAGAI, S.; YOSHIOKA, T. Removal of SO₂ with a Mg-Al oxide slurry via reconstruction of a Mg-Al layered double hydroxide. **Chemosphere**, v. 88, p. 250–254, 2012.
73. PEREZ, M. R.; BARRIGA, C.; FERNANDEZ, J. M.; RIVES, V.; ULIBARRI, M. Synthesis of Cd/(Al+Fe) layered double hydroxides and characterization of the calcination products. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 180, p. 3434–3442, 2007.
74. KOOLI, F.; DEPIÈGE, C.; ENNAQADI, A.; ROY, A.; BESSE, J. E. Rehydration of Zn-Al Layered Double Hydroxides. **Clays and Clay Minerals**, v. 45, n. 1, p. 92-98, 1997.
75. BISH, D. L.; BRINDLEY, G. W. A reinvestigation of takovite, a nickel aluminium hydroxy-carbonate of the pyroaurite group. **American Mineralogist**, v. 62, p. 458-464, 1977.

76. DREZDZON, M. A. Synthesis of Isopolymetalate-Pillared Hydrotalcite via Organic-Anion-Pillared Precursors. **Inorganic Chemistry**, v. 27, p. 4628-4632., 1988.
77. BEINUM, W. V.; BEULKE, S.; BROWN, C. D. Pesticide Sorption and Desorption by Lignin Described by an Intraparticle Diffusion Model. **Environ. Sci. Technol.**, n. 40, p. 494-500, 2006.
78. AŞÇI, Y.; AÇIKEL, Ü.; AÇIKEL, Y. S. Equilibrium, hysteresis and kinetics of cadmium desorption from sodium-feldspar using rhamnolipid biosurfactant. **Journal Environmental Technology** , v. 33, n. 16, p. 1857-1868 , 2012.
79. CRANK, J. **The Mathematics of Diffusion**. 2^a Edição. ed. [S.l.]: Clarendon Press Oxford, 1975.
80. ASUQUO, E. et al. Adsorption of Cd(II) and Pb(II) ions from aqueous solutions using mesoporous activated carbon adsorbent: Equilibrium, kinetics and characterisation studies. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, n. 5, p. 679–698, 2017.
81. SUZUKI, M. **Adsorption Engineering**. [S.l.]: Elsevier Science Publishers B. V., 1990.
82. RUDZINSKI, W.; PLAZINSKI, W. Theoretical description of the kinetics of solute adsorption at heterogeneous solid/solution interfaces On the possibility of distinguishing between the diffusional and the surface reaction kinetics models. **Applied Surface Science**, n. 253, p. 5827–5840, 2007.
83. RUDZINSKI, W.; PLAZINSKI, W. Studies of the Kinetics of Solute Adsorption at Solid/Solution Interfaces: On the Possibility of Distinguishing between the Diffusional and the Surface Reaction Kinetic Models by Studying the Pseudo-First-order Kinetics. **J. Phys. Chem. C** , n. 111, p. 15100-15110, 2007.

84. QIU, H. L.; BING-CAI P.; QING-JIAN Z.; WEI-MING, Z.; QUAN-XING, Z. Critical review in adsorption kinetic models. **J. Zhejiang Univ. Sci. A**, v. 5, n. 10, p. 716–724, 2009.
85. JR., W. J. W.; MORRIS, J. C. Kinetics of Adsorption on Carbon from Solution. **J. Sanit. Eng. Div. ASCE (SA2)**, n. 89, p. 31–59, 1963.
86. ALKAN, M.; DEMIRBAŞ, Ö.; DOĞAN, M. Adsorption kinetics and thermodynamics of an anionic dye onto sepiolite. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 3, n. 101, p. 388-396, 2007.
87. Y.S. HO. Removal of copper ions from aqueous solution by tree fern. **Water Res.**, v. 10, n. 37, p. 2323–2330, 2003.
88. K. BHATTACHARYYA, A. S. Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons e a comparative study. **Dyes Pigments**, v. 1, n. 65, p. 51–59, 2005.
89. SUN, Q.; L. YANG. The adsorptions of basic dyes form aqueous solution on modified beat-resin particle. **Wat. Res.**, v. 7, n. 37, p. 1535–1544, 2003.
90. XUE, Y.; HOU, H.; ZHU, S. Adsorption removal of reactive dyes from aqueous solution by modified basic oxygen furnace slag: Isotherm and kinetic study. **Chem. Eng. J.**, n. 147, p. 272–279, 2009.
91. SONAWANEA, G. H.; SHRIVASTAVA, V. S. Removal of hazardous dye from synthetic textile dyeing and printing effluents by *Archis hypogaea* L. shell: a low cost agro waste material. **Desalination and Water Treatment**, n. 29, p. 29–38, 2011.

92. Lu, Y.; BinJiang; Fang, L.; Ling, F.; Gao, J.; Wu, F.; Zhang, X. High performance NiFe layered double hydroxide for methyl orange dye and Cr(VI) adsorption. **Chemosphere**, n. 152, p. 415-422, 2016.
93. GUZMÁN-VARGASA, A. E. A. Adsorption and subsequent partial photodegradation of methyl violet 2B on Cu/Al layered double hydroxides.. **Applied Surface Science**, n. 363, p. 372–380, 2016.
94. LEI, C.; PI, M.; KUANG, P.; GUO, Y.; ZHANG, F. Organic dye removal from aqueous solutions by hierarchical calcined Ni-Fe layered double hydroxide: Isotherm, kinetic and mechanism studies. **Journal of Colloid and Interface Science**, n. 496, p. 158–166, 2017.
95. LIU, Y. T. Chen, T. Y.; Wang, M. K.; Huang, P. M.; Chiang, P. N.; Lee, J. F. Mechanistic study of arsenate adsorption on lithium/aluminum layered double hydroxide. **Applied Clay Science**, n. 48, p. 485–491, 2010.
96. KHODAEI, M.; NIAZI, T. A. A. Investigation of Modified Layered Double Hydroxide Nanocontainer as a Corrosion Inhibitor for Carbon Steel in Acidic Medium. **Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces**, v. 52, n. 1, p. 169–175, 2016.
97. CAPORALE, A. G.; PIGNA, M.; AZAM, S. M. G. G.; SOMMELLA, A.; M.; RAO, A.; VIOLANTE, A. Effect of competing ligands on the sorption/desorption of arsenite on/from Mg–Fe layered double hydroxides (Mg–Fe-LDH). **Chemical Engineering Journal**, n. 225, p. 704–709, 2013.
98. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 6210 - Preparo, limpeza e determinação da taxa de corrosão de corpos-de-prova em ensaios de corrosão**. [S.l.]. 2008.

99. HANG, T. T. X.; TRUC, T. A. D.; N.; THUY, N.; PÉBÈRE, N.; MARIE-GEORGES, O. Layered double hydroxides as containers of inhibitors in organic coatings for corrosion protection of carbon steel. **Progress in Organic Coatings**, n. 74, p. 343–348, 2012.
100. HEAKAL, F. E.T.; TANTAWY, N. S.; SHEHATA, O. S. Influence of cerium (III) ions on corrosion and hydrogen evolution of carbon steel in acid solutions. **International journal of hydrogen energy** , n. 37, p. 1 9 2 1 9 - 1 9 2 3 0, 2012.
101. YANHUA, Z. et al. Research on anti-corrosion property of rare earth inhibitor for X70 steel. **Journal of Rares Earths** , v. 31, n. 7, p. 734, 2013.
102. KHALED, K. F. Electrochemical Evaluation of Environmentally Friendly Cerium Salt as Corrosion Inhibitor for Steel in 3.5 % NaCl. **International Journal of Science**, n. 8, p. 3974 - 3987, 2013.
103. H. SHIH, F. M. “Passivation in Rare Earth Metal Chlorides—A New Conversion Coating Process for Aluminum Alloys,”. In: V.S. ARGAWALA, G. M. U. **New Methods for Corrosion Testing of Aluminum Alloys**. [S.l.]: [s.n.], 1992.
104. MOUANGA, M.; ANDREATTA, F.; DRUART, M. E. ; MARIN, E.; FEDRIZZI, L.; OLIVIERA, M. G. A localized approach to study the effect of cerium salts as cathodic, **Corrosion Science**, v. 90, p. 491-502, 2015.
105. CASTRO, D. S. V.; BENDINELLI, E. V.; LEAL, P. H. M.; MARGARIT-MATTOS, I. C. P.. **Aspectos sobre o cério como inibidor de corrosão para aço carbono**. XX Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica. Uberlândia - MG: [s.n.]. 2015.
106. POURBAIX, M. Atlas of Electrochemical Equilibria in - Aqueous Solutions, **NACE International – Cebelcor**, 1974.

107. MACEDO, M. C. S. S.; BARCIA, O. E.; DA SILVA, E. C.; MENDES, J. O.; MATTOS, O. R. Iron Corrosion Inhibition by Imidazoles in 3.5% NaCl Medium: Experimental and Theoretical Results. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 4, n. 159 , p. 160-169, 2012.
108. COLLAZO, A.; HERNÁNDEZ, M.; NÓVOA, X. R.; PÉREZET, C. Effect of the addition of thermally activated hydrotalcite on the protective features of sol–gel coatings applied on AA2024 aluminium alloys. **Electrochim. Acta**, n. 56, p. 7805–7814, 2011.
109. WALSTRA, P. **Physical Chemistry of Foods**. New York: Marcel, 2003.
110. ÁLVAREZ, D., COLLAZO, A., HERNÁNDEZ, M., NÓVOA, X. R.,; PÉREZ, C. (2010). Characterization of hybrid sol–gel coatings doped with hydrotalcite-like compounds to improve corrosion resistance of AA2024-T3 alloys. **Progress in Organic Coatings** , n. 2 v. 67, 152-160.
111. KLEMKAITE, KRISTINA; PROSYCEVAS, IGORIS; TARASKEVICIUS, RICARDAS; KHINSKY, ALEXANDER; KAREIVA, AIVARAS. Synthesis and characterization of layered double hydroxides with different cations (Mg, Co, Ni, Al), decomposition and reformation of mixed metal oxides to layered structures. **Cent. Eur. J. Chem.**, v. 2, n. 9, p. 275-282, 2011.
112. OH, J. M.; CHOY, T. T.; BISWICK, J. H. Layered nanomaterials for green materials.. **J Mater Chem.** , v. 19, n. 17, p. 2553 - 2563, 2009.
113. OH, J. M.; B., P. C.; CHOY, J. H. Intracellular drug delivery of layered double hydroxide nanoparticles.. **J Nanosci Nanotechnol.**, v. 11, n. 2, p. 1632–1635, 2011.
114. GUIBAL, E. Interactions of metal ions with chitosan-based sorbents: a review. **Separation and Purification Technology**, v. 38, n. 1, p. 43-74, 2004.

115. WANG, J. et al. Preparation and CO₂ adsorption of amine modified Mg-Al LDH via exfoliation route.. **Chemical Engineering Science**, n. 68, p. 424–431, 2012.
116. HERRERO, M.; LABAJOS, F. M.; RIVES, V. Size control and optimisation of intercalated layered double hydroxides.. **Applied Clay Science**, n. 42, p. 510–518, 2009.
117. FARRUKH, M. A. **Functionalized Nanomaterials**. [S.l.]: IntechOpen, v. 7, 2016. B13-B15 p.
118. TRECCANI, L.; YVONNE, T. K.; MEDER, F.; PARDUN, K.; REZWAN, K., Functionalized ceramics for biomedical, biotechnological and environmental applications. **Acta Biomater.** , v. 9, n. 7, p. 7115–7150, 2013.
119. XUANYONG, L.; PAUL, K. C.; CHUANXIAN, D. Surface nano-functionalization of biomaterials.. **Mater Sci Eng**, v. 70, n. 3, p. 275–302, 2010.
120. INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION (ISO). **General methods of test for pigments and extenders -- Part 5: Determination of oil absorption value**. [S.l.], p. 1 - 2. 1980.
121. ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Aço carbono e ligados para construção mecânica - Designação e composição química - ABNT NBR NM87**. [S.l.], p. 1 - 19. 2000.
122. ASTM INTERNATIONAL. **Standard Test Methods for Water Vapor Transmission of Materials - ASTM E96**. [S.l.], p. 1 - 16. 2016.
123. WALTER, G. W. Application of Impedance Measurements to Study Performance of Painted Metals in Aggressive Solutions. **J. Electroanal. Chem.**, n. 118, p. 259-273, 1981.

124. ASTM INTERNATIONAL. **Standard Practice for Operating Fluorescent Ultraviolet (UV) Lamp Apparatus for Exposure of Nonmetallic Material - ASTM G154s.** [S.l.], p. 1 - 11. 2016.
127. INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION - 4628. **Evaluation of degradation of coatings.** International Standard (ISO). [S.l.]. 2005.
128. ASTM INTERNATIONAL. **Standard Test Method for Pull-Off Strength of Coatings Using Portable Adhesion Testers - ASTM D4541.** [S.l.], p. 1 - 18. 2017.
129. KOPEC, M.; SZCZEPANOWICZ, K.; MORDARSKI, G.; PODGÓRNA, K.; SOCHA, R.P.; NOWAK, P.; WARSZYŃSKI, P.; HACK, T. Self-healing epoxy coatings loaded with inhibitor-containing polyelectrolyte nanocapsules. *Progress in Organic Coatings*, v. 84, p. 97–106, 2015.
130. NBR13797, A. Water - Determination of chlorides - Titrimetric methods of mercuric nitrate and silver nitrate - Method A., Rio de Janeiro, 1997.
131. DAVIES, D. H.; BURSTEIN, G. T.. The Effects of Bicarbonate on the Corrosion and Passivation of Iron. *Corrosion*, v. 8, n. 36, p. 416-422, 1980.
132. NISHIMURA, T. KATAYAMA, H.; NODA, K.; KODAMA, T. Electrochemical Behavior of Rust Formed on Carbon Steel in a Wet/Dry Environment Containing Chloride Ions.. *Corrosion Science*, v. 56, n. 9, p. 935-941.