

Copyright 2014, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2014, em Fortaleza/CE no mês de maio de 2014.

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

## **Tratamento e caracterização de hidróxido duplo lamelar para armazenamento de inibidor de corrosão**

Elber V. Bendinelli<sup>a</sup>, Idalina Vieira Aoki<sup>b</sup>, Isabel Cristina P. Margarit-Mattos<sup>c</sup>

### **Abstract**

This work aims the evaluation of the Layered Double Hydroxide (LDH) treatment and characterization for molybdate storage, focusing on smart organic coatings use. Commercial hydrotalcite (HT), which underwent several treatments, was the used LDH. First, HT was calcined and then reconstructed in water, terephthalic acid or glycerol followed by an interlamellar anion substitution with molybdate. The reconstruction was tried also directly in a molybdate aqueous solution. The LDHs SEM analyses have evidenced a lamellar morphology. The XRD have shown that the lamellar structure reconstruction, after calcination, was more efficient when terephthalic acid and glycerol were used, showing the structure memory effect. The molybdate release concentration was monitored by ion chromatography in double-distilled water and NaCl solution. The higher molybdate release, in solutions containing chlorides, indicates an anionic exchange property with different kinetics in terephthalic acid (HTCTe-Mo) and glycerol (HTCGI-Mo) reconstructed LDHs. Furthermore, the release process was accelerated by solution temperature, doubling the molybdate amount released at 85°C in comparison with 15°C. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and anodic polarization curves of carbon steel, in aqueous extracts of molybdate loaded LDHs, have shown moderate inhibitory efficiency of the molybdate in 3.5 wt. % NaCl.

**Keywords:** Layered double hydroxide, smart coatings, ion exchange.

### **Resumo**

Este trabalho tem como objetivo avaliar o tratamento e a caracterização de hidróxidos duplos lamelares para armazenamento de molibdato, visando aplicação em revestimentos orgânicos inteligentes. O HDL utilizado foi a hidrotalcita comercial (HT), que passou por diversos tratamentos. Inicialmente a HT foi calcinada, depois reconstruída em água, ácido tereftálico e glicerol, com posterior substituição interlamelar dos mesmos por molibdato. A HT calcinada também foi reconstruída diretamente em solução de molibdato. A morfologia lamelar dos HDLs foi observada com MEV. Por DRX se verificou que a reconstrução da estrutura lamelar foi mais eficiente quando utilizados o ácido tereftálico e o glicerol. A concentração de molibdato liberado foi monitorada por cromatografia iônica em água bidestilada e em solução de NaCl. A maior liberação de molibdato em soluções contendo cloreto comparada com água bidestilada, sugere propriedade de troca iônica com diferentes cinéticas para os HDLs

<sup>a</sup> Mestre, Doutorando - Universidade Federal do Rio de Janeiro/COPPE/LNDC.

<sup>b</sup> Doutora, Professora - Universidade de São Paulo.

<sup>c</sup> Doutora, Professora - Universidade Federal do Rio de Janeiro/COPPE/LNDC.

---

reconstruídos em ácido tereftálico (HTCTe-Mo) e em glicerol (HTCGI-Mo). Além disso, foi constatado que o aumento da temperatura acelerou o processo de liberação, dobrando a quantidade de molibdato a 85°C em comparação com 15°C. Os resultados de espectroscopia de impedância eletroquímica e polarização anódica de aço carbono nos extratos aquosos dos HDLs carregados com molibdato sugerem eficiência inibidora moderada do molibdato em NaCl 3,5%.

**Palavras-chave:** Hidróxido duplo lamelar, revestimento inteligente, troca iônica.

## Introdução

---

Uma estratégia muito comum para proteger estruturas metálicas, minimizando a corrosão das mesmas é a aplicação de revestimentos orgânicos. Uma forma de aumentar a eficiência do revestimento é a incorporação de inibidores de corrosão [1]. Porém, a adição direta de inibidores de corrosão na matriz de revestimentos pode resultar em reações causando desativação do inibidor ou degradação do revestimento [2]. O desenvolvimento de revestimentos inteligentes que liberem o inibidor somente quando a integridade do metal base estiver comprometida tem despertado o interesse de muitos pesquisadores [3,4,5,6].

No contexto de revestimentos inteligentes ou funcionais, podem ser citados aqueles que contêm microreservatórios carregados com inibidores de corrosão dispersos na matriz polimérica, dando origem a sistemas com propriedades de barreira e com proteção ativa [7,8,9,10].

Os hidróxidos duplos lamelares surgem como potenciais reservatórios para inibidores de corrosão aniônicos que podem ser liberadores por troca iônica [3]. Os HDLs sintéticos ou naturais possuem água e espécies aniônicas no domínio interlamelar, cuja função é estabilizar a carga elétrica da estrutura, sendo possível a troca do ânion interlamelar por outro mais estável dentro da estrutura [11]. Atualmente os HDLs têm sido estudados com diferentes finalidades, tais como: adsorventes de íons e gases [12], catalisadores [13], microrreservatórios de inibidores de corrosão [6] e descontaminantes de efluentes [14].

O foco deste trabalho é o desenvolvimento de um HDL para o armazenamento de íons molibdato através de diferentes rotas de síntese, visando sua utilização como aditivo em revestimento anticorrosivo inteligente resistente a estresse térmico.

## Metodologia

---

A metodologia experimental deste trabalho consistiu de três etapas: i) tratamento dos HDLs e dopagem com molibdato; ii) caracterização da morfologia e cinética de liberação do molibdato em soluções aquosas; iii) avaliação da eficiência anticorrosiva das suspensões dos HDLs.

O HDL conforme recebido (HT) foi tratado termicamente para a remoção do carbonato interlamelar. O HDL foi calcinado a 500°C durante 3 horas sob fluxo de argônio utilizando uma rampa de aquecimento de 10°C/min. O HDL calcinado (HTC) foi submetido a diferentes processos de reconstrução lamelar utilizando o glicerol (HTCGI), ácido tereftálico (HTCTe), água (HTCAg) e molibdato (HTC-Mo). As suspensões dos HDLs reconstruídos foram filtradas e secas na estufa a 50°C por 24h.

Os três diferentes HDLs reconstruídos (HTCGI, HTCTe e HTCAg), com exceção do HTC-Mo, foram submetidos a um processo de substituição do ânion interlamelar por molibdato. Esse sistema foi mantido à temperatura ambiente, sob agitação constante e com

borbulhamento constante de nitrogênio durante 24h para evitar a entrada de carbonato proveniente do ar na estrutura da HTC.

Os ensaios de cinética de liberação de molibdato foram realizados em solução de NaCl 3,5% e água bidestilada em temperatura ambiente e sob atmosfera de nitrogênio, na ausência de CO<sub>2</sub>. Ao sair do cilindro o nitrogênio passou por um vaso saturador cotendo anéis de raschig e água de modo que o gás chegasse saturado ao balão. Isto foi realizado para evitar a remoção de água pelo gás seco. A suspensão contendo 1% m/m de um dado HDL foi mantida sob agitação constante. Foram retiradas alíquotas de 0,5 mL com o auxílio de uma micropipeta a cada 2h para verificar a liberação do molibdato. Em seguida, a amostra foi diluída 100 vezes e levada para análise no cromatógrafo iônico. Os ensaios de liberação de molibdato também foram realizados com temperatura controlada (15°C, 25°C e 85°C).

A caracterização morfológica dos HDLs foi analisada através de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e difração de raios-X (DRX). A área específica foi determinada por fisissorção de nitrogênio - método de BET e. Por fim, a eficiência do molibdato liberado pelos HDLs como inibidor de corrosão foi avaliada por medidas de impedância eletroquímica e curvas de polarização anódica.

## Resultados e discussão

A morfologia dos HDLs foi analisada através de MEV. As micrografias estão apresentadas nas Figuras 1 e 2.

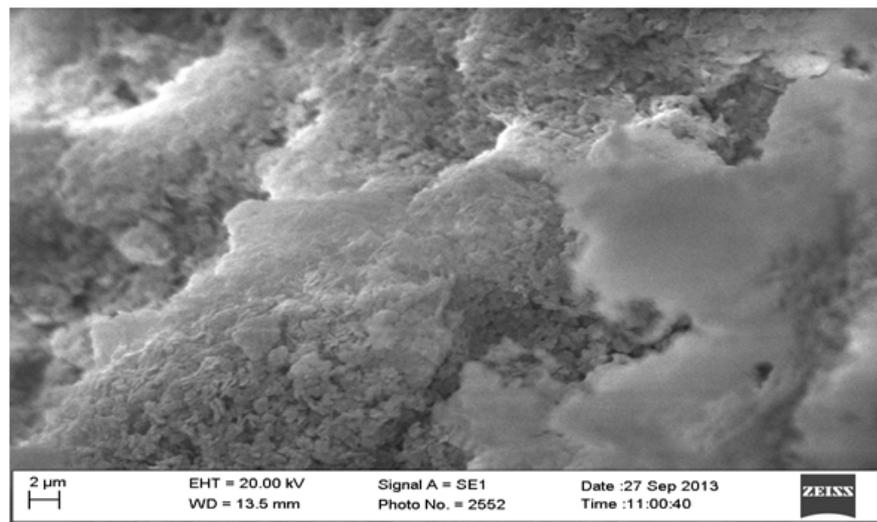
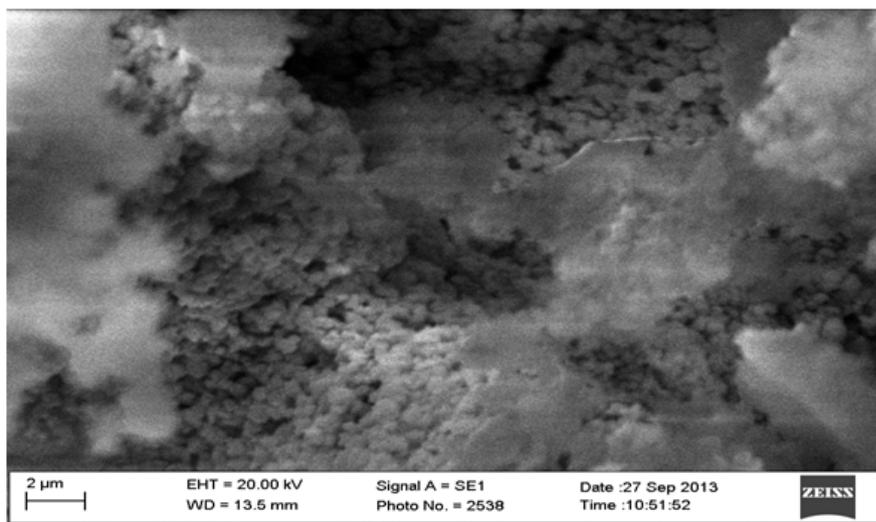


Figura 1. Micrografia da hidrotalcita conforme recebida.



**Figura 2. Micrografia da hidrotalcita reconstruída em ácido tereftálico dopada com molibdato, HTCTe-Mo.**

As micrografias apresentam o aspecto pulverulento, com grande número de partículas em escala submicrométrica e algumas partículas maiores com aspecto lamelar dos HDLs. O formato hexagonal [15] descrito na literatura não pôde ser observado nessas amostras. O pequeno tamanho de partícula obtido na reconstrução é um aspecto positivo para a utilização desses HDLs em revestimentos anticorrosivos.

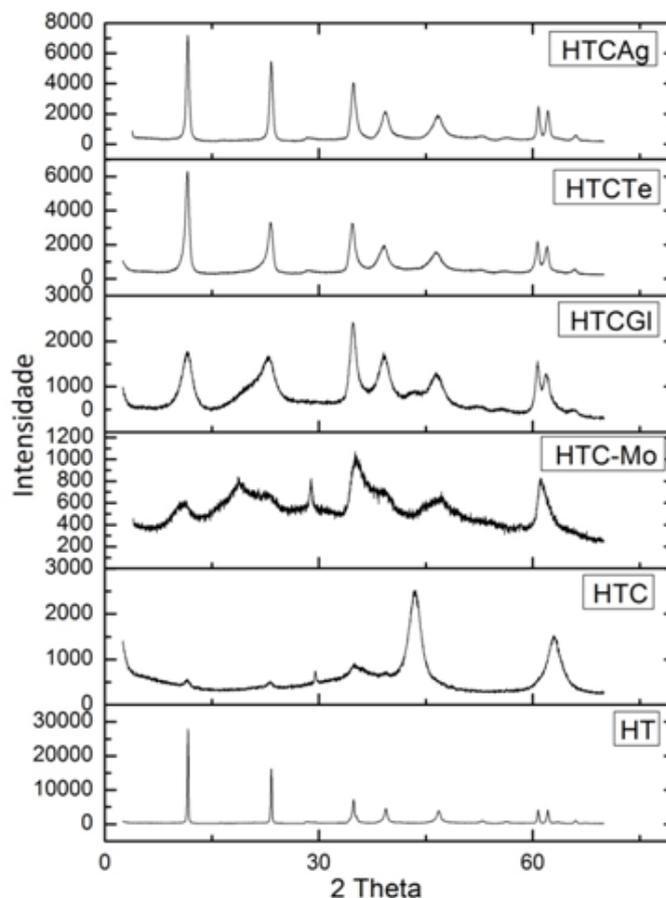
A área superficial específica dos HDLs foi determinada através da técnica de fisissorção de nitrogênio, utilizando o método de BET. Os resultados obtidos para diferentes HDLs, encontram-se na Tabela 1.

**Tabela 1 - Medidas de área superficial para diferentes HDLs pelo método de BET.**

| HDL      | Área superficial (m <sup>2</sup> /g) |
|----------|--------------------------------------|
| HT       | 9                                    |
| HTC      | 154                                  |
| HTC-Mo   | 3                                    |
| HTCAg-Mo | 17                                   |
| HTCGI-Mo | 16                                   |
| HTCTe-Mo | 26                                   |

Ao analisar a Tabela 1 observou-se que a maioria dos tratamentos realizados aumentou a área superficial dos HDLs em comparação com HT. A única exceção foi o HTC-Mo. Além disso, podemos observar que o HTC possui a maior área superficial, pois a calcinação destrói a estrutura lamelar. O HTC-Mo possui a menor área e o HTCTe-Mo é aquele que possui a maior área superficial.

A difração de raios-X para os diferentes HDLs precursores, ou seja, sem dopagem com molibdato, encontra-se na Figura 3. A posição e intensidade dos picos são características da hidrotalcita [16].



**Figura 3. DRX da hidrotalcita conforme recebida (HT) e dos diferentes produtos obtidos nas rotas de síntese: HTC, HTC-Mo, HTCGL, HTCTe, HTCAG.**

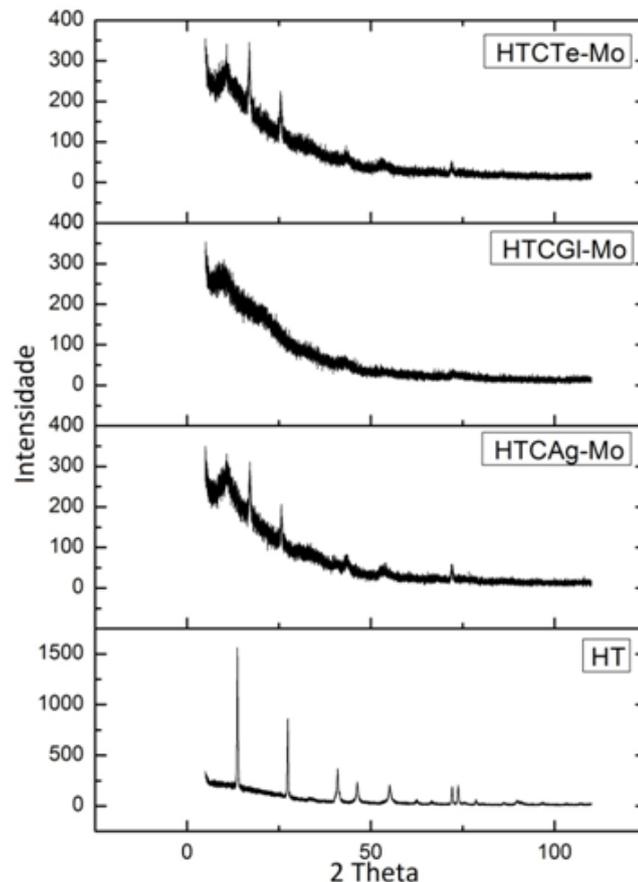
O difratograma de HT demonstra que o material original apresenta uma boa cristalinidade e excelente organização no empilhamento das lamelas, o que pode ser constatado através da intensidade e pouca largura dos picos [17]. Quando o HDL foi calcinado (HTC) houve colapso da estrutura lamelar, com formação de óxidos mistos, fato este também relatado na literatura [18].

No difratograma de HTC-Mo se observa que a primeira tentativa de reconstrução da estrutura lamelar utilizando o molibdato como agente de reconstrução, ou seja, reconstrução direta com o ânion de interesse, não foi muito eficiente. O produto se tornou predominantemente pouco cristalino (amorfo) com ausência de picos característicos.

O difratograma de HTCGL, HDL reconstruído com glicerol, mostra bandas e não picos de baixa intensidade, indicando baixa cristalinidade e desorganização no empilhamento das lamelas. Quando se utiliza o tereftalato, como agente de reconstrução, se observa aumento na intensidade dos picos, conforme se pode observar no difratograma HTCTe.

No difratograma HTCAG se constata que a reconstrução da estrutura lamelar em água bidestilada foi a mais eficiente, com picos mais intensos comparado com às demais rotas de reconstrução. Este fato é coerente com a presença de carbonato na água; ânion que melhor estabiliza a estrutura lamelar [11] e a semelhança dos picos com a HT original contendo carbonato como ânion interlamelar.

Na Figura 4 encontram-se os difratogramas dos HDLs depois da substituição do ânion precursor por molibdato.



**Figura 4. DRX para diferentes HDLs com molibdato interlamelar comparativamente a HT conforme recebida.**

Comparando os difratogramas da Figura 4 com seus correspondentes na Figura 3, se pode observar que a entrada do molibdato na estrutura desorganizou o empilhamento das lamelas e diminuiu a cristalinidade de todas as estruturas. Isto se deve principalmente ao grande volume deste ânion que ao entrar na rede por atração eletrostática acaba deformando-a. Este fenômeno é chamado de interestratificação [15].

Os dois parâmetros de rede importantes para os HDLs são o parâmetro de rede "a" da estrutura romboédrica que está associado à distância cátion-cátion e o espaçamento basal "d" que mede a distância entre duas camadas lamelares. A medida do espaçamento basal é de grande importância para a caracterização de um HDL, pois ela está relacionada com o tamanho do ânion interlamelar e com a capacidade de troca iônica do HDL.

O espaçamento basal "d" e o parâmetro de rede "a" foram determinados a partir das direções (003), (006) e (110) nos difratogramas [19]. O parâmetro de rede "a" pode ser calculado segundo a Equação 1, a partir da reflexão (110).

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

O espaçamento basal "d" para um HDL de estrutura romboédrica foi calculado a partir de duas linhas de difração (003) e (006) [19] usando Equação 2.

$$d = \frac{a}{2} \times (2 \times d_{005} + d_{008}) \quad (2)$$

Os resultados dos cálculos destes parâmetros se encontram na Tabela 2. A decomposição de HT pela calcinação gerando HTC e o alto grau de amorfismo de HTCGI-Mo não permitiram a obtenção dos parâmetros de rede para esses produtos.

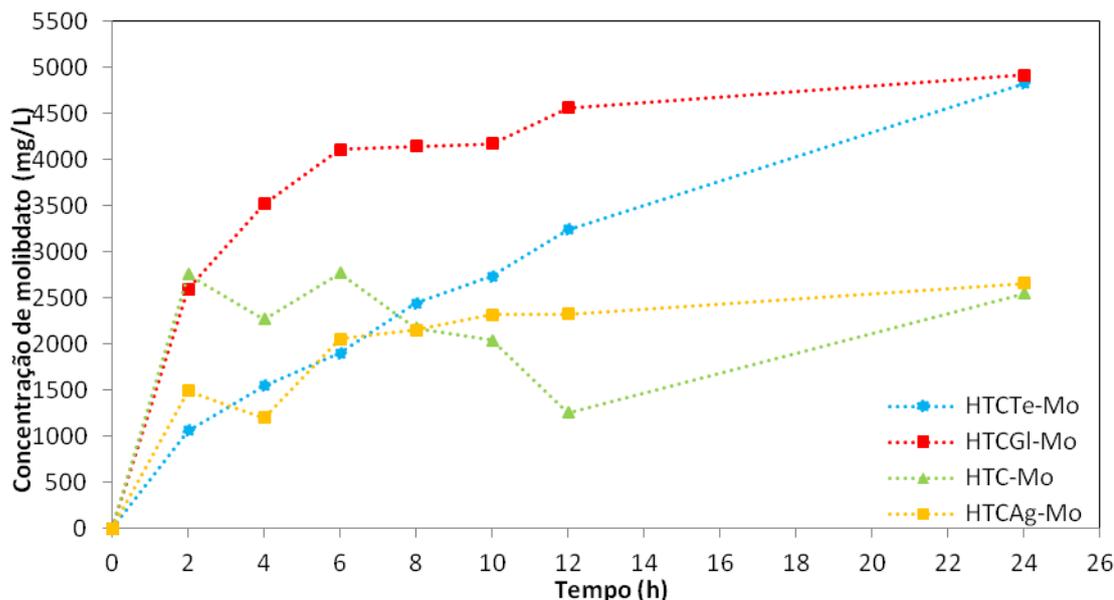
**Tabela 2.** Parâmetros de rede dos HDLs.

| HDL      | Politipo | Parâmetro "a" (Å) | Espaçamento basal "d" (Å) |
|----------|----------|-------------------|---------------------------|
| HT       | 3R       | 3,040             | 22,705                    |
| HTC      | -        | -                 | -                         |
| HTCTe    | 3R       | 3,046             | 22,635                    |
| HTCGI    | 3R       | 3,048             | 22,868                    |
| HTCAg    | 3R       | 3,046             | 22,887                    |
| HTCTe-Mo | 6H       | 3,047             | 32,535                    |
| HTCGI-Mo | -        | -                 | -                         |
| HTCAg-Mo | 6H       | 3,044             | 32,428                    |

Ao analisar os resultados da Tabela 2 pode-se observar que o ânion interlamelar precursor (tereftalato, glicerol ou carbonato) influencia pouco o parâmetro de rede "a" dos HDLs, porém a mudança de politipo causada pela presença de molibdato aumenta consideravelmente o espaçamento basal. Este fato pode ser explicado, pois o molibdato é um ânion volumoso e a rede tende a sofrer expansão para melhor comportá-lo.

Durante a síntese dos HDLs através do método de substituição aniônica pode ocorrer adsorção fora da região interlamelar, ocasionando a presença de dois tipos diferentes de ânions ligados aos HDLs: o adsorvido superficialmente e o presente na região interlamelar. Portanto, os dois tipos de molibdato podem ser analisados durante os ensaios de caracterização da cinética de liberação de molibdato [20].

A cinética de liberação de molibdato, em temperatura ambiente em NaCl 3,5%, foi monitorada por cromatografia iônica para cada HDL reconstruído e os resultados se encontram na Figura 5.



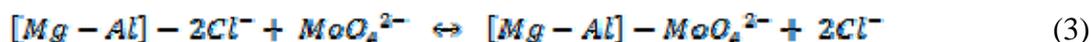
**Figura 1. Cinética de liberação do molibdato intercalado em diferentes HDLs em solução de NaCl 3,5%.**

Nessa figura pode-se observar que a cinética de liberação do molibdato foi mais rápida para HTCGL-Mo, seguida pelo HTCTe-Mo, e para ambos atingiu-se cerca de 5000ppm após 24 horas. Este resultado está de acordo com a literatura, que aponta o importante papel do tereftalato [21] e do glicerol [22] como ânions precursores para produção de HDLs. A saída muito rápida de molibdato a partir do HTCGL-Mo, nas duas primeiras horas, sugere que se trata da liberação do molibdato simplesmente adsorvido, ao passo que para o HTCTe-Mo, a cinética de liberação foi sempre mais lenta e constante, sugerindo a saída do molibdato interlamelar. A DRX do HTCTe-Mo (Figura 4) e o cálculo do espaçamento basal apresentado na Tabela 2 complementam esse resultado, sugerindo boa reconstrução da estrutura lamelar, com efetiva incorporação do molibdato na estrutura cristalina, proporcionando assim boas condições para a ocorrência de troca iônica. No entanto, nesse trabalho a reconstrução da estrutura lamelar com glicerol não foi tão eficiente quanto com tereftalato.

Ao se comparar as curvas de liberação de molibdato do HTCGL-Mo e HTCTe-Mo com os valores de área superficial pode-se observar que a área superficial não é o parâmetro que define a quantidade de molibdato que vai ser liberado. Isto pode ser constatado, pois o HTCGL-Mo e HTCTe-Mo apresentam áreas superficiais consideravelmente diferentes,  $16\text{m}^2/\text{g}$  e  $26\text{m}^2/\text{g}$  respectivamente, porém eles atingiram o mesmo valor de molibdato liberado depois de 24 horas. No mesmo contexto, se pode observar que o HTCGL-Mo e HTCAG-Mo possuem áreas superficiais praticamente iguais,  $16\text{m}^2/\text{g}$  e  $17\text{m}^2/\text{g}$ , respectivamente. Porém, os mesmos possuem cinéticas de liberação totalmente diferentes, demonstrando mais uma vez que a área superficial não é o parâmetro mais importante durante esse processo de liberação. Sendo assim, fica evidente que a força com que o molibdato está ligado à estrutura é de suma importância nesse processo.

As curvas referentes a HTCGL-Mo e HTC-Mo apresentaram grande liberação de molibdato nas primeiras duas horas, sugerindo a presença de grande quantidade de molibdato adsorvido. Este fato está de acordo com as DRXs dos referidos HDLs (Figura 3), demonstrando que a reconstrução da estrutura lamelar não foi tão eficiente, quando comparada ao HTCTe e HTCAG, favorecendo a presença de molibdato adsorvido em relação ao molibdato interlamelar.

A cinética de liberação do HTC-Mo apresentou oscilações na concentração de molibdato liberado, assim como de HTCAg-Mo, sugerindo que pode ter ocorrido recaptura de molibdato por esses HDLs. Este fato pode estar relacionado com a formação de outro HDL precursor contendo cloreto interlamelar, esse HDL vai ser gerado pela troca iônica em solução. Este fato pode ser observado no equilíbrio da Equação 3. Como essas oscilações não foram observadas para os outros HDLs, isto demonstra que a rota de reconstrução leva a HDLs totalmente diferentes. Sendo assim, dependendo do HDL, o equilíbrio da Equação 3 vai ser deslocado para o lado que favorece a troca iônica, ou não.



A liberação de molibdato também foi estudada utilizando água destilada e deionizada como meio. Esse ensaio pode auxiliar na compreensão do processo de troca iônica juntamente com a liberação do molibdato adsorvido fora da região interlamelar. Como a água encontra-se isenta de ânions, ela dificulta o processo de troca iônica, tornando possível a avaliação do processo de dessorção do molibdato.

Esses resultados para os HDLs se encontram na sequência das Figura 6 e Figura 7. Para HTCTe-Mo nota-se que a curva obtida em meio de cloreto corresponde aos maiores teores de molibdato liberado em todo o tempo de análise, conforme pode ser observado na Figura 6. No caso de HTCGI-Mo, Figura 7, nas primeiras duas horas, os teores de molibdato são coincidentes nos dois meios. Isso sugere tratar-se de molibdato adsorvido que é imediatamente liberado ao contato com o meio aquoso. Em tempos maiores de análise, foi detectado maior teor de molibdato para a solução com cloreto, sugerindo a ocorrência de troca iônica.

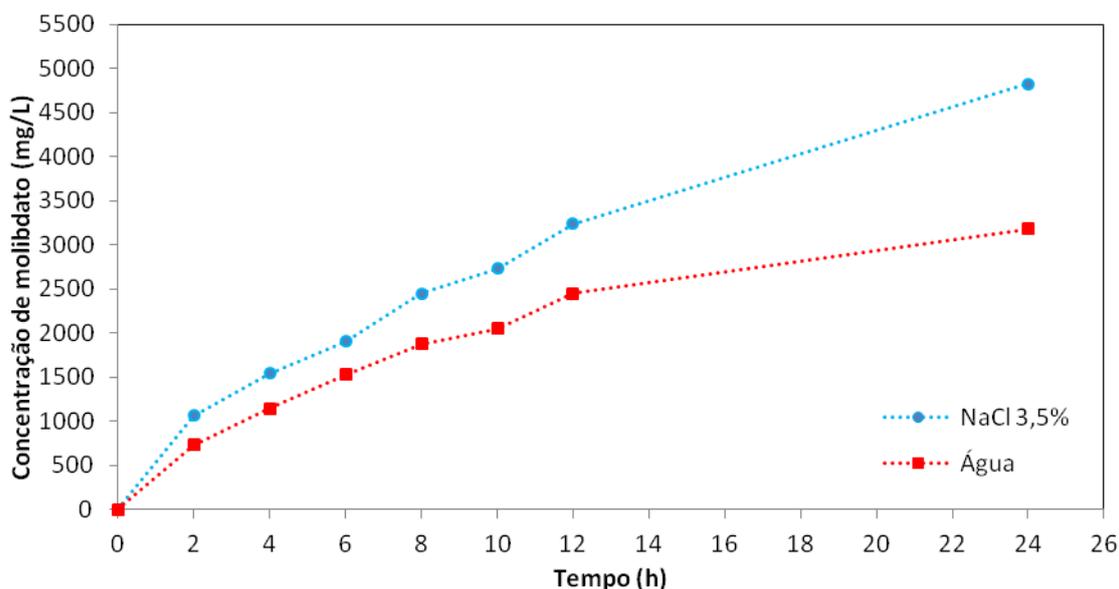
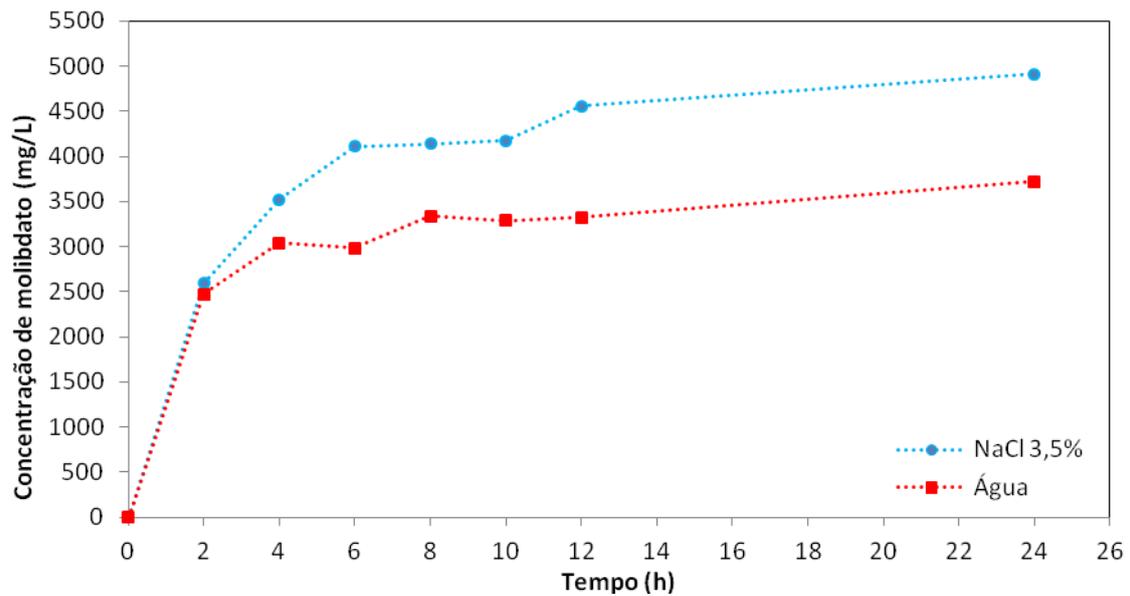
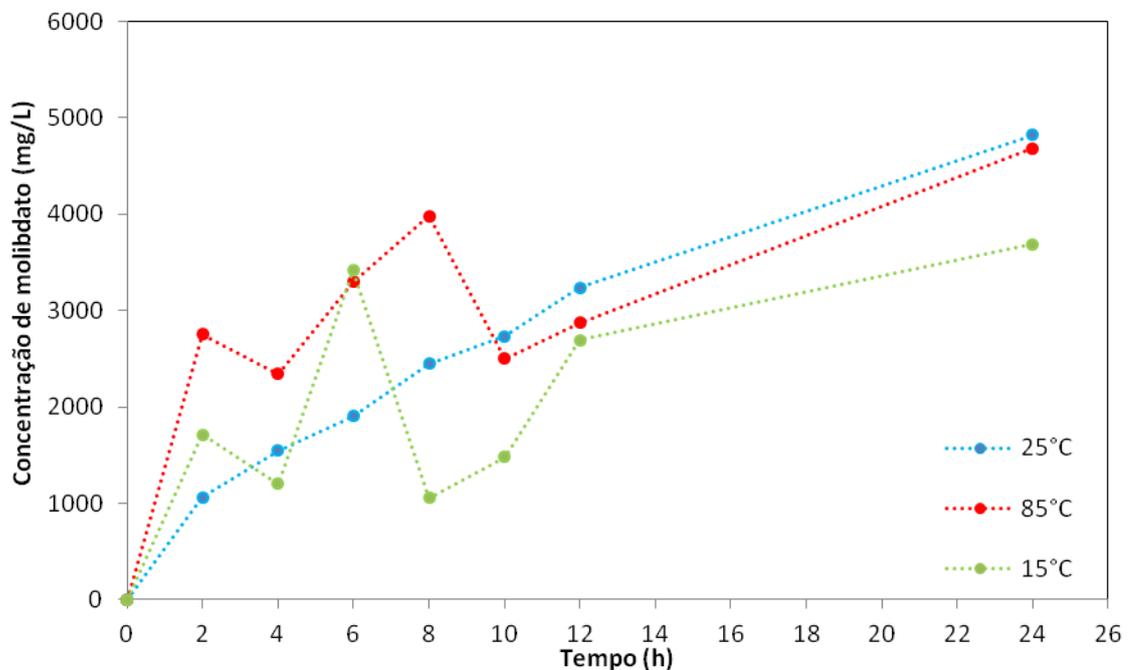


Figura 2. Comparação entre as quantidades de molibdato liberado em NaCl 3,5% e água, para o HTCTe-Mo.



**Figura 3. Comparação entre as quantidades de molibdato liberado em NaCl 3,5% e água, para o HTCGL-Mo.**

Os resultados de liberação de molibdato para HTCTe-Mo em água deionizada em diferentes temperaturas encontram-se na Figura 48. A faixa de temperaturas entre 85°C e 15°C foi escolhida, para avaliação do comportamento dos HDLs em temperaturas superior e inferior à temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) de revestimentos epóxi anticorrosivos, que gira em torno de 65°C [13].



**Figura 4. Influência da temperatura na liberação de molibdato para o HDL HTCTe-Mo em água.**

Ao analisar a Figura 4 pode-se observar que em água, onde a troca iônica é dificultada, a temperatura não tem influência significativa sobre a liberação de molibdato.

O resultado da liberação de molibdato para o HTCTe-Mo em solução de NaCl 3,5% em diferentes temperaturas encontra-se na Figura 9.

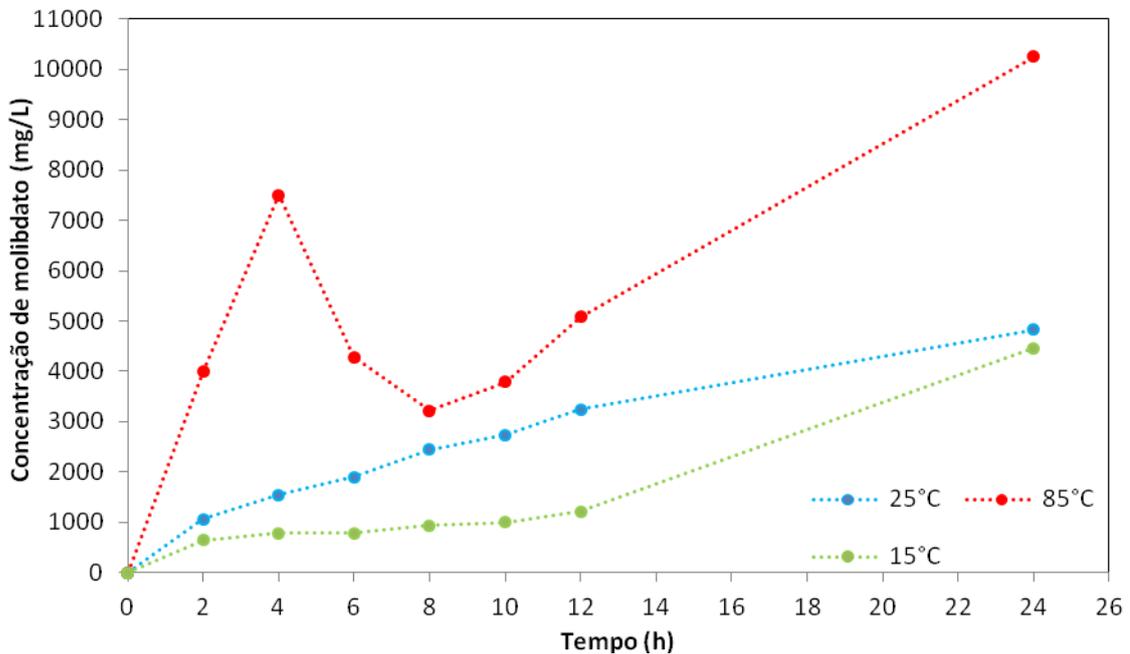


Figura 9. Influência da temperatura na liberação de  $\text{MoO}_4^{2-}$  para o HDL HTCTe-Mo em NaCl 3,5%.

Ao analisar a Figura 9 pode-se observar a forte influência da temperatura na cinética de liberação do molibdato. À medida que a temperatura aumenta a quantidade de molibdato liberada também aumenta. Considerando que este HDL está sendo estudado como futuro aditivo para revestimentos anticorrosivos, este resultado é de grande importância. A liberação de inibidor deve ser incentivada em temperaturas mais elevadas, quando a permeação do revestimento é favorecida devido ao aumento de volume livre no material polimérico. O sincronismo entre a liberação de inibidor e o aumento da permeação pelo meio corrosivo é fundamental para o desempenho do sistema.

Esses resultados sugerem que realmente os HDLs podem ser utilizados como aditivos inteligentes. A troca aniônica se apresenta como aspecto adicional importante no controle da permeação por agente corrosivo, o cloreto, e também no sincronismo entre a liberação do molibdato e a permeação do revestimento, quando ocorrerem variações de temperatura.

Os ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica foram realizados para fornecer dados para a análise da eficiência anticorrosiva dos HDLs e do próprio molibdato como inibidor de corrosão.

A liberação de molibdato pelo HTCTe-Mo pode ser comprovada via espectroscopia de impedância eletroquímica em função do tempo de ensaio, conforme mostrado na Figura 10.

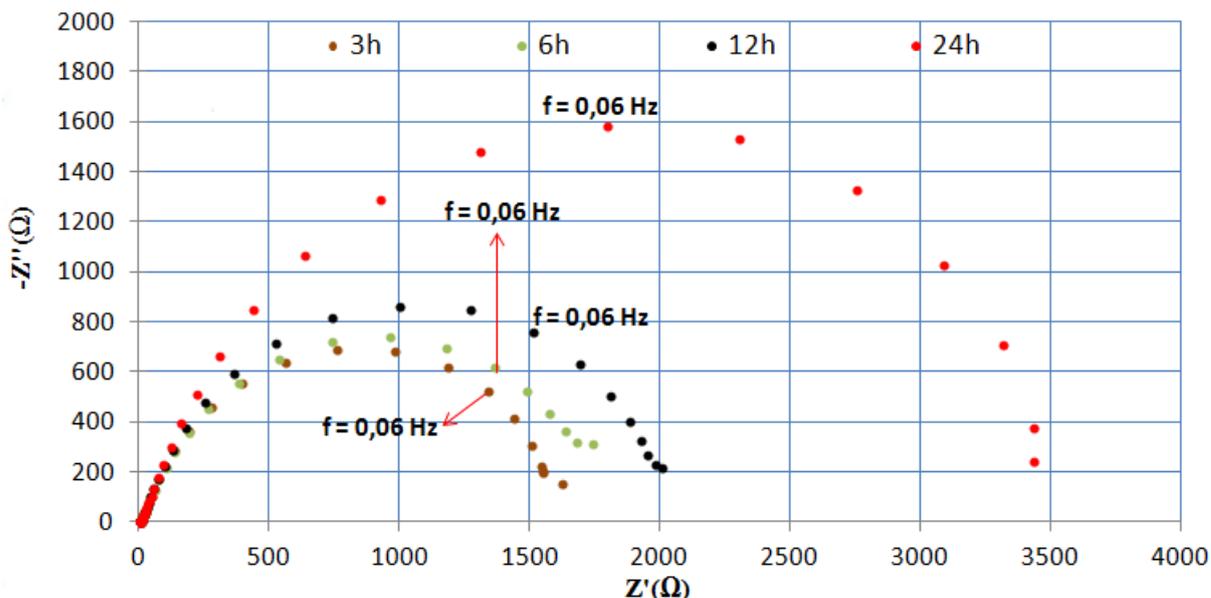


Figura 10. Diagramas de Nyquist para o aço carbono em presença de HTCTe-Mo em meio contendo cloreto para tempos de imersão entre 3 e 24h.

Na Figura 10 é possível observar que os arcos capacitivos aumentam com o tempo de imersão, mostrando que o molibdato está sendo liberado e está chegando na superfície do substrato metálico, conseqüentemente, aumentando a proteção anticorrosiva do mesmo.

Os ensaios de polarização anódica foram realizados para verificar a eficiência do molibdato como inibidor de corrosão em meio agressivo contendo cloreto. Além disso, estudou-se a eficiência dos HDLs como partículas inteligentes para liberação de molibdato, e ainda se avaliou a possibilidade do HDL sozinho ser capaz de reduzir a velocidade de corrosão do substrato sem utilizar o inibidor.

Na Tabela 3 seguem os valores do potencial de circuito aberto, depois de 1h de imersão do eletrodo de aço carbono em soluções de molibdato com 1000 a 5000ppm, suspensões de 1% m/m do HTC e HTCTe-Mo. Essas concentrações de molibdato foram escolhidas, pois foi essa a faixa de concentração atingida nos ensaios de liberação/troca iônica.

Tabela 3. Medidas de potencial de circuito aberto (OCP), densidade de corrente, eficiência de inibição e pH para os diferentes meios estudados.

| Meio                 | OCP (V <sub>ECS</sub> ) | Densidade de corrente* (A/cm <sup>2</sup> ) | Eficiência de inibição** (%) | pH   |
|----------------------|-------------------------|---|------------------------------|------|
| NaCl 3,5%            | -0,58                   | 4,84E-05                                    | -                            | 6,35 |
| NaCl 3,5% + 1000ppm  | -0,48                   | 3,42E-05                                    | 29,34                        | 6,77 |
| NaCl 3,5% + 2000ppm  | -0,47                   | 2,45E-05                                    | 49,38                        | 6,83 |
| NaCl 3,5% + 3000ppm  | -0,44                   | 2,27E-05                                    | 53,10                        | 6,83 |
| NaCl 3,5% + 4000ppm  | -0,45                   | 2,21E-05                                    | 54,34                        | 6,8  |
| NaCl 3,5% + 5000ppm  | -0,43                   | 1,41E-05                                    | 70,87                        | 6,94 |
| NaCl 3,5% + HTC      | -0,47                   | 1,61E-06                                    | 96,67                        | 11,2 |
| NaCl 3,5% + HTCTe-Mo | -0,47                   | 2,75E-05                                    | 43,18                        | 7,03 |

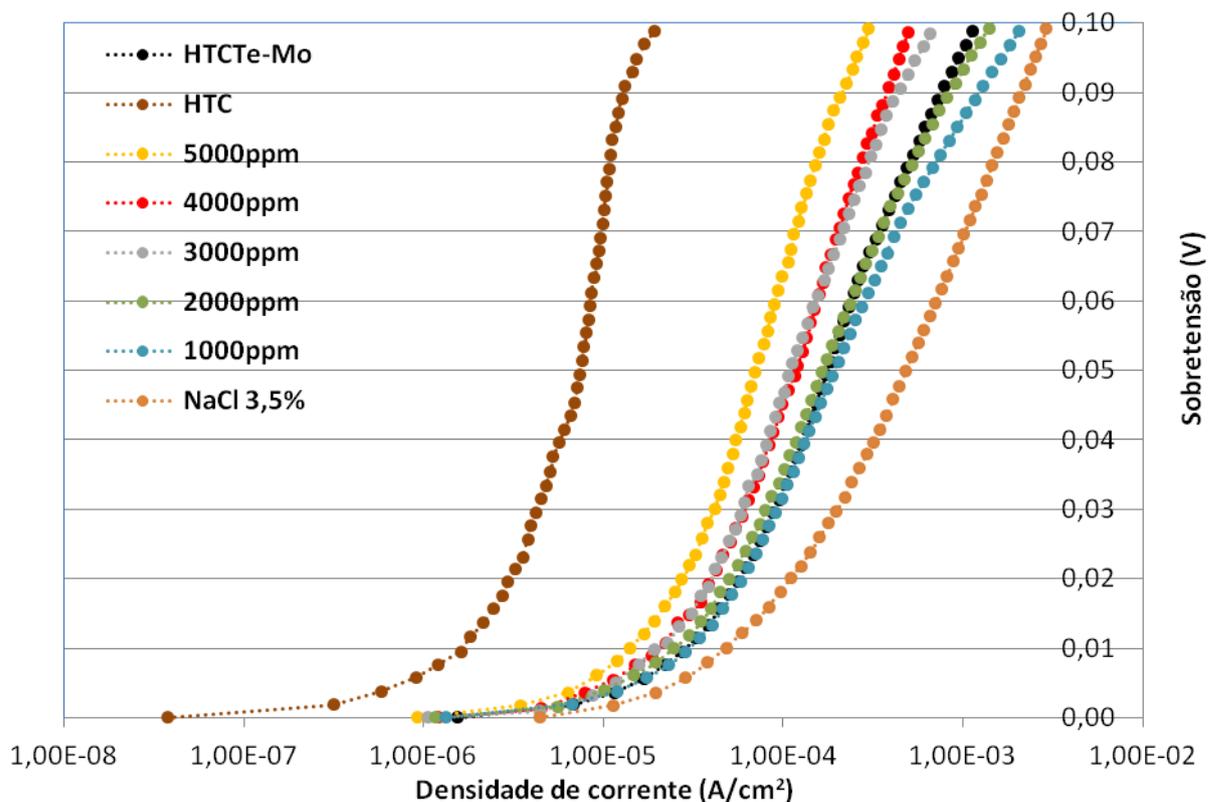
\*densidade de corrente correspondente a 10mV de sobretensão anódica.

$$** E(\%) = ((j_{NaCl} - j_{solução}) / j_{NaCl}) \times 100$$

Na Tabela 3 pode-se observar que o molibdato atua como inibidor anódico elevando o potencial de corrosão quando comparado com a solução de NaCl 3,5%. Os dois HDLs também elevaram o potencial de corrosão. É possível observar redução da densidade de corrente, correspondente à sobretensão anódica de 10mV, à medida que concentração de molibdato aumenta, porém a eficiência de inibição do molibdato é considerada baixa. Os HDLs estudados também promovem redução da densidade de corrente, sendo a redução mais acentuada promovida pelo HTC, promovendo uma passivação do aço carbono em vista do elevado pH atingido (pH=11,2).

A adição de molibdato eleva levemente o pH quando comparado com a solução de NaCl 3,5%; o mesmo ocorre com HTCTe-Mo. Já a adição do HTC eleva o pH da solução para 11,20, sendo este o fator responsável pela grande redução na corrente.

As curvas de polarização anódica obtidas para as diferentes soluções da Tabela 3 são mostradas na Figura 11.



**Figura 51. Curvas de polarização anódica para diferentes concentrações de molibdato, HTC e HTCTe-Mo com 24hs de imersão.**

Apesar do HTC apresentar melhor desempenho comparado com o HTCTe-Mo, ele não se enquadra no conceito de aditivo inteligente, pois o seu efeito é devido ao pH. Além disso, o aumento de pH no interior do revestimento pode ser altamente prejudicial e provocar, por exemplo, delaminação. O aumento ocorre imediatamente ao contato entre o HDL e a solução.

A eficiência do molibdato como inibidor, nas condições estudadas, não estimula a sua utilização na substituição interlamelar dos HDLs, apesar da literatura reconhecê-lo como um

bom inibidor de corrosão para substratos de aço carbono [23,24,25]. Porém, a diferença entre estes resultados consultados na literatura e os obtidos nesse trabalho é o meio em estudo. Em todos os trabalhos consultados o meio estudado foi muito menos agressivo do que o meio utilizado neste trabalho.

O importante dos resultados de medidas eletroquímicas é a constatação de que a quantidade de molibdato liberada pelo HTCTe-Mo nos ensaios de liberação pode diminuir a velocidade da corrosão no substrato, mas não de forma significativa. Esse fato estimula a investigação de alternativas de inibidores a serem utilizados na substituição interlamelar dos HDLs.

## Conclusões

As rotas de reconstrução com água, tereftalato e glicerol geraram produtos mais cristalinos e aumentaram a área superficial quando comparados com a reconstrução direta na solução já contendo o molibdato. Além disso, verificou-se que o HTCTe-Mo possui maior área superficial, 26 m<sup>2</sup>/g, dentre os HDLs com molibdato interlamelar.

A dopagem com molibdato introduziu alto grau de amorfismo na estrutura dos HDLs, mudou o polítipo e aumentou o espaçamento basal, sugerindo uma real incorporação desse ânion na estrutura cristalina e não uma simples adsorção.

A área superficial não é o único parâmetro que define a quantidade de molibdato que vai ser liberado. Isso também está relacionado com a força de ligação do molibdato a estrutura lamelar. Essa força depende do ânion precursor.

A cinética de liberação do molibdato foi mais rápida para HTCGI-Mo, seguida pelo HTCTe-Mo, ambos atingiram cerca de 5000 ppm após 24 horas.

A temperatura influencia a cinética de troca iônica. A 85°C a quantidade de molibdato liberado pelo HTCTe-Mo dobrou em comparação com a temperatura ambiente. Sendo assim, o HDL pode fornecer grande quantidade de molibdato quando o revestimento estiver envelhecido e o substrato exposto, fornecendo proteção extra e retardando o início do processo corrosivo.

O molibdato mostrou-se como um inibidor de corrosão moderado, sua presença eleva o potencial de corrosão, diminui a corrente anódica e aumenta os arcos capacitivos na EIE quando comparado com a solução de NaCl. Porém, o molibdato não pode diminuir a velocidade da corrosão no substrato de forma significativa. Esse fato estimula a investigação de alternativas de inibidores a serem utilizados na substituição interlamelar dos HDLs.

## Referências bibliográficas

- (1) BIERWAGEN, G. P.; HE, L.; LI, J.; ELLINGSON, L.; TALLMAN, D. E. Studies of a new accelerated evaluation method for coating corrosion resistance-thermal cycling testing. **Progress in Organic Coatings**, v. 39, p. 67–78, 2000.
- (2) 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.
- (3) 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.
- (4) 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.
  - (5) TEDIM, J. et al. Zn–Al layered double hydroxides as chloride nanotraps in active protective coatings. **Corrosion Science**, v. 55, p. 1–4, 2012.
  - (6) POZNYAK, S. K. et al. Novel Inorganic Host Layered Double Hydroxides Intercalated with Guest Organic Inhibitors for Anticorrosion Applications. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 1, p. 2353–2362, 2009.
  - (7) YABUKI, A.; SAKAI, M. Self-healing coatings of inorganic particles using a pH-sensitive organic agent. **Corrosion Science**, v. 53, p. 829–833, 2011.
  - (8) 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.
  - (9) SHCHUKIN, D. G.; MÖHWALD, H. Surface-Engineered Nanocontainers for Entrapment of Corrosion Inhibitors. **Adv. Funct. Mater.**, v. 17, p. 1451–1458, 2007.
  - (10) 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.
  - (11) MIYATA, S. Anion-exchange properties of hydrotalcite-like compounds. **Clays and Clay Minerals**, v. 31, p. 305–311, Agosto 1983.
  - (12) 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.
  - (13) LEROUX, F.; BESSE, J. P. **Clay Surfaces: Fundamentals and Applications**. London: Elsevier, 2004.
  - (14) 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.
  - (15) EVANS, D. G.; SLADE, R. C. T. Structural Aspects of Layered Double Hydroxides. **Struct Bond**, v. 119, p. 1–87, 2006.
  - (16) KAMEDA, T.; TAKEUCHI, H.; YOSHIOKA, T. Kinetics of uptake of Cu<sup>2+</sup> and Cd<sup>2+</sup> 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.
  - (17) CULLITY, B. D. **Elements of X-Ray Diffraction**. MASSACHUSETTS: Addison-Wesley, v. I, 1956.
  - (18) KOOLI, F. et al. Rehydration Of Zn-Al Layered Double Hydroxides. **Clays and Clay Minerals**, v. 45, n. 1, p. 92–98, 1997.
  - (19) 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.
  - (20) CREPALDI, E. L.; VALIM, J. B. Hidróxidos duplos lamelares: síntese, estrutura, propriedades e aplicações. **Química Nova**, São Paulo, v. 3, n. 21, p. 300, 1998.

- (21) DREZDZON, M. A. Synthesis of Isopolymetalate-Pillared Hydrotalcite via Organic-Anion-Pillared Precursors. **Inorganic Chemistry**, v. 27, p. 4628-4632., 1988.
- (22) DIMOTAKIS, E. D.; PINNAVAIA, T. J. New route to layered double hydroxides intercalated by organic anions: precursors to polyoxometalate-pillared derivatives. **Inorganic Chemistry**, v. 29, n. 13, p. 2393–2394, 1990.
- (23) VUKASOVICH, M. S.; FARR, J. P. G. Molybdate in corrosion inhibition-a review. **Polyhedron**, v. 5, n. 1, p. 551-559, 1986.
- (24) FARR, J. P. G.; SAREMI, M. Molybdate in aqueous corrosion inhibition i: effects of molybdate on the potentiodynamic behaviour of steel and some other metals. **Surface Technology**, v. 19, p. 137 - 144, 1983.
- (25) MU, G. et al. Molybdate and tungstate as corrosion inhibitors for cold rolling steel in hydrochloric acid solution. **Corrosion Science** , v. 48, p. 445–459, 2006.