

TRATAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE HIDRÓXIDO DUPLO LAMELAR
PARA ARMAZENAMENTO DE INIBIDOR DE CORROSÃO

Elber Vidigal Bendinelli

Dissertação de Mestrado 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 Mestre em Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

Orientadoras: Isabel Cristina Pereira Margarit
Mattos
Idalina Vieira Aoki

Rio de Janeiro
Fevereiro de 2014

TRATAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE HIDRÓXIDO DUPLO LAMELAR
PARA ARMAZENAMENTO DE INIBIDOR DE CORROSÃO

Elber Vidigal Bendinelli

DISSERTAÇÃO 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 MESTRE
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.

Dr^ª. Adriana Cunha Rocha, PhD.

Prof. Oswaldo Barcia, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

FEVEREIRO DE 2014

Bendinelli, Elber Vidigal

Tratamento e caracterização de hidróxido duplo lamelar para armazenamento de inibidor de corrosão/ Elber Vidigal Bendinelli – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2014.

XVI, 65 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadoras: Isabel Cristina Pereira Margarit Mattos

Idalina Vieira Aoki

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2014.

Referências Bibliográficas: p. 66-74.

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

"Na natureza, nada se cria, nada se perde, tudo se transforma."

Lavoisier

Dedico este trabalho com muito amor, carinho e felicidade as pessoas de suma importância na minha vida, *Aiany Sperandio, Patrícia Vidigal e Elber Luis Bendinelli.*

AGRADECIMENTOS

Eu gostaria de agradecer primeiramente a Deus por permitir que eu me levante todas as manhãs e pela força concedida para buscar meus objetivos. Gostaria de agradecer de maneira muito especial aos meus pais, Patrícia e Elber, pelo incentivo constante, por acreditarem no meu potencial, por me apoiarem em todos os momentos, pelo grande exemplo de vida e pelo amor incondicional. Não menos importante, gostaria de agradecer ao meu irmão, Vitor, pelo companheirismo e pelos grandes momentos que passamos juntos.

Eu também gostaria de agradecer especialmente a pessoa que me acompanhou em todos os momentos nessa longa caminhada a minha companheira, amiga, namorada, futura noiva, futura esposa com quem quero passar muitos dias da minha vida.... Aiany. Alguém que me completa e me faz muito bem, além de me ajudar a me tornar uma pessoa melhor. Obrigado por estar presente na minha vida !

A minha orientadora Prof.^a Isabel pela oportunidade de desenvolver esta dissertação, pela confiança no meu trabalho, pelos ensinamentos e pelos bons momentos no laboratório. Desejo que esta parceria perdure por muito tempo.

A minha coorientadora Prof.^a Idalina que me acolheu de abraços abertos na USP, acreditou, investiu e me deu totais condições de desenvolver um bom trabalho, com acompanhamento exemplar o andamento do meu trabalho e me dando oportunidade de conhecer pessoas fantásticas no LEC. Gostaria de agradecer à Idalina pelos bons e longos papos sobre diversos assuntos, festinhas e comemorações no LEC. Também desejo que esta parceria perdure por muito tempo.

A Adriana, vulgo Drica, pela grande contribuição no meu trabalho, disponibilidade constante, paciência e calma em tirar todas as minhas dúvidas relativas à DRX.

As pessoas que conheci na USP e tornaram-se grandes amigos: Tiago, Fernando, Jesus, Teresa, Adriana, Beatriz e Vitor. De maneira especial ao Tiago pela grande contribuição experimental dada ao meu trabalho e pela grande amizade desenvolvida.

Aos amigos de LNDC pelos momentos de descontração e discussões de resultados: Áquila, Tiaguinho e Walter. A querida Didi agradeço pela grande ajuda e dedicação ao laboratório.

Aos amigos e companheiros de curso e LNDC, Pedro e Adolfo, pelos grandes momentos de descontração, estudo e conselhos.

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

TRATAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE HIDRÓXIDO DUPLO LAMELAR PARA ARMAZENAMENTO DE INIBIDOR DE CORROSÃO

Elber Vidigal Bendinelli

Fevereiro/2014

Orientadoras: Isabel Cristina Pereira Margarit Mattos

Idalina Vieira Aoki

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Esta dissertação tem como objetivo tratar e caracterizar hidróxidos duplos lamelares (HDLs) para armazenamento de molibdato, visando aplicação em revestimentos orgânicos inteligentes. A metodologia 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 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 efetiva 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 sugere propriedade de troca iônica com diferentes cinéticas para os HDLs reconstruídos em ácido tereftálico (HTCTe-Mo) e em glicerol (HTCGI-Mo). Após 24 horas, cerca de 5000 ppm de

molibdato foram liberados por ambos. Além disso, foi constatado que o aumento da temperatura teve grande influência no processo de liberação, dobrando a quantidade de molibdato a 85°C e acelerando a cinética do processo. Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) e polarização anódica de aço carbono nos extratos aquosos dos HDLs reconstruídos sugerem eficiência inibidora anticorrosiva moderada do molibdato. A ação inibidora da hidrotalcita calcinada (HTC) é mais eficiente devido ao aumento de pH decorrente da liberação de hidroxilas estruturais em solução de NaCl. Esse comportamento do molibdato não estimula sua utilização em cargas inteligentes para revestimentos anticorrosivos, incentivando a busca por outros inibidores.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

TREATMENT AND CHARACTERIZATION OF LAYERED DOUBLE
HYDROXIDE FOR STORAGE OF CORROSION INHIBITOR

Elber Vidigal Bendinelli

February/2014

Advisors: Isabel Cristina Pereira Margarit Mattos

Idalina Vieira Aoki

Department: Metallurgical and Materials Engineering

This work aims to treat and characterize the Layered Double Hydroxide (LDH) for molybdate storage, focusing on smart organic coatings application. The methodology of this work consisted of three stages: i) treatment of LDHs and doping with molybdate; ii) characterization of morphology and kinetics of molybdate release in aqueous solution; iii) evaluation the anticorrosion efficiency of suspensions of LDHs. 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 substitution with molybdate. The LDHs SEM analyses have evidenced a lamellar morphology. The XRD have shown that the lamellar structure reconstruction, after calcinations, 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 the solutions containing chlorides, indicates an ionic exchange property with different kinetics in terephthalic acid (HTCTe-Mo) and glycerol (HTCGI-Mo) reconstructed LDH. Both have released 5000 ppm of molybdate after 24 hours. Furthermore, the release process was greatly influenced by temperature

increase, doubling the molybdate amount at 85°C and accelerating the kinetics process. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and anodic polarization curves carbon steel, in aqueous extracts of molybdate loaded LDHs, have shown moderate inhibitory efficiency of the molybdate in 3.5 wt. % NaCl. Calcined hydrotalcite (HTC) inhibitory action is more efficient due to the pH increase caused by structural hydroxyl release in NaCl solution. This molybdate behavior does not encourage its use as pigment in smart anticorrosion coatings motivating the search for other inhibitors.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
1.1. OBJETIVOS	3
1.1.1. OBJETIVO GERAL	3
1.1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	3
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1. HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES	4
2.1.1. HISTÓRICO	4
2.1.2. ESTRUTURA	5
2.1.3. COMPOSIÇÃO QUÍMICA	8
2.1.4. ESTADO DE HIDRATAÇÃO	11
2.2. MÉTODOS DE SÍNTESE	12
2.2.1. COPRECIPITAÇÃO	12
2.2.2. MÉTODO DO SAL-ÓXIDO	14
2.2.3. RECONSTRUÇÃO DAS LAMELAS	15
2.2.4. SUBSTITUIÇÃO DO ÂNION INTERLAMELAR	17
2.3. PROPRIEDADES	20
2.3.1. ESTABILIDADE TÉRMICA	20
2.3.2. CAPACIDADE DE TROCA IÔNICA	21
2.3.3. PROPRIEDADES MORFOLÓGICAS	22
2.4. APLICAÇÕES ANTICORROSIVAS	24
2.5. HDLs INTERCALADOS COM MOLIBDATO COM FINALIDADE ANTICORROSIVA	26
3. METODOLOGIA	28
3.1. MATERIAIS	28
3.2. CALCINAÇÃO	28
3.3. RECONSTRUÇÃO LAMELAR	29
3.3.1. GLICEROL	29
3.3.2. ÁCIDO TEREFTÁLICO	30
3.3.3. ÁGUA	30
3.3.4. MOLIBDATO	30
3.4. SUBSTITUIÇÃO DO ÂNION INTERLAMELAR	30
3.5. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA	31

3.6.	IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	31
3.7.	FISSORÇÃO DE NITROGÊNIO - MÉTODO DE BET	32
3.8.	TÉCNICA DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X.....	32
3.9.	ENSAIOS DE CINÉTICA DE LIBERAÇÃO ANIÔNICA	32
3.9.1.	<i>INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA</i>	33
3.10.	TÉCNICA DE ANÁLISE POR CROMATOGRAFIA IÔNICA.....	34
3.10.1.	<i>QUANTIFICAÇÃO DE CLORETO</i>	35
3.10.2.	<i>QUANTIFICAÇÃO DE MOLIBDATO</i>	35
3.11.	POLARIZAÇÃO ANÓDICA E IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA.....	36
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
4.1.	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA.....	39
4.2.	ASPECTOS MORFOLÓGICOS	40
4.3.	DIFRAÇÃO DE RAIOS-X E CÁLCULO DO ESPAÇAMENTO BASAL	42
4.4.	QUANTIFICAÇÃO DE CLORETO	47
4.5.	QUANTIFICAÇÃO DE MOLIBDATO	51
4.6.	INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NA CINÉTICA DE LIBERAÇÃO ...	56
4.7.	ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA	58
4.8.	POLARIZAÇÃO ANÓDICA.....	59
5.	CONCLUSÕES.....	63
6.	SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS	65
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	66

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura da brucita [19].....	5
Figura 2. Hidróxido duplo de magnésio e alumínio: a) lamelas e b) estrutura [19,20]....	6
Figura 3. Representação esquemática dos possíveis politipos para os HDLs [16].....	7
Figura 4. DRX típico para o [Mg-Al-CO ₃] [25].....	8
Figura 5. Difratoogramas do LiAl ₂ -SeO ₄ : a) variando o teor de umidade entre 51% a 68%; b) padrão em 3D [18].	12
Figura 6. MEV mostrando as lamelas do [Mg-Al-Mo] obtidos por coprecipitação: a) convencional; b) sob condições hidrotérmicas [39].	13
Figura 7. Esquema de reconstrução da estrutura de um HDL [42].	16
Figura 8. DRX de amostras de [Zn-Al-Cl]: a) depois da calcinação em diferentes temperaturas; b) reidratadas [45].....	17
Figura 9. Diferentes métodos de substituição do ânion interlamelar [16].....	17
Figura 10. Representação esquemática da substituição do tereftalato por heptamolibdato e decavanadato no HDL, com os respectivos espaçamentos basais (d) [47].....	19
Figura 11. Análises realizadas no [Mg-Al-CO ₃]: a) espectroscopia de infravermelho; b) teor de espécies removidas com a temperatura; c) análise termogravimétrica <i>in situ</i> [51].	21
Figura 12. MEV de diferentes HDLs: a) [Mg-Al-CO ₃]; b) [Mg-Al-NaDS]; c) [Mg-Al-NaDBS] [56].....	23
Figura 13. Ensaio de corrosão filiforme de 960 h, com substrato de alumínio recoberto com: (a) revestimento baseado em cromato, (b) dopado com HDL e (c) comercial [1].	25
Figura 14. Forno de calcinação.....	29
Figura 15. Aparato experimental utilizado na reconstrução lamelar.	29
Figura 16. HDL resultante da substituição do ânion interlamelar por molibdato.	31
Figura 17. Aparato experimental utilizado nos ensaios de liberação aniônica.....	33
Figura 18. Aparato experimental para troca iônica com temperatura controlada.	34
Figura 19. a) Cromatógrafo de íons modular Metrohm; b) colunas analíticas: MetroSep A Supp 5 250/4.0 mm, MetroSep Organic Acid 250/7.8 mm e MetroSep C2-150/4.0 mm, respectivamente.	34
Figura 20. Curva de calibração para o cloreto.....	35
Figura 21. Curva de calibração para o molibdato.....	36
Figura 22. Célula eletroquímica.	37

Figura 23. Eletrodo de disco rotatório.	37
Figura 24. Análise termogravimétrica de hidrotalcita conforme recebida, HT.....	39
Figura 25. Microscopia eletrônica da hidrotalcita conforme recebida, HT.....	40
Figura 26. Microscopia eletrônica da hidrotalcita reconstruída em ácido tereftálico, HTCTe.....	40
Figura 27. Microscopia eletrônica da hidrotalcita reconstruída em ácido tereftálico dopada com molibdato, HTCTe-Mo.	41
Figura 28. DRX da hidrotalcita conforme recebida (HT) e dos diferentes produtos obtidos nas rotas de síntese: HTC, HTC-Mo, HTCGL, HTCTe, HTCAG.....	43
Figura 29. DRX para diferentes HDLs com molibdato interlamelar comparativamente a HT conforme recebida.	44
Figura 30. DRX de HTCAG-Mo comparativamente a padrões 3R e 6H.....	45
Figura 31. Parâmetros da estrutura cristalina dos HDLs [62].	46
Figura 32. Variação de pH com o tempo para o HTCTe-Mo em solução de NaCl 3,5%.	49
Figura 33. Cromatograma padrão do ânion cloreto utilizando a coluna MetroSep A Supp 5.	50
Figura 34. Cromatograma padrão do ânion hidroxila utilizando a coluna MetroSep A Supp 5.	50
Figura 35. Cinética de liberação do molibdato intercalado em diferentes HDLs em solução de NaCl 3,5%.	52
Figura 36. Comparação entre as quantidades de molibdato liberado em NaCl 3,5% e água, para o HTCTe-Mo.....	54
Figura 37. Comparação entre as quantidades de molibdato liberado em NaCl 3,5% e água, para o HTCGL-Mo.....	54
Figura 38. Comparação entre as quantidades de molibdato liberado em NaCl 3,5% e água, para o HTC-Mo.....	55
Figura 39. Comparação entre as quantidades de molibdato liberado em NaCl 3,5% e água, para o HTCAG-Mo.....	55
Figura 40. Influência da temperatura na liberação de MoO_4^{2-} para o HDL HTCTe-Mo em água.....	56
Figura 41. Influência da temperatura na liberação de MoO_4^{2-} para o HDL HTCTe-Mo em NaCl 3,5%.	57

Figura 42. Diagramas de Nyquist para o aço carbono em meio contendo cloreto em presença de HTCTe-Mo para diferentes tempos.	58
Figura 43. Diagramas de Nyquist para aço carbono em NaCl 3,5% com adição de diversas concentrações de molibdato.	59
Figura 44. Curvas de polarização anódica para aço carbono em NaCl 3,5% com diferentes concentrações de molibdato, HTC e HTCTe-Mo com 24hs de imersão.	61
Figura 45. Variação de pH com o tempo para os HDLs HTCTe-Mo e HTC em meio contendo cloreto.	61

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Valores de “c” e do espaçamento basal "d" para HDLs contendo diferentes ânions interlamelares [12].	8
Tabela 2. Combinações já estudadas de cátions bivalentes com trivalentes [13,16].....	9
Tabela 3. Medidas de área superficial para diferentes HDLs pelo método de BET.....	41
Tabela 4. Parâmetros de rede dos HDLs.	46
Tabela 5. Quantidade de cloreto liberado pela adição de 1% p/p de diferentes HDLs após diferentes tempos de contato.	48
Tabela 6. Medidas de potencial de circuito aberto (OCP), densidade de corrente, eficiência de inibição e pH para os diferentes meios estudados.....	60

1. INTRODUÇÃO

A corrosão de estruturas metálicas é um problema de enormes proporções, 4% do produto interno bruto (PIB) de alguns países desenvolvidos estão comprometidos com o controle da corrosão [1]. Uma vez que as ligas metálicas ainda são materiais de grande aplicação, desde automóveis até edifícios, o impacto negativo da corrosão pode ser percebido no cotidiano das pessoas.

Uma estratégia muito comum para proteger estruturas metálicas, minimizando a corrosão das mesmas, é a aplicação de revestimentos orgânicos. Um dos mecanismos de proteção é por barreira, retardando assim o contato do meio corrosivo com o substrato metálico.

A eficiência da proteção do revestimento está intimamente relacionada com a boa qualidade de sua aplicação, assim como, uma preparação de superfície adequada, garantindo boa adesão entre o revestimento e 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. No entanto, a degradação do revestimento pode ocorrer devido à ocorrência de fatores externos, por exemplo: incidência de radiação ultravioleta (UV), temperatura e ações mecânicas (riscos ou trincas).

Recentemente foram avaliados revestimentos comerciais com proposta de desempenho em condições de extrema agressividade, tais como: alta salinidade, temperaturas acima de 100°C, ciclos e choques térmicos. Essas condições são características de equipamentos utilizados no processamento primário de petróleo [2].

Todos os revestimentos avaliados eram compósitos, isto é, além da matriz polimérica possuíam teor acima de 50% de carga cerâmica. Um dos objetivos do alto teor de carga mineral é diminuir a diferença entre os coeficientes de dilatação térmica do substrato metálico e do revestimento orgânico. Com isso, consegue-se diminuir a nucleação e crescimento de fissuras na interface substrato/revestimento, que compromete a aderência do revestimento, principalmente em condições operacionais que envolvem variações de temperatura. Nesse aspecto, a utilização de compósitos significou um grande avanço na indústria de revestimentos anticorrosivos. Porém, ainda é necessário investir na otimização da formulação desses revestimentos compósitos. A boa aderência entre a matriz polimérica e as partículas cerâmicas também é importante para o bom desempenho deste tipo de revestimento. Se essa aderência não for boa, microfissuras podem nuclear nessa interface durante o processo de permeação pelo

meio corrosivo, conforme dito anteriormente, sobretudo se a este processo estiverem associados ciclos térmicos.

Além disso, é notório que os ciclos térmicos são aceleradores do processo de deterioração de revestimentos orgânicos [3]. Em temperatura elevada as cadeias poliméricas ganham mobilidade e ficam mais complacentes à permeação do eletrólito. Nessa condição, a corrosão do substrato é favorecida porque a propriedade de barreira do revestimento fica comprometida devido ao aumento de volume livre na matriz polimérica. Se a temperatura ultrapassar a temperatura de transição vítrea do material, esse aspecto se torna ainda mais importante. Quando a temperatura diminui, nem sempre há tempo suficiente para eliminação do eletrólito absorvido e essa retenção começa a causar danos irreversíveis na cadeia polimérica, acelerando a nucleação de fissuras. Ocorre verdadeiro estresse térmico do revestimento [2].

Uma forma de aumentar a vida útil do revestimento é a incorporação de espécies ativas capazes de dificultar a atividade corrosiva (inibidores de corrosão). A adição direta de inibidores de corrosão na matriz de revestimentos pode resultar em reações causando desativação do inibidor ou degradação do revestimento. 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 [1,4,5,6].

No contexto de revestimentos inteligentes ou funcionais, podem ser citados aqueles que contêm microreservatórios carregados com inibidores de corrosão dispersos dentro da matriz polimérica, dando origem a sistemas com proteção ativa além de propriedades de barreira [7,8,9,10,11].

Os hidróxidos duplos lamelares (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. Essa propriedade possibilita várias aplicações para os HDLs. Atualmente os HDLs têm sido estudados com diferentes finalidades, tais como: adsorventes de íons e gases, catalisadores, microrreservatórios de inibidores de corrosão e descontaminantes de efluentes.

O foco desta dissertação é o desenvolvimento de um HDL para o armazenamento de molibdato. A metodologia consiste na síntese, avaliação da morfologia, cinética de liberação e propriedade inibidora de extratos aquosos para avaliar a possibilidade de utilização desse material como carga em revestimento compósito inteligente.

1.1. OBJETIVOS

1.1.1. OBJETIVO GERAL

- Desenvolver a melhor rota para obtenção de um HDL com molibdato interlamelar, partindo da hidrotalcita comercial, para o mesmo ser utilizado como futuro aditivo em revestimento anticorrosivo inteligente resistente a estresse térmico.

1.1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar estruturalmente e morfológicamente os HDLs antes e depois da substituição interlamelar;
- Calcular o espaçamento basal dos HDLs reconstruídos e verificar a influência do ânion interlamelar em relação a este parâmetro;
- Verificar se os diferentes HDLs possuem capacidade de troca iônica em solução contendo cloreto;
- Avaliar a influência da temperatura na liberação de molibdato;
- Avaliar as propriedades anticorrosivas do molibdato, HDL com molibdato interlamelar e do HDL calcinado.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo são abordados diversos tópicos, presentes na literatura, relacionados com os hidróxidos duplos lamelares, contextualizando esse trabalho. Além disto, salientou-se como este tipo de argila sintética pode ser utilizada na prevenção e proteção contra a corrosão.

2.1. HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES

2.1.1. HISTÓRICO

O primeiro relato da existência das argilas aniônicas ocorreu na Suécia, em 1842, com a descoberta de um mineral branco que podia ser facilmente macerado, resultando em um pó semelhante ao talco. Este mineral foi chamado de hidroxicarbonato de magnésio e alumínio, mais conhecido como hidrotalcita. A primeira fórmula molecular exata, para a hidrotalcita e outros minerais isomórficos ($Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$), foi proposta por E. Manasse, professor de Mineralogia da Universidade de Florença (Itália). Este autor foi o primeiro a reconhecer que o íon carbonato era essencial para a formação deste tipo de estrutura, contradizendo a ideia corrente, onde se acreditava que tais minerais eram constituídos apenas por uma mistura de hidróxidos [12,13,14].

O termo argilas aniônicas é utilizado para designar hidróxidos duplos lamelares (HDLs), sintéticos ou naturais, que possuem espécies aniônicas no domínio interlamelar. Esta designação é um paralelo com o termo argila catiônica, este relacionado com materiais que são constituídos de camadas negativamente carregadas de aluminosilicatos, as quais possuem cátions interlamelares neutralizando as camadas [15,16]. Na literatura, existe uma grande variedade de termos que estão relacionados aos HDLs, como por exemplo: argilas aniônicas, hidróxidos metálicos mistos e sais duplos lamelares [14].

Na literatura consta que Aminoff e Broomé [17] foram os primeiros a provar a existência de dois politipos de hidrotalcita, através de difração de raios-X (DRX), sendo o primeiro tipo com simetria romboédrica, e o segundo, apresentando simetria hexagonal.

A primeira patente mencionando compostos do tipo da hidrotalcita surgiu em 1970. O material foi desenvolvido por precipitação e utilizado como catalisador, pois apresentava boa atividade catalítica para reações de hidrogenação. Neste mesmo período, a empresa Bayer AG iniciou a produção de $[Mg-Al-CO_3]$, utilizado como

antiácido e patenteou este material com o nome comercial de Talcid®. Atualmente outras indústrias farmacêuticas produzem este tipo de material com outros nomes comerciais [13].

Os HDLs foram sintetizados pela primeira vez por Feitknecht em 1933 através da precipitação controlada de soluções aquosas de cátions metálicos em meio básico. Por isso, os HDLs também podem ser chamados de compostos de Feitknecht [12]. Na literatura, o primeiro artigo científico que trata de compostos do tipo da hidrotalcita foi escrito por Miyata e colaboradores [12,13] em 1971. Estes pesquisadores utilizaram esses compostos em catálises básicas.

O interesse das indústrias e da comunidade científica nestes materiais tem aumentado, devido à grande gama de propriedades e aplicações, aliado ao desenvolvimento de novos métodos de síntese e caracterização dos mesmos.

2.1.2. ESTRUTURA

O termo HDL tem sido a nomenclatura mais utilizada nos últimos anos e se refere a características estruturais, envolvendo 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 1). Estes octaedros compartilham suas arestas formando camadas planas e neutras de hidróxido de magnésio, que são mantidas juntas por ligações de hidrogênio [18,19]. Quando alguns cátions Mg^{2+} são substituídos isomorficamente por cátions Al^{3+} , as camadas ficam carregadas positivamente [13,18,19]. 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 os ânions interlamelares [13].

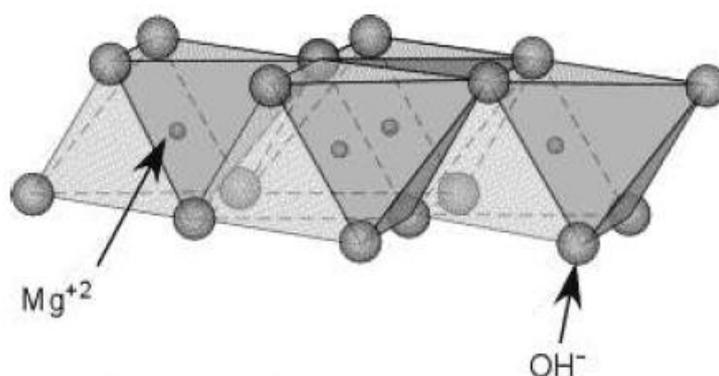


Figura 1. Estrutura da brucita [19].

Entre estas camadas carregadas positivamente (Figura 2a), 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 [15,18], proporcionando um novo formato para as camadas da estrutura (Figura 2b).

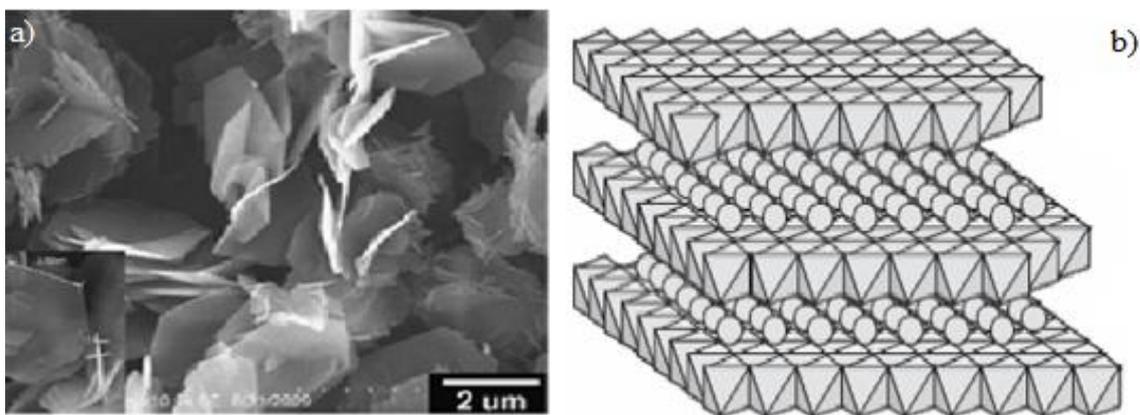
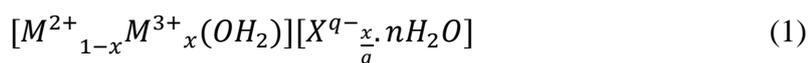


Figura 2. Hidróxido duplo de magnésio e alumínio: a) lamelas e b) estrutura [19,20].

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, pode ocupar esse domínio [21].

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]. Os HDLs podem ser sintetizados pela reação de um grande número de cátions metálicos através da combinação de cátions metálicos divalentes e trivalentes [15,17,22]. 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.

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 romboédrico, com o parâmetro “c” da célula sendo igual a três vezes o espaçamento basal “d”, pertencendo ao grupo 3R, como a hidrotalcita, e um sistema hexagonal com “c” igual a duas vezes o espaçamento basal “d”, pertencendo ao grupo espacial 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 [16,23]. A existência dos tipos 1H e 2H está intimamente ligada ao estado de hidratação dos HDLs. 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 3, abaixo ilustra a diferença entre os politipos 3R, 2H e 1H.

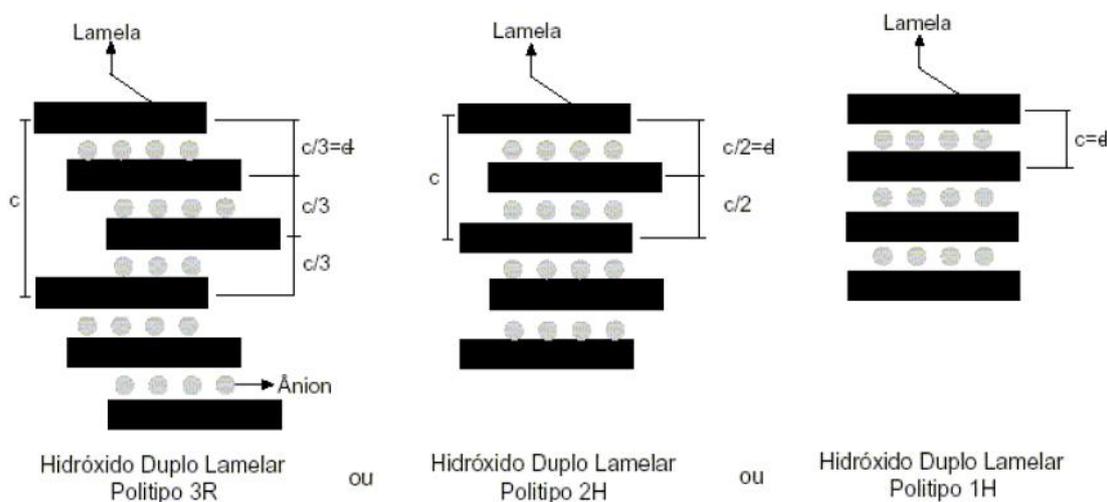


Figura 3. Representação esquemática dos possíveis politipos para os HDLs [16].

O número, tamanho, orientação e a força de ligação entre os ânions e os grupos hidroxila da lamela, determinam o espaçamento de 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 4) [24].

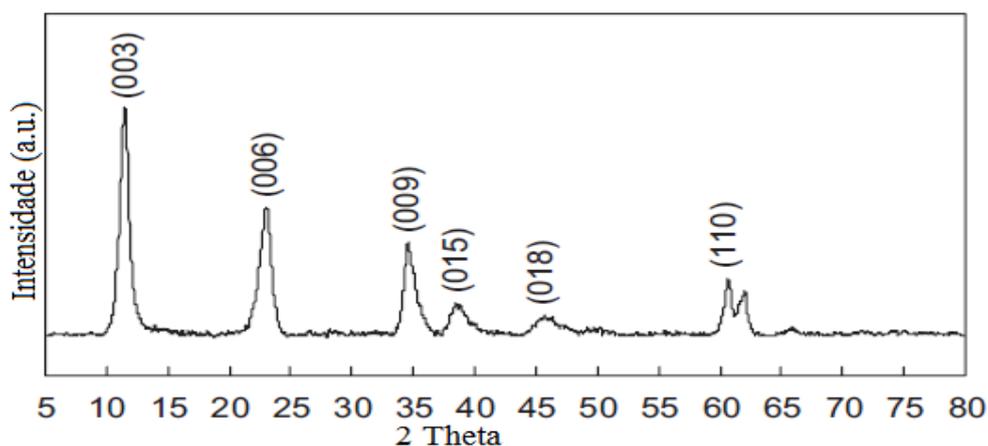


Figura 4. DRX típico para o [Mg-Al-CO₃] [25].

Os valores do espaçamento basal de diferentes ânions inorgânicos são mostrados na Tabela 1.

Tabela 1. Valores de “c” e do espaçamento basal "d" para HDLs contendo diferentes ânions interlamelares [12].

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	27,6

2.1.3. COMPOSIÇÃO QUÍMICA

Um grande número de HDLs naturais ou sintéticos têm sido estudados para diferentes fins. Para formar a estrutura lamelar de um HDL, os cátions metálicos devem obrigatoriamente apresentar raio iônico na faixa entre 0,50 a 0,74 Å [13]. Sendo assim, os cátions bivalentes que podem ser utilizados na constituição da estrutura são: Mg²⁺, Ni²⁺, Fe²⁺, Co²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Ca²⁺ e Mn²⁺; e os cátions trivalentes podem ser: Al³⁺, Cr³⁺, Fe³⁺, Mn³⁺, Ni³⁺, Co³⁺, Sc³⁺ e Ga³⁺. Podem ser observadas na Tabela 2 as combinações entre os cátions bivalentes e trivalentes utilizadas na síntese de HDLs.

Por meio da variação dos cátions metálicos, da proporção entre estes e da substituição do ânion interlamelar, pode ser preparada uma grande variedade de HDLs. 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 [13,15].

A razão entre os cátions metálicos M^{2+}/M^{3+} é muito importante na formação dos HDLs. A alteração na razão entre os cátions metálicos causa variação na densidade de carga da lamela, pois a carga é gerada a partir da substituição isomórfica de cátions bivalentes por cátions trivalentes na estrutura das lamelas [13].

Tabela 2. Combinações já estudadas de cátions bivalentes com trivalentes [13,16].

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

A presença de apenas dois cátions metálicos não é uma condição necessária para que um composto seja considerado um HDL, existem exemplos de misturas de três ou mais cátions, variando os cátions, as condições experimentais e o método de síntese [26,27]. Além disso, muitas argilas aniônicas naturais contêm misturas de cátions, tanto bivalentes como trivalentes em suas estruturas, geralmente com um deles em quantidade predominante e os outros em pequena proporção ou com apenas traços [23].

A razão entre os cátions nos HDLs pode variar em uma faixa de 1 a 8, o que corresponde a valores de $0,5 > x > 0,1$ na fórmula geral (Equação 1). Esta razão determina a densidade de carga na lamela do HDL, exercendo grande influência sobre as propriedades do material como cristalinidade e troca iônica [23]. Um aumento nesta razão tende a diminuir a cristalinidade do material, porém esse efeito não pode ser generalizado. Por outro lado, o efeito na troca iônica é um pouco mais complexo de ser

analisado, pois existem também outros fatores em questão. Porém, a redução nesta razão pode reduzir a troca iônica [28].

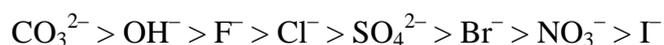
Com relação aos ânions interlamelares, praticamente não há limitação para a natureza dos ânions que podem compensar a carga residual positiva das lamelas dos HDLs. Entretanto, a obtenção de materiais puros e cristalinos pode se tornar uma tarefa complexa, dependendo do ânion a ser intercalado. Geralmente, ânions inorgânicos simples que apresentam maior relação carga/raio têm tendência maior para serem intercalados. 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, devem ser levados em consideração fatores como a geometria do ânion, interação que ocorre entre os ânions, tamanho e a relação entre tamanho/carga. Alguns ânions interlamelares apresentam grande mobilidade, proporcionando a alguns tipos de HDL grande capacidade de troca iônica [13].

Na literatura podem ser encontrados diversos trabalhos direcionados a intercalação de diversas espécies aniônicas com diferentes fins. Dentre as quais se destacam [13,16]:

- Haletos (F^- , Cl^- , Br^- , I^-);
- Oxoanions (CO_3^{2-} , NO_3^- , SO_4^{2-} , CrO_4^{2-});
- Ânions complexos ($[Fe(CN)_6]^{4-}$, $[NiCl_4]^{2-}$);
- Ânions orgânicos (alquil-sulfatos, carboxilatos e etc.).

Existem poucos exemplos de HDLs contendo mais de um ânion em seu domínio interlamelar, isto ocorre devido à dificuldade de formação de uma única fase cristalina contendo os dois ânions intercalados, sendo de difícil comprovação por padrões de raios-X do pó [23]. Outras técnicas que podem ser utilizadas para auxiliar na comprovação da intercalação de dois ânions são a análise química e a espectroscopia no infravermelho, porém sozinhas elas não apresentam resultados conclusivos.

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 [29]. Em seu trabalho, Miyata [29] 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 [29] ainda resalta 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 [17].

2.1.4. ESTADO DE HIDRATAÇÃO

A maior quantidade das moléculas de água nos HDLs está localizada na intercamada juntamente com os ânions, este tipo de água recebe o nome de água de hidratação. Estas moléculas de água fazem parte da estrutura cristalina do HDL. Existe ainda uma pequena quantidade de água adsorvida entre os cristalitos, proveniente do ambiente externo. Essa quantidade vai depender da umidade relativa com a qual o HDL está em contato. Existem poucos estudos específicos sobre esse assunto na literatura. Porém, Crepaldi e Valim [16] afirmam que a granulometria influencia na quantidade de água absorvida e adsorvida. Além disso, eles consideram que as moléculas de água da estrutura do HDL estão hidratando o ânion intersticial, contribuindo assim para uma característica "quase líquida" do domínio interlamelar.

Segundo Hou e colaboradores [30], a hidratação e a expansão cristalográfica (*swelling*) são importantes propriedades de muitos materiais nanoporosos, como por exemplo, argilas de esmectitas. Eles consideram que esses dois parâmetros são temas centrais para a compreensão da estrutura e dinâmica interlamelar dos HDLs, indicando que existem correlações entre a dinâmica.

Em seu trabalho, Hou e colaboradores [30] sintetizaram e caracterizaram diferentes tipos de HDLs (Mg-Al e Li-Al com diferentes ânions interlamelares) buscando correlacionar o estado de hidratação do HDL com a estrutura e com o comportamento dinâmico da intercamada. Através de ensaios de DRX variando a umidade relativa da atmosfera, eles conseguiram comprovar a correlação entre os parâmetros estudados, como pode ser observado na Figura 5.

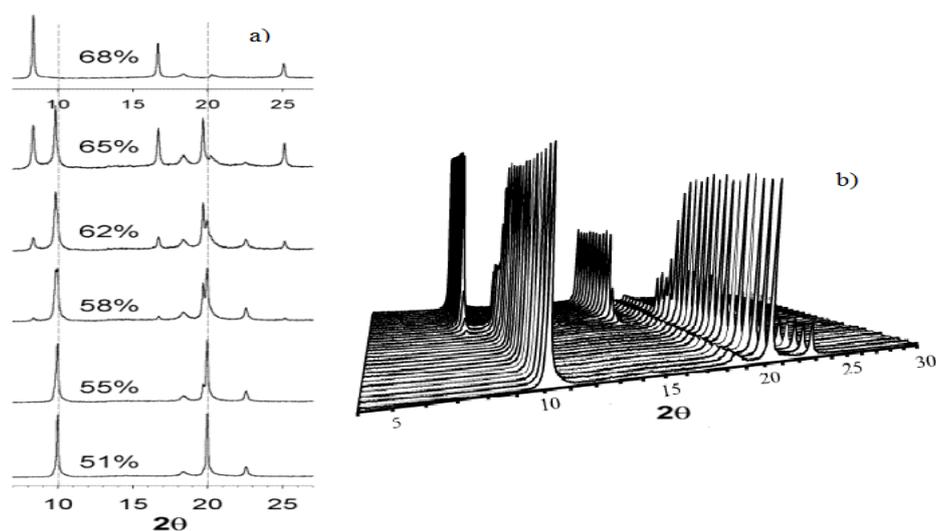


Figura 5. Difratogramas do $\text{LiAl}_2\text{-SeO}_4$: a) variando o teor de umidade entre 51% a 68%; b) padrão em 3D [18].

2.2. MÉTODOS DE SÍNTESE

Existem diversas rotas para preparar os HDLs, sendo que cada método apresenta vantagens e desvantagens. Geralmente, a síntese destes materiais é simples, pouco dispendiosa e pode ser utilizada com facilidade tanto em escala laboratorial quanto industrial. A preparação, caracterização, propriedades e aplicações destes materiais são bem documentadas na literatura [18,31,32].

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 [33], em emulsão [34], sol-gel [33], com ultrassonificação [35] ou com uso de microondas [36].

2.2.1. COPRECIPITAÇÃO

Este método foi originalmente desenvolvido por Feitknecht em 1933 [37], que utilizou soluções diluídas ($0,01$ a $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) de sais de magnésio e cromo para preparar o HDL $[\text{Mg-Cr-CO}_3]$. Melhorias consideráveis neste método foram introduzidas por outros pesquisadores posteriormente, obtendo resultados mais satisfatórios do que os de Feitknecht [12]. A coprecipitação é o principal método utilizado para preparar os HDLs, em escala laboratorial. Dependendo das condições

experimentais adotadas quanto ao controle de pH durante a etapa de precipitação, ele pode sofrer duas variações [33]:

- Na primeira forma, durante a etapa de precipitação o pH não é controlado e a síntese é conduzida em pH variável. Este método é baseado na nucleação e crescimento da camada de hidróxido metálico através da adição de uma solução contendo os sais dos cátions bivalentes e trivalentes em uma solução contendo hidróxido e o ânion a ser intercalado [13,19]. Sendo o hidróxido de sódio a base mais utilizada para este propósito.
- Na segunda forma, durante a etapa de precipitação o pH é mantido constante. Neste caso, a solução dos sais dos cátions (bi e trivalente) juntamente com a solução alcalina são adicionadas simultaneamente. Este método necessita de controle do pH e de dois tituladores automáticos para que as soluções sejam adicionadas ao mesmo tempo. Destacam-se como vantagens a maior homogeneidade dos materiais obtidos e a maior versatilidade quanto ao controle de condições, embora possua um custo elevado em relação aos outros métodos devido à aparelhagem utilizada [38].

Para que o HDL seja sintetizado com sucesso existem diversos parâmetros experimentais que devem ser controlados, tais como: concentração das soluções, velocidade de adição de uma solução sobre a outra, pH final da suspensão formada, grau de agitação (normalmente vigorosa) e a temperatura da mistura em torno de 60°C. O controle da temperatura e pH são importantes para prevenir a formação de outras fases como, por exemplo, a precipitação dos hidróxidos simples. A precipitação é seguida de um tratamento hidrotérmico (Figura 6) para cristalização do material [12,15,33].

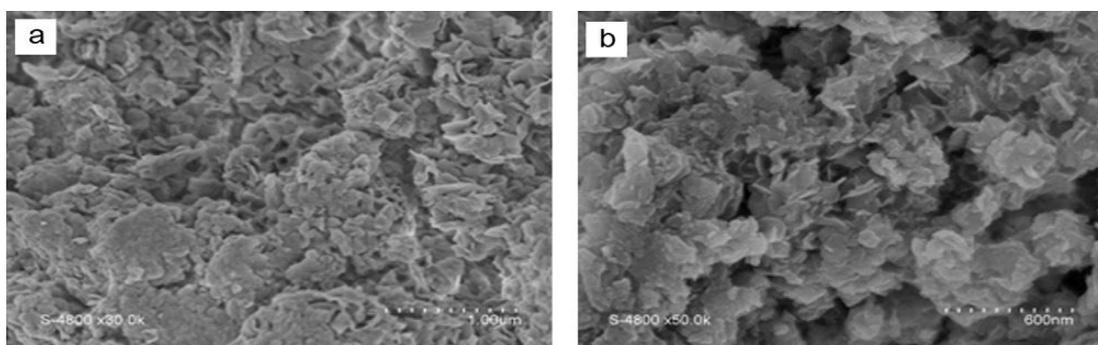


Figura 6. MEV mostrando as lamelas do [Mg-Al-Mo] obtidos por coprecipitação: a) convencional; b) sob condições hidrotérmicas [39].

O método de coprecipitação é mais eficaz em sínteses nas quais o ânion interlamelar seja o contraíon do sal do metal utilizado durante a precipitação. Por esta razão, cloretos metálicos e nitratos são bastante empregados, enquanto os sulfatos são evitados. O método de coprecipitação é algumas vezes limitado por reações de precipitação competitivas entre os sais de metais [19].

O maior problema para a síntese dos HDLs é a absorção de dióxido de carbono (CO_2), proveniente da solução [12,15,16,33]. O carbonato é proveniente da absorção do dióxido de carbono da atmosfera para a solução, especialmente sob condições de pH básico. O carbonato está entre os ânions que estão mais fortemente ligados à região interlamelar dos HDLs, sendo que este ânion é eficientemente incorporado no início da formação das lamelas [29].

Durante a síntese é extremamente recomendável que o dióxido de carbono da atmosfera seja eliminado do recipiente da reação quando se deseja que outro ânion seja intercalado. Nestes casos a literatura recomenda que a coprecipitação ocorra sob fluxo de ar sem presença de dióxido de carbono ou com fluxo de gás inerte. As soluções devem ser preparadas com água deionizada descarbonatada e “purgada” com nitrogênio ou argônio.

2.2.2. MÉTODO DO SAL-ÓXIDO

O método do sal-óxido foi desenvolvido por Boehm e colaboradores [40] para síntese de um HDL formado por hidróxido de zinco e cromo com o cloreto como ânion interlamelar [Zn-Cr-Cl]. Posteriormente, este método foi adaptado por outros pesquisadores e para a síntese de outros HDLs. Porém, ele ainda é menos utilizado em comparação com o método da coprecipitação.

Este método de síntese consiste da reação entre uma suspensão do óxido do metal bivalente com uma solução do sal formado pelo cátion trivalente e o ânion a ser intercalado. O procedimento consiste em adicionar quantidades constantes da solução do metal trivalente sobre a suspensão do óxido do metal bivalente, aguardando um tempo pré-determinado entre a adição de uma alíquota e outra, até que o pH fique constante. O pH deve ser mantido levemente ácido para que ocorra a hidrólise lenta do óxido do cátion bivalente [13,16,19,40].

Segundo Crepaldi e Valim [16], as principais limitações deste método são:

- O óxido do metal bivalente deve sofrer hidrólise lenta e deve reagir com a solução do metal trivalente;

- O metal trivalente deve ser capaz formar um sal solúvel com o ânion a ser intercalado;
- Todos os reagentes devem ser estáveis em meio ácido.

2.2.3. RECONSTRUÇÃO DAS LAMELAS

Na literatura consta que Miyata [29] publicou o primeiro trabalho que descreveu esta propriedade de reconstrução de HDLs, no qual ele reporta o “retorno” da estrutura original do HDL a partir da reidratação do material calcinado. Depois disto, o método foi utilizado na preparação de diversos HDLs e na intercalação de diferentes ânions com HDLs do tipo [Mg-Al] [41,42,37,43,44,45].

Este método é baseado em uma propriedade chamada de “efeito memória” que os HDLs do tipo [Mg-Al] e [Zn-Al] apresentam [45], podendo ser utilizada como método geral de preparação de diferentes HDLs [37]. No primeiro momento, o HDL contendo um ânion eliminável, geralmente o carbonato (CO_3^{2-}), é calcinado destruindo parcialmente a estrutura, formando assim uma mistura de óxidos (Figura 7). Em seguida, esta mistura é reidratada com uma solução aquosa contendo o ânion a ser intercalado [45]. Geralmente, os HDLs contendo carbonatos são mais utilizados como precursores, pois o carbonato se decompõe em temperaturas inferiores a do cloreto (Cl^-) e nitrato (NO_3^-) [13]. Além disso, o gás resultante da decomposição do carbonato, dióxido de carbono (CO_2), não é oxidante, como o gás cloro (Cl_2) e dióxido de nitrogênio (NO_2).

A calcinação deve ser realizada em uma temperatura adequada para decompor e eliminar o ânion interlamelar em uma forma volátil, minimizando a decomposição das hidroxilas das lamelas para reduzir a formação de óxido misto. Uma das principais limitações deste método é a elevação do valor do pH durante a regeneração da estrutura lamelar. Esta elevação no valor do pH pode levar à intercalação de hidroxilas que competirão com a intercalação do ânion de interesse. 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 com a intercalação de carbonato.

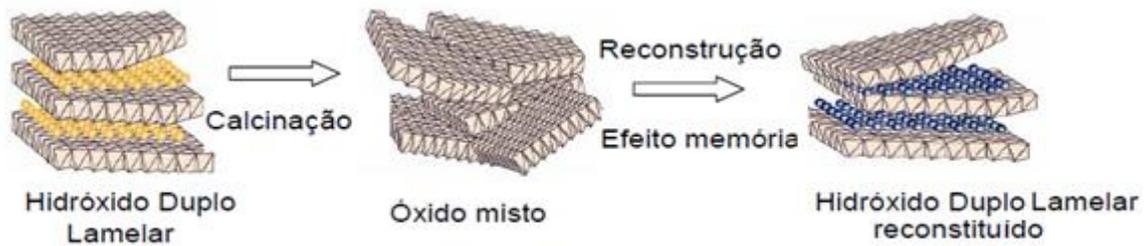


Figura 7. Esquema de reconstrução da estrutura de um HDL [42].

As condições de calcinação (temperatura, taxa de aquecimento e tempo de duração) são importantes parâmetros na recuperação da estrutura. Entretanto, existem limites para sua reversibilidade. A prática de ciclos de calcinação/hidratação nos HDLs diminui a quantidade de ânions carbonato interlamelar e aumenta a extração de M^{3+} das camadas do tipo brucita.

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 $500^\circ C$ por 4 horas [26] [41].

O método de reconstrução não pode ser usado para todas as combinações M^{2+} e M^{3+} , a reconstrução dos HDLs contendo Fe^{3+} é limitada pela formação do espinélio $M^{II}Fe_2O_4$, o qual aparece mesmo em baixas concentrações de Fe^{3+} [19].

Nesse contexto, Kooli e colaboradores [45] estudaram a propriedade de recuperação de HDLs do tipo [Zn-Al-Cl] sintetizados pelo método de coprecipitação com várias razões de Zn/Al (1 a 5). Eles submetem os HDLs sintetizados a diferentes temperaturas de calcinação com posterior reidratação em diferentes condições. Eles comprovaram que os HDLs possuem essa propriedade comparando os difratogramas das amostras originais com as calcinadas e posteriormente com as amostras reidratadas (Figura 8). Além disso, eles constataram que a razão Zn/Al do HDL reidratado é constante e independente da razão Zn/Al do HDL original [35].

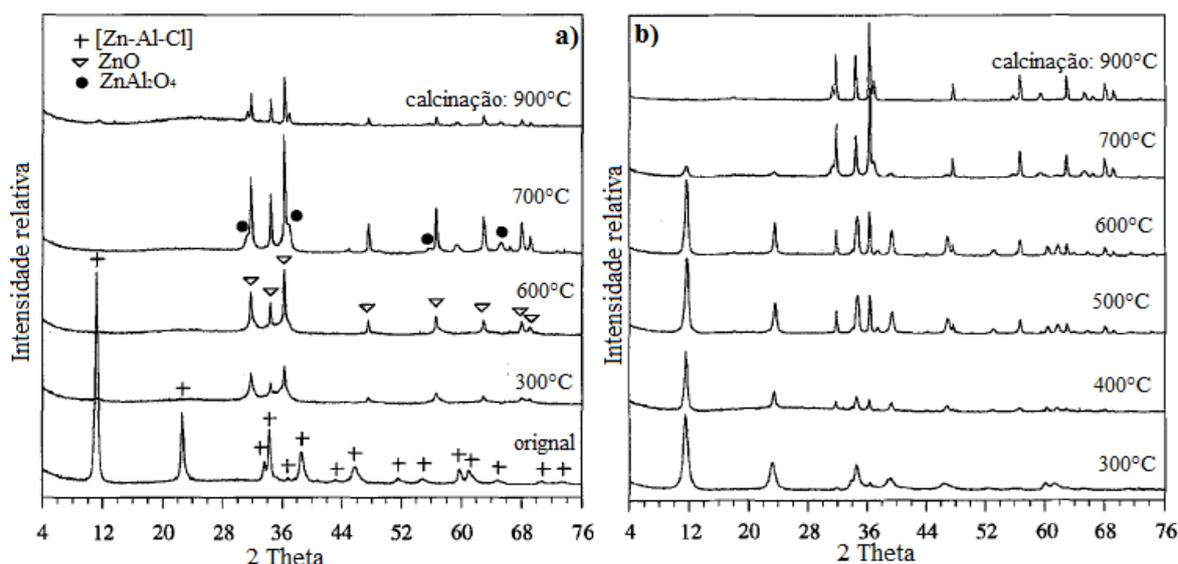


Figura 8. DRX de amostras de [Zn-Al-Cl]: a) depois da calcinação em diferentes temperaturas: b) reidratadas [45].

2.2.4. 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 de novos HDLs, por troca iônica do ânion interlamelar, a partir de um HDL precursor [23]. Esta é uma forma simples de se trocar o ânion interlamelar, mas não a única. A Figura 9 esquematiza os vários métodos utilizados para substituição do ânion interlamelar.

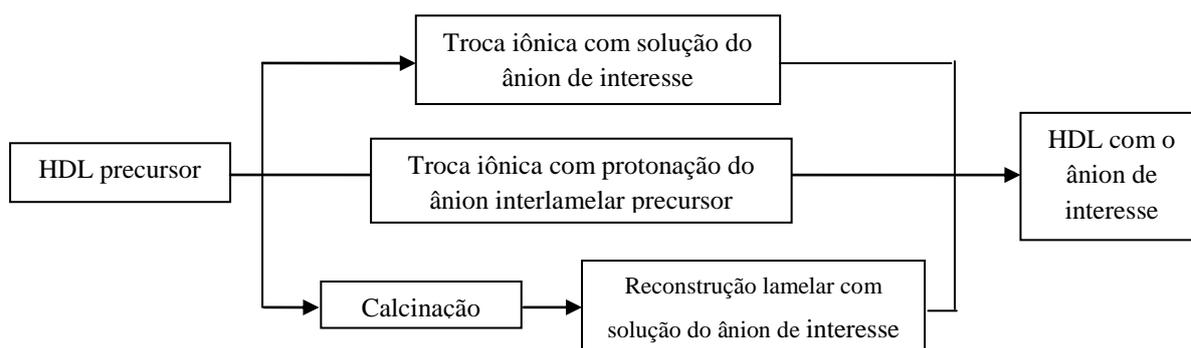
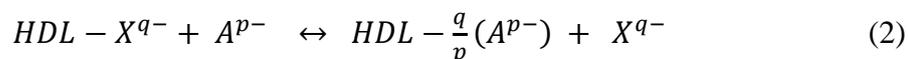


Figura 9. Diferentes métodos de substituição do ânion interlamelar [16].

O método de troca iônica em solução consiste em uma substituição direta do ânion intercalado do HDL precursor por outro ânion de interesse [23,29,33]. 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 [16,23]. A Equação 2 representa a reação de substituição direta do ânion interlamelar.



A sequência ânionica de estabilização lamelar, baseada em parâmetros termodinâmicos, proposta por Miyata [29], deve ser levada em consideração antes da utilização deste método. Sendo 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 [23].

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 pode ser caracterizado como impureza [12]. Outra limitação deste método é a necessidade da utilização de soluções muito concentradas do ânion a ser intercalado (chegando a 4 mol.L⁻¹), aumentando a possibilidade de ocorrer concomitantemente a adsorção [16].

O método de troca iônica com protonação do ânion interlamelar do HDL precursor foi desenvolvido por Bish e Brindley [46], eles sintetizaram um HDL muito similar ao Takovite, um mineral composto principalmente por níquel e alumínio (Ni₅Al₄(OH)₁₈.6H₂O).

O método consiste em preparar uma suspensão de um HDL que contem intercalado um ânion suscetível a ataque ácido, como por exemplo: carbonato [46] ou tereftalato [47]. 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 [47]. No entanto, é necessário um controle de acidez, visto que um pH muito ácido pode provocar a destruição das lamelas do HDL. A Equação 3 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 a 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. Ânions orgânicos também podem ser intercalados por este método, desde que sejam estáveis em meio ácido [47]

Em seu trabalho, Drezdron [47] preparou um HDL precursor contendo tereftalato (TA^{2-}) [Mg-Al-TA] com o objetivo de sintetizar um HDL contendo decavanadato [Mg-Al- $\text{V}_{10}\text{O}_{28}$] e molibdato [Mg-Al- Mo_7O_{24}], ele concluiu que este método é muito eficiente para a intercalação dos ânions em questão. Isto pode ser melhor observado na Figura 10. Este método tem particular importância na intercalação de ânions “grandes”, pois o intermediário contendo tereftalato apresenta um espaçamento basal elevado, cerca de $14,1\text{\AA}$, quando comparado com composto similar contendo carbonato, cerca de $7,7\text{\AA}$ [48,49]. Promovendo assim, um alargamento da estrutura lamelar.

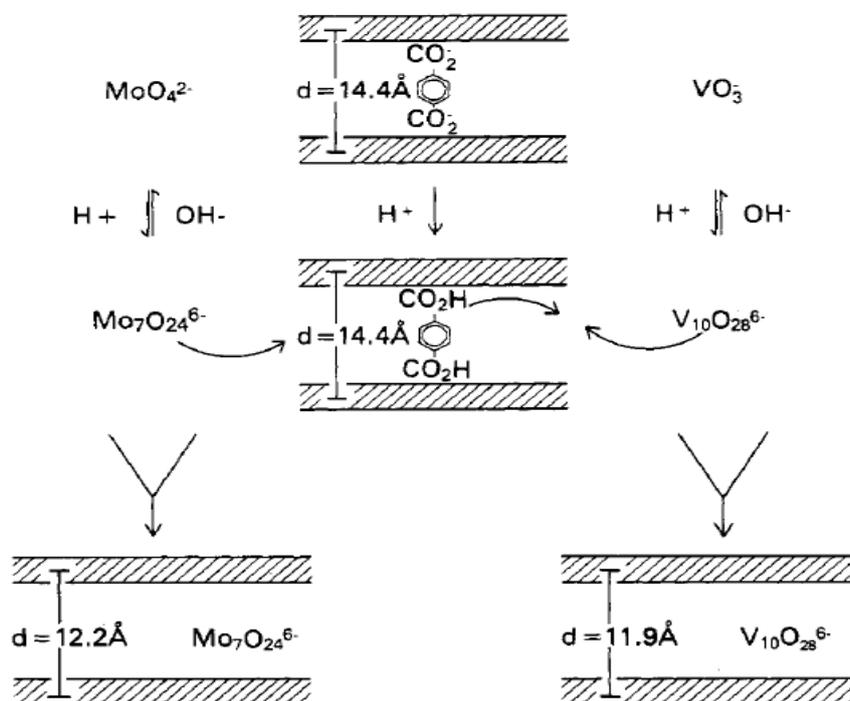


Figura 10. Representação esquemática da substituição do tereftalato por heptamolibdato e decavanadato no HDL, com os respectivos espaçamentos basais (d) [47].

2.3. PROPRIEDADES

Os HDLs sintéticos ou naturais possuem propriedades específicas que os tornam muito atrativos para pesquisa científica e aplicação industrial.

2.3.1. ESTABILIDADE TÉRMICA

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 [18].

A decomposição térmica de um HDL obedece uma sequência de processos de desidratação, desidroxilação e descarbonatação, originando diversos produtos intermediários, como por exemplo, óxidos simples ou mistos, além de espinélicos. Ocasionalmente uma série de mudanças nas propriedades físico-químicas dos HDLs [50].

O processo de decomposição térmica do HDL [Mg-Al-CO₃] foi estudado por Yang e colaboradores [51], eles concluíram que este processo começa com a liberação da água interlamelar, a qual ocorre entre 70 e 190°C. Porém em atmosfera inerte, este processo pode prosseguir até 200°C. Posteriormente, começa o processo de desidroxilação, decomposição de parte das hidroxilas. Esta destruição das hidroxilas ocorre entre 190 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. Por fim, na faixa de 280 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. Esses acontecimentos podem ser observados em resultados de análises na Figura 11.

Consta na literatura 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 [16,18].

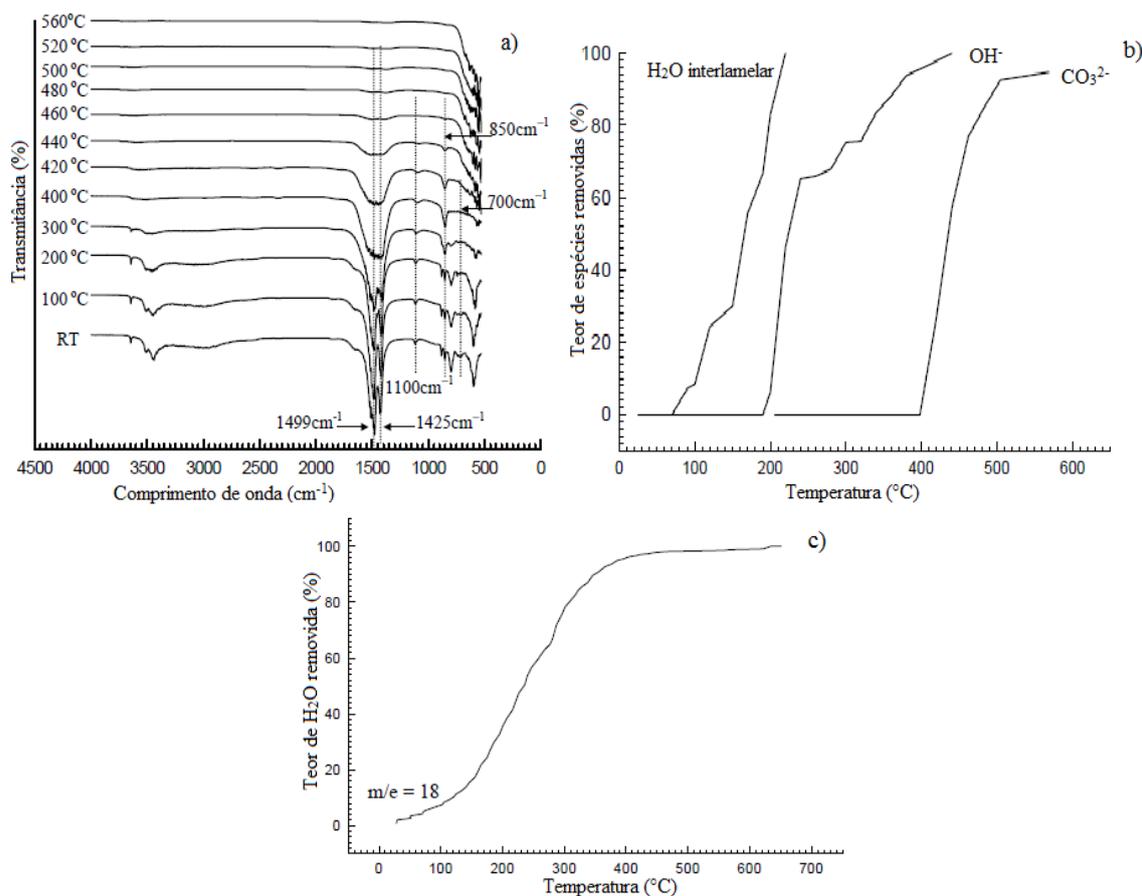


Figura 11. Análises realizadas no [Mg-Al-CO₃]: a) espectroscopia de infravermelho; b) teor de espécies removidas com a temperatura; c) análise termogravimétrica *in situ* [51].

A decomposição térmica de um HDL contendo V₁₀O₂₈⁶⁻ e Mo₇O₂₄⁶⁻ mostra que estes são estáveis em temperaturas até 500°C [16]. A grande estabilidade térmica destes ânions intercalados torna essas espécies de grande interesse, especialmente como catalisadores [41] e inibidores de corrosão [1].

2.3.2. CAPACIDADE DE TROCA IÔNICA

A capacidade de troca iônica dos HDLs é uma de suas propriedades de maior importância [13,33]. Esta propriedade depende principalmente da razão entre os cátions metálicos bi e trivalente, esta razão determina a densidade de carga da lamela, influenciando a cristalinidade e a capacidade de troca iônica. 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 [13].

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 [29].

Na literatura o HDL [Mg-Al-NO₃] é citado como um material eficiente na remoção de ânions inorgânicos, como cromato e dicromato [52]. Em alguns casos, a capacidade máxima de troca iônica pode ser excedida, quando além da ocupação das camadas interlamelares do HDL, os ânions ocupam os sítios externos por adsorção.

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 [12].

Nesse contexto, Kameda e colaboradores [53] estudaram a cinética da captação de Cu²⁺ e Cd²⁺ pelo HDL [Mg-Al] intercalado com citrato (C₆H₅O₇³⁻), malato (C₄H₄O₅²⁻) e tartarato (C₄H₄O₆²⁻). Eles adicionaram os HDLs sintetizados sobre as soluções de Cu²⁺ e Cd²⁺, em pH=5,0, e observaram que as quantidades de Cu²⁺ e Cd²⁺ diminuíram e sofreram influência da temperatura. Eles concluíram 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 [12], mostram que os HDLs também podem capturar cátions e moléculas polares, ao invés de somente ânions, acrescentando mais funcionalidades a este tipo de material.

Em seu trabalho, Chakraborty e colaboradores [54] 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 [55], 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.

2.3.3. PROPRIEDADES MORFOLÓGICAS

A morfologia, área superficial, porosidade e tamanho de partícula são extremamente importantes na caracterização dos HDLs e evidentemente podem definir as aplicações dos mesmos. A porosidade e a área superficial dos HDLs, são

propriedades que estão intimamente ligadas, com grande importância para a aplicabilidade dos HDLs como adsorventes e catalisadores.

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*) [13]. Este aspecto pode ser melhor observado na Figura 12, 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).

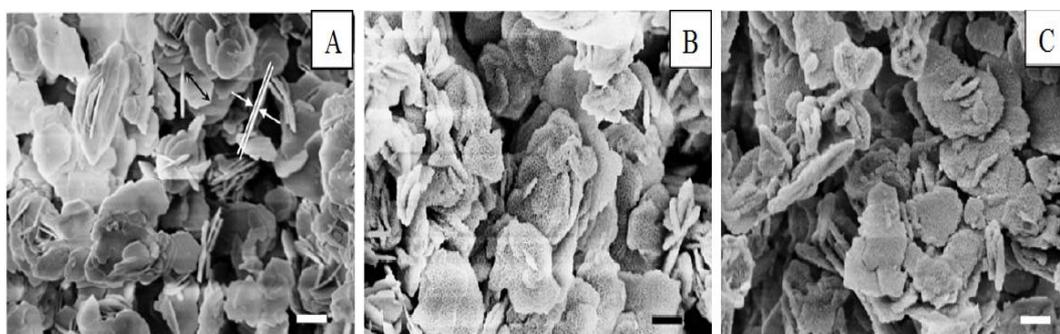


Figura 12. MEV de diferentes HDLs: a) [Mg-Al-CO₃]; b) [Mg-Al-NaDS]; c) [Mg-Al-NaDBS] [56].

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 [16].

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 [13].

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 [18]. A *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) recomenda uma classificação de poros por faixas de tamanho, considerando o diâmetro do mesmos:

- Microporos ($d < 2\text{nm}$);
- Mesoporos ($2 < d < 50\text{nm}$);
- Macroporos ($d > 50\text{nm}$).

O tamanho de partícula dos HDLs pode variar bastante, dependendo de fatores como a diferença de composição, cristalinidade e técnica utilizada.

2.4. APLICAÇÕES ANTICORROSIVAS

Os HDLs podem ser usados para imobilizar e armazenar inibidores de corrosão. 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 nanoarmadilhas.

Em seu trabalho, Poznyak e colaboradores [6] sintetizaram dois tipos de HDLs $[\text{Zn-Al-NO}_3]$ e $[\text{Mg-Al-NO}_3]$, com posterior substituição aniônica do nitrato pelos ânions *quinaldate* (Ácido carboxílico quinolina) e 2-mercaptobenzotriazol (MBT). Os HDLs sintetizados mostraram-se eficientes na redução do processo corrosivo da liga de alumínio AA2024, surgindo como alternativa de aditivo para revestimentos anticorrosivos multifuncionais.

Nesse contexto, Zheludkevich e colaboradores [1] desenvolveram um novo revestimento anticorrosivo carregado com divanadato, para a proteção da liga de alumínio 2024. A partir de dois HDLs diferentes, $[\text{Mg-Al-V}_2\text{O}_7]$ e $[\text{Zn-Al-V}_2\text{O}_7]$. Esse revestimento contendo os HDLs foi caracterizado estruturalmente e morfológicamente pelos métodos de DRX, EDS e MEV. A análise da propriedade anticorrosiva do revestimento foi realizada pela técnica de impedância eletroquímica e por testes padronizados de corrosão acelerada. Por fim, eles concluíram que os HDLs são efetivos na proteção contra a corrosão, especialmente o $[\text{Zn-Al-V}_2\text{O}_7]$. Além disso, este revestimento confere uma propriedade anticorrosiva adicional comparado aos revestimentos tradicionais, apresentando um comportamento semelhante aos

revestimentos baseados em cromato (Figura 13). Um trabalho semelhante a este acima citado, foi apresentado por Álvarez e colaboradores [57] com o objetivo de avaliar a influência da adição de HDLs em filmes sol-gel para a proteção da liga de alumínio 2024.

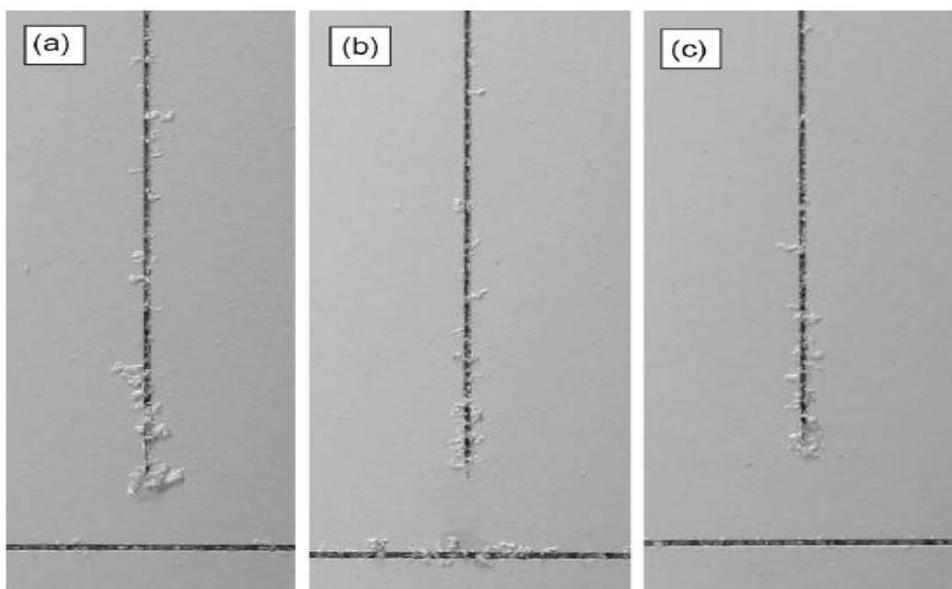


Figura 13. Ensaio de corrosão filiforme de 960 h, com substrato de alumínio recoberto com: (a) revestimento baseado em cromato, (b) dopado com HDL e (c) comercial [1].

Em seu trabalho, Tedim e colaboradores [4] estudaram vários inibidores de corrosão (vanadato, fosfato, e 2-mercaptobenzotriazol (MBT)) na formulação de um revestimento nanoestruturado com HDLs para a proteção da liga de alumínio AA2024, utilizada em aplicações aeronáuticas. Além disso, os autores testaram os HDLs sintetizados em diferentes camadas do revestimento. Os autores utilizaram o HDL precursor $[Zn-Al-NO_3]$ com posterior substituição do ânion intermelar pelos ânions inibidores. Os revestimentos foram caracterizados por DRX e MET. A propriedade anticorrosiva foi avaliada pela técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica. Eles concluíram que o revestimento, constituído por um filme sol-gel (camada de pré-tratamento) dopado com $[Zn-Al-MBT]$ juntamente com uma camada de fundo dopada com $[Zn-Al-VO_4]$, obteve o melhor desempenho anticorrosivo. Sendo assim, a combinação de vários tipos de HDLs no mesmo revestimento em diferentes camadas pode ser uma rota versátil para sistemas anticorrosivos com proteção superior.

Nessa mesma linha, Tedim e colaboradores [5] sintetizaram o HDL $[Zn-Al-NO_3]$ para utilizá-lo como nanoarmadilha para cloreto em revestimentos poliméricos orgânicos multifuncionais. Os autores mostraram que a liberação de nitrato foi

acompanhada pelo aprisionamento de cloreto nas lamelas do HDL, este processo de troca iônica ocorreu até que o equilíbrio fosse atingido. Eles mostraram que a adição do HDL ao revestimento polimérico reduziu drasticamente a permeabilidade do mesmo a cloretos quando comparado com o revestimento polimérico puro e com revestimento híbrido. Isso demonstra mais uma vez a grande aplicabilidade dos HDLs na redução do envelhecimento de revestimentos anticorrosivos. Porém, o ânion nitrato liberado após a substituição não tem caráter anticorrosivo e pode permanecer dentro do revestimento como impureza, prejudicando a integridade do mesmo.

Nesse contexto, Stimpfling e colaboradores [58] sintetizaram e estudaram quatro diferentes HDLs, [Zn-Al-CO₃], [Zn-Al-CrO₄], [Zn-Al-NO₃] e [Zn-Al-EDTA], quanto ao desempenho anticorrosivo dos mesmos na proteção da liga de alumínio AA2024. Segundo os autores, o ácido etilenodiamino tetra-acético (EDTA) foi escolhido por causa de sua forte interação com as fases intermetálicas ricas em cobre. Eles avaliaram o desempenho anticorrosivo de um revestimento epóxi aditivado com os HDLs através da espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) e curvas de polarização. Por fim, eles concluíram que o [Zn-Al-EDTA] apresentou o melhor desempenho anticorrosivo mostrando-se adequado para ambientes com alta concentração de cloretos.

Em seu trabalho, Lin e Uan [59] desenvolveram um método ambientalmente correto para revestir e proteger contra a corrosão um substrato formado pela liga de magnésio AZ91D, esta liga é composta por alumínio, zinco, molibdênio, silício, ferro, cobre e níquel. O método consiste em mergulhar continuamente o substrato em um banho, a 50°C e pH=6,0, de "água carbonatada" contendo o ânions HCO₃⁻/CO₃²⁻. Segundo os autores, ao ser mergulhado no banho o substrato passa por tratamento de conversão superficial gerando uma fina camada de precursor intermediário, à medida que o pH aumenta esta camada de precursor é convertida em uma camada cristalina de [Mg-Al-CO₃] com excelentes propriedades anticorrosivas.

2.5. HDLs INTERCALADOS COM MOLIBDATO COM FINALIDADE ANTICORROSIVA

Os HDLs contendo o molibdato (MoO₄²⁻), como ânion interlamelar, têm sido estudados para a aplicação como aditivos em revestimentos anticorrosivos [60,61]. Estes HDLs têm a capacidade de capturar cloreto e liberar molibdato, por troca iônica. O molibdato atua como inibidor anódico na proteção de algumas ligas de interesse industrial. Além disso, com a redução da concentração de cloreto, promovida pela troca iônica, a probabilidade de corrosão por pite diminui.

Em seu trabalho, Yu e colaboradores [60] sintetizaram revestimento anticorrosivo composto por uma resina epóxi e um material compósito nanoestruturado formado pelo HDL [Zn-Al-MoO₄] preparado pelo método coprecipitação juntamente com o óxido de zinco (ZnO). Esse revestimento foi usado como tinta de fundo na proteção de um liga de magnésio e lítio. Essa liga é utilizada por diversos seguimentos industriais. Os autores fizeram um comparativo entre o desempenho anticorrosivo de três revestimentos diferentes: revestimento mais ZnO e [Zn-Al-MoO₄], revestimento mais ZnO e revestimento mais [Zn-Al-MoO₄]. Por fim, eles concluíram através da EIS e névoa salina que o revestimento aditivado com ZnO e [Zn-Al-MoO₄] apresentou o melhor desempenho anticorrosivo. Em um trabalho posterior [61], o mesmo grupo de pesquisa testou o HDL [Zn-Al-MoO₄] como aditivo em um revestimento para proteção da liga de magnésio AZ31, apresentando também um bom desempenho anticorrosivo.

Portanto, os HDLs vêm sendo utilizados como cargas inteligentes em revestimentos anticorrosivos trocando íons e liberando inibidores armazenados na região interlamelar ou adsorvidos em poros. Nessa dissertação serão sintetizados HDLs a partir da hidrotalcita com diferentes ânions precursores. Esses HDLs serão dopados com molibdato e caracterizados quanto à troca iônica em solução de cloreto, liberando molibdato. A eficiência deste molibdato, liberado pelos HDLs, como inibidor de corrosão será avaliada criticamente.

No próximo capítulo é descrita a metodologia experimental adotada.

3. METODOLOGIA

Este capítulo descreve os materiais, equipamentos e técnicas experimentais utilizadas nesta dissertação.

3.1. MATERIAIS

Durante a realização desta dissertação foram utilizados os seguintes materiais e reagentes:

- Hidróxido duplo lamelar sintético ($\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{CO}_3)\text{OH}_{16}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$) - Sigma-Aldrich
 - Razão $\text{Mg}^{2+}/\text{Al}^{3+}$ entre 4,0 e 5,0
 - Distribuição de tamanho de partícula (d_p): $1 < d_p < 5 \mu\text{m}$.
- Glicerol ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$) - LabSynth
 - Densidade: $1,26 \text{ g/cm}^3$.
- Ácido Tereftálico ($\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4$) - Sigma-Aldrich
 - Pureza 98%.
- Hidróxido de sódio (NaOH) - LabSynth
- Molibdato de sódio ($\text{Na}_2\text{MoO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) - LabSynth
- Ácido nítrico (HNO_3) - LabSynth
 - Líquido;
 - Pureza 70%.
- Nitrogênio gasoso (N_2) - Air Liquide
- Cloreto de Sódio (NaCl) - Sigma-Aldrich
- Solução de Clark P.A. - Synth

3.2. CALCINAÇÃO

O HDL original (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 $10^\circ\text{C}/\text{min}$. O forno utilizado para a calcinação foi MAITEC modelo INTI (Figura 14). Após a calcinação esse material foi devidamente armazenado de forma a evitar o contato com CO_2 presente na atmosfera.



Figura 14. Forno de calcinação.

3.3. RECONSTRUÇÃO LAMELAR

3.3.1. GLICEROL

O HDL calcinado (HTC) foi submetido a um processo de reconstrução lamelar utilizando o glicerol como agente de reconstrução. Para isto foi utilizado o aparato experimental da Figura 15. No interior do balão foram adicionadas 13g do HDL calcinado, em seguida foram adicionados 200 mL de água destilada sem dióxido de carbono e 100mL de glicerol. Esse sistema foi mantido a 50°C sob agitação constante e com borbulhamento constante de nitrogênio durante 72h. Por fim, o HDL calcinado reconstruído com glicerol (HTCGI) foi filtrado e seco na estufa a 50°C por 24h.



Figura 15. Aparato experimental utilizado na reconstrução lamelar.

3.3.2. ÁCIDO TEREFTÁLICO

O HTC foi submetido a um processo de reconstrução lamelar utilizando o ácido tereftálico. Para isto também foi utilizado o aparato experimental da Figura 15. No interior do balão foram adicionadas 11,24g do HTC, 11,24g de ácido tereftálico e 24,48g 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 24h. Por fim, o HDL calcinado reconstruído com ácido tereftálico (HTCTe) foi filtrado e seco na estufa a 50°C por 24h.

3.3.3. ÁGUA

O HTC foi submetido a um processo de reconstrução lamelar em água. Para isto também foi utilizado o aparato experimental da Figura 15. No interior do balão foram adicionadas 10g do HTC e 200mL de água destilada. Esse sistema esteve à temperatura ambiente e foi mantido sob agitação constante e com borbulhamento constante de nitrogênio durante 24h. Por fim, o HDL calcinado reconstruído em água (HTCAg) foi filtrado e seco na estufa a 50°C por 24h.

3.3.4. MOLIBDATO

O HTC foi submetido a um processo de reconstrução lamelar direta utilizando o molibdato como agente de reconstrução. Este tipo de reconstrução é chamado de reconstrução direta, pois o ânion de reconstrução já é o ânion interlamelar de interesse. Para isto também foi utilizado o aparato experimental da Figura 15. No interior do balão foram adicionadas 10g do HTC, 10,9g de molibdato de sódio e 100mL de água destilada. Esse sistema esteve à temperatura ambiente e foi mantido sob agitação constante e com borbulhamento constante de nitrogênio durante 24h. Por fim, o HDL calcinado reconstruído com molibdato (HTC-Mo) foi filtrado e seco na estufa a 50°C por 24h.

3.4. SUBSTITUIÇÃO DO ÂNION INTERLAMELAR

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. Para isto também foi utilizado o aparato experimental da Figura 15. No interior do balão foram adicionadas 10g de um dos HDLs reconstruídos, 10,9g de molibdato de sódio e 100mL de água destilada. Além disso, para o HTCTe o

pH foi corrigido para 4,5 com adição de ácido nítrico. Esse sistema esteve à temperatura ambiente e foi mantido sob agitação constante e com borbulhamento constante de nitrogênio durante 24h. Por fim, os HDLs foram filtrados e secos na estufa a 50°C por 24h. O pó resultante desse procedimento é mostrado na Figura 16.



Figura 16. HDL resultante da substituição do ânion interlamelar por molibdato.

3.5. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

A análise termogravimétrica foi realizada no equipamento da *marca Instruments Specialists Incorporated (ISI)* modelo STAI 1500. A taxa de aquecimento utilizada foi $1^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, com um fluxo de nitrogênio superseco de $100\text{cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$. Utilizou-se uma faixa de aquecimento da temperatura ambiente até 800°C . A quantidade de massa da amostra utilizada foi de aproximadamente 5 mg.

3.6. IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

As análises de MEV foram realizadas utilizando-se um microscópio eletrônico de varredura Zeiss EVO MA 25. As amostras foram dispersas em água bidestilada sob agitação constante, foram retiradas alíquotas dessa suspensão e adicionados no porta amostras. Uma cobertura de ouro foi aplicada sobre as amostras antes das medidas, utilizando um Sputter Coater - Balzers SCD 050, já que os HDLs não apresentaram condutividade suficiente para gerar boas imagens.

3.7. FISISSORÇÃO DE NITROGÊNIO - MÉTODO DE BET

A área específica dos HDLs foi determinada por fisissorção de nitrogênio a -196 °C (77 K) utilizando o equipamento ASAP (Accelerated Surface Area and Porosity), modelo 2020 da Micromeritics®. A quantidade de amostra (HDL) utilizada foi de aproximadamente 500 mg.

Anteriormente à análise, as amostras foram submetidas a um pré-tratamento para eliminação de água e gases fisissorvidos. Este pré-tratamento foi realizado sob vácuo de 1×10^{-6} mmHg e vazão de $50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ de gás helio, à temperatura de 60 °C por 15 horas. A área específica dos hidróxidos duplos lamelares foi obtida pelo método B.E.T. (Brunauer, Emmett e Teller).

3.8. TÉCNICA DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Para as análises de difração de raios X no pó, as amostras foram previamente maceradas em um almofariz para obtenção de partículas de tamanho uniforme. Todas as análises de DRX foram realizadas com uma amostra de aproximadamente 0,5g. Essa amostra foi compactada em um porta-amostra e encaminhada para o difratômetro.

As análises foram realizadas em um difratômetro D8 Discover marca Bruker do tipo Bragg-Brentano (theta-2theta) com tubo de cobalto de comprimento de onda de $1,78 \text{ \AA}$ 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 $0,2 \text{ s/incremento}$. A faixa de varredura (2θ) foi de 5° a 110° .

3.9. ENSAIOS DE CINÉTICA DE LIBERAÇÃO ANIÔNICA

Os ensaios de liberação aniônica foram realizados no aparato experimental da Figura 17 em temperatura ambiente. O ensaio foi realizado sob atmosfera de nitrogênio na ausência de CO_2 . 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. No interior do balão foram adicionados 99g de água destilada deionizada ou 99g de solução de cloreto de sódio 3,5% juntamente com 1g dos HDLs cotendo molibdato interlamelar. A suspensão foi mantida sob agitação constante. Foram retiradas alíquotas de 0,5mL com o auxílio de uma micropipeta a cada 2h até 12hs e com 24hs para quantificar a liberação do

molibdato. Em seguida, as amostras foram diluídas e levadas para análise no cromatógrafo iônico.

O intervalo de tempo decorrido entre a retirada da amostra e análise pelo cromatógrafo iônico foi de aproximadamente 24hs. As concentrações de molibdato foram calculadas considerando as correções de volume devido à retirada de alíquotas de 0,5mL da suspensão mestra. As alíquotas retiradas foram do sobrenadante, evitando a presença do HDL sólido que se encontrava depositado no fundo do balão.



Figura 17. Aparato experimental utilizado nos ensaios de liberação aniônica.

3.9.1. INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA

Os ensaios de liberação aniônica com temperatura controlada (15°, 25° e 85°) foram realizados no aparato experimental da Figura 18. O controle de temperatura foi realizado por um banho termostático marca Alpax modelo Polystat CC2 cujo fluido térmico foi o óleo de silicone. O ensaio foi realizado sob atmosfera de nitrogênio na ausência de CO₂. Foram retiradas alíquotas de 0,5mL com o auxílio de uma micropipeta a cada 2h até 12hs e com 24hs para quantificar a liberação do molibdato. Em seguida, as amostras foram diluídas e levadas para análise no cromatógrafo iônico.

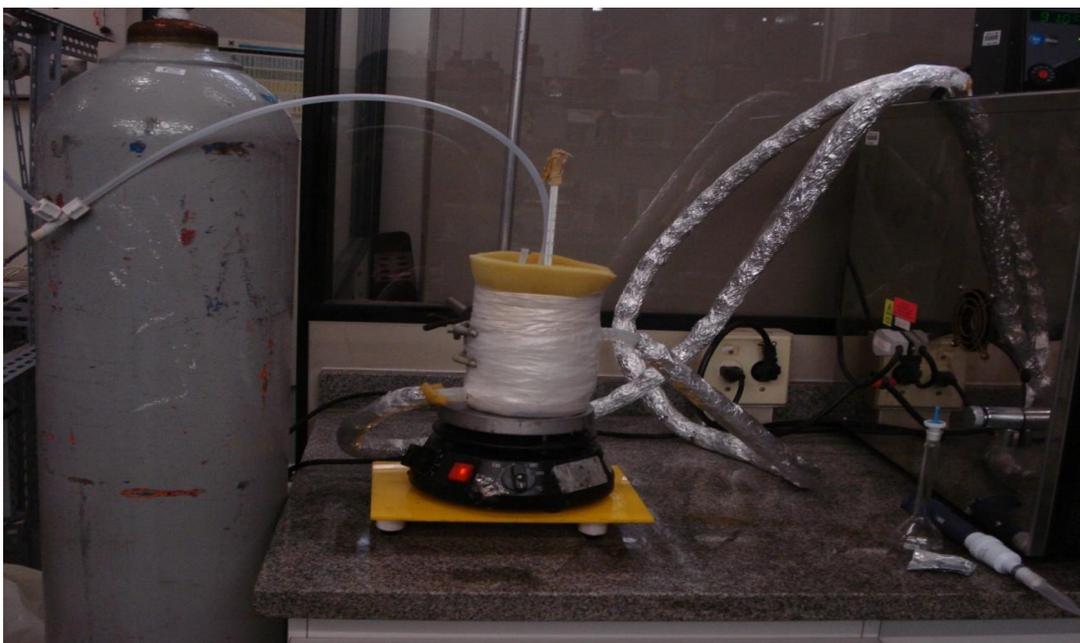


Figura 18. Aparato experimental para troca iônica com temperatura controlada.

3.10. TÉCNICA DE ANÁLISE POR CROMATOGRAFIA IÔNICA

As concentrações de cloreto e molibdato foram determinadas pelo cromatógrafo iônico marca Metrohm AG, consistindo em um sistema de separação analítica 820 IC, com detector condutométrico 819 IC, interface 830 IC e unidade líquida de manipulação (bomba peristáltica) 833 IC e outra bomba 818 IC. Os cromatogramas foram analisados usando o software Metrohm IC-Net 2.3. Na Figura 19 é mostrado o cromatógrafo de íons e as respectivas colunas que podem ser acopladas ao mesmo.



Figura 19. a) Cromatógrafo de íons modular Metrohm; b) colunas analíticas: MetroSep A Supp 5 250/4.0 mm, MetroSep Organic Acid 250/7.8 mm e MetroSep C2-150/4.0 mm, respectivamente.

As análises ocorreram no modo isocrático, conferindo maior estabilidade e menor consumo de reagentes. Para determinação dos ânions foi utilizado concomitantemente um supressor químico de ionização, cuja função é diminuir a condutividade do eluente.

Para a detecção dos ânions cloreto e molibdato injetou-se 20 µL de amostra em uma coluna analítica (MetroSep A Supp 5 250/4.0 mm), utilizando-se como eluente uma mistura de NaHCO₃ (2,0 mM) e Na₂CO₃ (4,0mM) e como supressor químico, H₂SO₄ (50mM).

3.10.1. QUANTIFICAÇÃO DE CLORETO

As concentrações de cloreto foram determinadas através de padronização externa com injeções de padrões com concentrações conhecidas e com posterior construção de uma curva de calibração para o cloreto (Figura 20). Depois de calculada a concentração de cloreto, a mesma foi corrigida por um fator, maior do que 1, que leva em conta a retirada de alíquotas de 0,5 mL da suspensão a cada 2h, obtendo assim a concentração efetiva de cloreto.

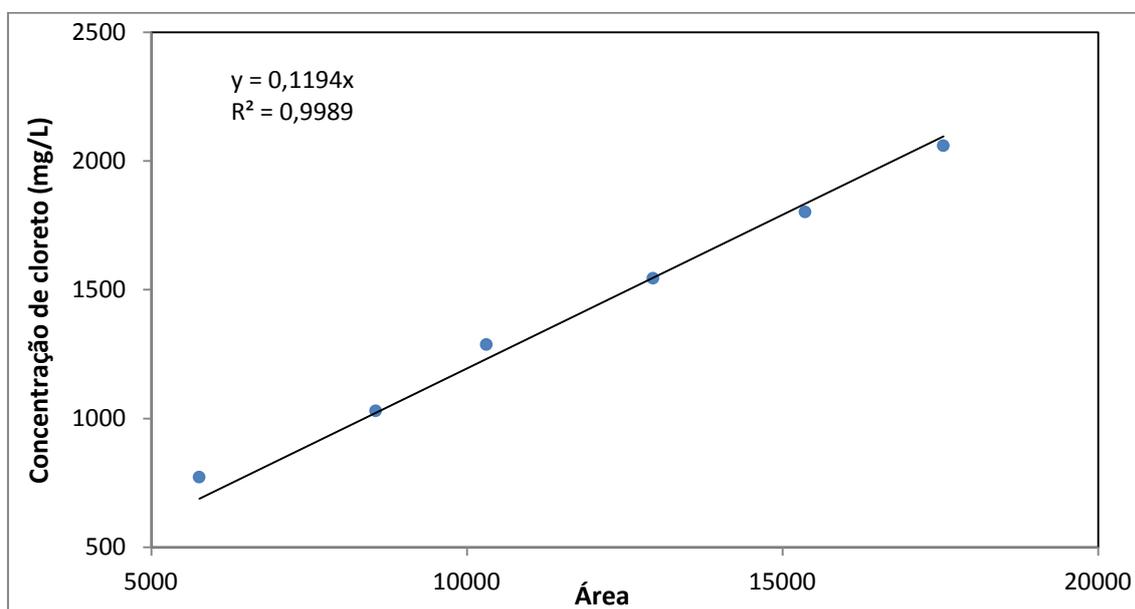


Figura 20. Curva de calibração para o cloreto.

3.10.2. QUANTIFICAÇÃO DE MOLIBDATO

As concentrações de molibdato também foram determinadas através de padronização externa utilizando a mesma metodologia do cloreto. Na Figura 21 encontra-se a curva de calibração para o molibdato.

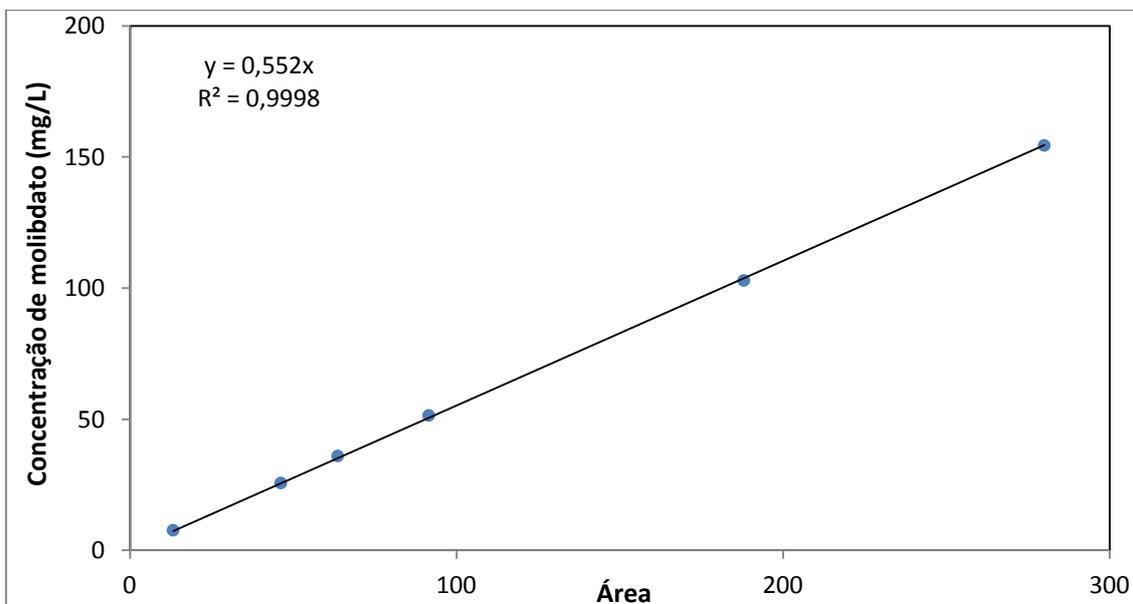


Figura 21. Curva de calibração para o molibdato.

3.11. POLARIZAÇÃO ANÓDICA E IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA

Para a realização do ensaio de polarização anódica o eletrodo rotatório de aço carbono utilizado foi lixado até lixa de grana 600. O equipamento utilizado para os ensaios foi um potenciostato Autolab PGSTAT302N associado ao software Nova versão 1.8. Como meio de estudo foi utilizado NaCl 3,5% m/m, ou cotendo 2000 a 5000 ppm de molibdato, ou ainda 1% m/m dos HDLs sintetizados.

A célula eletroquímica (Figura 22), de volume de aproximadamente 500mL, consistia num arranjo de três eletrodos: eletrodo de disco rotatório (EDR) de aço carbono (Figura 23), 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 para garantir uma maior estabilidade do potencial de circuito aberto.



Figura 22. Célula eletroquímica.



Figura 23. Eletrodo de disco rotatório.

Após esse tempo, o ensaio de impedância eletroquímica foi iniciado com varredura de frequência de 40.000 Hz até 5 mHz com controle potenciostático no potencial de circuito aberto. Foi utilizada uma amplitude da perturbação senoidal de 6 mV.

Após o ensaio de impedância, o ensaio polarização iniciou-se automaticamente de acordo com a programação feita no *software* Nova. O ensaio consistiu na realização de polarização anódica partindo do potencial de circuito aberto até 100 mV de sobretensão. A velocidade de varredura foi de 0,17 mV/s. Foi utilizada durante os ensaios uma rotação de 100 rpm para minimizar os efeitos da convecção natural. O eletrodo rotatório possuía 0,08534 cm² de área útil. O registro dos resultados foi feito por meio dos softwares Origin 8.5G e Excel 2007.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos durante a realização desta dissertação, que contribuem para o desenvolvimento de síntese de partículas inteligentes a serem utilizadas em revestimentos anticorrosivos.

4.1. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

A análise termogravimétrica (ATG) da HT encontra-se na Figura 24. A Figura 24 mostra quatro etapas de decomposição térmica.

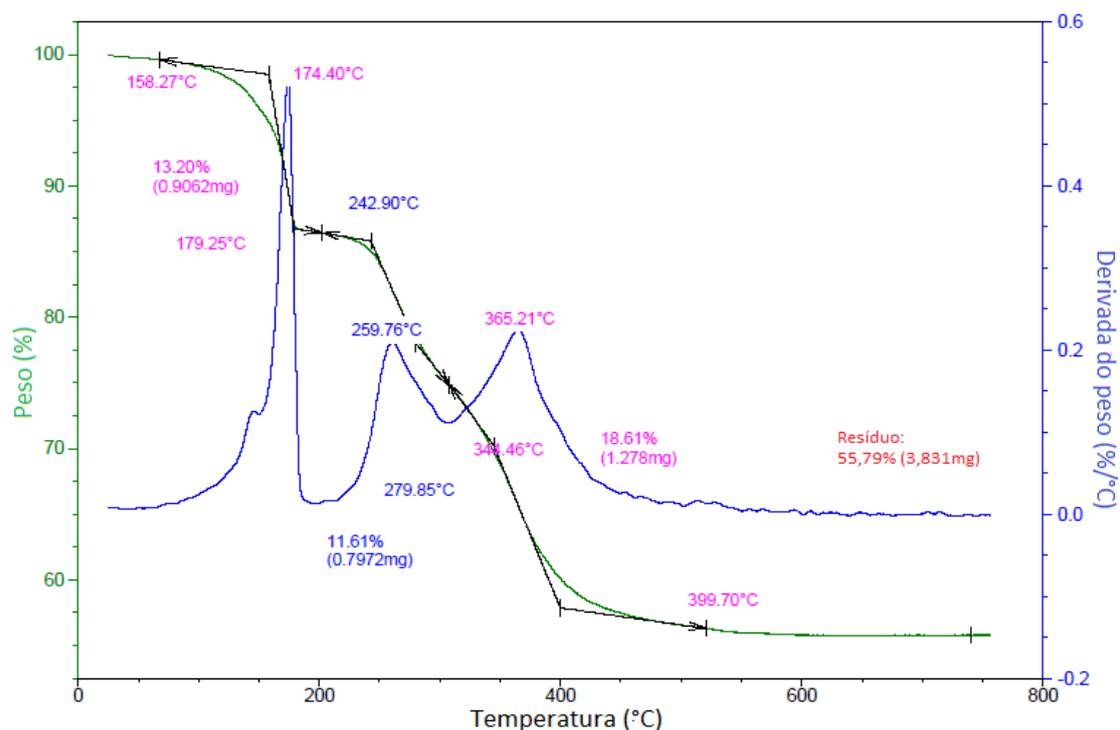


Figura 24. Análise termogravimétrica de hidrotalcita conforme recebida, HT.

A primeira etapa de decomposição está relacionada com a perda de água adsorvida a qual atinge um pico máximo em 174,40°C. A segunda etapa está relacionada com a perda de água interlamelar, atingindo um pico máximo em 259,76°C. Na terceira etapa ocorre início da decomposição dos grupos hidroxila, pico máximo em 365,21°C, também conhecida como desidroxilação das lamelas, início da decomposição do carbonato e conseqüente formação de CO₂. A quarta etapa está relacionada com o término da decomposição do composto intercalado e da desidroxilação, com a formação de óxidos mistos. Nessa região não há presença de picos [13,16,22].

A ATG foi de grande importância para o conhecimento do comportamento da HT perante o aumento da temperatura. Ela foi utilizada para determinar a temperatura de 500°C a ser utilizada na calcinação.

4.2. ASPECTOS MORFOLÓGICOS

A morfologia dos HDLs foi analisada através de MEV. As micrografias HT, HTCTe e HTCTe-Mo estão apresentadas nas Figura 25, Figura 26 e Figura 27 respectivamente.

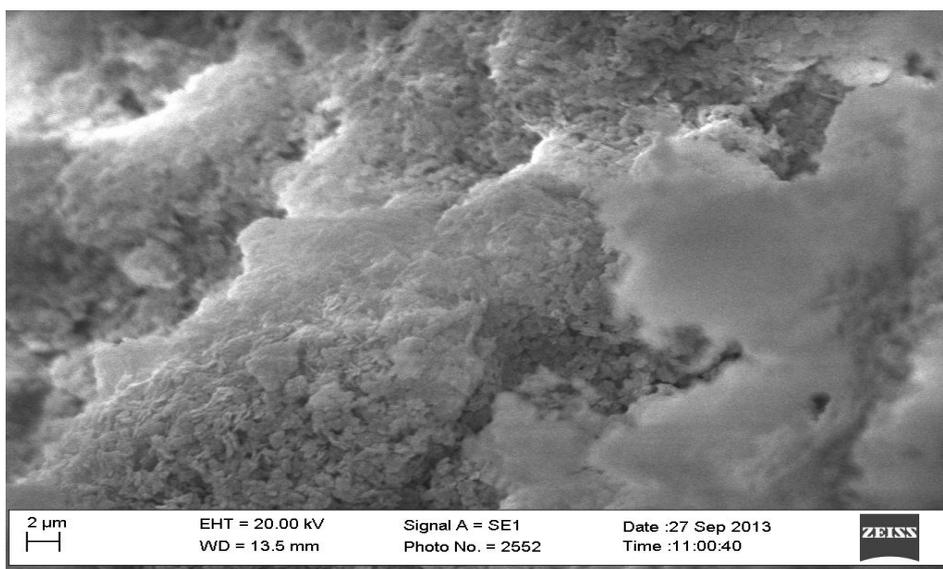


Figura 25. Microscopia eletrônica da hidrotalcita conforme recebida, HT.

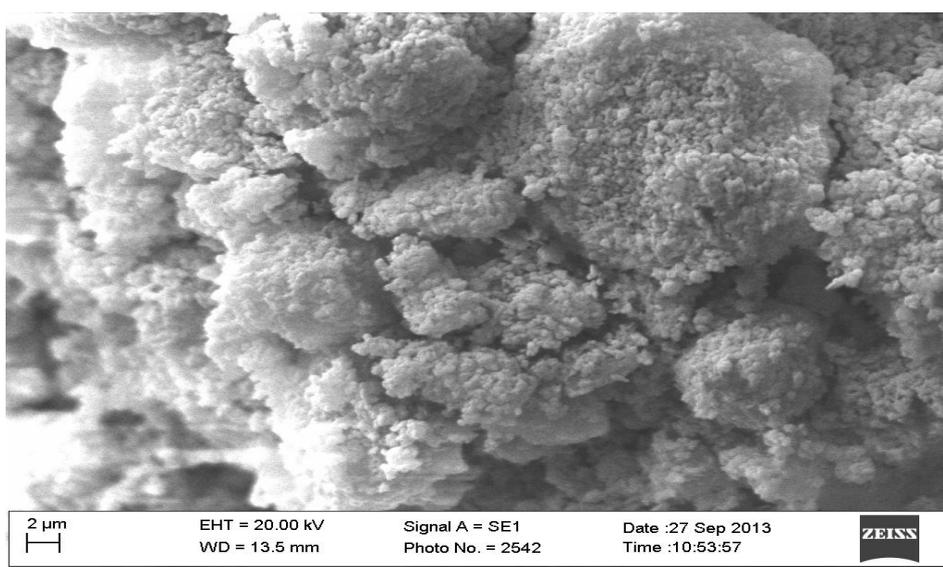


Figura 26. Microscopia eletrônica da hidrotalcita reconstruída em ácido tereftálico, HTCTe.

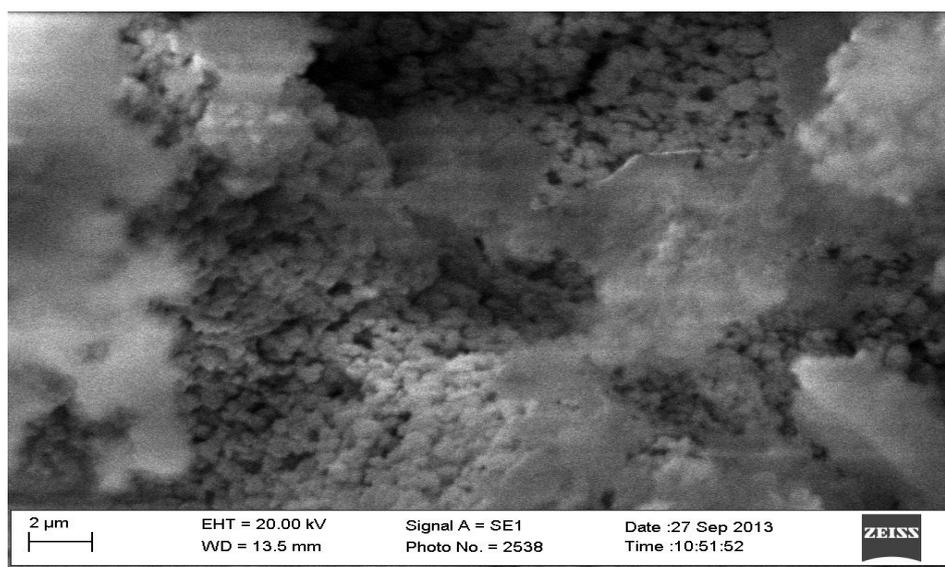


Figura 27. Microscopia eletrônica da hidrotalcita reconstruída em ácido tereftálico dopada com molibdato, HTCTe-Mo.

As micrografias dos HDLs revelam aspecto pulverulento, com grande número de partículas em escala submicrométrica e algumas partículas maiores com aspecto lamelar. O formato hexagonal descrito na literatura [13,33,62] 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. A medida de área superficial, para diferentes HDLs, encontra-se na Tabela 3. Uma maior área superficial está diretamente relacionada com o processo de adsorção e pode ser um parâmetro útil para interpretar eventuais diferenças na dopagem com molibdato e troca iônica em meio de cloreto.

Tabela 3. Medidas de área superficial para diferentes HDLs pelo método de BET.

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

De acordo com Crepaldi e Valim [16], a área superficial específica dos HDLs com carbonato interlamelar normalmente está na faixa de 50 a 80 m²/g, em HDLs com outros ânions esse valor diminui consideravelmente. No entanto, a área superficial específica de um HDL pode depender de diversos fatores, como por exemplo, do tratamento hidrotérmico, ânion interlamelar e forma de síntese. O resultado da Tabela 3 mostra valores que estão abaixo daqueles citados em [16].

Ao analisar a Tabela 3 observou-se que os tratamentos realizados aumentaram a área superficial dos HDLs, com exceção do HTC-Mo. Além disso, podemos observar que o HTC possui a maior área superficial, pois a calcinação destrói a estrutura lamelar [12]. O HTC-Mo possui a menor área e dentre os HDLs com molibdato interlamelar o HTCTe-Mo possui maior área superficial.

4.3. DIFRAÇÃO DE RAIO-X E CÁLCULO DO ESPAÇAMENTO BASAL

A difração de raios-X para os diferentes HDLs precursores, ou seja, sem dopagem com molibdato, encontra-se na Figura 28. A posição e intensidade dos picos são característicos da hidrotalcita [12,16,53]. O HDL inicial sem modificações (HT) foi indexado como hidrotalcita sintética com ficha de referência n° 01-089-5434, confirmando, assim, a estrutura [Mg-Al-CO₃] conforme citado na literatura [24,63].

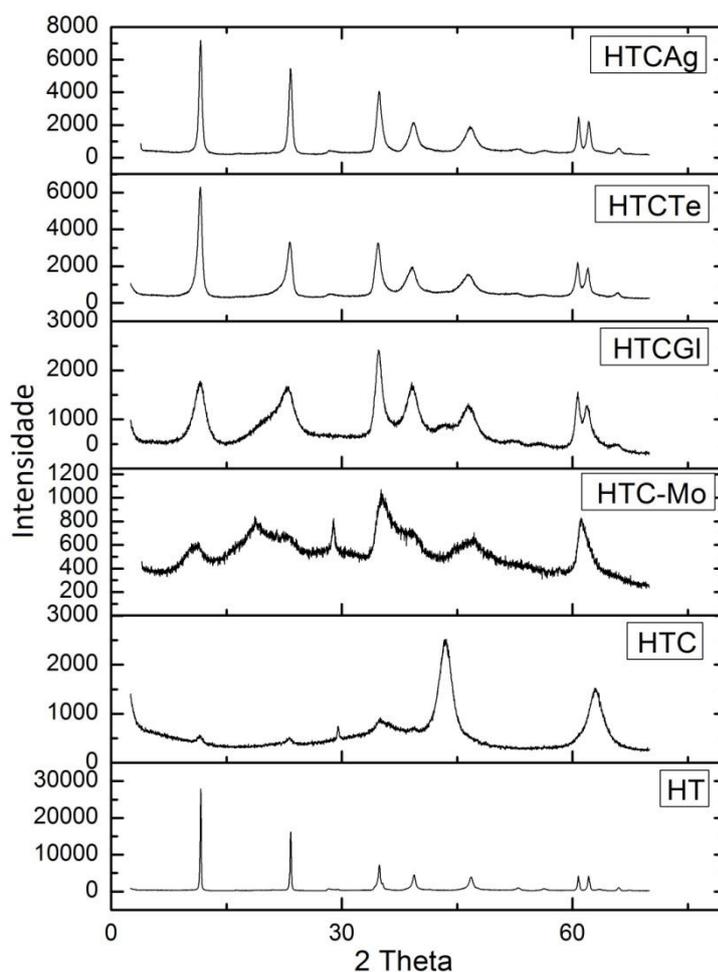


Figura 28. DRX da hidrotalcita conforme recebida (HT) e dos diferentes produtos obtidos nas rotas de síntese: HTC, HTC-Mo, HTCGI, HTCTe, HTCAg.

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 largura dos picos comparativamente aos demais [64]. Quando o HDL foi calcinado (HTC) houve colapso da estrutura lamelar, com formação de óxidos mistos, fato este também relatado na literatura [45,63].

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 amorfo com ausência de picos característicos.

O difratograma de HTCGI, HDL reconstruído com glicerol, mostra picos com 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 comparativamente às demais rotas de reconstrução. Este fato é coerente com a presença de carbonato na água; ânion que melhor estabiliza a estrutura lamelar [12,24].

Na Figura 29 encontram-se os difratogramas dos HDLs depois da substituição do ânion precursor por molibdato.

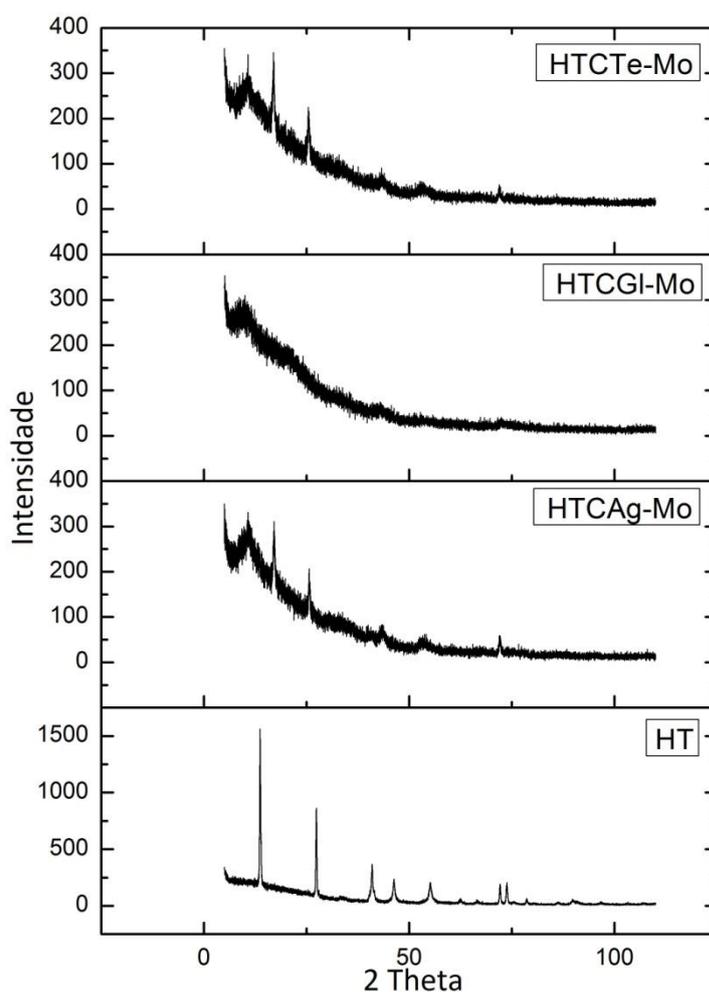


Figura 29. DRX para diferentes HDLs com molibdato interlamelar comparativamente a HT conforme recebida.

Na Figura 29 podemos 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 interstratificação, o mesmo foi relatado por Evans e Slade [62]. Além disso, a entrada do molibdato na rede causou mudança de politipo do HDL em todos os casos. Inicialmente o HDL tinha o politipo 3R. Depois da dopagem com molibdato ele adquiriu o politipo 6H, de acordo com a ficha de referência nº 00-055-0973, Figura 30.

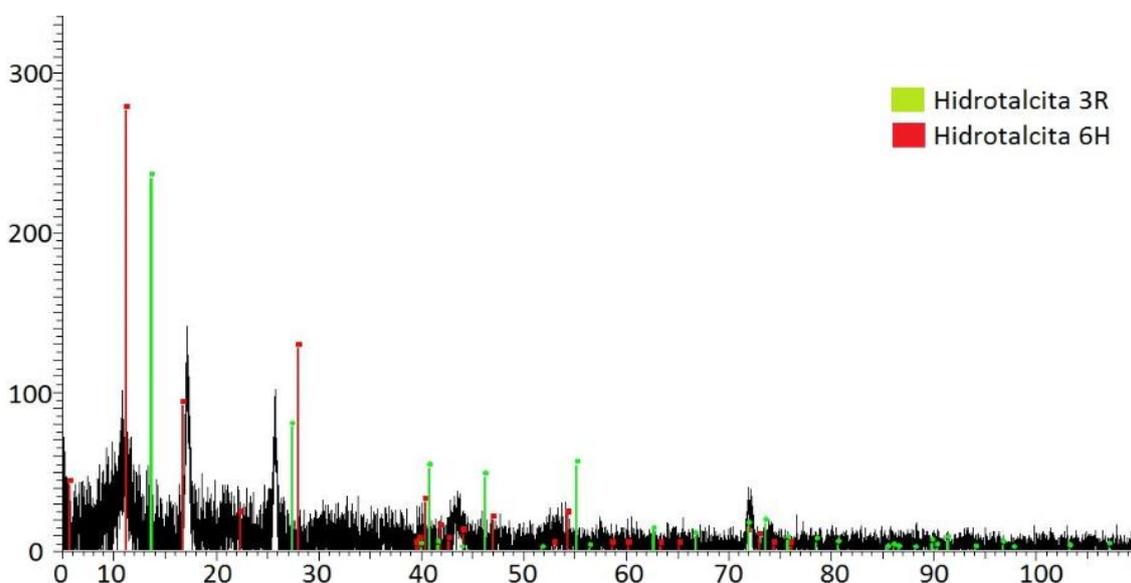


Figura 30. DRX de HTCag-Mo comparativamente a padrões 3R e 6H.

Essa mudança de politipo é uma característica de alguns HDLs e ocorre quando o ordenamento no empilhamento das lamelas sofre modificação, conforme mostrado na Figura 3, pela presença de um ânion interlamelar que distorce a rede [56].

Na Figura 31 podemos observar dois parâmetros de rede importantes para os HDLs, 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.

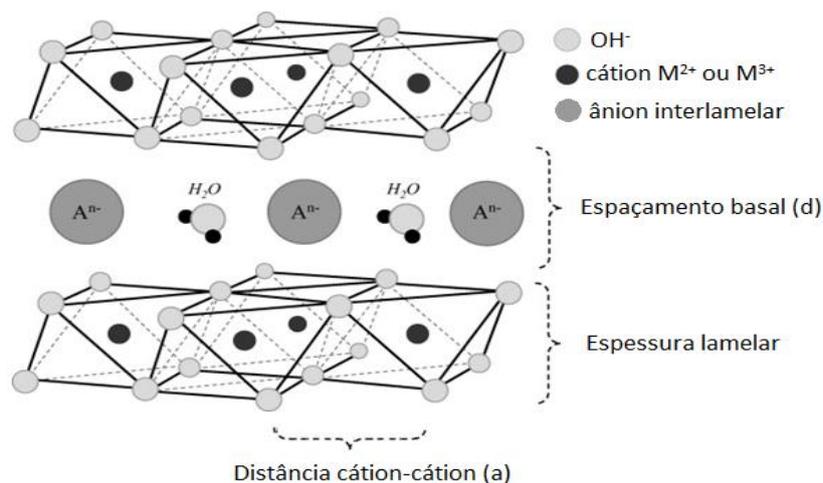


Figura 31. Parâmetros da estrutura cristalina dos HDLs [62].

O espaçamento basal "d" e o parâmetro de rede "a" foram determinados a partir das direções (003), (006) e (110) nos difratogramas [16,65]. O parâmetro de rede "a" pode ser calculado segundo a Equação 4, a partir da reflexão (110) [63].

$$a = 2 \times d_{110} \quad (4)$$

O espaçamento basal "d" para um HDL de estrutura romboédrica foi calculado a partir de duas linhas de difração (003) e (006) [16,65] usando Equação 5 [63].

$$d = \frac{3}{2} \times (2 \times d_{006} + d_{003}) \quad (5)$$

Os resultados dos cálculos destes parâmetros se encontram na Tabela 4. 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 4. Parâmetros de rede dos HDLs.

HDL	Polítipo	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

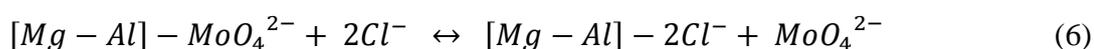
Ao analisar os resultados da Tabela 4 se pode observar que o ânion interlamelar precursor (tereftalato, glicerol ou carbonato) influencia pouco o parâmetro de rede “a” dos HDLs, porém a mudança de politipo causada pela presença de molibdato aumenta consideravelmente o espaçamento basal. Este fato pode ser explicado, pois o molibdato é um ânion volumoso e a rede tende a sofrer expansão para melhor comportá-lo.

De acordo com a caracterização morfológica dos produtos sintetizados, as rotas de reconstrução com água, tereftalato e glicerol geraram produtos mais cristalinos do que a reconstrução direta na solução já contendo o ânion de interesse, o molibdato. A dopagem com molibdato promoveu importante distorção no espaçamento basal mostrando uma real incorporação desse ânion na estrutura cristalina e não uma simples adsorção. No caso de HTCGL-Mo o espaçamento basal não pôde ser calculado devido ao alto grau de amorfismo da estrutura.

O molibdato a ser liberado pelos HDLs para atuar como inibidor de corrosão pode ser tanto o incorporado na estrutura cristalina quanto aquele que simplesmente se encontra adsorvido. Neste último caso, a medida de área superficial por BET indica áreas semelhantes para o HTCAg-Mo e HTCGL-Mo em torno de 16 e 17 m²/g respectivamente. O HDL que apresentou a maior área superficial foi o HTCTe-Mo com 26 m²/g. Esses dados precisam ser complementados com a caracterização da cinética de liberação do molibdato, assim como, eventual propriedade de troca iônica com cloreto para seleção da melhor rota de reconstrução do HDL.

4.4. QUANTIFICAÇÃO DE CLORETO

A redução do teor de cloreto em um meio é de grande importância na supressão do processo corrosivo, isto pode ser feito por um HDL, por troca iônica, com captura de cloreto e consequente liberação de molibdato [1]. Isto pode ser realizado, pois o cloreto tem maior capacidade de estabilizar a estrutura lamelar quando comparado com o molibdato [29]. Conforme mostrado na Equação 6.



A quantidade de cloreto, em temperatura ambiente, foi calculada por cromatografia iônica para todos os HDLs sintetizados, buscando fazer um comparativo entre eles, e os resultados encontram-se na Tabela 5.

Tabela 5. Quantidade de cloreto liberado pela adição de 1% p/p de diferentes HDLs após diferentes tempos de contato.

Tempo (h)	HTCTe-Mo	HTCGI-Mo	HTCAg-Mo	HTC-Mo
[Cl ⁻] (ppm)				
0	35512,9	35512,9	35512,9	35512,9
2	35354,5	32984,6	39726,9	40656,6
4	33944,8	34118,8	25783,3	33532,8
6	34438,2	35730,0	40745,2	39245,8
8	35386,0	35675,9	39786,4	32126,4
10	35903,0	34302,3	40336,7	30498,8
12	37137,1	36219,2	39770,5	19160,0
24	36363,3	37549,9	40890,3	35370,8

Ao analisar a Tabela 5 podemos observar que a quantidade de cloreto não seguiu uma tendência de queda, como era de se esperar. Para todos os HDLs sintetizados a concentração de cloreto oscilou bastante, dificultando a tomada de conclusões efetivas sobre o que está acontecendo com o teor de cloreto. As células destacadas em azul na Tabela 5 indicam valores de cloreto superiores à concentração inicial, o que não faz sentido, visto que não foi adicionado cloreto durante os testes. Porém, esta informação não indica que existe mais cloreto do que inicialmente foi colocado, ela demonstra que existe outro ânion com o mesmo tempo de retenção (t_R) do cloreto que está interferindo na medida.

O cálculo da concentração de ânions realizado pelo cromatógrafo iônico se baseia na área abaixo do pico, se dois ânions tem o mesmo tempo de retenção as áreas dos picos se somam projetando uma concentração do ânion de interesse maior do que é realmente [66].

Ao investigar esta informação foi constatado que o ânion em questão se tratava da hidroxila (OH^-) proveniente do rompimento e quebra de algumas lamelas com estrutura irregular ou muito baixa cristalinidade. A presença da hidroxila é confirmada pela Figura 32, onde podemos observar o aumento de pH da suspensão (HTCTe-Mo mais NaCl 3,5%) proveniente da quebra de algumas lamelas. Este fato já foi citado pela literatura [47].

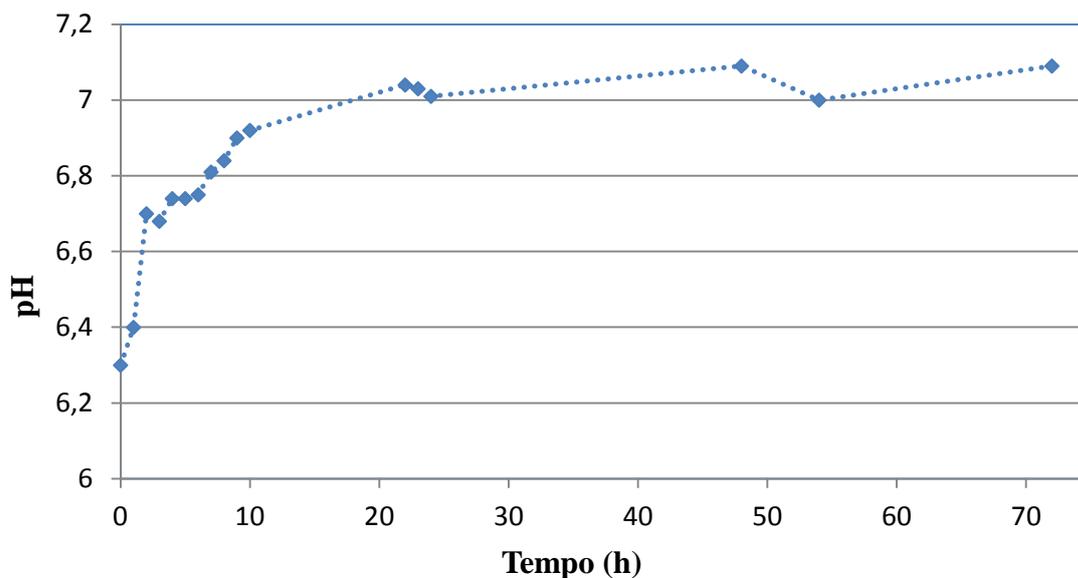


Figura 32. Variação de pH com o tempo para o HTCTe-Mo em solução de NaCl 3,5%.

Além disso, quando se compara o tempo de retenção de uma solução padrão de NaCl (Figura 33. Cromatograma padrão do ânion cloreto utilizando a coluna MetroSep A Supp 5.Figura 33) com solução padrão de NaOH (Figura 34), é possível observar que os dois ânions tem o mesmo tempo de retenção, aproximadamente 7 minutos.

Manipulando os parâmetros da fase móvel do cromatógrafo iônico é possível separar picos com tempos de retenção próximos, porém neste caso isto não foi possível, porque a concentração de cloreto utilizada foi muito alta, gerando um pico muito grande e impossibilitando a separação do pico da hidroxila. A concentração de cloreto não foi reduzida para tentar solucionar este problema, pois ela é um parâmetro importante para o seguimento deste trabalho. Visto que o HDL em questão está sendo estudado como futuro aditivo para revestimentos anticorrosivos aplicados na indústria do petróleo e gás.

O procedimento mais indicado para solucionar o problema da interferência da hidroxila na dosagem de cloreto seria trocar a coluna cromatográfica por outra cotendo outra fase estacionária. No entanto, isso não foi possível durante a realização desta dissertação.

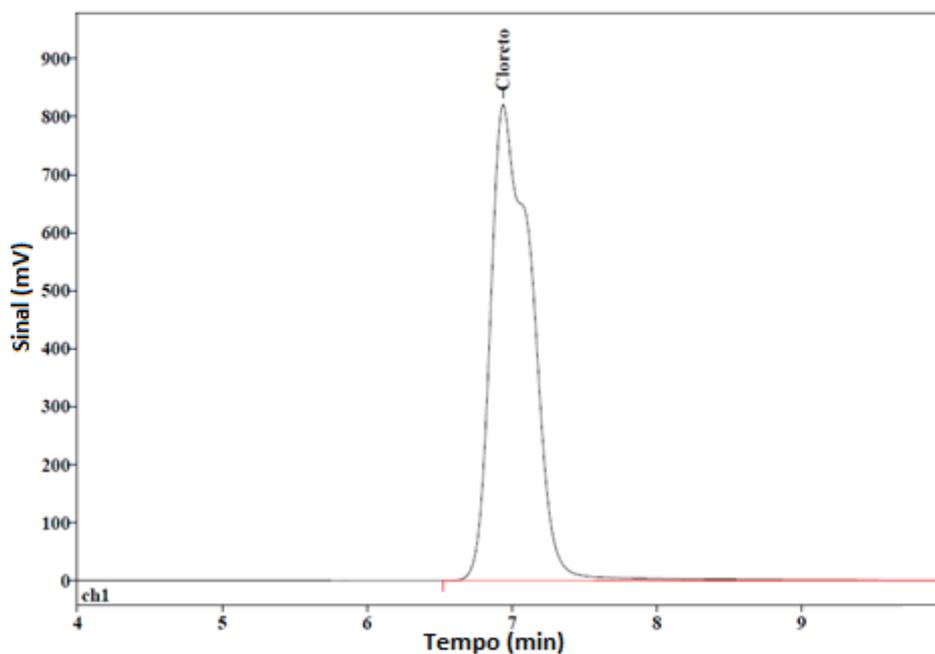


Figura 33. Cromatograma padrão do ânion cloreto utilizando a coluna MetroSep A Supp 5.

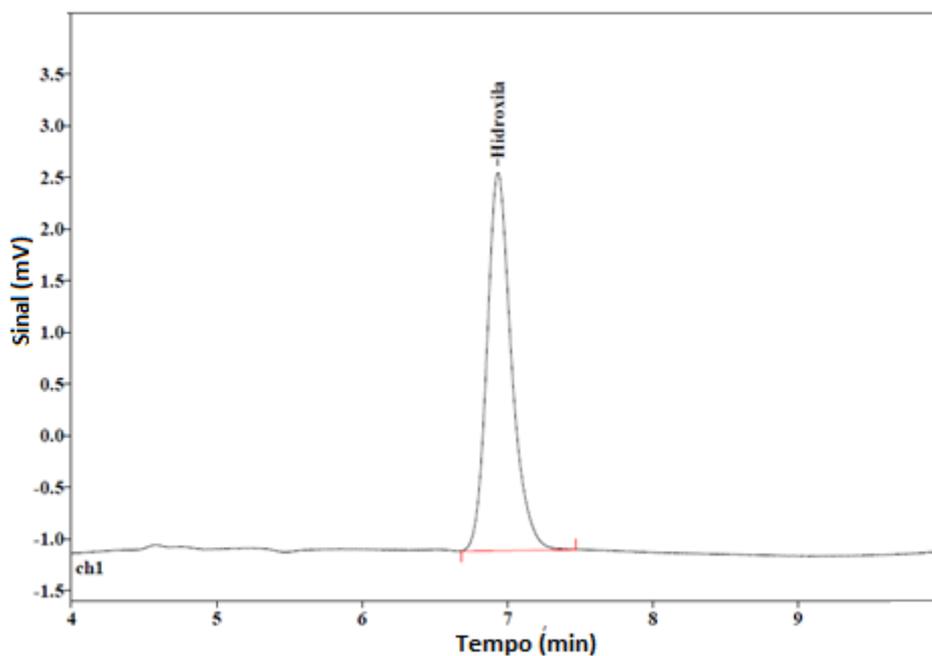


Figura 34. Cromatograma padrão do ânion hidroxila utilizando a coluna MetroSep A Supp 5.

Outra tentativa utilizada para a resolução deste problema foi a quantificação de cloreto de maneira indireta, ou seja, subtraindo da quantidade de cloreto da Tabela 5 o valor correspondente à hidroxila. A quantidade de hidroxila liberada proveniente da

quebra das lamelas poderia ser calculada seguindo o mesmo procedimento descrito na seção 3.8.1 mudando apenas o meio para água destilada e deionizada, fazendo com que o único ânion presente fosse a hidroxila. Porém, esta tentativa não foi eficaz, pois o cromatógrafo iônico utilizado trabalha com o método de supressão química.

De acordo com Eith e colaboradores [66], a técnica de supressão química é muito utilizada em cromatografia iônica, sendo caracterizada principalmente pelo uso do detector de condutividade na maioria das vezes, diferindo da técnica da “coluna simples”. Na técnica de supressão, o chamado supressor é inserido entre a coluna de separação e o detector. É por isso que esta técnica também é conhecida como “cromatografia de íons suprimida”. Tanto os eluentes quanto os analitos são modificados quimicamente no supressor. Isto é de particular importância em relação à subsequente detecção de condutividade. O supressor tem a tarefa de reduzir a condutividade de fundo do eluente e, se possível, aumentar a detectabilidade dos analitos. Para isto, o supressor atua como fonte de H^+ , trocando-o por cátions.

Por este motivo, este tipo de equipamento não é capaz de fazer a detecção correta de hidroxila, pois quando a mesma passa pelo supressor, parte dela é protonada sendo transformada em água, o que impede sua detecção correta. Para a detecção do ânion hidroxila é necessário um cromatógrafo de íons de coluna simples.

Sendo assim, não foi possível quantificar a redução da quantidade de cloreto, porém os resultados a seguir sugerem que para alguns HDLs houve troca iônica entre os ânions, cloreto e molibdato, não sendo possível apenas dizer de quanto foi à redução do teor de cloreto.

4.5. QUANTIFICAÇÃO DE MOLIBDATO

Em seu trabalho, Crepaldi e Valim [16] constataram que 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 compreendido na região interlamelar. Portanto, os dois tipos de molibdato podem ser analisados durante os ensaios de caracterização da cinética de liberação de molibdato.

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 35.

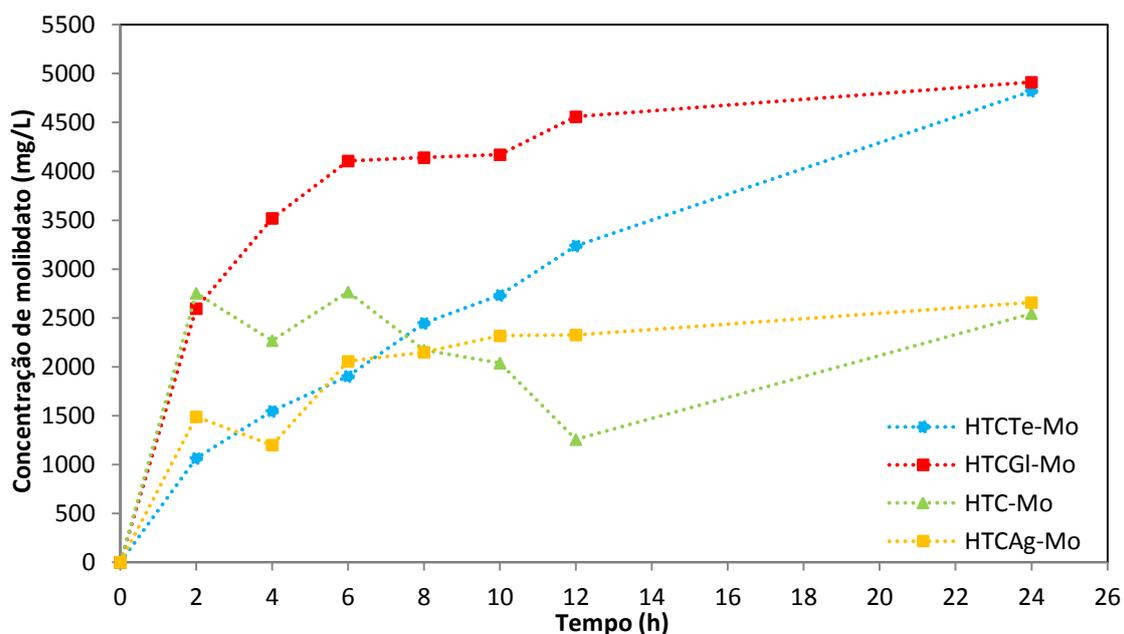


Figura 35. Cinética de liberação do molibdato intercalado em diferentes HDLs em solução de NaCl 3,5%.

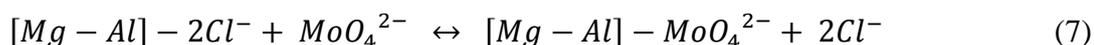
Nessa figura pode-se observar que a cinética de liberação do molibdato foi mais rápida para HTCGI-Mo, seguida pelo HTCTe-Mo, ambos atingiram cerca de 5000ppm após 24 horas. Este resultado está de acordo com a literatura, que aponta o importante papel do tereftalato [47,49] e do glicerol [67,68] como ânions precursores para produção de HDLs. A DRX do HTCTe-Mo e o cálculo do espaçamento basal apresentados na seção 4.3 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, nesta dissertação a reconstrução da estrutura lamelar com glicerol não foi tão eficiente quanto com tereftalato. Além disso, a dopagem com molibdato introduziu alto grau de amorfismo na estrutura o que impediu a certificação da sua incorporação através do cálculo do alargamento no espaçamento basal, vide Figura 28 e Tabela 4.

Ao se comparar as curvas de liberação de molibdato do HTCGI-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 pôde ser constatado, pois o HTCGI-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 HTCGI-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 nas primeiras duas horas de amostragem, 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 e forma com que o molibdato está ligado à estrutura são de suma importância nesse processo.

As curvas referentes a HTCGI-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 28), demonstrando que a reconstrução da estrutura lamelar não foi tão eficiente, quando comparada ao HTCTe e HTCAg, favorecendo a presença de molibdato simplesmente adsorvido.

A cinética de liberação do HTC-Mo apresentou oscilações na concentração de molibdato liberado, assim como de HTCAg-Mo, sugerindo que pode ter acontecido 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 [16]. Este fato pode ser observado no equilíbrio da Equação 7. 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 7 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 Figura 36, Figura 37, Figura 38 e Figura 39. 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 36. No caso de HTCGI-Mo, 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 no meio contendo cloreto, sugerindo a ocorrência de troca iônica, conforme mostrado na Figura 37. Na

Figura 38, a separação entre as curvas também sugere ocorrência de troca iônica para HTC-Mo. Por outro lado, com HTCAG-Mo, Figura 39, ocorrem oscilações nos teores medidos de molibdato em ambas as soluções e os dados não são conclusivos quanto à ocorrência de troca iônica.

De um modo geral, na sequência das Figuras 37-40 pode-se observar que a quantidade de molibdato liberado depois de 24 horas é maior para todos os HDLs em NaCl 3,5%.

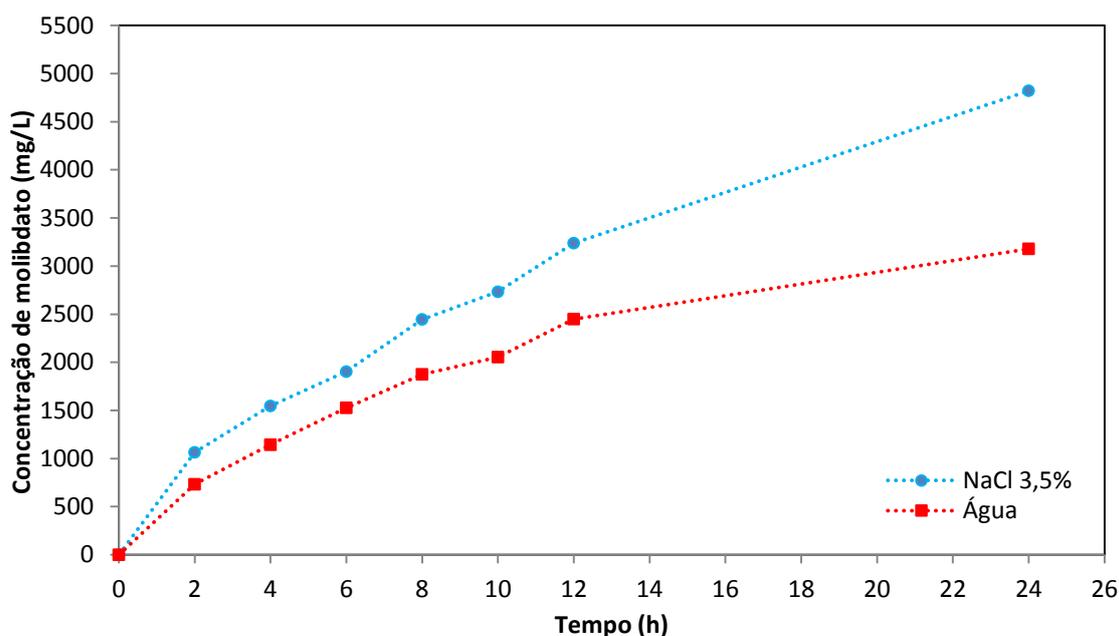


Figura 36. Comparação entre as quantidades de molibdato liberado em NaCl 3,5% e água, para o HTC-Te-Mo.

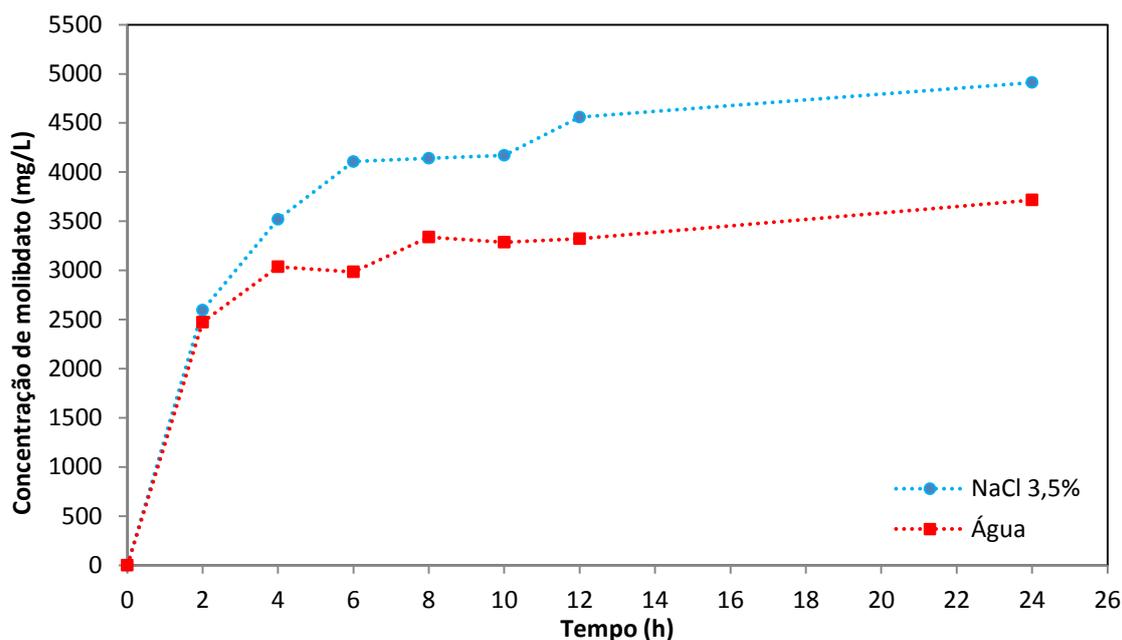


Figura 37. Comparação entre as quantidades de molibdato liberado em NaCl 3,5% e água, para o HTC-GI-Mo.

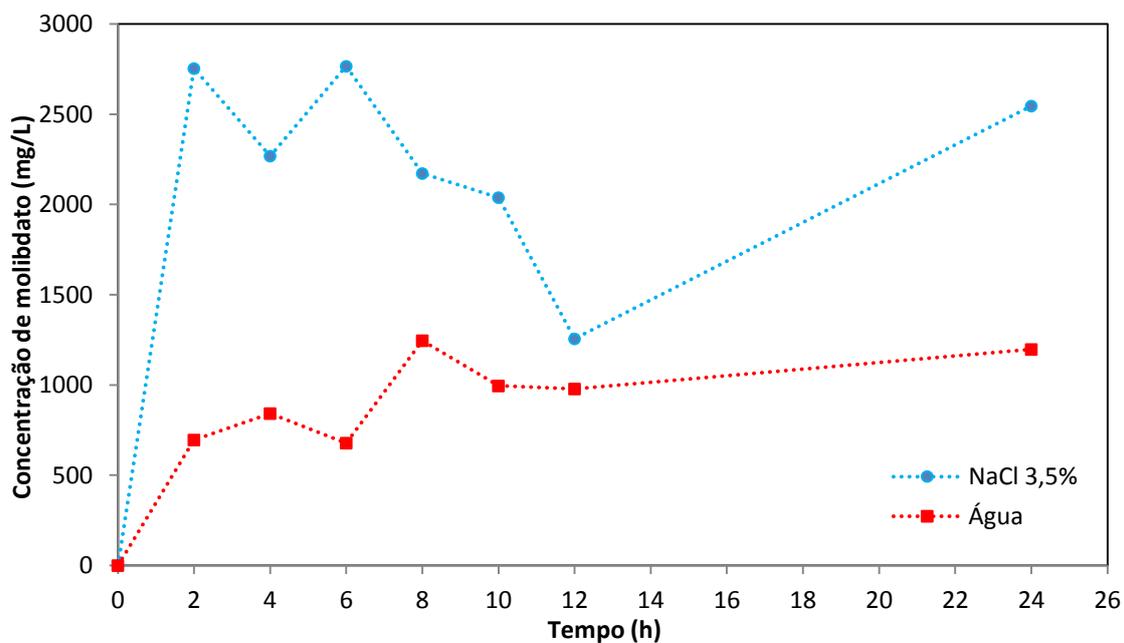


Figura 38. Comparação entre as quantidades de molibdato liberado em NaCl 3,5% e água, para o HTC-Mo.

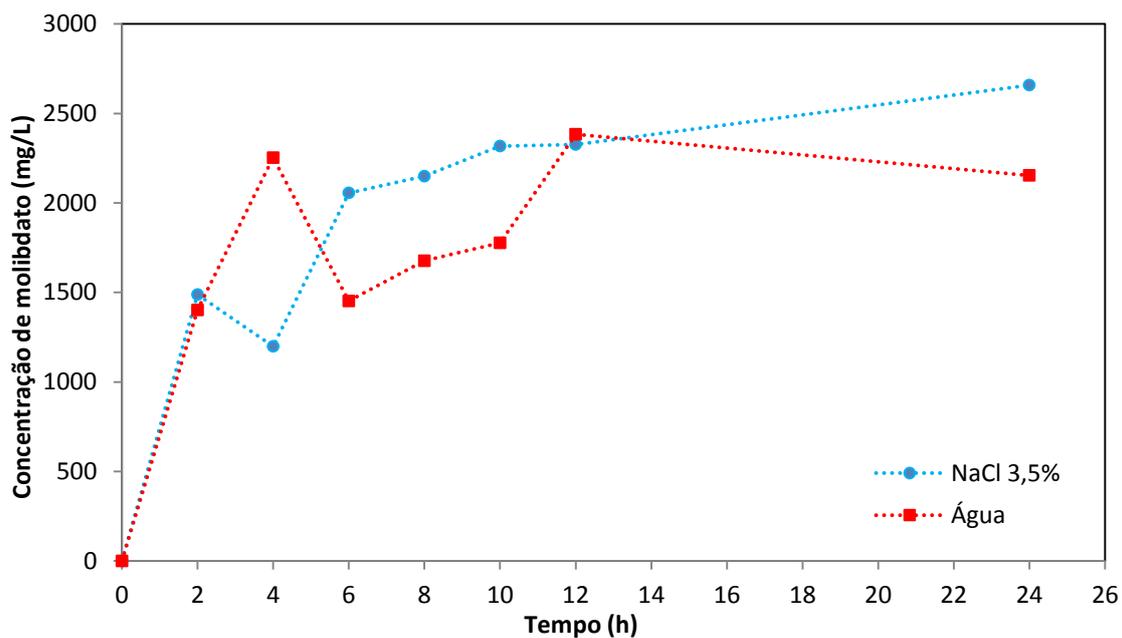


Figura 39. Comparação entre as quantidades de molibdato liberado em NaCl 3,5% e água, para o HTCAG-Mo.

Comparando todos os resultados da cinética de liberação constata-se que os HDLs que liberaram a maior quantidade de molibdato durante o período de análise foram o HTCTe-Mo e o HTCGL-Mo. A diferença mais significativa entre esses dois HDLs foi a mais rápida liberação de molibdato pelo HTCGL-Mo devido ao amorfismo.

Esse amorfismo favoreceu a presença de molibdato simplesmente adsorvido e não interlamelar.

Em seguida, é avaliada a influência da temperatura nessa cinética de liberação de molibdato.

4.6. INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NA CINÉTICA DE LIBERAÇÃO

Os resultados de liberação de molibdato para HTCTe-Mo em água deionizada em diferentes temperaturas encontram-se na Figura 40. 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 [2].

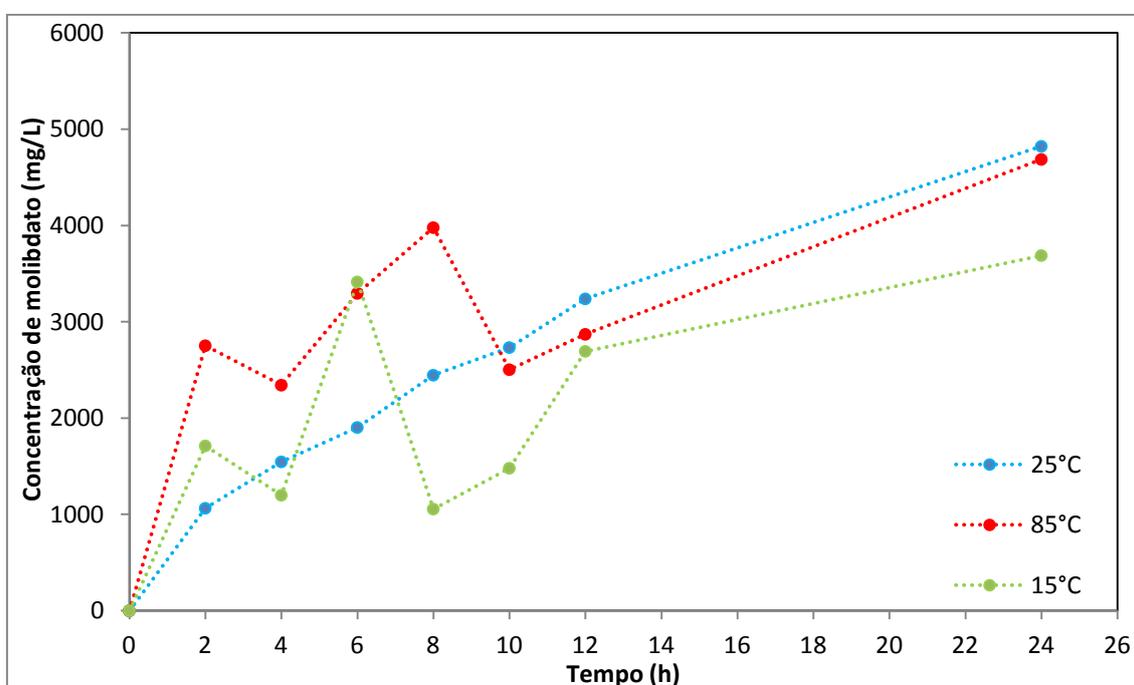


Figura 40. Influência da temperatura na liberação de MoO_4^{2-} para o HDL HTCTe-Mo em água.

Ao analisar a Figura 40 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 41.

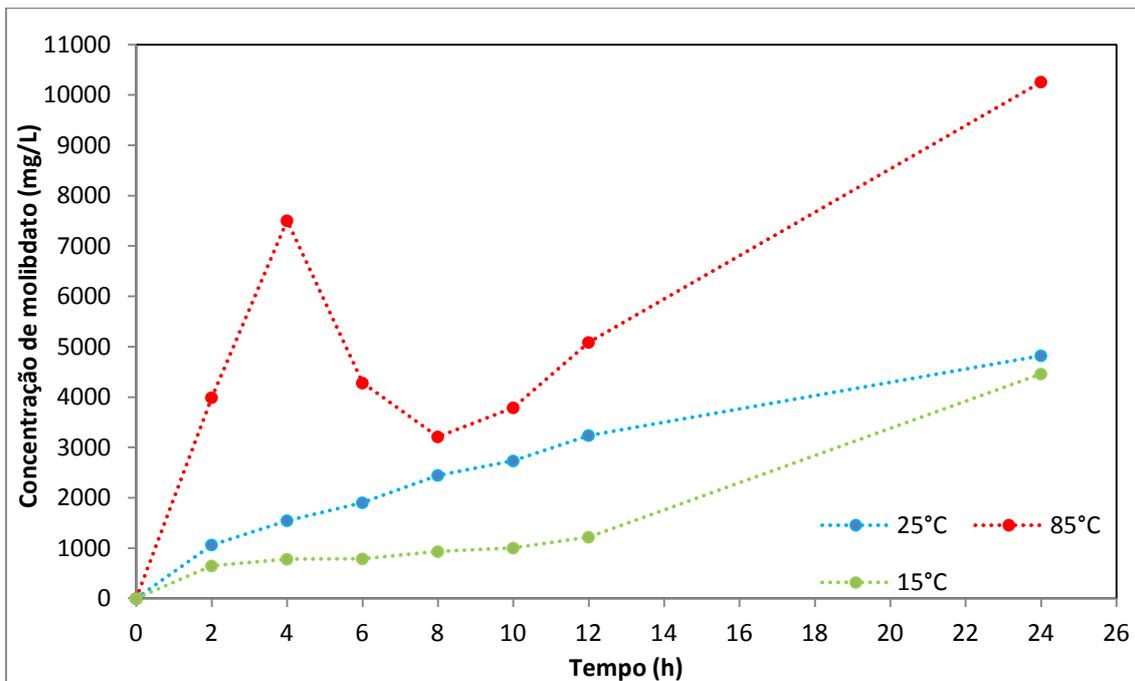


Figura 41. Influência da temperatura na liberação de MoO_4^{2-} para o HDL HTCTe-Mo em NaCl 3,5%.

Ao analisar a Figura 41 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 submetidos a variações de temperatura, 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.

Segundo Li e colaboradores [69], o desempenho de um revestimento orgânico fica comprometido quando o mesmo for exposto à temperaturas superiores à T_g do polímero em questão, pois o revestimento torna-se mais propício a absorver água e conseqüentemente tem sua propriedade de barreira reduzida. Bierwagen e colaboradores [3,70] constataram que abaixo da T_g o polímero se apresenta num estado mais rígido. Enquanto que acima da T_g , o polímero se encontra em um estado onde as cadeias poliméricas adquirem maior mobilidade e volume livre, provocando a abertura de poros na estrutura polimérica.

Esses resultados sugerem que realmente os HDLs podem ser utilizados como aditivos inteligentes. A troca iônica se apresenta como aspecto importante no controle

da permeação do agente corrosivo, cloreto, e também no sincronismo entre a liberação do molibdato e a permeação do revestimento, quando ocorrerem variações de temperatura.

Finalmente é importante avaliar a eficiência do molibdato liberado pelos HDLs como inibidor de corrosão. Em seguida, essa avaliação é feita por impedância eletroquímica e curvas de polarização anódica.

4.7. ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA

Os ensaios de espectroscopia 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 impedância eletroquímica em função do tempo, conforme mostrado na Figura 42.

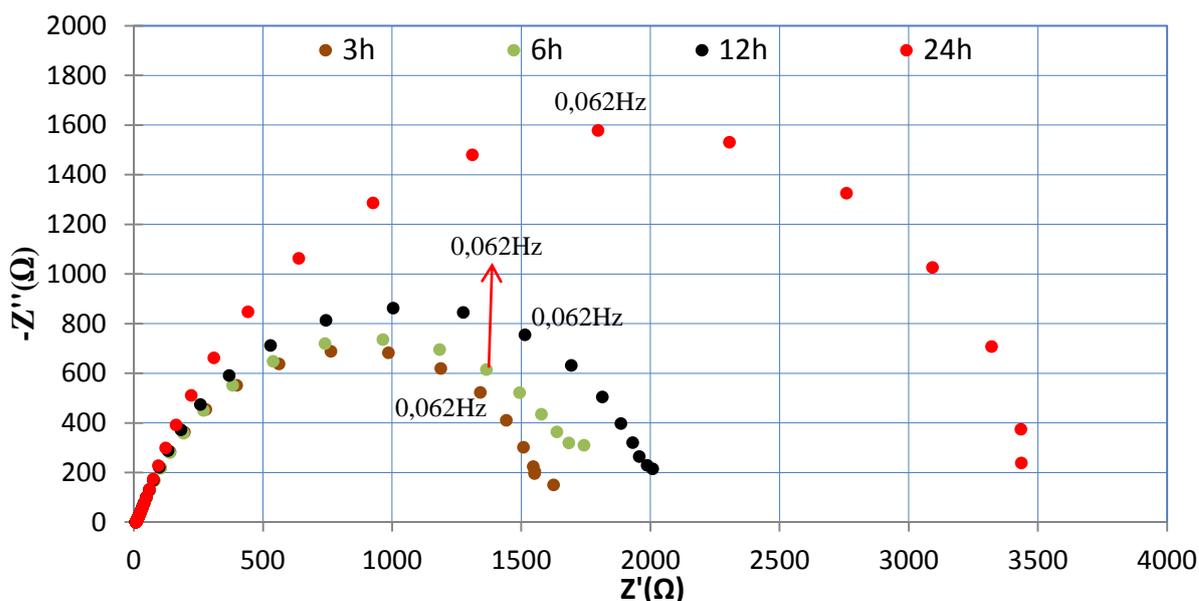


Figura 42. Diagramas de Nyquist para o aço carbono em meio contendo cloreto em presença de HTCTe-Mo para diferentes tempos.

Na Figura 42 é possível observar que os arcos capacitivos aumentam com o tempo, mostrando que o molibdato está sendo liberado e aumentando a proteção anticorrosiva do substrato de aço carbono.

A Figura 43 mostra os diagramas de Nyquist para aço carbono em NaCl 3,5% e soluções com diferentes concentrações de molibdato. Nessa figura pode-se observar que o menor arco capacitivo corresponde à solução de NaCl 3,5%, sugerindo uma menor

resistência de polarização (R_p) em comparação às soluções com molibdato, em torno de $1500 \Omega \cdot \text{cm}^2$.

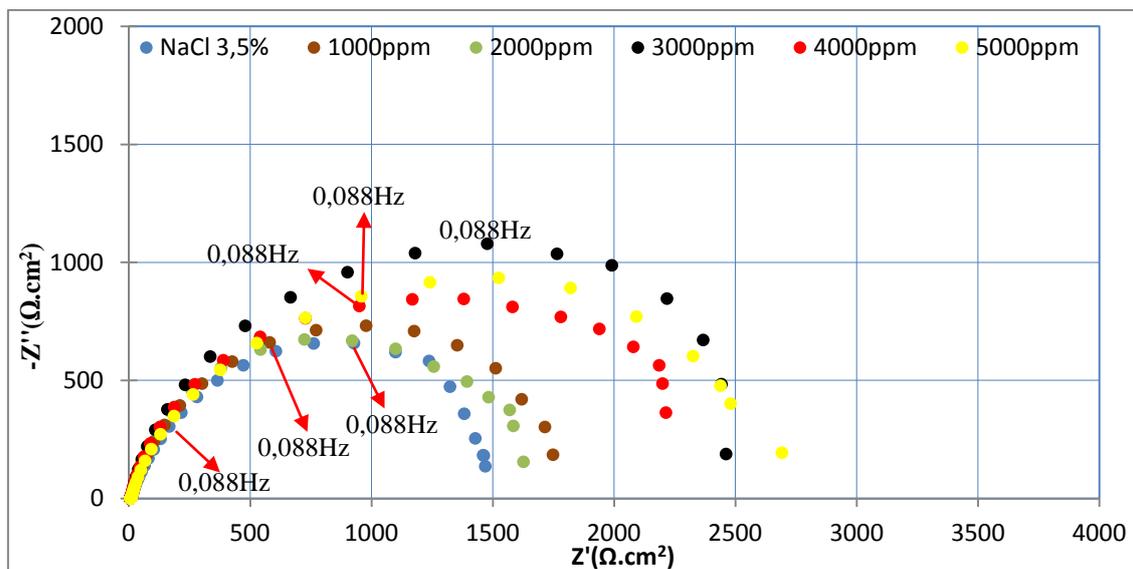


Figura 43. Diagramas de Nyquist para aço carbono em NaCl 3,5% com adição de diversas concentrações de molibdato.

O maior arco capacitivo obtido com solução de molibdato apresenta limite em baixa frequência de aproximadamente $2500 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Esses valores indicam que nessa faixa de concentração a eficiência máxima do molibdato como inibidor é de aproximadamente 40%, valor considerado muito baixo. A influência da concentração de molibdato nessas medidas não é clara. As condições de medida utilizadas não possibilitaram boa definição dos limites dos arcos em baixas frequências ou a presença de arcos indutivos. Sendo assim, optou-se por confirmar a eficiência de inibição do molibdato por curvas de polarização anódica.

4.8. POLARIZAÇÃO ANÓDICA

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

Meio	OCP (V)	Densidade de corrente* (A/cm ²)	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.

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

As curvas de polarização anódica obtidas para as diferentes soluções da Tabela 6 são mostradas na Figura 44.

Na Tabela 6 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 a 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 eficiência de inibição de aproximadamente 97%, devido a liberação de hidroxilas estruturais que provocaram o aumento do pH.

A adição de molibdato eleva levemente o pH quando comparado com a solução de NaCl 3,5%, o mesmo ocorre com HTCTe-Mo, sendo que essa variação não é suficiente para passivar o substrato. Já a adição do HTC eleva o pH da solução para 11,20, sendo este o fator responsável pela grande redução na corrente. A variação do pH nas suspensões dos HDLs é apresentada na Figura 45.

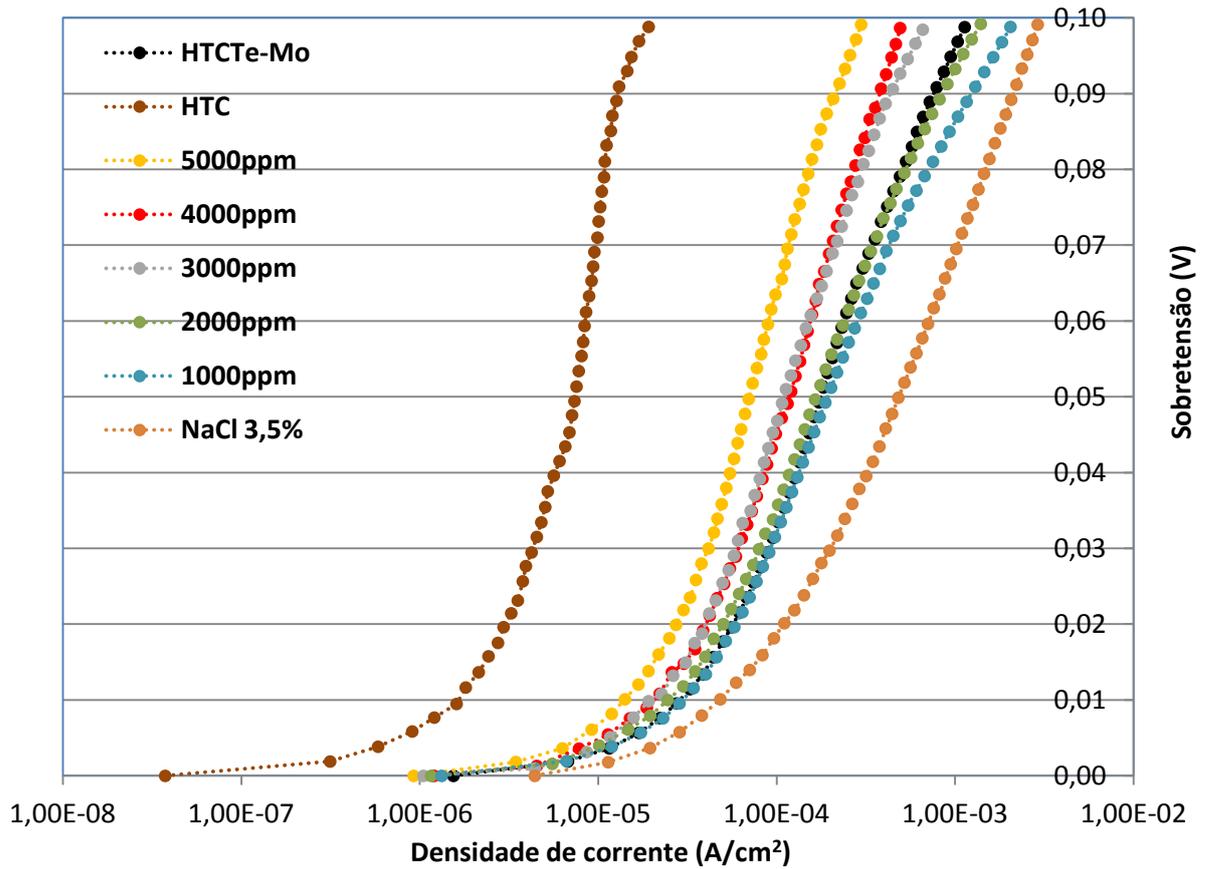


Figura 44. Curvas de polarização anódica para aço carbono em NaCl 3,5% com diferentes concentrações de molibdato, HTC e HTCTe-Mo com 24hs de imersão.

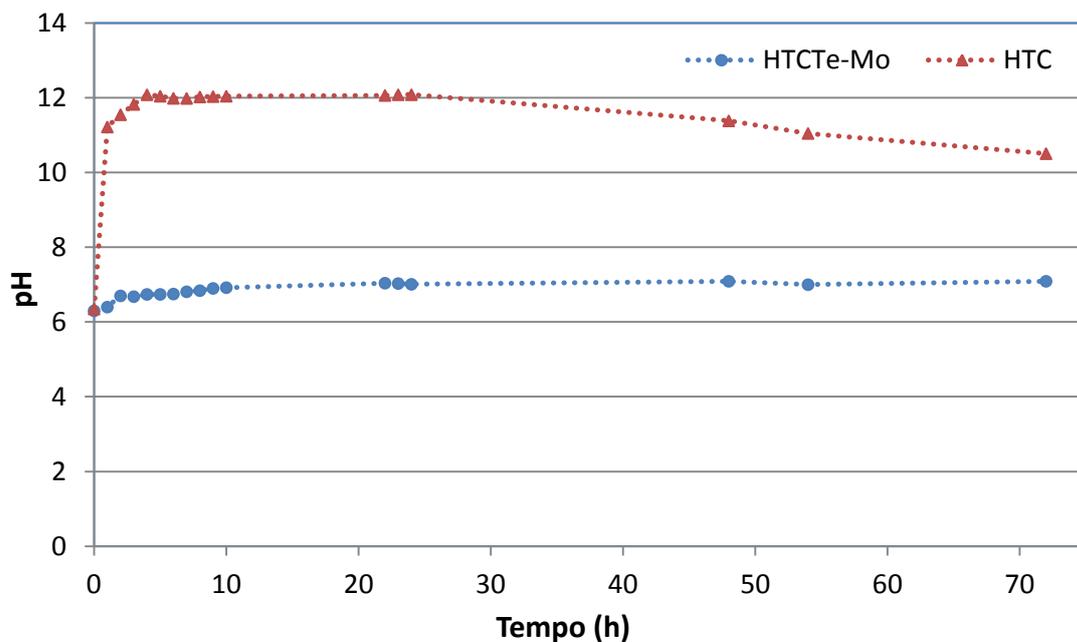


Figura 45. Variação de pH com o tempo para os HDLs HTCTe-Mo e HTC em meio contendo cloreto.

Apesar de o HTC apresentar melhor desempenho comparado com o HTCTe-Mo, porém ele não se enquadra no conceito de aditivo inteligente, pois o seu efeito é devido ao pH. Este fato pode ser observado na Figura 45, onde podemos observar a variação de pH proporcionado pela adição do HTC e HTCTe-Mo em meio contendo cloreto. Além disso, o aumento de pH no interior do revestimento pode ser altamente prejudicial e provocar, por exemplo, delaminação. O aumento ocorre imediatamente no contato entre o HDL e a solução.

A eficiência do molibdato como inibidor nas condições estudadas não estimulam a sua utilização na substituição interlamelar dos HDLs, apesar da literatura reconhecê-lo como um bom inibidor de corrosão para substratos de aço carbono [71,72,73,74], alumínio [60,61] e ainda como aditivo em revestimentos anticorrosivos [75]. 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.

5. CONCLUSÕES

Diante dos resultados obtidos nessa dissertação é possível concluir que:

As rotas de reconstrução com água, tereftalato e glicerol geraram produtos mais cristalinos e aumentaram a área superficial dos HDLs quando comparados com a reconstrução direta na solução já contendo molibdato.

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

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.

Não foi possível quantificar a redução da quantidade de cloreto no meio devido à influência do ânion hidroxila durante as análises de cromatografia iônica.

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. Observou-se também que a área superficial não é o único parâmetro que define a quantidade de molibdato que vai ser liberado. Isso está intimamente ligado com a força com que o molibdato está ligado à estrutura lamelar. Essa força depende do ânion precursor.

A rota de tratamento utilizando o glicerol (HTCGI-Mo) é mais indicada para o armazenamento de inibidores anódicos, pois ela libera inicialmente uma grande quantidade de inibidor, seguida de liberação de pequenas quantidades, isso somente ocorrerá se a concentração inicial liberada do inibidor for suficiente para passivar o substrato, caso contrário pode ocorrer corrosão localizada.

A temperatura é um parâmetro importante para o processo de troca iônica, dobrando a quantidade de molibdato liberado a 85°C quando comparado com a temperatura ambiente, além de acelerar a cinética do processo. Neste caso, o HDL poderia fornecer grande quantidade de molibdato quando o revestimento estivesse envelhecido e o substrato exposto a fim de fornecer proteção extra e retardar o início do processo corrosivo. Contudo, o molibdato mostrou-se como um inibidor de corrosão moderado. Embora sua presença eleve o potencial de corrosão, diminua a corrente anódica e aumente o arco capacitivo na EIE quando comparado com a solução de NaCl 3,5%, esses resultados ficaram abaixo do esperado, visto que na literatura o molibdato é citado como um bom inibidor de corrosão em meios menos agressivos.

As medidas eletroquímicas evidenciam 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.

O HTC apresentou melhor desempenho anticorrosivo comparado com o HTCTe-Mo, porém ele não se enquadra no conceito de aditivo inteligente, pois o seu efeito é devido a elevação do pH. Além disso, o aumento de pH no interior do revestimento pode ser altamente prejudicial e provocar, por exemplo, delaminação.

6. SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

Acidificar a amostra retirada do ensaio de troca iônica com ácido sulfúrico ou nítrico para eliminar a influência da hidroxila no cálculo da quantidade de cloreto. Assim pode-se comprovar de maneira inquestionável a capacidade de troca iônica do HDL. Para isso será necessário que o ânion do ácido em questão não influencie os picos cromatográficos de cloreto e molibdato. Além disso, pode-se trocar a coluna cromatográfica por outra com outra fase estacionária.

Sintetizar um HDL utilizando o cério como cátion formador das lamelas juntamente com um cátion bivalente, para avaliar a possibilidade de utilizá-lo como inibidor catódico, conforme consta na literatura, à medida que a estrutura do HDL sofra degradação.

Substituir o molibdato por outro inibidor de corrosão orgânico, com grupamento aniônico, que seja mais eficiente do que o molibdato na proteção contra a corrosão do aço carbono. Entre os ânions inorgânicos dificilmente algum ânion terá o desempenho melhor do que o molibdato.

7. 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. CORDEIRO, T. Efeito da temperatura no desempenho de revestimentos orgânicos. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, p. 1-140. 2013.
3. 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.
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.; 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.
6. 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.
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. 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.
12. CAVANI, F.; TRIFIRB, F.; VACCARI, A. Hydrotalcite-type anlonlc clays: preparation, properties and applications. **Catalisys Today**, Amsterdam, v. 11, p. 173-301, 1991.
13. 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.
14. BECKER, C. M. Estudo das propriedades mecânicas e antichamas de nanocompósitos HDL/epóxi e compósitos HDL/epóxi/fibra de vidro.. Tese de Doutorado - Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). Porto Alegre, p. 31-32. 2011.
15. CARRADO, K. A.; KOSTAPAPAS, A. Layered double hydroxides (LDHs). **Solid States Ionics**, Amsterdam, v. 26, p. 77-86, 1988.
16. 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.
17. AMINOFF, G.; BROOME, B. **Kungl. Sven. Vetensk. Hundl.** **9**, v. 3, n. 5, p. 23-30, 1930.
18. REICHLLE, W. T. Synthesis of anionic clay minerals (mixed metal hydroxides, hydrotalcite. **Solid States Ionics**, Amsterdan, v. 22, p. 135-141, 1986.

19. 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.
20. 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.
21. BELLOTTO, M.; REBOURS, B.; CLAUSE, O.; LYNCH, J.; BAZIN, D.; ELKAÏN, E. **Journal Phys. Chem.**, v. 100, p. 8527-8532, 1996.
22. 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.
23. 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.
24. 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.
25. GOHA, K.; LIMA, T.; DONG, Z. Application of layered double hydroxides for removal of oxyanions: A review. **Water Research**, v. 42, p. 1343 – 1368, 2008.
26. KOOLI, F.; KOSUGE, K.; HIBINO, T.; TSUNASHIMA, A. Synthesis and properties of Mg-Zn-Al-SO₄ hydrotalcite-like compounds. **Journal of Materials Science**, v. 28, n. 10, p. 2769-2773, 1993.
27. MORPURGO, S.; JACONO, M. L.; PORTA, P. Pillared Hydroxycarbonates and Mixed Oxides - Part 1. Copper-Zinc-Cobalt-Aluminium System. **Journal of Materials Chemistry**, v. 4, n. 2, p. 197-204, 1994.

28. OOKUBO, A.; OOI, K.; HAYASHI, H. Preparation and Phosphate Ion-Exchange Properties of a Hydrotalcite-like Compound. **Langmuir**, v. 9, p. 1418-1422, Março 1993.
29. MIYATA, S. Anion-exchange properties of hydrotalcite-like compounds. **Clays and Clay Minerals**, v. 31, p. 305-311, Agosto 1983.
30. HOU, X.; BISH, D. L.; WANG, S.; JOHNSTON, C. T. ; KIRKPATRICK, R. J. Hydration, expansion, structure, and dynamics of layered double hydroxides. **American Mineralogist**, v. 88, p. 167-179, 2003.
31. 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.
32. GERDS, N.; KATIYAR, V.; KOCH, C. BENDER; R., JENS; PLACKETT, D.; CHRISTIAN, 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.
33. 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.
34. HE, J.; LI, B.; EVANS, D. G.; DUAN, X. Synthesis of layered double hydroxides in an emulsion solution. **Colloids and Surfaces: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 251, p. 191-196., 2004.
35. CLIMENT, M. J.; CORMA, A.; IBORRA, S.; EPPING, K. Increasing the basicity and catalytic activity of hydrotalcites by different synthesis procedures. **Journal of Catalysis**, v. 225, p. 316-326., 2004.
36. 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.

37. 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.
38. CRESPO, I.; BARRIGA, C.; RIVESB, V.; ULIBARRI, M. A. Intercalation of iron hexacyano complexes in Zn,Al-hydrotalcite. **Solid State Ionics**, v. 101-103, p. 729-735, 1997.
39. CIOCAN, C. E.; DUMITRIUB, E.; CACCIAGUERRA, T.; FAJULAA, F.; HULEA, V. New approach for synthesis of Mo-containing LDH based catalysts. **Catalysis Today**, v. 198, p. 239– 245, 2012.
40. BOEHM, H. P.; STEINLE, J.; VIEWEGER, C. $[Zn_2Cr(OH)_6]X \cdot 2H_2O$, New Layer Compounds Capable of Anion Exchange and Intracrystalline Swelling. **Angewandte Chemie International**, v. 16, n. 4, p. 265–266, Abril 1977.
41. 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.
42. 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.
43. KAMEDA, T.; KODAMA, A.; FUBASAMI, Y.; KUMAGAI, S.; YOSHIOKA, T. Removal of SO_2 with a Mg-Al oxide slurry via reconstruction of a Mg-Al layered double hydroxide. **Chemosphere**, v. 88, p. 250–254, 2012.
44. PEREZ, M. R.; BARRIGA, C.; FERNANDEZ, J. M.; RIVES, V.; ULIBARRI, M. A. 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.
45. 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.

46. 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.
47. DREZDZON, M. A. Synthesis of Isopolymetalate-Pillared Hydrotalcite via Organic-Anion-Pillared Precursors. **Inorganic Chemistry**, v. 27, p. 4628-4632., 1988.
48. ULIBARRI, M. A.; LABAJOS, F. M.; RIVES, V.; TRUJILLANO, R.; KAGUNYA, W.; JONES, W. Comparative Study of the Synthesis and Properties of Vanadate-Exchanged Layered Double Hydroxides. **Inorganic Chemistry**, v. 33, n. 12, p. 2592-2599, 1994.
49. SHOULDICE, G. T. D.; CHOI, P. Y.; KOENE, B. E.; NAZAR, L. F.; RUDIN, A. A novel way to study the initial stages of soap-free emulsion polymerizations: The intercalation of polystyrene oligomers into hydrotalcite. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, v. 33, p. 1409–1417, Julho 1995.
50. 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.
51. YANG, W.; KIM, Y.; LIU, P. K. T.; SAHIMI, M.; TSOTSIS, T. 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.
52. 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.
53. 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.

54. CHAKRABORTY, J.; SENGUPTA, S.; CHAKRABORTY, M.; GHOSH, S.; MALLIK, S.; DAS, K. L.; BASU, 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.
55. LEROUX, F.; BESSE, J. P. Clay Surfaces: Fundamentals and Applications. London: Elsevier, 2004.
56. 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.
57. ÁLVAREZ, D.; COLLAZO, A.; HERNÁNDEZ, M.; NÓVOA, X. R.; PÉREZ, C. Corrosion Protective Properties of Hydrotalcites Doped Hybrid Sol-gel Coatings on Aluminium Substrates. **Materials Science Forum**, v. 636-637, p. 996-1003, 2010.
58. 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.
59. LIN, J. K.; UAN, J. Y. Formation of Mg,Al-hydrotalcite conversion coating on Mg alloy in aqueous $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ and corresponding protection against corrosion by the coating. **Corrosion Science**, v. 51, p. 1181–1188, 2009.
60. YU, X. 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.
61. YU, X.; WANG, J.; ZHANG, M.; YANG, P.; YANG, L.; 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.
62. EVANS, D. G.; SLADE, R. C. T. Structural Aspects of Layered Double Hydroxides. **Struct Bond**, v. 119, p. 1–87, 2006.

63. 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.**, v. 2, n. 9, p. 275-282, 2011.
64. CULLITY, B. D. Elements of X-Ray Diffraction. Massachusetts: Addison-Wesley, v. I, 1956.
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. EITH, C.; KOLB, M.; RUMI, A.; SEUBERT, A. **Práticas em cromatografia de íons: Uma Introdução**. Metrohm Ltda. Herisau, Suíça. 2006.
67. 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.
68. HANSEN, H. C. B.; TAYLOR, R. M. The Use of Glycerol Intercalates in the Exchange of CO_3^{2-} with SO_4^{2-} , NO_3^- or Cl^- in Pyroaurite-Type Compounds. **Clay Minerals**, v. 26, p. 311-327, 1991.
69. LI, J.; JEFFCOATE, C. S.; BIERWAGEN, G. P.; MILLS, D. J.; TALLMAN, D. E. Thermal Transition Effects and Electrochemical Properties in Organic Coatings: Part 1 -Initial Studies on Corrosion Protective Organic Coatings. **Corrosion**, v. 54, p. 763–771, 1998.
70. BIERWAGEN, G. P.; TALLMAN, D. E. Choice and measurement of crucial aircraft coatings system properties. **Progress in Organic Coatings**, v. 41, p. 201–216, 2001.
71. VUKASOVICH, M. S.; FARR, J. P. G. Molybdate in corrosion inhibition - a review. **Polyhedron**, v. 5, n. 1, p. 551-559, 1986.

72. 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.
73. MU, G.; XIANGHONG, L.; QING, Q.; ZHOU, J. Molybdate and tungstate as corrosion inhibitors for cold rolling steel in hydrochloric acid solution. **Corrosion Science**, v. 48, p. 445–459, 2006.
74. 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.
75. KILLEFER, D. H. Molybdenum Compounds: Their Chemistry and Technology. **Interscience**, New York, n. 163, p. 163-165, 1952.