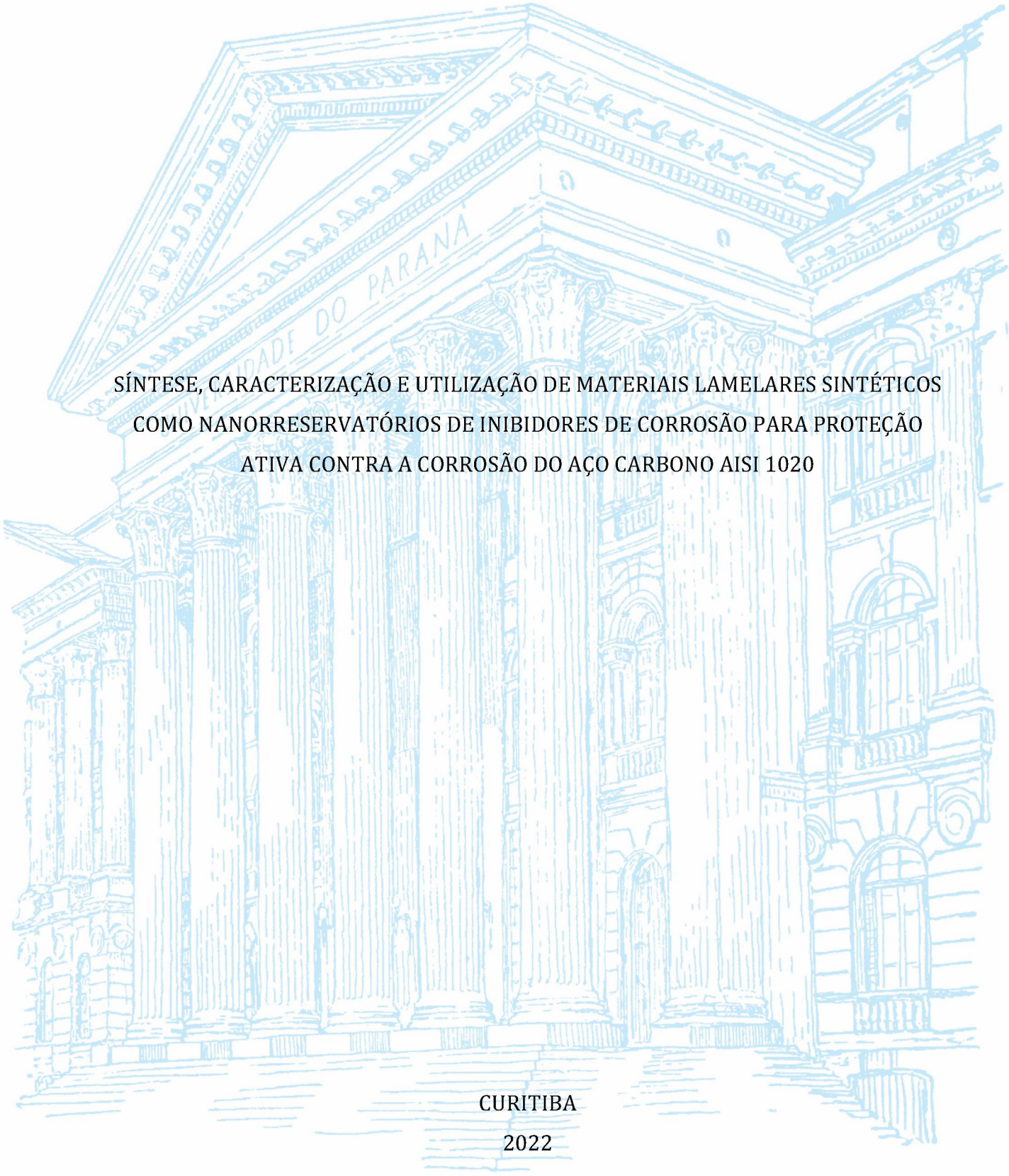
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

DÉBORA ABRANTES NUNES LEAL



SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E UTILIZAÇÃO DE MATERIAIS LAMELARES SINTÉTICOS COMO NANORRESERVATÓRIOS DE INIBIDORES DE CORROSÃO PARA PROTEÇÃO ATIVA CONTRA A CORROSÃO DO AÇO CARBONO AISI 1020

CURITIBA

2022

DÉBORA ABRANTES NUNES LEAL

SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E UTILIZAÇÃO DE MATERIAIS LAMELARES SINTÉTICOS COMO NANORRESERVATÓRIOS DE INIBIDORES DE CORROSÃO PARA PROTEÇÃO ATIVA CONTRA A CORROSÃO DO AÇO CARBONO AISI 1020

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais - PIPE, Setor de Tecnologia, da Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Doutora em Engenharia e Ciência dos Materiais.

Orientadora: Prof.ª Dr.ª Cláudia E. B. Marino

Coorientador: Prof. Dr. Fernando Wypych

CURITIBA

2022

DADOS INTERNACIONAIS DE CATALOGAÇÃO NA PUBLICAÇÃO (CIP)
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SISTEMA DE BIBLIOTECAS – BIBLIOTECA CIÊNCIA E TECNOLOGIA

Leal, Débora Abrantes Nunes
Síntese, caracterização e utilização de materiais lamelares sintéticos como nanorreservatórios de inibidores de corrosão para proteção ativa contra a corrosão do aço carbono AISI 1020. / Débora Abrantes Nunes Leal. – Curitiba, 2022.
1 recurso on-line : PDF.

Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais.
Orientadora: Profa. Dra. Cláudia E. B. Marino.
Coorientador: Prof. Dr. Fernando Wypych.

1. Engenharia. 2. Ciência dos Materiais. 3. Revestimentos protetores. 4. Corrosão. I. Marino, Cláudia E. B. II. Wypych, Fernando. III. Universidade Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais. IV. Título.

Bibliotecário: Nilson Carlos Vieira Junior CRB-9/1797

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da tese de Doutorado de **DÉBORA ABRANTES NUNES LEAL** intitulada: **SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E UTILIZAÇÃO DE MATERIAIS LAMELARES SINTÉTICOS COMO NANORRESERVATÓRIOS DE INIBIDORES DE CORROSÃO PARA PROTEÇÃO ATIVA CONTRA A CORROSÃO DO AÇO CARBONO AISI 1020**, sob orientação da Profa. Dra. CLAUDIA ELIANA MARINO ZARBIN , que após terem inquirido a aluna e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

A outorga do título de doutora está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 18 de Fevereiro de 2022.

Assinatura Eletrônica
03/03/2022 16:34:44.0
CLAUDIA ELIANA MARINO ZARBIN
Presidente da Banca Examinadora

Assinatura Eletrônica
04/03/2022 09:38:30.0
CARLOS MAURICIO LEPIENSKI
Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica
04/03/2022 13:31:27.0
MARIO GUERREIRO SILVA FERREIRA
Avaliador Externo (UNIVERSIDADE DE AVEIRO)

Assinatura Eletrônica
09/03/2022 09:50:54.0
JOÃO ANDRÉ DA COSTA TEDIM
Avaliador Externo (UNIVERSIDADE DE AVEIRO)

Assinatura Eletrônica
04/03/2022 15:43:04.0
EMERSON HENRIQUE DE FARIA
Avaliador Externo (UNIVERSIDADE DE FRANCA)

Assinatura Eletrônica
03/03/2022 11:06:30.0
FERNANDO WYPYCH
Coorientador(a) (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, pela minha vida e saúde, e por sempre me dar força e coragem para vencer novos desafios.

À Universidade Federal do Paraná e ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais pela infraestrutura e pela oportunidade de desenvolver esse trabalho. À CAPES agradeço pelo apoio financeiro no Brasil e no Exterior.

Aos meus orientadores, Prof. Cláudia Marino e Prof. Fernando Wypych, meus sinceros agradecimentos por toda ajuda e direcionamento, pelos conhecimentos que me foram passados, por sempre terem me motivado e apoiado durante a trajetória do desenvolvimento desta pesquisa de doutorado.

Ao prof. João Tedim agradeço por ter me recebido no seu grupo de pesquisa (laboratório SECoP) na Universidade de Aveiro, por todos os conhecimentos, dicas e direcionamentos, e por todo o suporte que me proporcionou durante o meu período de Doutorado Sanduíche em Portugal.

Agradeço aos professores membros da banca, Prof. Dr. Maurício Lepienski, Prof. Dr. João Tedim, Prof. Dr. Mário Ferreira e Prof. Dr. Emerson de Faria, por terem aceitado me avaliar e por todas as contribuições que foram feitas para a melhoria deste trabalho.

Gostaria também de agradecer a todos os colegas e amigos do GBioCorr, bem como do LAQMA. Em especial, à Francyelle Calegari pela amizade e por todas as contribuições. À Renata Morais agradeço pela parceria e pela sempre boa vontade em ajudar. Agradeço à Anne Sotiles pela amizade e por toda ajuda. Ao Gabriel Machado agradeço pela parceria nas publicações científicas.

Também agradeço aos colegas do laboratório SECoP da Universidade de Aveiro. Em especial, à Isabel Sousa, à Cristina Neves, à Marina Menucci, à Olga Kaczerewska e à Alena Kuznetsova, agradeço pela amizade e pelas discussões e ensinamentos no laboratório.

Agradeço à minha família, em especial ao meu marido Davidson Leal, por sempre ter me apoiado e motivado a vencer grandes desafios, por todo amor e pela compreensão durante minha ausência. Agradeço aos meus pais, Umberto Leal e Raquel Leal, e a minha irmã, Daniela Leal, pelo incentivo aos meus estudos, por todo carinho e por sempre estarem ao meu lado, apesar da distância.

Agradeço por fim, a todas as pessoas que de alguma forma contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho.

"There are no secrets to success. It is the result of preparation, hard work, and learning from failure."

Colin Powell

PREFÁCIO

A corrosão e o desgaste de materiais são fenômenos responsáveis por grandes prejuízos econômicos, ambientais e até mesmo de vidas, quando ocorrem falhas em estruturas devido aos processos corrosivos. O uso de revestimentos orgânicos (tintas) é o método mais empregado para a proteção anticorrosiva devido ao seu baixo custo e facilidade de aplicação. No entanto, esse tipo de proteção perde sua eficácia quando ocorrem danos na integridade do filme de revestimento, permitindo o contato do metal com espécies agressivas e resultando no início da corrosão. Estima-se que cerca de três trilhões de dólares são gastos anualmente devido aos danos causados pela corrosão, então sistemas de proteção efetivos e duráveis são altamente demandados pelas mais diversas indústrias. O novo sistema de proteção proposto neste trabalho, combina dois tipos de nanorreservatórios lamelares inorgânicos a base de zinco e zinco/alumínio, contendo os inibidores de corrosão molibdato e gluconato, para serem aditivados em revestimento orgânico, a fim de obter um revestimento inteligente que libera inibidores de corrosão sob demanda e captura íons agressivos do meio, portanto, aumentando a eficiência e durabilidade da proteção do aço, de maneira ativa. Ressalta-se que a presente proposta de utilização de nanorreservatórios inorgânicos à base de zinco e alumínio, e do inibidor de corrosão gluconato, atóxico, é um importante passo para a redução do impacto ambiental dos aditivos e inibidores de corrosão comerciais, que geralmente possuem elevada toxicidade. Somado a isso, o efeito superior da atuação conjunta do molibdato e gluconato na proteção contra a corrosão do aço carbono, viabiliza ainda mais a redução da quantidade de inibidores tóxicos utilizada.

Parte do trabalho envolvido na elaboração desta tese de doutorado foi realizado durante o período de doutorado sanduíche na Universidade de Aveiro sob supervisão do Prof. João André da Costa Tedim, no âmbito do projeto CAPES – PrInt - Programa Institucional de Internacionalização, número 88887.468259/2019-00e contou com a parceria entre os seguintes pesquisadores e instituições:

- Profª. Drª. Cláudia E. B. Marino – Grupo de Biomateriais, Eletroquímica e Corrosão da Universidade Federal do Paraná – Brasil;
- Prof. Dr. Fernando Wypych – Laboratório de Química de Materiais Avançados da Universidade Federal do Paraná – Brasil;
- Prof. Dr. João Tedim e Drª. Isabel Souza – Centro de Investigação em Materiais Cerâmicos e Compósitos (CICECO) da Universidade de Aveiro – Portugal;
- Dr. Frederico Maia - *SmallMaTek*– PT - empresa voltada para soluções inovadoras e de alta eficiência para a proteção de estruturas metálicas contra a corrosão, fornecendo aditivos anticorrosivos inteligentes, de alto custo-benefício e baixo impacto ambiental.

RESUMO

Os revestimentos orgânicos tradicionais (tintas) funcionam como uma barreira física, impedindo o contato entre o metal e o meio agressivo, atuando apenas de forma passiva. Essa proteção passiva se torna rapidamente ineficiente quando a barreira física é danificada e expõe o substrato ao meio corrosivo. Como alternativa inovadora aos revestimentos tradicionais, os Revestimentos Inteligentes protegem o substrato metálico de maneira estímulo-responsiva e/ou ativa, aumentando assim, a eficiência e durabilidade da proteção anticorrosiva. As propriedades ativas dos revestimentos inteligentes são fornecidas pela incorporação de micro ou nanorreservatórios estímulo-responsivos em sua formulação, os quais armazenam inibidores de corrosão e promovem sua liberação apenas sob demanda e em locais específicos. Esse estudo propõe a preparação de um novo revestimento inteligente, contendo materiais lamelares trocadores iônicos (hidróxido duplo lamelar - HDL e hidroxissal lamelar - HSL) como nanorreservatórios dos inibidores de corrosão gluconato e molibdato, respectivamente, para a proteção contra a corrosão do aço-carbono AISI 1020. O HSL-molibdato (HSL-Molib) foi sintetizado pelo método de co-precipitação por aumento de pH e reação de troca iônica, enquanto o HDL-gluconato (HDL-Gluc) utilizado foi um produto comercial. Também foi sintetizado o HSL trocador catiônico gordaita (Na-G) pelo método de hidrólise do óxido (ZnO), com tentativa sem sucesso de intercalação do inibidor de corrosão Ce^{3+}. Os materiais foram caracterizados por difração de raios X (XRD), espectroscopia vibracional na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), espectrometria de emissão óptica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES), análises termogravimétricas (TGA e DTG), microscopias eletrônicas de varredura (SEM) e de transmissão (TEM) e os estudos de liberação dos inibidores de corrosão foram realizados utilizando espectroscopia na região do ultravioleta-visível (UV-Vis). Os resultados revelaram que a quantidade de gluconato liberado pelo HDL em solução salina foi 4,5 vezes maior (% m/m em 7 dias de imersão) em comparação com a liberação do molibdato pelo HSL. Para os estudos de corrosão, foram realizadas análises visuais de corrosão e ensaios eletroquímicos, usando as técnicas de polarização potenciodinâmica e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS). Pela técnica de polarização potenciodinâmica foi verificado que a combinação dos inibidores gluconato (gluc) e molibdato (molib) em solução salina, nas proporções molares de 50%Molib/50%Gluc e 80%Molib/20%Gluc demonstraram efeito superior para a proteção contra a corrosão do aço, após 1 h de imersão, com eficiências de inibição (E.I.) de 92% e 90,5%, respectivamente. As análises de EIS confirmaram o efeito protetivo superior da proporção 80%Molib/20%Gluc, com valores de resistência de polarização (R_P) desde 2 até 7 vezes superior em relação às outras proporções dos inibidores combinados, para tempos de 1 h, 24 h e 7 dias de imersão do aço em solução de NaCl. Nos ensaios de corrosão em que os nanorreservatórios HDL-Gluc e HSL-Molib foram adicionados na solução salina, mantendo-se as proporções dos inibidores em solução, verificou-se por EIS o melhor comportamento protetivo (em relação às outras proporções estudadas) para a combinação HSL+HDL80%Molib/20%Gluc, com E.I. de 93,7%, 93,6% e 91,5% para os tempos de 1 h, 24 h e 7 dias de imersão, respectivamente, corroborando com os estudos dos inibidores em solução. A incorporação (5% m/m) da composição de nanorreservatórios HSL+HDL80%Molib/20%Gluc em revestimento epoxídico forneceu um melhor desempenho de proteção contra a corrosão ao aço, mesmo para longos tempos de exposição em solução salina (30 dias), em comparação com o revestimento sem aditivos. O melhor desempenho do revestimento contendo os nanorreservatórios

(revestimento inteligente) foi atribuído ao efeito protetivo superior dos inibidores de corrosão gluconato e molibdato utilizados conjuntamente, bem como à combinação dos comportamentos de liberação sob demanda pelos nanorreservatórios HSL-Molib e HDL-Gluc.

Palavras-chave: corrosão; inibidores de corrosão; revestimentos inteligentes; hidroxissais lamelares; hidróxidos duplos lamelares; técnicas eletroquímicas.

ABSTRACT

The traditional organic coatings (paints) act as a physical barrier, preventing contact between the metal and the aggressive medium, acting only in a passive manner. This passive protection becomes inefficient when the physical barrier is damaged, and the substrate is exposed to the corrosive medium. An innovative alternative to the traditional coatings, the Smart Coatings protect the metallic substrate in an active manner, increasing the efficiency and durability of the anti-corrosion protection. The active properties of the smart coatings are provided by the incorporation of stimuli-responsive micro or nanocontainers in their formulation, which store corrosion inhibitors and promote their release only on-demand and in specific sites. This study proposes the preparation of a new smart coating, containing layered ion-exchanger materials (layered double hydroxide - LDH and layered hydroxide salt - LHS) as nanocontainers of gluconate and molybdate corrosion inhibitors, respectively, for corrosion protection of carbon steel AISI 1020. LHS-molybdate was synthesized by the co-precipitation method by increasing pH and anion exchange reaction, while the LDH-gluconate used was a commercial product. In addition, the LHS cation-exchanger gordaite (Na-G) was synthesized by the oxide hydrolysis method (ZnO), with an unsuccessful attempt to intercalate the Ce^{3+} corrosion inhibitor. The materials were characterized by X-ray diffraction (XRD), Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), inductively coupled plasma - optical emission spectroscopy (ICP-OES), thermogravimetric analysis (TGA and DTG), scanning (SEM) and transmission (TEM) electron microscopies, and the release studies of the corrosion inhibitors were performed using ultraviolet-visible (UV-Vis) absorption spectroscopy. The results revealed that the amount of gluconate released from LDH in saline solution was about 4.5 times greater (wt.% for 7 days of immersion) compared to the release of molybdate from the LHS. For corrosion studies, visual corrosion tests and electrochemical measurements were performed, using the techniques of potentiodynamic polarization (PP) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). By the PP technique, it was verified that the combinations of gluconate (gluc) and molybdate (molyb) inhibitors in saline solution, in the molar proportions of 50%Molyb/50%Gluc and 80%Molyb/20%Gluc, provided a superior effect for the corrosion protection of steel, after 1 h of immersion, with inhibition efficiencies (I.E.) of 92% and 90.5%, respectively. EIS measurements confirmed the superior protective effect of the 80%Molyb/20%Gluc ratio, with polarization resistance values (R_P) from 2 to 7 times higher than the other proportions of the combined inhibitors, for 1 h, 24 h, and 7 days of immersion of the steel in NaCl solution. In the corrosion studies in which the nanocontainers LDH-gluc and LHS-molyb were added to the saline solution, maintaining the same proportions as the free inhibitors in solution, the best protective behavior verified by EIS (compared to the other studied proportions) was for the combination LHS+LDH80%Molyb/20%Gluc, with I.E. of 93.7%, 93.6% and 91.5% for 1 h, 24 h and 7 days of immersion, respectively, corroborating with the studies of free inhibitors in solution. The addition (5 wt.%) of the LHS+LDH80%Molyb/20%Gluc nanoreservoirs composition in an epoxy coating provided a better corrosion protection performance to steel, even for long exposure times in saline solution (30 days), compared to the coating without additives. The better performance of the coating containing the nanoreservoirs (smart coating) was attributed to the superior protective effect of the conjoined use of gluconate and molybdate corrosion inhibitors, as well as the combination of on-demand release behaviors by the LHS-molyb and LDH-gluc nanoreservoirs.

Keywords: corrosion; corrosion inhibitors; smart coatings; layered hydroxide salt; layered double hydroxide; electrochemical techniques.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1: Representação esquemática simplificada da degradação de um revestimento tradicional por processos físico-químicos. 21

FIGURA 2: Representação esquemática da proteção ativa contra a corrosão (mecanismo estímulo-responsivo) fornecido pelos revestimentos inteligentes. 22

FIGURA 3: Relação de artigos científicos publicados ao ano com os temas proteção contra a corrosão e HDL ou HSL e Sinergismo em revestimentos inteligentes. 24

FIGURA 4: Representação esquemática da estrutura de um hidróxido duplo lamelar (HDL) de magnésio e alumínio na razão molar Mg^{2+}:Al^{3+} de 2:1, intercalado com íons carbonato ($Mg_4Al_2(OH)_{12}(CO_3)\cdot 3H_2O$) (ARAKCHEEVA et al., 1996). 26

FIGURA 5: Representação esquemática da estrutura do hidroxinitrato de zinco ($Zn_5(OH)_8(NO_3)_2\cdot 2H_2O$) (STÄHLIN & OSWALD, 1970). 29

FIGURA 6: Representação da estrutura química do ânion gluconato 37

FIGURA 7: Representação da estrutura química do ânion molibdato. 38

FIGURA 8: Representação esquemática de um revestimento aditivado com microcápsulas contendo um agente formador de filme (resina) e o efeito "self-healing" desse revestimento quando ocorre a propagação de trincas. 42

FIGURA 9: Representação esquemática do mecanismo de proteção ativa promovida por um revestimento aditivado com microcápsulas duplamente estímulo-responsivas. 44

FIGURA 10: Representação esquemática do mecanismo de proteção ativa promovida por um revestimento aditivado com nanorreservatórios sensíveis ao pH 45

FIGURA 11: Representação esquemática do mecanismo de proteção ativa de um revestimento contendo material lamelar (HDL ou HSL) como nanorreservatório de inibidor de corrosão. 49

FIGURA 12: Fotografia obtida após secagem e moagem do HDL-Gluc comercial. 53

FIGURA 13: Fotografia obtida após síntese, purificação, secagem e moagem do hidroximolibdato de zinco 56

FIGURA 14: Representação esquemática de um material lamelar trocador aniônico, com indicação dos espaçamentos estruturais. 58

FIGURA 15: Fluxograma das metodologias utilizadas desde a síntese e caracterização dos nanorreservatórios lamelares até sua aplicação na proteção contra a corrosão do aço. 64

FIGURA 16: Fotografia de uma amostra de aço AISI 1020 antes da imersão no meio corrosivo, usada nos testes visuais de corrosão. 66

FIGURA 17: Fotografias do eletrodo de trabalho vertical (com vistas frontal e lateral) e montagem da célula eletroquímica de três eletrodos. 69

FIGURA 18: Espectro de Nyquist (a) representando os dados de impedância de um metal em solução (b) e o respectivo circuito equivalente (Randles) do sistema eletroquímico (c). 73

FIGURA 19: Espectro de Bode representando os dados de impedância de um metal em solução. 74

FIGURA 20: Fotografias dos eletrodos de trabalho em tubos de acrílico de 3,3 cm^2 (com vista superior) e montagem da célula eletroquímica de três eletrodos. 76

FIGURA 21: Fotografias das placas de aço carbono AISI 1020 revestidas com (a) revestimento epoxídico sem aditivos, (b) revestimento epoxídico contendo os inibidores molibdato e o gluconato (80%Molib/20%Gluc), e (c) revestimento epoxídico com 5 % (m/m) de nanorreservatórios HSL-Molib e HDL-Gluc na proporção HSL+HDL80%Molib/20%Gluc. 79

FIGURA 22: Fotografia (a) do eletrodo de trabalho do sistema revestido com área de 9,6 cm^2 e defeito de 4 mm, e (b) montagem da célula eletroquímica de três eletrodos. 79

FIGURA 23: Fluxograma relacionado aos estudos de resistência a corrosão do aço carbono, técnicas eletroquímicas e diferentes meios de análise avaliados. 80

FIGURA 24: Fotografias das placas de aço AISI 1020 após imersão por 2 h, 1 dia e 3 dias em solução de NaCl (50 mmol/L) com e sem 5 mmol/L de inibidor de corrosão. 82

FIGURA 25: Curvas de polarização potenciodinâmica (velocidade de varredura de 1 mV/s) do aço carbono AISI 1020 após 1 h de imersão em solução de NaCl (0,05 mol/L) com e sem adição de 5 mmol/L de inibidor (gluconato, nitrito ou molibdato)..... 85

FIGURA 26: Curvas de polarização potenciodinâmica (velocidade de varredura de 1 mV/s) do aço carbono AISI 1020 após 1 h de imersão em solução de NaCl (0,05 mol/L) com e sem adição de concentração total de 5 mmol/L de inibidores (sistema Molibdato/Gluconato ou Molibdato/Nitrito). 89

FIGURA 27: Gráfico de Eficiência de Inibição (E.I.) versus proporção de inibidores do sistema Molibdato/Nitrito..... 91

FIGURA 28: Gráfico de Eficiência de Inibição (E.I.) versus proporção de inibidores do sistema Molibdato/Gluconato..... 92

FIGURA 29: Espectros de XPS em alta resolução para Fe 2p, O 1s, Mo 3d e C 1s, para as amostras de aço AISI 1020 após 24 h de imersão em solução de NaCl (0,05 mol/L) (a) com 5 mmol/L de gluconato, (b) 2,5 mmol/L de gluconato + 2,5 mmol/L de molibdato, (c) 5 mmol/L de molibdato e (d) sem inibidor. O (e) aço não imerso também foi analisado para comparação. As fotografias das amostras de aço após secagem ao ar estão apresentadas ao lado de seus respectivos espectros, e o círculo vermelho indica a região onde as medidas foram feitas..... 95

FIGURA 30: Espectros de FTIR da superfície de amostras de aço AISI 1020 (a) não imerso, ou após 24 h de imersão em solução de NaCl (0,05 mol/L) (b) com 5 mmol/L de gluconato, (c) 2,5 mmol/L de molibdato + 2,5 mmol/L de gluconato, (d) 5 mmol/L de molibdato e (e) sem inibidor. 99

FIGURA 31: Espectros de Nyquist obtidos para o aço imerso em solução de NaCl (0,05 mol/L) puro ou contendo 5 mmol/L de inibidor de corrosão do sistema Molibdato/Gluconato em diferentes proporções após 1 h (a), 24 h (b) e 7 dias (c) de imersão, em potencial AC de 10 mV e potencial DC igual ao potencial de circuito aberto, na faixa de frequência de 10^5 a 10^{-2} Hz. 101

FIGURA 32: Difratogramas de raios X dos hidroxissais lamelares HAZ e HMZ-(T3, T2, T4 e T5). 106

FIGURA 33: Difratogramas de raios X do HNZ antes (a) e depois (b) da tentativa de troca com ânions molibdato. 107

FIGURA 34: Espectros de FTIR dos hidroxissais lamelares HAZ, HMZ-(T3,T2, T4 e T5). 108

FIGURA 35: Espectros Raman dos hidroxissais lamelares HAZ (a) e HMZ (b). 112

FIGURA 36: Curvas de TGA e DTG do hidroxissal lamelar HAZ. 114

FIGURA 37: Curvas de TGA e DTG do hidroxissal lamelar HMZ 115

FIGURA 38: Imagens de SEM dos hidroxissais lamelares HAZ (a e c) e HMZ (b e d). 117

FIGURA 39: Imagens de TEM das nanopartículas de HMZ. 117

FIGURA 40: Gráficos de (a) absorbância no UV-Vis para diferentes concentrações de molibdato na faixa de 200 nm a 275 nm; e (b) curva analítica de Absorbância versus Concentração de molibdato obtida para o comprimento de onda de 208 nm. 118

FIGURA 41: Quantidade acumulada de molibdato liberado dos nanorreservatórios HMZ em solução de NaCl (0,05 mol/L). 119

FIGURA 42: Representação esquemática do mecanismo de liberação do inibidor de corrosão por reação de troca aniônica. 120

FIGURA 43: Difratogramas de raios X da Na-gordaita antes (a) e depois (b) da tentativa de troca com cátions Ce^{3+}. 122

FIGURA 44: Padrão de difração de raios X do HDL-Gluc. 124

FIGURA 45: Espectro de FTIR do HDL-Gluc. 126

FIGURA 46: Imagens de SEM do HDL-Gluc com diferentes ampliações. 127

FIGURA 47: Curvas de TGA e DTG do HDL-Gluc 129

FIGURA 48: Gráficos de (a) absorbância no UV-Vis para diferentes concentrações de gluconato na faixa de 450 nm a 830 nm; e (b) curva analítica de Absorbância versus Concentração de gluconato obtida para o comprimento de onda de 660 nm. 130

FIGURA 49: Quantidade acumulada de gluconato liberado do nanorreservatório HDL-Gluc em solução de NaCl (0,05 mol/L). 132

FIGURA 50: Espectros de Nyquist obtidos para o aço imerso em solução de NaCl (0,05 mol/L) contendo diferentes proporções dos nanorreservatórios HDL-Gluc e HSL-Molib, após 1 h (a), 24 h (b) e 7 dias (c) de imersão, em potencial AC de 10 mV e potencial DC igual ao potencial de circuito aberto, na faixa de frequência de 10^5 a 10^{-2} Hz. 135

FIGURA 51: Representação esquemática do mecanismo de atuação dos nanorreservatórios HDL-Gluc e HSL-Molib na combinação HSL+HDL80%Molib/20%Gluc para até 7 dias de imersão em meio de NaCl. 141

FIGURA 52: Espectros de Bode obtidos para o substrato de aço AISI 1020 recoberto com revestimento epoxídico (a), revestimento epoxídico com os inibidores molibdato e gluconato de sódio (b) e revestimento epoxídico aditivado com 5% (m/m) de nanorreservatórios HSL-Molib e HDL-Gluc (c), imerso em solução de NaCl (0,05 mol/L) até 30 dias, em potencial AC de 10 mV e potencial DC igual ao potencial de circuito aberto, na faixa de frequência de 10^5 a 10^{-2} Hz. Circuito elétrico equivalente de metal revestido (d). 143

FIGURA 53: Representação esquemática dos mecanismos de corrosão/proteção propostos para o revestimento aditivado com os nanorreservatórios HDL-Gluc e HSL-Molib (a), e para o revestimento epoxídico sem aditivos (b) imerso em meio de NaCl. 147

LISTA DE TABELAS

TABELA 1: Nível de toxicidade de inibidores de corrosão de acordo com medida de DL_{50} oral. 39

TABELA 2: Composição química do aço AISI 1020 utilizado neste trabalho. 54

TABELA 3: Quantidades de reagentes e valores de pH usados em cada reação de troca aniônica. 55

TABELA 4: Nível de toxicidade e classificação com base no mecanismo de atuação dos inibidores testados nos ensaios visuais de corrosão do aço AISI 1020. 67

TABELA 5: Proporções e concentrações dos inibidores molibdato e gluconato no eletrólito (solução de NaCl 0,05 mol/L) para medidas de EIS. 75

TABELA 6: Combinações de inibidores Molibdato/Gluconato e Molibdato/Nitrito, suas respectivas concentrações e proporções utilizadas em meio de NaCl 50 mmol/L para as medidas de polarização potenciodinâmica. 88

TABELA 7: Valores de potencial de corrosão (E_{corr}), corrente de corrosão (i_{corr}) e Eficiência de Inibição para os sistemas Molibdato/Gluconato e Molibdato/Nitrito, obtidos pelas medidas de polarização potenciodinâmica. 90

TABELA 8: Dados de resistência à polarização e eficiência de inibição obtidos por medidas de EIS para os sistemas de inibidores Molibdato/Gluconato em solução. 103

TABELA 9: Razões molares Zn:Mo e fórmulas calculadas das amostras de HMZ obtidas em diferentes condições das reações de troca. 110

TABELA 10: Percentual acumulado de inibidor liberado pelos nanorreservatórios HSL-Molib e HDL-Gluc em diferentes tempos de imersão em solução de NaCl (0,05 mol/L). 132

TABELA 11: Concentrações estimadas de molibdato e gluconato liberados pelos HSL-Molib e HDL-Gluc em diferentes tempos de imersão para cada sistema de nanorreservatórios. 137

TABELA 12: Valores de eficiência de inibição (E.I.) e resistência à polarização (R_P) calculados a partir dos dados de EIS para os sistemas contendo nanorreservatórios HDL-Gluc e HSL-Molib em solução de NaCl para diferentes tempos de imersão do aço. 138

TABELA 13: Resultados dos parâmetros elétricos obtidos após o ajuste dos dados de EIS para as amostras de aço carbono revestidas, após 1 h, 24 h, 7 dias e 30 dias de imersão em solução de NaCl 0,05 mol/L. 145

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

ATR	Reflectância Total Atenuada (do inglês, *Attenuated Total Reflection*)
C_{DC}	Capacitância da dupla camada elétrica
Ce-G	Gordaita de cério
Ce-MMT	Montmorillonita de cério
CPE	Elemento de fase constante (do inglês, *Constant Phase Element*)
CPE_{DC}	Elemento de fase constante associado à capacitância da dupla camada elétrica
CPE_R	Elemento de fase constante associado à capacitância do revestimento
C_R	Capacitância do revestimento
DTG	Derivada da curva de termogravimetria (do inglês, *Derivative Thermogravimetry*)
E.I.	Eficiência de inibição
E_{CA}	Potencial de circuito aberto
E_{corr}	Potencial de corrosão
ECS	Eletrodo de calomelano saturado
EIS	Espectroscopia de impedância eletroquímica (do inglês, *Electrochemical Impedance Spectroscopy*)
f	Frequência em hertz
FTIR	Espectroscopia vibracional na região do infravermelho por transformada de Fourier (do inglês, *Fourier-Transform Infrared Spectroscopy*)
Gluc	gluconato
HAZ	Hidroxiacetato de zinco
HDL	Hidróxido duplo lamelar
HMZ	Hidroximolibdato de zinco
HMZ-T*n*	Hidroximolibdato de zinco – Troca *n*
HNZ	Hidroxinitrato de zinco
HSL	Hidroxissal lamelar
i_{corr}	Corrente de corrosão
ICP-OES	Espectrometria de emissão óptica por plasma acoplado indutivamente (do inglês, *Inductively Coupled Plasma – Optical Emission Spectrometry*)
MMT	Montmorillonita

Molib	molibdato
Na-G	Gordaita de sódio
Na-MMT	Montmorillonita de sódio
Q	Parâmetro do elemento de fase constante relacionado à capacitância
Q_{DC}	Parâmetro do elemento de fase constante relacionado à capacitância da dupla camada elétrica
Q_R	Parâmetro do elemento de fase constante relacionado à capacitância do revestimento
R_P	Resistência à polarização
R_R	Resistência do revestimento
R_S	Resistência da solução
SEM	Microscopia eletrônica de varredura (do inglês, *Scanning Electron Microscopy*)
TEM	Microscopia eletrônica de transmissão (do inglês, *Transmission Electron Microscopy*)
TGA	Análise termogravimétrica (do inglês, *Thermogravimetric Analysis*)
UV-Vis	Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível
XPS	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (do inglês, *X-Ray Photoelectron Spectroscopy*)
XRD	Difração de raios X (do inglês, *X-Ray Diffraction*)
Z	Impedância
Z'	Componente real da impedância
Z"	Componente imaginária da impedância
α	Expoente do elemento de fase constante
α_{DC}	Expoente do elemento de fase constante da dupla camada elétrica
α_R	Expoente do elemento de fase constante do revestimento
χ^2	Parâmetro estatístico dos ajustes dos espectros de impedância
θ	Ângulo de fase
ω	Frequência em radianos

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO 20

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 26

2.1. Materiais Lamelares 26

2.1.1. Hidróxidos Duplos Lamelares 26

2.1.2. Hidroxissais Lamelares 28

2.2. Corrosão: Ferro e Aços Carbono 31

2.3. Proteção contra a corrosão 34

2.3.1. Inibidores de Corrosão: Molibdato e Gluconato 35

2.3.2. Revestimentos Orgânicos 39

2.3.3. Revestimentos Inteligentes 41

3. OBJETIVOS 52

3.1. Objetivo Geral 52

3.2. Objetivos Específicos 52

4. METODOLOGIA 53

4.1. Materiais 53

4.2. Síntese dos Hidroxissais Lamelares 54

4.2.1. Hidroxiacetato de zinco e hidroxinitrato de zinco 54

4.2.2. Hidroximolibdato de zinco 55

4.2.3. Gordaita 56

4.3. Caracterização dos materiais lamelares 57

4.3.1. Estrutura cristalina 57

4.3.2. Análise qualitativa da composição química 58

4.3.3. Análise quantitativa da composição química 59

4.3.4. Morfologia e tamanho dos nanorreservatórios 60

4.3.5. Estudos de liberação e quantificação de inibidor intercalado 61

4.4. Avaliação da resistência à corrosão do aço carbono AISI 1020 65

4.4.1. Inspeção visual da corrosão do aço 66

4.4.2. Polarização Potenciodinâmica 67

4.4.3. Caracterização da superfície do aço após testes de corrosão 69

4.4.4. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS) 70

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES 81

5.1. Avaliação da resistência à corrosão do aço AISI 1020 em meio de NaCl com inibidores em solução 81

5.1.1. Inspeção visual da corrosão do aço 81

5.1.2. Estudo da corrosão/proteção do aço por técnicas eletroquímicas e de caracterização de superfície 84

5.2. Desenvolvimento dos nanorreservatórios lamelares: Síntese, Caracterização e Estudos de liberação de inibidores 104

5.2.1. Hidroxissais Lamelares 104

5.2.2. Hidróxido Duplo Lamelar 123

5.3. Avaliação do efeito anticorrosivo dos nanorreservatórios HDL-Gluc e HSL-Molib ao aço AISI 1020 em solução salina 134

5.4. Avaliação do efeito dos nanorreservatórios HDL-Gluc e HSL-Molib como aditivos em revestimento para proteção contra a corrosão do aço AISI 1020 142

6. CONCLUSÕES 149

REFERÊNCIAS 151

APÊNDICE I 167

APÊNDICE II 168

ANEXO I - Atuação & Produção Científica 169

1. INTRODUÇÃO

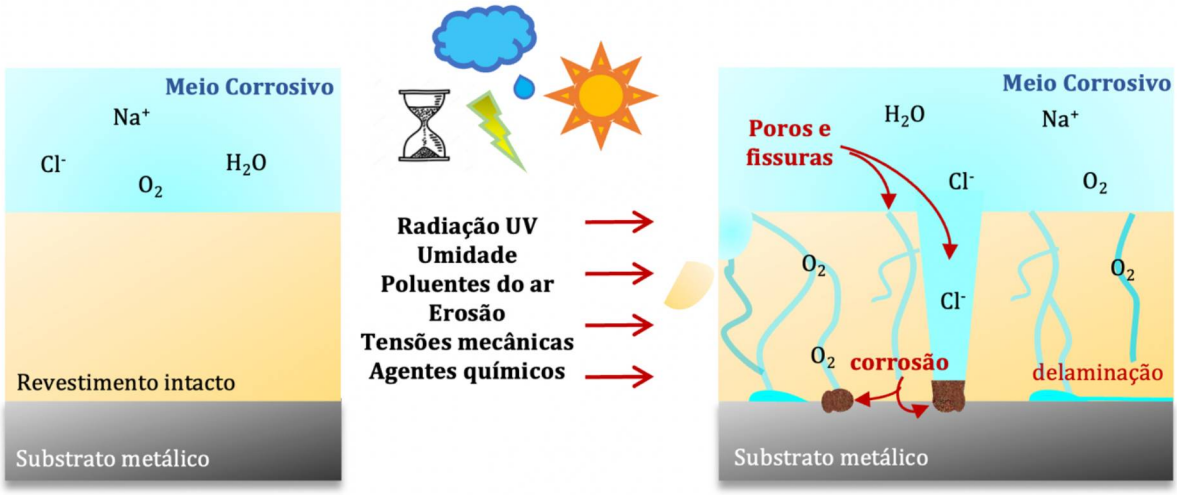
A corrosão é um processo espontâneo que causa a deterioração de um material devido a reações com o meio ambiente, provocando alterações físico-químicas e estruturais no material e danificando-o ao ponto de torná-lo inapropriado para o uso (FONTANA, 1987).

Segundo estudos da NACE (National Association of Corrosion Engineers) cerca de 3,4% do Produto Interno Bruto (PIB) mundial são gastos anualmente devido à corrosão, incluindo os custos diretos ou indiretos, como a substituição ou manutenção de materiais danificados e as paradas não-programadas nas indústrias devido a falhas de equipamentos afetados pela corrosão. Estima-se ainda que com a utilização de métodos de controle e proteção contra a corrosão adequados, cerca de 15 a 35% dos custos diretos com a corrosão poderiam ser poupados (KOCH *et al.*, 2016). De acordo com esses dados, apenas no Brasil, em 2019, aproximadamente R$248,2 bilhões de reais foram gastos com a corrosão, enquanto cerca de R$37,2 a R$86,9 bilhões de reais poderiam ser economizados anualmente através da utilização de tecnologias de proteção adequadas.

Existem várias formas de prevenção ou controle da corrosão em materiais metálicos, sendo que as principais são: proteção catódica, proteção anódica, uso de revestimentos metálicos, inorgânicos ou orgânicos, utilização de agentes inibidores de corrosão, ou ainda, o desenvolvimento de ligas metálicas para aumentar a resistência à corrosão de determinados metais em meios agressivos. Dentre estes métodos de proteção, os revestimentos orgânicos e os inibidores de corrosão são amplamente utilizados, devido ao maior custo-benefício e fácil aplicação.

Os revestimentos orgânicos são basicamente as tintas e os vernizes, os quais protegem contra a corrosão através da formação de uma barreira física entre o substrato metálico e o ambiente corrosivo (SCHWEITZER, 2006). Entretanto, esse tipo de proteção anticorrosiva se torna pouco eficiente quando alguns processos físico-químicos, como radiação ultravioleta, erosão, agentes químicos e temperatura, começam a degradar o revestimento, deixando-o mais frágil e susceptível a defeitos mecânicos, como trincas e microfissuras. Através das trincas e microfissuras, a água, o oxigênio e os sais do meio agressivo permeiam o revestimento e se difundem até atingirem a superfície do metal, dando início ao processo de corrosão, como apresentado no esquema da FIGURA 1 (SAMADZADEH *et al.*, 2010; ZHELUDKEVICH *et al.,* 2012).

FIGURA 1: Representação esquemática simplificada da degradação de um revestimento tradicional por processos físico-químicos.



FONTE: A autora (2022).

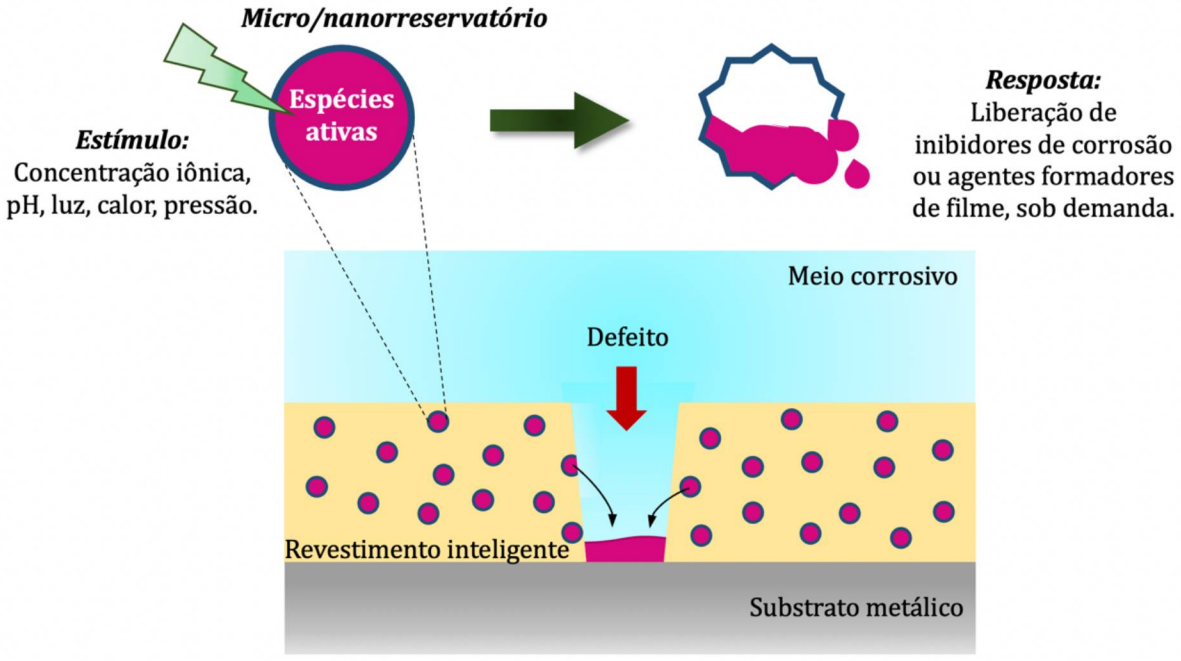
Já os inibidores de corrosão, geralmente são utilizados através da sua incorporação direta na matriz dos revestimentos orgânicos. A limitação deste procedimento é que podem ocorrer reações indesejáveis entre as moléculas do inibidor e os constituintes da tinta, degradando o inibidor de corrosão e, ao mesmo tempo, prejudicando algumas propriedades do revestimento, tais como, flexibilidade, tenacidade, resistência química, entre outros (COTTING & AOKI, 2016).

Para solucionar as limitações dos revestimentos tradicionais (apenas proteção passiva) e dos inibidores de corrosão (reações indesejáveis com matriz dos revestimentos), nos últimos 15 anos, os pesquisadores da área de Engenharia de Materiais e Engenharia de Corrosão têm desenvolvido novas alternativas para a proteção contra a corrosão dos metais, os chamados Revestimentos Inteligentes (*Smart Coatings*). Os Revestimentos Inteligentes são, basicamente, os revestimentos orgânicos tradicionais aos quais são incorporados micro- ou nanorreservatórios que armazenam inibidores de corrosão em sua estrutura. Desta maneira, os inibidores de corrosão ficam isolados e não interagem com a matriz dos revestimentos (resina), além disso, são liberados quando necessário e em locais específicos, quando os micro/nanorreservatórios são estimulados pelas variações das condições do meio, como alterações do pH, temperatura, concentração iônica, radiação UV ou tensões mecânicas, promovendo uma proteção ativa sob demanda, e não apenas passiva (barreira física), do metal (SHCHUKIN *et al.*, 2008; CHOI *et al.*, 2012; ZHELUDKEVICH *et al.*, 2012; FALCÓN *et al.*, 2014; LEAL *et al.*, 2018;

CALEGARI *et al.*, 2020). Na FIGURA 2 está apresentada uma representação esquemática simplificada do mecanismo de atuação dos Revestimentos Inteligentes.

Diversos tipos de micro/nanorreservatórios já foram estudados e são reportados na literatura como armazenadores eficientes de inibidores de corrosão e que conseguem liberar essas substâncias através de acionamentos causados por estímulos externos. Alguns exemplos são os materiais lamelares (TEDIM *et al.*, 2010; ZHELUDKEVICH *et al.*, 2010; MOTTE *et al.*, 2012; CARNEIRO *et al.*, 2015; LEAL *et al.*, 2020a, 2020b), microcápsulas poliméricas (SURYANARAYANA *et al.*, 2008; COTTING & AOKI, 2016; LEAL *et al.*, 2018; CALEGARI *et al.*, 2020), nanorrolos de haloisita (SHCHUKIN *et al.*, 2008), nanopartículas de sílica (FALCÓN *et al.*, 2014), nanopartículas de ZnO (SONAWANE *et al.*, 2012), grafeno (LIU *et al.*, 2018) e até exoesqueletos de microalgas (DENISSEN & GARCIA, 2017), dentre muitos outros.

FIGURA 2: Representação esquemática da proteção ativa contra a corrosão (mecanismo estímulo-responsivo) fornecido pelos revestimentos inteligentes.



FONTE: A autora (2022).

No contexto da produção industrial desses micro/nanorreservatórios e implementação dessas tecnologias em sistemas de proteção contra a corrosão, já existem no mercado algumas empresas como a *SMALLMATEK Lda.*, a *BASF Coatings GmbH*, e a *KISUMA Chemicals* que pesquisam/desenvolvem e fornecem esses nanomateriais e

revestimentos inteligentes para a proteção de componentes metálicos, principalmente para as indústrias aeronáutica e automobilística (FERREIRA *et al.*, 2014, 2015; HINTZE-BRÜNING *et al.*, 2018; IJERI *et al.*, 2019).

Dentre os materiais lamelares, os mais estudados em sistemas de proteção contra a corrosão são os hidróxidos duplos lamelares (HDL – trocadores de ânions) e os argilominerais trocadores catiônicos, como, por exemplo, a montmorillonita. Uma outra classe de materiais lamelares que vem sendo recentemente utilizada como nanorreservatórios de inibidores de corrosão são os hidroxissais lamelares (HSL), os quais podem ser trocadores catiônicos e/ou aniônicos, dependendo da estrutura do material.

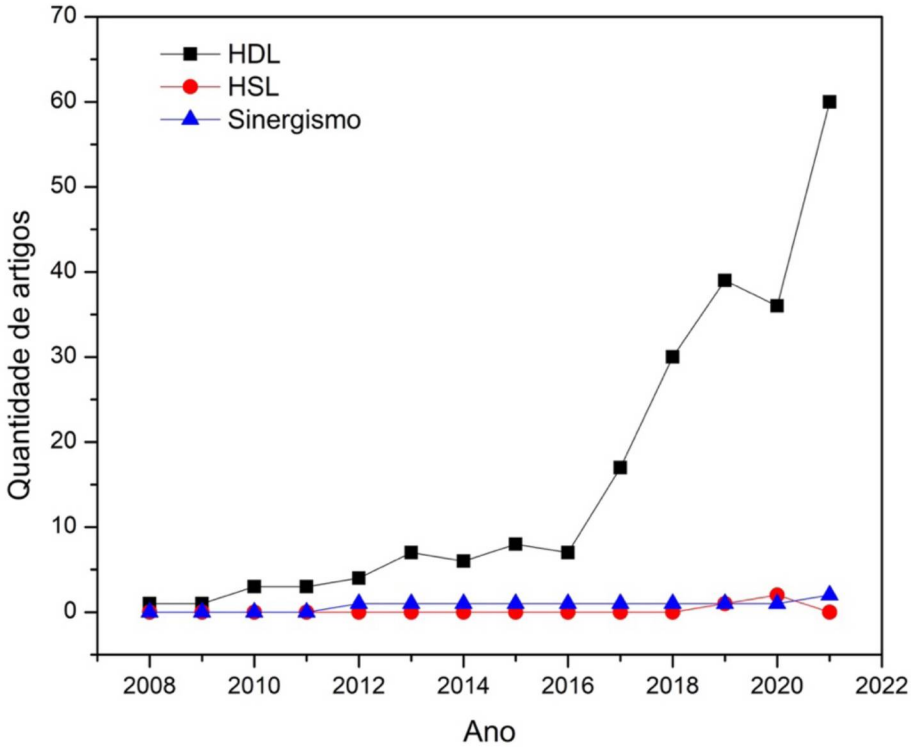
Nos nanorreservatórios lamelares, inibidores de corrosão (catiônicos ou aniônicos) ficam armazenados no domínio interlamelar dos materiais e a liberação ocorre por troca iônica com a solução circundante. A grande vantagem da utilização dos materiais lamelares em proteção anticorrosiva é que esses nanorreservatórios realizam dupla função: liberam os inibidores de corrosão sob demanda para protegerem o substrato metálico e, ao mesmo tempo, capturam (*trap*) íons agressivos do meio, como por exemplo ânions Cl^- (no caso dos trocadores aniônicos), que são espécies extremamente corrosivas para os materiais metálicos (LEAL *et al.,* 2020b; MONTEMOR, 2014; TEDIM *et al.,* 2010; ZHELUDKEVICH *et al.*, 2010). No caso dos trocadores catiônicos, os cátions metálicos advindos da dissolução do substrato nos estágios iniciais da corrosão podem ser capturados pelos nanorreservatórios trocadores catiônicos, os quais, desta maneira, podem funcionar como sensores do início do processo corrosivo (monitoramento da corrosão), simultaneamente com a liberação de inibidores de corrosão sob demanda (controle da corrosão) (SOTILES *et al.,* 2019; WILHELM *et al.*, 2020).

A presença/concentração de espécies agressivas é um parâmetro de extrema importância nos processos corrosivos, então a utilização desses nanorreservatórios lamelares, que promovem a liberação de substâncias inibidoras sob demanda quando estimulados pelos íons agressivos, é muito vantajoso para a aplicação em proteção contra a corrosão.

A FIGURA 3 mostra a relação de artigos de pesquisa ou revisões que vem sendo publicados por ano, desde 2008, de acordo com a base de dados *Scopus*, com busca de documentos contendo no título, resumo ou palavras-chave as seguintes palavras: "*corrosion protection + layered double hydroxide*" (HDL); "*corrosion protection + layered*

hydroxide salt" (HSL) e "*corrosion protection + synergistic or synergic + containers or reservoirs or microcapsules or nanoparticles + smart or intelligent or active + coatings*" (Sinergismo), (busca efetuada em janeiro de 2022). Verifica-se que, ao contrário dos HDL, existem poucos estudos na literatura sobre a utilização dos HSL como nanorreservatórios de inibidores de corrosão para aplicação em sistemas de proteção anticorrosiva ativa. Além disso, são raros os estudos de uso combinado (sinergismo) de inibidores de corrosão encapsulados ou incorporados em diferentes nanorreservatórios. Tal abordagem é extremamente relevante, pois visa avaliar e comparar o efeito anticorrosivo dos inibidores quando liberados pelos diferentes nanorreservatórios sob demanda, em solução ou como aditivos em revestimentos.

FIGURA 3: Relação de artigos científicos publicados ao ano com os temas proteção contra a corrosão e HDL ou HSL e Sinergismo em revestimentos inteligentes.



FONTE: Dados advindos de pesquisa realizada em base de dados *Scopus* em janeiro de 2022.

Então, pretende-se, com esta pesquisa científica contribuir para a comunidade acadêmica da área de Materiais - Corrosão & Proteção, através da obtenção (síntese e caracterização) e aplicação de materiais lamelares – hidroxissais lamelares e hidróxidos duplos lamelares - intercalados com diferentes inibidores de corrosão, bem como da investigação do efeito do uso combinado dos inibidores de corrosão e da ação mútua dos

diferentes nanorreservatórios inteligentes incorporados em revestimento epoxídico, visando a proteção ativa contra a corrosão do aço carbono em meio salino. O uso de aço carbono, bem como de revestimento epoxídico é devido a grande demanda comercial e boa relação custo-benefício de ambos, portanto, com a potencial aplicação industrial/ comercial dos nanorreservatórios estudados.

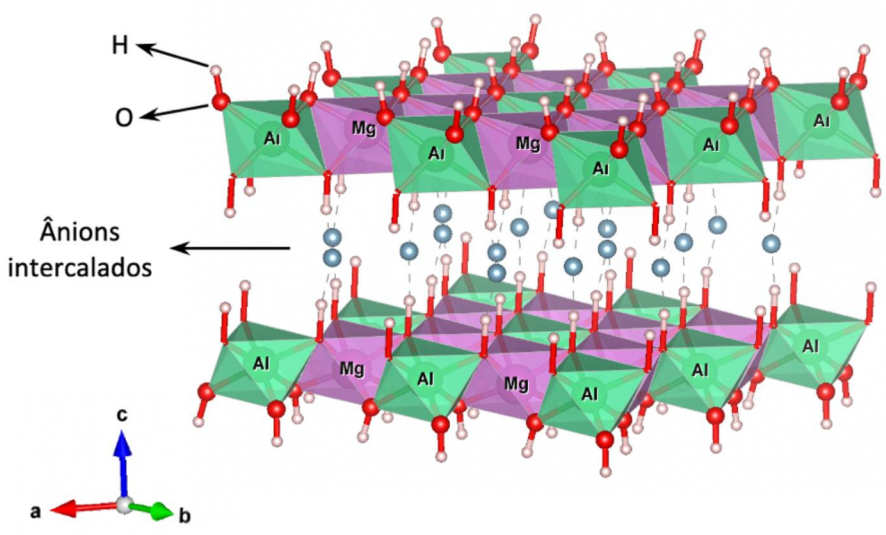
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Materiais Lamelares

2.1.1. Hidróxidos Duplos Lamelares

A estrutura dos hidróxidos duplos lamelares (HDL) é baseada na estrutura da brucita ($Mg(OH)_2$), onde cátions divalentes (M^{2+}) são parcialmente substituídos por cátions trivalentes(M^{3+}), gerando um excesso de carga positiva nas lamelas. Nas lamelas dos HDL, os cátions metálicos são coordenados octaedricamente aos ânions hidroxila que ocupam os vértices dos octaedros, enquanto os cátions metálicos se situam nos centros dos mesmos. As unidades octaédricas compartilham suas arestas, formando lamelas bidimensionais que se empilham ao longo do eixo basal (eixo c),como apresentado na FIGURA 4. A fórmula genérica dos HDL pode ser escrita como $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_{x}(OH)_2]A^{n-}_{x/n}{\cdot}yH_2O$, x usualmente varia entre $0,33 < x < 0,80$, e o domínio interlamelar se constitui por ânions hidratados, $A^{n-}{\cdot}yH_2O$, que neutralizam as cargas das lamelas e permitem o empilhamento das lamelas por interações eletrostáticas e ligações de hidrogênio (NEWMAN & JONES, 1998; BRATERMAN *et al.*, 2004; QU *et al.*, 2016).

FIGURA 4: Representação esquemática da estrutura de um hidróxido duplo lamelar (HDL) de magnésio e alumínio na razão molar Mg^{2+}:Al^{3+} de 2:1, intercalado com íons carbonato ($Mg_4Al_2(OH)_{12}(CO_3){\cdot}3H_2O$) (ARAKCHEEVA *et al.*, 1996).



FONTE: A representação esquemática da estrutura do HDL foi produzida usando o software VESTA, versão 4.4.0 (MOMMA & IZUMI, 2011).

Os ânions presentes no domínio interlamelar dos HDL são trocáveis, gerando uma propriedade extremamente útil para aplicação em diversas áreas, como por exemplo descontaminação de água, liberação controlada de drogas e de fertilizantes, catálise e liberação responsiva de inibidores de corrosão (POZNYAK *et al.*, 2009; KOILRAJ *et al.*, 2013; ZUBAIR *et al.*, 2017).

Os HDL podem ser sintetizados por diferentes métodos, como por exemplo a co-precipitação a pH constante ou variável (aumento ou decréscimo), método hidrotérmico pela hidrólise da ureia, método do sal-óxido, síntese hidrotérmica, método alcóxido sol-gel, através do uso de precursores sólidos (óxidos/hidróxidos de metais divalentes e trivalentes) e também, reação de troca do ânion interlamelar de um HDL precursor (CREPALDI & VALIM, 1998; NEWMAN & JONES, 1998; BRATERMAN *et al.*, 2004). Dentre estes métodos, os mais usados e reportados na literatura são a co-precipitação direta e a co-precipitação seguida da reação de troca aniônica a fim de substituir o ânion interlamelar pelo ânion que se deseja intercalar.

No método de co-precipitação a pH constante, a solução contendo os sais dos cátions divalente e trivalente e uma solução alcalina são adicionadas simultaneamente sobre a solução do sal do ânion que será intercalado, sob agitação, mantendo-se o pH global do meio reacional constante. Em geral, a reação é realizada à temperatura ambiente e em atmosfera de nitrogênio para minimizar a intercalação de ânions carbonato, os quais tem preferência na intercalação e estão comumente presentes em soluções em contato com o ar atmosférico (BRATERMAN *et al.*, 2004).

Claramente, os hidróxidos duplos lamelares (HDL) são a classe de materiais lamelares mais estudada em aplicações de proteção contra a corrosão (vide FIGURA 3). Isto pode ser explicado, pela possibilidade de sintetizar esse material com uma ampla gama de combinações de cátions divalentes e trivalentes (M^{2+}= Ca^{2+}, Zn^{2+}, Mg^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Mn^{2+}...; M^{3+}= Al^{3+}, Fe^{3+}, Cr^{3+}, In^{3+}...), diferentes razões molares entre os cátions divalentes e trivalentes (M^{2+}/M^{3+} usualmente varia entre 2 e 4), bem como a possibilidade de intercalação de vários tipos de ânions, orgânicos ou inorgânicos, como por exemplo, haletos, oxiânions, ânions complexos, polioxo-metalatos e ânions orgânicos (PORTA & MORPURGO, 1995; NEWMAN & JONES, 1998; EVANS & SLADE, 2005; CHANG *et al.*, 2006).

Existe uma ordem de preferência dos ânions a serem intercalados ou trocados, dependendo da carga, da densidade de carga e das ligações de hidrogênio (BRATERMAN *et al.*, 2004). Geralmente, os HDL contendo nitrato (NO_3^-) são sintetizados como

precursores para o HDL com o ânion de interesse. Como os ânions NO_3^- são facilmente trocáveis, os HDL com o ânion de interesse são obtidos por um processo de troca iônica, onde o HDL precursor é colocado em contato com uma solução concentrada do ânion que se deseja intercalar (BRATERMAN *et al.,* 2004; QU *et al.,* 2016).

Apesar da maioria dos HDL apresentarem capacidade de troca aniônica, estudos recentes de Sotiles e colaboradores (2019) relataram uma nova classe de HDL que tem capacidade de troca catiônica, ou catiônica e aniônica simultânea, na presença de sulfatos de metais alcalinos (SOTILES & WYPYCH, 2019; SOTILES *et al.*, 2019). Esses HDL trocadores catiônicos ou com capacidade de dupla troca, como a shigaita por exemplo, têm grande potencial para aplicação como nanorreservatórios em proteção anticorrosiva ativa, tornando mais versátil o uso dos HDL, não só para liberação de inibidores aniônicos, mas também catiônicos, aumentando a gama de inibidores passíveis de intercalação (como por exemplo: Ce^{3+} e inibidores orgânicos catiônicos) (COTTING & AOKI, 2020). Ainda ressaltando que esses materiais poderiam capturar cátions e ânions agressivos, contribuindo ainda mais para a diminuição da corrosividade do meio.

2.1.2. Hidroxissais Lamelares

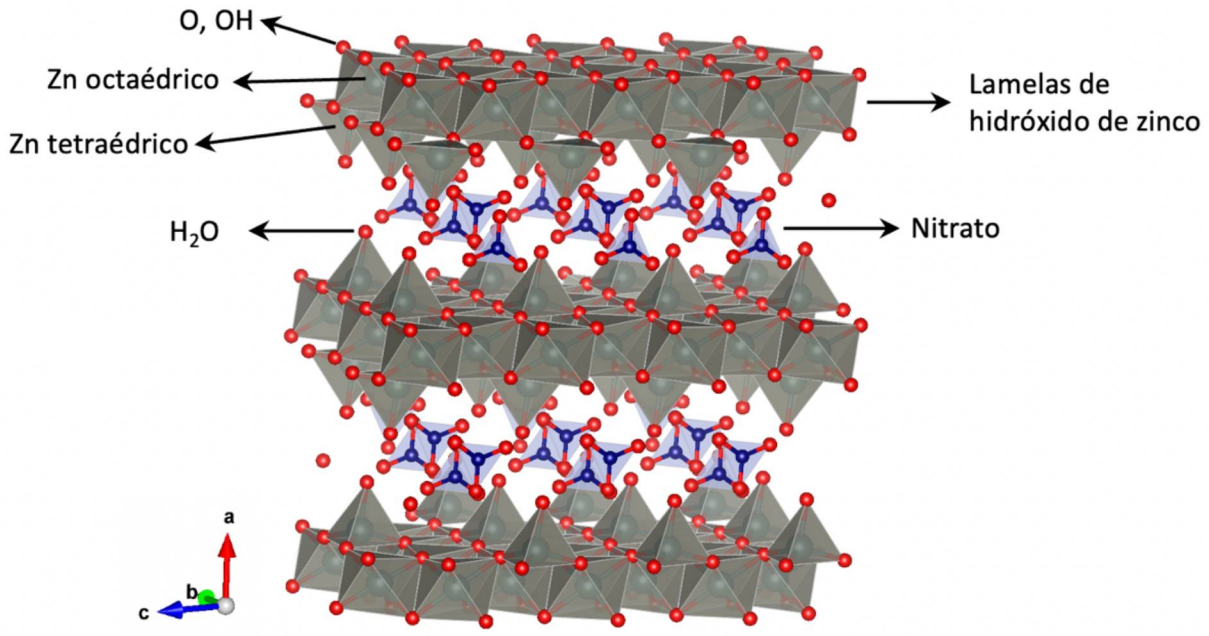
Os hidroxissais lamelares (HSL) são também uma classe de materiais lamelares com capacidade de armazenar e trocar cátions e ânions (NEWMAN & JONES, 1999; ARIZAGA *et al.*, 2007). A estrutura dos HSL é semelhante à estrutura dos HDL, porém as lamelas dos HSL são compostas apenas por cátions de metais divalentes, como Zn^{2+}, Cu^{2+} e Ni^{2+}, coordenados com os ânions hidroxila (FIGURA 5). A combinação de dois diferentes cátions divalentes na estrutura das lamelas dos HSL também é possível, formando os hidroxissais duplos lamelares (HSDL) (DELORME *et al.*, 2009; DE OLIVEIRA & WYPYCH, 2016; COLOMBO *et al.*, 2017; TANAKA *et al.*, 2019).

A maior parte dos HSL são trocadores aniônicos, pois possuem as lamelas com excesso de carga positiva, a qual é balanceada pela presença de ânions trocáveis no domínio interlamelar. A fórmula genérica dos compostos HSL pode ser escrita como $M^{2+}(OH)_{2-x}(A^{n-})_{x/n}\cdot yH_2O$. O excesso de carga positiva das lamelas dos HSL é gerado quando parte dos ânions hidroxila coordenados aos cátions divalentes, M^{2+}, são removidos da estrutura, ou quando há substituição de parte dos ânions hidroxila por moléculas de água. Esse excesso de carga positiva das lamelas dos HSL é compensado pela

presença de ânions hidratados ($A^{n-}\cdot yH_2O$) que se ligam covalentemente à estrutura das lamelas ou pela intercalação de ânions no domínio interlamelar, respectivamente (NEWMAN & JONES, 1999; ARIZAGA *et al.*, 2007; HASHIM *et al.*, 2017; NAKAGAKI *et al.*, 2021).

A estrutura dos HSL é formada pelo empilhamento das lamelas bidimensionais, as quais interagem entre si através de interações de *van der Waals* e forças eletrostáticas. Alguns exemplos de hidroxissais lamelares são o hidroxinitrato de zinco [$Zn_5(OH)_8(NO_3)_2\cdot 2H_2O$] e o hidroxicloreto de zinco [$Zn_5(OH)_8Cl_2\cdot H_2O$]. Na estrutura do hidroxinitrato de zinco, os ânions NO_3^- estão localizados entre as lamelas de hidróxido de zinco, no espaço interlamelar (FIGURA 5) (STÄHLIN & OSWALD, 1970). Já no hidroxicloreto de zinco, os ânions Cl^- estão covalentemente ligados às lamelas do HSL (NEWMAN & JONES, 1999; HAWTHORNE & SOKOLOVA, 2002; ARIZAGA *et al.*, 2007).

FIGURA 5: Representação esquemática da estrutura do hidroxinitrato de zinco ($Zn_5(OH)_8(NO_3)_2\cdot 2H_2O$) (STÄHLIN & OSWALD, 1970).



FONTE: A representação esquemática da estrutura do HSL foi produzida usando o software VESTA, versão 4.4.0. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza (MOMMA & IZUMI, 2011).

A maioria dos hidroxissais lamelares são trocadores aniônicos, porém existem raros tipos de HSL que apresentam capacidade de troca catiônica, como por exemplo, a gordaita (hidroxissulfato cloreto de zinco e sódio - $NaZn_4(OH)_6SO_4Cl\cdot 6H_2O$), que possui lamelas negativamente carregadas. A estrutura da gordaita é semelhante à do hidroxicloreto de

zinco, porém a gordaita possui, além dos ânions cloreto, ânions sulfato covalentemente ligados nas lamelas de hidróxido de zinco, substituindo parte dos ânions hidroxila. Isso gera um excesso de carga negativa nas lamelas da gordaita, o qual é compensado pela presença de cátions sódio hidratados no domínio interlamelar (ADIWIDJAJA *et al.*, 1997; NASDALA, 1998; MARUYAMA *et al.*, 2017a, 2017b).

As principais metodologias reportadas para a síntese dos HSL são: a hidrólise do óxido do metal divalente e a co-precipitação por aumento do pH. O método de hidrólise do óxido é baseado na dispersão do pó do óxido metálico ($M^{2+}O$, por exemplo, ZnO) em uma solução aquosa contendo os outros íons que devem compor as lamelas do cristal e o domínio interlamelar. Assim, o óxido é hidrolisado formando hidróxidos e, na presença dos outros íons, os HSL são formados (COLOMBO *et al.*, 2017; MARUYAMA *et al.*, 2017a, 2017b; STANIMIROVA, 2019).

Por outro lado, o método de co-precipitação por aumento de pH consiste em preparar uma solução contendo os cátions M^{2+} e os outros íons reagentes que irão compor as lamelas do HSL e o domínio interlamelar, seguida pela adição lenta de uma solução alcalina (em geral solução de NaOH) até um determinado valor de pH, conduzindo à precipitação do sólido HSL na solução. Quando se deseja aumentar a cristalinidade desses materiais, após a precipitação do sólido, é comum deixar a dispersão do meio reacional sob agitação por algumas horas à temperatura ambiente ou temperaturas mais elevadas, em um processo de "maturação de Ostwald ou envelhecimento", com o objetivo de promover o crescimento dos cristais do material lamelar (BISWICK *et al.,* 2009; LEAL *et al.,* 2020a, 2020b).

Ainda são raros os estudos e o uso dos HSL como nanorreservatórios de inibidores para proteção anticorrosiva ativa. Os HSL têm como grande vantagem em relação aos HDL a facilidade e simplicidade dos métodos de síntese, sem a necessidade de aparatos complexos para manter fluxo de gás inerte e pH constante durante todo o processo de síntese, reduzindo o custo de preparação do material lamelar. Outra vantagem que aumenta ainda mais o custo-benefício do uso dos HSL em relação aos HDL é a possibilidade de obter um material lamelar usando apenas um tipo de cátion metálico divalente (M^{2+}) nas lamelas dos hidróxidos. Todos esses fatores indicam o grande potencial de transferência de tecnologia da síntese desses materiais para aplicações industriais.

Um dos maiores desafios da síntese dos HDL e dos HSL é impedir a indesejável co-intercalação de ânions carbonato (CO_3^{2-}) advindos do CO_2 da atmosfera, pois, devido à sua elevada densidade de carga e a alta estabilidade das interações eletrostáticas destes ânions com as lamelas carregadas positivamente, os ânions carbonato, quando intercalados, dificilmente são trocáveis (NEWMAN & JONES, 1999; EVANS & SLADE, 2005). Para evitar a co-intercalação dos ânions carbonato, as sínteses frequentemente são realizadas em atmosfera inerte, porém mesmo assim, é comum que haja contaminação com carbonato durante o processo de síntese e/ou armazenamento do material.

Os HDL e HSL apresentam estruturas e propriedades similares, porém a possibilidade de intercalação de diferentes moléculas inibidoras pode variar de acordo com a estrutura de cada material, bem como os comportamentos de liberação e a compatibilidade do material com o revestimento. O uso de dois materiais contendo diferentes inibidores e, possivelmente, diferentes comportamentos de liberação pode conduzir a melhorias no sistema de proteção anticorrosiva, com efeito protetivo superior advindo tanto dos inibidores em si, quanto da combinação de dois materiais que apresentem comportamentos diferentes.

2.2. Corrosão: Ferro e Aços Carbono

A corrosão é definida pela IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) como uma reação interfacial irreversível de um material (metal, cerâmica ou polímero) com seu ambiente, a qual resulta no consumo do material ou na dissolução de um componente do ambiente no material, frequentemente prejudicando a sua utilização (IUPAC, 2019). Mais especificamente, de acordo com a Federação Europeia de Corrosão, a corrosão é definida como uma interação físico-química, frequentemente de natureza eletroquímica, entre um metal e o seu ambiente, resultando em alterações das propriedades do metal e que podem comprometer significativamente a função do metal, do ambiente ou do sistema técnico do qual faz parte (INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION, 2020). Neste trabalho a corrosão será abordada como a degradação de um material metálico por reações eletroquímicas com o meio.

A corrosão pode se manifestar em diferentes formas, podendo ser classificada, de acordo com suas características, como corrosão generalizada, corrosão localizada, corrosão influenciada metalurgicamente ou corrosão influenciada mecanicamente (MAREK, 1992).

Basicamente, a corrosão generalizada consiste no ataque corrosivo uniforme de toda a área superficial do metal e inclui a corrosão atmosférica, aquosa e biológica, por exemplo. Já a corrosão localizada causa a deterioração do metal em regiões específicas, incuindo, por exemplo, a corrosão por pites, por fenda e filiforme. As formas de corrosão influenciadas metalurgicamente ou mecanicamente, como os próprios nomes indicam, consistem nos ataques corrosivos que são induzidos de forma significante, respectivamente, pelas propriedades metalúrgicas do metal, ou por um componente mecânico. As principais formas de corrosão que ocorrem nos aços-carbono são a corrosão atmosférica e a corrosão aquosa, sendo que a corrosão aquosa pode se apresentar de várias formas e é influenciada por variáveis químicas, eletroquímicas e condições físico-químicas do meio, bem como por propriedades metalúrgicas ou de composição do metal (MAREK, 1992; PREBAN, 1992).

Os metais puros se encontram em um estado energético superior ao das suas matérias-primas (minérios) porque, para serem obtidos, passam por processos metalúrgicos que demandam grandes consumos energéticos (REVIE & UHLIG, 2008). Assim, os materiais metálicos têm a tendência a retornar ao seu estado de menor energia por meio da corrosão, passando de um estado metálico para não-metálico, produzindo geralmente óxidos metálicos, sulfetos ou haletos, formas como são encontrados na natureza. Esses produtos da corrosão são termodinamicamente mais estáveis ou menos energéticos do que o metal puro, o que explica a espontaneidade do processo (FONTANA, 1987; MAREK, 1992). Por exemplo, o ferro e suas ligas (aços), quando expostos ao ambiente, tendem a reagir com o oxigênio e a água, formando óxidos e/ou hidróxidos de ferro hidratados que se encontram num estado de menor energia e possuem composição química similar ao minério de ferro (Fe_2O_3 - hematita) (DAVIS, 2000).

O processo de corrosão do ferro em presença de oxigênio e/ou água, pode ser representado de forma simplificada pelas seguintes semi-reações eletroquímicas (PREBAN, 1992):

$$Fe^{\Gamma}_{(s)} \rightarrow\rightarrow Fe^{2+}_{(aq)} + 2e^- \quad \text{(Eq. 1)}$$

$$H_2O_{(l)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} + 2e^- \rightarrow 2OH^-_{(aq)} \quad \text{(Eq. 2)}$$

$$2H_2O_{(l)} + 2e^- \rightarrow H_{2(g)} + 2OH^-_{(aq)} \quad \text{(Eq. 3)}$$

A Eq. 1 corresponde à semi-reação anódica de dissolução do ferro metálico, gerando íons ferro (Fe^{2+}) e elétrons. Os elétrons produzidos na semi-reação anódica são consumidos pela semi-reação catódica, em meios aerados (Eq. 2) ou desareados (Eq. 3). Reações adicionais também podem ocorrer, formando o hidróxido ferroso - $Fe(OH)_2$ (ou $FeO \cdot nH_2O$ – óxido ferroso hidratado) (Eq. 4) na superfície metálica. Devido ao acesso ao oxigênio dissolvido, o hidróxido ferroso se converte no óxido férrico hidratado ($Fe_2O_3 \cdot 3H_2O_{(s)}$), conforme Eq. 5 (PREBAN, 1992; MATSUSHIMA, 2000).

$$Fe^{2+}_{(aq)} + 2OH^-_{(aq)} \rightarrow Fe(OH)_{2(s)} \quad \text{(Eq. 4)}$$

$$2Fe(OH)_{2(s)} + H_2O_{(l)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \rightarrow Fe_2O_3 \cdot 3H_2O_{(s)} \quad \text{(Eq. 5)}$$

Em meios contendo ânions cloreto, o processo de corrosão do ferro é iniciado de acordo com as reações catódicas e anódicas apresentadas nas equações 1, 2 e/ou 3, no entanto, ocorre maior adsorção de ânions Cl^- na superfície do ferro em competição com a adsorção de OH^-. E ao invés de se formar um filme de hidróxidos de ferro na superfície do metal, os ânions cloreto reagem com os íons Fe^{2+}, formando $FeCl_2$ (Eq. 6). Essa substância se difunde pela solução e reage com a água por hidrólise, formando $Fe(OH)_{2(s)}$ longe da superfície do metal, o que impede a formação de uma barreira protetiva na superfície metálica e gera um ambiente mais ácido (Eq. 7), acelerando a corrosão do ferro em meios contendo cloreto (MATSUSHIMA, 2000; REVIE & UHLIG, 2008; HU *et al.*, 2014).

$$Fe^{2+}_{(aq)} + 2Cl^-_{(aq)} \rightarrow FeCl_2 \quad \text{(Eq. 6)}$$

$$FeCl_2 + 2H_2O_{(l)} \rightarrow Fe(OH)_{2(s)} + 2Cl^-_{(aq)} + 2H^+_{(aq)} \quad \text{(Eq. 7)}$$

Durante o processo de oxidação do ferro metálico (Fe^0) em meios contendo ânions Cl^-, SO_4^{2-} e/ou CO_3^{2-}, podem ser formados compostos chamados "*Green Rusts*", hidróxidos duplos lamelares constituídos por lamelas a base de hidróxidos de Fe(II) e Fe(III), e domínio interlamelar formado por ânions (tipicamente Cl^-, SO_4^{2-} e CO_3^{2-}) e moléculas de água, como por exemplo o *Green Rust I* - $3Fe^{(II)}(OH)_2 \cdot Fe^{(III)}(OH)_2Cl \cdot nH_2O$. Devido a sua baixa estabilidade termodinâmica, os *"Green Rusts"* são considerados compostos intermediários/transientes no processo de oxidação do ferro, não sendo identificados como produtos finais da corrosão do ferro e suas ligas (REFAIT *et al.*, 1998; GÉNIN *et al.*,

2002). Dependendo do pH do meio, da composição da solução, disponibilidade de oxigênio, e das taxas de oxidação e de desidratação, a oxidação dos *"Green Rusts"* pode levar à formação de diferentes produtos de corrosão do ferro, incluindo óxidos, hidróxidos e óxi-hidróxidos de ferro, como as fases cristalinas goethita (α-FeOOH), akaganeita (β-FeOOH), lepidocrocita (γ-FeOOH), hematita (α-Fe_2O_3), maghemita (γ-Fe_2O_3) e magnetita (Fe_3O_4), por exemplo (MISAWA *et al.*, 1974).

Apesar da sua elevada suscetibilidade à corrosão, dentre os materiais metálicos, o ferro e os aços são os mais amplamente utilizados e produzidos a nível mundial, devido ao seu baixo custo aliado às suas excelentes propriedades mecânicas, o que resulta numa larga gama de aplicabilidade, variando desde simples ferramentas até grandes componentes estruturais de construções, navios, pontes e indústrias em geral (WORLD STEEL ASSOCIATION, 2021). Um exemplo de aço carbono largamente utilizado em diversos setores industriais é o aço AISI 1020 (0,20% de C), pois apresenta boas propriedades mecânicas (elevada dureza e resistência à tração), boa soldabilidade e usinabilidade e vantajosa relação custo-benefício. Apesar de apresentar tais excelentes características, o aço AISI 1020 possui baixa resistência à corrosão, a qual pode ser controlada por diferentes métodos de proteção contra a corrosão, os quais serão abordados no próximo tópico.

2.3. Proteção contra a corrosão

Diversos setores industriais são severamente afetados pelos danos causados pela corrosão, como as indústrias petroquímica, petrolífera, química, automobilística, aeronáutica e naval, bem como plantas industriais em geral, provocando um alto impacto na economia mundial.

De acordo com a NACE, 3,4% do PIB mundial são gastos anualmente em custos diretos e indiretos associados à corrosão e cerca de 30% da produção mundial de ferro e aço é perdida devido aos processos corrosivos (KOCH *et al.,* 2016). Segundo a Associação Brasileira de Corrosão (ABRACO), em 2015 o Brasil teve gastos equivalentes a aproximadamente R$236 bilhões de reais apenas com manutenção de equipamentos danificados pela corrosão. Esses dados indicam a grande necessidade do uso de métodos eficientes de proteção contra a corrosão.

Existem vários métodos tradicionais para controlar a corrosão dos metais, como a proteção catódica, a proteção anódica, a utilização de inibidores de corrosão e a utilização de revestimentos protetores (metálicos, inorgânicos ou orgânicos). Dentre estes, a utilização de inibidores de corrosão e a aplicação de revestimentos são os métodos de proteção mais comumente empregados (SCHWEITZER, 2006; PAPAVINASAM, 2011).

2.3.1. Inibidores de Corrosão: Molibdato e Gluconato

Os inibidores de corrosão são substâncias químicas que quando adicionadas em baixas concentrações ao meio corrosivo, diminuem significativamente a taxa de corrosão. Os inibidores são classificados em catódicos, anódicos ou de adsorção (FONTANA, 1987).

Os inibidores anódicos formam ou facilitam a formação de um filme protetor passivante que inibe as reações anódicas de dissolução do metal. Esses inibidores são frequentemente usados em soluções nas quais são formados produtos de corrosão como óxidos, hidróxidos e sais. Como inibidores anódicos podem ser citados cromatos, nitritos, molibdatos, hidróxidos, carbonatos, silicatos, boratos, fosfatos terciários de metais alcalinos e sais férricos (FONTANA, 1987; PAPAVINASAM, 2011).

Já os inibidores catódicos minimizam a taxa das reações de redução através da formação de precipitados seletivamente nas regiões catódicas do metal. Estes inibidores possuem em sua composição íons metálicos que são precipitados nas regiões catódicas na forma de compostos insolúveis, constituindo uma camada de filme de inibidor que limita a difusão de oxigênio para a superfície do metal. Alguns exemplos de inibidores catódicos são carbonato de cálcio, carbonato de magnésio, sulfato de níquel, sulfato de zinco, nitrato de cério e sulfato de magnésio (PAPAVINASAM, 2011).

Os inibidores de adsorção, também conhecidos como inibidores mistos, geralmente são compostos orgânicos que possuem grupos funcionais polares, contendo heteroátomos como oxigênio, nitrogênio e enxofre com pares de elétrons não ligantes e/ou ligações π. Esses compostos atuam no controle da corrosão através da adsorção de seus íons ou moléculas sobre a superfície metálica, formando um filme protetor que bloqueia os sítios ativos e impede o contato do metal com o meio corrosivo. Na maioria dos casos, os inibidores de adsorção diminuem ambas as taxas das reações catódicas e anódicas, mesmo que de forma desigual (PAPAVINASAM, 2011). A adsorção ocorre devido às interações eletrostáticas entre as cargas elétricas da superfície do metal e os

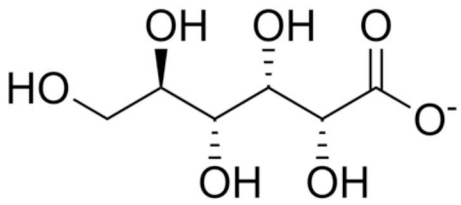
dipolos das moléculas dos inibidores. A força de adsorção depende, principalmente, de propriedades das moléculas/íons dos inibidores, como os grupos funcionais presentes, a aromaticidade, a densidade eletrônica nos átomos doadores, fatores estéricos, dentre outros (KHALED, 2003; PAPAVINASAM, 2011). Cerca de 80% dos inibidores de corrosão são inibidores de adsorção, tais como o benzotriazol, benzimidazol, imidazol, mercaptobenzotiazol, dodecilamina, benzoato, acetato, hidroxiquinolina, toliltriazol, dentre muitos outros (FINŠGAR & JACKSON, 2014; FINŠGAR *et al.*, 2016; XHANARI & FINŠGAR, 2019).

Apesar de apresentarem alta eficiência de inibição, a maioria dos inibidores orgânicos sintéticos são tóxicos para o meio ambiente e para os seres vivos. Nos últimos anos, devido às regulamentações ambientais cada vez mais rigorosas, e consequentemente, a demanda e interesse das indústrias, a busca e os estudos por inibidores de corrosão de menor impacto ambiental, os chamados "*Green corrosion inhibitors*", têm crescido rapidamente. Os inibidores "verdes" são substâncias de baixa toxicidade a não-tóxicas e, em sua maioria, são compostos orgânicos de ocorrência natural, provenientes principalmente de extratos de plantas, polímeros naturais, carboidratos, e aminoácidos (VERMA *et al.*, 2018; UMOREN *et al.*, 2020; CHAUBEY *et al.*, 2021; SHANG & ZHU, 2021). Assim como os inibidores orgânicos sintéticos, esses inibidores orgânicos naturais (*Green corrosion inhibitors*) geralmente possuem grupos fortemente polares que são responsáveis pela adsorção dos compostos na superfície metálica, formando uma barreira protetiva. No entanto, em muitos casos, ainda é necessário entender mais detalhadamente os mecanismos de inibição associados a cada composto específico. Dentre os diversos compostos naturais que vem sendo estudados, alguns exemplos já reportados na literatura como inibidores efetivos para alguns metais são a goma arábica, a carboximetilcelulose, o tanato, a cisteína, a glicina, o glutamato e o gluconato (AZZAOUI *et al.*, 2017; ASLAM *et al.*, 2019; FARAHATI *et al.*, 2020; SERDAROĞLU *et al.*, 2020; WU *et al.*, 2021; ZEHRA *et al.*, 2021).

O gluconato é um ânion orgânico (FIGURA 6) derivado da oxidação da glucose, o monossacarídeo mais abundante na natureza, presente em frutas (principalmente uvas e maçãs), milho e mel, por exemplo. O gluconato tem se apresentado como um eficiente inibidor de corrosão para as ligas ferrosas, de alumínio e de magnésio e é bastante atrativo por ser abundante na natureza, de baixo custo e atóxico (POPOOLA *et al.,* 2013; REN *et al.*, 2020; SERDAROĞLU *et al.,* 2020). A atuação do gluconato como inibidor em ligas ferrosas

é baseada na adsorção competitiva (com Cl^-) dos ânions gluconato sobre a superfície metálica, retardando o efeito agressivo do Cl^-. A adsorção do gluconato é fortalecida pela possível formação de quelatos dos grupos funcionais carboxilato e/ou hidroxila com os átomos de ferro, formando um filme protetivo sobre a superfície metálica, que bloqueia os sítios ativos, dificulta a difusão e adsorção de ânions Cl^- e, consequentemente, diminui a taxa de corrosão do metal (TOUIR *et al.*, 2008; LI *et al.*, 2015; SERDAROĞLU *et al.*, 2020).

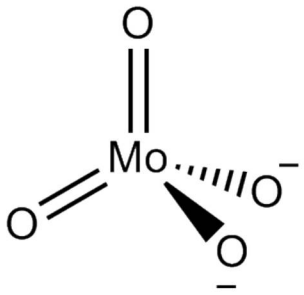
FIGURA 6: Representação da estrutura química do ânion gluconato.



FONTE: A autora (2022).

Já o molibdato (MoO_4^{2-}) é um oxiânion de molibdênio (FIGURA 7) frequentemente empregado como inibidor de corrosão para o ferro e suas ligas (VUKASOVICH & ROBITAILLE, 1977; FARR & SAREMI, 1983; DIN & WANG, 1996; MU *et al.*, 2006). Para os metais ferrosos, o mecanismo de inibição do molibdato ocorre pela formação de um composto insolúvel com os íons de ferro, produzindo um filme passivante na superfície metálica. Primeiramente, os ânions molibdato se adsorvem na superfície metálica, formando um composto não-protetivo com Fe(II). Em presença de oxigênio, o Fe(II) é oxidado a Fe(III) e forma-se o composto insolúvel e protetivo de molibdato de Fe(III). Este filme passivante também pode conter óxidos e hidróxidos de Fe(III) (VUKASOVICH & ROBITAILLE, 1977; VUKASOVICH & FARR, 1986). Há também evidências na literatura de que o molibdato apresenta propriedade muito efetiva para o controle da corrosão por pites nas ligas ferrosas, através da adsorção do composto insolúvel nas paredes dos pites, contribuindo para a repassivação e impedindo que novos pites continuem surgindo (KODAMA & AMBROSE, 1977; FUJIOKA *et al.*, 1996; DEYAB & ABD EL-REHIM, 2007; ZHOU & ZUO, 2015). Esse fator torna o uso do molibdato ainda mais vantajoso para ligas ferrosas em meios contendo cloreto.

FIGURA 7: Representação da estrutura química do ânion molibdato.



FONTE: A autora (2022).

A indicação de toxicidade das substâncias químicas, incluindo, portanto, os inibidores de corrosão, é extremamente relevante devido à busca cada vez mais imprescindível de materiais e compostos químicos que sejam, ao mesmo tempo, eficientes e de baixo impacto ambiental. A toxicidade aguda de substâncias químicas é frequentemente expressa em valores de dose letal média (DL_{50}) por via oral e representa a quantidade de uma determinada substância (em mg de substância por kg de massa corporal dos indivíduos testados) que é necessária para matar 50% da população testada (geralmente em ratos). De acordo com a Agência de Proteção Ambiental Americana, uma substância é classificada quanto ao seu nível de toxicidade como alta, moderada, baixa ou praticamente não-tóxica. Substâncias de alta toxicidade apresentam DL_{50}(oral) abaixo de 50 mg/kg, enquanto substâncias de toxicidade moderada apresentam DL_{50} entre 50 e 500 mg/kg, para baixa toxidez o DL_{50} varia de 500 a 5000 mg/kg e são consideradas praticamente não-tóxicas ou não-irritantes substâncias que apresentam DL_{50} acima de 5000 mg/kg. Assim, quanto menor a dose letal média, maior é a toxicidade de uma determinada substância. A TABELA 1 apresenta os dados de toxicidade DL_{50} dos inibidores de corrosão que serão utilizados neste trabalho (LEWIS, 2004).

Com base na literatura científica apresentada, tanto pelo bom desempenho como inibidores de corrosão para aços-carbono, como por apresentarem nível de toxicidade baixa ou nula, o molibdato e o gluconato apresentam relevantes vantagens e, portanto, grande potencial para serem incorporados em sistemas inteligentes para proteção anticorrosiva ativa, motivando o seu uso neste projeto de doutorado.

TABELA 1: Nível de toxicidade de inibidores de corrosão de acordo com medida de DL_{50} oral.

Inibidor de corrosão	DL_{50} oral em ratos (mg/kg)	Nível de Toxicidade
Nitrito de sódio	85	moderada
Benzimidazol	2910	baixa
Nitrato de cério	3154	baixa
Acetato de sódio	3530	baixa
Benzoato de sódio	4070	baixa
Molibdato de sódio	4233	baixa
Gluconato de sódio	10380	não-tóxico

FONTE: (LEWIS, 2004).

2.3.2. Revestimentos Orgânicos

A aplicação de revestimentos orgânicos (ou tintas) é o método de proteção contra a corrosão mais utilizado comercialmente. Os revestimentos orgânicos promovem proteção passiva dos substratos metálicos, formando uma barreira física que impede o contato do metal (substrato) com o meio corrosivo (HIHARA, 2014).

Os revestimentos orgânicos, ou usualmente as tintas líquidas, são compostos por quatro constituintes fundamentais: solventes (veículos voláteis), resinas (veículos fixos), pigmentos e aditivos. A resina é considerada o componente mais importante das tintas, pois consiste na fase polimérica contínua responsável pela formação do filme de revestimento, constituindo a matriz onde os outros componentes (pigmentos e aditivos) do revestimento são incorporados. As propriedades físico-químicas, de impermeabilidade, resistência química, resistência à radiação UV, aderência, bem como a flexibilidade e continuidade do filme, dependem diretamente da composição e da densidade da resina (SCHWEITZER, 2006). Por esse motivo, normalmente, as tintas são denominadas de acordo com o tipo de resina que está presente em sua composição.

As resinas sintéticas mais comumente utilizadas em tintas são as alquídicas, epoxídicas, vinílicas e fenólica. As tintas epoxídicas são muito utilizadas para a proteção contra a corrosão de aços carbono e, geralmente, compõem a primeira camada de

revestimento (conhecida como "*primer*"), já que são altamente impermeáveis, aderentes, possuem boa estabilidade química e excelentes propriedades mecânicas, bem como maior resistência a álcalis em relação a outras resinas (SCHWEITZER, 2006; SANDER, 2010).

A composição e a espessura do revestimento dependem especificamente da aplicação da estrutura revestida. Para aplicações em meios altamente corrosivos, como indústrias petrolífera, petroquímica e naval, o *primer* apresenta espessura da ordem de 280 a 320 μm. Já para estruturas externas em geral (expostas a intempéries), a espessura do *primer* varia de 75 a 150 μm, enquanto no setor automobilístico a espessura é da ordem de 30 a 50 μm. A indústria aeronáutica pratica as menores espessuras do sistema de revestimento, em busca da redução de massa de material e consequente economia de combustível pelas aeronaves, com espessura de *primer* na ordem de 12 a 25 μm (SCHWEITZER, 2006; MAKHLOUF, 2014; DEIP *et al.*, 2020).

A proteção promovida pelos revestimentos orgânicos é eficaz enquanto o filme de revestimento (barreira passiva) se mantém intacto, ou seja, com baixa permeabilidade a espécies agressivas e sem a presença de danos físicos. Porém, ao longo do tempo de uso e exposição, as propriedades do revestimento podem ser alteradas, devido aos efeitos do ambiente, como radiação ultravioleta, temperatura, umidade e tensões mecânicas. Tais condições causam a degradação, promovem a formação de poros e deixam o revestimento mais susceptível a defeitos, como trincas e microfissuras, através dos quais as espécies agressivas podem atingir a superfície do substrato metálico e iniciarem o processo de corrosão (ZHELUDKEVICH *et al.*, 2012).

A forma mais simples e comum de se aliar o uso de revestimentos (proteção passiva) com inibidores de corrosão (proteção ativa) é por meio da adição direta do inibidor à formulação do revestimento (BUCHHEIT *et al.,* 2003). No entanto, esse procedimento pode gerar algumas desvantagens, como a lixiviação do inibidor para o ambiente (e consequentemente seu desperdício), ou ainda reações indesejáveis entre o inibidor e os componentes da formulação do revestimento. Essas reações podem provocar alterações prejudiciais às propriedades de barreira do revestimento (densidade de reticulação, aderência, impermeabilidade, entre outros.) e, ao mesmo tempo, a total desativação do inibidor de corrosão (BUCHHEIT *et al.*, 2003; COTTING & AOKI, 2016; MAIA *et al.*, 2016; LYON *et al.*, 2017; DEIP *et al.*, 2020).

Devido às limitações associadas à proteção passiva promovida pelos revestimentos orgânicos, bem como, as desvantagens de se utilizar inibidores de corrosão adicionados

diretamente à matriz do revestimento, novas tecnologias de proteção ativa contra a corrosão têm sido desenvolvidas, como por exemplo, os "Revestimentos Inteligentes".

2.3.3. Revestimentos Inteligentes

Os Revestimentos Inteligentes são revestimentos aditivados com micro/nanorreservatórios que armazenam inibidores de corrosão ou agentes formadores de filme (monômero, resina) no interior de sua estrutura. Dessa forma, é possível obter revestimentos com proteção ativa, evitando as reações entre a formulação do revestimento e as espécies ativas, pois estas ficam isoladas em micro/nanorreservatórios. Além disso, os revestimentos inteligentes atuam de maneira mais eficiente e aumentam a durabilidade da proteção, pois evitam a lixiviação dos inibidores de corrosão, os quais são liberados apenas quando necessário (*on demand*) e em locais específicos, sob algum estímulo.

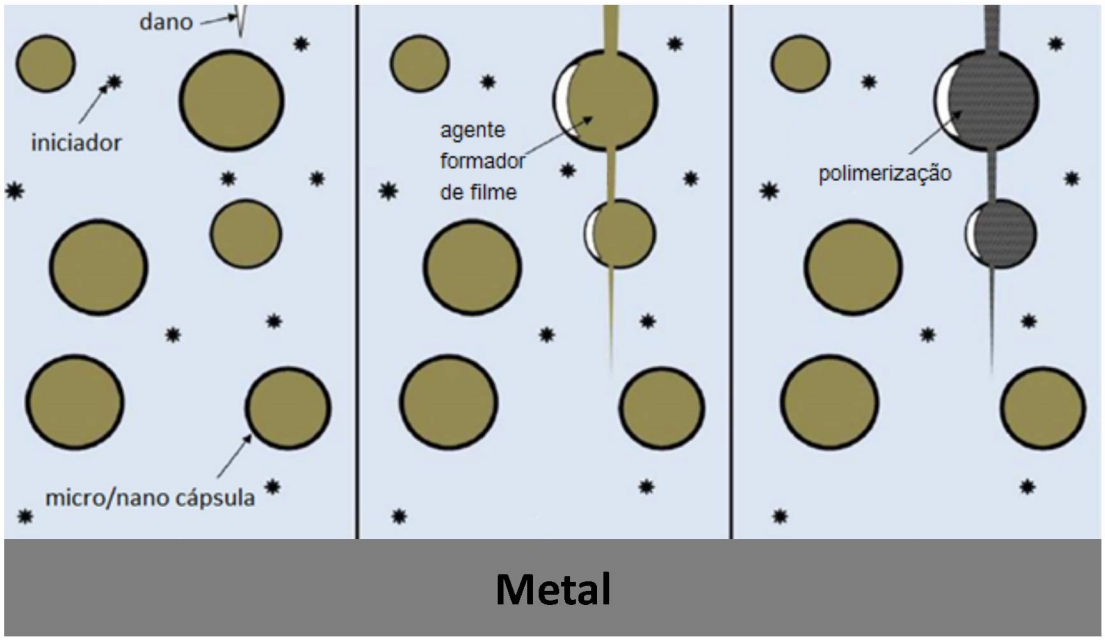
Os micro/nanorreservatórios são estímulo-responsivos, ou seja, liberam as espécies ativas sob demanda, em resposta a estímulos do meio, como mudanças do pH local, concentração iônica, temperatura, ou também quando são submetidos a tensões mecânicas, como por exemplo, propagação de microtrincas. Esses estímulos geralmente estão associados a processos corrosivos ou a eventos que podem desencadear o início da corrosão: o pH local é alterado com o início da corrosão; microtrincas em propagação podem atingir o substrato metálico e expor o metal ao meio agressivo; a presença de íons agressivos aumentam a taxa de corrosão. E assim, quando os micro/nanorreservatórios são estimulados, sensivelmente liberam as espécies ativas de forma controlada, as quais, por sua vez, promovem a reparação (auto-cura) do filme do revestimento danificado e/ou inibem a corrosão do substrato metálico exposto.

Os revestimentos aditivados com microcápsulas contendo agentes formadores de filme, como resinas e monômeros, possuem a propriedade de autorregeneração, ou "*self-healing*", quando ocorrem danos no filme de revestimento. A FIGURA 8 mostra o mecanismo de atuação de um revestimento autorregenerativo quando uma trinca começa se propagar pelo filme de revestimento. A trinca atinge a microcápsula e esta se rompe, liberando o agente formador de filme, o qual escoa e preenche a trinca. Ao entrar em contato com o iniciador disperso na matriz do revestimento, o agente formador de filme

se polimeriza e, consequentemente, o revestimento é reintegrado, impedindo a exposição do substrato metálico (WHITE *et al.,* 2001; SAMADZADEH *et al.,* 2010).

O primeiro estudo conhecido em revestimentos inteligentes aditivados com microcápsulas foi realizado pelo grupo de White e colaboradores (2001), usando um revestimento com microcápsulas de poli(ureia-formaldeído) (PUF) contendo diciclopentadieno (agente formador de filme). A partir daí, surgiram vários outros estudos usando microcápsulas com diferentes agentes formadores de filme, incluindo óleos vegetais, isocianatos, siloxanos e resinas poliméricas, por exemplo (KUMAR *et al.*, 2006; SURYANARAYANA *et al.*, 2008; YANG *et al.*, 2008; SAMADZADEH *et al.*, 2011; ZHAO *et al.*, 2012).

FIGURA 8: Representação esquemática de um revestimento aditivado com microcápsulas contendo um agente formador de filme (resina) e o efeito "*self-healing*" desse revestimento quando ocorre a propagação de trincas.



FONTE: Adaptado de Samadzadeh *et al.* (2010), com permissão da Elsevier.

Zhao e colaboradores (2012) sintetizaram microcápsulas de PUF preenchidas com resina epoxídica. Uma tinta epoxídica foi aditivada com 10% (m/m) das microcápsulas sintetizadas e com 2% (m/m) de iniciador. Placas de aço foram revestidas (espessura de 200 μm) com a tinta epoxídica aditivada e, após a cura da tinta, foram provocados cortes no revestimento, usando um bisturi (ASTM D1654). Os autores comprovaram por microscopia eletrônica de varredura que os defeitos provocados no filme do revestimento

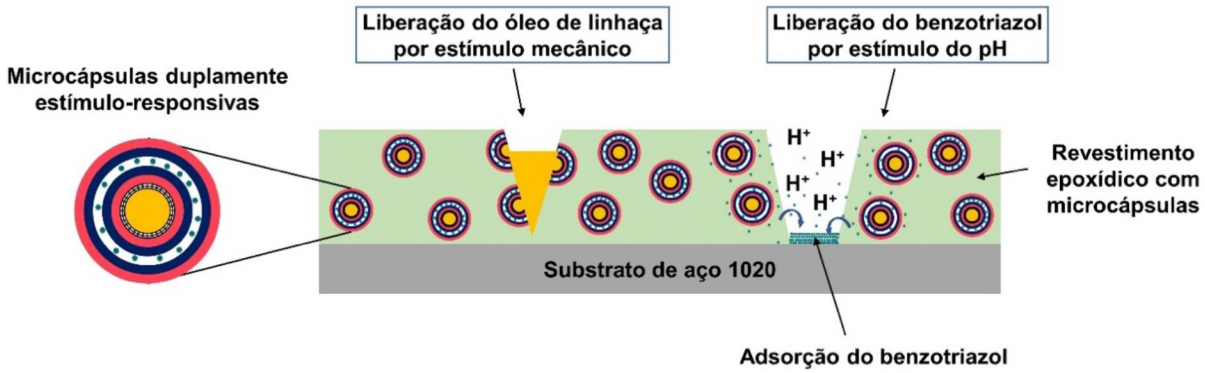
aditivado com microcápsulas foram autorregenerados devido à liberação da resina epoxídica encapsulada e sua polimerização na região do defeito.

Microcápsulas contendo óleos vegetais, como os óleos de tungue e linhaça, também foram desenvolvidas para aplicação em revestimentos protetivos (SAMADZADEH *et al.*, 2011; HATAMI BOURA *et al.,* 2012; SZABÓ *et al.*, 2015; LANG & ZHOU, 2017), sendo especialmente interessantes pelo fato desses óleos apresentarem capacidade de auto-polimerização e formação de filme através da cura oxidativa em contato com o oxigênio atmosférico, dispensando a presença de iniciadores dispersos no revestimento. Leal *et al.* (2018) desenvolveram microcápsulas poliméricas com dupla-função, contendo dois diferentes agentes ativos (óleo de linhaça e benzotriazol). Enquanto o óleo de linhaça ficava armazenado no núcleo de microcápsulas de PUF, o inibidor de corrosão benzotriazol era armazenado do lado externo das microcápsulas, entre multicamadas de polímeros sensíveis ao pH, como está apresentado no desenho esquemático da FIGURA 9 (LEAL *et al.*, 2018). Neste caso, a liberação do óleo de linhaça ocorre por estímulos mecânicos que provocam a ruptura das microcápsulas, como danos no filme do revestimento, enquanto o benzotriazol é liberado quando ocorrem variações do pH do meio, geralmente ocasionadas logo no início dos processos corrosivos (FIGURA 9). Os autores incorporaram 4,8% (m/m) das microcápsulas em uma resina epoxídica e aplicaram o revestimento de 90 μm de espessura em substratos de aço AISI 1020. Após a cura da resina, foram feitos cortes de cerca de 4 mm no revestimento, utilizando um bisturi, para avaliar a resposta estímulo-responsiva (ativa) das microcápsulas. As amostras foram imersas em solução de NaCl (0,05 mol/L) por 24 h e medidas de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS - do inglês, *Electrochemical Impedance Spectroscopy*) revelaram que a amostra de aço revestida com a resina epoxídica aditivada com as microcápsulas apresentou resistência à polarização (R_P) de aproximadamente 35,0 kΩ.cm^2, sete vezes maior do que a amostra de aço revestida com a resina sem aditivos, com R_P de cerca de 4,7 kΩ.cm^2. Assim, os autores comprovaram que o revestimento inteligente promoveu uma proteção ativa ao substrato de aço e, consequentemente, apresentou melhor desempenho de proteção anticorrosiva.

Enquanto as microcápsulas poliméricas são geralmente utilizadas para armazenar os agentes formadores de filme e/ou inibidores de corrosão, as nanopartículas inorgânicas são exploradas majoritariamente para o armazenamento de inibidores de corrosão. As nanopartículas inorgânicas, em geral, são porosas, tubulares, lamelares ou

possuem espaços vazios, onde ficam armazenados os inibidores de corrosão. Alguns exemplos de nanopartículas inorgânicas utilizadas para o armazenamento de inibidores de corrosão são as nanopartículas de sílica, nanorrolos de haloisita, hidróxidos duplos lamelares e argilominerais, dentre muitos outros. No caso dos materiais lamelares, a liberação do inibidor ocorre principalmente por troca iônica, em que a concentração de íons do meio é o estímulo para a liberação. As outras nanopartículas frequentemente necessitam de uma modificação superficial com objetivo de adquirirem propriedades estímulo-responsivas e possibilitarem a liberação dos inibidores de corrosão sob demanda. Os materiais lamelares, além de não necessitarem de modificações para adquirirem capacidade estímulo-responsiva, promovem um duplo efeito anticorrosivo, pois pelo mecanismo de troca iônica, liberam os inibidores de corrosão simultaneamente com a captura (*trap*) de íons agressivos do meio.

FIGURA 9: Representação esquemática do mecanismo de proteção ativa promovida por um revestimento aditivado com microcápsulas duplamente estímulo-responsivas.

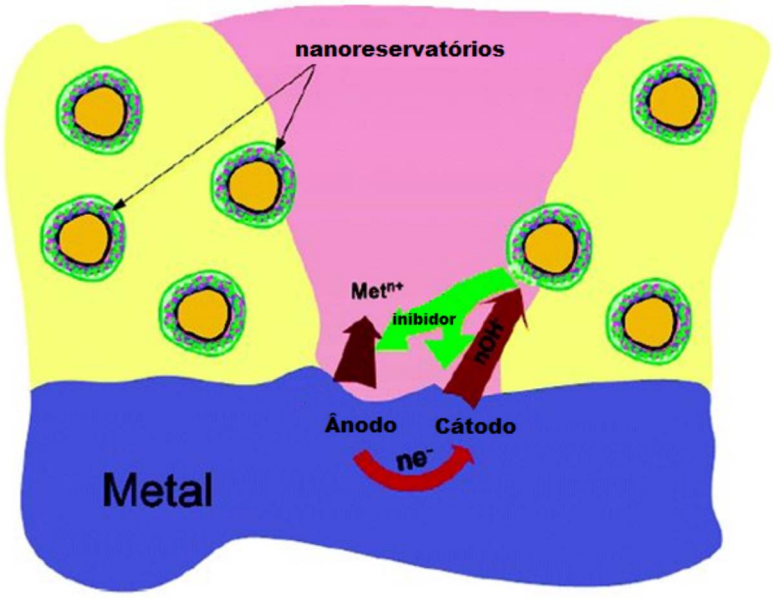


FONTE: Adaptado de Leal *et al.* (2018), com permissão da Elsevier.

O esquema apresentado na FIGURA 10 é um exemplo de revestimento inteligente aditivado com nanopartículas inorgânicas (ZHELUDKEVICH *et al.*, 2007). No esquema, os nanorreservatórios estímulo-responsivos são nanopartículas porosas de sílica armazenando inibidor de corrosão e recobertas por camadas de polieletrólitos sensíveis ao pH. A perda da integridade do filme de revestimento permite o contato entre o metal e espécies agressivas do meio, iniciando-se a corrosão. O processo corrosivo provoca alterações no pH local e, desta forma, estimula a liberação do inibidor de corrosão pelos nanorreservatórios. O inibidor liberado reestabelece, de maneira ativa, a proteção do substrato metálico.

Outro exemplo de revestimento inteligente que pode ser citado é o revestimento sol-gel a base de sílica e zircônia dopado com nanorrolos de haloisita, desenvolvido por Shchukin e coautores (2008), para a proteção ativa contra a corrosão de ligas de alumínio AA2024. Os nanorrolos de haloisita foram preenchidos com o inibidor de corrosão 2-mercaptobenzotiazol e recobertos com multicamadas de polieletrólitos sensíveis ao pH, poliestireno sulfonato de sódio (PSS) e hidrocloreto de polialilamina (PAH). Através de medidas de EIS, após duas semanas de imersão em solução de NaCl (3% m/m), verificou-se que a liga de alumínio revestida (1.1 μm de espessura) com o filme sol-gel dopado com nanorrolos de haloisita apresentou R_P de aproximadamente 3.000 kΩ.cm², enquanto a liga de alumínio revestida com o filme sol-gel sem os nanorreservatórios apresentou R_P de cerca de 2.000 kΩ.cm². Isso comprova que o revestimento dopado com os nanorrolos de haloisita apresentou melhor desempenho de proteção contra a corrosão da liga de alumínio.

FIGURA 10: Representação esquemática do mecanismo de proteção ativa promovida por um revestimento aditivado com nanorreservatórios sensíveis ao pH.



FONTE: Adaptado com permissão de Zheludkevich *et al.* (2007). Copyright (2007) American Chemical Society.

Motte *et al.* (2012) utilizaram a montmorillonita de sódio (Na-MMT) como um nanorreservatório para o inibidor de corrosão cério (Ce^{3+}), através da reação de troca iônica dos cátions Na^+ interlamelares pelos cátions Ce^{3+}. A reação de troca foi realizada através da dispersão das partículas de Na-MMT numa solução de $CeCl_3$, sob agitação à

temperatura ambiente por 16 h. Nos estudos de liberação, foi confirmado que a liberação do inibidor de corrosão Ce^{3+} ocorreu somente pelo mecanismo de troca iônica, já que não foi detectada liberação de cátions Ce^{3+}em água destilada, enquanto cerca de 7% foram liberados numa solução de NaCl e aproximadamente 26% em solução de $ZnCl_2$, após 60 min de exposição. Sabendo-se que as soluções de $ZnCl_2$ e NaCl apresentavam a mesma força iônica, esses resultados confirmaram que a liberação depende da carga dos cátions. Os nanorreservatórios de Ce-MMT foram testados como aditivos anticorrosivos em um revestimento à base de silano para o aço galvanizado, usando uma solução de NaCl como eletrólito para os testes de corrosão. O revestimento aditivado com Ce-MMT apresentou valor de resistência à corrosão cerca de 2 ordens de magnitude maior do que o revestimento referência (revestimento com Na-MMT), devido à liberação do inibidor de corrosão Ce^{3+} e sua atuação de proteção anticorrosiva ao substrato metálico.

Até onde se sabe, Buchheit e colaboradores (2003) foram os primeiros a reportarem um estudo sobre o uso de HDL como nanorreservatório de inibidor de corrosão. Neste estudo, os autores realizaram a síntese do HDL [Zn-Al-VO_3] por co-precipitação a pH constante, onde a estrutura das lamelas era baseada em hidróxido de Zn (M^{2+}) e Al (M^{3+}) e a região interlamelar composta por ânions vanadato (inibidor de corrosão). As nanopartículas do HDL foram incorporadas como aditivo em revestimentos orgânicos, os quais foram aplicados (com espessura de 3 μm) sobre substratos da liga de alumínio AA2024 e testados em ensaios de corrosão. A eficiência de proteção de três tipos de revestimento foi analisada: PVA [Poli(álcool vinílico)] aditivado com 3% (m/m) de HDL [Zn-Al-VO_3]; PVA contendo 3% (m/m) do inibidor de corrosão vanadato ($NaVO_3$) disperso diretamente em sua matriz; e PVA sem aditivos. As medidas de EIS revelaram que após 180 h de imersão das amostras numa solução de NaCl (0,5 mol/L), a resistência à polarização (R_P) do PVA sem aditivos foi da ordem de 10^4 $\Omega.cm^2$, o que deixa claro que o eletrólito consegue permear facilmente o filme de PVA e atingir a superfície metálica, iniciando o ataque corrosivo. Para o PVA aditivado com $NaVO_3$, a R_P foi de aproximadamente 10^6 $\Omega.cm^2$, indicando a ação anticorrosiva promovida pelo VO_3. Já para o PVA aditivado com o HDL [Zn-Al-VO_3], a R_P foi cerca de 6 vezes maior do que para o PVA aditivado com $NaVO_3$. Esse comportamento evidencia a liberação sob demanda do inibidor de corrosão pelo HDL, promovida pela troca iônica dos ânions vanadato por ânions cloreto presentes no meio circundante. Assim, a resistência à corrosão aumentou tanto pela ação inibidora efetuada pelo vanadato, como pela ação do HDL como

capturador de íons cloreto da solução, os quais são extremamente agressivos e contribuem de forma expressiva para o aumento da taxa de corrosão.

Wang *et al.* (2019) reportaram o uso do hidroxissal lamelar (HSL) hidroxissulfato de zinco como aditivo em um revestimento à base de fluorocarbono para proteger substratos de cobre contra a corrosão. Os autores descobriram que, quando expostas em uma solução aquosa de NaCl, as nanopartículas se convertiam em outra fase de HSL, a gordaita, devido à captura e ligação covalente dos ânions Cl^- nas lamelas do hidroxissulfato de zinco, gerando um excesso de carga negativa. Consequentemente, para neutralizar o excesso de carga negativa gerado nas lamelas, havia a absorção e intercalação de cátions Na^+ hidratados no domínio interlamelar, ocasionando a transformação de fase do HSL. Assim, essa capacidade de absorver espécies agressivas (Cl^-, Na^+ e moléculas de água), foi utilizada em revestimento protetivo para que as nanopartículas de HSL funcionassem como "nanoarmadilhas" (*nanotraps*) à permeação do eletrólito através dos defeitos do revestimento. Placas de cobre recobertas com revestimento de fluorocarbono (160 μm de espessura) aditivado com as nanopartículas de hidroxissulfato de zinco foram imersas em solução de NaCl 3,5% (m/m) a fim de avaliar o desempenho anticorrosivo do revestimento por EIS. Nos testes de corrosão, o substrato de cobre recoberto com o revestimento sem aditivos apresentou severa corrosão na interface metal/revestimento, mesmo em um curto tempo de exposição na solução de NaCl, confirmando a permeação do eletrólito pelos defeitos do revestimento. Por outro lado, os revestimentos aditivados com 5% e 10% do HSL aumentaram a proteção contra a corrosão do substrato de cobre, devido à captura e absorção dos íons Na^+ e Cl^-, bem como das moléculas de H_2O, pelas nanopartículas do HSL hidroxissulfato de zinco (confirmado por difração de raios X), impedindo ou retardando a chegada dessas espécies corrosivas na superfície metálica.

Como mencionado anteriormente, a liberação dos inibidores de corrosão pelos materiais lamelares HDL e HSL é baseada em reações de troca aniônica, as quais são governadas pelo equilíbrio químico e assim, dependem da concentração de ânions no meio, conforme indica a Eq. 8 (BUCHHEIT *et al.*, 2003; TEDIM *et al.*, 2012):

$$ML(inib^-)_n + X^{n-}_{(aq)} \rightarrow ML(X^{n-}) + n.inib^-_{(aq)} \qquad \text{(Eq. 8)},$$

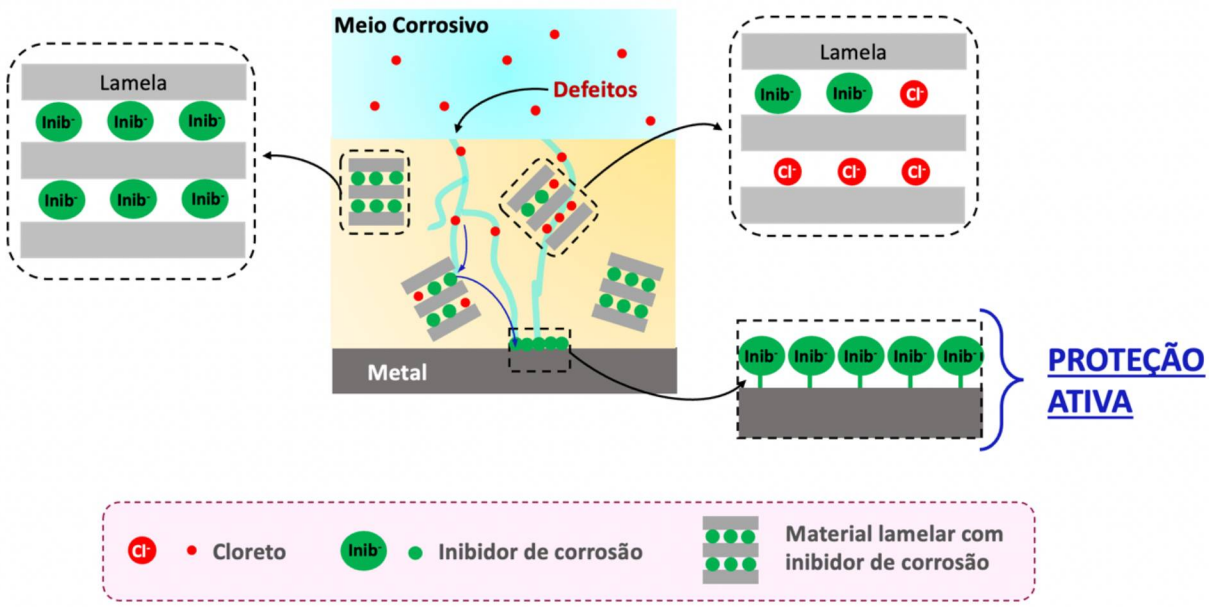
onde ML é o material lamelar trocador aniônico (HDL ou HSL), $inib^-$ é o inibidor de corrosão na forma aniônica intercalado no domínio interlamelar e X^{n-} corresponde aos ânions agressivos do meio corrosivo, geralmente Cl^-, SO_4^{2-} ou CO_3^{2-}.

Tedim e colaboradores (2012) comprovaram que a concentração de ânions NO_3^- liberados pelo HDL [Zn-Al-NO_3], por reações de troca iônica com ânions Cl^- do meio (solução de NaCl), aumentava de acordo com o aumento da concentração de NaCl (de 5 a 500 mmol/L), confirmando que o mecanismo de liberação e a quantidade de espécies liberadas (% de liberação) depende e é sensível à concentração de ânions no meio. Adicionalmente, os autores realizaram estudos da permeabilidade aos ânions cloreto de revestimentos orgânicos a base de poliuretano acrílico alifático aditivados com 10% (m/m) de HDL [Zn-Al-NO_3], 10% (m/m) de[Zn-Al-Cl] e revestimento sem aditivos, os quais foram expostos em solução de NaCl por 30 dias. O revestimento aditivado com o HDL [Zn-Al-NO_3] apresentou permeabilidade aos ânions cloreto cerca de 20 vezes menor do que o revestimento aditivado com o HDL [Zn-Al-Cl] e do que o revestimento sem aditivos. Esse comportamento foi atribuído ao aprisionamento (*trap*) dos ânions Cl^- nas nanopartículas de HDL [Zn-Al-NO_3] dispersas no revestimento, devido à troca aniônica entre o NO_3^- e o Cl^-, atrasando a difusão do Cl^-. Este processo não ocorreu para o revestimento aditivado com HDL [Zn-Al-Cl], pois nesse caso, os HDL já estavam preenchidos com as espécies Cl^- e os ânions provenientes da solução de NaCl se difundiram normalmente pelo filme, assim como aconteceu para o revestimento sem aditivos. Os autores comprovaram que após 1 mês de imersão do revestimento aditivado com HDL [Zn-Al-NO_3], cerca de 70% dos ânions NO_3^- foram substituídos por Cl^-. Dessa forma, o HDL [Zn-Al-NO_3] funcionou como uma "nanoarmadilha" de ânions Cl^-.

Os ânions cloreto estão presentes na maioria dos meios corrosivos e aceleram a taxa de corrosão por um processo de corrosão auto-catalítico, podendo causar corrosão uniforme em metais não-passiváveis ou corrosão por pites nos metais passiváveis, sendo esta última um dos tipos de corrosão mais perigoso, devido a ação estocástica e dificuldade de detecção (REVIE & UHLIG, 2008). Então, o uso dos nanorreservatórios lamelares trocadores aniônicos (HDL e HSL) como aditivos em revestimentos é muito vantajoso para o aumento da proteção contra a corrosão de substratos metálicos, pois se o revestimento possui baixa permeabilidade aos íons Cl^- (que são capturados), retardará ou evitará que tais espécies agressivas atinjam a superfície metálica e consequentemente, retardará o início do processo corrosivo. Além disso, esses nanorreservatórios possuem

a propriedade intrínseca de sensibilidade à concentração iônica, promovendo a liberação controlada do inibidor de corrosão em meios agressivos, o qual, por sua vez, atuará de forma ativa na superfície do metal, reduzindo ou evitando a corrosão, bem como prolongando o tempo de proteção contra a corrosão. Ou seja, os nanorreservatórios lamelares trocadores aniônicos atuam duplamente para aumento da resistência à corrosão: capturando ânions corrosivos e de forma equivalente, liberando espécies inibidoras de corrosão. A FIGURA 11 mostra uma representação esquemática do mecanismo de proteção ativa de um revestimento contendo nanorreservatórios lamelares trocadores aniônicos (HDL ou HSL).

FIGURA 11: Representação esquemática do mecanismo de proteção ativa de um revestimento contendo material lamelar (HDL ou HSL) como nanorreservatório de inibidor de corrosão.



FONTE: A autora (2022).

Tanto os HDL quanto os HSL apresentam a capacidade de armazenar espécies aniônicas no domínio interlamelar e a capacidade de troca iônica, sendo materiais muito atrativos e úteis para aplicação em proteção ativa contra a corrosão de metais. Esses materiais podem fornecer melhores desempenhos aos revestimentos anticorrosivos devido à liberação de inibidores de corrosão sob demanda e a remoção de espécies agressivas do meio. Além disso, comparado à grande parte dos micro/nanorreservatórios sintéticos, em especial em relação às microcápsulas de polímeros sintéticos, os HDL e HSL são materiais de menor impacto ambiental e por serem de origem inorgânica, possuem

uma maior vida útil e menor vulnerabilidade ao intemperismo do que os micro/nanorreservatórios poliméricos, por exemplo.

Os hidroxissais lamelares (HSL) e os hidróxidos duplos lamelares (HDL) possuem estruturas e propriedades similares, no entanto, o uso dos HSL como nanorreservatórios de inibidores de corrosão em revestimentos ainda é recente, com o primeiro estudo conhecido para esta aplicação em 2019 (WANG *et al.*, 2019). Diferentemente para os HDL, o primeiro estudo conhecido relatando seu uso como nanorreservatório de inibidor de corrosão data de 2003 e, a partir daí, o interesse do uso desse material para aplicação em proteção ativa contra a corrosão cresceu muito, principalmente como alternativa para substituição dos revestimentos ativos baseados em cromato hexavalente, banido em vários países devido sua elevada toxicidade (BUCHHEIT *et al.*, 2003).

Apesar de ainda serem recentes e poucos os estudos relatando o uso dos HSL como nanorreservatórios de inibidores para proteção anticorrosiva ativa, esses materiais apresentam grande potencial para crescimento de seus estudos e aplicações (NAKAGAKI *et al.*, 2021). Mesmo que os HDL e HSL apresentem estruturas e propriedades similares, a possibilidade de intercalação de espécies, a preferência iônica e, consequentemente, os comportamentos de liberação podem variar de acordo com a estrutura de cada material (SIEBECKER & SPARKS, 2017). Sabe-se que o efeito de proteção superior pelo uso combinado de diferentes inibidores de corrosão por si só já é muito vantajoso devido ao aumento da eficiência de proteção, então, a perspectiva de se potencializar esse efeito através da utilização de diferentes sistemas de nanorreservatórios inteligentes (HDL e HSL) com liberação de inibidores sob demanda, comportamentos de liberação diferentes e possivelmente, complementares, é muito atrativa.

Desta forma, nesse trabalho será estudado e desenvolvido um novo sistema de proteção ativa a partir da utilização combinada de dois tipos de nanorreservatórios lamelares, HDL e HSL, intercalados com diferentes inibidores de corrosão (gluconato e molibdato) para a proteção contra a corrosão do aço carbono AISI 1020 em meio salino. Esse estudo contribui científica- e tecnologicamente com a comunidade acadêmica da área de Corrosão & Proteção e Materiais Aplicados, pela aplicação de um novo nanorreservatório do tipo HSL para proteção ativa contra a corrosão do aço, bem como pelo inovador uso combinado de dois tipos de nanorreservatórios inteligentes (HDL e HSL), buscando um efeito protetivo de maior eficiência, tanto por parte dos inibidores em si, quanto por parte dos diferentes nanorreservatórios lamelares. Além disso, a utilização

do inibidor natural, gluconato, representa um passo importante para a valorização do uso de inibidores de baixo impacto ambiental. Ressalta-se ainda, do ponto de vista econômico e de aplicação tecnológica, a simplicidade e baixo-custo dos métodos de síntese dos HSL, os quais podem ser muito vantajosos para a produção industrial em larga escala.

3. OBJETIVOS

3.1. Objetivo Geral

Sintetizar, caracterizar e avaliar materiais lamelares (HSL e HDL) intercalados com diferentes inibidores de corrosão (molibdato e gluconato) como aditivos anticorrosivos estímulo-responsivos em revestimento orgânico epoxídico. E, além disso, estudar, por meio de técnicas eletroquímicas, o efeito protetivo dos inibidores de corrosão combinados, a ação mútua dos diferentes nanorreservatórios, bem como a eficiência dos revestimentos inteligentes na proteção contra a corrosão do aço-carbono AISI 1020.

3.2. Objetivos Específicos

- Sintetizar os hidroxissais lamelares (HSL) a base de zinco intercalados com os inibidores molibdato (hidroximolibdato de zinco) ou cério (gordaita de cério);
- Caracterizar os materiais lamelares (HSL sintetizados e HDL comercial intercalado com gluconato) quanto à estrutura, composição e morfologia das partículas;
- Realizar estudos de liberação dos inibidores de corrosão pelos diferentes materiais lamelares em solução salina de NaCl;
- Avaliar, por técnicas eletroquímicas:
    - Os efeitos dos inibidores de corrosão molibdato e gluconato individuais ou combinados para o aço-carbono em solução de NaCl;
    - A eficiência de proteção ao aço-carbono proporcionada pelos nanorreservatórios HSL e HDL combinados ou independentes, dispersos em solução de NaCl;
- Incorporar 5% (m/m) de material lamelar (HSL e HDL) em revestimento epoxídico e revestir amostras de aço AISI 1020;
- Avaliar a resistência à corrosão, em solução de NaCl, do aço com revestimento aditivado e sem aditivos, utilizando técnicas eletroquímicas.

4. METODOLOGIA

4.1. Materiais

Os reagentes químicos utilizados para a síntese dos HSL foram: acetato de zinco [$Zn(CH_3CO_2)_2{\cdot}2H_2O$], nitrato de zinco [$Zn(NO_3)_2$], hidróxido de sódio (NaOH), molibdato de sódio diidratado ($Na_2MoO_4{\cdot}2H_2O$), óxido de zinco (ZnO), sulfato de zinco ($ZnSO_4$), cloreto de sódio (NaCl) e nitrato de cério hexahidratado [$Ce(NO_3)_3{\cdot}6H_2O$]. Todos esses reagentes foram obtidos da empresa Sigma-Aldrich e usados como recebidos, sem purificação adicional.

O HDL utilizado neste trabalho foi produzido e fornecido pela empresa Smallmatek Ltda. (Aveiro – Portugal). Segundo informações da empresa, o HDL Zn-Al-nitrato foi sintetizado pelo método de co-precipitação a pH constante ($pH \approx 9{,}5$) com razão molar de Zn:Al de 2:1, sendo posteriormente submetido à reação de troca aniônica para substituição do nitrato intercalado pelos ânions gluconato, obtendo-se o Zn-Al-gluconato (HDL-Gluc). O Zn-Al-gluconato foi lavado para remoção de resíduos da síntese e as partículas foram filtradas, mas não foram secas, sendo fornecido numa pasta aquosa (*slurry*), a qual continha 16% de sólidos. Para utilização neste trabalho, o HDL-Gluc comercial foi seco a 60 °C na estufa por 48 h e, em seguida, moído com pistilo e almofariz de ágata, obtendo-se um pó branco e fino, como mostra a fotografia na FIGURA 12.

FIGURA 12: Fotografia obtida após secagem e moagem do HDL-Gluc comercial.



FONTE: A autora (2022).

Para a realização dos ensaios eletroquímicos foram utilizadas placas de aço carbono AISI 1020 com espessura de 1 mm, fornecidas pela Barranco Ferro e Aço Ltda. (Curitiba,

PR – Brasil). A composição química do material está apresentada na TABELA 2 e cumpre com os requisitos da norma técnica AISI 1020.

TABELA 2: Composição química do aço AISI 1020 utilizado neste trabalho.

Elemento Químico	Fe	C	Mn	Si	S	P
% em peso[a]	99,07	0,20	0,52	0,17	0,015	0,025
% em peso[b]	99,07	0,20	0,51	0,17	0,02	0,03

[a] Composição química apresentada no laudo técnico do fornecedor (Barranco Ferro e Aço Ltda.).
[b] Composição química analisada com a utilização de um espectrômetro de fluorescência de raios-X portátil (MET7000, *Oxford Instruments* – UK), desvio padrão de 0,007%.

Para a preparação dos revestimentos epoxídicos foi utilizada a resina epoxídica D.E.R. 331 com massa equivalente epóxi de 187 g/equivalente e o agente endurecedor D.E.H. 598B à base de amina alifática com massa equivalente de hidrogênio-amina de 75 g/equivalente, ambos gentilmente fornecidos pela empresa Olin-Brasil. De acordo com as fichas técnicas dos componentes resina e endurecedor, o teor de solventes na formulação da tinta é desprezível (menor que 0,01%). Além disso, a massa da formulação antes e após a cura total da resina foi analisada, na qual não houve alteração entre a massa líquida (antes da cura) e a massa sólida da formulação (após a cura), confirmando a ausência de solventes.

4.2. Síntese dos Hidroxissais Lamelares

4.2.1. Hidroxiacetato de zinco e hidroxinitrato de zinco

O hidroxiacetato de zinco (HAZ) foi sintetizado pelo método de co-precipitação com aumento de pH. Assim, aproximadamente 40 mmol de $Zn(CH_3CO_2)_2{\cdot}2H_2O$ foram dissolvidos em 70 mL de água deionizada. O pH dessa solução foi ajustado para pH= 6,9, através da adição de solução de NaOH (1 mol/L) gota-a-gota, sob agitação magnética vigorosa e à temperatura ambiente. A precipitação do material foi observada durante a adição da solução de NaOH, mas a dispersão foi deixada sob agitação magnética por 24 h, com o objetivo de promover o crescimento dos cristais do material lamelar. Após isso, o material foi separado por centrifugação a 4000 rpm por 7 minutos, utilizando a centrífuga

SIGMA 2-16P e lavado 5 vezes com água deionizada para remover as impurezas do meio reacional. Por fim, o sólido branco foi seco a 60 °C na estufa por 48 h.

O hidroxinitrato de zinco (HNZ) foi sintetizado usando o mesmo procedimento descrito para o HAZ, porém usando o reagente $Zn(NO_3)_2$ ao invés do $Zn(CH_3CO_2)_2{\cdot}2H_2O$.

É importante salientar que os parâmetros da síntese do HAZ e do HNZ foram otimizados pelo grupo de pesquisa do Laboratório de Química de Materiais Avançados (LAQMA) da UFPR (MACHADO, 2013; CURSINO, 2014; COLOMBO, 2017).

4.2.2. Hidroximolibdato de zinco

Para se obter o hidroximolibdato de zinco lamelar (HMZ), foram realizadas reações de troca aniônica, usando os hidroxissais HAZ e HNZ como precursores. Para promover as reações de troca aniônica, foram preparadas soluções de molibdato de sódio com diferentes concentrações e valores de pH, conforme apresentado na TABELA 3. A razão molar entre os ânions molibdato e os ânions dos precursores foi de 3 ou 4 vezes em excesso da capacidade de troca aniônica do HSL, a fim de deslocar os ânions do precursor e intercalar os ânions molibdato. Quanto ao pH do meio reacional, foi ajustado para valores nos quais a espécie MoO_4^{2-} é predominante em relação às outras espécies de polioximolibdatos (GRIFFITH & LESNIAK, 1969; OZEKI *et al.*, 1988).

TABELA 3: Quantidades de reagentes e valores de pH usados em cada reação de troca aniônica.

Reação de troca	**Quantidade de precursor HSL (mmol)**	**Quantidade de $Na_2MoO_4{\cdot}2H_2O$ (mmol)**	**pH**
HNZ → HMZ	1,5	4,5	8,8
HAZ → HMZ-T2	1,5	4,5	8,8
HAZ → HMZ-T3	1,5	4,5	7,2
HAZ → HMZ-T4	1,5	6,0	8,8
HAZ → HMZ-T5	1,5	6,0	7,2

Assim, uma solução de molibdato de sódio foi preparada dissolvendo 4,5 ou 6,0 mmol de $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$ em 100 mL de água deionizada. Então, 1,5 mmol do precursor (HAZ ou HNZ) foram adicionados na solução de molibdato de sódio e o pH foi ajustado para pH= 8,8, através da adição de algumas gotas de uma solução de NaOH (0,05 mol/L), ou mantido em torno de pH neutro. A dispersão foi deixada sob agitação magnética por 72 horas, à temperatura ambiente, para proceder com a reação de troca dos ânions acetato ou nitrato pelos ânions molibdato. Posteriormente, o material foi lavado 5 vezes com água deionizada, centrifugado e seco, como no processo de purificação dos precursores. Após a purificação, secagem e moagem, o composto obtido apresentava aspecto de um pó branco e fino, como pode ser observado na fotografia apresentada na FIGURA 13.

FIGURA 13: Fotografia obtida após síntese, purificação, secagem e moagem do hidroximolibdato de zinco.



FONTE: A autora (2022).

4.2.3. Gordaita

As partículas de gordaita de sódio (Na-G) foram obtidas pelo método de hidrólise do óxido do metal divalente (ZnO). Assim, 1 g de ZnO em pó foi adicionado a 15 ml de solução de $ZnSO_4$ (0,5 mol/L) e 15 ml de solução de NaCl (1,5 mol/L). A mistura foi deixada sob agitação magnética por 120 h. Em seguida, o material obtido foi lavado 5 vezes com água deionizada e seco à temperatura ambiente (COLOMBO *et al.*, 2017; MARUYAMA *et al.*, 2017a, 2017b; STANIMIROVA, 2019).

Com o objetivo de se obter a gordaita intercalada com o inibidor de corrosão Ce^{3+} (Ce-G), foi realizada uma reação de troca catiônica, através do seguinte procedimento: 0,5 g de partículas de gordaita foram adicionados em 40 mL de solução de $Ce(NO_3)_3$ 0,02 mol/L, com

um excesso de cátions Ce^{3+} correspondente a três vezes a capacidade de troca da gordaita. O pH da dispersão foi ajustado para pH= 6, no qual o cério é estável na forma de Ce^{3+} (espécie predominante) e não há presença de hidróxidos ou óxidos de cério (BOUCHAUD *et al.*, 2012). A dispersão foi mantida sob agitação magnética e atmosfera inerte durante 24 horas e após isso, o material foi separado por centrifugação, lavado 5 vezes com água deionizada e seco à temperatura ambiente.

4.3. Caracterização dos materiais lamelares

4.3.1. Estrutura cristalina

4.3.1.1. Difração de raios X (XRD)

As medidas de difração de raios X (XRD - do inglês, *X-Ray Diffraction*) foram realizadas com objetivo de analisar a estrutura cristalina dos materiais lamelares sintetizados, bem como confirmar a intercalação dos inibidores de corrosão no domínio interlamelar dos materiais através do cálculo da distância basal (d).

As medidas de XRD foram realizadas em dois difratômetros: em um difratômetro Shimadzu modelo XRD-7000, equipado com um tubo de raios X de cobre (CuKα de λ=1,5418 Å) como fonte de radiação, com corrente de 20 mA e tensão de 40 kV (LORXI-UFPR); e em um difratômetro Panalytical modelo X'pert Pro3 usando um tubo de raios X de cobre (λ=1,5418 Å), com corrente de 40mA e tensão de 45kV (DeMaC/UA-Portugal). Em ambos difratômetros, os dados foram coletados na faixa de 2θ de 3° a 70°, numa velocidade de 2°/min e passo de 0,02°. As amostras foram preparadas pela deposição do sólido em pó sobre um porta amostra de vidro.

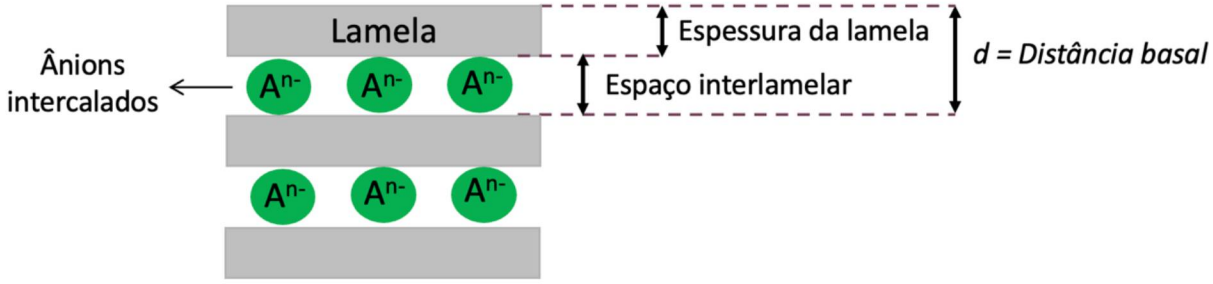
A distância basal (d) dos materiais lamelares foi calculada usando a Lei de Bragg:

$$n\lambda = 2d \cdot \text{sen}\theta \qquad \text{(Eq. 9)},$$

onde n é a ordem da difração, λ é o comprimento de onda da emissão dos raios X (nesse caso, λ = 1,5418 Å) e θ é o ângulo de difração.

A distância basal (*d*) representa a espessura da lamela somada ao espaçamento interlamelar (distância do domínio interlamelar), como esquematizado na FIGURA 14, a seguir.

FIGURA 14: Representação esquemática de um material lamelar trocador aniônico, com indicação dos espaçamentos estruturais.



FONTE: A autora (2022).

4.3.2. Análise qualitativa da composição química

4.3.2.1. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Análises dos materiais lamelares por espectroscopia vibracional na região do infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR - do inglês, *Fourier-Transform Infrared Spectroscopy*) foram realizadas a fim de confirmar a presença das espécies intercaladas nos materiais lamelares, através da análise das bandas de absorção características de cada material e dos respectivos inibidores intercalados.

Os espectros de FTIR foram obtidos através do espectrômetro BOMEM MB-Series da Hartmann & Braun-Michelson (DQ-UFPR). Cada espectro resulta de uma média de 32 varreduras, na faixa de 4000-400 cm^{-1}, com uma resolução de 2 cm^{-1}, no modo transmissão. As amostras foram preparadas em pastilhas de KBr, contendo cerca de 1% (m/m) do material lamelar. O KBr, antes de ser utilizado, foi seco a 200 °C no forno mufla por 3 horas e as pastilhas foram conformadas usando uma prensa hidráulica manual (Specac) até a pressão de 5 toneladas.

Algumas amostras foram analisadas por espectroscopia no FTIR no modo Reflectância Total Atenuada (ATR - do inglês, *Attenuated Total Reflection*), usando o espectrômetro FTIR Bruker Tensor 27 acoplado a um acessório de reflexão total atenuada

(ATR Golden Gate da marca Specac), com um diamante monolítico de reflexão única (DQ/UA-Portugal). As medidas foram realizadas na faixa de 4000-350 cm^{-1}, com resolução de 4 cm^{-1}, e cada espectro corresponde a uma média de 128 varreduras. Não foram necessárias preparações adicionais de amostras para as análises por FTIR-ATR.

4.3.2.2. Espectroscopia Raman

As análises dos materiais lamelares por espectroscopia Raman foram realizadas com objetivo de se obter informações adicionais e/ou complementares às informações obtidas por espectroscopia no FTIR, permitindo por exemplo, a identificação e separação das bandas sobrepostas nos espectros de FTIR e informações adicionais relacionadas aos modos vibracionais existentes abaixo de 400 cm^{-1}, geralmente correspondentes às ligações M-O (metal-oxigênio).

Os espectros Raman foram obtidos através de um espectrômetro WITec, usando um detector CCD (CME-UFPR), com excitação no comprimento de onda λ=532 nm e na faixa de 3800-200 cm^{-1}. As amostras dos materiais lamelares em pó foram analisadas sem nenhuma preparação adicional.

4.3.3. Análise quantitativa da composição química

4.3.3.1. Espectrometria de emissão óptica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES)

A técnica de espectrometria de emissão óptica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES – do inglês, *Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectrometry*) foi utilizada para a quantificação dos elementos químicos presentes nas amostras dos materiais lamelares e, portanto, possibilitou estimar a fórmula química dos compostos.

As amostras foram preparadas pela dissolução de aproximadamente 10 mg de sólido numa solução aquosa de HNO_3 1,0% (v/v) (água deionizada ultrapura do tipo I - Milli-Q) e analisadas em duplicata usando o espectrômetro Varian 720-ES (DQ-UFPR). Os resultados representam a média dos valores obtidos pelas medidas de ICP-OES.

4.3.3.2. Medidas de análise térmica

As medidas de análise térmica dos materiais lamelares foram realizadas a fim de obter informações composicionais quantitativas complementares às análises de ICP-OES, principalmente em relação à quantidade de água ou ânions orgânicos intercalados, não detectáveis por meio da técnica de ICP-OES.

As medidas de análise termogravimétrica (TGA - do inglês, *Thermogravimetric Analysis*) foram realizadas usando o analisador térmico simultâneo NEXTA STA300 (DeMaC/UA-Portugal) e o analisador termogravimétrico Perkin Elmer TGA 4000 (DEQ-UFPR), sob atmosfera de ar sintético. As medidas foram realizadas numa taxa de aquecimento de 10 °C/min, com a temperatura inicial de 30 °C até a temperatura final de 995 °C.

4.3.4. Morfologia e tamanho dos nanorreservatórios

4.3.4.1. Microscopia eletrônica de varredura (SEM)

A morfologia das partículas dos materiais lamelares foi analisada por microscopia eletrônica de varredura (SEM - do inglês, *Scanning Electron Microscopy*). As imagens de SEM foram obtidas utilizando-se dois microscópios diferentes: o Tescan VEGA3 LMU do Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da UFPR e o Hitachi S4100 do DeMaC/UA-Portugal. Para a preparação das amostras, uma pequena quantidade do material lamelar (HDL ou HSL) foi dispersa em água destilada e agitada manualmente com um bastão de vidro. Para as análises no Tescan VEGA3 LMU, pequenas gotas da dispersão foram depositadas sobre fita condutora de cobre fixada sobre o suporte porta amostra do SEM ("*stub*"), o qual foi, em seguida, colocado num dessecador de sílica-gel para secagem à temperatura ambiente, e metalizado por deposição de uma fina camada de ouro sobre as amostras. Já para as análises no Hitachi S4100, os *stubs* foram preparados da seguinte maneira: uma fita cola condutora de carbono foi fixada sobre o *stub*, sobre a fita de carbono fixaram-se pequenas placas condutoras de silício, em cima das quais foram depositadas gotículas da dispersão do material lamelar. Deixou-se secar à temperatura ambiente e por pulverização foi realizada a deposição de uma fina camada de carbono sobre as amostras, antes de serem analisadas no microscópio Hitachi S4100.

4.3.4.2. Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)

As análises por microscopia eletrônica de transmissão (TEM - do inglês, *Transmission Electron Microscopy*) foram realizadas com objetivo de investigar a morfologia e o tamanho das partículas dos materiais lamelares sintetizados. As imagens de TEM foram obtidas usando o microscópio JEOL modelo JEM 1200EX II (CME-UFPR). As amostras foram preparadas por dispersão de uma pequena quantidade do material lamelar em água destilada e homogeneização em banho de ultrassom por 3 minutos. Em seguida, pequenas gotas da dispersão foram depositadas sobre um "*grid*" de cobre, previamente coberto com filme de Formvar/carbono, e deixou-se secar à temperatura ambiente por 12 horas antes das análises no TEM.

4.3.5. Estudos de liberação e quantificação de inibidor intercalado

4.3.5.1. Estudos de liberação de inibidores de corrosão

Os estudos de liberação por espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível (UV-Vis) foram realizados para dois materiais lamelares diferentes em solução de NaCl (0,05 mol/L): (i) o hidroxissal lamelar hidroximolibdato de zinco (HMZ) para estudo do comportamento de liberação do molibdato; (ii) o hidróxido duplo lamelar Zn-Al-gluconato (HDL-Gluc) para investigar o comportamento de liberação do gluconato.

(i) Estudo de liberação do molibdato do HMZ:

Primeiramente foram preparadas soluções aquosas de molibdato em meio de NaCl (0,05 mol/L) com diferentes concentrações de molibdato: 4×10^{-2} mmol/L; 8×10^{-2} mmol/L; 12×10^{-2} mmol/L e 16×10^{-2} mmol/L. As soluções de molibdato foram analisadas por espectroscopia na região do UV-Vis na faixa de 195 a 275 nm, utilizando o espectrômetro UV/Vis/NIR da Perkin Elmer modelo Lambda 1050 (DQ-UFPR), a fim de obter a relação quantitativa entre absorbância e concentração de molibdato, gerando uma curva analítica. As medidas de absorção no UV-Vis revelaram que a maior intensidade de absorbância para todas as soluções com diferentes concentrações de molibdato ocorre no comprimento de onda de 208 nm, o que corrobora com a literatura (OZEKI *et al.*, 1988).

Assim, as medidas de absorção no UV-Vis para os estudos de liberação do molibdato pelo HMZ foram feitas em 208 nm.

Para realizar os estudos de liberação do molibdato do HMZ em meio de NaCl, 0,15 g de HMZ foram dispersos em 50 mL de solução aquosa de NaCl (0,05 mol/L). A dispersão foi mantida sob agitação magnética moderada durante 30 dias, sendo que em diferentes tempos, após o tempo inicial de contato do material com a solução salina, foram recolhidas alíquotas de 200 μL do sobrenadante da dispersão (após 5 minutos de pausa da agitação). Cada alíquota foi filtrada, utilizando uma seringa com membrana de PTFE com porosidade de 0,2 μm e, posteriormente, diluída em 2800 μL de solução de NaCl (0,05 mol/L) para prosseguir com as medidas de absorção no UV-Vis, realizadas em triplicata no comprimento de onda de 208 nm.

(ii) Estudo de liberação do gluconato do HDL-Gluc:

Diferentemente do molibdato, a detecção do gluconato por UV-vis foi apenas possível de forma indireta, através da formação de um complexo dos ânions gluconato com íons Cu^{2+}. Para isto, tanto as medidas de UV-Vis realizadas para produzir a curva analítica quanto as medidas das alíquotas do estudo de liberação foram precedidas por reações das amostras com outros reagentes, para obtenção do Cu^{2+} complexado com o gluconato. Essas reações foram realizadas de acordo com o procedimento descrito por Alt (1955), onde a solução contendo gluconato é adicionada a uma solução de $CuSO_4$ 0,1 mol/L, juntamente com uma solução de NaOH 2,5 mol/L e por fim, a mistura é fervida por alguns minutos para se obter o complexo. Resulta-se numa solução com coloração azul, a qual é resfriada até a temperatura ambiente e diluída para um volume conhecido, seguido da centrifugação para a separação dos precipitados residuais da reação, para finalmente proceder com as medidas de absorção no UV-Vis em 660 nm (ALT, 1955).

Para conhecer a relação entre absorbância e concentração de gluconato e obter a respectiva curva analítica, foram preparadas soluções de gluconato com diferentes concentrações, entre 1 e 10 mmol/L. Cada uma dessas soluções foi preparada por adição de 0,05 a 0,50 mmol de gluconato de sódio a 15 mL de solução de $CuSO_4$ (0,1 mol/L), seguido da adição de 10 mL de solução de NaOH (2,5 mol/L) e aquecimento até a fervura (por 2 minutos) da mistura. Após o resfriamento até a temperatura ambiente, as soluções azuis foram diluídas para o volume total de 50 mL, em balões volumétricos, obtendo-se

soluções do complexo com as seguintes concentrações: 1 mmol/L; 3 mmol/L; 5 mmol/L; 7 mmol/L; 9 mmol/L e 10 mmol/L. Essas soluções foram, então, centrifugadas a 4000 rpm por 10 minutos e por fim, os sobrenadantes foram analisados por espectroscopia na região do UV-Vis, na faixa de 450 a 850 nm, utilizando o espectrômetro SCANSCI (CICECO/UA-Portugal).

Para proceder com os testes de liberação do gluconato do HDL-Gluc em meio salino, 2,5 g de HDL-Gluc foram adicionados em 100 mL de solução de NaCl (0,05 mol/L) e dispersos por agitação magnética. Durante 30 dias, a dispersão foi mantida sob agitação magnética moderada e alíquotas de 2 mL foram retiradas (após 5 minutos de pausa da agitação) em diferentes intervalos após o tempo inicial de contato do HDL com a solução salina. Cada alíquota foi centrifugada a 10.000 rpm por 5 minutos e o sobrenadante foi armazenado. Para a obtenção do complexo do Cu^{2+} com o gluconato liberado, as alíquotas obtidas foram submetidas à reação com $CuSO_4$ (0,1 mol/L) e NaOH (2,5 mol/L), mantendo a mesma proporção de reagentes e seguindo o mesmo procedimento descrito anteriormente, para assim prosseguir com as medidas de absorção no UV-Vis, realizadas em triplicata no comprimento de onda de 660 nm (maior intensidade de absorbância).

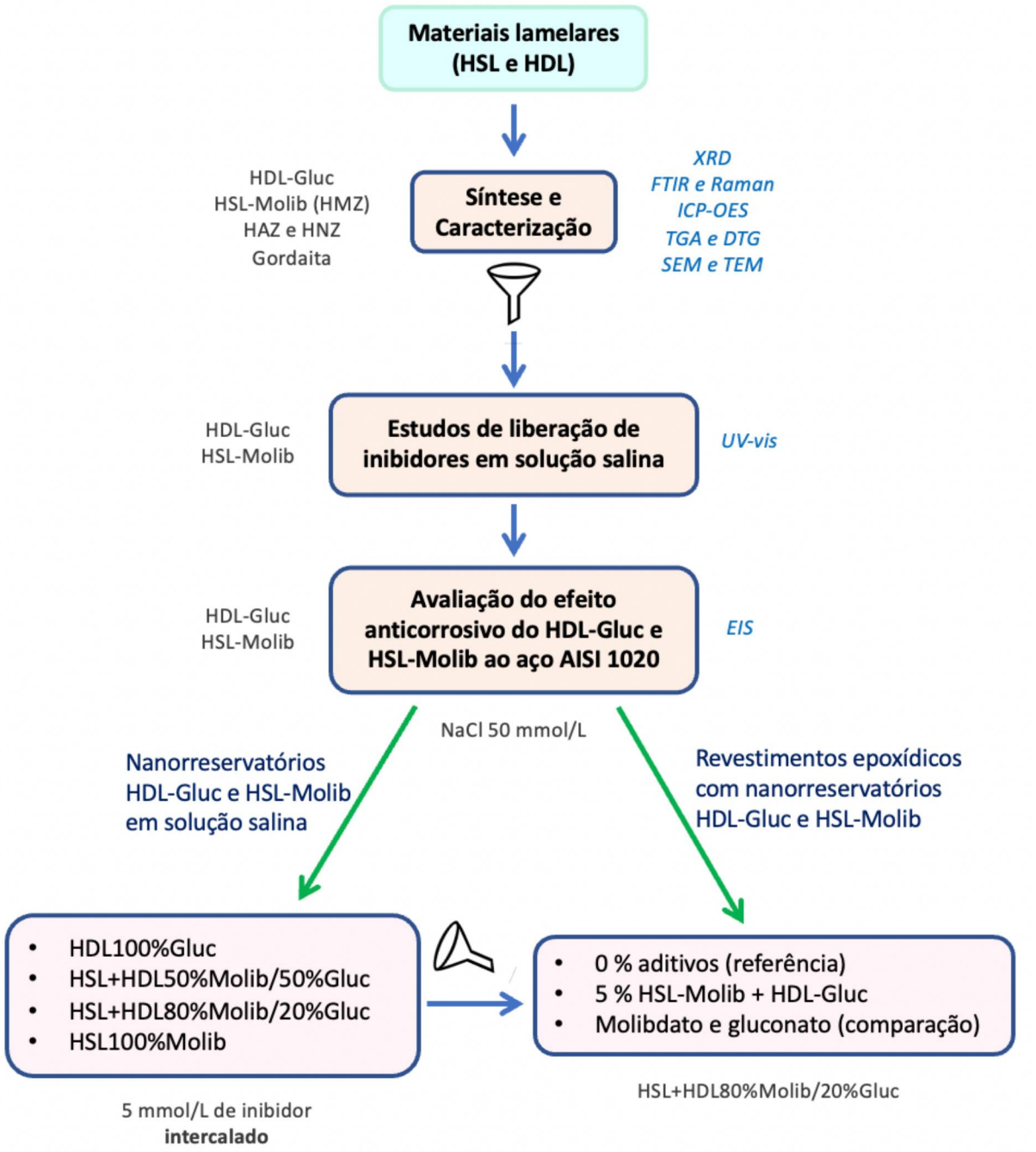
4.3.5.2. Quantificação do gluconato intercalado no HDL-Gluc

Além dos estudos de liberação, a espectroscopia na região do UV-Vis foi utilizada para quantificar o teor em massa de gluconato intercalado no HDL-Gluc.

Para isto, 0,1 g de HDL-Gluc (em pó) foram adicionados em 40 mL de uma solução de HNO_3 (0,5% v/v) e submetidos à agitação magnética durante cerca de 5 minutos até que todo o sólido fosse dissolvido. Após obter a solução de HDL-Gluc dissolvido, 20 mL desta solução foram adicionados num béquer, juntamente com 15 mL da solução de $CuSO_4$ (0,1 mol/L) e 10 mL da solução de NaOH (2,5 mol/L). Essa mistura foi fervida por 2 minutos e deixou-se resfriar até a temperatura ambiente antes de transferi-la para um balão volumétrico de 50 mL. O volume do balão foi completado com água destilada e a mistura foi homogeneizada e centrifugada a 4000 rpm por 10 minutos. Então, 3 mL do sobrenadante foram recolhidos, utilizando uma pipeta volumétrica de $(3{,}00 \pm 0{,}01)$ mL, para fazer medidas de absorção no UV-Vis, no comprimento de onda de 660 nm.

O fluxograma apresentado na FIGURA 15 resume as metodologias utilizadas para a síntese e caracterização dos materiais lamelares, bem como as etapas e ensaios utilizados para seleção e aplicação dos nanorreservatórios na proteção contra a corrosão do aço.

FIGURA 15: Fluxograma das metodologias utilizadas desde a síntese e caracterização dos nanorreservatórios lamelares até sua aplicação na proteção contra a corrosão do aço.



FONTE: A autora (2022).

4.4. Avaliação da resistência à corrosão do aço carbono AISI 1020

Os eletrodos de aço utilizados para os ensaios de corrosão foram preparados em diferentes formatos, cada configuração experimental foi preparada de forma a permitir investigar adequadamente os fenômenos eletroquímicos e informações fornecidas por cada ensaio, de modo a minimizar possíveis interferências, erros e/ou variações externas que pudessem prejudicar a identificação dos processos nos eletrodos de trabalho. As diferentes configurações experimentais estão devidamente justificadas em cada sub-tópico correspondente.

Para todos os ensaios de corrosão/eletroquímicos, as placas de aço foram lixadas com lixas abrasivas de carbeto de silício (SiC) grão 280 e 600 (marca 3M), lavadas com água destilada, etanol e acetona, e secas antes de serem utilizadas. O objetivo desse procedimento é a remoção de óxidos e impurezas superficiais, e manter uma superfície limpa e regular para avaliação dos fenômenos na superfície do eletrodo.

Soluções contendo 3,5% de NaCl (simulando a água do mar) são extremamente agressivas e, geralmente, usadas para avaliação de métodos de proteção comerciais. Nesse estudo, para avaliação de um novo sistema de proteção proposto, os ensaios de corrosão/eletroquímicos foram realizados em solução de NaCl 0,05 mol/L, uma concentração menos agressiva e que, consequentemente, reduz a velocidade dos processos de dissolução do metal, possibilitando uma melhor análise, avaliação e interpretação dos mecanismos de corrosão e proteção envolvidos no novo sistema. A concentração de 0,05 mol/L de NaCl é representativa, já que é bem descrita e utilizada na literatura para ensaios de corrosão, estudo e desenvolvimento de novos sistemas e métodos de proteção (POZNYAK *et al.*, 2009; CARNEIRO *et al.*, 2015; COTTING & AOKI, 2016; CALEGARI *et al.*, 2020).

Em estudos de eficiência de inibidores de corrosão em solução, as concentrações de inibidores utilizadas variam de caso a caso e é possível encontrar estudos de concentrações desde 0,1 mmol/L até 100 mmol/L, dependendo do metal e do meio agressivo (PAPAVINASAM, 2011; RANI & BASU, 2012; DARIVA & GALIO, 2014; HOSSAIN *et al.*, 2021). De acordo com Vukasovich & Robitaille (1977), concentrações entre 1 e 5 mmol/L de molibdato são suficientes para inibir processos de corrosão em aço-carbono em meios contendo cloreto, já Touir *et al.* (2008) confirmaram efeitos protetivos do gluconato ao aço-carbono em concentrações desde 0,1 mmol/L até 10 mmol/L. Nesse

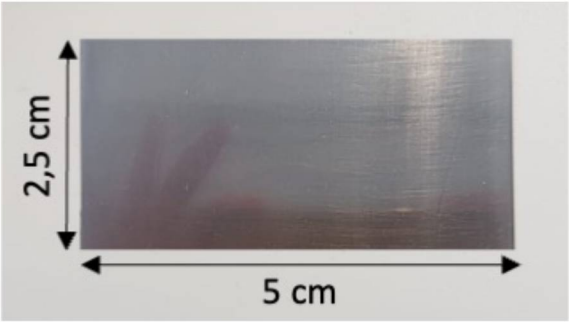
contexto, a concentração de 5 mmol/L foi considerada a concentração limitante total máxima de inibidor em solução a ser utilizada para se avaliar a eficiência dos inibidores atuando individualmente ou combinados. Além disso, nos estudos do uso combinado dos inibidores, as concentrações de cada inibidor variaram entre 1 e 5 mmol/L. Essa faixa de variação de concentrações foi utilizada por corresponder à faixa mínima para se obter efeitos protetivos de um dos inibidores avaliados (no caso, o molibdato).

4.4.1. Inspeção visual da corrosão do aço

Foram realizadas análises visuais de resistência à corrosão do aço carbono AISI 1020 em solução de NaCl (0,05 mol/L) contendo diferentes inibidores de corrosão na concentração de 5 mmol/L, com objetivo de selecionar inibidores com melhor desempenho de proteção. Placas de aço carbono de 2,5 x 5 cm (FIGURA 16) foram imersas nas soluções por 2 h, 1 dia e 3 dias. Os inibidores de corrosão testados nessa etapa foram os seguintes: acetato de sódio, nitrito de sódio, gluconato de sódio, benzoato de sódio, benzimidazol e molibdato de sódio. Além disso, para comparação visual, analisou-se também o aço em solução de NaCl (0,05 mol/L) sem inibidor.

A TABELA 4 lista a toxicidade e a classificação pelo mecanismo de atuação de cada um dos inibidores testados (LEWIS, 2004). Os inibidores utilizados nesse ensaio visual de corrosão foram escolhidos devido ao seu efeito protetivo e diminuição da taxa de corrosão do aço carbono (VUKASOVICH & FARR, 1986; FINŠGAR & JACKSON, 2014; KIM *et al.*, 2015) e/ou em relação aos tamanhos dos ânions ou moléculas inibidoras e facilidade de tornar a espécie aniônica, no caso das moléculas, com objetivo de facilitar a intercalação dessas substâncias nos nanorreservatórios lamelares trocadores aniônicos.

FIGURA 16: Fotografia de uma amostra de aço AISI 1020 antes da imersão no meio corrosivo, usada nos testes visuais de corrosão.



FONTE: A autora (2020).

TABELA 4: Nível de toxicidade e classificação com base no mecanismo de atuação dos inibidores testados nos ensaios visuais de corrosão do aço AISI 1020.

Inibidor de corrosão	**Nível de Toxicidade**	**Classificação/ Mecanismo**
Nitrito de sódio	moderada	anódico
Benzimidazol	baixa	adsorção
Acetato de sódio	baixa	adsorção
Benzoato de sódio	baixa	adsorção
Molibdato de sódio	baixa	anódico
Gluconato de sódio	não-tóxico	adsorção

4.4.2. Polarização Potenciodinâmica

A técnica eletroquímica de polarização potenciodinâmica permite obter informações qualitativas e quantitativas em relação aos mecanismos de corrosão dos metais, a taxa de corrosão, investigar a adsorção de espécies e formação de filme na superfície, a passividade e a susceptibilidade à corrosão por pites. Assim, esta técnica permite o estudo da cinética dos processos que ocorrem no eletrodo em potenciais diferentes do potencial de circuito aberto - E_{CA} (potencial termodinamicamente espontâneo e de equilíbrio assumido pelo metal na interface metal/solução), onde uma variação contínua e linear de potenciais é aplicada entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência, a uma velocidade de varredura constante, obtendo-se como resposta a corrente que flui entre o eletrodo de trabalho e o contra eletrodo. Em suma, os potenciais anódicos ou catódicos aplicados tiram o sistema do equilíbrio (E_{CA}) e geram uma densidade de corrente correspondente, conduzindo às curvas corrente-potencial, as quais representam o efeito global de todas as reações que ocorrem simultaneamente no eletrodo (BARD & FAULKNER, 2008).

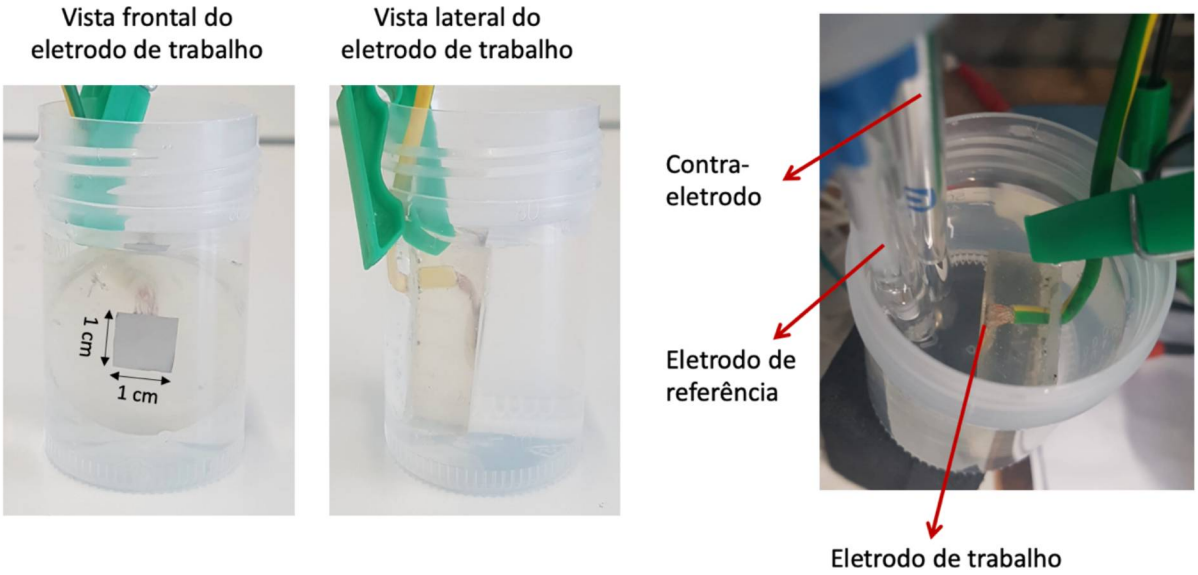
Neste trabalho, a técnica de polarização potenciodinâmica foi utilizada para investigar a taxa de corrosão das amostras de aço AISI 1020 em solução de NaCl com diferentes inibidores e as respectivas eficiências de inibição. As soluções com inibidores estudadas nesta etapa foram aquelas que apresentaram melhores desempenhos nos

testes visuais de corrosão e, também, combinações de diferentes proporções desses inibidores, a fim de avaliar o efeito protetivo da utilização de dois tipos de inibidores de corrosão em simultâneo.

As medidas de polarização potenciodinâmica foram realizadas no potenciostato Gamry FAS2 Femtostat acoplado com um controlador PCI4, utilizando uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos (FIGURA 17): amostras de aço com área exposta de 1,0 cm^2 como eletrodo de trabalho (amostra de aço embutida em resina e com contato externo em fio de cobre); eletrodo de calomelano saturado – ECS - ($Hg/Hg_2Cl_2/KCl_{sat}$) como eletrodo de referência; e uma placa de platina como contra eletrodo. Os eletrólitos usados foram as soluções de NaCl (0,05 mol/L) na presença ou ausência de 5 mmol/L de inibidor de corrosão. As medidas de polarização foram realizadas após 1 h de imersão do aço no eletrólito, na faixa de -1,5 V até 0,2 V *versus* E_{CA}, com velocidade de varredura de 1 mV/s. As curvas de polarização catódica e polarização anódica foram medidas separadamente, e todas as medidas foram realizadas em triplicata.

A FIGURA 17 mostra a configuração experimental da célula eletroquímica utilizada para as medidas de polarização. O eletrodo de trabalho foi posicionado verticalmente e em frente ao contra eletrodo de platina, de forma a facilitar o fluxo de corrente entre o eletrodo de trabalho e o contra eletrodo durante a polarização do aço (homogeneização das linhas de campo elétrico). A distância entre o eletrodo de trabalho e o contra eletrodo foi mantida em torno de 0,5 cm para todas as amostras analisadas (BARD & FAULKNER, 2008).

FIGURA 17: Fotografias do eletrodo de trabalho vertical (com vistas frontal e lateral) e montagem da célula eletroquímica de três eletrodos.



FONTE: A autora (2020).

4.4.3. Caracterização da superfície do aço após testes de corrosão

Com objetivo de investigar a formação de filmes de inibidores e/ou produtos de corrosão na superfície do aço, após imersão de amostras de aço AISI 1020 em soluções de NaCl (0,05 mol/L) sem e com inibidores, as superfícies das amostras foram analisadas por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (4.4.3.1) e espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (4.4.3.2).

As amostras de aço AISI 1020 foram primeiramente lixadas e limpas conforme descrito no tópico 4.4. Em seguida, foram preparadas soluções de NaCl 0,05 mol/L em presença ou ausência de inibidores de corrosão (concentração total de 5 mmol/L de inibidores). As amostras de aço foram imersas nas soluções por 24 h em condições de temperatura e atmosfera ambientais, e então retiradas e secas ao ar por 3 h à temperatura ambiente. Nenhuma preparação adicional de superfície foi realizada antes das medidas espectroscópicas, com intuito de preservar e não remover os filmes de inibidores e/ou óxidos formados na superfície do aço. Uma amostra de aço apenas lixada e não imersa também foi analisada para comparação.

4.4.3.1. Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)

As medidas de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS - do inglês, *X-Ray Photoelectron Spectroscopy*) foram realizadas utilizando o espectrômetro Thermo Scientific, modelo K-Alpha do LabPlasma (Laboratório de Plasmas, Filmes e Superfícies) da UDESC. Todas as medidas foram realizadas usando fonte de raios-X do Al Kα (hν = 1486,6 eV) e os espectros de alta resolução foram obtidos com energia de passagem de 20 eV, passo de 0,025 eV e 10 varreduras. As energias de ligação foram calibradas usando como referência a energia de ligação do orbital 1s do carbono (284,8 eV).

4.4.3.2. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

As análises da superfície das amostras de aço por espectroscopia no FTIR foram adquiridas usando o espectrômetro Bruker ALPHA FT-IR no modo ATR (Reflectância Total Atenuada), do Departamento de Farmácia da UFPR. As medidas foram realizadas na faixa de 4000-400 cm^{-1}, usando o modo absorbância, resolução de 4 cm^{-1}, e cada espectro corresponde a uma média de 64 varreduras.

4.4.4. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS)

A técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS) permite estudar as reações de corrosão em soluções de baixa condutividade, determinar resistência à polarização e capacitância da dupla camada elétrica do sistema em estudo e fornece informações sobre o mecanismo e a cinética das reações envolvidas, em processos eletroquímicos separados (BARSOUKOV & MACDONALD, 2005; ORAZEM & TRIBOLLET, 2017). Devido a estas vantagens, a técnica de EIS é uma das mais utilizadas para estudar mecanismos de proteção contra a corrosão (SHCHUKIN *et al.*, 2008; MONTEMOR *et al.*, 2012; COTTING & AOKI, 2016; ABDOLAH ZADEH *et al.*, 2018; LEAL *et al.*, 2018).

Para realizar análises de EIS, aplica-se uma perturbação com um sinal de potencial ou corrente alternado com pequena amplitude (normalmente entre 5 mV e 10 mV), superposto ao potencial DC existente entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência (E_{CA}) e variam-se os valores de frequência. Ou seja, a técnica de EIS descreve a

resposta de um sistema eletroquímico a um potencial ou corrente alternada em função da frequência (ORAZEM & TRIBOLLET, 2017). Desta forma, esta técnica é considerada como uma técnica de caracterização eletroquímica, pois o sinal senoidal não interfere ou modifica as propriedades do eletrodo (BARSOUKOV & MACDONALD, 2005; ORAZEM & TRIBOLLET, 2017).

A impedância de um sistema eletroquímico é a relação entre a perturbação (potencial AC) e a resposta e pode ser interpretada como um impedimento à passagem de corrente elétrica. Este impedimento é proveniente dos obstáculos ao fluxo de elétrons até a superfície metálica, como íons e moléculas no eletrólito, reações químicas, cinética do eletrodo, inibidores de corrosão, camada de óxido superficial e revestimentos protetores, por exemplo (BARSOUKOV & MACDONALD, 2005). Todos esses fatores que impedem o fluxo de elétrons numa célula eletroquímica, podem ser associados à parâmetros de circuitos elétricos. Enquanto em circuitos de corrente contínua (DC) a resistência ao fluxo de elétrons é provocada apenas pelos resistores, em circuitos de corrente alternada (AC), os indutores e os capacitores também dificultam a passagem de corrente elétrica e essa resistência ao fluxo de elétrons em circuitos AC é chamada de impedância.

Em um circuito AC, o potencial $E(t)$ e a corrente elétrica $I(t)$ variam com o tempo e a equação que os relaciona é análoga à equação da lei de Ohm, descrita pela Eq. 10 (BARSOUKOV & MACDONALD, 2005):

$$E(t) = Z.I(t) \qquad \text{(Eq. 10)},$$

onde Z corresponde à impedância em ohm (Ω).

A impedância é representada como um vetor de números complexos, constituído pelas componentes real (Z') e imaginária (Z''), apresentado na Eq. 11:

$$Z_{Total} = Z' + jZ'' \qquad \text{(Eq. 11)},$$

onde $j = \sqrt{-1}$.

A magnitude absoluta da impedância é calculada pela seguinte Eq.:

$$|Z| = \sqrt{Z'^2 + Z''^2} \qquad \text{(Eq. 12)}$$

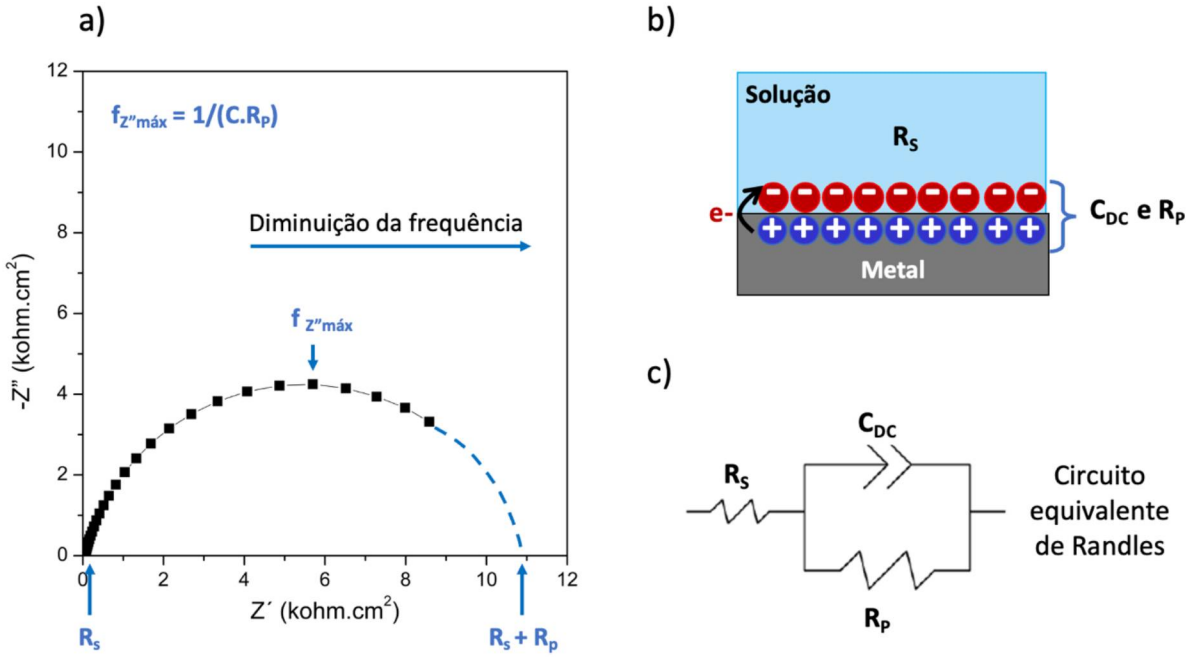
E o ângulo de fase θ, que representa a defasagem da corrente em relação ao potencial, é dado pela seguinte Eq.:

$$\text{tg}\,\theta = \frac{Z''}{Z'} \qquad \text{(Eq. 13)}$$

Dentre as diversas representações gráficas existentes para os dados experimentais de impedância eletroquímica, os espectros de Nyquist (ou Plano Complexo) e de Bode são os mais utilizados. Através desses espectros é possível determinar os valores dos parâmetros elétricos do sistema em estudo, como por exemplo, a resistência da solução (R_S), a resistência à polarização (R_P), a capacitância da dupla camada elétrica (C_{DC}), a resistência do revestimento (R_R) e a capacitância do revestimento (C_R). Os circuitos elétricos equivalentes, compostos por resistores, capacitores e/ou indutores podem ser utilizados para a interpretação dos dados de impedância, associando os parâmetros elétricos com os processos eletroquímicos que estão ocorrendo.

No espectro de Nyquist, os valores de Z' (componente real) e Z" (componente imaginária) são apresentados em um gráfico de -Z" *versus* Z', para cada valor de frequência. Como exemplo, a FIGURA 18 apresenta um espectro de Nyquist (a) apresentando os dados de impedância de um metal em solução (b) e a representação do seu respectivo circuito elétrico equivalente (c), circuito de Randles, comumente empregado para metal nu em solução. Os pontos (Z', Z") obtidos para baixos valores de frequência (f) se encontram no lado direito do semicírculo e quando f tende a 0, os pontos tendem a interceptar o eixo real (Z'), permitindo a determinação do valor de $R_S + R_P$. Com o aumento dos valores de frequência, os pontos também tendem a se aproximar do eixo real (Z') e no extremo esquerdo do semicírculo permitem a determinação de R_S.

FIGURA 18: Espectro de Nyquist (a) representando os dados de impedância de um metal em solução (b) e o respectivo circuito equivalente (Randles) do sistema eletroquímico (c).

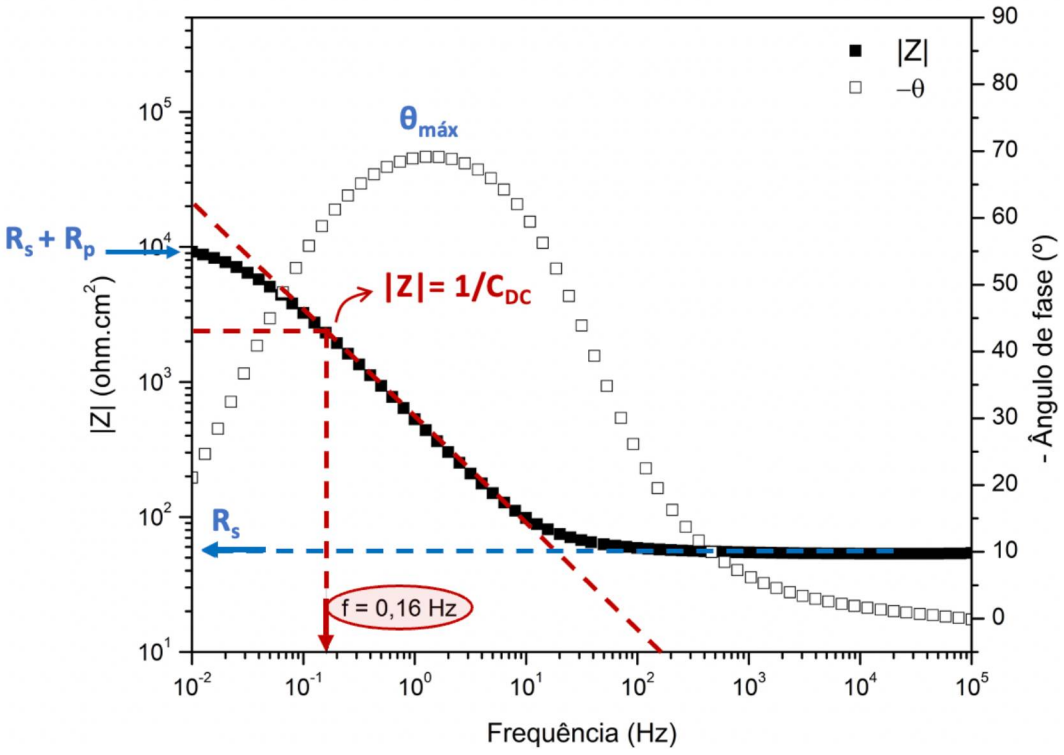


FONTE: A autora (2022).

Por outro lado, o espectro de Bode é composto por duas curvas, uma de Log |Z| *versus* Log f e outra de -θ *versus* Log f, onde f é a frequência em hertz (ω é a frequência angular, onde ω=2πf). A FIGURA 19 apresenta o espectro de Bode representado os mesmos dados de impedância da FIGURA 18. Através da curva de Log |Z| *versus* Log f também é possível obter os valores de R_S, R_P e C_{DC}. Em altas frequências, o valor de R_S domina o valor de |Z| e pode ser determinado a partir do patamar horizontal em altos valores de Log f. Similarmente, é possível determinar o valor de (R_P + R_S) pelo patamar horizontal em baixas frequências. Nas altas e nas baixas frequências, a impedância é predominantemente resistiva e o ângulo de fase θ se aproxima de 0°, enquanto nas frequências intermediárias, o ângulo de fase aumenta, devido ao aumento da componente imaginária da impedância. À medida que o ângulo de fase -θ se aproxima de 90°, maior é o comportamento capacitivo do sistema eletroquímico. Nas frequências intermediárias, a curva de Log |Z| *versus* Log f apresenta uma reta com inclinação de -1, a qual possibilita a determinação do valor da C_{DC} onde f = 0,16 Hz (isto é, onde ω = 1 e Log ω = 0), já que neste ponto, obtém-se a seguinte relação:

$$|Z_{(f=0{,}16\ Hz)}| = {}^{1}/_{C_{DC}} \qquad \text{(Eq. 14)}$$

FIGURA 19: Espectro de Bode representando os dados de impedância de um metal em solução.



FONTE: A autora (2022).

Neste trabalho, a técnica de EIS foi utilizada para estudar os mecanismos de proteção e desempenho anticorrosivo e obter informações de fenômenos eletroquímicos (difusão e transferência de carga), bem como de reações que ocorrem nas interfaces eletrólito/metal, eletrólito/revestimento, revestimento/metal, em diferentes sistemas:

I. *Inibidores em solução salina;*
II. *Nanorreservatórios lamelares contendo inibidores, dispersos em solução salina;*
III. *Revestimentos epoxídicos com e sem nanorreservatórios lamelares.*

As medidas de EIS foram realizadas utilizando o potenciostato Gamry FAS2 Femtostat acoplado com um controlador PCI4 (SECOP-UA-Portugal) ou o potenciostato PAR VersaSTAT 4 (GBioCorr-UFPR-Brasil), utilizando uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos: amostras de aço como eletrodo de trabalho; eletrodo de calomelano saturado ($Hg/Hg_2Cl_2/KCl_{sat}$) como eletrodo de referência; e uma placa de platina como contra eletrodo. As medidas foram realizadas em potencial de circuito aberto e a perturbação com potencial sinusoidal (AC) de amplitude de 10 mV, na faixa de

10.000 Hz a 0,01 Hz de frequência. Todas as medidas de EIS foram realizadas em triplicata.

No primeiro caso, *(I)* *Inibidores em solução salina*, o sistema de combinação de inibidores Molibdato/Gluconato foi analisado. Então, os eletrólitos foram soluções de NaCl (0,05 mol/L) contendo a concentração total de 5 mmol/L de inibidor, nas proporções listadas na TABELA 5.

TABELA 5: Proporções e concentrações dos inibidores molibdato e gluconato no eletrólito (solução de NaCl 0,05 mol/L) para medidas de EIS.

Sistema de inibidores Molibdato/Gluconato	**Concentração de molibdato (mmol/L)**	**Concentração de gluconato (mmol/L)**
100%Gluc	0	5
20%Molib/80%Gluc	1	4
50%Molib/50%Gluc	2,5	2,5
80%Molib/20%Gluc	4	1
100%Molib	5	0

A área do eletrodo de trabalho foi de 3,3 cm^2 e as medidas de EIS foram realizadas após 1 h, 24 h e 7 dias de imersão da amostra de aço no eletrólito. Para essas medidas, a montagem dos eletrodos de trabalho se deu pela fixação de tubos de acrílico (área interna de 3,3 cm^2) sobre placas de aço de dimensões de 10 x 15 cm, usando cola epóxi Araldite (FIGURA 20). Essa configuração foi considerada mais adequada para as medidas de EIS, pois com os eletrodos de trabalho fixos é possível obter maior estabilidade na interface metal/eletrólito durante o período de imersão por tempos prolongados, diminuindo interferências externas ao sistema estudado. Além disso, como as medidas de EIS para cada sistema foram realizadas em triplicata, nessa configuração foi possível facilitar a reprodução de várias amostras e suas réplicas em uma mesma chapa de aço. Na FIGURA 20 está apresentada a montagem da célula eletroquímica utilizada para essas medidas.

FIGURA 20: Fotografias dos eletrodos de trabalho em tubos de acrílico de 3,3 cm^2 (com vista superior) e montagem da célula eletroquímica de três eletrodos.



FONTE: A autora (2020).

No segundo caso, *(II)* *Nanorreservatórios lamelares contendo inibidores, dispersos em solução salina*, os nanorreservatórios lamelares hidroximolibdato de zinco (HMZ ou simplesmente HSL-Molib) e HDL Zn-Al-gluconato (HDL-Gluc) foram adicionados em solução de NaCl (0,05 mol/L), a fim de investigar o desempenho anticorrosivo proporcionado pelos nanorreservatórios contendo os inibidores de corrosão molibdato e gluconato intercalados, os quais são liberados de forma controlada. Os sistemas avaliados nesta etapa foram os seguintes:

- **HDL100%Gluc;**
- **HSL+HDL50%Molib/50%Gluc;**
- **HSL+HDL80%Molib/20%Gluc;**
- **HSL100%Molib.**

Esses sistemas foram obtidos pela adição, em 40 mL de solução de NaCl (0,05 mol/L), da quantidade em massa de HSL e/ou HDL que correspondia à concentração total de 5 mmol/L de inibidor intercalado, mantendo-se as mesmas proporções das soluções dos inibidores gluconato e molibdato (sais de sódio) em solução. Assim, para o sistema **HDL100%Gluc**, adicionaram-se 0,120 g de HDL-Gluc em solução de NaCl; para o sistema **HSL+HDL50%Molib/50%Gluc** adicionaram-se 0,079 g de HSL-Molib e 0,060 g de HDL-

Gluc em solução de NaCl; para o sistema **HSL+HDL80%Molib/20%Gluc** adicionaram-se 0,127 g de HSL-Molib e 0,024 g de HDL-Gluc em solução salina; e por fim, para o sistema **HSL100%Molib** adicionaram-se 0,159 g de HSL-Molib em solução de NaCl. Os nanorreservatórios foram dispersos em solução de NaCl (0,05 mol/L) por agitação magnética durante 5 minutos e logo em seguida, a amostra de aço com superfície exposta de 1 cm^2 foi imersa na dispersão para iniciar as medidas de EIS, realizadas após 1 h, 24 h e 7 dias de imersão. O formato do eletrodo de trabalho (1 cm^2) e a montagem da célula eletroquímica para essas medidas foram dispostos conforme apresentado na FIGURA 17, em posição vertical. Essa configuração experimental foi escolhida de forma a se evitar que as partículas dos nanorreservatórios se depositassem sobre o eletrodo de trabalho, caso o mesmo estivesse em posição horizontal, o que interferiria nas medidas.

No caso *(III)*, *Revestimento epoxídico com e sem nanorreservatórios lamelares*, os nanorreservatórios lamelares HSL-Molib e HDL-Gluc foram incorporados como aditivos num revestimento epoxídico para aplicação sobre substratos de aço, com objetivo de investigar o comportamento protetivo do revestimento (com e sem nanorreservatórios) imerso em solução de NaCl (0,05 mol/L). Os três tipos de revestimentos preparados foram os seguintes (FIGURA 21):

a) **revestimento epoxídico sem aditivos**;
b) **revestimento epoxídico com inibidores molibdato e gluconato (80%Molib/20%Gluc) adicionados diretamente na matriz**;
c) **revestimento epoxídico contendo 5% (m/m) de nanorreservatórios HSL-Molib e HDL-Gluc (HSL+HDL80%Molib/20%Gluc) incorporados no revestimento**.

Para efeito de comparação dos resultados, foram utilizados os mesmos teores de molibdato e gluconato nos revestimentos, sendo eles na forma de sais de sódio ou intercalados no HSL-Molib e HDL-Gluc, respectivamente.

O uso da concentração de 5% (m/m) de nanorreservatórios no revestimento foi escolhido com base em estudos anteriores do nosso grupo de pesquisa (GBioCorr-UFPR), onde esta concentração de aditivos demonstrou melhorias nas propriedades anticorrosivas ativas, sem afetar as propriedades de barreira dos revestimentos (LEAL *et al.*, 2018; CALEGARI *et al.*, 2020; DA CUNHA *et al.*, 2020; DEIP *et al.*, 2020). Além disso, existem estudos na literatura onde já foi demonstrado que adições acima de 5% (m/m)

de micro/nanorreservatórios prejudicaram as propriedades de barreira dos revestimentos (WANG *et al.*, 2019).

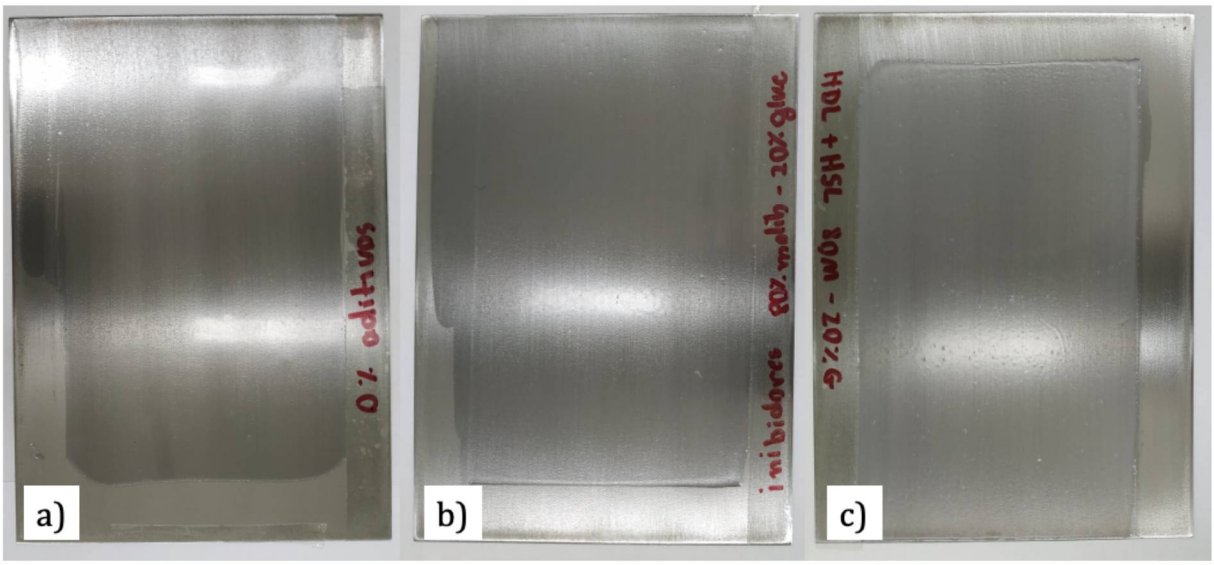
A resina epóxi e o agente endurecedor foram utilizados na proporção (m/m) de 2,5: 1, conforme calculado pelos equivalentes epóxi e hidrogênio-amina dos respectivos reagentes. Para preparar a formulação do revestimento epoxídico sem aditivos, adicionaram-se 13,6 g de resina D.E.R. 331 juntamente com 5,4 g de endurecedor D.E.H. 598B em um recipiente, seguido pela homogeneização da mistura por agitação durante 5 minutos antes da aplicação no substrato de aço. Já a preparação do revestimento com inibidores se deu pela adição de 13,6 g de resina em um recipiente, seguida da adição de 0,250 g de $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$ (molibdato de sódio) e de 0,056 g de $NaC_6H_{11}O_7$ (gluconato de sódio), os quais foram dispersados na resina por agitação durante cerca de 15 minutos, usando um bastão de vidro. Logo após, 5,4 g do endurecedor foram adicionados no recipiente e a mistura homogeneizada por agitação durante mais 5 minutos, antes da aplicação. De forma semelhante foi preparado o revestimento contendo 5% (m/m) de nanorreservatórios HSL-Molib e HDL-Gluc, porém, ao invés de se adicionar os inibidores na forma de sais de sódio, foram adicionados 0,84 g de HSL-Molib e 0,16 g de HDL-Gluc (80%Molib/20%Gluc intercalados) em 13,6 g de resina, os quais foram homogeneizados por 15 minutos, seguido da adição e mistura de 5,4 g de endurecedor na formulação.

Os três tipos de revestimentos preparados foram aplicados sobre placas de 10 cm x 14 cm de aço AISI 1020 (FIGURA 21), utilizando um extensor de 100 μm de espessura. Em seguida, as amostras foram mantidas à temperatura ambiente durante 48 h para a completa cura da resina. Após a cura dos revestimentos, foram provocados defeitos nos revestimentos com e sem nanorreservatórios, a fim de se investigar o efeito anticorrosivo e de liberação sob demanda dos inibidores quando o sistema de barreira passiva do revestimento inteligente falha. Os defeitos foram produzidos em forma de risco de 4 mm de comprimento, de acordo com a norma ASTM D1654, utilizando uma lâmina de bisturi, com profundidade suficiente para atingir o substrato metálico (FIGURA 22a).

Para a preparação das células eletroquímicas dos sistemas revestidos, tubos de acrílico com diâmetro interno de 3,5 cm (área = 9,6 cm^2) foram colados na superfície dos revestimentos, utilizando cola epóxi Araldite, de forma que o defeito do revestimento ficasse localizado no centro do tubo, como mostra a fotografia apresentada na FIGURA 22a. Para as medidas de EIS, os tubos foram preenchidos com a solução de NaCl 0,05 mol/L (eletrólito). A placa de aço revestida, com área imersa de 9,6 cm^2 e com defeito de

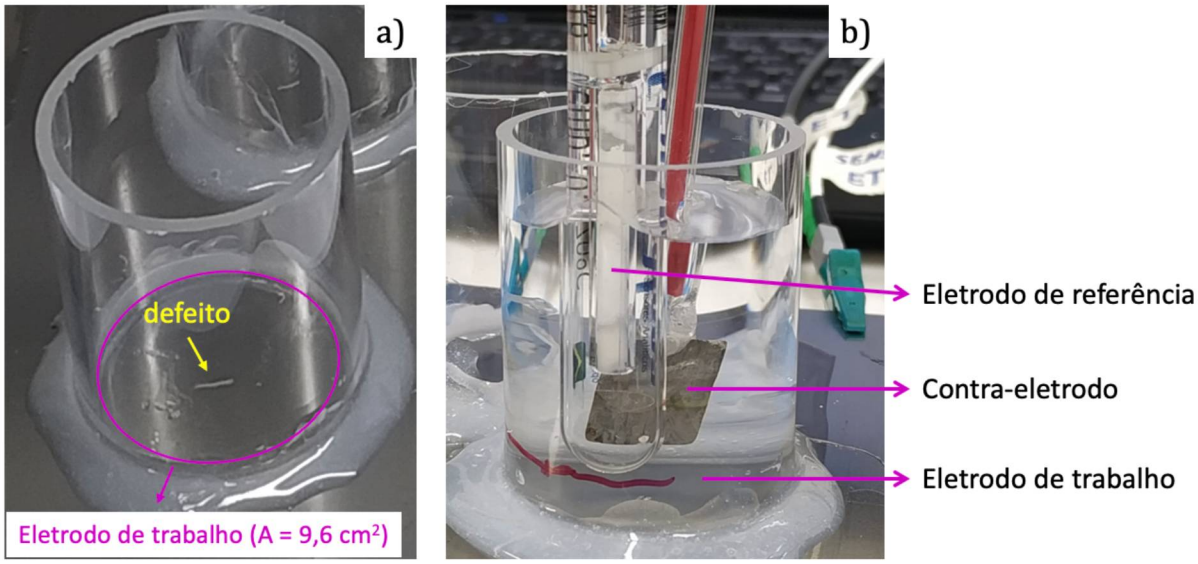
4 mm no revestimento, funcionou como eletrodo de trabalho, conforme apresentado na FIGURA 22b, a qual mostra a célula eletroquímica de três eletrodos montada. As medidas de EIS foram realizadas após 1 h, 24 h, 7 dias e 30 dias de imersão das amostras revestidas no eletrólito.

FIGURA 21: Fotografias das placas de aço carbono AISI 1020 revestidas com (a) revestimento epoxídico sem aditivos, (b) revestimento epoxídico contendo os inibidores molibdato e o gluconato (80%Molib/20%Gluc), e (c) revestimento epoxídico com 5 % (m/m) de nanorreservatórios HSL-Molib e HDL-Gluc na proporção HSL+HDL80%Molib/20%Gluc.



FONTE: A autora (2021).

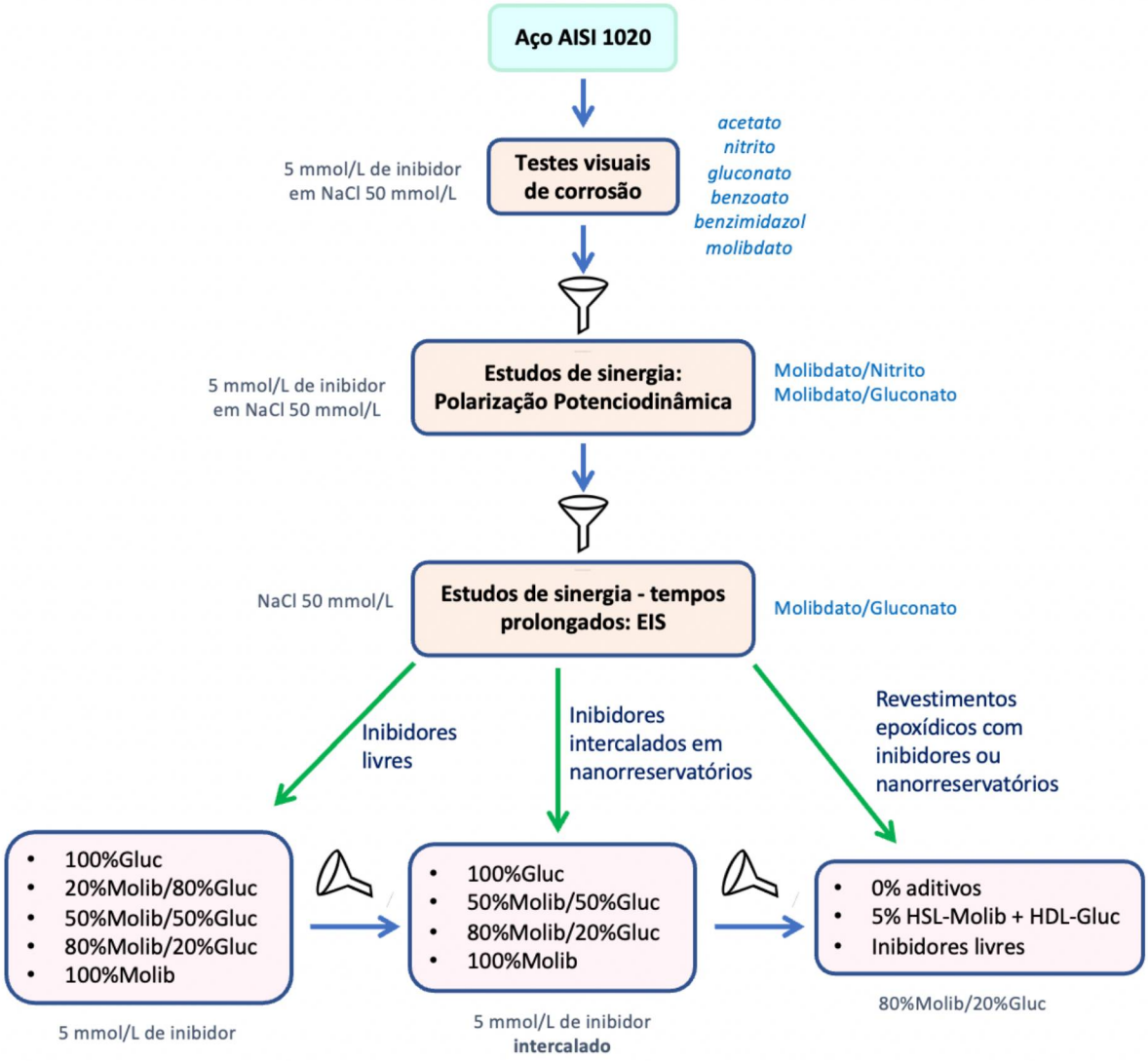
FIGURA 22: Fotografia (a) do eletrodo de trabalho do sistema revestido com área de 9,6 cm² e defeito de 4 mm, e (b) montagem da célula eletroquímica de três eletrodos.



FONTE: A autora (2021).

O fluxograma apresentado na FIGURA 23 resume os ensaios de corrosão/eletroquímicos conduzidos para o aço carbono AISI 1020 em diferentes meios e sistemas.

FIGURA 23: Fluxograma relacionado aos estudos de resistência a corrosão do aço carbono, técnicas eletroquímicas e diferentes meios de análise avaliados.



FONTE: A autora (2022).

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

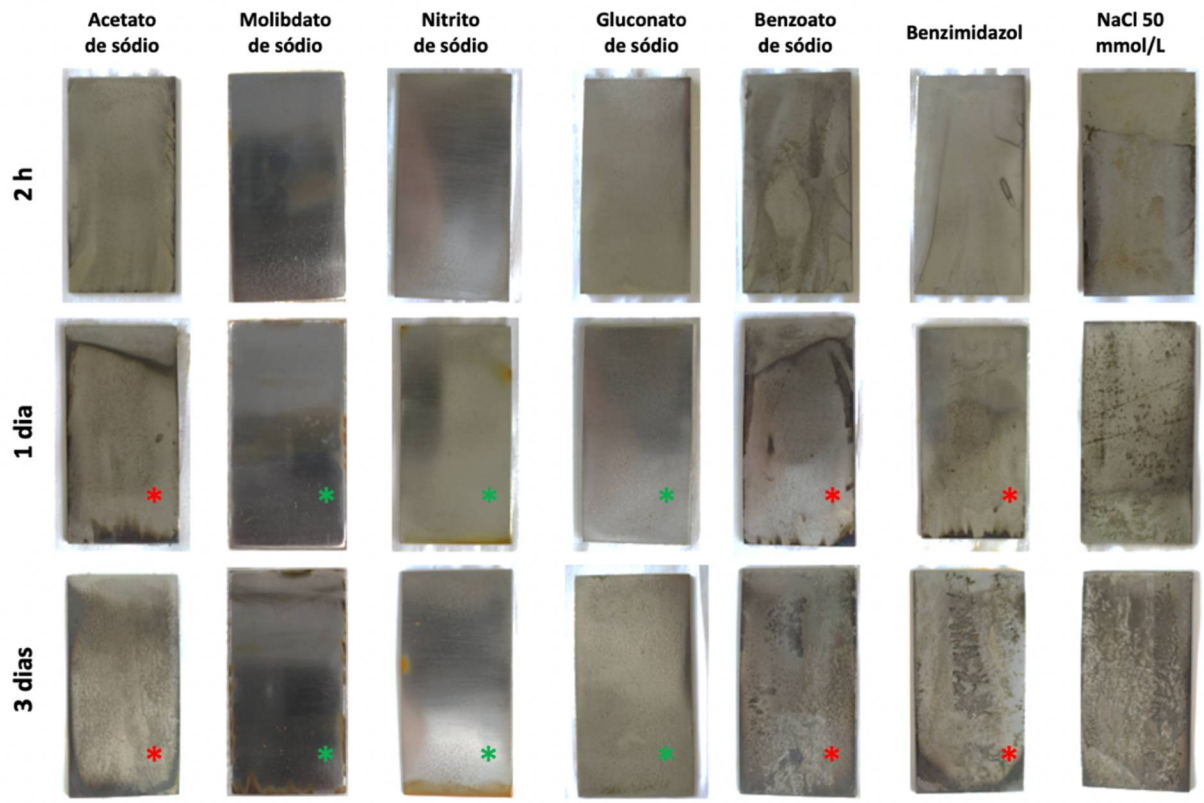
5.1. Avaliação da resistência à corrosão do aço AISI 1020 em meio de NaCl com inibidores em solução

5.1.1. Inspeção visual da corrosão do aço

Os inibidores de corrosão testados nessa etapa foram o acetato, nitrito, gluconato, benzoato, benzimidazol e molibdato. Esses inibidores foram testados inicialmente por ensaios visuais de corrosão a fim de se realizar uma seleção preliminar dos melhores inibidores. Para comparação visual, analisou-se também o aço AISI 1020 em solução de NaCl (0,05 mol/L) sem inibidor. A escolha desses inibidores se baseou no fato de serem já relatadas na literatura como substâncias inibidoras da corrosão de aços carbono, aliado ao fato de serem espécies aniônicas ou moléculas facilmente ionizáveis e, portanto, passíveis de serem intercaladas nos nanorreservatórios trocadores aniônicos (VUKASOVICH & FARR, 1986; FINŠGAR & JACKSON, 2014; KIM *et al.*, 2015). Todas essas substâncias, com exceção do nitrito, apresentam toxicidade baixa ou são atóxicos, como é o caso do inibidor natural gluconato (TABELA 4). O interesse pelo uso dos inibidores de corrosão naturais atóxicos tem sido cada vez mais demandado em substituição total ou parcial aos inibidores sintéticos que apresentam elevada toxicidade.

Para as análises visuais das placas de aço carbono AISI 1020 (2,5 x 5 cm) em solução de NaCl (0,05 mol/L) contendo diferentes inibidores de corrosão na concentração de 5 mmol/L, foram tiradas fotografias nos tempos de imersão de 2 h, 1 dia e 3 dias. O tempo limite de 3 dias foi considerado suficiente para identificação visual da corrosão do aço em meio de NaCl, através da verificação de formação de produtos de corrosão do ferro ou na solução ou na placa imersa. As fotografias obtidas estão apresentadas na FIGURA 24. O pH das soluções foi analisado e, para todos os meios e tempos medidos, a indicação foi de pH entre 6 e 7, ou seja, meios aproximadamente neutros.

FIGURA 24: Fotografias das placas de aço AISI 1020 após imersão por 2 h, 1 dia e 3 dias em solução de NaCl (50 mmol/L) com e sem 5 mmol/L de inibidor de corrosão.



FONTE: A autora (2022).

O processo de dissolução do aço em meio de NaCl se inicia de acordo com as seguintes semi-reações anódica (Eq. 15) e catódica (Eq. 16):

$$Fe_{(s)} \rightarrow Fe^{2+}_{(aq)} + 2e^- \quad \text{(Eq. 15)}$$

$$H_2O_{(l)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} + 2e^- \rightarrow 2OH^-_{(aq)} \quad \text{(Eq. 16)}$$

Devido à adsorção de ânions Cl^- na superfície do ferro em competição com a adsorção de OH^-, ocorre a formação tanto de hidróxidos de ferro (Eq. 17 e Eq. 18) como de $FeCl_2$, composto não aderente e não protetivo e que, consequentemente, acelera a corrosão do ferro em meios contendo cloreto (Eq. 19 e Eq. 20) (MATSUSHIMA, 2000; REVIE & UHLIG, 2008).

$$Fe^{2+}_{(aq)} + 2OH^-_{(aq)} \rightarrow Fe(OH)_{2(s)} \quad \text{(Eq. 17)}$$

$$2Fe(OH)_{2(s)} + H_2O_{(l)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \rightarrow 2Fe(OH)_{3(s)} \quad \text{(Eq. 18)}$$

$$Fe^{2+}_{(aq)} + 2Cl^{-}_{(aq)} \rightarrow FeCl_2 \quad \text{(Eq. 19)}$$

$$FeCl_2 + 2H_2O_{(l)} \rightarrow Fe(OH)_{2(s)} + 2Cl^{-}_{(aq)} + 2H^{+}_{(aq)} \quad \text{(Eq. 20)}$$

Com base nas fotografias apresentadas, é possível verificar que já nas primeiras 2 h de imersão, o aço carbono foi susceptível à corrosão de forma mais acentuada nas soluções com benzoato de sódio e na solução sem inibidor (NaCl 50 mmol/L). Após 1 dia e 3 dias de imersão, é possível visualizar avanço da corrosão nas placas e a presença de produtos de corrosão nas soluções em meio de acetato (*), benzimidazol (*), benzoato de sódio (*) e na solução referência (NaCl 50 mmol/L).

Em geral, o benzimidazol apresenta baixa eficiência de inibição (48% de eficiência de inibição por polarização potenciodinâmica em meio contendo 5 mmol/L de inibidor) e é um inibidor de adsorção comumente utilizado em meios ácidos (KHALED, 2003). Já o benzoato (inibidor de adsorção), se torna mais efetivo em concentrações mais elevadas (cerca de 1,5% m/m) em solução de NaCl (WORMWELL & MERCER, 2007). Em relação ao acetato, apresenta grupos funcionais hidrofílicos em sua estrutura química e funciona como inibidor de adsorção na superfície do aço carbono, mas é frequentemente utilizado em combinação com outras espécies inibidoras (AHANGAR *et al.,* 2020).

As soluções contendo os inibidores molibdato (*), gluconato (*) e nitrito (*), foram as que visualmente proporcionaram maior inibição dos processos corrosivos, pois nas primeiras 2 h de imersão não foram verificados a olho nu produtos de corrosão nas placas de aço, nem precipitados de corrosão nas soluções. Mesmo após 1 dia de imersão, para a solução de gluconato, não foram visualizados produtos de corrosão. Já para as soluções de molibdato e nitrito, foram verificadas regiões nas extremidades das placas cobertas por um filme de coloração alaranjada (característico $Fe(OH)_3$), provavelmente causadas pela corrosão localizada por aeração diferencial (nas zonas mais próximas à superfície da solução).

Ao fim de 3 dias de imersão, as placas imersas em meio de molibdato e nitrito foram as que visualmente apresentaram superfícies menos corroídas em relação aos demais meios, enquanto a placa imersa em meio de gluconato apresentou poucos indícios de corrosão. Isso se explica pela alta eficiência dos inibidores molibdato, nitrito e gluconato para o aço carbono em solução de NaCl, sendo que os inibidores molibdato e nitrito atuam como inibidores anódicos e o gluconato atua como inibidor de adsorção.

Basicamente, a atuação do gluconato como inibidor se dá pela adsorção dos ânions sobre a superfície metálica, gerando um filme protetivo que impede/desloca a adsorção de cloreto. O molibdato atua por formação de um filme passivante de molibdato de Fe(III) na superfície metálica, dificultando a difusão de espécies agressivas e ataque ao substrato. O mecanismo de proteção pelo nitrito ao aço é baseado na formação de filme passivante pela oxidação dos íons ferrosos e hidróxido ferroso ao óxido férrico, mais estável e insolúvel (em meio neutro e alcalino), na superfície metálica, formando uma barreira às espécies agressivas (VUKASOVICH & ROBITAILLE, 1977; TOUIR *et al.*, 2008; KIM *et al.*, 2015).

Esses três inibidores de corrosão (molibdato, nitrito e gluconato), por visualmente terem apresentado melhores comportamentos de inibição da corrosão do aço em meio de NaCl, foram selecionados para serem estudados por técnicas eletroquímicas e para avaliação das eficiências de inibição em diferentes combinações dos mesmos, e portanto, seus mecanismos de inibição serão mais bem discutidos nas próximas seções. Quanto à toxicidade desses inibidores, conforme apresentado na TABELA 4, o nitrito apresenta toxicidade moderada, o molibdato apresenta baixa toxicidade e o gluconato é um "inibidor verde" não-tóxico. Apesar de apresentarem maior eficiência de proteção, a diminuição da quantidade/concentração de inibidor sintético em solução, ou a combinação de inibidores sintéticos com inibidores de fontes naturais e de baixo impacto ambiental, pode ser uma boa alternativa para redução da toxicidade dos inibidores usualmente empregados.

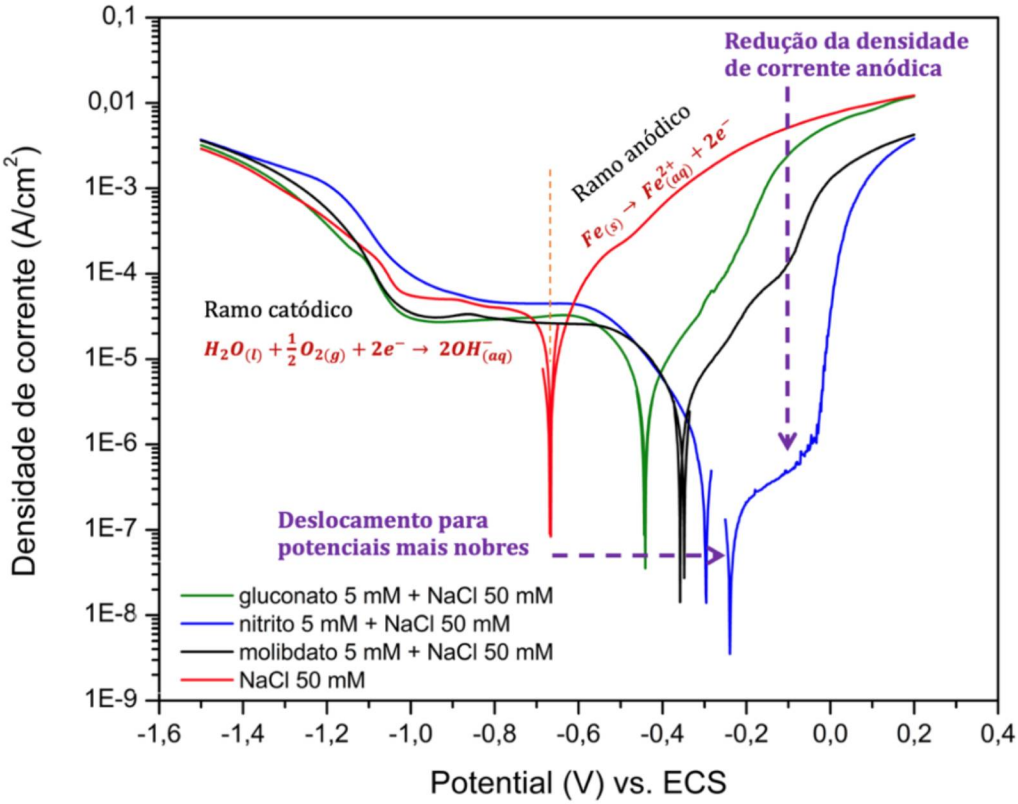
5.1.2. Estudo da corrosão/proteção do aço por técnicas eletroquímicas e de caracterização de superfície

5.1.2.1. Polarização Potenciodinâmica

A técnica de Polarização Potenciodinâmica foi utilizada para investigar a taxa de corrosão das amostras de aço AISI 1020 em solução de NaCl com diferentes inibidores (molibdato, nitrito e gluconato) individuais ou combinados e suas respectivas eficiências de inibição, permitindo obter informações dos processos catódicos e anódicos que ocorrem em potenciais diferentes do potencial de corrosão (E_{corr}). A curva de polarização obtida para o aço AISI 1020 após 1 h de imersão em solução de NaCl (0,05 mol/L) puro

ou contendo 5 mmol/L de inibidor de corrosão (gluconato, nitrito ou molibdato) estão apresentados na FIGURA 25.

FIGURA 25: Curvas de polarização potenciodinâmica (velocidade de varredura de 1 mV/s) do aço carbono AISI 1020 após 1 h de imersão em solução de NaCl (0,05 mol/L) com e sem adição de 5 mmol/L de inibidor (gluconato, nitrito ou molibdato).



FONTE: A autora (2022).

Como pode ser verificado, para todos os inibidores estudados, gluconato, nitrito e molibdato, houve deslocamento do potencial de corrosão (E_{corr}) para potenciais mais nobres em relação à referência (solução sem inibidor), de -0,66 V (NaCl 50 mmol/L) para -0,43 V, -0,35 V e -0,24 V para gluconato, molibdato e nitrito, respectivamente. Além disso, verifica-se a redução da densidade de corrente anódica de 5,12 mA/cm² em solução de NaCl para 2,42 mA/cm² em presença de gluconato, 0,13 mA/cm² em presença de molibdato e para 4,78 x 10^{-4} mA/cm² em presença de nitrito (corrente anódica em potencial de -100 mV *vs.* ECS), com o surgimento de uma região passivada ou *quasi*-passivada. Isso indica a efetiva atuação dos inibidores de corrosão na interface metal/eletrólito e diminuição da velocidade da reação de dissolução do metal (reação anódica), aumentando a resistência à corrosão do aço em presença dos inibidores, sendo mais efetivo na ordem crescente gluconato < molibdato < nitrito, o que é consequência

direta das características do filme protetivo formado na superfície metálica em presença de cada inibidor.

Como mencionando anteriormente, o gluconato é classificado como um inibidor de adsorção (misto), portanto pode atuar diminuindo ou a taxa de reação anódica ou a taxa de reação catódica do aço (Eq. 15 e Eq. 16). Como verificado pela curva de polarização, o gluconato atuou na inibição da reação anódica e o seu mecanismo de inibição ocorre por adsorção na superfície do aço, seguida da interação e formação de quelatos com os cátions Fe^{2+}, gerando um filme de gluconato de Fe(II) na superfície metálica (Eq. 21), o qual bloqueia os sítios ativos e diminui a dissolução do aço (TOUIR *et al.*, 2008; LI *et al.*, 2015).

$$2C_6O_7H^-_{11(aq)} + Fe^{2+}_{(aq)} \rightarrow Fe(C_6O_7H_{11})_{2(s)} \quad \text{(Eq. 21)}$$

O molibdato (MoO_4^{2-}), por sua vez, inibe a corrosão do aço pela formação de compostos com o Fe^{2+} e o Fe^{3+} nas regiões anódicas do metal. Os ânions molibdato se adsorvem fortemente na superfície do aço carregada positivamente, formando $FeMoO_{4(s)}$ e $Fe_2(MoO_4)_3$ (Eq. 22 e 23). Este último é insolúvel e passivante, aumentando a resistência à corrosão do aço. É suposto também que o ânion molibdato se adsorve sobre a camada de porosa de $Fe(OH)_3$ (produto de corrosão do aço) e, por um processo de troca iônica (Eq. 24), leva à formação de $Fe_2(MoO_4)_3$, fortalecendo o filme protetivo e prevenindo a permeação de ânions agressivos (STRANICK, 1984; AL-BORNO *et al.*, 1989; AL-REFAIE *et al.*, 2010).

$$MoO^{2-}_{4(aq)} + Fe^{2+}_{(aq)} \rightarrow FeMoO_{4(s)} \quad \text{(Eq. 22)}$$

$$MoO^{2-}_{4(aq)} + Fe^{3+}_{(aq)} \rightarrow Fe_2(MoO_4)_{3(s)} \quad \text{(Eq. 23)}$$

$$2Fe(OH)_{3(s)} + 3MoO^{2-}_{4(aq)} \rightarrow Fe_2(MoO_4)_{3(s)} + 6OH^-_{(aq)} \quad \text{(Eq. 24)}$$

Já o nitrito, basicamente, estimula e aumenta a taxa de formação do filme de óxidos passivantes e protetivos na superfície do aço. O nitrito se adsorve na superfície do aço, e como possui natureza fortemente oxidante, se reduz, oxidando os íons Fe^{2+} a Fe^{3+} e promovendo a formação de um filme passivo, aderente e compacto, estável em soluções neutras e alcalinas, constituído majoritariamente de γFe_2O_3 – maghemita (Eq. 25), o qual aumenta a resistência à corrosão do aço. Esse filme pode também conter, em pequena

quantidade e em camadas mais internas, a fase magnetita (Fe_3O_4), produto de corrosão do aço de caráter menos protetivo (ZHOU & ZUO, 2015; KHANI & AREFINIA, 2018). A reação promovida pelo nitrito para levar à passivação do aço explica os maiores valores de densidade de corrente catódica em relação aos outros inibidores e, inclusive, em relação ao aço em NaCl 50 mmol/L (FIGURA 25), que é devido à reação de redução do nitrito (Eq. 25). Já o maior deslocamento do potencial de corrosão e maior diminuição da densidade de corrente anódica em relação aos outros inibidores, indicam o caráter mais protetivo do filme passivante de γFe_2O_3, formado em presença de nitrito.

$$2Fe^{2+} + 2NO_2^- + 2OH^- \rightarrow 2NO + \gamma Fe_2O_3 + H_2O \qquad \text{(Eq. 25)}$$

Dentre os três inibidores de corrosão, apesar do nitrito ter apresentado a melhor proteção contra a corrosão do aço, é o inibidor mais tóxico (DL_{50}=85) (LEWIS, 2004) e a redução do uso de inibidores tóxicos é imprescindível devido ao apelo por materiais ambientalmente corretos. O uso dos inibidores "verdes", como o gluconato, também é cada vez mais valorizado, devido à redução da toxicidade do sistema anticorrosivo. A diminuição da toxicidade dos sistemas anticorrosivos, pode ser alcançada ou pela redução da concentração de inibidor utilizado ou pela substituição parcial ou total dos inibidores tóxicos por inibidores de baixa toxicidade ou atóxicos, podendo-se até mesmo, com esta combinação, alcançar uma proteção anticorrosiva superior, pela atuação conjunta de dois inibidores de corrosão diferentes.

Por este motivo, soluções de inibidores combinados (Molibdato/Gluconato, Molibdato/Nitrito), com diferentes proporções, foram avaliadas por polarização potenciodinâmica, a fim de investigar sistemas que apresentem eficiência de inibição superior aos inibidores usados individualmente. O molibdato foi mantido, pois, como visto pelos estudos de polarização, apresenta boa eficiência de inibição ao aço, com efeito protetivo superior ao gluconato e inferior ao nitrito. Além disso, o molibdato é considerado vantajoso para o aço em meios contendo cloreto, pois pode controlar a corrosão por pites (KODAMA & AMBROSE, 1977; FUJIOKA *et al.*, 1996). O nitrito, apesar de muito eficiente, é moderadamente tóxico (DL_{50}=85), enquanto o molibdato apresenta baixa toxicidade, sendo até considerado de baixo impacto ambiental por muitos autores. Assim, a escolha do molibdato como inibidor para testes com gluconato ou nitrito, se deu por apresentar eficiência e toxicidade intermediárias na escala dos três inibidores

analisados. A eficiência de proteção pode ser potencializada em combinação com os outros inibidores, enquanto a toxicidade do sistema Molibdato/Nitrito é diminuída pela redução da quantidade de nitrito utilizado, e a toxicidade do sistema Molibdato/Gluconato é ainda menor devido à adição de um inibidor atóxico ao sistema de proteção. A TABELA 6 lista as diferentes combinações de inibidores testadas, suas diferentes proporções e composições.

TABELA 6: Combinações de inibidores Molibdato/Gluconato e Molibdato/Nitrito, suas respectivas concentrações e proporções utilizadas em meio de NaCl 50 mmol/L para as medidas de polarização potenciodinâmica.

Proporção de inibidores	Concentração de molibdato (mmol/L)	Concentração de gluconato (mmol/L)	Concentração de nitrito (mmol/L)
20%Molib/80%Gluc	1,0	4,0	-
50%Molib/50%Gluc	2,5	2,5	-
80%Molib/20%Gluc	4,0	1,0	-
20%Molib/80%Nitri	1,0	-	4,0
50%Molib/50%Nitri	2,5	-	2,5
80%Molib/20%Nitri	4,0	-	1,0

A FIGURA 26 apresenta as curvas de polarização da solução referência (NaCl 50 mmol/L) e das diferentes combinações e proporções de inibidores estudadas.

Usando o método de extrapolação de Tafel (BARD & FAULKNER, 2008), foi possível obter das curvas de polarização os valores de corrente de corrosão (i_{corr}) e potencial de corrosão (E_{corr}).

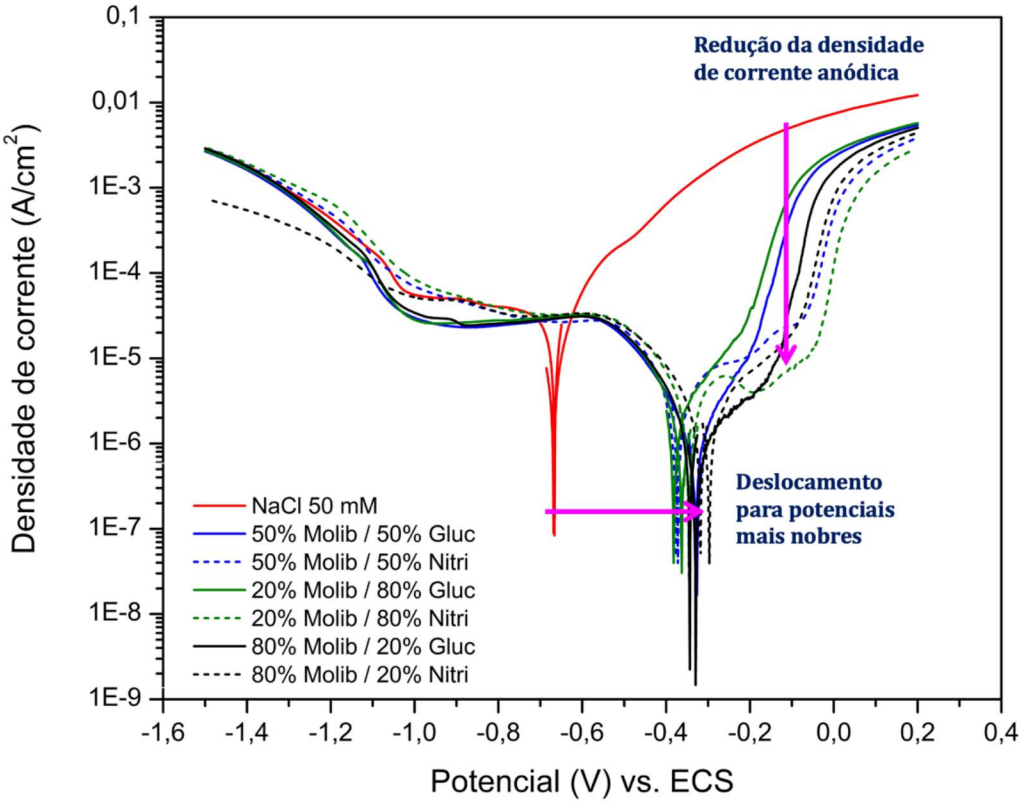
A partir dos valores de i_{corr}, calculou-se a eficiência de inibição (E.I.) para cada sistema de inibidores estudado, de acordo com a fórmula:

$$E.I.(\%) = \frac{i_{corrs} - i_{corri}}{i_{corrs}} . 100 \qquad \text{(Eq. 26)},$$

onde i_{corrs} representa a corrente de corrosão na solução sem inibidor e i_{corri} representa a corrente de corrosão na solução contendo inibidor.

Os dados de i_{corr} , E_{corr} e E.I. calculados estão apresentados na TABELA 7. Para melhor visualização dos efeitos das combinações de inibidores, os dados de E.I. foram organizados em gráficos de E.I. *versus* proporção de inibidores dos sistemas Molibdato/Nitrito e Molibdato/Gluconato, como apresentado nas FIGURAS 27 e 28, respectivamente.

FIGURA 26: Curvas de polarização potenciodinâmica (velocidade de varredura de 1 mV/s) do aço carbono AISI 1020 após 1 h de imersão em solução de NaCl (0,05 mol/L) com e sem adição de concentração total de 5 mmol/L de inibidores (sistema Molibdato/Gluconato ou Molibdato/Nitrito).



FONTE: A autora (2022).

As curvas de polarização potenciodinâmica (FIGURA 26) das diferentes combinações de inibidores (molibdato, nitrito e gluconato) mostram a diminuição da densidade de corrente anódica e o deslocamento do E_{corr} para potenciais menos negativos para todas as combinações em relação à referência (NaCl 50 mmol/L) (TABELA 7), indicando a formação de filme passivante na interface metal/solução nas regiões anódicas do aço e aumentando a resistência a corrosão. Os mecanismos de inibição dos sistemas Molibdato/Nitrito e Molibdato/Gluconato serão discutidos de forma precisa na sequência.

Pelas curvas de polarização (FIGURA 26), verifica-se que todas as combinações do sistema Molibdato/Nitrito apresentam maior densidade de corrente catódica em relação às combinações do sistema Molibdato/Gluconato na faixa de potencial de -1,1 a -0,8 V (*vs.* ECS), o que é um forte indicativo da influência do mecanismo inicial de redução do nitrito (Eq. 25) para promover a oxidação dos íons ferrosos (KHANI & AREFINIA, 2018). As combinações com maiores proporções de nitrito, 50%Nitri (2,5 mmol/L) e 80%Nitri (4 mmol/L) apresentam elevada instabilidade de corrente anódica na faixa de potencial de -0,3 a -0,1 V (*vs.* ECS), o que sugere instabilidade no mecanismo de formação dos filmes passivantes ($Fe_2(MoO_4)_3$ e γFe_2O_3), muito provavelmente devido a adsorção competitiva de molibdato e nitrito na superfície do aço (ZHOU & ZUO, 2015).

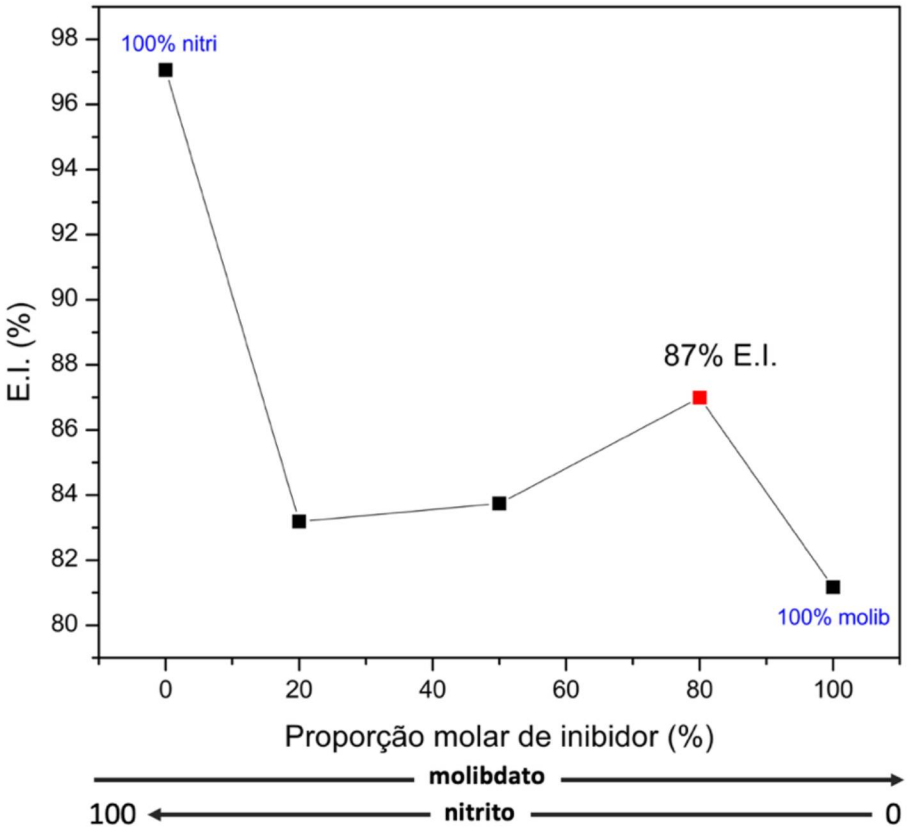
TABELA 7: Valores de potencial de corrosão (E_{corr}), corrente de corrosão (i_{corr}) e Eficiência de Inibição para os sistemas Molibdato/Gluconato e Molibdato/Nitrito, obtidos pelas medidas de polarização potenciodinâmica.

Proporção de inibidores	**E_{corr} *vs.* ECS (mV)**	**i_{corr} (A/cm^2)**	**E.I. (%)**
NaCl 50 mmol/L	-667	$16{,}30 \times 10^{-6}$	--
0%Molib/100%Gluc	-428	$3{,}52 \times 10^{-6}$	78,4
20%Molib/80%Gluc	-364	$2{,}57 \times 10^{-6}$	84,2
50%Molib/50%Gluc	-324	$1{,}23 \times 10^{-6}$	**92,5**
80%Molib/20%Gluc	-330	$1{,}51 \times 10^{-6}$	**90,7**
100%Molib/0%Gluc	-347	$3{,}07 \times 10^{-6}$	81,2
0%Molib/100%Nitri	-240	$0{,}48 \times 10^{-6}$	**97,1**
20%Molib/80%Nitri	-344	$2{,}74 \times 10^{-6}$	83,2
50%Molib/50%Nitri	-371	$2{,}65 \times 10^{-6}$	83,7
80%Molib/20%Nitri	-295	$2{,}12 \times 10^{-6}$	86,9
100%Molib/0%Nitri	-347	$3{,}07 \times 10^{-6}$	81,2

A FIGURA 27 e TABELA 7 mostram que no sistema Molibdato/Nitrito nenhuma das proporções Molib/Nitri estudada foi mais eficiente do que o nitrito puro (100%Nitri), com E.I. de 97%. Isso indica um caráter mais protetivo e maior estabilidade do óxido

passivante formado pelo nitrito (γFe_2O_3) do que do filme de $Fe_2(MoO_4)_3$ formado em presença de molibdato puro, com i_{corr} de 0,48 x 10^{-6} A/cm² para o primeiro e de 3,07 x 10^{-6} A/cm² para o segundo. O que pode explicar a diminuição da eficiência do nitrito em presença de molibdato é a adsorção competitiva de nitrito e molibdato na superfície do ferro e, consequentemente, a menor disponibilidade de íons ferrosos para que o nitrito atue na oxidação e formação do filme passivante contínuo de γFe_2O_3 (Eq. 25), pois a presença de molibdato faz com que o nitrito (com sua natureza oxidante) facilite e induza também a oxidação do $FeMoO_4$ e a formação de $Fe_2(MoO_4)_3$ (Eq. 23) na interface metal/solução, o qual tem caráter menos protetivo do que o filme de γFe_2O_3. Comparando-se ao molibdato puro (100%Molib), a presença de nitrito no meio promoveu ligeiro aumento dos valores de E.I., de 81,2% para o molibdato puro para valores entre 83 e 87% para as diferentes combinações Molib/Nitri, o que é explicado pelo efeito do nitrito que acelera a oxidação do Fe^{2+} e a formação do $Fe_2(MoO_4)_3$ (Eq. 23) na superfície metálica (VUKASOVICH & ROBITAILLE, 1977).

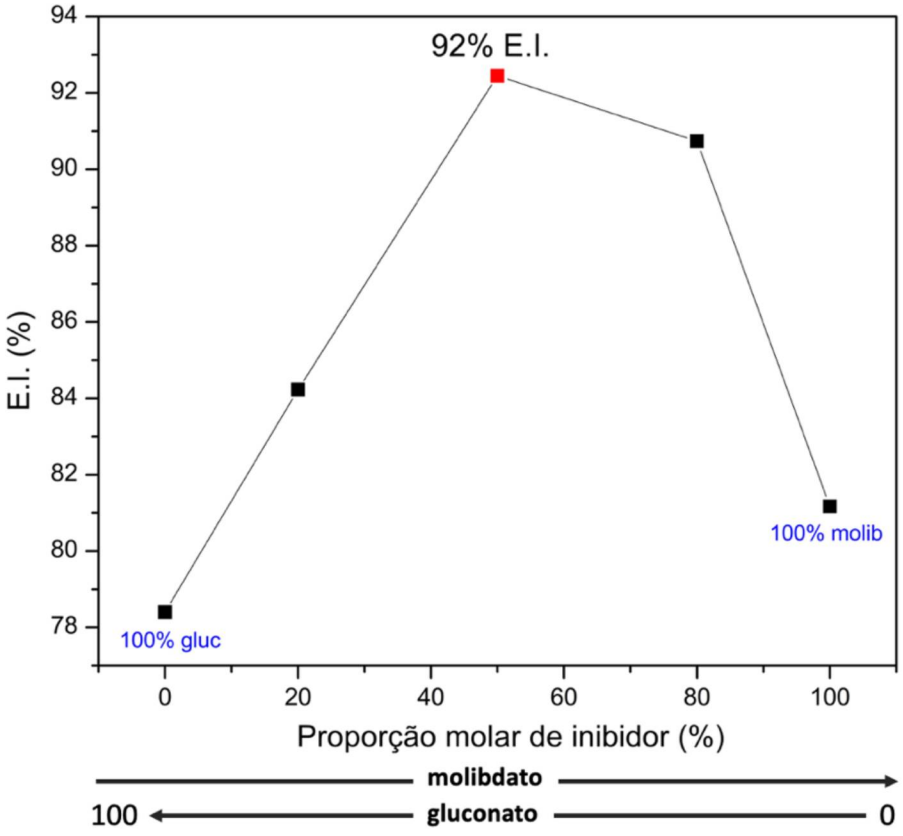
FIGURA 27: Gráfico de Eficiência de Inibição (E.I.) *versus* proporção de inibidores do sistema Molibdato/Nitrito.



FONTE: A autora (2022).

Apesar da combinação 80%Molib/20%Nitri ter apresentado E.I. de 87%, ainda não foi superior às combinações do sistema Molibdato/Gluconato (50%Molib/50%Gluc e 80%Molib/20%Gluc) (FIGURA 28). Diferentemente do sistema Molibdato/Nitrito, o sistema Molibdato/Gluconato apresentou eficiências de inibição superiores para todas as proporções Molibdato/Gluconato estudadas em comparação com as eficiências de inibição ou do molibdato ou do gluconato puros. Ressalta-se ainda a grande importância do uso de inibidores menos tóxicos e de menor impacto ambiental, como o inibidor de fonte natural gluconato. Sendo assim, o sistema de inibidores Molibdato/Gluconato foi selecionado para o uso em nanorreservatórios lamelares.

FIGURA 28: Gráfico de Eficiência de Inibição (E.I.) *versus* proporção de inibidores do sistema Molibdato/Gluconato.



FONTE: A autora (2022).

Como analisado pelas curvas de polarização (FIGURA 25) dos inibidores atuando individualmente na proteção ao aço, o composto $Fe_2(MoO_4)_3$ possui caráter mais protetivo (E.I.=81%) do que o $Fe(C_6O_7H_{11})_2$ adsorvido, E.I.=78%. Além disso, a combinação dos dois inibidores, Molibdato/Gluconato, resulta em eficiências de inibição superiores aos inibidores usados individualmente (FIGURA 28). Esse efeito protetivo

superior possivelmente está associado a interações entre as espécies de gluconato e molibdato (composto de Fe-molibdato-gluconato) (VUKASOVICH & ROBITAILLE, 1977), contribuindo assim para o fortalecimento da barreira do filme protetivo na interface metal/eletrólito, e consequentemente, para o aumento da resistência à corrosão do aço.

A proporção de 50%Molib/50%Gluc apresentou a maior E.I., de cerca de 92%, enquanto a proporção com maior teor de molibdato (80%Molib/20%Gluc) é mais protetiva (E.I.=91%) em relação à proporção com maior teor de gluconato (20%Molib/80%Gluc, E.I.= 84%). Isso sugere que em proporções molares diferentes de 1:1, as propriedades do filme protetivo têm tendência de se aproximarem das propriedades do filme correspondente ao inibidor predominante, e possivelmente não se forma apenas o composto de Fe-molibdato-gluconato, mas também compostos protetivos característicos do inibidor predominante, ou seja, $Fe_2(MoO_4)_3$ ou $Fe(C_6O_7H_{11})_2$.

Com intuito de melhor compreender a atuação combinada dos inibidores molibdato e gluconato (50%Molib/50%Gluc), e portanto, as espécies químicas presentes, analisou-se a superfície do aço após imersão em soluções de NaCl com os inibidores, pelas técnicas espectroscópicas XPS e FTIR, conforme apresentado no próximo sub-tópico.

5.1.2.2. Caracterização da superfície do aço por espectroscopias XPS e FTIR

Os espectros de XPS em alta resolução para Fe (*2p*), O (*1s*), Mo (*3d*) e C (*1s*) para o aço não imerso (e) e para o aço após imersão em solução de NaCl com 5 mmol/L de gluconato (a), 2,5 mmol/L de gluconato + 2,5 mmol/L de molibdato (b), 5 mmol/L de molibdato (c) e sem inibidor (d) estão apresentados na FIGURA 29. A fotografia de cada amostra analisada também esta apresentada na FIGURA 29 ao lado do seu respectivo espectro XPS, com o círculo vermelho indicando a região da amostra onde a análise foi realizada. É necessário salientar que as amostras foram secas ao ar após serem retiradas das soluções com inibidores, e apesar de não terem apresentado indícios visuais de corrosão na imersão, durante a secagem, devido ao contato com oxigênio atmosférico, reações de oxidação do aço se iniciaram em algumas regiões da superfície das amostras com inibidores. Por outro lado, a amostra sem inibidor (d) já apresentava intensa corrosão durante imersão em solução salina.

Os espectros de XPS do ferro (Fe) para todas as amostras são bastante similares, nos quais observa-se dois picos mais intensos referentes ao dubleto do orbital *2p* do Fe,

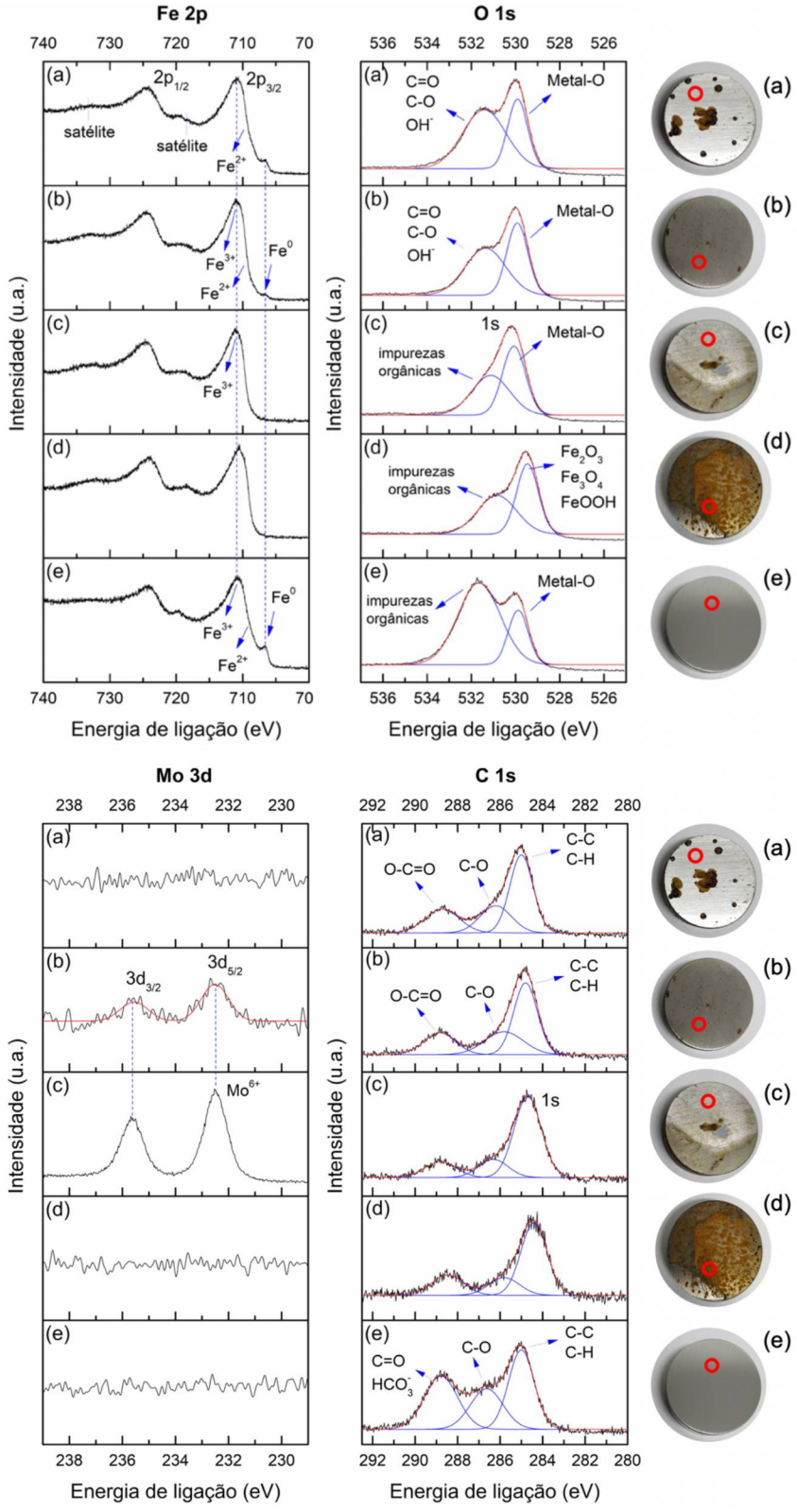
composto pelas linhas $2p_{1/2}$ e $2p_{3/2}$. Verifica-se também sinais de menor intensidade, com energias de ligação em ~718 eV e ~733 eV, os quais são descritos como picos satélites, esperados para íons de Fe (MOULDER *et al.*, 1995). É possível observar que o pico $2p_{3/2}$ é centrado em 710,7 eV, característico do Fe^{3+}, indicando sua maior proporção nas superfícies das amostras de aço. O alargamento do lado direito (menores energias de ligação) do pico $2p_{3/2}$ indica a presença de Fe^{2+} (709,4 eV), sendo o pico um tanto mais alargado ou deslocado para a direita quanto maior for a proporção de Fe^{2+} na amostra (MOULDER *et al.*, 1995). Esse efeito pode ser verificado claramente para as amostras (a), (b) e (e), indicando a presença tanto de Fe^{3+} quanto de Fe^{2+} nessas amostras. Em 706,6 eV identifica-se o pico referente à presença de Fe^{0} para todas as amostras, exceto para a (d) (aço em NaCl sem inibidor), o que é razoável devido à corrosão acelerada do aço em meio salino e à presença majoritária de produtos de corrosão (Fe^{2+} e Fe^{3+}) na superfície dessa amostra.

Nos espectros de XPS para o oxigênio (O) é possível observar sinais de diferentes espécies de oxigênio, o que leva à sobreposição dos singletos de O *1s*. No entanto, identifica-se ao menos dois picos principais: o pico com energia de ligação em ~530 eV é característico do O^{2-}, oxigênio ligado a metais e óxidos, enquanto o pico de maior energia de ligação, entre 531 e 531,5 eV, é referente às ligações entre o oxigênio e carbono (C-O, C=O) e às espécies OH^- (MOULDER *et al.*, 1995), sendo frequente a associação de impurezas orgânicas adsorvidas contendo oxigênio a esta região do espectro de O *1s*. Pequenas variações da energia de ligação (deslocamentos dos picos) entre as amostras é atribuído tanto à presença de diferentes compostos como à diferentes proporções desses compostos na superfície.

O espectro do molibdênio (Mo) *3d* apresenta um dubleto referente ao desdobramento do sinal pelo efeito spin-orbital, gerando os componentes $3d_{3/2}$ e $3d_{5/2}$ centrados em 235,6 eV e 232,5 eV, respectivamente, característico do Mo^{6+} detectado nas amostras (b) e (c) (MOULDER *et al.*, 1995).

Já os espectros do carbono (C) apresentam sobreposição de pelo menos 3 singletos C *1s*. O sinal de C *1s* com energia de ligação de ~ 285 eV é referente às espécies C-C e C-H, enquanto o pico em 286,5 eV é atribuído às ligações C-O, e o pico de maior energia (em 288,7 eV) é característico dos grupos C=O e COO^-. Além disso, pequenos deslocamentos do pico de maior intensidade (285 eV) podem estar relacionados com diferentes proporções de C com hibridização sp2 (284 eV) ou sp3 (284,8 eV) (MOULDER *et al.*, 1995).

FIGURA 29: Espectros de XPS em alta resolução para Fe *2p*, O *1s*, Mo *3d* e C *1s*, para as amostras de aço AISI 1020 após 24 h de imersão em solução de NaCl (0,05 mol/L) (a) com 5 mmol/L de gluconato, (b) 2,5 mmol/L de gluconato + 2,5 mmol/L de molibdato, (c) 5 mmol/L de molibdato e (d) sem inibidor. O (e) aço não imerso também foi analisado para comparação. As fotografias das amostras de aço após secagem ao ar estão apresentadas ao lado de seus respectivos espectros, e o círculo vermelho indica a região onde as medidas foram feitas.



FONTE: A autora (2022).

Para a amostra de aço AISI 1020 não imersa (e), observa-se pelo espectro Fe *2p* o pico característico de ferro metálico (Fe^0) em 706,6 eV, com sinal de Fe^0 mais intenso em relação às amostras que foram imersas. Apesar dessa amostra (e) visualmente não apresentar produtos de corrosão em sua superfície, os picos característicos de Fe^{3+} (710,7 eV) e de Fe^{2+} (709,4 eV) também são evidenciados, indicando a presença de óxidos de Fe (com maior contribuição de Fe^{2+}), como $\mathbf{Fe}_3O_4$ na superfície (MOULDER *et al.*, 1995). Tal atribuição também é confirmada pelo espectro de O *1s* para a amostra (e), onde o pico com energia de ligação em 529,9 eV é atribuído ao oxigênio presente nos óxidos de ferro (MCINTYRE & ZETARUK, 1977). Observa-se também o pico de O *1s* em energias mais altas (531,5 eV), característico de oxigênio ligado a carbono (C-**O**, C=**O**) e hidrogênio (**O**-H), sugerindo a presença de impurezas/resíduos orgânicos na superfície da amostra. Já pelo espectro C *1s* da amostra (e) é possível evidenciar os picos com energias de ligação 285 eV, 286,6 eV e 288,7 eV característicos de hidrocarbonetos (**C**-**C**, **C**-H), **C**-O e **C**=O, respectivamente, confirmando a presença de impurezas adsorvidas da atmosfera, como HCO_3^- (288,7 eV) (CHUBAR *et al.,* 2021) por exemplo, gorduras e/ou resíduos orgânicos de etanol e acetona usados durante o lixamento/limpeza superficial da amostra.

A amostra de aço imerso em solução de NaCl sem inibidor (d) apresentou no espectro de Fe $2p_{3/2}$ sinal predominantemente referente ao Fe^{3+}, com pico em 710,7 eV mais pronunciado do que o sinal de Fe^{2+} (709,4 eV), sugerindo a presença de maior proporção de óxidos/hidróxidos de Fe^{3+} ($\mathbf{Fe}_2O_3$ e **Fe**OOH) do que de Fe^{2+} ($\mathbf{Fe}_3O_4$), em concordância com Al-Refaie *et al.* (2010). Ainda, nota-se que nenhum sinal de Fe^0 é evidente no espetro de Fe *2p* da amostra (d), o que é atribuído à superfície totalmente oxidada e coberta por produtos de corrosão do aço. A análise do espectro de O *1s* da amostra (d) permite verificar um pico intenso com energia de ligação de 529,5 eV (**O**-Metal), concordando com as evidências da presença de óxidos/hidróxidos de ferro na superfície. Assim como para a amostra de aço não imersa (e), verifica-se também pelo espectro C *1s* da amostra (d) a presença de impurezas/resíduos orgânicos identificados pelos sinais característicos das ligações **C**-**C**, **C**-H, **C**-O e **C**=O.

Relativamente à amostra de aço imersa em solução de NaCl com molibdato (c), pode ser verificado macroscopicamente pela fotografia (c) uma menor quantidade de produtos de corrosão na superfície da amostra, indicando a atuação do inibidor de corrosão molibdato. O espectro de Fe *2p* difere das demais amostras por apresentar o pico $2p_{3/2}$ (centrado em 710,8 eV) mais estreito e deslocado para maiores energias de ligação,

indicando a maior proporção de Fe^{3+} nesta amostra, o que também sugere a presença do composto $\mathbf{Fe}_2(MoO_4)_3$. A presença do composto de $\mathbf{Fe}_2O_3$ e/ou **Fe**O(OH) não pode ser descartada, podendo contribuir para intensificar o sinal do Fe^{3+} (AL-REFAIE *et al.*, 2010). O espectro de Mo *3d* apresenta o característico dubleto de Mo com o pico $3d_{5/2}$ centrado em 232,5 eV, o qual é atribuído aos íons Mo^{6+} e corrobora com o estado de oxidação do molibdênio presente no composto $Fe_2(\mathbf{Mo}O_4)_3$. Ainda é possível evidenciar pelo espectro do oxigênio da amostra (c) que o singleto do O *1s* de energia de ligação ~530 eV ($Fe_2(Mo\mathbf{O}_4)_3$, óxidos de ferro) é muito mais intenso do que o sinal referente as ligações C-**O** e **O**-H (impurezas orgânicas, ~531 eV). Esse comportamento revela a presença predominante do filme de composto de $\mathbf{Fe}_2(\mathbf{MoO}_4)_3$ sobre a superfície do aço, corroborando com a literatura (AL-REFAIE *et al.*, 2010; VERBRUGGEN *et al.*, 2019).

Para a amostra de aço imersa em solução de NaCl com gluconato (a), o espectro de Fe *2p* é similar ao das outras amostras, com exceção de que se verifica um alargamento do pico $2p_{3/2}$ na região de energia de ligação de 709,4 eV, sendo atribuído à maiores proporções de Fe^{2+} nessa amostra. A maior contribuição do Fe^{2+} se deve muito provavelmente à formação de filme superficial do composto de gluconato de Fe(II) [$\mathbf{Fe}(C_6O_7H_{11})_2$]. Além disso, menores proporções de Fe^{3+} (710,8 eV) podem estar presentes na forma de óxidos de ferro (III), já que o espectro de O *1s* da amostra (a) evidencia o pico em ~530 eV referente às ligações Metal-**O**, possivelmente pela presença de óxidos de ferro na superfície, mesmo que em menores proporções. Observa-se também que o pico O *1s* com energia de ligação em 531,5 eV, referente às ligações C-**O**, C=**O** e **O**-H, é muito mais intenso se comparado ao das outras amostras imersas, o que é atribuído aos grupos funcionais (C**OO**$^-$, C-**O** e **O**-H) presentes no composto de gluconato de Fe(II) adsorvido à superfície do aço. Essa atribuição também é confirmada pelo espectro do C *1s,* no qual é possível verificar os picos característicos das ligações **C-C**, **C**-H, **C**-O e **C**OO^- do $Fe(C_6O_7H_{11})_2$.

Dentre as amostras que foram imersas, o aço imerso em solução de NaCl contendo os inibidores molibdato e gluconato (b) foi o que visualmente apresentou melhor resistência a corrosão, evidenciado pela menor quantidade de produtos de corrosão na superfície do aço tanto durante a imersão, quando após secagem. Essa amostra (b) apresentou sinais característicos de $\mathbf{Fe}^{3+}$ (710,8 eV) , $\mathbf{Fe}^{2+}$ (709,4 eV) e Fe^0 (706,6 eV) no espectro de alta resolução para o Fe *2p*. Além disso, verificou-se no espectro de Mo *3d* os picos correspondentes ao dubleto composto por $3d_{3/2}$ e $3d_{5/2}$, sendo o pico $3d_{5/2}$ de energia

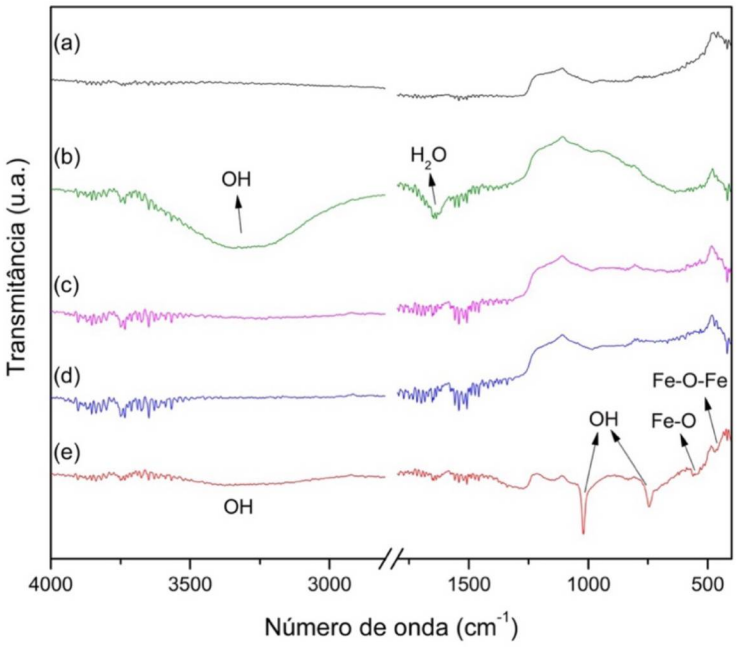
de ligação de 232,5 eV, atribuído ao $\mathbf{Mo^{6+}}$. Esses resultados sugerem a formação de filme protetivo de $\mathbf{Fe}_2(\mathbf{Mo}O_4)_3$ na superfície do aço (Eq. 23). O espectro de C *1s* para a amostra (b) apresenta 3 picos muito evidentes nas regiões de energias de ligação de 285 eV, 286,5 eV e 288,7 eV, atribuídas respectivamente às ligações **C-C** e **C**-H, **C**-O e $\mathbf{C}OO^-$ presentes no gluconato ($\mathbf{C_6}O_7H_{11}$), sugerindo a formação do composto de gluconato de ferro (II) na superfície do aço, em conformidade com a Eq. 21 descrita anteriormente. Por fim, o espectro do oxigênio (O) para a amostra (b) revela a sobreposição de dois picos intensos de O *1s* com energias de ligação de 529,9 eV e 531,3 eV, sendo o de menor energia atribuído ao O do composto $Fe_2(Mo\mathbf{O_4})_3$ e o de maior energia correspondente às ligações C=**O**, C-**O** e **O**-H presentes no composto de $Fe(C_6\mathbf{O_7}H_{11})_2$. Vale ressaltar ainda que apesar da análise de XPS ter sido realizada numa região onde visualmente não foram detectados produtos de corrosão, não se pode descartar a hipótese de que também haja óxidos/hidróxidos de ferro em escala micrométrica na superfície da amostra (b), pois até mesmo a amostra polida e não imersa (e) apresentou evidências de óxidos de ferro pelas análises de XPS. As validações da presença dos compostos de inibidores $\mathbf{Fe(C_6O_7H_{11})_2}$ e $\mathbf{Fe_2(MoO_4)_3}$ por XPS indicam fortemente que houve a adsorção de um filme protetivo de inibidores na superfície do aço AISI 1020.

Como proposto anteriormente, o melhor desempenho de proteção contra a corrosão fornecido pela combinação dos inibidores gluconato e molibdato, detectado tanto pelas análises eletroquímicas quanto pela inspeção visual das amostras, é atribuído ao fortalecimento do filme protetivo, possivelmente por interações entre os compostos de $Fe_2(MoO_4)_3$ e $Fe(C_6O_7H_{11})_2$. A análise por XPS permitiu comprovar a formação dos filmes de inibidores na superfície do aço, identificando a presença dos elementos químicos nos estados de oxidação correspondentes aos compostos protetivos de inibidores adsorvidos na superfície metálica.

A quantificação dos elementos não foi realizada pelo fato de que a superfície das amostras não é homogênea, devido à presença de produtos de corrosão em algumas regiões das amostras após secagem e também à adsorção de carbono adventício e/ou outras impurezas, impossibilitando a precisão da análise quantitativa (MOULDER *et al.*, 1995). O desbaste/limpeza da superfície das amostras por ions Ar^+ também foi evitado devido ao fato de que esse procedimento poderia remover não só as impurezas orgânicas, mas também o gluconato adsorvido na superfície, prejudicando sua identificação.

A FIGURA 30 apresenta os espectros de FTIR obtidos para a superfície das amostras de aço não imerso (a), após imersão em solução de NaCl com 5 mmol/L de gluconato (b), 2,5 mmol/L de molibdato + 2,5 mmol/L de gluconato (c), 5 mmol/L de molibdato (d) e sem inibidor (e).

FIGURA 30: Espectros de FTIR da superfície de amostras de aço AISI 1020 (a) não imerso, ou após 24 h de imersão em solução de NaCl (0,05 mol/L) (b) com 5 mmol/L de gluconato, (c) 2,5 mmol/L de molibdato + 2,5 mmol/L de gluconato, (d) 5 mmol/L de molibdato e (e) sem inibidor.



FONTE: A autora (2022).

Como esperado, o espectro de FTIR da amostra de aço imerso em solução de NaCl 50 mmol/L (FIGURA 30e) apresenta bandas de absorção características dos produtos de corrosão do aço. Em 467 cm^{-1} e em 554 cm^{-1}, as bandas de absorção são atribuídas à deformação de estiramento da ligação Fe-O e à deformação angular de Fe-O-Fe presentes nos óxidos/hidróxidos de ferro (predominantemente Fe_2O_3) (NAMDURI & NASRAZADANI, 2008), estando em boa concordância com as análises de XPS. As bandas de absorção em 1020 cm^{-1} e em 746 cm^{-1} são atribuídas respectivamente às vibrações angulares de Fe-O-H no plano e fora do plano, características do oxihidróxido de Fe(III) (FeOOH) (RAHIMI *et al.*, 2015). Já a banda de absorção em cerca de 3300 cm^{-1} é correspondente às vibrações de estiramento O-H, relacionada à água adsorvida ou às espécies OH^- dos hidróxidos de ferro.

No espectro da amostra de aço imerso em solução de NaCl contendo 5 mmol/L de gluconato (b) não são identificadas bandas características de produtos de corrosão do aço

(óxidos e hidróxidos de ferro), revelando o bom desempenho do inibidor de corrosão gluconato. A banda de absorção em 1646 cm^{-1} corresponde à vibração de deformação angular da água. Além disso, é possível verificar uma larga e intensa banda de absorção na região entre 3100 e 3500 cm^{-1}, atribuída às vibrações de estiramento O–H dos grupos hidroxila presentes na estrutura do gluconato e nas moléculas de água, sugerindo a presença do complexo de gluconato de ferro (II) adsorvido na superfície do aço (NIKOLIĆ *et al.*, 2014).

Para os espectros de FTIR das amostras de aço imersas em solução de NaCl contendo molibdato e gluconato (c) ou apenas molibdato (d) também não são identificadas bandas características dos produtos de corrosão do ferro, revelando o excelente efeito protetivo dos filmes de inibidores formados na superfície das amostras de aço. No entanto, não é possível identificar as bandas de absorção características dos compostos de inibidores ($Fe(C_6O_7H_{11})_2$ e $Fe_2(MoO_4)_3$) nos espectros de FTIR das amostras (c) e (d), provavelmente devido ao fato do filme inibidor ser muito fino, gerando sinais muito fracos nos espectros FTIR.

Em todo caso, entretanto, as análises de FTIR indicaram presença de produtos de corrosão do aço apenas para a amostra imersa em solução de NaCl sem inibidor, sendo, portanto, evidenciado o excelente desempenho dos inibidores de corrosão molibdato e gluconato nas demais amostras, mesmo em baixas concentrações.

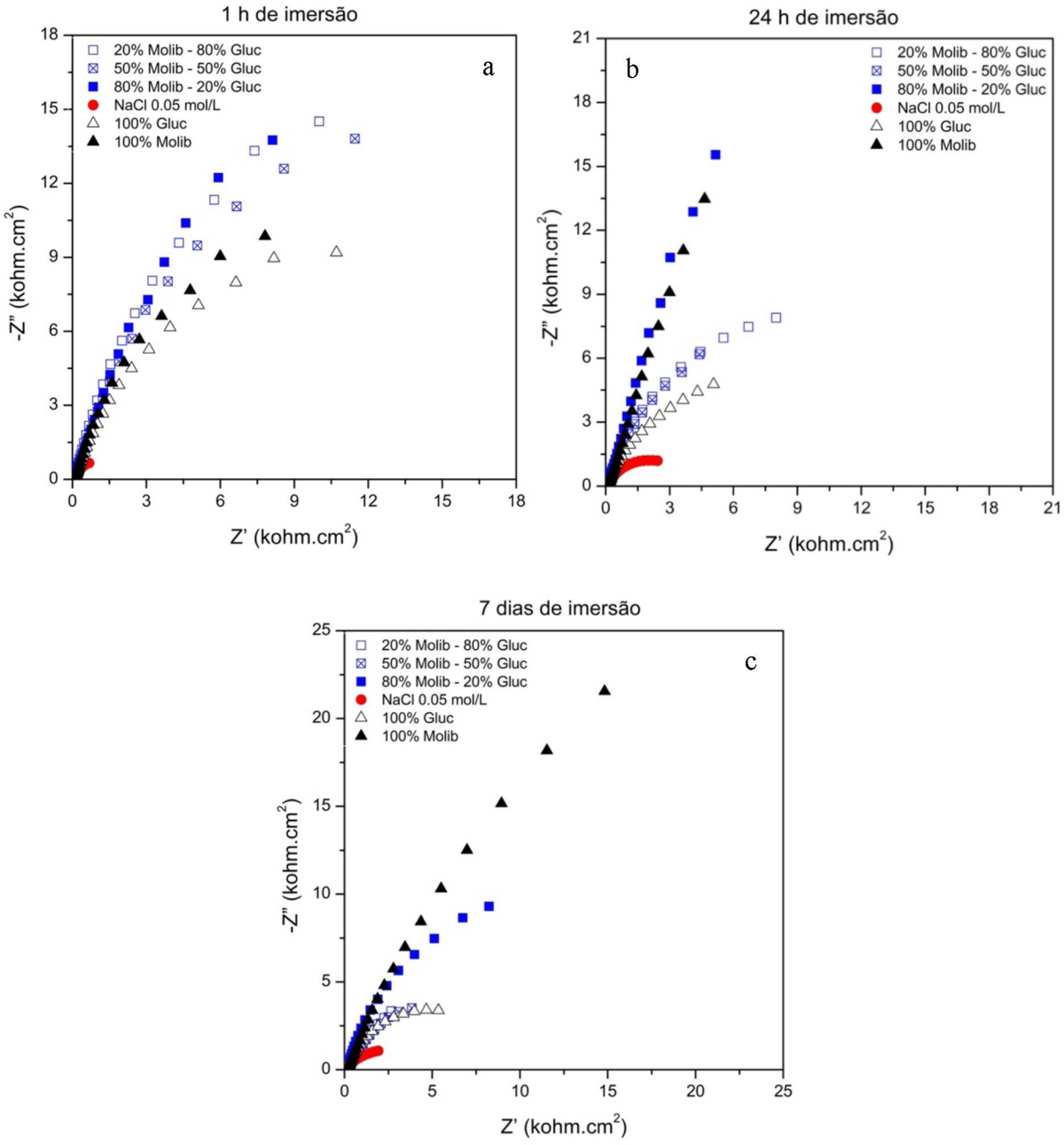
5.1.2.3. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

Enquanto as medidas de polarização potenciodinâmica fazem uma varredura de potenciais aplicados sobre o eletrodo de trabalho e o polariza, as análises de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS) analisam o comportamento do sistema eletroquímico no estado estacionário (potencial de circuito aberto), com o intuito de caracterizar o sistema em estudo, sem provocar alterações de suas propriedades. A técnica de EIS é adequada para fornecer informações sobre o mecanismo das reações de corrosão e proteção para tempos prolongados de imersão, pois analisa os mecanismos interferindo minimamente nas características do sistema (BARSOUKOV & MACDONALD, 2005; ORAZEM & TRIBOLLET, 2017).

A FIGURA 31 mostra os espectros de Nyquist obtidos para o aço imerso em solução de NaCl (0,05 mol/L) puro ou contendo 5 mmol/L de inibidor de corrosão do sistema

Molibdato/Gluconato em diferentes proporções após 1 h (a), 24 h (b) e 7 dias (c) de imersão.

FIGURA 31: Espectros de Nyquist obtidos para o aço imerso em solução de NaCl (0,05 mol/L) puro ou contendo 5 mmol/L de inibidor de corrosão do sistema Molibdato/Gluconato em diferentes proporções após 1 h (a), 24 h (b) e 7 dias (c) de imersão, em potencial AC de 10 mV e potencial DC igual ao potencial de circuito aberto, na faixa de frequência de 10^5 a 10^{-2} Hz.



FONTE: A autora (2022).

Os perfis dos espectros de impedância para a primeira hora de imersão (FIGURA 31a) do aço em meio contendo inibidores de corrosão mostram arcos capacitivos de

diâmetros muito superiores em relação à solução referência de NaCl 50 mmol/L, confirmando o efeito protetivo proveniente da atuação dos inibidores de corrosão. Após 24 h de imersão (FIGURA 31b), podem ser observados perfis predominantemente capacitivos para as proporções com maior concentração de molibdato, ou seja, 80%Molib/20%Gluc e 100%Molib, ao passo que as proporções com maiores teores de gluconato (50%Molib/50%Gluc, 20%Molib/80%Gluc e 100%Gluc) indicam um comportamento tipicamente mais resistivo. Ao fim de 7 dias de imersão (FIGURA 31c), observa-se que os diâmetros dos arcos capacitivos diminuem para todos os sistemas, sendo que aqueles com maiores teores de molibdato (80%Molib/20%Gluc e 100%Molib) se mantiveram superiores. A diminuição da resistência de polarização com o tempo de imersão ocorre devido ao enfraquecimento da camada protetiva na interface metal/eletrólito e à permeação do eletrólito através dessa camada (óxidos e filmes passivantes de inibidores) até a superfície do metal, sendo em maior ou menor grau de acordo com as propriedades do filme protetor (porosidade, impermeabilidade, aderência, entre outros).

Os valores de resistência à polarização (R_P) de cada sistema foram obtidos por ajuste dos dados de impedância (Apêndice I), utilizando o *software* ZView 3.2b e o circuito equivalente de *Randles* como modelo. Os dados de R_P foram utilizados para calcular a eficiência de inibição (E.I.) dos sistemas Molibdato/Gluconato estudados, utilizando a seguinte fórmula:

$$E.I.(\%) = \frac{R_{Pi} - R_{PS}}{R_{Pi}} . 100 \qquad \text{(Eq. 27)},$$

onde R_{Pi} representa a resistência de polarização em solução com inibidor e R_{PS} representa a resistência de polarização na solução sem inibidor.

Os dados de R_p e os dados de E.I. obtidos estão apresentados na TABELA 8.

Através dos dados de R_p e E.I. (TABELA 8), verifica-se que após 1 h de imersão, o sistema 80%Molib/20%Gluc apresenta o maior valor de resistência à polarização (R_P) e E.I. em relação às outras proporções, de 119,3 kohm.cm^2 e 98%, respectivamente, indicando a excelente característica protetiva do composto de Fe-molibdato-gluconato e também do $Fe_2(MoO_4)_3$, possivelmente presente devido ao alto teor de molibdato no meio.

TABELA 8: Dados de resistência à polarização e eficiência de inibição obtidos por medidas de EIS para os sistemas de inibidores Molibdato/Gluconato em solução.

Sistema / Tempo de imersão		100% Gluc	20%Molib/ 80%Gluc	50%Molib/ 50%Gluc	80%Molib/ 20%Gluc	100% Molib
R_P (kΩ.cm²)	**1 h**	26,5	52,2	46,0	**119,3**	42,1
	24 h	12,4	22,8	25,4	**157,6**	**137,8**
	7 dias	10,2	15,7	11,4	28,2	**112,4**
E.I. (%)	**1 h**	92,5	96,2	95,7	**98,3**	95,3
	24 h	72,5	85,0	86,5	**97,8**	**97,5**
	7 dias	67,0	78,5	70,4	**88,1**	**97,0**

Para 24 h de imersão, observa-se uma diminuição da magnitude de R_P em cerca de 50% para todos os sistemas, exceto para aqueles com maiores proporções de molibdato (80% e 100%Molib), que de modo contrário, apresentaram aumento da R_P após 1 dia de imersão. Esse efeito pode estar relacionado à formação, crescimento e estabilização do filme passivante de molibdato de ferro, que conforme Eq. 22 e Eq. 23, ocorre primeiro a formação de $FeMoO_4$, e em seguida, $Fe_2(MoO_4)_3$ que é mais estável, insolúvel e protetivo (VUKASOVICH & ROBITAILLE, 1977).

Após 7 dias de imersão, as proporções de inibidores que apresentaram maiores valores de R_P e E.I. foram aquelas com maior teor de molibdato, ou seja, 80%Molib/20%Gluc (R_P =28,2 kohm.cm² e E.I.=88%) e 100%Molib (R_P = 112,2 kohm.cm² e E.I.=97%), em detrimento dos sistemas com maior teor de gluconato que apresentaram R_p abaixo de 15,7 kohm.cm² e E.I. abaixo de 78%. Após períodos mais longos de imersão em meio salino, é comum que haja diminuição da R_p devido ao enfraquecimento da barreira do filme protetivo ou permeação de espécies agressivas através do filme até o substrato, mas verifica-se que este comportamento é muito mais acentuado para as composições com maiores proporções de gluconato do que para as composições cujo molibdato é predominante. Esse efeito é atribuído à parcial dissolução do gluconato de ferro (II), que se torna menos estável para maiores tempos de imersão, justificando os menores valores de R_P para as proporções com maior teor de gluconato e a rápida diminuição da proteção contra a corrosão para tempos superiores a 24 h de imersão (SHIBLI & KUMARY, 2004).

Como é possível verificar pela TABELA 8, as proporções contendo maiores teores de gluconato (de 50% a 100%) apresentam excelentes eficiências de inibição nas primeiras horas de imersão, entre 92% e 96%, mas já indicam uma grande queda da proteção contra a corrosão após 24 h e 7 dias de imersão (E.I. entre 67 e 78% para 7 dias). Por outro lado, o sistema 80%Molib/20%Gluc apresentou E.I. superior a todas as outras composições Molib/Gluc, para todos os tempos de imersão. E, após 7 dias de imersão, a diminuição da eficiência de inibição da composição 80%Molib/20%Gluc para E.I.=88% pode ser atribuída à parcial dissolução do composto de Fe-gluconato presente nesse sistema, já que este comportamento não ocorreu para o sistema 100%Molib, indicando novamente que a atuação do gluconato é mais efetiva para os tempos iniciais de imersão.

Nesse sentido, como um dos objetivos deste trabalho foi utilizar combinações de inibidores que atuam com proteção mais efetiva e, posteriormente, intercalar esses inibidores em diferentes nanorreservatórios, dentre os sistemas de inibidores estudados (Molib/Gluc), o que apresentou melhor atuação e comportamento protetivo superior para todos os tempos de imersão avaliados foi o sistema 80%Molib/20%Gluc. Além de ser mais eficiente, esse sistema apresenta a grande vantagem de ser constituído por inibidores de baixa ou nenhuma toxicidade, sendo 20% do sistema composto por um inibidor atóxico e de fonte natural (gluconato), fornecendo uma característica de muita relevância para a redução do impacto ambiental de sistemas de proteção. Deste modo, o sistema de inibidores 80%Molib/20%Gluc foi escolhido para os estudos dos inibidores intercalados em nanorreservatórios, com o intuito de aumentar a eficiência (sistema inteligente) e prolongar a duração da proteção anticorrosiva em revestimentos.

5.2. Desenvolvimento dos nanorreservatórios lamelares: Síntese, Caracterização e Estudos de liberação de inibidores

5.2.1. Hidroxissais Lamelares

5.2.1.1. Hidroxiacetato, hidroxinitrato e hidroximolibdato de zinco

Os inibidores em soluções ou adicionados diretamente na matriz dos revestimentos podem perder sua eficiência rapidamente, por serem facilmente susceptíveis à lixiviação e ao desperdício, ou ainda podem ser indesejavelmente desativados por reagirem com os

componentes do revestimento, por vezes, prejudicando também as propriedades dos revestimentos. A incorporação dos inibidores em nanorreservatórios lamelares visa, além de eliminar os inconvenientes do uso de inibidores livres em solução, melhorar a eficiência de reposta de proteção, com um sistema lamelar inteligente, que poderá promover a liberação dos inibidores sob demanda (presença de ânions Cl^-), e ao mesmo tempo, funcionar como uma "armadilha" aos ânions agressivos, removendo-os do meio corrosivo. Como mencionado anteriormente, uma vez determinadas as composições de inibidores com maiores eficiências de inibição na classe dos inibidores de baixo impacto ambiental, e com o intuito de obter sistemas de proteção inteligentes (liberação de inibidor sob demanda e captura de ânions agressivos), mais eficientes, bem como, com possibilidade de prolongar o tempo da proteção anticorrosiva, foram sintetizados os hidroxissais lamelares que conterão o inibidor (molibdato) intercalado no domínio interlamelar desse material.

As medidas de difração de raios X (XRD) permitiram analisar a estrutura cristalina dos materiais lamelares sintetizados, bem como investigar por meio do cálculo da distância basal (*d*) a presença dos inibidores de corrosão no domínio interlamelar dos materiais.

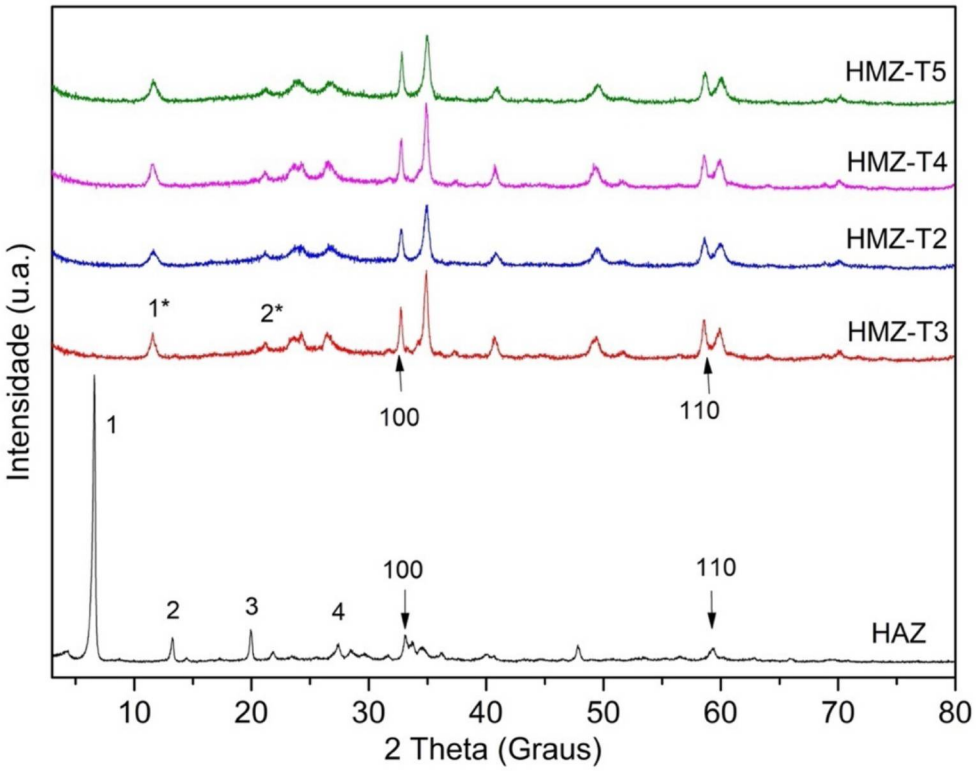
Os difratogramas de raios X dos hidroxissais lamelares hidroxiacetato de zinco (HAZ) e hidroximolibdato de zinco (HMZ) estão apresentados na FIGURA 32. Como é possível observar, os difratogramas apresentam o perfil típico de materiais lamelares, com reflexões basais em baixos ângulos (θ) e reflexões não-basais em altos ângulos. Os primeiros picos referentes às reflexões dos planos basais foram indexados como 1, 2, 3 e 4 para o HAZ e como 1* e 2* para as amostras de HMZ- (T2, T3, T4 e T5). As reflexões dos planos não basais foram indexadas como (100) e (110).

A distância basal (*d*) do HAZ, calculada usando o pico (3), foi de 13,3 Å, corroborando com a literatura (BISWICK *et al.*, 2009). As distâncias basais das amostras de HMZ-T*n* foram calculadas usando o pico (1*), obtendo-se d = 7,9 Å, correspondendo à distância basal para o ânion molibdato desidratado (COLOMBO, 2017). Assim, após as reações de troca aniônica a partir do precursor HAZ, com diferentes concentrações de molibdato e diferentes valores de pH (TABELA 3), houve diminuição do espaçamento basal, de 13,3 Å para cerca de 7,9 Å, para todas as amostras de HMZ obtidas (HMZ-T2, T3, T4 e T5). Isso sugere que os ânions acetato da região interlamelar foram substituídos pelos ânions molibdato desidratados. Além disso, as reflexões não basais (100) e (110) permaneceram

após as reações de troca aniônica, o que indica que a integridade das lamelas foi mantida após as reações de troca e que as reações foram do tipo topotáticas.

As diferentes condições utilizadas para a realização das reações de troca aniônica HAZ → HMZ (TABELA 3) não influenciaram na estrutura cristalina do material, pois, como pode se verificar, os difratogramas de raios X foram muito semelhantes para as amostras HMZ-T2, T3, T4 e T5. Pode ser observado também que depois das reações de troca, os picos de difração basais se apresentam mais alargados e menos intensos, como resultado da diminuição do tamanho dos cristais e do aumento da desordem dos cristais, devido ao longo tempo de reação (72 h) e de agitação ao qual o material foi submetido.

FIGURA 32: Difratogramas de raios X dos hidroxissais lamelares HAZ e HMZ-(T3, T2, T4 e T5).

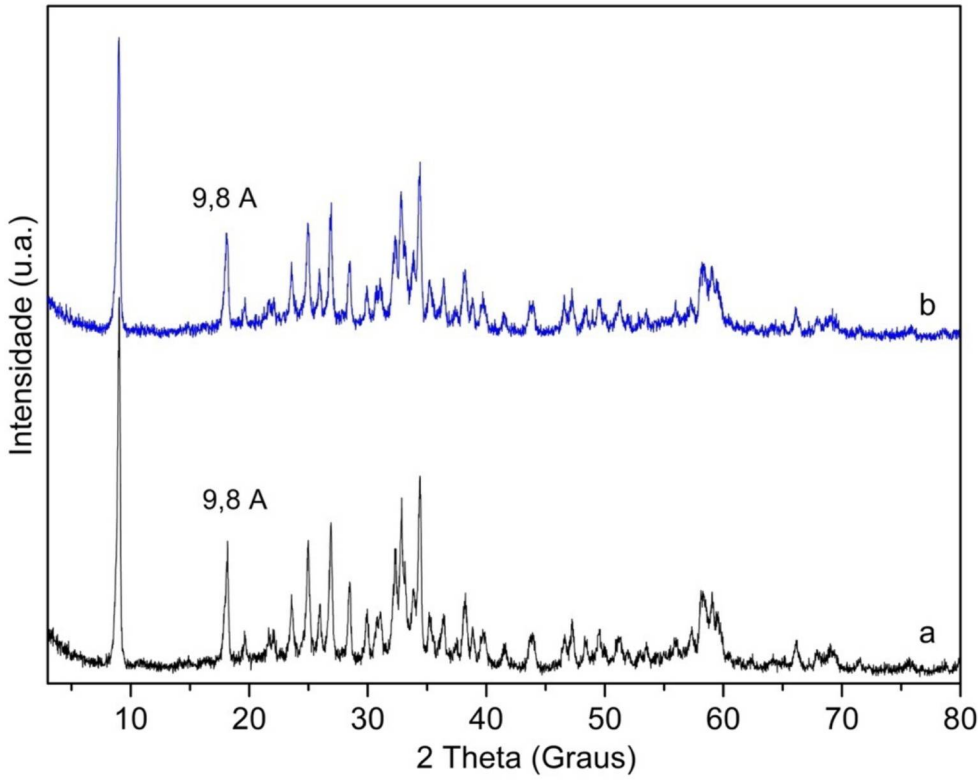


FONTE: A autora (2022).

A FIGURA 33 mostra os padrões de XRD do precursor hidroxinitrato de zinco (HNZ) antes (FIGURA 33a) e depois (FIGURA 33b) da tentativa de troca dos ânions nitrato hidratados pelos ânions molibdato (HNZ → HMZ). A distância basal de 9,8 Å se manteve igual após a tentativa de troca, sugerindo a ausência de reações de troca aniônica, o que possivelmente ocorreu devido à menor pré-expansão do espaçamento interlamelar. Por outro lado, essa pré-expansão foi causada pela intercalação de ânions acetato hidratados

no domínio interlamelar, o que permitiu a obtenção do hidroximolibdato de zinco (HMZ) pela utilização do hidroxiacetato de zinco (HAZ) como precursor nas reações de troca, como foi verificado acima.

FIGURA 33: Difratogramas de raios X do HNZ antes (a) e depois (b) da tentativa de troca com ânions molibdato.



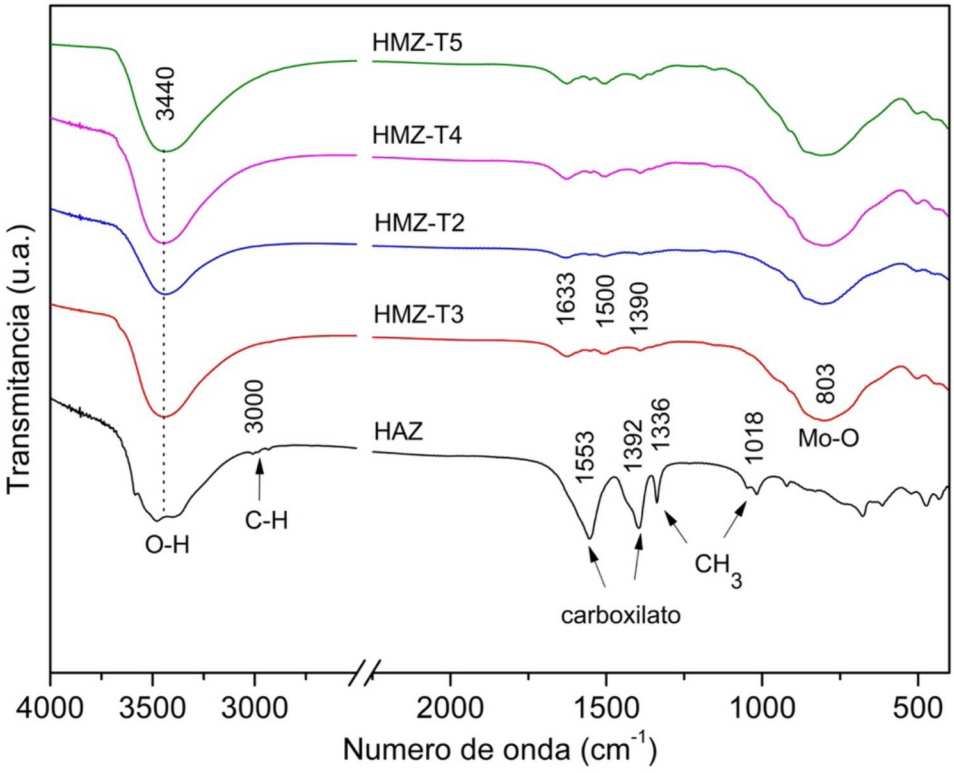
FONTE: A autora (2022).

A técnica de espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR) foi utilizada para verificar a presença dos inibidores de corrosão no domínio interlamelar dos HSL através das bandas de absorção na região do infravermelho características das substâncias intercaladas. A FIGURA 34, a seguir, mostra os espectros de FTIR dos hidroxissais lamelares HAZ, HMZ-(T2, T3, T4 e T5).

Observando-se o espectro de FTIR do HAZ, verifica-se uma larga banda de absorção na região de 3100 a 3600 cm^{-1}, relacionada às vibrações de estiramento O–H das lamelas de hidróxido e das moléculas de água intercaladas ou fisiosorvidas nas partículas do material. A presença do acetato intercalado pode ser confirmada pelas bandas de absorção características, observadas em 3000 cm^{-1}, atribuído às vibrações de estiramento simétricas e assimétricas da ligação C–H; em 1553 cm^{-1} e em 1392 cm^{-1} com intensas bandas de absorção associadas às vibrações de estiramento simétricas e assimétricas do

grupo carboxilato; e em 1336 cm^{-1} e 1018 cm^{-1} atribuídas respectivamente à vibração de deformação simétrica e à vibração de deformação angular assimétrica do tipo balanço (*rocking*) do grupo CH_3 (BISWICK *et al.*, 2009).

FIGURA 34: Espectros de FTIR dos hidroxissais lamelares HAZ, HMZ-(T3,T2, T4 e T5).



FONTE: A autora (2022).

O espectro de FTIR do HMZ-T3 manteve a larga banda de absorção em 3440 cm^{-1} atribuída às vibrações de estiramento da ligação O–H das lamelas de hidróxido, pois somente houve modificação no domínio interlamelar devido à reação de troca aniônica, enquanto a estrutura das lamelas permaneceu intacta (reações topotáticas). Observa-se uma larga e forte banda de absorção em 803 cm^{-1}, correspondente às vibrações de estiramento assimétrico das ligações Mo–O, confirmando a presença dos ânions molibdato intercalados (PHURUANGRAT *et al.,* 2009; EL KHOURI *et al.*, 2019). A banda de absorção em 1633 cm^{-1} é associada à vibração de deformação angular das moléculas de água intercaladas (COLOMBO *et al.*, 2017; SOTILES *et al.*, 2019). Essa banda de absorção não é identificada no espectro de FTIR do precursor HAZ provavelmente devido à sobreposição da forte banda de absorção do grupo carboxilato na mesma região.

Os espectros de FTIR das amostras HMZ-T2, HMZ-T4 e HMZ-T5 são muito similares ao espectro da amostra HMZ-T3 e sugerem que todas as reações de troca aniônica (HAZ → HMZ) com as diferentes condições (pH e concentração de ânions molibdato) foram bem-sucedidas, com substituição dos ânions acetato pelos ânions molibdato (MoO_4^{2-}) no domínio interlamelar, o que é confirmado pela presença de bandas de absorção características das ligações Mo–O do molibdato nos respectivos espectros de FTIR (FIGURA 34), corroborando também com as análises de XRD.

Observa-se ainda que as bandas características do ânion acetato (1390 cm^{-1} e 1500 cm^{-1} – carboxilato) aparecem com intensidade muito baixa nos espectros de FTIR das amostras HMZ (T3, T2, T4 e T5), indicando que as reações de troca aniônica HAZ→HMZ foram incompletas, sendo ainda possível detectar uma parcela residual de ânions acetato. Isso foi posteriormente confirmado a partir das análises quantitativas de ICP-OES. Pode também ter ocorrido co-intercalação do contaminante carbonato (CO_3^{2-}), cujas bandas de absorção ocorrem na mesma região do acetato (1390 cm^{-1} e 1500 cm^{-1}) e são sobrepostas, o que dificulta sua identificação.

Em geral, as reações de troca em materiais lamelares são realizadas com excesso de apenas 2 ou 3 vezes a capacidade de troca, durante 24 h à temperatura ambiente e é possível obter uma troca quase completa (~70 a 98%) (CARNEIRO *et al.*, 2015; COLOMBO *et al.*, 2017; SOTILES *et al.*, 2019; KUZNETSOVA, 2020). No caso das amostras de HMZ, foram variadas as condições das reações de troca, com diferentes valores de pH (7,2 e 8,8), bem como a concentração de ânions molibdato em solução (3 ou 4 vezes em excesso à capacidade de troca do HAZ) e as reações mantidas por 72 h sob agitação, porém, a troca de acetato por molibdato ainda não foi completa. Nesse caso, para se obter um maior percentual de troca HAZ→HMZ, talvez fosse necessário prolongar ainda mais o tempo de reação e/ou mudar as condições como pressão e temperatura do sistema, de modo a favorecer a reação de troca aniônica.

As análises de ICP-OES permitiram a quantificação elementar e consequentemente, o cálculo da fórmula química estimada das amostras de HMZ-(T2, T3, T4 e T5) obtidas após as reações de troca aniônica HAZ → HMZ em diferentes condições. As razões molares Zn:Mo calculadas e as fórmulas químicas estimadas para os compostos HMZ estão apresentadas na TABELA 9.

TABELA 9: Razões molares Zn:Mo e fórmulas calculadas das amostras de HMZ obtidas em diferentes condições das reações de troca.

Amostra	pH da reação	Quantidade em excesso de ânions MoO_4^{2-}	Zn:Mo*	Fórmula química estimada
HMZ-T2	8,8	3	5:0,67	$Zn_5(OH)_8(MoO_4)_{0,67}(C_2H_3O_2)_{0,66-2x}(CO_3)_x{\cdot}nH_2O$
HMZ-T3	7,2	3	5:0,77	$Zn_5(OH)_8(MoO_4)_{0,77}(C_2H_3O_2)_{0,46-2x}(CO_3)_x{\cdot}nH_2O$
HMZ-T4	8,8	4	5:0,69	$Zn_5(OH)_8(MoO_4)_{0,69}(C_2H_3O_2)_{0,62-2x}(CO_3)_x{\cdot}nH_2O$
HMZ-T5	7,2	4	5:0,76	$Zn_5(OH)_8(MoO_4)_{0,76}(C_2H_3O_2)_{0,48-2x}(CO_3)_x{\cdot}nH_2O$

* Limite de detecção: 10 μg/L.

De acordo com a fórmula teórica do hidroximolibdato de zinco, $Zn_5(OH)_8MoO_4{\cdot}nH_2O$, a razão molar de Zn:Mo é de 5:1. As razões molares Zn:Mo obtidas para todas as amostras de HMZ (TABELA 9) indicam que os ânions acetato do HAZ precursor não foram totalmente substituídos pelos ânions molibdato (MoO_4^{2-}), com o percentual de troca máximo de 77% (HMZ-T3), mesmo após um longo tempo de reação (72 h) e em meio contendo grande quantidade de ânions molibdato disponível (3 ou 4 vezes em excesso à capacidade de troca do HAZ). Isso corrobora com as análises de FTIR, onde foi possível detectar presença residual de acetato nas amostras de HMZ.

Como mostram os resultados da análise elementar (TABELA 9), o aumento da quantidade de íons molibdato no meio reacional não afetou a eficiência da reação de troca aniônica, gerando amostras de HMZ com quantidades muito próximas de molibdato na fórmula química (para o mesmo valor de pH). Isso sugere que o fator limitante não é a concentração de ânions disponíveis, e que a mudança de outras condições experimentais poderiam contribuir para o aumento do percentual de troca, como por exemplo a diminuição do tamanho das partículas (maior superfície de contato e facilidade de penetração dos ânions molibdato no espaço interlamelar), aumento da temperatura e pressão do meio reacional e/ou prolongamento do tempo da reação para mais de 72 h.

Já o valor do pH do meio reacional durante a reação de troca, provocou uma significante modificação, pois o aumento do valor do pH para 8,8 prejudicou a intercalação dos ânions molibdato, diminuindo o teor de MoO_4^{2-} nas amostras HMZ-T2 e HMZ-T4, em comparação com as amostras HMZ-T3 e HMZ-T5, nas quais manteve-se o pH do meio reacional próximo de pH neutro (pH = 7,2). Isso pode ser explicado pelo fato de que acima

de pH = 8 ocorre a especiação e aumento da concentração de ânions carbonato (CO_3^{2-}) no meio reacional, que mesmo em quantidades inferiores, podem ter sido intercalados no domínio interlamelar em competição com o molibdato, diminuindo o teor de MoO_4^{2-} nas amostras HMZ-T2 e HMZ-T4 (pH = 8,8).

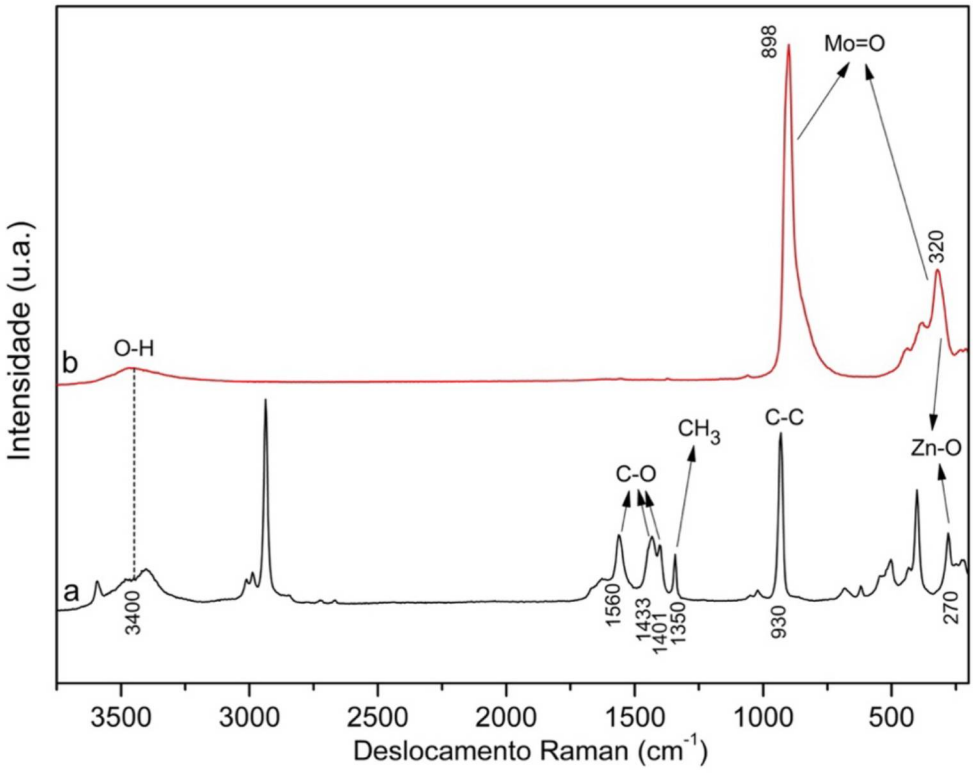
As fórmulas das amostras de HMZ calculadas são estimadas, tomando como base as fórmulas teóricas do hidroxiacetato de zinco e do hidroximolibdato de zinco, $Zn_5(OH)_8(CH_3CO_2)_2 \cdot nH_2O$ e $Zn_5(OH)_8MoO_4 \cdot nH_2O$, respectivamente. As análises de ICP não permitem a detecção dos átomos de C, H e O, ou seja, não é possível identificar com exatidão a quantidade de acetato residual (e carbonato) no domínio interlamelar após as reações de troca HAZ → HMZ. No entanto, pelas análises de XRD, não se verifica a presença do pico basal da fase HAZ após as reações de troca, bem como as análises de FTIR do HMZ indicam bandas de absorção atribuídas ao acetato de baixíssima intensidade (comparado ao HAZ), sugerindo que a fase HMZ é predominante.

Como a amostra HMZ-T3 (pH=7,2 e excesso de 3x a capacidade de troca) foi a que apresentou o maior teor de molibdato intercalado e maior percentual de troca (77%), esta amostra foi selecionada dentre as diferentes amostras de HMZ (T2, T3, T4 e T5) para ser utilizada como aditivo anticorrosivo nos ensaios de corrosão. A escolha da amostra HMZ-T3, com percentual de 77% de troca, foi realizada não apenas considerando o material obtido, mas aliando esse fator com a produtividade, a economia de reagentes (3x em excesso de MoO_4^{2-} e pH neutro) e energética (temperatura e pressão ambientes), e o tempo total de síntese do material (24 h + 72 h), que ainda se prolongado não necessariamente acarretaria numa troca completa.

A amostra HMZ-T3 foi adicionalmente investigada por outras técnicas de caracterização e, a partir desse ponto, passa a ser referida simplesmente como HMZ.

As análises dos materiais lamelares por espectroscopia Raman fornecem informações adicionais e/ou complementares às informações obtidas por espectroscopia no FTIR, e neste caso, foram essenciais para permitir a identificação dos modos vibracionais existentes abaixo de 400 cm^{-1}, correspondentes às ligações metal-oxigênio. Os espectros Raman das amostras hidroxiacetato de zinco (HAZ) e hidroximolibdato de zinco (HMZ) estão apresentados na FIGURA 35.

FIGURA 35: Espectros Raman dos hidroxissais lamelares HAZ (a) e HMZ (b).



FONTE: A autora (2022).

Como pode ser verificado na FIGURA 35(a), a maioria das bandas do espectro Raman do HAZ corresponde aos modos vibracionais dos ânions acetato: a banda em 1560 cm^{-1} é atribuída à vibração de estiramento assimétrica da ligação C–O, já em 1433 cm^{-1} e 1401 cm^{-1}a banda dupla corresponde à vibração de estiramento simétrico C–O e as bandas em 1350 cm^{-1} e 930 cm^{-1} correspondem respectivamente à vibração de deformação angular da ligação H–C–H do grupo metil e à vibração de estiramento simétrico da ligação C–C do acetato (NICKOLOV *et al.*, 1996; FROST & KLOPROGGE, 2000; KLEPOV *et al.*, 2016).

Através do espectro Raman do HMZ, apresentado na FIGURA 35(b), verificam-se bandas características dos modos vibracionais do ânion molibdato em 898 cm^{-1}, relacionado ao estiramento simétrico da ligação Mo=O e em 320 cm^{-1} atribuída à deformação angular de Mo=O, corroborando com a literatura (GRIFFITH & LESNIAK, 1969; TWU & DUTTA, 1992; PALMER *et al.*, 2008).

É possível ainda verificar, para ambos os espectros Raman, uma banda larga e de baixa intensidade na região de 3300 a 3500 cm^{-1}, a qual é associada às vibrações de estiramento das ligações O–H das lamelas de hidróxido e das moléculas de água intercaladas ou fisiosorvidas, típico dos hidróxidos lamelares (PALMER *et al.*, 2008). Além

disso, a banda observada em 270 cm^{-1} no espectro Raman do HAZ (a) é associada às vibrações Zn–O das lamelas de hidróxido de zinco (FROST & KLOPROGGE, 2000). A existência dessa banda característica das lamelas de hidróxido de zinco também era prevista a ocorrer no espectro do HMZ (b), pois a estrutura das lamelas permaneceu intacta, com modificação apenas do domínio interlamelar após a reação de troca aniônica, como verificado anteriormente pelas análises de XRD. Observa-se no espectro Raman do HMZ que a banda referente às vibrações das ligações Zn-O foi possivelmente sobreposta pela banda em torno de 320 cm^{-1} da ligação Mo=O, sugerindo a existência de duas bandas (banda larga) de ligações metal-oxigênio nesta região do espectro.

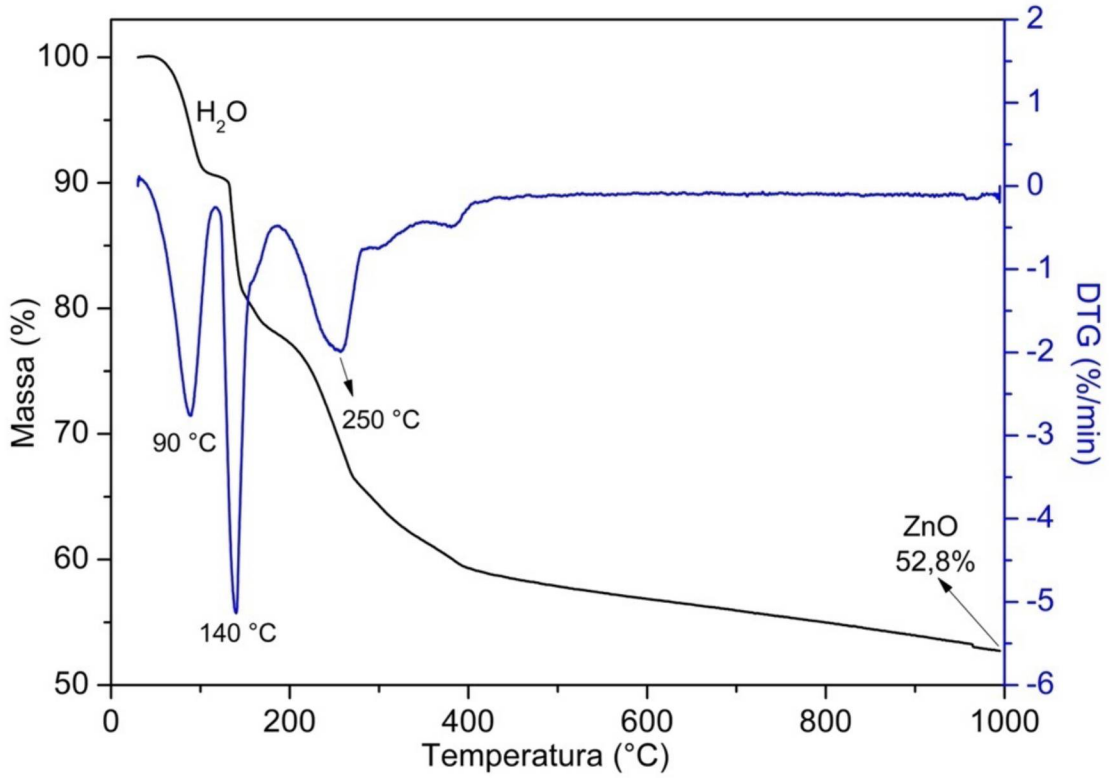
Como foi demonstrado, os resultados de espectroscopia Raman estão em boa concordância e complementam os resultados de FTIR, pois foi possível identificar bandas características das ligações presentes nas lamelas, não definidas pelas análises de FTIR. Adicionalmente, as análises por espectroscopia Raman permitiram a confirmação da efetiva síntese do HAZ e a obtenção bem-sucedida do HMZ por reação de troca iônica, pois, no espectro do HMZ, as bandas intensas e precisas características do ânion acetato desapareceram quase totalmente e foram identificadas as bandas características do ânion molibdato. Além disso, as bandas relativas às lamelas de hidróxido de zinco se mantiveram em ambos os espectros, comprovando assim, a substituição dos ânions acetato pelos ânions molibdato no domínio interlamelar, mantendo-se a estrutura das lamelas intacta, o que corrobora com as análises de XRD e FTIR discutidas anteriormente.

As análises térmicas dos materiais lamelares foram realizadas com objetivo de complementar a análise de ICP-OES para obtenção de informações quantitativas da composição, principalmente em relação aos ânions orgânicos intercalados, não detectáveis por meio da técnica de ICP-OES. As curvas de análise termogravimétrica (TGA) e análise termogravimétrica derivada (DTG - do inglês, *Derivative Thermogravimetry*) do HAZ e do HMZ estão apresentadas nas FIGURAS 36 e 37, respectivamente.

As curvas termogravimétricas do HAZ (FIGURA 36) mostram que a amostra de HAZ apresentou duas etapas de perda de água, indicados pelos picos de DTG em 90 °C e em 140 °C, sendo a primeira etapa atribuída à remoção das moléculas de água adsorvidas na superfície externa das partículas e a segunda etapa corresponde à perda das moléculas de água intercaladas (e que interagem por ligações de hidrogênio com o acetato no domínio interlamelar), exigindo maior energia para a remoção dessas moléculas. Por outro lado, a

remoção das moléculas de água fisiosorvidas e intercaladas da amostra de HMZ (FIGURA 37) ocorreu numa única etapa, indicado pelo largo pico de DTG em torno de 120 °C, provavelmente devido ao maior teor de moléculas de água fisiosorvidas do que intercaladas, pois como verificado pelas análises de XRD, a distância basal do HMZ é característica dos ânions molibdato desidratados no domínio interlamelar (COLOMBO *et al.*, 2017; NAKAGAKI *et al.*, 2021).

FIGURA 36: Curvas de TGA e DTG do hidroxissal lamelar HAZ.



FONTE: A autora (2022).

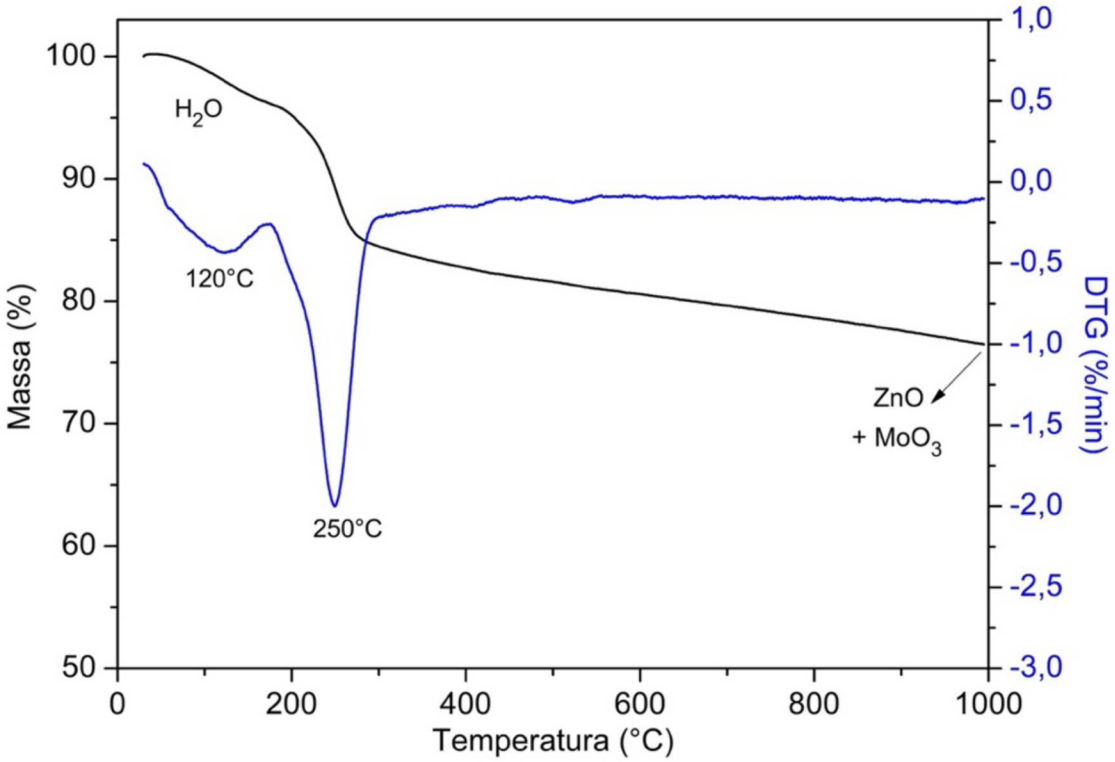
Para ambos os materiais, HAZ e HMZ, os largos picos em torno de 250 °C nas curvas de DTG são devidos à desidroxilação da estrutura lamelar, ou seja, das lamelas de Zn–OH.

Na FIGURA 36, as curvas de TGA /DTG do HAZ na região de 200 a 400 °C indicam três eventos de perda de massa, os quais são atribuídos à oxidação dos ânions acetato intercalados, resultando numa perda de massa total de aproximadamente 20%, sendo esperado e correspondente à massa de acetato presente na fórmula teórica do HAZ anidro, de 20,31%. Na faixa de temperatura de 400 a 1000 °C, a perda de massa é atribuída à liberação de CO_2 e CO e à formação de ZnO (DE JESUS *et al.*, 2005; KANDARE & HOSSENLOPP, 2006). O resíduo de HAZ de 52,8% em 1000 °C (68,14% na base anidra) é

muito próximo do resíduo esperado de ZnO de 70,03% pela fórmula ideal do HAZ anidro, $Zn_5(OH)_8(CH_3CO_2)_2$. Assim, o desvio entre as duas fórmulas (teórica e experimental) foi de apenas 2,7%, revelando boa confiabilidade ao cálculo da composição do HAZ pelas análises termogravimétricas.

É possível verificar nas curvas de TGA/DTG do HMZ, FIGURA 37, que houve um evento de degradação próximo de 250 °C (lado esquerdo), correspondente à decomposição do acetato residual não-substituído na reação de troca aniônica e também à transformação inicial de MoO_4^{2-} em MoO_3. Outro evento de perda de massa é observado na faixa de temperatura de 300 a 1000 °C, atribuído à contínua liberação de gases e à formação dos óxidos ZnO e MoO_3 (ATUCHIN *et al.*, 2011; KOVÁCS *et al.*, 2016; WANG *et al.*, 2016). A composição complexa e a contínua perda de massa devido à sublimação de MoO_3 impossibilitaram a determinação da composição do HMZ.

FIGURA 37: Curvas de TGA e DTG do hidroxissal lamelar HMZ.



FONTE: A autora (2022).

Apesar da impossibilidade de cálculo da fórmula do HMZ pelas análises termogravimétricas, foi possível calcular a fórmula do precursor HAZ, com desvio de apenas 2,7% da fórmula teórica. Pelas análises de ICP, as fórmulas químicas dos HMZ, bem como o teor de acetato residual, foram estimados tomando como base as razões molares

Zn:Mo, e a fórmula teórica do HAZ, respeitando o balanço de cargas e a estequiometria. Com base nisto e verificando pela análise térmica que a fórmula experimental do precursor HAZ é muito próxima da fórmula teórica (erro de 2,7%), pode-se concluir que as fórmulas estimadas dos compostos HMZ por ICP também são representativas.

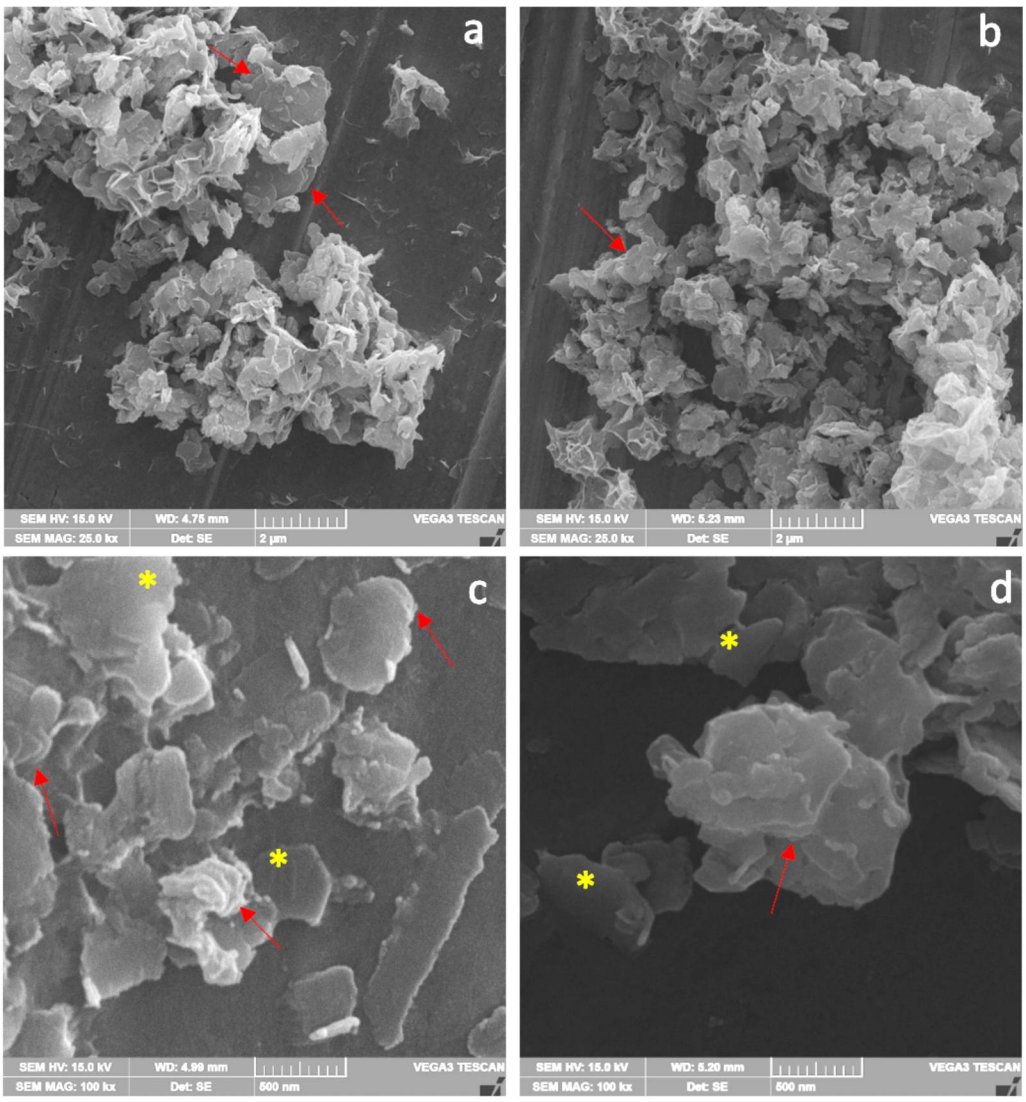
As análises dos materiais por microscopia eletrônica de varredura (SEM) e por microscopia eletrônica de transmissão (TEM) foram realizadas com objetivo de estudar a morfologia e tamanho das partículas dos materiais lamelares sintetizados.

As imagens de SEM, apresentadas na FIGURA 38, mostram as partículas dos hidroxissais lamelares HAZ (a *e* c) e de HMZ (b *e* d). Observa-se que ambos os materiais exibem morfologia do tipo plaquetas (indicado com * nas imagens) e tendência ao empilhamento (indicado com → nas imagens), característico dos compostos lamelares (POZNYAK *et al.*, 2009; JAERGER *et al.*, 2014). Além disso, confirma-se também pelas imagens de SEM, a preservação da forma de plaquetas das partículas de HMZ, mesmo após as reações de troca aniônica usando o HAZ como precursor, confirmando o caráter topotático das reações. Adicionalmente, tanto as partículas de HAZ quanto as partículas de HMZ possuem tamanhos micrométricos (entre cerca de 0,5 e 1,8 μm) na direção das plaquetas e dimensões nanométricas na direção basal (perpendicular às lamelas).

Enquanto as análises por SEM revelam a superfície e morfologia de partículas na escala micrométrica, as imagens de TEM permitem analisar partículas de dimensões nanométricas, bem como é possível visualizar com maior nitidez cristais sobrepostos ou lamelas empilhadas, pelo contraste da transmissão do feixe de elétrons.

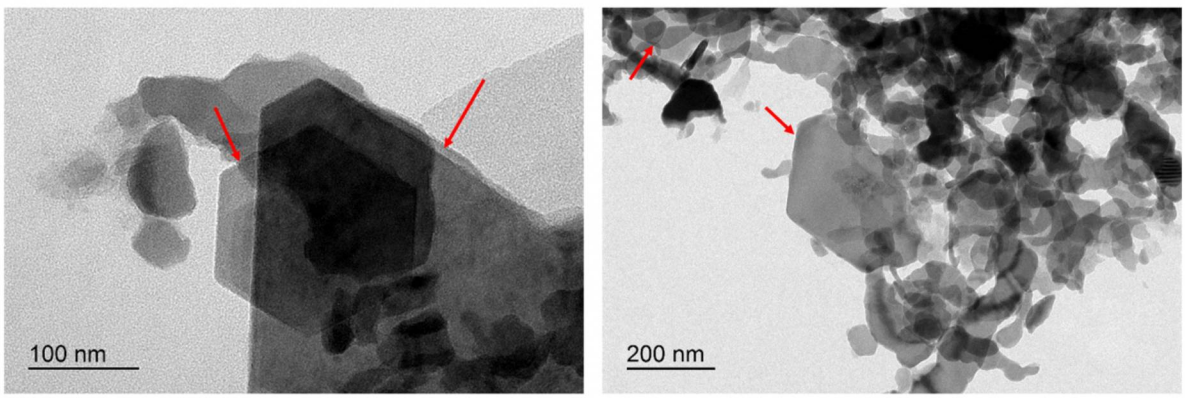
Corroborando com as análises de SEM, as imagens de TEM (FIGURA 39) mostram partículas de HMZ em forma de plaquetas e dimensões sub-micrométricas. É possível visualizar lamelas de dimensões nanométricas, que apresentam vértices de aproximadamente 120° (→), arestas retas bem definidas e simetria pseudo-hexagonal, como esperado para este material. Observa-se também, partículas com vértices arredondados, o que pode ser explicado pelo longo tempo das reações de troca (3 dias) e de agitação magnética do material em dispersão, causando a quebra das bordas dos cristais, conforme já observado em trabalhos correlatos em nosso grupo de pesquisa (JAERGER *et al.*, 2014; SILVA, 2020).

FIGURA 38: Imagens de SEM dos hidroxissais lamelares HAZ (a *e* c) e HMZ (b *e* d).



FONTE: A autora (2022).

FIGURA 39: Imagens de TEM das nanopartículas de HMZ.

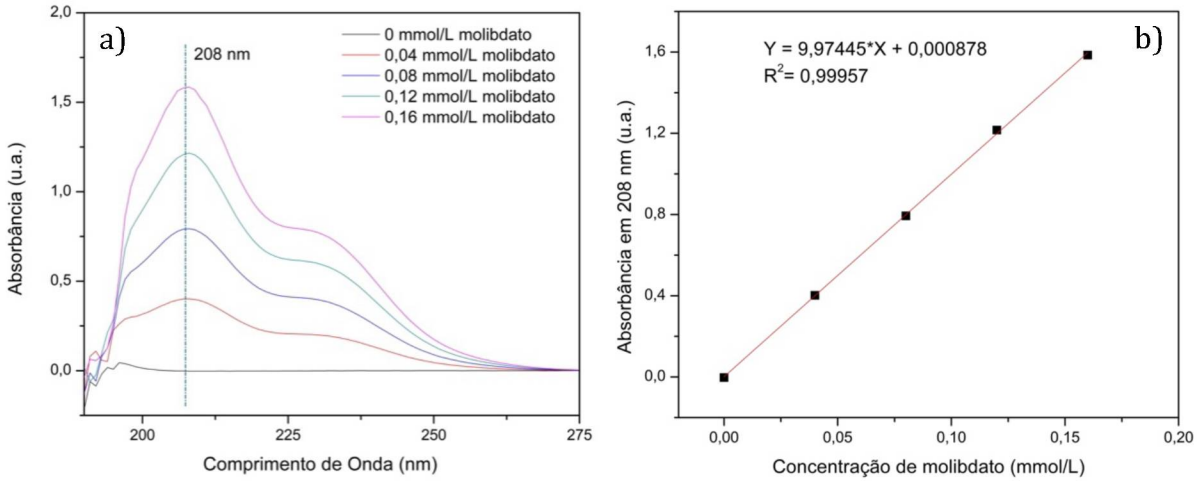


FONTE: A autora (2022).

Estudos de liberação do inibidor de corrosão molibdato intercalado no HMZ foram realizados em solução de NaCl (0,05 mol/L) durante 30 dias, utilizando a técnica de espectroscopia na região do ultravioleta-visível (UV-Vis) para análise da concentração de molibdato liberado.

Os gráficos de absorbância na faixa de 200 a 275 nm obtidos para diferentes concentrações de molibdato e a respectiva curva analítica, usando o comprimento de onda com maior intensidade de absorção (208 nm), estão apresentados na FIGURA 40.

FIGURA 40: Gráficos de (a) absorbância no UV-Vis para diferentes concentrações de molibdato na faixa de 200 nm a 275 nm; e (b) curva analítica de Absorbância versus Concentração de molibdato obtida para o comprimento de onda de 208 nm.



FONTE: A autora (2022).

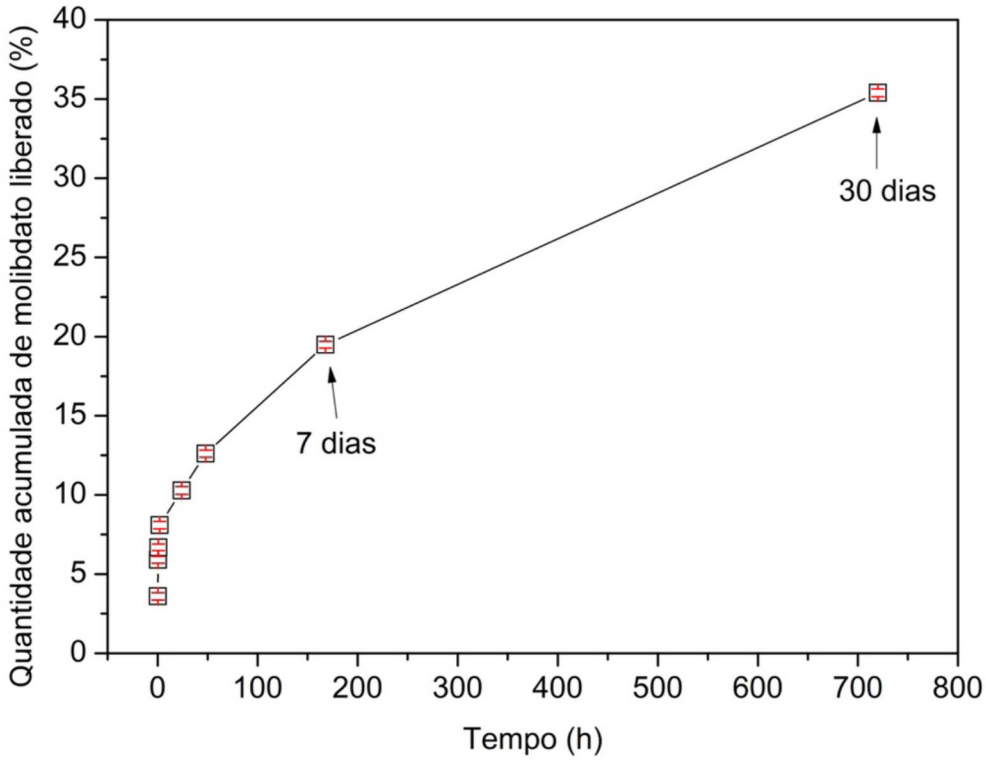
A reta que relaciona absorbância e concentração de molibdato, obtida por regressão linear com $R^2 = 0{,}99957$, foi:

$$y = 9{,}97445x + 0{,}000878 \qquad \text{(Eq. 28)},$$

onde y representa a absorbância em 208 nm e x representa a concentração de molibdato em mmol/L.

Através da curva analítica (Eq. 28) foi calculada a concentração de molibdato liberado após diferentes períodos de imersão. A FIGURA 41 mostra a quantidade acumulada de molibdato liberado (% em massa em relação ao conteúdo de molibdato intercalado) em função do tempo de exposição em solução de NaCl.

FIGURA 41: Quantidade acumulada de molibdato liberado dos nanorreservatórios HMZ em solução de NaCl (0,05 mol/L).

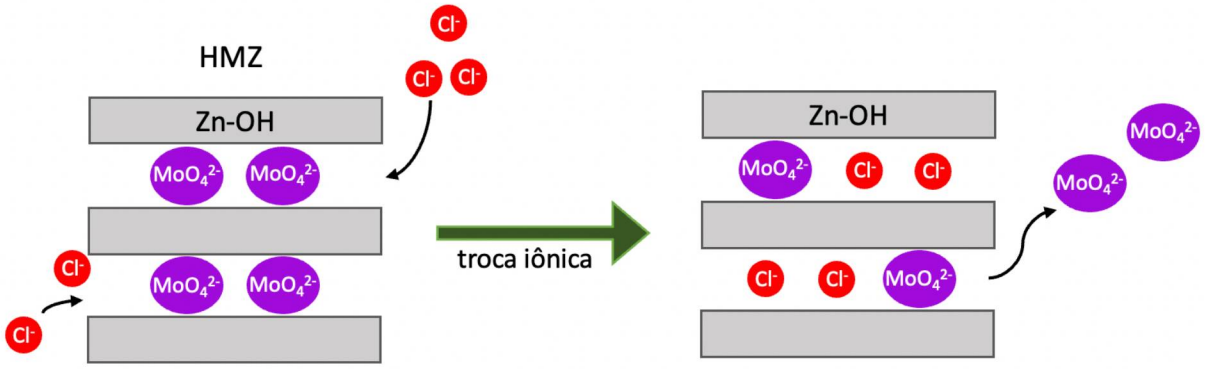


FONTE: A autora (2022).

Como pode ser observado, a taxa de liberação do molibdato foi elevada (~7,09 %/h) na primeira hora de exposição em meio contendo íons cloreto. Entre 1 e 7 dias de exposição em solução de NaCl, os nanorreservatórios HMZ se mantiveram liberando o inibidor de corrosão molibdato, porém a uma taxa de mais lenta (~0,06 %/h) e a quantidade acumulada de molibdato liberado após 7 dias foi de cerca de 20%. Após 30 dias, a quantidade total de molibdato liberado foi de aproximadamente 35%, indicando que os ânions molibdato estavam sendo liberados sob demanda e de forma gradual pelo conhecido mecanismo de troca aniônica, característico dos materiais lamelares trocadores (TEDIM *et al.,* 2012; GORDEEVA *et al.*, 2020). Vale ressaltar que foi feito um teste preliminar de liberação em água destilada, e não foram detectados ânions molibdato liberados, confirmando que a liberação do inibidor pelo nanorreservatório HMZ ocorre somente pelo mecanismo de troca aniônica em solução salina (MoO_4^{2-} troca com Cl^-).

Neste caso, a reação de troca aniônica ocorreu entre os ânions cloreto da solução de NaCl e os ânions molibdato intercalados no HMZ, onde os ânions Cl^- foram intercalados entre as lamelas do nanorreservatório (*trap*) enquanto o inibidor de corrosão molibdato foi liberado para o meio circundante, como esquematizado na FIGURA 42.

FIGURA 42: Representação esquemática do mecanismo de liberação do inibidor de corrosão por reação de troca aniônica.



FONTE: A autora (2022).

Apesar da maior energia necessária para que espécies de carga única desloquem espécies de dupla carga do domínio interlamelar, a maior taxa de liberação nos primeiros minutos pode ser explicada pela alta concentração inicial de ânions cloreto no meio, estimulando uma reação de troca aniônica mais rápida e consequentemente, uma liberação mais rápida de espécies molibdato para o meio. Com o tempo, a concentração de Cl^- na solução decresce, pois os ânions cloreto estão sendo intercalados em substituição dos ânions molibdato no HSL, então a força motriz (governada pela Eq. 29) para a reação de troca deve ser menor, diminuindo a taxa de liberação do molibdato.

$$HSL\text{-}MoO_4^{2-}{}_{(s)} + 2Cl^-{}_{(aq)} \rightarrow HSL\text{-}2Cl^-{}_{(s)} + MoO_4^{2-}{}_{(aq)} \qquad \text{(Eq. 29)}$$

Pela Eq. 29, verifica-se que na reação de troca aniônica do HMZ ($HSL\text{-}MoO_4^{2-}$), por estequiometria, a cada 1 ânion molibdato liberado, 2 ânions cloreto são absorvidos para manter a neutralidade do material, fazendo com que a corrosividade do meio seja reduzida numa proporção maior, se comparada com inibidores aniônicos monovalentes.

Este comportamento de liberação apresentado pelos nanorreservatórios HMZ (FIGURA 41) é muito vantajoso para o uso deste material como um aditivo anticorrosivo em revestimentos, pois pode proporcionar proteção por longos períodos de exposição em meio agressivo. Caso o revestimento seja danificado ou apresente defeitos, o molibdato será liberado para proteger o metal nos primeiros minutos de exposição (alta taxa de liberação inicial). Adicionalmente, para períodos mais longos de exposição, o inibidor molibdato armazenado é liberado lentamente (35% depois de 30 dias) e fornecido pelo

mecanismo de troca iônica, dependendo do estímulo causado pela concentração de espécies agressivas no meio. Esse comportamento pode ser muito útil quando o revestimento é repetidamente estimulado por fatores externos que podem acarretar a corrosão do substrato, ou exposto por longos períodos a meios agressivos, pois a liberação lenta do molibdato em períodos prolongados evita que o inibidor seja completamente liberado de uma única vez, e uma grande parcela de inibidor (65% após 30 dias) ainda pode permanecer armazenada até que partículas nanorreservatórias de HMZ sejam novamente estimuladas e liberem as espécies molibdato intercaladas. Esse importante mecanismo evitaria a lixiviação do inibidor, liberação de espécies em excesso sem necessidade/demanda e aumentaria o tempo de atuação desses nanorreservatórios no revestimento inteligente, fato esse decisivo em laudos de sistemas de proteção contra a corrosão.

Com o objetivo de melhor compreensão das próximas interpretações de resultados, comparações e correlações entre os nanorreservatórios lamelares, a partir desse ponto o nanorreservatório HMZ passa a ser referido apenas como HSL-Molib.

5.2.1.2. Hidroxissulfato cloreto de zinco e sódio: Gordaita

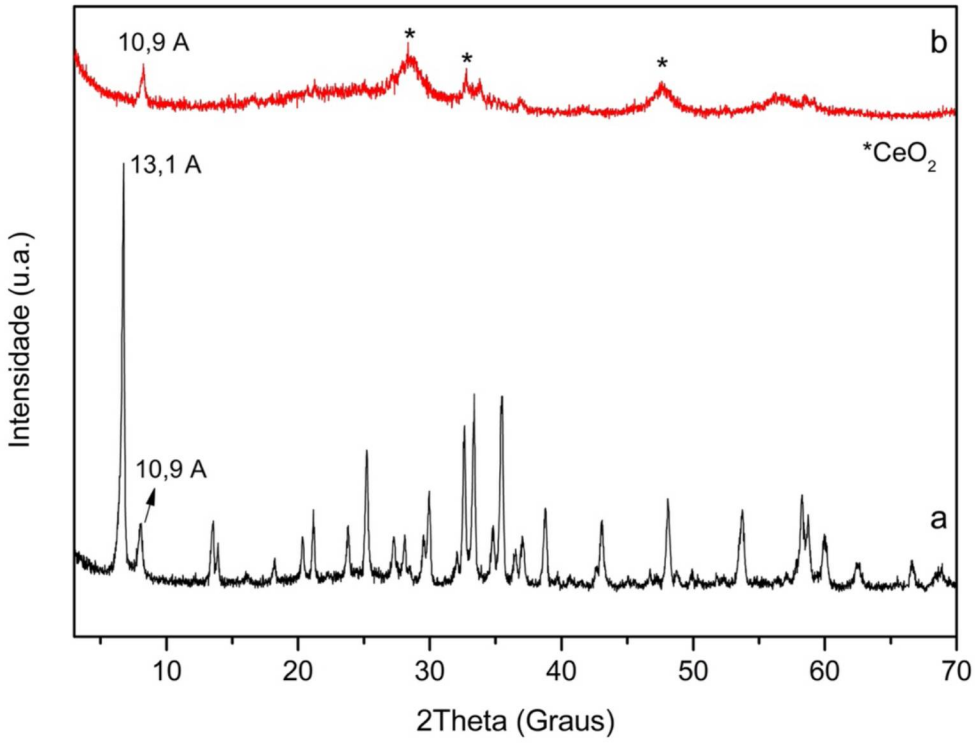
Diferentemente da maioria dos hidroxissais lamelares (trocadores aniônicos), a gordaita ou hidroxissulfato cloreto de zinco e sódio - $NaZn_4(OH)_6(SO_4)Cl{\cdot}6H_2O$ - é um raro tipo de HSL trocador catiônico. A gordaita pode ser encontrada em depósitos de escória de zinco degradada e em minas, podendo também ser facilmente sintetizada em laboratório (NASDALA, 1998). Por ser um HSL trocador catiônico, a gordaita é muito promissora para aplicação em proteção contra a corrosão, pois pode ser usada como nanorreservatório para inibidores de corrosão catiônicos, como o Ce^{3+} (COTTING & AOKI, 2020), por exemplo, eliminando a limitação do uso de apenas inibidores aniônicos intercalados nos HSL.

O cério (Ce^{3+}) é um excelente inibidor de corrosão para os aços-carbono e aços galvanizados, e o seu uso tem sido avaliado tanto por atuação individual ou em sinergismo com outras substâncias inibidoras, se mostrando muito efetivo em ambos os casos (WANG & AKID, 2008; COTTING & AOKI, 2020; MOGHADDAM *et al.*, 2021). Existem estudos na literatura relatando a incorporação de cátions Ce^{3+} em nanorreservatórios lamelares do tipo argilominerais, como a montmorillonita de sódio por exemplo, através de reações de

troca dos cátions Na^+ hidratados pelos cátions do inibidor Ce^{3+} (MOTTE *et al.*, 2012; MOHAMMADI *et al.*, 2019). Baseado nisso e sabendo que a gordaita apresenta capacidade comprovada de troca de cátions monovalentes (Na^+) por cátions divalentes (Ca^{2+}), foi então realizada a tentativa de incorporação de cátions trivalentes Ce^{3+} no domínio interlamelar desse hidroxissal, visando a grande potencialidade desse novo sistema para uso como aditivo em revestimentos anticorrosivos inteligentes (MARUYAMA *et al.*, 2017a).

Na FIGURA 43, a seguir, estão apresentados os padrões de XRD da gordaita de sódio (Na-Gordaita) antes (a) e depois (b) da tentativa de troca dos cátions Na^+ hidratados da gordaita pelos cátions Ce^{3+}.

FIGURA 43: Difratogramas de raios X da Na-gordaita antes (a) e depois (b) da tentativa de troca com cátions Ce^{3+}.



FONTE: A autora (2022).

O padrão de XRD da FIGURA 43 (a) apresenta os picos de reflexão basais e não basais característicos da gordaita de sódio (Na-gordaita), com a distância basal de 13,1 Å, confirmando a efetiva síntese da Na-gordaita (MARUYAMA *et al.*, 2017a, 2017b). É possível observar também a presença de outra fase, com distância basal de 10,9 Å, correspondente à contaminação com hidroxissulfato de zinco lamelar (osakaíta). A

presença da fase contaminante de osakaíta é comum na síntese da gordaita de sódio, devido à alta concentração de ânions sulfato no meio reacional e a formação competitiva tanto de simonkolleita (hidroxicloreto de zinco) quanto de osakaíta, que são considerados precursores para a formação da gordaita (VERA *et al.*, 2013; LEAL *et al.*, 2020a).

Após a tentativa de troca dos cátions Na^+ pelos cátions Ce^{3+} na estrutura da gordaita, obteve-se o padrão de XRD apresentado na FIGURA 43b, onde é possível verificar a total degradação da estrutura da Na-gordaita, restando apenas a estrutura da osakaíta e a formação de óxido de cério (CeO_2), cujos picos característicos estão identificados com (*). Apesar do pH da reação de troca ter sido ajustado para a região de estabilidade do Ce^{3+} (espécies majoritárias), em pH=6, para evitar a formação de hidróxidos/óxidos de cério, a gordaita reagiu com o $Ce(NO_3)_3$ e, provavelmente, ocorreu a desidroxilação das lamelas de gordaita e consequente precipitação de hidróxidos e óxidos de cério, comprovado pelo aumento do pH ao final da reação de troca, que chegou a pH= 8,3 (BOUCHAUD *et al.,* 2012). Assim, não foi possível utilizar o HSL do tipo gordaita como nanorreservatório do inibidor de corrosão Ce^{3+}.

5.2.2. Hidróxido Duplo Lamelar

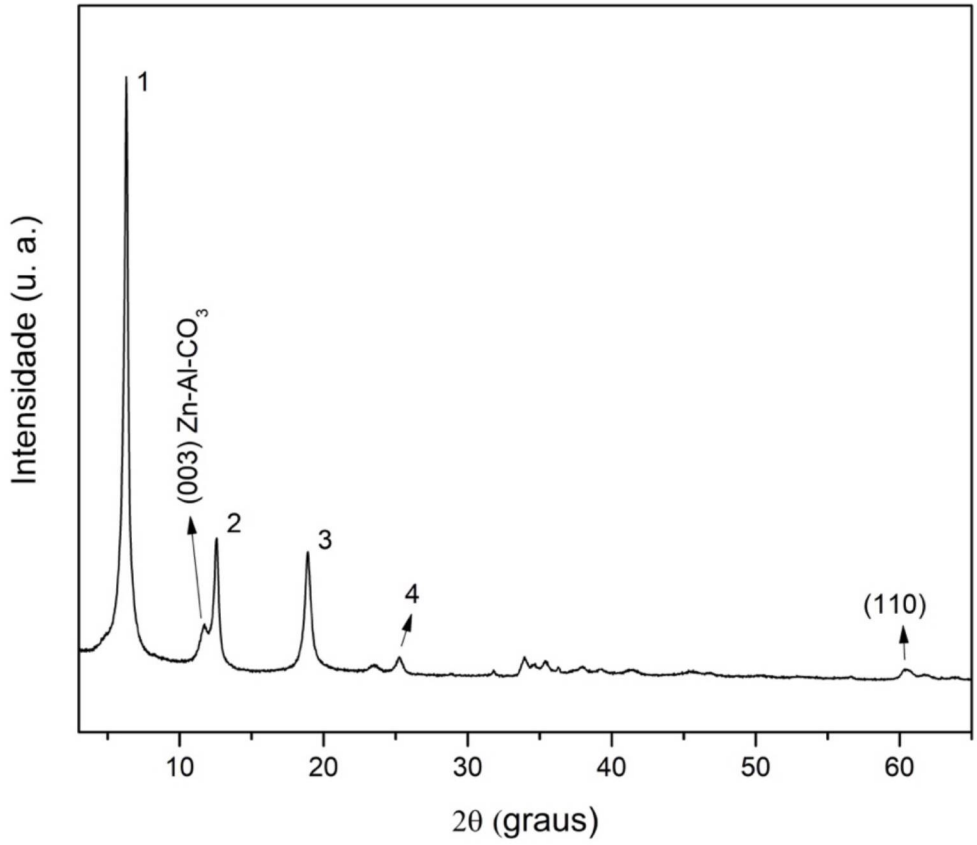
5.2.2.1. HDL Zn-Al-Gluconato

A fim de se avaliar o efeito da combinação de dois nanorreservatórios diferentes contendo os inibidores selecionados (molibdato e gluconato) e tendo desenvolvido e sintetizado o nanorreservatório com o inibidor molibdato (HSL-Molib), fez-se o uso do nanorreservatório comercial contendo o inibidor atóxico gluconato (HDL-Gluc). Além da mencionada possibilidade de se obter proteção mais efetiva e prolongada pelo uso de nanorreservatórios inteligentes, a combinação dos dois nanorreservatórios contendo inibidores diferentes pode contribuir ainda mais para elevar a proteção contra a corrosão do aço, tanto pela atuação conjunta dos inibidores em si, quanto pelos diferentes comportamentos dos nanorreservatórios HDL e HSL. Como, neste trabalho, objetiva-se a aplicação prática de materiais avançados de forma a melhorar o desempenho de revestimentos anticorrosivos para uso industrial, a avaliação do nanorreservatório HDL Zn-Al-gluconato (um produto já comercial) foi adequadamente viabilizada.

Com o intuito de se verificar sua estrutura, composição e morfologia, o HDL Zn-Al-Gluconato foi caracterizado pelas técnicas de XRD, FTIR, SEM e o teor de gluconato intercalado foi determinado por espectroscopia de absorção no UV-VIS, bem como foram realizados estudos de liberação do inibidor gluconato em meio de NaCl, com objetivo de se compreender, posteriormente, a atuação do material nos sistemas de proteção.

O padrão de difração de raios X do HDL-Gluc está apresentado na FIGURA 44, a seguir:

FIGURA 44: Padrão de difração de raios X do HDL-Gluc.



FONTE: A autora (2022).

Os primeiros picos observados no difratograma do HDL-Gluc são referentes às reflexões basais, indexados como 1, 2, 3 e 4, enquanto o pico (110) é atribuído à reflexão não basal, os quais são típicos e esperados para a classe dos HDL. A extensa sequência de repetição dos picos basais (1, 2, 3 e 4) indica a organização do empilhamento das lamelas e são característicos dos materiais lamelares com sistema hexagonal e simetria romboédrica.

A distância basal (*d*) do HDL-Gluc calculada pela Lei de Bragg, usando o pico de difração (3), foi de *d* = 14,1 Å, o que corresponde a um espaçamento basal expandido em

relação ao espaçamento basal do precursor (Zn-Al-NO_3 / d = 8,9 Å) e com dimensão suficiente para alocar os ânions orgânicos gluconato entre as lamelas inorgânicas do HDL, corroborando com outros estudos (GHOTBI *et al.*, 2009; KUZNETSOVA, 2020).

É possível observar um "ombro" no pico de reflexão basal (2), que coincide com o plano basal (003) do HDL-Zn-Al-CO_3, com distância basal calculada de d = 7,5 Å, indicando a contaminação de parte do HDL-Gluc com ânions carbonato, o que é muito comum em sínteses de HDL, devido a alta afinidade da classe dos HDL pelos ânions carbonato (BRATERMAN *et al.*, 2004). O HDL-Gluc comercial fornecido não é seco após a síntese, mas armazenado em uma dispersão aquosa de partículas (*slurry*), visando evitar a formação de aglomerados de partículas e facilitar sua dispersão em revestimentos. Por outro lado, o armazenamento em dispersão aquosa pode ter influenciado na contaminação do HDL-Gluc com carbonato, devido ao inevitável contato com o ar atmosférico, possibilitando a difusão de CO_2, e então, ânions carbonato para o domínio interlamelar do material. Provavelmente, uma alternativa para minimizar a contaminação por carbonato e, ao mesmo tempo, evitar a formação de aglomerados, seja realizar secagem por atomização (*spray drying*), a qual permite obtenção de um pó muito fino de partículas do material (de escala micrométrica). Não obstante, quando se pretende utilizar revestimentos com solventes aquosos, a incorporação e homogeneização da dispersão aquosa de aditivos na formulação do revestimento pode ser facilitada, principalmente para aplicações industriais.

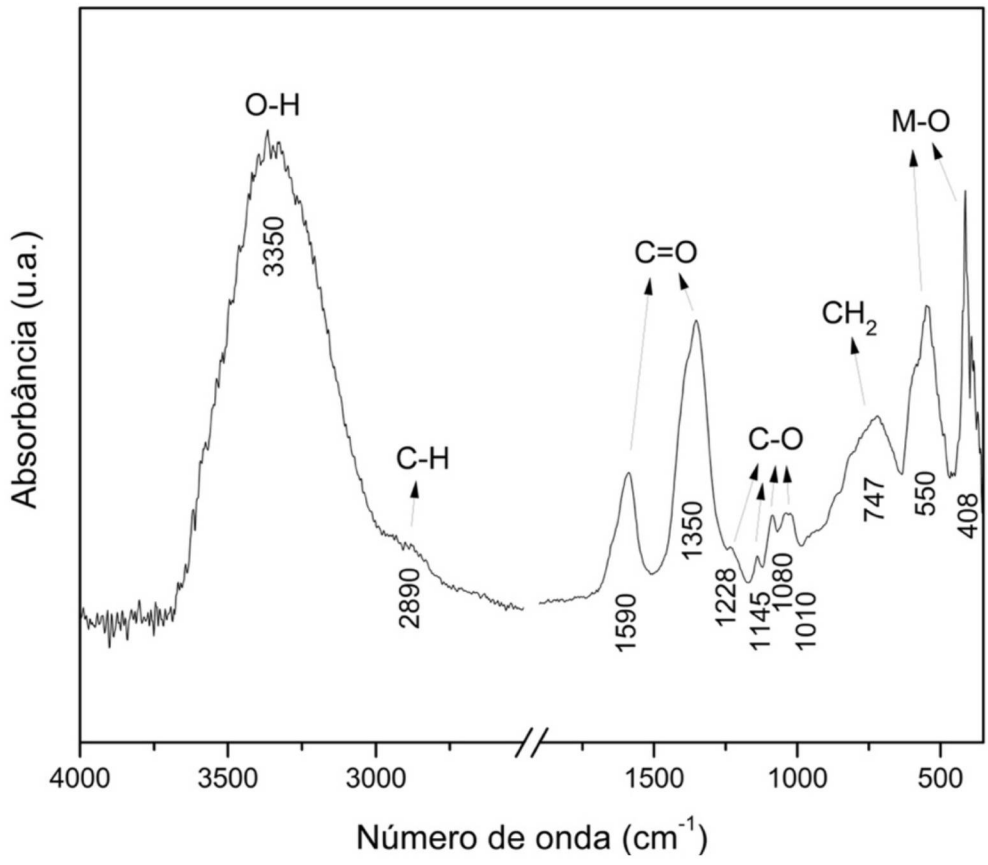
A técnica de FTIR foi utilizada para análise qualitativa da composição química do HDL-Gluc, através da identificação de bandas de absorção características. A FIGURA 45, a seguir, apresenta o espectro de FTIR obtido para o HDL Zn-Al-Gluconato.

Pela FIGURA 45, observa-se uma larga e intensa banda de absorção em 3350 cm^{-1}, a qual é atribuída às vibrações de estiramento O–H das lamelas de hidróxido e das moléculas de água intercaladas ou fisiosorvidas nas partículas do HDL-Gluc. Já em 550 cm^{-1} e 408 cm^{-1} observam-se intensas e estreitas bandas de absorção correspondentes aos modos vibracionais das ligações metal-oxigênio (M-O), ou seja, Zn-O e Al-O, presentes nas lamelas do HDL. A maioria das outras bandas de absorção observadas no espectro são características do gluconato intercalado, onde em 2890 cm^{-1} é atribuída aos modos vibracionais de estiramento das ligações C-H, em 1590 cm^{-1} e 1350 cm^{-1} as intensas bandas de absorção observadas correspondem, respectivamente, às vibrações de estiramento assimétrico e simétrico da ligação C=O do grupo carboxilato (COO^-),

enquanto as bandas observadas em 1228, 1145, 1080 e 1010 cm^{-1} são atribuídas aos modos vibracionais de estiramento das ligações C-O, ademais, a vibração do tipo balanço (*rocking*) fora do plano do grupo CH_2 é observada em 747 cm^{-1} (GHOTBI *et al.*, 2009; QIU *et al.*, 2014).

Além disso, observa-se um alargamento do lado esquerdo da banda de absorção em 1590 cm^{-1}, o qual pode estar relacionado à sobreposição da banda correspondente à vibração de deformação angular H-O-H das moléculas de água intercaladas, em torno de 1625 cm^{-1}. O "ombro" em 1384 cm^{-1}, verificado no lado esquerdo da banda de absorção em 1350 cm^{-1}, é atribuído ao modo vibracional da ligação N-O, indicando a presença de traços de nitrato proveniente do HDL precursor (Zn-Al-NO_3), podendo estar presente co-intercalado em pequena parcela residual, pois o pico de difração basal correspondente a esta fase não foi identificado no difratograma de raios-X do HDL-Gluc. Já a vibração de estiramento assimétrico da ligação C-O do ânion carbonato contaminante (em torno de 1354 cm^{-1}) provavelmente foi sobreposta pela forte banda de absorção correspondente ao grupo carboxilato na mesma região (1350 cm^{-1}).

FIGURA 45: Espectro de FTIR do HDL-Gluc.



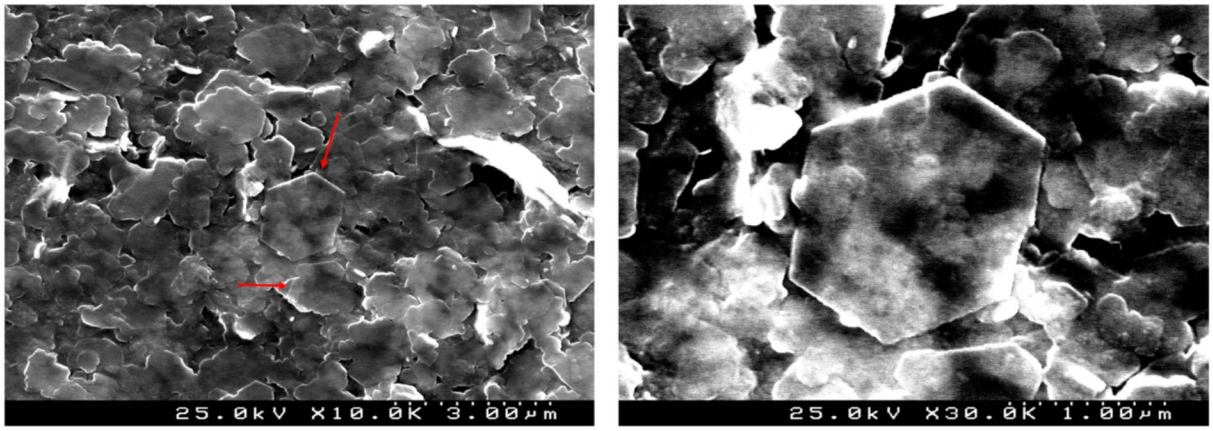
FONTE: A autora (2022).

De acordo com Nakamoto (2009), a magnitude da variação entre as frequências das vibrações de estiramento assimétrico e simétrico da ligação C=O do grupo carboxilato ($\Delta\nu_{COO^-} = \nu_{assim.} - \nu_{sim.}$) coordenado a um cátion metálico (M), em comparação com o $\Delta\nu_{COO^-}$ do respectivo ânion na forma iônica (sal de sódio, COO-Na), pode indicar o tipo de coordenação do grupo carboxilato ao metal (COO-M). Assim, a coordenação metal-carboxilato é classificada como monodentada se $\Delta\nu_{COO\text{-}M} >> \Delta\nu_{COO\text{-}Na}$, bidentada se $\Delta\nu_{COO\text{-}M} << \Delta\nu_{COO\text{-}Na}$, ou do tipo ponte se $\Delta\nu_{COO\text{-}M} \approx \Delta\nu_{COO\text{-}Na}$. Neste caso, o $\Delta\nu_{COO\text{-}Na}$ do gluconato de sódio (Aldrich) é de 199 cm^{-1}, enquanto o $\Delta\nu_{COO^-}$ calculado pelo espectro de FTIR do HDL-Gluc é de 240 cm^{-1}, sendo então $\Delta\nu_{COO\text{-}HDL} >> \Delta\nu_{COO\text{-}Na}$, sugerindo que os ânions gluconato estão coordenados aos metais das lamelas do HDL de forma monodentada, ou seja, apenas um oxigênio do grupo carboxilato se coordena ao metal da lamela.

Deste modo, através da análise de FTIR do HDL-Gluc, foram observadas bandas de absorção características dos modos vibracionais presentes nas lamelas de hidróxidos (M-O e O-H), bem como, bandas de absorção características das ligações dos grupos funcionais presentes no gluconato (C=O, C-O, C-H e CH_2), confirmando a presença dos ânions gluconato intercalados no HDL, consistente e corroborando com a análise de XRD.

A partir das imagens de SEM, apresentadas na FIGURA 46, é possível observar as partículas do HDL-Gluc em forma de plaquetas, típico dos materiais lamelares. As partículas de HDL-Gluc apresentam tamanhos entre cerca de 1 e 3 μm na direção das plaquetas e dimensões nanométricas na direção basal. Como esperado, verifica-se também, a presença de cristais com arestas bem definidas e hábito hexagonal, como indicado pelas setas.

FIGURA 46: Imagens de SEM do HDL-Gluc com diferentes ampliações.



FONTE: A autora (2022).

O tamanho das partículas do HDL-Gluc é adequado para a utilização desse material como aditivo em revestimentos anticorrosivos, pois a espessura da primeira camada de revestimento (*primer*), onde geralmente os aditivos anticorrosivos são incorporados, podem variar desde os mais finos de cerca de 12 μm, usualmente empregados pelas indústrias aeronáuticas, até os mais espessos de 320 μm utilizados em ambientes altamente corrosivos, como em estruturas das indústrias petrolíferas e navais (SCHWEITZER, 2006; MAKHLOUF, 2014; DEIP *et al.*, 2020). Como os tamanhos das partículas são da ordem de 1 a 3 μm, seriam adequadas para aplicação mesmo para os revestimentos mais finos de 12 μm, com espessura no mínimo 4 vezes maior do que o tamanho dos nanorreservatórios.

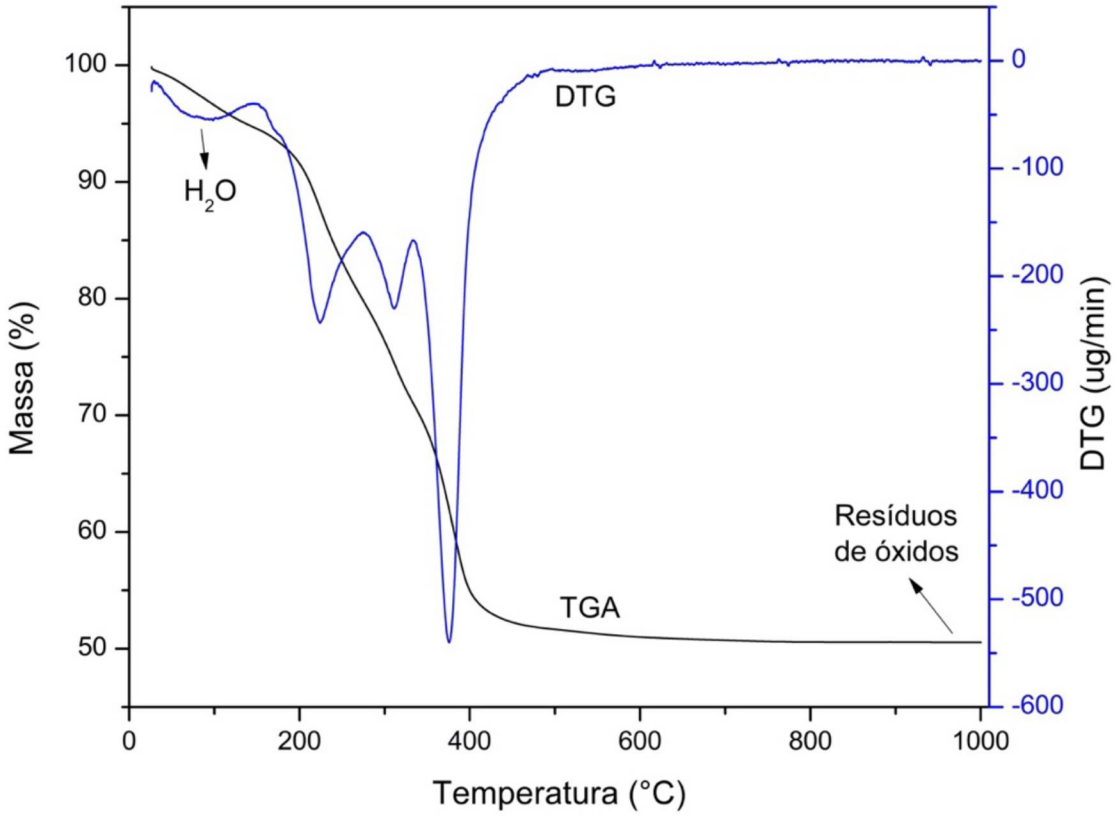
Através da análise do HDL-Gluc comercial por ICP-OES foi possível calcular a razão molar de Zn:Al, elementos metálicos presentes nas lamelas do material. A média das medidas de ICP-OES, realizadas em triplicata, forneceu que a razão molar de Zn:Al é de 1,9:1,0, em concordância com a razão molar de 2:1 (± 0,1) especificada pela empresa fornecedora do nanomaterial HDL-Gluc. Adicionalmente, com objetivo de se complementar a análise quantitativa da composição do HDL-Gluc, principalmente em relação às espécies intercaladas no domínio interlamelar, análises termogravimétricas (TGA/DTG) e espectrométricas (UV-Vis) do HDL-Gluc também foram realizadas.

A quantificação do teor de gluconato intercalado no HDL-Gluc foi realizada pelo método descrito na seção *4.3.8.2*, onde uma determinada massa de HDL-Gluc foi atacada com ácido nítrico, seguido pela complexação do gluconato com íons Cu^{2+} e análise por espectroscopia de absorção no UV-Vis. Então, utilizando os valores de absorbância obtidos, juntamente com cálculos analíticos, através da relação entre absorbância e concentração de gluconato (Eq. 30), foi calculado que o teor em massa de gluconato presente na amostra de HDL-Gluc é de 32,3 ± 0,8 % (m/m).

As curvas de análise termogravimétrica (TGA) e análise termogravimétrica derivada (DTG) obtidas para o HDL-Gluc estão apresentadas na FIGURA 47. O primeiro evento de perda de massa, evidenciado pelo largo pico de DTG em torno de 90 °C, é atribuído à remoção das moléculas de água intercaladas no domínio interlamelar e/ou fisiosorvidas na superfície externa das partículas do material. Já o pico de DTG em cerca de 230 °C é associado à desidroxilação da estrutura lamelar (lamelas de hidróxido de Zn e Al). Na região entre 170 °C e 480 °C, as curvas de TGA/DTG indicam três eventos de perda de massa, os quais correspondem à decomposição dos grupos hidroxila e à oxidação dos

ânions gluconato ($C_6H_{11}O_7^-$) intercalados, com liberação dos gases CO_2 e CO (QIU *et al.*, 2014; TRIVEDI *et al.*, 2017). Além disso, a decomposição dos ânions carbonato co-intercalados no HDL-Gluc também ocorre nesta faixa de temperatura (170 a 480 °C). Na faixa de temperatura entre 480 °C e 1000 °C, a perda de massa é atribuída à contínua liberação de gases e à formação de óxidos como resíduos.

FIGURA 47: Curvas de TGA e DTG do HDL-Gluc.



FONTE: A autora (2022).

Usando os resultados de ICP-OES, juntamente com os dados obtidos pelas análises térmicas e por espectroscopia de absorção no UV-Vis, bem como, levando-se em consideração a presença de ânions carbonato co-intercalados no domínio interlamelar, o balanço de cargas (neutralidade) e a estequiometria do material, foi possível calcular a fórmula química estimada do composto HDL-Gluc. A fórmula estimada obtida foi $Zn_{0,66}Al_{0,34}(OH)_2(C_6H_{11}O_7)_{0,24}(CO_3)_{0,05}{\cdot}0{,}43H_2O$. A partir dessa composição, o percentual de carbonato co-intercalado no HDL-Gluc corresponde a somente 2,1%, o qual é aceitável no processo de produção do HDL-Gluc em escala industrial, sendo também um teor desprezível, pois não interfere no objetivo deste trabalho. Além disso, o teor de $32{,}3 \pm 0{,}8$

% (m/m) de gluconato intercalado no HDL-Gluc, obtido pela técnica de absorção no UV-vis, corrobora com o teor de 32,5% de gluconato calculado pela fórmula do composto úmido, demonstrando a representatividade da fórmula química estimada do HDL-Gluc.

Ainda pela curva de TGA (FIGURA 47), verifica-se que o resíduo de 50,53% em 1000 °C corresponde a 53,41% na base seca (considerando o final da perda de massa de água em 150 °C = remoção de 5,4% de água), o qual é muito próximo e corrobora com o valor de 52,19% obtido da fórmula anidra estimada do HDL-Gluc (desvio de apenas 2,34%).

Os estudos de liberação do inibidor de corrosão gluconato intercalado no HDL-Gluc foram realizados em solução de NaCl (0,05 mol/L) durante 30 dias, utilizando a técnica de espectroscopia na região do ultravioleta-visível (UV-Vis).

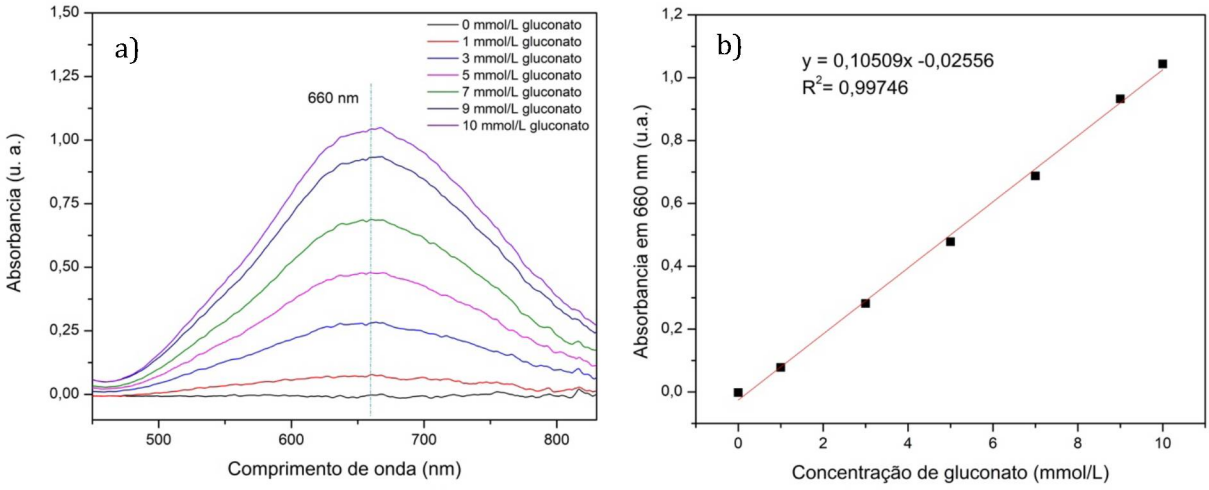
Os gráficos de absorbância na faixa de 450 a 830 nm obtidos para diferentes concentrações de gluconato e a respectiva curva analítica, usando o comprimento de onda com maior intensidade de absorção (660 nm), estão apresentados na FIGURA 48.

A reta que relaciona absorbância e concentração de gluconato, obtida por regressão linear com $R^2 = 0{,}99746$, foi:

$$y = 0{,}10509x - 0{,}02556 \qquad \text{(Eq. 30)},$$

onde y representa a absorbância em 660 nm e x representa a concentração de gluconato em mmol/L.

FIGURA 48: Gráficos de (a) absorbância no UV-Vis para diferentes concentrações de gluconato na faixa de 450 nm a 830 nm; e (b) curva analítica de Absorbância versus Concentração de gluconato obtida para o comprimento de onda de 660 nm.



FONTE: A autora (2022).

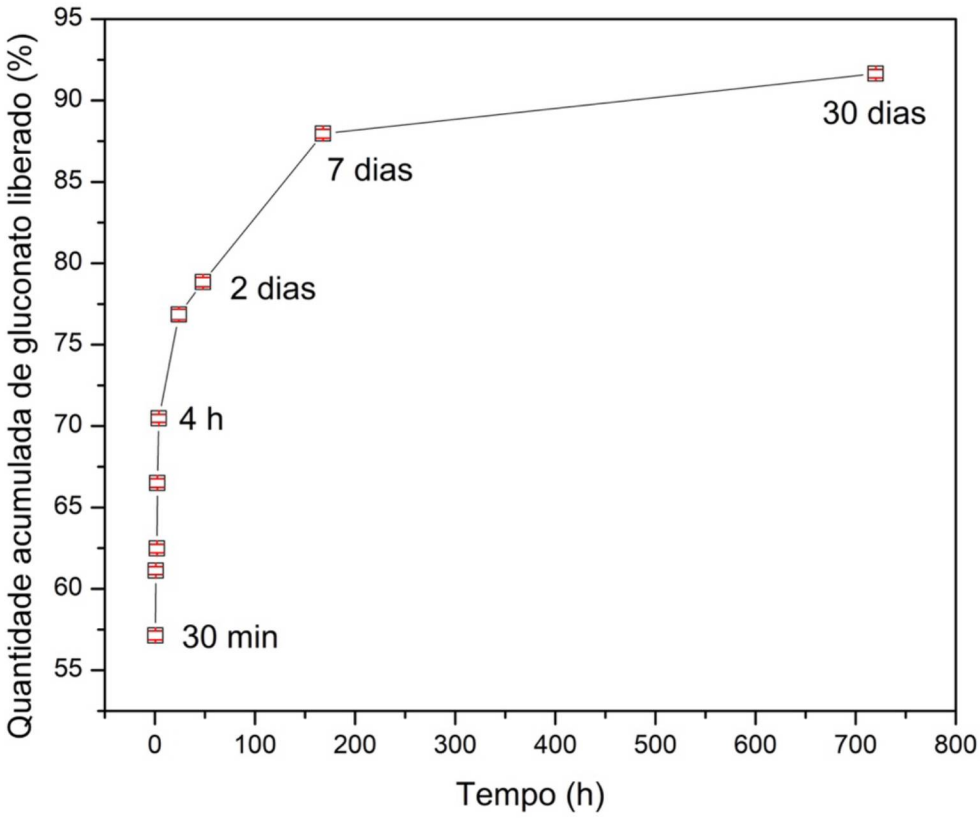
Na FIGURA 49 está apresentada a curva de liberação do gluconato com o tempo, mostrando a quantidade acumulada de gluconato liberado em percentual em massa em relação à quantidade total de gluconato (32,3% m/m) presente no HDL-Gluc, normalizando o teor de gluconato no HDL para 100%.

Foi comprovado anteriormente, por XRD e FTIR, a presença do gluconato intercalado no domínio interlamelar do HDL-Gluc, bem como verifica-se (FIGURA 49) a liberação do gluconato pelo HDL em meio de NaCl e, sabendo que o HDL é um trocador aniônico, sugere-se que a liberação do ânion gluconato ocorre por reação de troca aniônica, com simultânea captura dos ânions cloreto do meio, balanceando as cargas positivas das lamelas, conforme descreve a Eq. 31. O perfil da curva de liberação do gluconato (FIGURA 49) é consistente com o equilíbrio da reação de troca aniônica (Eq. 31) em que a taxa de liberação inicial é maior devido ao estímulo da elevada concentração de ânions cloreto no meio, levando à mais rápida liberação dos ânions gluconato intercalados. À medida que se aumenta a concentração dos ânions gluconato liberados e se diminui a concentração dos ânions cloreto no meio (estão sendo capturados), a taxa da reação de troca diminui e a liberação do ânion gluconato intercalado passa a ocorrer de maneira mais lenta.

$$HDL\text{-}Gluc^{-}_{(s)} + 1Cl^{-}_{(aq)} \rightarrow HDL\text{-}Cl^{-}_{(s)} + Gluc^{-}_{(aq)} \qquad \text{(Eq. 31)}$$

O perfil da curva de liberação do gluconato pelo HDL é muito semelhante ao perfil de liberação do molibdato pelo HSL, com elevada taxa de liberação inicial e redução da taxa de liberação após maiores tempos de exposição. Por outro lado, o conteúdo (%) de inibidor liberado foi muito superior para o HDL-Gluc do que para o HSL-Molib, cerca de 7,5 vezes maior nas primeiras 24 h de exposição. Pela FIGURA 49, verifica-se que em apenas 4 horas de imersão quase 70% do gluconato intercalado já havia sido liberado e, entre 1 e 7 dias, a uma taxa mais lenta (0,08 %/h), ocorre a contínua liberação do inibidor sob demanda, chegando a uma quantidade acumulada de gluconato liberado de 88% ao fim de 7 dias. Por fim, entre o intervalo de 7 dias e 30 dias, a quantidade adicional de gluconato liberado foi de apenas ~3%, provavelmente chegando ao limite de liberação de gluconato pelo material entre 7 e 30 dias de exposição (91% de gluconato liberado).

FIGURA 49: Quantidade acumulada de gluconato liberado do nanorreservatório HDL-Gluc em solução de NaCl (0,05 mol/L).



FONTE: A autora (2022).

Na TABELA 10 está apresentada uma comparação dos percentuais de inibidores liberados pelos nanorreservatórios lamelares HSL-Molib e HDL-Gluc para diferentes tempos de exposição em solução de NaCl (0,05 mol/L).

TABELA 10: Percentual acumulado de inibidor liberado pelos nanorreservatórios HSL-Molib e HDL-Gluc em diferentes tempos de imersão em solução de NaCl (0,05 mol/L).

Nanorreservatório/ Tempo de imersão	**Percentual de inibidor liberado (%) 1 h**	**Percentual de inibidor liberado (%) 24 h**	**Percentual de inibidor liberado (%) 7 dias**	**Percentual de inibidor liberado (%) 30 dias**
HSL-Molib	7,1	10,3	19,5	35,4
HDL-Gluc	61,1	76,8	88,0	91,5

A partir dos dados da TABELA 10 fica claro que o percentual de gluconato liberado pelo HDL é maior e, assim, mais rápido do que a liberação de molibdato pelo HSL, desde a

primeira hora de exposição. Em 24 h, enquanto quase 80% do gluconato já foi liberado, a liberação de molibdato chegou a cerca de 10%. O principal fator que pode estar relacionado à mais rápida liberação do gluconato do HDL em relação ao molibdato do HSL, é a carga dos ânions intercalados, devido à maior facilidade dos ânions cloreto deslocarem e substituírem os ânions de uma única carga, como o gluconato, do que ânions de dupla carga, como o molibdato, pois a carga dos ânions influencia diretamente nas interações eletrostáticas e, portanto, na preferência de estabilização das lamelas dos hidróxidos lamelares (EVANS & SLADE, 2005). Outro fator que pode ter contribuído para facilitar a reação de troca aniônica do HDL, é a maior distância basal apresentada pelo HDL-Gluc, de 14,1 Å (contra 7,9 Å do HSL-Molib), que por apresentar um espaçamento interlamelar mais expandido em relação ao HSL-Molib, pode ter facilitado a entrada dos ânions cloreto substituintes no domínio interlamelar.

A alta taxa de liberação inicial do gluconato pelo HDL-Gluc é muito atrativa para revestimentos anticorrosivos, pois sob o estímulo da presença de ânions agressivos no meio, os ânions inibidores são rapidamente liberados para proteger o substrato metálico. Nota-se que este material seria adequado para proteção nos primeiros minutos de exposição ao meio corrosivo, com liberação de uma elevada quantidade de inibidor no local específico do estímulo, reestabelecendo rapidamente a proteção do substrato metálico exposto. A absorção dos ânions cloreto, altamente corrosivos, pelo HDL ocorre simultaneamente e na mesma taxa de liberação dos inibidores, pela reação de troca aniônica, então a elevada absorção de cloreto poderá contribuir ainda mais para a redução da taxa de corrosão do substrato metálico.

Verifica-se pela FIGURA 49 que, após 7 dias de exposição, quase todo o gluconato intercalado já foi liberado (88%) e este comportamento pode vir a ser uma limitação para sistemas que exigem tempos mais prolongados de exposição e, portanto, demandam maior tempo de proteção anticorrosiva. Tal suposta limitação pode ser compensada pela combinação dos dois nanorreservatórios (HSL-Molib e HDL-Gluc) em sistemas de proteção, pois, como se observa na TABELA 10, ao fim de 30 dias de exposição, ainda restam cerca de 65% de ânions molibdato armazenados no domínio interlamelar do HSL-Molib, os quais poderão ser liberados de forma controlada e sob demanda de novos estímulos para maiores tempos de imersão, prolongando a duração da proteção contra a corrosão. Com esta perspectiva, estudou-se o efeito anticorrosivo e as respostas de atuação do uso combinado dos nanorreservatórios HSL-Molib e HDL-Gluc, com diferentes

comportamentos de liberação, para a proteção contra a corrosão do aço carbono em meio de NaCl.

5.3. Avaliação do efeito anticorrosivo dos nanorreservatórios HDL-Gluc e HSL-Molib ao aço AISI 1020 em solução salina

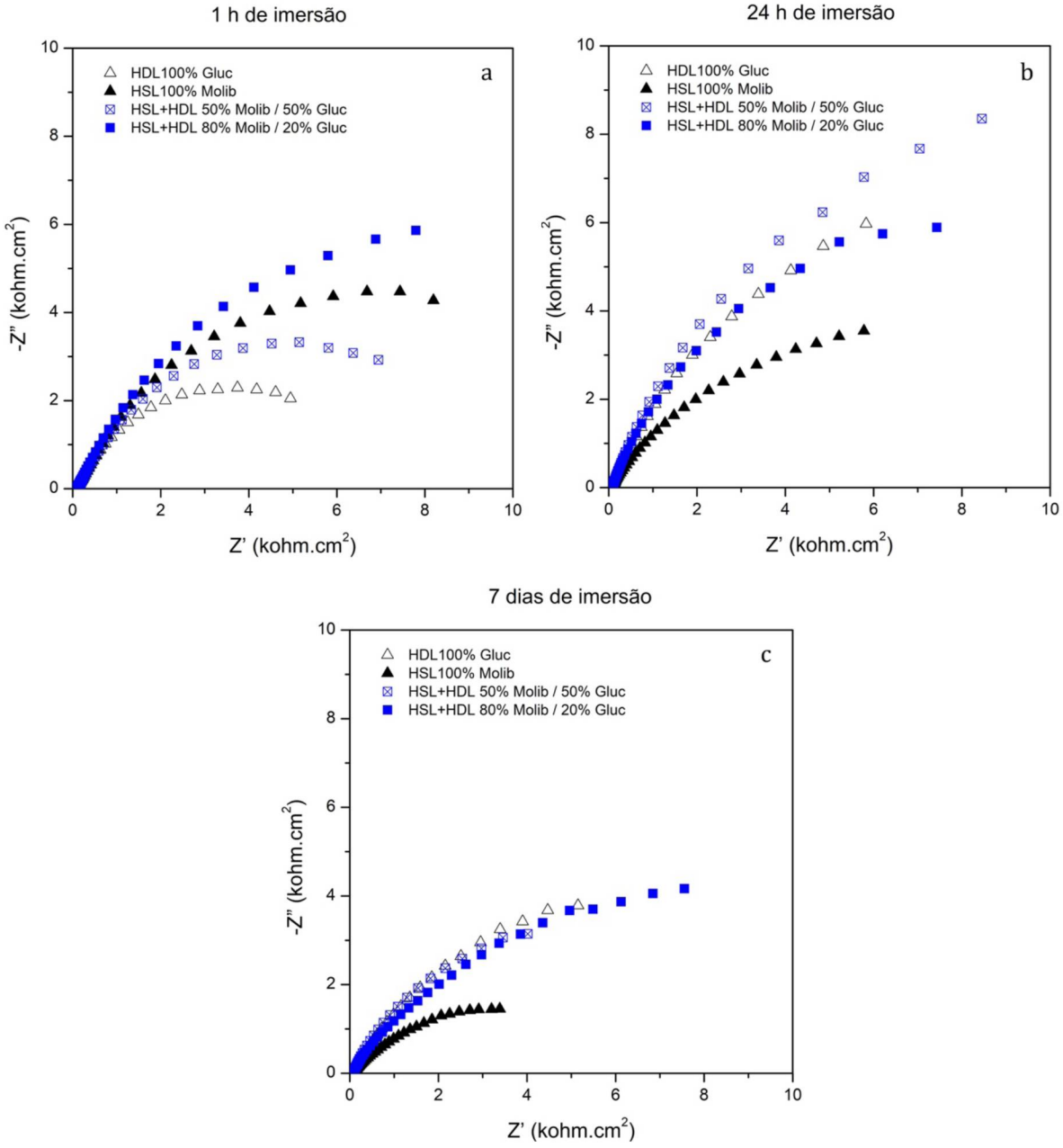
Nesse tópico será estudada a aplicação dos nanorreservatórios HSL-Molib e HDL-Gluc dispersos em meio de NaCl para a avaliação do efeito desses materiais lamelares na resistência à corrosão do aço AISI 1020, utilizando a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica. O que se pretende com a intercalação de inibidores nos nanorreservatórios lamelares é um efeito protetivo superior, com resposta ativa de inibição e captura de ânions agressivos, liberação dos inibidores apenas sob demanda e, assim, evita-se a lixiviação dos inibidores e permite-se prolongar a duração da proteção anticorrosiva.

A FIGURA 50 apresenta os espectros de Nyquist obtidos para o aço imerso em solução de NaCl (0,05 mol/L) contendo os nanorreservatórios lamelares HDL-Gluc e HSL-Molib em quantidades equivalentes à concentração total de 5 mmol/L de inibidor de corrosão em solução (se todo o inibidor fosse liberado) e nas mesmas proporções estudadas para os inibidores livres em solução, após 1 h (a), 24 h (b) e 7 dias (c) de imersão.

Os espectros de Nyquist (FIGURA 50) apresentam perfil predominantemente resistivo para todos os sistemas analisados. É possível ainda visualizar apenas uma constante de tempo através dos arcos capacitivos bem definidos. Para 1 h de imersão (FIGURA 50 a), nota-se maiores diâmetros dos arcos capacitivos, ou seja, maior resistência à polarização, para os sistemas contendo HSL-Molib, enquanto o sistema contendo apenas HDL-Gluc apresenta comportamento protetivo inferior. Apesar da quantidade de gluconato liberado (~60%) em 1 h ser maior do que a quantidade de molibdato liberado (~7%), o caráter protetivo do filme de gluconato de Fe(II) é menos eficiente em comparação aos filmes protetivos formados em presença de molibdato individual e da mistura molibdato/gluconato, como também verificado para os estudos dos inibidores em solução (FIGURA 31 a). Observa-se ainda que, para 1 h de imersão, os diâmetros dos semicírculos dos inibidores livres em solução (5 mmol/L) (FIGURA 31 a) são cerca de 2,5 a 6 vezes maiores do que os dos inibidores em nanorreservatórios, o que

era esperado para tempos iniciais devido à liberação controlada e gradual dos inibidores (sob demanda) e, consequentemente, menor concentração total de espécies inibidoras disponíveis (liberadas) para atuação na proteção do aço.

FIGURA 50: Espectros de Nyquist obtidos para o aço imerso em solução de NaCl (0,05 mol/L) contendo diferentes proporções dos nanorreservatórios HDL-Gluc e HSL-Molib, após 1 h (a), 24 h (b) e 7 dias (c) de imersão, em potencial AC de 10 mV e potencial DC igual ao potencial de circuito aberto, na faixa de frequência de 10^5 a 10^{-2} Hz.



FONTE: A autora (2022).

Para 24 h de imersão, foi verificado anteriormente que os diâmetros dos arcos capacitivos dos inibidores livres (FIGURA 31 b) diminuíam abruptamente para as proporções com maiores teores de gluconato (100%, 80% e 50%Gluc), devido à inicial dissolução do gluconato de Fe(II) e enfraquecimento do filme protetivo. De modo inverso, no caso dos sistemas de nanorreservatórios contendo maiores teores de HDL-Gluc (HDL100%Gluc e HSL+HDL50%Molib/50%Gluc), ocorre o aumento dos arcos capacitivos (cerca de 3 vezes) devido à intensa liberação do gluconato sob demanda (~77% liberado até 24 h de imersão) e simultânea captura de ânions cloreto do meio, seguido da adsorção e complexação do gluconato na interface metal/eletrólito, promovendo aumento da resistência à corrosão (FIGURA 50b).

Já para 7 dias de imersão, foi observado nos estudos dos inibidores livres em solução (FIGURA 31 c), decréscimo da resistência à corrosão para todas as combinações de inibidores Molib/Gluc (diminuição da ordem de 2 a 6 vezes), enquanto para os sistemas de nanorreservatórios (FIGURA 50c), em especial para o sistema HSL+HDL80%Molib/20%Gluc, observa-se efeito protetivo superior e pequena diminuição da resistência, mesmo após 7 dias de imersão. Tal comportamento pode ser atribuído à liberação sob demanda dos inibidores e à combinação dos diferentes comportamentos de liberação dos dois nanorreservatórios, evitando o desperdício ou liberação desnecessária e prolongando o tempo de atuação e eficiência do sistema protetivo, o que não ocorre para o uso de inibidores adicionados diretamente no meio corrosivo.

Para facilitar a interpretação dos dados de impedância dos sistemas com nanorreservatórios, deve-se associar os efeitos de proteção anticorrosiva ao comportamento de liberação dos inibidores pelos nanorreservatórios HDL-Gluc e HSL-Molib. Como explicado na seção 4.4.3, a quantidade de nanorreservatórios utilizada neste estudo corresponde à quantidade em massa de HDL-Gluc e/ou HSL-Molib por volume de solução de modo que, se todo o inibidor intercalado fosse liberado, a concentração total de inibidor no meio corresponderia a 5 mmol/L e as proporções de molibdato e gluconato também seriam mantidas iguais às proporções estudadas para os inibidores livres em solução. Sendo assim, de acordo com os estudos de liberação, verificou-se que o HSL-Molib libera aproximadamente 7%, 10% e 20% de molibdato para 1 h, 24 h e 7 dias de imersão, respectivamente, enquanto o HDL-Gluc libera 60%, 77% e 88% de gluconato nesses mesmos tempos de exposição em meio de NaCl (50 mmol/L). Desta forma, foram

estimadas as concentrações aproximadas de molibdato e/ou gluconato liberados no meio, de acordo com o percentual de inibidor liberado pelo HSL e/ou pelo HDL nos estudos de liberação e sua respectiva proporção no sistema de nanorreservatórios estudados. Esses valores estão apresentados na TABELA 11.

TABELA 11: Concentrações estimadas de molibdato e gluconato liberados pelos HSL-Molib e HDL-Gluc em diferentes tempos de imersão para cada sistema de nanorreservatórios.

Sistema de nanorreservatórios	**Concentração estimada de inibidor liberado 1 h (mmol/L)**	**Concentração estimada de inibidor liberado 24 h (mmol/L)**	**Concentração estimada de inibidor liberado 7 dias (mmol/L)**
HSL100%Molib	0,4 Molib	0,5 Molib	1,0 Molib
HSL+HDL 80%Molib/20%Gluc	0,3 Molib 0,6 Gluc	0,4 Molib 0,8 Gluc	0,8 Molib 0,9 Gluc
HSL+HDL 50%Molib/50%Gluc	0,2 Molib 1,5 Gluc	0,3 Molib 2,0 Gluc	0,5 Molib 2,2 Gluc
HDL100%Gluc	3,0 Gluc	3,9 Gluc	4,4 Gluc

Como pode ser observado pelos dados da TABELA 11, as quantidades de inibidores liberados diferem das proporções e concentrações de inibidores Molib:Gluc (5:0, 4:1, 2,5:2,5 e 0:5 mmol/L) analisados nos estudos de inibidores livres em solução. Enquanto nos estudos dos inibidores livres havia uma concentração total de 5 mmol/L de inibidor em solução desde o tempo zero (t_0) de análise, a concentração dos inibidores liberados pelos nanorreservatórios HSL e HDL depende e varia com o tempo e com o comportamento de liberação de cada nanorreservatório, com concentrações totais de inibidores liberados para cada sistema variando desde 0,4 a 4,4 mmol/L. Como a quantidade de inibidor em solução influencia a efetividade da proteção anticorrosiva, ao se comparar os valores de resistência à corrosão obtidos para os sistemas de inibidores livres e para os sistemas de inibidores em nanorreservatórios (com liberação sob demanda) deve-se levar em conta a quantidade de inibidor liberado, de forma a se fazer uma comparação mais adequada e melhor interpretação dos mecanismos de proteção.

Os valores de resistência à polarização (R_P) foram obtidos através dos espectros de impedância por ajuste dos dados (Apêndice II), utilizando o *software* ZView 3.2b e o

circuito equivalente de *Randles* como modelo. Os valores de Eficiência de Inibição (E.I.) foram calculados a partir dos dados de R_P, utilizando a Eq. 27, descrita anteriormente. Os dados de E.I. e R_P de cada sistema estudado estão apresentados na TABELA 12, a seguir.

TABELA 12: Valores de eficiência de inibição (E.I.) e resistência à polarização (R_P) calculados a partir dos dados de EIS para os sistemas contendo nanorreservatórios HDL-Gluc e HSL-Molib em solução de NaCl para diferentes tempos de imersão do aço.

Amostra / Tempo de imersão		**HDL 100%Gluc**	**HSL+HDL 50%Molib/ 50%Gluc**	**HSL+HDL 80%Molib/ 20%Gluc**	**HSL 100%Molib**
R_P (kΩ.cm²)	**1 h**	7,4	10,5	**20,3**	16,1
	24 h	21,9	25,9	17,0	12,7
	7 dias	12,6	10,1	**15,3**	6,1
E.I. (%)	**1 h**	82,7	87,8	**93,7**	92,1
	24 h	95,0	95,8	93,6	91,4
	7 dias	89,7	87,2	**91,5**	78,8

Inicialmente, a 1 h de imersão (TABELA 12), verifica-se que o efeito protetivo advindo da atuação conjunta dos inibidores gluconato e molibdato é mais pronunciado para o sistema HSL+HDL80%Molib/20%Gluc (E.I.=93,7%), em detrimento do sistema HSL+HDL50%Molib/50%Gluc (E.I.=87,8%). Esse comportamento, possivelmente, ocorre pelo fato do sistema HSL+HDL80%Molib/20%Gluc (0,3:0,6 mmol/L Molib:Gluc liberados) apresentar menor razão entre as concentrações de molibdato e gluconato liberados, comparado ao sistema HSL+HDL50%Molib/50%Gluc (TABELA 11), resultando numa maior quantidade de interações entre os compostos de gluconato de Fe(II) e molibdato de Fe(III) formados na superfície do aço, que fortalecem o filme protetivo e aumentam a resistência à corrosão. Já o sistema HSL+HDL50%Molib/50%Gluc (0,2:1,5 mmol/L Molib:Gluc liberados), com teor de gluconato liberado cerca de 7,5 vezes maior do que o teor de molibdato liberado, apresenta comportamento semelhante ao sistema HDL100%Gluc.

Após 24 h de imersão (TABELA 12), observa-se que os sistemas HDL100%Gluc e HSL+HDL50%Molib/50%Gluc apresentam aumento da eficiência de inibição, com aumento da E.I. de +12% e de +8%, respectivamente. Já os sistemas

HSL+HDL80%Molib/20%Gluc e HSL100%Molib se apresentam quase estáveis, no entanto, com uma pequena diminuição da E.I. de -0,1% e de -0,7%, respectivamente. Esse comportamento é explicado pelo fato de que em 24 h, cerca de 77% (+17% incremental) de gluconato e apenas 10% (+3% incremental) de molibdato são liberados, resultando num aumento mais pronunciado da concentração total de inibidor liberado para os sistemas com maior teor do HDL-Gluc (TABELA 11) e, portanto, levando ao aumento da resistência a corrosão nesses sistemas. Outro aspecto que deve ser ressaltado é que o HDL-Gluc, por liberar grande quantidade de gluconato nos tempos iniciais (77% até 24 h), pelo mecanismo de troca iônica com cloreto, contribui de forma predominante (em relação ao HSL) para a diminuição da concentração de Cl^- no meio e, então, para o aumento da resistência à corrosão. Esse importante efeito não é verificado quando da utilização de inibidores livres em solução (TABELA 8), pois, na ausência dos *nanotraps* (nanorreservatórios HDL e HSL), a concentração de cloreto em solução continua constante, e o seu ataque corrosivo acarreta a diminuição contínua da R_P com o tempo.

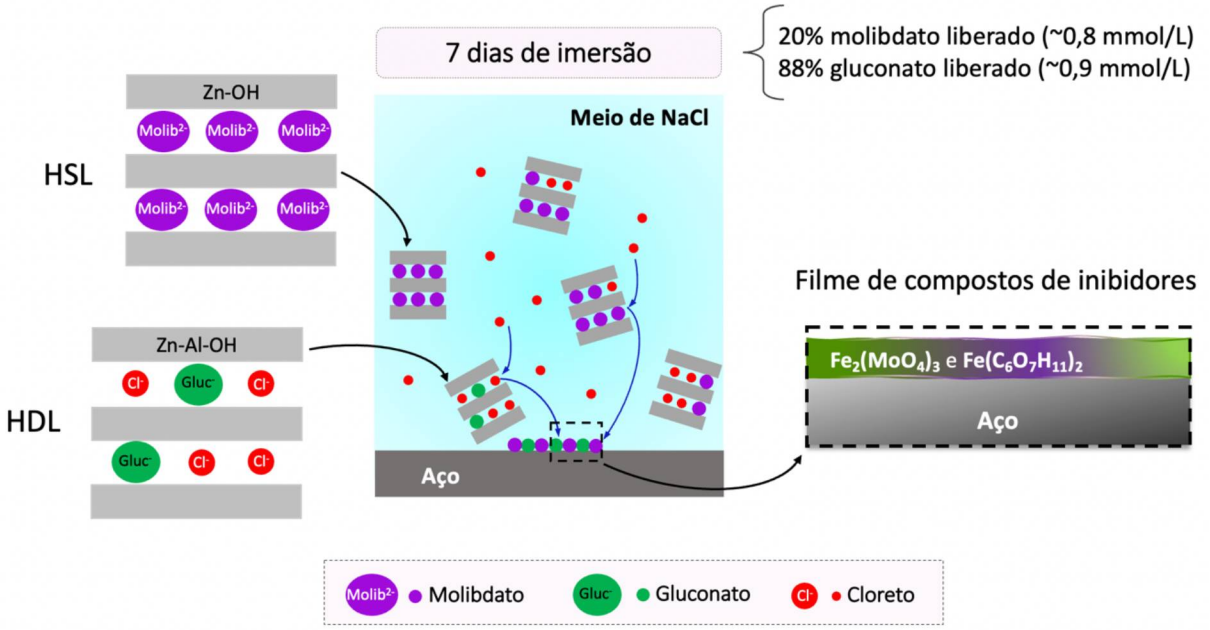
Para 7 dias de imersão, nota-se uma diminuição dos valores de R_P por cerca da metade (TABELA 12) para todos os sistemas de nanorreservatórios, exceto para o sistema HSL+HDL80%Molib/20%Gluc, o qual apresentou maior estabilidade e pequena diminuição da R_P, de 17,0 para 15,3 kohm.cm^2. Com a contínua exposição do aço ao meio agressivo de NaCl por tempos mais prolongados, o enfraquecimento do filme de inibidor pode ocorrer, como foi verificado também para os sistemas de inibidores livres em solução, e de forma mais acentuada para os sistemas com maiores teores de gluconato (TABELA 8). Dessa forma, pode-se inferir que a diminuição da resistência dos sistemas com maiores teores de HDL-Gluc (HDL100%Gluc e HSL+HDL50%Molib/50%Gluc) ocorre predominantemente devido à dissolução parcial do gluconato de Fe(II) e enfraquecimento do filme protetivo na interface metal/eletrólito. Para o sistema HSL100%Molib, a diminuição da eficiência de inibição para E.I.=79% é atribuída a pequena quantidade total de inibidor liberado (1 mmol/L) (TABELA 11) e ao enfraquecimento do filme protetivo de molibdato de Fe(III). Já a superior eficiência de inibição (E.I.=91,5%) observada para o sistema HSL+HDL80%Molib/20%Gluc demonstra a atuação conjunta dos inibidores molibdato e gluconato liberados (0,8:0,9 mmol/L Molib:Gluc), com concentrações próximas após 7 dias de imersão, favorecendo o fortalecimento do filme protetivo do composto de Fe-molibdato-gluconato, o que resulta no aumento da proteção contra a corrosão.

Sendo assim, conclui-se que o uso individual ou do HDL-Gluc ou do HSL-Molib apresenta limitações, pois no caso do HDL-Gluc, a proteção é mais efetiva em tempos iniciais (1 h a 24 h) com liberação de grande quantidade de inibidor (e captura de ânions agressivos) nas primeiras horas de exposição. Porém, quase a totalidade do inibidor intercalado no HDL é liberado em apenas 1 dia (~77%) e, ao fim de 7 dias de exposição, o inibidor gluconato começa a perder sua eficiência de proteção ao aço, devido à dissolução parcial do gluconato de Fe(II). No caso do HSL-Molib usado individualmente, apresenta elevada eficiência de inibição nas primeiras horas (E.I. entre 91% e 92%), mesmo com apenas 7 a 10% de molibdato liberado, porém, com aumento do tempo de exposição ao meio agressivo (7 dias) associado à pequena quantidade total de inibidor liberado (~1 mmol/L), a resistência à corrosão diminui gradualmente. O sistema HSL+HDL50%Molib/50%Gluc apresentou comportamento muito similar ao HDL100%Gluc e, portanto, não promoveu um efeito mais vantajoso do que o uso do HDL-Gluc individual. Já o sistema HSL+HDL80%Molib/20%Gluc manteve a E.I. superior a todos os outros sistemas estudados, tanto nos tempos iniciais (1 h – E.I. = 93,7%) quanto em tempos mais prolongados de imersão (7 dias – E.I. = 91,5%), indicando maior estabilidade da proteção anticorrosiva e efetividade da atuação combinada dos dois nanorreservatórios inteligentes na proporção HSL+HDL80%Molib/20%Gluc.

A FIGURA 51 mostra uma representação esquemática do mecanismo de atuação do sistema HSL+HDL80%Molib/20%Gluc para até 7 dias de imersão. A liberação inicial (1 a 24 h), sob demanda, de maiores quantidades de gluconato (0,8 mmol/L) e molibdato (0,4 mmol/L) (elevada taxa de liberação inicial), bem como, a simultânea captura de ânions cloreto, contribui para a atuação conjunta dos inibidores na superfície do aço e para a diminuição da agressividade do meio, aumentando a resistência à corrosão. Após 7 dias de imersão, quando quase todo o gluconato do HDL-Gluc já foi liberado (88%), o natural enfraquecimento do filme de inibidores pode ser gradualmente recuperado/fortalecido pela liberação controlada de molibdato pelo HSL-Molib, o qual, após 7 dias de imersão, ainda contém cerca de 80% de molibdato armazenado, prolongando a proteção anticorrosiva. Assim, a elevada *performance* anticorrosiva apresentada por este sistema, desde a primeira hora até 7 dias de imersão, é atribuída aos comportamentos de liberação complementares apresentados pelos nanorreservatórios HDL-Gluc e HSL-Molib, aliados ao efeito protetivo superior da atuação conjunta dos inibidores molibdato e gluconato e à

captura (*trapping*) dos ânions cloreto do meio corrosivo, aumentando a efetividade e prolongando a proteção contra a corrosão do aço.

FIGURA 51: Representação esquemática do mecanismo de atuação dos nanorreservatórios HDL-Gluc e HSL-Molib na combinação HSL+HDL80%Molib/20%Gluc para até 7 dias de imersão em meio de NaCl.



FONTE: A autora (2022).

O estudo do efeito dos nanorreservatórios, adicionados diretamente em solução salina, permitiu avaliar o comportamento anticorrosivo ao aço carbono, levando em consideração não apenas o mecanismo de atuação dos inibidores intercalados, mas também, o efeito da combinação da liberação dos inibidores sob demanda. O intuito prático não é empregar esses nanorreservatórios diretamente em soluções corrosivas, mas adicioná-los em revestimentos (barreira física passiva), de modo que os nanorreservatórios atuem automaticamente (estímulo-resposta) e de maneira ativa quando a barreira física do revestimento for danificada.

Sendo assim, esses estudos permitiram selecionar o sistema HSL+HDL80%Molib/20%Gluc para ser utilizado como aditivo em revestimento epoxídico comercial para proteção do aço AISI 1020. O comportamento anticorrosivo de revestimentos epoxídicos com e sem nanorreservatórios foi avaliado e os resultados apresentados na próxima subseção.

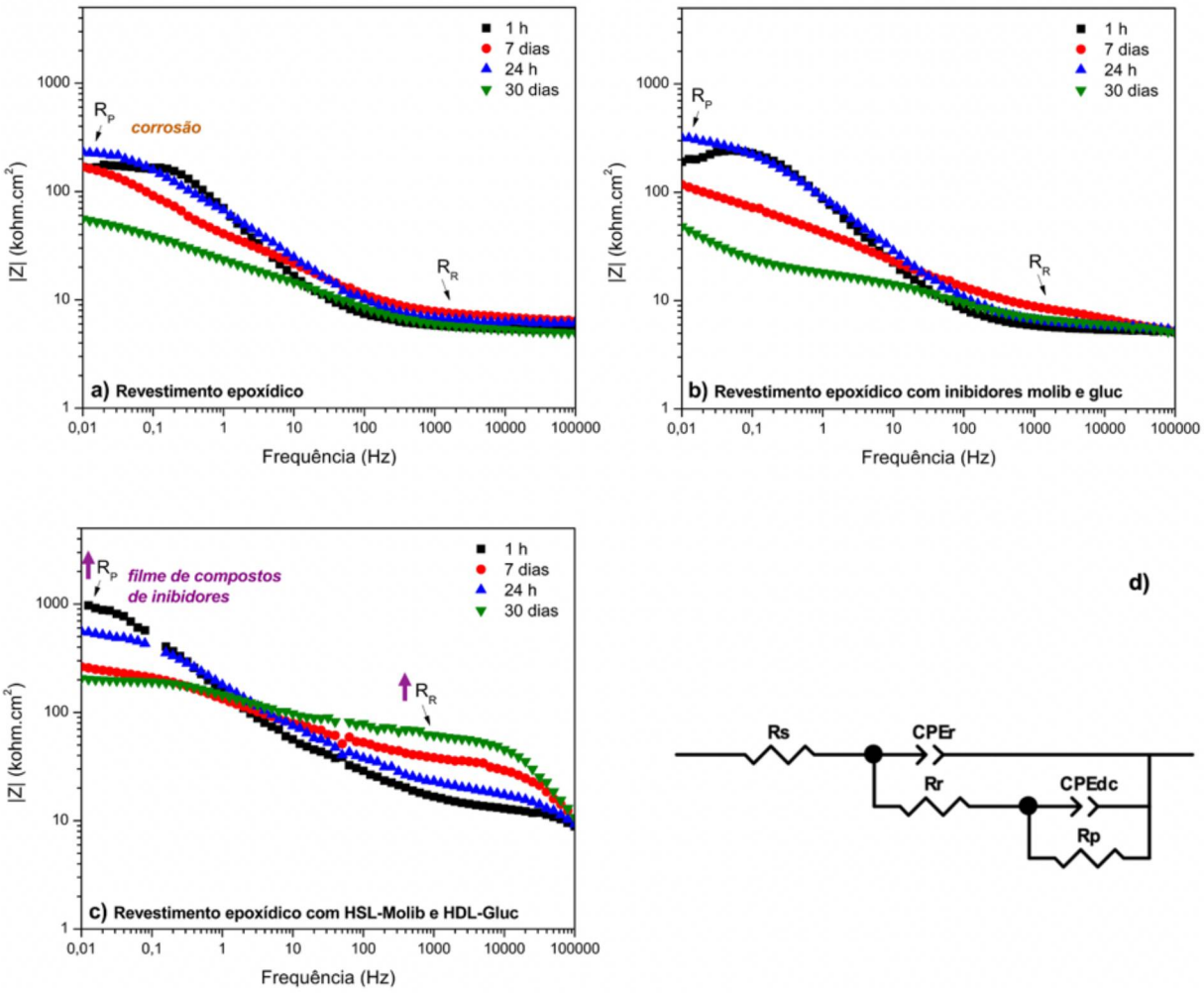
5.4. Avaliação do efeito dos nanorreservatórios HDL-Gluc e HSL-Molib como aditivos em revestimento para proteção contra a corrosão do aço AISI 1020

Na FIGURA 52 estão apresentados os espectros de EIS em diagramas de Bode (|Z| *vs.* frequência) para o revestimento epóxi contendo 5% (m/m) de nanorreservatórios HSL-Molib e HDL-Gluc, revestimento epóxi contendo a mesma quantidade de inibidores de corrosão diretamente adicionados na matriz do revestimento, e revestimento epóxi sem aditivos, para comparação. O circuito equivalente apresentado na FIGURA 52(d) é comumente usado como modelo para metais revestidos (COTTING & AOKI, 2016; DA CUNHA *et al.*, 2020), e foi utilizado para realizar o ajuste dos espectros de EIS das amostras de aço revestidas. Na TABELA 13 estão apresentados os dados dos parâmetros elétricos obtidos através dos ajustes dos espectros de EIS usando o *software* ZView 3.2b e o circuito equivalente proposto. Para todos os ajustes, as capacitâncias foram substituídas por elementos de fase constante (CPE - do inglês, *Constant Phase Element*), pois o sistema não se comporta como um capacitor puro ideal, mas apresenta desvios da idealidade comumente atribuídos a heterogeneidades presentes nas superfícies dos eletrodos, como rugosidades, contornos de grão, impurezas e imperfeições na superfície (ORAZEM & TRIBOLLET, 2017). Na FIGURA 52(d) e TABELA 13, R_S corresponde à resistência da solução (eletrólito), R_P é a resistência à polarização, R_R corresponde à resistência do revestimento, enquanto CPE_{DC} e CPE_R são os elementos de fase constante associados à capacitância da dupla camada elétrica na interface metal/eletrólito e à capacitância do revestimento (interface eletrólito/revestimento), respectivamente. Os CPE são constituídos por dois componentes, Q e α, sendo Q um parâmetro relacionado à capacitância do CPE (expresso na unidade $F.cm^{-2}.s^{\alpha-1}$) e α é seu expoente, cujo valor se encontra entre 0 e 1, representando um coeficiente de dispersão que indica o grau de desvio de um capacitor ideal. Um CPE com $\alpha = 1$ se trata de um capacitor puro ideal, enquanto um CPE com $\alpha = 0$ é um resistor puro, e um CPE com $0 < \alpha < 1$ se comporta como um pseudo-capacitor (HIROMOTO *et al.*, 2022).

Como pode ser observado na FIGURA 52, os três sistemas em estudo apresentam duas constantes de tempo, a primeira em altas frequências ($\sim 10^3$ - 10^4 Hz), relacionada à interface revestimento/eletrólito, e a segunda em baixas frequências (10^{-2} - 10^{-1} Hz), a qual é associada aos mecanismos que ocorrem na interface metal/eletrólito,

principalmente na região do defeito, onde a superfície metálica foi exposta pelo risco. Os valores de R_S do eletrólito se mantiveram na faixa de 0,07 a 0,09 kΩ.cm^2, sendo fixada em 0,08 kΩ.cm^2 para obtenção dos ajustes dos espectros. Esses valores para a resistência do eletrólito estão de acordo com valores de R_S encontrados na literatura para o aço carbono em solução de NaCl 0,05 mol/L (DA CUNHA *et al.*, 2020).

FIGURA 52: Espectros de Bode obtidos para o substrato de aço AISI 1020 recoberto com revestimento epoxídico (a), revestimento epoxídico com os inibidores molibdato e gluconato de sódio (b) e revestimento epoxídico aditivado com 5% (m/m) de nanorreservatórios HSL-Molib e HDL-Gluc (c), imerso em solução de NaCl (0,05 mol/L) até 30 dias, em potencial AC de 10 mV e potencial DC igual ao potencial de circuito aberto, na faixa de frequência de 10^5 a 10^{-2} Hz. Circuito elétrico equivalente de metal revestido (d).



FONTE: A autora (2022).

Para a primeira hora de imersão (FIGURA 52 e TABELA 13), verifica-se que os valores de R_P aumentam na seguinte ordem: revestimento epoxídico sem aditivos < revestimento epoxídico com inibidores na forma de sais de sódio < revestimento epoxídico com inibidores intercalados nos nanorreservatórios HSL-Molib e HDL-Gluc.

Esse comportamento indica que o substrato de aço carbono recoberto com revestimento epoxídico com defeito é susceptível à corrosão no meio agressivo (solução de NaCl), apresentando R_P de apenas 199,67 kΩ.cm², enquanto o revestimento com inibidores na forma de sais de sódio exibe R_P ligeiramente superior (R_P = 253,60 kΩ.cm²), provavelmente devido à parcial lixiviação dos inibidores desse revestimento para o meio. Diferentemente, o revestimento aditivado com os nanorreservatórios HSL-Molib e HDL-Gluc apresenta R_P cerca de três vezes superior (R_P = 648,94 kΩ.cm²) em relação aos outros sistemas, podendo ser atribuído à resposta ativa do revestimento inteligente através da liberação dos inibidores molibdato e gluconato sob demanda e de forma precisa na região do defeito, devido ao estímulo causado pela presença de ânions cloreto no meio agressivo. Os inibidores molibdato e gluconato liberados atuam na região do defeito, provavelmente formando compostos de Fe-molibdato-gluconato na superfície do aço, e consequentemente diminuindo a sua taxa de corrosão. Essa barreira formada na região do defeito pelo filme de compostos de inibidores também influencia a resistência do revestimento contendo os nanorreservatórios, evidenciada pelo valor de R_R (resistência do revestimento) cerca de 5 vezes maior em relação aos outros sistemas de revestimento estudados (TABELA 13). Na FIGURA 53 é apresentado um esquema dos mecanismos propostos que ocorrem no revestimento epoxídico danificado contendo os nanorreservatórios HSL-Molib e HDL-Gluc (a) e no revestimento epoxídico puro danificado (b).

Após 24 h de imersão em solução de NaCl, o valor da R_P do revestimento com nanorreservatórios se manteve elevada (R_P = 636,93 kΩ.cm²), revelando a boa estabilidade do filme protetivo formado pelos inibidores molibdato e gluconato liberados, atribuído à atuação conjunta desses dois inibidores na superfície do aço (FIGURA 53a), como verificado nas subseções anteriores. Por outro lado, um pequeno aumento do valor de R_P (de 199,7 para 247,0 kΩ.cm²) para o revestimento epoxídico puro pode ser devido ao acúmulo dos produtos de corrosão porosos e não-protetivos do aço carbono na região do defeito (FIGURA 53b). O revestimento contendo inibidores de corrosão diretamente adicionados na matriz, apresentaram aumento do valor de R_P (de 253,6 para 354,7 kΩ.cm²), efeito possivelmente associado à lixiviação dos inibidores de corrosão do revestimento com o tempo de imersão. Mesmo assim, o valor da R_P do sistema de revestimento com nanorreservatórios é cerca de 2 vezes maior do que do sistema de revestimento com inibidores na forma de sais de sódio, revelando a melhor eficiência de

proteção contra a corrosão fornecida pelo revestimento inteligente (com nanorreservatórios).

TABELA 13: Resultados dos parâmetros elétricos obtidos após o ajuste dos dados de EIS para as amostras de aço carbono revestidas, após 1 h, 24 h, 7 dias e 30 dias de imersão em solução de NaCl 0,05 mol/L.

Amostra	Tempo de imersão	R_R ($k\Omega.cm^2$)	CPE_R		R_P ($k\Omega.cm^2$)	CPE_{DC}	
			Q_R ($F.cm^{-2}.s^{\alpha-1}$)	α_R		Q_{DC} ($F.cm^{-2}.s^{\alpha-1}$)	α_{DC}
Revestimento epoxídico sem aditivos	**1 h**	5,79	$4,29x10^{-8}$	0,52	199,67	$3,16x10^{-6}$	0,76
	24 h	5,25	$2,57x10^{-8}$	0,58	247,00	$4,81x10^{-6}$	0,55
	7 dias	5,30	$1,54x10^{-8}$	0,57	180,88	$9,01x10^{-6}$	0,44
	30 dias	4,69	$4,46x10^{-7}$	0,37	84,00	$1,68x10^{-5}$	0,43
Revestimento epoxídico com inibidores 80%Molib/20%Gluc	**1 h**	5,45	$2,62x10^{-8}$	0,54	253,60	$2,52x10^{-6}$	0,72
	24 h	5,68	$1,99x10^{-8}$	0,60	354,67	$3,20x10^{-6}$	0,60
	7 dias	7,55	$1,90x10^{-7}$	0,47	165,63	$1,13x10^{-5}$	0,39
	30 dias	6,15	$1,33x10^{-8}$	0,67	45,63	$3,20x10^{-5}$	0,34
Revestimento epoxídico com nanorreservatórios HSL+HDL 80%Molib/20%Gluc	**1 h**	25,64	$4,18x10^{-10}$	0,83	648,94	$1,64x10^{-6}$	0,47
	24 h	27,57	$1,43x10^{-10}$	0,89	636,93	$1,72x10^{-6}$	0,60
	7 dias	33,10	$7,02x10^{-10}$	0,88	325,38	$2,93x10^{-6}$	0,45
	30 dias	57,80	$3,93x10^{-10}$	0,93	187,37	$2,39x10^{-6}$	0,48

*Os valores de χ^2 se mantiveram na ordem de 10^{-3} para todos os ajustes.

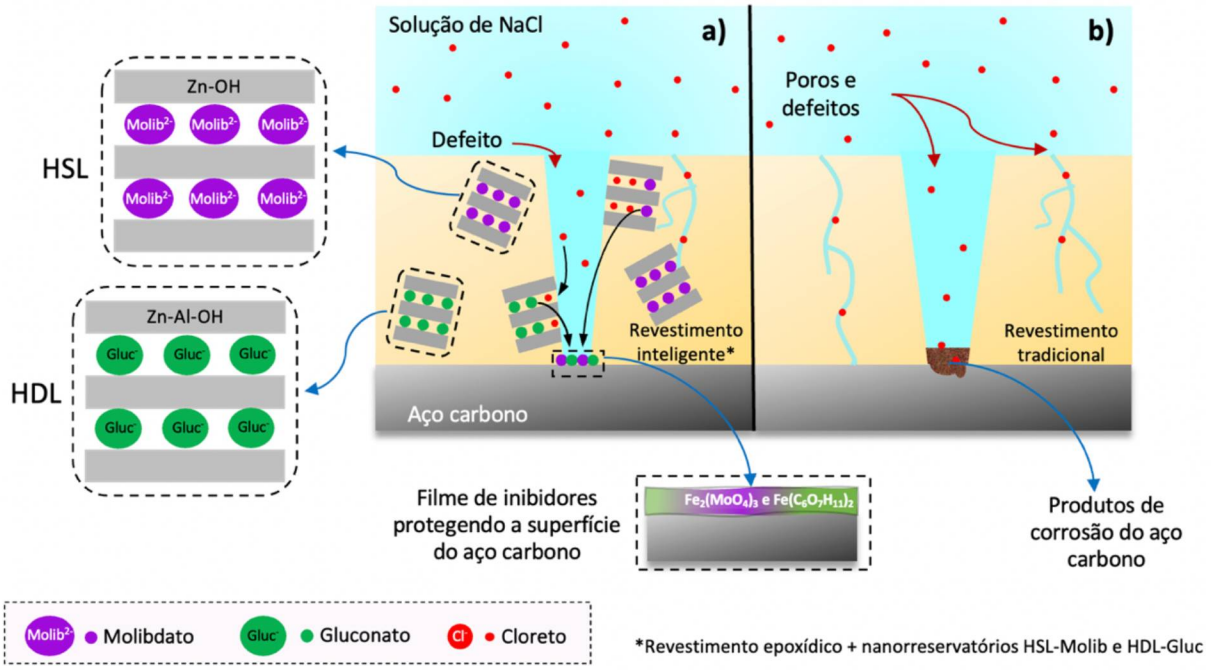
Para tempos mais prolongados de imersão (7 dias e 30 dias), os valores de R_P para todos os sistemas de revestimentos decresceram continuamente com o tempo de imersão. Esse efeito é associado à progressiva degradação da camada do revestimento, permeação do eletrólito através dos poros e defeitos, ou até mesmo atribuído ao aumento da área exposta, como já evidenciado por outros autores (WALTER, 1986; LYON *et al.*, 2017). Como esperado, mesmo após 30 dias de exposição em meio de NaCl, o revestimento inteligente apresentou o melhor desempenho de proteção contra a corrosão (R_P = 187,37 $k\Omega.cm^2$) em comparação aos outros sistemas de revestimentos estudados. Este comportamento é atribuído à liberação sob demanda dos inibidores de corrosão pelos nanorreservatórios, e de acordo com os estudos de liberação, o HSL-Molib apresenta

comportamento de liberação mais prolongado, com maior quantidade de molibdato armazenado mesmo depois de 30 dias de exposição (65% de molibdato intercalado), sendo possivelmente o nanorreservatório que mais contribui para a proteção para longos tempos de exposição. Além disso, o revestimento contendo inibidores na forma de sais de sódio exibiu o menor valor de R_P (45,63 kΩ.cm^2) após 30 dias de imersão, bem como resistência à corrosão inferior até mesmo comparado ao revestimento epoxídico puro para tempos de exposição maiores que 24 h. Esses fatores podem indicar que, se lixiviados, os inibidores diretamente adicionados no revestimento epoxídico perdem sua eficiência de proteção para tempos superiores a apenas 1 dia de exposição; outra possível hipótese é que a concentração de inibidores lixiviados pode ter sido insuficiente para proteger a região do defeito do revestimento para tempos mais prolongados de imersão. A partir desses resultados confirma-se que a proteção mais eficiente e mais durável é promovida pelo revestimento aditivado com os nanorreservatórios HSL-Molib e HDL-Gluc, uma vez que os inibidores são liberados sob estímulo e de maneira controlada para a proteção contra a corrosão do substrato de aço carbono.

Enquanto a R_R (resistência do revestimento) dos sistemas de revestimentos epoxídicos puro e com inibidores diretamente adicionados na matriz apresentaram valores entre 4,7 e 7,6 kΩ.cm^2 para todos os tempos de imersão, o revestimento aditivado com os nanorreservatórios apresentou R_R = 25,6 kΩ.cm^2 para a primeira hora de imersão, bem como, contínuo aumento de R_R até 30 dias de imersão, chegando à R_R = 57,8 kΩ.cm^2 (TABELA 13). O aumento da magnitude de R_R pode estar relacionado ao crescimento da barreira formada pelos inibidores liberados na região do defeito, devido à liberação prolongada e sob demanda dos inibidores para proteção do substrato metálico. Além disso, os valores de Q_R (capacitância do revestimento) para o revestimento com nanorreservatórios foram da ordem de magnitude de $1x10^{-10}$ F.cm^{-2}.s$^{\alpha-1}$ para todos os tempos de imersão, enquanto os sistemas de revestimento epoxídico puro ou com inibidores diretamente adicionados exibiram valores de Q_R da ordem de $1x10^{-7}$ a $1x10^{-8}$ F.cm^{-2}.s$^{\alpha-1}$, indicando melhores propriedades de barreira e de proteção pelo revestimento contendo os nanorreservatórios. Adicionalmente, sabe-se que a capacitância do revestimento pode ser relacionada com a absorção de água pelo revestimento imerso, sendo a capacitância do revestimento maior quanto maior a absorção de água pelo mesmo (DEIP *et al.*, 2020). Verifica-se que o revestimento aditivado com os nanorreservatórios HSL-Molib e HDL-Gluc apresentou os menores valores de

capacitância do revestimento (Q_R), e portanto, infere-se que esse revestimento apresentou também a menor absorção de água em comparação aos outros sistemas, o que pode estar relacionado à morfologia em forma de plaquetas dos nanorreservatórios lamelares, criando um caminho tortuoso que limita a permeação do eletrólito através da camada de revestimento (LYON *et al.*, 2017).

FIGURA 53: Representação esquemática dos mecanismos de corrosão/proteção propostos para o revestimento aditivado com os nanorreservatórios HDL-Gluc e HSL-Molib (a), e para o revestimento epoxídico sem aditivos (b) imerso em meio de NaCl.



FONTE: A autora (2022).

O revestimento aditivado com os nanorreservatórios HSL+HDL80%Molib/20%Gluc apresentou o melhor desempenho de proteção contra a corrosão comparado aos revestimentos epoxídicos sem aditivos ou com inibidores diretamente adicionados na matriz do revestimento. O revestimento com nanorreservatórios (revestimento inteligente) apresentou comportamento estímulo-responsivo e liberação de inibidores sob demanda, assim como uma proteção efetiva em estágios iniciais (HDL-Gluc) e prolongados (HSL-Molib) contra a corrosão do aço carbono em solução agressiva de NaCl. Além disso, o efeito protetivo superior obtido pelo uso simultâneo dos inibidores gluconato e molibdato, bem como, o aprisionamento (captura) dos ânions cloreto contribuíram para aumentar a resistência à corrosão. Portanto, o revestimento epoxídico aditivado (5 % m/m) com a combinação dos nanorreservatórios HSL-Molib e HDL-Gluc

revelou comportamento promissor para aplicação em sistemas de proteção anticorrosiva ativa/inteligente para aços carbono. Além disso, o uso dos nanomateriais de baixo impacto ambiental, HSL-Molib e HDL-Gluc, tem grande potencial para aplicações industriais que cada vez mais visam aliar proteção anticorrosiva à materiais e processos mais ecologicamente corretos.

6. CONCLUSÕES

Os estudos, por técnicas eletroquímicas, da corrosão do aço AISI 1020 em meio de NaCl contendo inibidores de corrosão em solução permitiram identificar o efeito protetivo superior advindo da utilização combinada dos inibidores molibdato e gluconato em diferentes proporções, apresentando maiores eficiências de inibição (E.I.=90 a 93%) em relação ao uso individual ou do molibdato (E.I.=81%) ou do gluconato (E.I.=78%). Essa combinação de inibidores tem grande potencial para aplicação industrial não só pela sua elevada eficiência de proteção, como pelo seu caráter menos tóxico, utilizando um inibidor de fonte natural, haja vista a busca cada vez mais urgente por produtos tecnológicos de baixo impacto ambiental. Comprovado o efeito superior advindo da combinação de molibdato e gluconato, fez-se então a incorporação dos inibidores em nanorreservatórios lamelares trocadores aniônicos (HSL e HDL), a fim de se obter um comportamento de proteção inteligente (ativo), com liberação de inibidores apenas quando necessário (sob demanda), evitando o seu desperdício e prolongando o tempo de atuação dos mesmos.

O nanorreservatório hidroxissal lamelar à base de zinco intercalado com molibdato (HSL-Molib) foi sintetizado pelo método de co-precipitação por aumento de pH e reação de troca aniônica. A caracterização química, estrutural e morfológica do material confirmou sua síntese bem-sucedida e a presença do inibidor molibdato intercalado entre as lamelas do HSL. As análises morfológicas do HSL-Molib revelaram que as partículas do material apresentam tamanhos entre 0,5 e 1,8 μm, adequados para incorporação dessas partículas como aditivos anticorrosivos em revestimentos. Os estudos de liberação do molibdato pelo HSL em meio de NaCl, mostraram uma alta taxa de liberação nas primeiras horas de exposição e uma liberação controlada à uma taxa mais lenta para tempos mais prolongados (entre 2 e 30 dias), contendo ainda cerca de 65% de molibdato armazenado no HSL ao fim de 30 dias. Esse comportamento se tornou extremamente vantajoso no aspecto de prolongar o tempo da proteção anticorrosiva ao aço. Vale ressaltar que o uso de HSL como nanorreservatório de inibidor para proteção anticorrosiva ativa é inovador, sendo pela primeira vez reportado na literatura.

O HDL Zn-Al-Gluconato (HDL-Gluc), um produto já comercial, também foi caracterizado de forma a confirmar sua estrutura, composição química, morfologia e comportamento de liberação do inibidor. Pelos resultados da caracterização morfológica,

observaram-se partículas em forma de plaquetas com tamanhos entre 1 e 3 μm, também compatíveis para aplicação como aditivos em revestimentos. As análises estruturais e da composição química qualitativa permitiram identificar estrutura cristalina típica dos HDL e presença do gluconato intercalado no domínio interlamelar do material. Os estudos de liberação do gluconato pelo HDL em meio de NaCl revelaram liberação à uma taxa muito elevada e grande quantidade de gluconato liberado logo nos primeiros minutos de exposição (cerca de 60% em apenas 1 h), o que já indicaria vantagem para proteção contra a corrosão em tempos iniciais de exposição.

Os nanorreservatórios HSL-Molib e HDL-Gluc combinados ou individuais foram avaliados por EIS quanto ao efeito anticorrosivo ao aço carbono em meio de NaCl até 7 dias de imersão. Os resultados mostraram limitações para o uso individual ou do HSL-Molib (pequena quantidade total de inibidor liberado) ou do HDL-Gluc (perda de eficiência de proteção para períodos prolongados), limitações essas que foram solucionadas com sucesso pelo uso combinado e inovador dos dois nanorreservatórios na proporção HSL+HDL80%Molib/20%Gluc. Esse sistema (HSL+HDL80%Molib/20%Gluc) forneceu efeito de proteção superior (E.I.= 91,5 a 93,7%) tanto para tempos iniciais de exposição como para tempos mais prolongados (7 dias), como consequência da atuação conjunta dos dois inibidores liberados sob demanda (molibdato e gluconato), da captura de ânions cloreto do meio e do efeito complementar proveniente dos diferentes comportamentos de liberação dos inibidores pelo HSL-Molib (20% em 7 dias) e pelo HDL-Gluc (88% em 7 dias). Ao se incorporar a composição HSL+HDL80%Molib/20%Gluc em um revestimento epoxídico comercial, verificou-se melhor desempenho de proteção contra a corrosão do aço pelo revestimento aditivado com os nanorreservatórios ($R_{P\ 30\ dias}$ = 187,4 kΩ.cm^2) em comparação com o revestimento puro ($R_{P\ 30\ dias}$ = 84,0 kΩ.cm^2), ou com inibidores diretamente adicionados na matriz ($R_{P\ 30\ dias}$ = 45,6 kΩ.cm^2), desde a primeira hora até 30 dias de imersão. Assim, ressalta-se o grande potencial para o uso desse sistema de nanorreservatórios como aditivo de baixo impacto ambiental em revestimentos, desenvolvendo um revestimento inteligente/ativo mais efetivo e com proteção anticorrosiva prolongada.

REFERÊNCIAS

ABDOLAH ZADEH, M., TEDIM, J., ZHELUDKEVICH, M., VAN DER ZWAAG, S., GARCIA, S.J., 2018. Synergetic active corrosion protection of AA2024-T3 by 2D- anionic and 3D-cationic nanocontainers loaded with Ce and mercaptobenzothiazole. **Corrosion Science** 135, 35–45. https://doi.org/10.1016/j.corsci.2018.02.018

ADIWIDJAJA, G., FRIESE, K., KLASKA, K.-H., SCHWTER, J., 1997. The crystal structure of gordaite NaZn4(SO4)(OH)6Cl.6H2O. **Zeitschrift fur Kristallographie** 212, 704–707.

AHANGAR, M., IZADI, M., SHAHRABI, T., MOHAMMADI, I., 2020. The synergistic effect of zinc acetate on the protective behavior of sodium lignosulfonate for corrosion prevention of mild steel in 3.5 wt% NaCl electrolyte: Surface and electrochemical studies. **Journal of Molecular Liquids** 314, 113617. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113617

AL-BORNO, A., ISLAM, M., KHRAISHI, R., 1989. Multicomponent Corrosion Inhibitor System for Recirculating Cooling Water. **Corrosion** 45, 971–975. https://doi.org/10.5006/1.3585013

AL-REFAIE, A.A., WALTON, J., COTTIS, R.A., LINDSAY, R., 2010. Photoelectron spectroscopy study of the inhibition of mild steel corrosion by molybdate and nitrite anions. **Corrosion Science** 52, 422–428. https://doi.org/10.1016/j.corsci.2009.09.030

ALT, L.L., 1955. Spectrophotometric Determination of Gluconic Acid and Its Salts. **Analytical Chemistry** 27, 749–751.

ARAKCHEEVA, A.V., PUSHCHAROVSKY, D.Y., RASTSVETAEVA, R.K., ATENCIO, D., LUBMAN, G.U., 1996. Crystal structure and comparative crystal chemistry of Al2Mg4(OH)12(CO3)·3H2O, a new mineral from the hydrotalcite-manasseite group. **Crystallography Reports** 41, 972–981.

ARIZAGA, G.G.C., SATYANARAYANA, K.G., WYPYCH, F., 2007. Layered hydroxide salts: Synthesis, properties and potential applications. **Solid State Ionics** 178, 1143–1162. https://doi.org/10.1016/j.ssi.2007.04.016

ASLAM, R., MOBIN, M., ASLAM, J., LGAZ, H., CHUNG, I.-M., 2019. Inhibitory effect of sodium carboxymethylcellulose and synergistic biodegradable gemini surfactants as effective inhibitors for MS corrosion in 1 M HCl. **Journal of Materials Research and Technology** 8, 4521–4533. https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2019.07.065

ATUCHIN, V. V., GAVRILOVA, T.A., GRIGORIEVA, T.I., KURATIEVA, N. V., OKOTRUB, K.A., PERVUKHINA, N. V., SUROVTSEV, N. V., 2011. Sublimation growth and vibrational microspectrometry of α-MoO 3 single crystals. **Journal of Crystal Growth** 318, 987–990. https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2010.10.149

AZZAOUI, K., MEJDOUBI, E., JODEH, S., LAMHAMDI, A., RODRIGUEZ-CASTELLÓN, E., ALGARRA, M., ZARROUK, A., ERRICH, A., SALGHI, R., LGAZ, H., 2017. Eco friendly green

inhibitor Gum Arabic (GA) for the corrosion control of mild steel in hydrochloric acid medium. **Corrosion Science** 129, 70–81. https://doi.org/10.1016/j.corsci.2017.09.027

BARD, A.J., FAULKNER, L.R., 2008. **Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications**, 2 edition. John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey.

BARSOUKOV, E., MACDONALD, J.R., 2005. **Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications**, 2 edition. John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey. https://doi.org/10.1002/0471716243

BISWICK, T., JONES, W., PACUŁA, A., SERWICKA, E., PODOBINSKI, J., 2009. Evidence for the formation of anhydrous zinc acetate and acetic anhydride during the thermal degradation of zinc hydroxy acetate, Zn5(OH)8(CH3CO2)2·4H2O to ZnO. **Solid State Sciences** 11, 330–335. https://doi.org/10.1016/J.SOLIDSTATESCIENCES.2008.06.018

BOUCHAUD, B., BALMAIN, J., BONNET, G., PEDRAZA, F., 2012. pH-distribution of cerium species in aqueous systems. **Journal of Rare Earths** 30, 559-562. https://doi.org/10.1016/S1002-0721(12)60091-X

BRATERMAN, P., XU, Z.P., YARBERRY, F., 2004. Layered Double Hydroxides (LDHs), in: AUERBACH, S.M., CARRADO, K.A., DUTTA, P.K. (Eds.), **Handbook of Layered Materials**. Marcel Dekker, New York, pp. 373–474. https://doi.org/10.1201/9780203021354.ch8

BUCHHEIT, R.G., GUAN, H., MAHAJANAM, S., WONG, F., 2003. Active corrosion protection and corrosion sensing in chromate-free organic coatings. **Progress in Organic Coatings** 47, 174–182. https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2003.08.003

CALEGARI, F., DA SILVA, B.C., TEDIM, J., FERREIRA, M.G.S., BERTON, M.A.C., MARINO, C.E.B., 2020. Benzotriazole encapsulation in spray-dried carboxymethylcellulose microspheres for active corrosion protection of carbon steel. **Progress in Organic Coatings** 138, 105329. https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2019.105329

CARNEIRO, J., CAETANO, A.F., KUZNETSOVA, A., MAIA, F., SALAK, A.N., TEDIM, J., SCHARNAGL, N., ZHELUDKEVICH, M.L., FERREIRA, M.G.S., 2015. Polyelectrolyte-modified layered double hydroxide nanocontainers as vehicles for combined inhibitors. **RSC Advances** 5, 39916–39929. https://doi.org/10.1039/c5ra03741g

CHANG, Z., EVANS, D., DUAN, X., BOUTINAUD, P., DE ROY, M., FORANO, C., 2006. Preparation and characterization of rare earth-containing layered double hydroxides. **Journal of Physics and Chemistry of Solids** 67, 1054-1057. https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2006.01.025

CHAUBEY, N., SAVITA, QURASHI, A., CHAUHAN, D.S., QURAISHI, M.A., 2021. Frontiers and advances in green and sustainable inhibitors for corrosion applications: A critical review. **Journal of Molecular Liquids** 321, 114385. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114385

CHOI, H., SONG, Y.K., KIM, K.Y., PARK, J.M., 2012. Encapsulation of triethanolamine as organic corrosion inhibitor into nanoparticles and its active corrosion protection for steel sheets. **Surface and Coatings Technology** 206, 2354–2362. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2011.10.030

CHUBAR, N., GERDA, V., SZLACHTA, M., YABLOKOVA, G., 2021. Effect of Fe oxidation state (+2 versus +3) in precursor on the structure of Fe oxides/carbonates-based composites examined by XPS, FTIR and EXAFS. **Solid State Sciences** 121, 106752. https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2021.106752

COLOMBO, K., 2017. **Compostos lamelares com potencial atividade catalítica em reações de transesterificação metílica de óleo de soja**. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Setor de Tecnologia da Universidade Federal do Paraná, Curitiba.

COLOMBO, K., MARUYAMA, S.A., YAMAMOTO, C.I., WYPYCH, F., 2017. Intercalation of molybdate ions into Ni/Zn layered double hydroxide salts: Synthesis, characterization, and preliminary catalytic activity in methyl transesterification of soybean oil. **Journal of the Brazilian Chemical Society** 28, 1315–1322. https://doi.org/10.21577/0103-5053.20160298

COTTING, F., AOKI, I.V., 2016. Smart protection provided by epoxy clear coating doped with polystyrene microcapsules containing silanol and Ce (III) ions as corrosion inhibitors. **Surface and Coatings Technology** 303, 310–318. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.11.035

COTTING, F., AOKI, I.V., 2020. Octylsilanol and Ce(III) ions – alternative corrosion inhibitors for carbon steel in chloride neutral solutions. **Journal of Materials Research and Technology** 9, 8723–8734. https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.06.011

CREPALDI, E.L., VALIM, J.B., 1998. Hidróxidos duplos lamelares: síntese, estrutura, propriedades e aplicações. **Química Nova** 21, 300–311. https://doi.org/10.1590/S0100-40421998000300011

DA CUNHA, A.B.M., LEAL, D.A., SANTOS, L.R.L., RIEGEL-VIDOTTI, I.C., MARINO, C.E.B., 2020. pH-sensitive microcapsules based on biopolymers for active corrosion protection of carbon steel at different pH. **Surface and Coatings Technology** 402, 126338. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.126338

DARIVA, C.G., GALIO, A.F., 2014. Corrosion Inhibitors – Principles , Mechanisms and Applications, in: ALIOFKHAZRAEI, M. (Ed.), **Developments in Corrosion Protection**. IntechOpen, pp. 365–379. https://doi.org/http://dx.doi.org/10.5772/57255

DAVIS, J.R., 2000. Corrosion: Understanding the Basics. **ASM International**, Ohio. https://doi.org/10.31399/asm.tb.cub.9781627082501

DE JESUS, J.C., GONZÁLEZ, I., QUEVEDO, A., PUERTA, T., 2005. Thermal decomposition of nickel acetate tetrahydrate: An integrated study by TGA, QMS and XPS techniques. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical** 228, 283–291. https://doi.org/10.1016/j.molcata.2004.09.065

DE OLIVEIRA, H.B., WYPYCH, F., 2016. Evaluation of layered zinc hydroxide nitrate and zinc/nickel double hydroxide salts in the removal of chromate ions from solutions. **Journal of Solid State Chemistry** 243, 136–145. https://doi.org/10.1016/j.jssc.2016.08.019

DEIP, A.R., LEAL, D.A., SAKAE, G.H., MAIA, F., BERTON, M.A.C., FERREIRA, M.G.S., MARINO, C.E.B., 2020. Performance of commercial LDH traps for chloride ion in a commercial corrosion protection primer for petrochemical industry. **Corrosion Engineering, Science and Technology** 55, 66–74. https://doi.org/10.1080/1478422X.2019.1671644

DELORME, F., SERON, A., LICHERON, M., VERON, E., GIOVANNELLI, F., BENY, C., JEAN-PROST, V., MARTINEAU, D., 2009. Synthesis and anion exchange properties of a Zn/Ni double hydroxide salt with a guarinoite structure. **Journal of Solid State Chemistry** 182, 2350–2356. https://doi.org/10.1016/j.jssc.2009.05.031

DENISSEN, P.J., GARCIA, S.J., 2017. Cerium-loaded algae exoskeletons for active corrosion protection of coated AA2024-T3. **Corrosion Science** 128, 164–175. https://doi.org/10.1016/j.corsci.2017.09.019

DEYAB, M.A., ABD EL-REHIM, S.S., 2007. Inhibitory effect of tungstate, molybdate and nitrite ions on the carbon steel pitting corrosion in alkaline formation water containing Cl– ion. **Electrochimica Acta** 53, 1754–1760. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2007.08.024

DIN, A.M., WANG, L., 1996. Mechanism of corrosion inhibition by sodium molybdate. **Desalination** 107, 29–43. https://doi.org/10.1016/0011-9164(96)00148-8

EL KHOURI, A., ZEGZOUTI, A., ELAATMANI, M., 2019. Synthesis and multimethodological characterization of neodymium substituted nickel tungstates and molybdates solid solution Ni Ndx (W,Mo)O4, (0 ≤ x ≤ 0.2). **Inorganic Chemistry Communications** 99, 131–139. https://doi.org/10.1016/j.inoche.2018.11.016

EVANS, D.G., SLADE, R.C.T., 2005. Structural Aspects of Layered Double Hydroxides, in: DUAN, X., EVANS, D G (Eds.), **Layered Double Hydroxides: Structure and Bonding.** Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg, pp. 1–87. https://doi.org/10.1007/430_005

FALCÓN, J.M., BATISTA, F.F., AOKI, I. V., 2014. Encapsulation of dodecylamine corrosion inhibitor on silica nanoparticles. **Electrochimica Acta** 124, 109–118. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.06.114

FARAHATI, R., MOUSAVI-KHOSHDEL, S.M., GHAFFARINEJAD, A., BEHZADI, H., 2020. Experimental and computational study of penicillamine drug and cysteine as water-soluble green corrosion inhibitors of mild steel. **Progress in Organic Coatings** 142, 105567. https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2020.105567

FARR, J.P.G., SAREMI, M., 1983. Molybdate in aqueous corrosion inhibition I: Effects of molybdate on the potentiodynamic behaviour of steel and some other metals. **Surface Technology** 19, 137–144. https://doi.org/10.1016/0376-4583(83)90064-X

FERREIRA, M.G.S., TEDIM, J.A.C., ZHELUDKEVICH, M., 2014. **Conversion films based on lamellar double-hydroxides for active protection against corrosion.** Patente n. EP2743377A1.

FERREIRA, M., ZHELUDKEVICH, M., TEDIM, J., GANDUBERT, V., SCHMIDT-HANSBERG, T., HACK, T., NIXON, S., RAPS, D., KIRSCH, D., SCHRÖDER, S., 2015. **Process for coating metallic surfaces with coating compositions containing particles of a layered double hydroxide**. Patente n. EP2838672A1.

FINŠGAR, M., JACKSON, J., 2014. Application of corrosion inhibitors for steels in acidic media for the oil and gas industry: A review. **Corrosion Science** 86, 17–41. https://doi.org/10.1016/j.corsci.2014.04.044

FINŠGAR, M., PETOVAR, B., XHANARI, K., MAVER, U., 2016. The corrosion inhibition of certain azoles on steel in chloride media: Electrochemistry and surface analysis. **Corrosion Science** 111, 370–381. https://doi.org/10.1016/j.corsci.2016.05.028

FONTANA, M.G., 1987. **Corrosion Engineering**, 3 edition. ed. McGraw-Hill, Singapore.

FROST, R.L., KLOPROGGE, J.T., 2000. Raman spectroscopy of the acetates of sodium, potassium and magnesium at liquid nitrogen temperature. **Journal of Molecular Structure** 526, 131–141. https://doi.org/10.1016/S0022-2860(00)00460-9

FUJIOKA, E., NISHIHARA, H., ARAMAKI, K., 1996. The inhibition of pit nucleation and growth on the passive surface of iron in a borate buffer solution containing Cl− by oxidizing inhibitors. **Corrosion Science** 38, 1915–1933. https://doi.org/10.1016/S0010-938X(96)00075-3

GÉNIN, J.-M.R., REFAIT, P.H., ABDELMOULA, M., 2002. Green Rusts and Their Relationship to Iron Corrosion; a Key Role in Microbially Influenced Corrosion. **Hyperfine Interactions** 139, 119–131. https://doi.org/10.1023/A:1021219021919

GHOTBI, M.Y., HUSSEIN, M.Z. BIN, YAHAYA, A.H., RAHMAN, M.Z.A., 2009. LDH-intercalated D-gluconate: Generation of a new food additive-inorganic nanohybrid compound. **Journal of Physical and Chemistry of Solids** 70, 948–954. https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2009.05.007

GORDEEVA, A., HSU, Y.-J., JENEI, I.Z., BRANT CARVALHO, P.H.B., SIMAK, S.I., ANDERSSON, O., HÄUSSERMANN, U., 2020. Layered Zinc Hydroxide Dihydrate, Zn5(OH)10·2H2O, from Hydrothermal Conversion of ε-Zn(OH)2 at Gigapascal Pressures and its Transformation to Nanocrystalline ZnO. **ACS Omega** 5, 17617–17627. https://doi.org/10.1021/acsomega.0c02075

GRIFFITH, W.P., LESNIAK, P.J.B., 1969. Raman studies on species in aqueous solutions. Part III. Vanadates, molybdates, and tungstates. **Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical** 1066-1071. https://doi.org/10.1039/j19690001066

HASHIM, N., SHARIF, S.N.M., HUSSEIN, M.Z., ISA, I.M., KAMARI, A., MOHAMED, A., ALI, N.M., BAKAR, S.A., MAMAT, M., 2017. Layered hydroxide anion exchanger and their

applications related to pesticides : a brief review. **Materials Research Innovations** 21, 129–145. https://doi.org/10.1080/14328917.2016.1192717

HATAMI BOURA, S., PEIKARI, M., ASHRAFI, A., SAMADZADEH, M., 2012. Self-healing ability and adhesion strength of capsule embedded coatings - Micro and nano sized capsules containing linseed oil. **Progress in Organic Coatings** 75, 292–300. https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2012.08.006

HAWTHORNE, F.C., SOKOLOVA, E., 2002. Simonkolleite, Zn5(OH)8Cl2(H2O), a decorated interrupted-sheet structure of the form [MΦ2]4. **The Canadian Mineralogist** 40, 939–946. https://doi.org/10.2113/gscanmin.40.3.939

HIHARA, L. H., 2014. Chapter 1 Electrochemical, in: TIWARI, A., RAWLINS, J., HIHARA, LLOYD H. (Eds.), **Intelligent Coatings for Corrosion Control**. Elsevier Inc., United States, pp. 1–15. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-411467-8.00001-5

HINTZE-BRÜNING, H., LEROUX, F., STIMPFLING, T., KEIL, P., THEIL, H., 2018. **Method for producing an anti-corrosion coating**. Patente n. EP2945987B1.

HIROMOTO, S., ITOH, S., DOI, K., KATAYAMA, H., AKASHI, T., 2022. Short- and long-term corrosion behavior of carbonate apatite-coated Mg-4mass% Y-3mass% RE alloy in cell culture medium. **Corrosion Science** 200, 110222. https://doi.org/10.1016/j.corsci.2022.110222

HOSSAIN, N., ASADUZZAMAN CHOWDHURY, M., KCHAOU, M., 2021. An overview of green corrosion inhibitors for sustainable and environment friendly industrial development. **Journal of Adhesion Science and Technology** 35, 673–690. https://doi.org/10.1080/01694243.2020.1816793

HU, J., CAO, S., YIN, L., GAO, Y., 2014. Electrochemical study on the corrosion of rusted carbon steel in dilute NaCl solutions. **Anti-Corrosion Methods and Materials** 61, 139–145. https://doi.org/10.1108/ACMM-05-2013-1261

IJERI, V.S., PRAKASH, O., GAYDOS, S.P., SUBASRI, R., SOMA-RAJU, K.R., REDDY, D.S., 2019. **Sol-gel coating compositions including corrosion inhibitor-encapsulated layered double hydroxide and related processes**. Patente n. US10246593B2.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION, 2020. **ISO 8044:2020 - Corrosion of metals and alloys** — Vocabulary. Geneva.

IUPAC, 2019. **The IUPAC Compendium of Chemical Terminology**, 2ª edition. ed. International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), Research Triangle Park, NC. https://doi.org/10.1351/goldbook

JAERGER, S., ZIMMERMANN, A., ZAWADZKI, S.F., WYPYCH, F., 2014. Zinc layered hydroxide salts: Intercalation and incorporation into low-density polyethylene. **Polímeros** 24, 673–682. https://doi.org/10.1590/0104-1428.1733

KANDARE, E., HOSSENLOPP, J.M., 2006. Thermal degradation of acetate-intercalated hydroxy double and layered hydroxy salts. **Inorganic Chemistry** 45, 3766–3773. https://doi.org/10.1021/ic060071k

KHALED, K.F., 2003. The inhibition of benzimidazole derivatives on corrosion of iron in 1 M HCl solutions. **Electrochimica Acta** 48, 2493–2503. https://doi.org/10.1016/S0013-4686(03)00291-3

KHANI, H., AREFINIA, R., 2018. Inhibition mechanism of nitrite on the corrosion of carbon steel in simulated cooling water systems. **Materials and Corrosion** 69, 337–347. https://doi.org/10.1002/maco.201709735

KIM, K.T., KIM, H.W., CHANG, H.Y., LIM, B.T., PARK, H.B., KIM, Y.S., 2015. Corrosion Inhibiting Mechanism of Nitrite Ion on the Passivation of Carbon Steel and Ductile Cast Iron for Nuclear Power Plants. **Advances in Materials Science and Engineering** 2015, 408138. https://doi.org/10.1155/2015/408138

KLEPOV, V. V., SEREZHKINA, L.B., SEREZHKIN, V.N., ALEKSEEV, E. V., 2016. Synthesis and crystal structure analysis of uranyl triple acetates. **Journal of Solid State Chemistry** 244, 100–107. https://doi.org/10.1016/j.jssc.2016.09.019

KOCH, G., VARNEY, J., THOMPSON, N., MOGHISSI, O., GOULD, M., PAYER, J., 2016. **International Measures of Prevention, Application, and Economics of Corrosion Technologies Study**. Houston, Texas, USA.

KODAMA, T., AMBROSE, J.R., 1977. Effect of Molybdate Ion on the Repassivation Kinetics of Iron in Solutions Containing Chloride Ions. **Corrosion** 33, 155–161. https://doi.org/10.5006/0010-9312-33.5.155

KOILRAJ, P., ANTONYRAJ, C.A., GUPTA, V., REDDY, C.R.K., KANNAN, S., 2013. Novel approach for selective phosphate removal using colloidal layered double hydroxide nanosheets and use of residue as fertilizer. **Applied Clay Science** 86, 111–118. https://doi.org/10.1016/j.clay.2013.07.004

KOVÁCS, T.N., HUNYADI, D., DE LUCENA, A.L.A., SZILÁGYI, I.M., 2016. Thermal decomposition of ammonium molybdates. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry** 124, 1013–1021. https://doi.org/10.1007/s10973-015-5201-0

KUMAR, A., STEPHENSON, L.D., MURRAY, J.N., 2006. Self-healing coatings for steel. **Progress in Organic Coatings** 55, 244–253. https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2005.11.010

KUZNETSOVA, A., 2020. **Layered Double Hydroxides (LDH) as versatile nanoreservoirs for application in multi-functional coatings**. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica da Universidade de Aveiro, Aveiro-Portugal.

LANG, S., ZHOU, Q., 2017. Synthesis and characterization of poly (urea-formaldehyde) microcapsules containing linseed oil for self-healing coating development. **Progress in Organic Coatings** 105, 99–110. https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2016.11.015

LEAL, D.A., RIEGEL-VIDOTTI, I.C., FERREIRA, M.G.S., MARINO, C.E.B., 2018. Smart coating based on double stimuli-responsive microcapsules containing linseed oil and benzotriazole for active corrosion protection. **Corrosion Science** 130, 56–63. https://doi.org/10.1016/j.corsci.2017.10.009

LEAL, D.A., MACHADO SILVA, G., TEDIM, J., WYPYCH, F., MARINO, C.E.B., 2020a. Synthesis and characterization of gordaite, osakaite and simonkolleite by different methods: Comparison, phase interconversion, and potential corrosion protection applications. **Journal of Solid State Chemistry** 291, 121595. https://doi.org/10.1016/j.jssc.2020.121595

LEAL, D.A., WYPYCH, F., MARINO, C.E.B., 2020b. Zinc-Layered Hydroxide Salt Intercalated with Molybdate Anions as a New Smart Nanocontainer for Active Corrosion Protection of Carbon Steel. **ACS Applied Materials & Interfaces** 12, 19823–19833. https://doi.org/10.1021/acsami.0c02378

LEWIS, R.J., 2004. **Sax's Dangerous Properties of Industrial Materials**, 11th ed. ed. John Wiley & Sons, Hoboken, NJ . https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2004.12.010

LI, J.H., ZHAO, B., HU, J., ZHANG, H., DONG, S.-G., DU, R.-G., LIN, C.-J., 2015. Corrosion Inhibition Effect of D-sodium Gluconate on Reinforcing Steel in Chloride-contaminated Simulated Concrete Pore Solution. **International Journal of Electrochemical Science** 10, 956–968.

LIU, C., ZHAO, H., HOU, P., QIAN, B., WANG, X., GUO, C., WANG, L., 2018. Efficient Graphene/Cyclodextrin-Based Nanocontainer: Synthesis and Host-Guest Inclusion for Self-Healing Anticorrosion Application. **ACS Applied Materials and Interfaces** 10, 36229–36239. https://doi.org/10.1021/acsami.8b11108

LYON, S.B., BINGHAM, R., MILLS, D.J., 2017. Advances in corrosion protection by organic coatings: What we know and what we would like to know. **Progress in Organic Coatings** 102, 2–7. https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2016.04.030

MACHADO, G.S., 2013. **Desenvolvimento de sólidos destinados à catálise heterogênea a partir da interação de metaloporfirinas e suportes inorgânicos para reações de oxidação de alcenos, alcanos e corantes orgânicos**. Tese (Doutorado em Química) – Departamento de Química da Universidade Federal do Paraná, Curitiba.

MAIA, F., YASAKAU, K.A., CARNEIRO, J., KALLIP, S., TEDIM, J., HENRIQUES, T., CABRAL, A., VENÂNCIO, J., ZHELUDKEVICH, M.L., FERREIRA, M.G.S., 2016. Corrosion protection of AA2024 by sol–gel coatings modified with MBT-loaded polyurea microcapsules. **Chemical Engineering Journal** 283, 1108–1117. https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.07.087

MAKHLOUF, A.S.H., 2014. Protective coatings for automotive, aerospace and military applications: current prospects and future trends, in: **Handbook of Smart Coatings for Materials Protection**. Woodhead Publishing, pp. 121–131.

MAREK, M.I., 1992. Fundamentals of Corrosion – Introduction. In: **ASM Handbook**, 9 edition. ed. ASM International, USA.

MARUYAMA, S.A., KRAUSE, F., TAVARES, S.R., LEITÃO, A.A., WYPYCH, F., 2017a. Synthesis, cation exchange and dehydration/rehydration of sodium gordaite: NaZn4(OH)6(SO4)Cl·6H2O. **Applied Clay Science** 146, 100–105. https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.05.029

MARUYAMA, S.A., WESTRUP, K.C.M., NAKAGAKI, S., WYPYCH, F., 2017b. Immobilization of a cationic manganese(III) porphyrin on lithium gordaite (LiZn4(OH)6(SO4)Cl·6H2O), a layered hydroxide salt with cation exchange capacity. **Applied Clay Science** 139, 108–111. https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.01.010

MATSUSHIMA, I., 2000. Carbon Steel - Corrosion by Seawater, in: REVIE, R.W. (Ed.), **Uhlig's Corrosion Handbook**. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, pp. 545–553. https://doi.org/10.1002/9780470872864

MCINTYRE, N.S., ZETARUK, D.G., 1977. X-ray photoelectron spectroscopic studies of iron oxides. **Analytical Chemistry** 49, 1521–1529. https://doi.org/10.1021/ac50019a016

MISAWA, T., HASHIMOTO, K., SHIMODAIRA, S., 1974. The mechanism of formation of iron oxide and oxyhydroxides in aqueous solutions at room temperature. **Corrosion Science** 14, 131–149. https://doi.org/10.1016/S0010-938X(74)80051-X

MOGHADDAM, P.N., AMINI, R., KARDAR, P., RAMEZANZADEH, B., 2021. Synergistic corrosion inhibition effects of the non-hazardous cerium nitrate and tannic acid polyphenolic molecules on the surface of mild-steel in chloride-containing solution: Detailed surface and electrochemical explorations. **Journal of Molecular Liquids** 322, 114510. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114510

MOHAMMADI, I., IZADI, M., SHAHRABI, T., FATHI, D., FATEH, A., 2019. Enhanced epoxy coating based on cerium loaded Na-montmorillonite as active anti-corrosive nanoreservoirs for corrosion protection of mild steel: Synthesis, characterization, and electrochemical behavior. **Progress in Organic Coatings** 131, 119–130. https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2019.02.016

MOMMA, K., IZUMI, F., 2011. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. **Journal of Applied Crystallography** 44, 1272–1276. https://doi.org/10.1107/S0021889811038970

MONTEMOR, M.F., 2014. Functional and smart coatings for corrosion protection: A review of recent advances. **Surface and Coatings Technology** 258, 17–37. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.06.031

MONTEMOR, M.F., SNIHIROVA, D. V., TARYBA, M.G., LAMAKA, S. V., KARTSONAKIS, I.A., BALASKAS, A.C., KORDAS, G.C., TEDIM, J., KUZNETSOVA, A., ZHELUDKEVICH, M.L., FERREIRA, M.G.S., 2012. Evaluation of self-healing ability in protective coatings modified with combinations of layered double hydroxides and cerium molibdate nanocontainers filled with corrosion inhibitors. **Electrochimica Acta** 60, 31–40. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.10.078

MOTTE, C., POELMAN, M., ROOBROECK, A., FEDEL, M., DEFLORIAN, F., OLIVIER, M.G., 2012. Improvement of corrosion protection offered to galvanized steel by incorporation of lanthanide modified nanoclays in silane layer. **Progress in Organic Coatings** 74, 326-333. https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2011.12.001

MOULDER, J.F., STICKLE, W.F., SOBOL, P.E., BOMBEN, K.D., 1995. **Handbook of X Ray Photoelectron Spectroscopy: A Reference Book of Standard Spectra for**

Identification and Interpretation of XPS Data. Perkin-Elmer Corporation, Hawthorne, CA, U.S.A.

MU, G., LI, X., QU, Q., ZHOU, J., 2006. Molybdate and tungstate as corrosion inhibitors for cold rolling steel in hydrochloric acid solution. **Corrosion Science** 48, 445-459. https://doi.org/10.1016/j.corsci.2005.01.013

NAKAGAKI, S., MACHADO, G.S., STIVAL, J.F., DOS SANTOS, E.H., SILVA, G.M., WYPYCH, F., 2021. Natural and synthetic layered hydroxide salts (LHS): Recent advances and application perspectives emphasizing catalysis. **Progress in Solid State Chemistry** 64, 100335. https://doi.org/10.1016/j.progsolidstchem.2021.100335

NAKAMOTO, K., 2009. **Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds - Part B**, 6 ed. ed. John Wiley & Sons, New Jersey. https://doi.org/10.1002/9780470405888

NAMDURI, H., NASRAZADANI, S., 2008. Quantitative analysis of iron oxides using Fourier transform infrared spectrophotometry. **Corrosion Science** 50, 2493–2497. https://doi.org/10.1016/j.corsci.2008.06.034

NASDALA, L., 1998. Gordaite [Zn4Na(OH)6(SO4)Cl·6H2O]: Second occurrence in the Juan de Fuca Ridge, and new data. **American Mineralogist** 83, 1111-1116. https://doi.org/10.2138/am-1998-9-1020

NEWMAN, S.P., JONES, W., 1998. Synthesis, characterization and applications of layered double hydroxides containing organic guests. **New Journal of Chemistry** 22, 105-115. https://doi.org/10.1039/a708319j

NEWMAN, S.P., JONES, W., 1999. Comparative Study of Some Layered Hydroxide Salts Containing Exchangeable Interlayer Anions. **Journal of Solid State Chemistry** 148, 26–40.

NICKOLOV, Z., IVANOV, I., GEORGIEV, G., STOILOVA, D., 1996. Raman study of complexation in aqueous solutions of magnesium acetate. **Journal of Molecular Structure** 377, 13–17. https://doi.org/10.1016/0022-2860(95)09079-7

NIKOLIĆ, V.D., ILIĆ, D.P., NIKOLIĆ, L.B., STANOJEVIĆ, L.P., CAKIĆ, M.D., TAČIĆ, A.D., ILIĆ-STOJANOVIĆ, S.S., 2014. The synthesis and characterization of iron(II) gluconate. **Advanced technologies** 3, 16–24.

ORAZEM, TRIBOLLET, 2017. **Electrochemical Impedance Spectroscopy**, 2 edition. ed. John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey. https://doi.org/10.1002/9781119363682

OZEKI, T., KIHARA, H., IKEDA, S., 1988. Study of equilibria in 0.03 mM molybdate acidic aqueous solutions by factor analysis applied to ultraviolet spectra. **Analytical Chemistry** 60, 2055–2059. https://doi.org/https://doi.org/10.1021/ac00170a014

PALMER, S.J., FROST, R.L., AYOKO, G., NGUYEN, T., 2008. Synthesis and Raman spectroscopic characterisation of hydrotalcite with CO32− and (MoO4)2− anions in

the interlayer. **Journal of Raman Spectroscopy** 39, 395–401. https://doi.org/10.1002/jrs.1838

PAPAVINASAM, S., 2011. Corrosion Inhibitors, in: Revie, R.W. (Ed.), **Uhlig's Corrosion Handbook.** John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, pp. 1–1285. https://doi.org/10.1002/9780470872864

PHURUANGRAT, A., THONGTEM, T., THONGTEM, S., 2009. Preparation, characterization and photoluminescence of nanocrystalline calcium molybdate. **Journal of Alloys and Compounds** 481, 568–572. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.03.037

POPOOLA, P.A.I., OMOTAYO, S., LOTO, C.A., POPOOLA, O.M., 2013. Inhibitive Action of Ferrous Gluconate on Aluminum Alloy in Saline Environment. **Advances in Materials Science and Engineering** 2013, 639071. https://doi.org/10.1155/2013/639071

PORTA, P., MORPURGO, S., 1995. Cu/Zn/Co/Al/Cr-containing hydrotalcite-type anionic clays. **Applied Clay Science** 10, 31-44. https://doi.org/10.1016/0169-1317(95)00019-Z

POZNYAK, S.K., TEDIM, J., RODRIGUES, L.M., SALAK, A.N., ZHELUDKEVICH, M.L., DICK, L.F.P., FERREIRA, M.G.S., 2009. Novel inorganic host layered double hydroxides intercalated with guest organic inhibitors for anticorrosion applications. **ACS Applied Materials and Interfaces** 1, 2353–2362. https://doi.org/10.1021/am900495r

PREBAN, A.G., 1992. Carbon Steels, in: **ASM Handbook - Corrosion**. ASM International, USA, pp. 1225–1247.

QIU, X., SASAKI, K., HIRAJIMA, T., IDETA, K., MIYAWAKI, J., 2014. One-step synthesis of layered double hydroxide-intercalated gluconate for removal of borate. **Separation and Purification Technology** 123, 114–123. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2013.12.031

QU, J., ZHANG, Q., LI, X., HE, X., SONG, S., 2016. Mechanochemical approaches to synthesize layered double hydroxides: A review. **Applied Clay Science** 119, 185–192. https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.10.018

RAHIMI, S., MOATTARI, R.M., RAJABI, L., DERAKHSHAN, A.A., KEYHANI, M., 2015. Iron oxide/hydroxide (α,γ-FeOOH) nanoparticles as high potential adsorbents for lead removal from polluted aquatic media. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry** 23, 33–43. https://doi.org/10.1016/j.jiec.2014.07.039

RANI, B.E.A., BASU, B.B.J., 2012. Green Inhibitors for Corrosion Protection of Metals and Alloys: An Overview. **International Journal of Corrosion** 2012, 1–15. https://doi.org/10.1155/2012/380217

REFAIT, PH., ABDELMOULA, M., GÉNIN, J.-M.R., 1998. Mechanisms of formation and structure of green rust one in aqueous corrosion of iron in the presence of chloride ions. **Corrosion Science** 40, 1547-1560. https://doi.org/10.1016/S0010-938X(98)00066-3

REN, B., CHEN, Y., LI, Y., LI, W., GAO, S., LI, H., CAO, R., 2020. Rational design of metallic anti-corrosion coatings based on zinc gluconate@ZIF-8. **Chemical Engineering Journal** 384, 1–10. https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123389

REVIE, R.W., UHLIG, H.H., 2008. **Corrosion and Corrosion Control: An Introduction to Corrosion Science and Engineering**, 4th ed. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, USA. https://doi.org/10.1002/9780470277270

SAMADZADEH, M., BOURA, S.H., PEIKARI, M., KASIRIHA, S.M., ASHRAFI, A., 2010. A review on self-healing coatings based on micro/nanocapsules. **Progress in Organic Coatings** 68, 159–164. https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2010.01.006

SAMADZADEH, M., BOURA, S.H., PEIKARI, M., ASHRAFI, A., KASIRIHA, M., 2011. Tung oil: An autonomous repairing agent for self-healing epoxy coatings. **Progress in Organic Coatings** 70, 383–387. https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2010.08.017

SANDER, J., 2010. **Anticorrosive Coatings**. Vincentz Network, Hanover.

SCHWEITZER, P.A., 2006. **Paint and Coatings: Applications and Corrosion Resistance**. Taylor & Francis Group, Boca Raton, Florida.

SERDAROĞLU, G., KAYA, S., TOUIR, R., 2020. Eco-friendly sodium gluconate and trisodium citrate inhibitors for low carbon steel in simulated cooling water system: Theoretical study and molecular dynamic simulations. **Journal of Molecular Liquids** 319, 114108. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114108

SHANG, Z., ZHU, J., 2021. Overview on plant extracts as green corrosion inhibitors in the oil and gas fields. **Journal of Materials Research and Technology** 15, 5078–5094. https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.10.095

SHCHUKIN, D.G., LAMAKA, S. V., YASAKAU, K.A., ZHELUDKEVICH, M.L., FERREIRA, M.G.S., MÖHWALD, H., 2008. Active anticorrosion coatings with halloysite nanocontainers. **Journal of Physical Chemistry C** 112, 958–964. https://doi.org/10.1021/jp076188r

SHIBLI, S.M.A., KUMARY, V.A., 2004. Inhibitive effect of calcium gluconate and sodium molybdate on carbon steel. **Anti-Corrosion Methods and Materials** 51, 277–281. https://doi.org/10.1108/00035590410541355

SIEBECKER, M.G., SPARKS, D.L., 2017. Structural Differentiation between Layered Single (Ni) and Double Metal Hydroxides (Ni–Al LDHs) Using Wavelet Transformation. **The Journal of Physical Chemistry A** 121, 6992–6999. https://doi.org/10.1021/acs.jpca.7b07940

SILVA, G.M., 2020. **Síntese, caracterização e reatividade de hidroxissais lamelares do tipo gordaíta.** Dissertação (Mestrado em Química) – Departamento de Química da Universidade Federal do Paraná, Curitiba.

SONAWANE, S.H., BHANVASE, B.A., JAMALI, A.A., DUBEY, S.K., KALE, S.S., PINJARI, D. V., KULKARNI, R.D., GOGATE, P.R., PANDIT, A.B., 2012. Improved active anticorrosion coatings using layer-by-layer assembled ZnO nanocontainers with benzotriazole.

Chemical Engineering Journal 189–190, 464–472. https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.02.076

SOTILES, A.R., BAIKA, L.M., GRASSI, M.T., WYPYCH, F., 2019. Cation Exchange Reactions in Layered Double Hydroxides Intercalated with Sulfate and Alkaline Cations (A(H2O)6)[M2+ 6Al3(OH)18(SO4)2]·6H2O (M2+ = Mn, Mg, Zn; A+ = Li, Na, K). **Journal of the American Chemical Society** 141, 531–540. https://doi.org/10.1021/jacs.8b11389

SOTILES, A.R., WYPYCH, F., 2019. Converting Mn/Al layered double hydroxide anion exchangers into cation exchangers by topotactic reactions using alkali metal sulfate solutions. **Chemical Communications** 55, 7824–7827. https://doi.org/10.1039/c9cc03491a

STÄHLIN, W., OSWALD, H.R., 1970. The crystal structure of zinc hydroxide nitrate, Zn5(OH)8(NO3)2.2H2O. **Acta Crystallographica Section B** 26, 860-863. https://doi.org/10.1107/S0567740870003230

STANIMIROVA, T., 2019. Exchange reactions of zinc hydroxide-sulfate minerals in halide solutions. **Applied Clay Science** 168, 396–408. https://doi.org/10.1016/j.clay.2018.12.010

STRANICK, M.A., 1984. The Corrosion Inhibition of Metals by Molybdate Part I. Mild Steel. **Corrosion** 40, 296–302. https://doi.org/10.5006/1.3581956

SURYANARAYANA, C., RAO, K.C., KUMAR, D., 2008. Preparation and characterization of microcapsules containing linseed oil and its use in self-healing coatings. **Progress in Organic Coatings** 63, 72–78. https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2008.04.008

SZABÓ, T., TELEGDI, J., NYIKOS, L., 2015. Linseed oil-filled microcapsules containing drier and corrosion inhibitor - Their effects on self-healing capability of paints. **Progress in Organic Coatings** 84, 136–142. https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2015.02.020

TANAKA, K., KOZAI, N., YAMASAKI, S., OHNUKI, T., KAPLAN, D.I., GRAMBOW, B., 2019. Adsorption mechanism of ReO4− on Ni–Zn layered hydroxide salt and its application to removal of ReO4− as a surrogate of TcO4−. **Applied Clay Science** 182, 105282. https://doi.org/10.1016/j.clay.2019.105282

TEDIM, J., POZNYAK, S.K., KUZNETSOVA, A., RAPS, D., HACK, T., ZHELUDKEVICH, M.L., FERREIRA, M.G.S., 2010. Enhancement of active corrosion protection via combination of inhibitor-loaded nanocontainers. **ACS Applied Materials and Interfaces** 2, 1528–1535. https://doi.org/10.1021/am100174t

TEDIM, J., KUZNETSOVA, A., SALAK, A.N., MONTEMOR, F., SNIHIROVA, D., PILZ, M., ZHELUDKEVICH, M.L., FERREIRA, M.G.S., 2012. Zn-Al layered double hydroxides as chloride nanotraps in active protective coatings. **Corrosion Science** 55, 1–4. https://doi.org/10.1016/j.corsci.2011.10.003

TOUIR, R., CENOUI, M., EL BAKRI, M., TOUHAMI, M.E., 2008. Sodium gluconate as corrosion and scale inhibitor of ordinary steel in simulated cooling water. **Corrosion Science** 50, 1530–1537. https://doi.org/10.1016/j.corsci.2008.02.011

TRIVEDI, M.K., DIXIT, N., PANDA, P., SETHI, K.K., JANA, S., 2017. In-depth investigation on physicochemical and thermal properties of magnesium (II) gluconate using spectroscopic and thermoanalytical techniques. **Journal of Pharmaceutical Analysis** 7, 332–337. https://doi.org/10.1016/j.jpha.2017.03.006

TWU, J., DUTTA, P.K., 1992. Raman Spectroscopic Studies of Intercalated Molybdate Ions in Layered Metal Hydroxides. **Chemistry of Materials** 4, 398–401. https://doi.org/10.1021/cm00020a031

UMOREN, S.A., SOLOMON, M.M., MADHANKUMAR, A., OBOT, I.B., 2020. Exploration of natural polymers for use as green corrosion inhibitors for AZ31 magnesium alloy in saline environment. **Carbohydrate Polymers** 230, 115466. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.115466

VERA, R., GUERRERO, F., DELGADO, D., ARAYA, R., 2013. Atmospheric corrosion of galvanized steel and precipitation runoff from zinc in a marine environment. **Journal of the Brazilian Chemical Society** 24, 449–458. https://doi.org/10.5935/0103-5053.20130060

VERBRUGGEN, H., BAERT, K., TERRYN, H., DE GRAEVE, I., 2019. Molybdate-phosphate conversion coatings to protect steel in a simulated concrete pore solution. **Surface and Coatings Technology** 361, 280–291. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.09.056

VERMA, C., EBENSO, E.E., BAHADUR, I., QURAISHI, M.A., 2018. An overview on plant extracts as environmental sustainable and green corrosion inhibitors for metals and alloys in aggressive corrosive media. **Journal of Molecular Liquids** 266, 577–590. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.06.110

VUKASOVICH, M.S., ROBITAILLE, D.R., 1977. Corrosion inhibition by sodium molybdate. **Journal of the Less Common Metals** 54, 437–448. https://doi.org/10.1016/0022-5088(77)90066-2

VUKASOVICH, M.S., FARR, J.P.G., 1986. Molybdate in Corrosion Inhibition - A Review. **Polyhedron** 5, 551–559. https://doi.org/10.1016/S0277-5387(00)84963-3

WALTER, G.W., 1986. A critical review of the protection of metals by paints. **Corrosion Science** 26, 27–38. https://doi.org/10.1016/0010-938X(86)90120-4

WANG, H., AKID, R., 2008. Encapsulated cerium nitrate inhibitors to provide high-performance anti-corrosion sol–gel coatings on mild steel. **Corrosion Science** 50, 1142–1148. https://doi.org/10.1016/j.corsci.2007.11.019

WANG, L., ZHANG, G.H., SUN, Y.J., ZHOU, X.W., CHOU, K.C., 2016. Preparation of Ultrafine β-MoO3 from Industrial Grade MoO3 Powder by the Method of Sublimation. **Journal of Physical Chemistry C** 120, 19821–19829. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b05982

WANG, WU, W., SUN, W., YANG, Z., WANG, S., LIU, G., 2019. Partially dehydrated zinc hydroxide sulfate nanoplates reinforced coating for corrosion protection. **Chemical Engineering Journal** 373, 8–22. https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.05.024

WHITE, S.R., SOTTOS, N.R., GEUBELLE, P.H., MOORE, J.S., KESSLER, M.R., SRIRAM, S.R., BROWN, E.N., VISWANATHAN, S., 2001. Autonomic healing of polymer composites. **Nature** 409, 794–797. https://doi.org/10.1038/35057232

WILHELM, M., QUEVEDO, M.C., SUSHKOVA, A., GALVÃO, T.L.P., BASTOS, A., FERREIRA, M., TEDIM, J., 2020. Hexacyanoferrate-Intercalated Layered Double Hydroxides as Nanoadditives for the Detection of Early-Stage Corrosion of Steel: The Revival of Prussian blue. **European Journal of Inorganic Chemistry** 2020, 2063–2073. https://doi.org/10.1002/ejic.202000144

WORLD STEEL ASSOCIATION, 2021. **Total production of crude steel - 2021**. Disponível em: <https://www.worldsteel.org/steel-by-topic/statistics/annual-production-steel-data>. Acesso em: 19 de maio de 2021.

WORMWELL, F., MERCER, A.D., 2007. Sodium benzoate and other metal benzoates as corrosion-inhibitors in water and in aqueous solutions. **Journal of Applied Chemistry** 2, 150-160. https://doi.org/10.1002/jctb.5010020307

WU, Y., YAN, R., DUAN, Y., QIU, J., CHEN, T., MA, H., 2021. An environmental-friendly tannic acid/Zn conversion film with a good corrosion protection for iron. **Surfaces and Interfaces** 24, 101078. https://doi.org/10.1016/j.surfin.2021.101078

XHANARI, K., FINŠGAR, M., 2019. Organic corrosion inhibitors for aluminum and its alloys in chloride and alkaline solutions: A review. **Arabian Journal of Chemistry** 12, 4646–4663. https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2016.08.009

YANG, J., KELLER, M.W., MOORE, J.S., WHITE, S.R., SOTTOS, N.R., 2008. Microencapsulation of Isocyanates for Self-Healing Polymers. **Macromolecules** 41, 9650–9655. https://doi.org/10.1021/ma801718v

ZEHRA, S., MOBIN, M., ASLAM, R., LGAZ, H., CHUNG, I.M., 2021. Assessment of biodegradable glycine and glutamic acid based ionic liquids as mild steel corrosion inhibitors in acid solution: an experimental and theoretical approach. **Journal of Molecular Structure** 1240, 130505. https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2021.130505

ZHAO, Y., ZHANG, W., LIAO, L., WANG, S., LI, W., 2012. Self-healing coatings containing microcapsule. **Applied Surface Science** 258, 1915–1918. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.06.154

ZHELUDKEVICH, M.L., SHCHUKIN, D.G., YASAKAU, K.A., MÖHWALD, H., FERREIRA, M.G.S., 2007. Anticorrosion coatings with self-healing effect based on nanocontainers impregnated with corrosion inhibitor. **Chemistry of Materials** 19, 402–411. https://doi.org/10.1021/cm062066k

ZHELUDKEVICH, M.L., POZNYAK, S.K., RODRIGUES, L.M., RAPS, D., HACK, T., DICK, L.F., NUNES, T., FERREIRA, M.G.S., 2010. Active protection coatings with layered double

hydroxide nanocontainers of corrosion inhibitor. **Corrosion Science** 52, 602–611. https://doi.org/10.1016/j.corsci.2009.10.020

ZHELUDKEVICH, M.L., TEDIM, J., FERREIRA, M.G.S., 2012. "Smart" coatings for active corrosion protection based on multi-functional micro and nanocontainers. **Electrochimica Acta** 82, 314–323. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.04.095

ZHOU, Y., ZUO, Y., 2015. The inhibitive mechanisms of nitrite and molybdate anions on initiation and propagation of pitting corrosion for mild steel in chloride solution. **Applied Surface Science** 353, 924–932. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.07.037

ZUBAIR, M., DAUD, M., MCKAY, G., SHEHZAD, F., AL-HARTHI, M.A., 2017. Recent progress in layered double hydroxides (LDH)-containing hybrids as adsorbents for water remediation. **Applied Clay Science** 143, 279–292. https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.04.002

APÊNDICE I

TABELA A: Resultados dos parâmetros elétricos obtidos após o ajuste dos dados de EIS para o aço imerso em solução de NaCl 0,05 mol/L com inibidores Molibdato/Gluconato em diferentes proporções, após 1 h, 24 h e 7 dias de imersão. Os valores de χ^2 indicam a qualidade dos ajustes.

Amostra	Tempo de imersão	R_S ($k\Omega.cm^2$)	R_P ($k\Omega.cm^2$)	CPE_{DC}		χ^2
				Q_{DC} ($F.cm^{-2}.s^{\alpha-1}$)	α_{DC}	
100%Gluc	**1 h**	0,10	26,5	$1,5x10^{-4}$	0,82	$4,0x10^{-3}$
	24 h	0,10	12,4	$4,3x10^{-4}$	0,81	$1,9x10^{-3}$
	7 dias	0,12	10,2	$8,0x10^{-4}$	0,75	$2,4x10^{-3}$
20%Molib/ 80%Gluc	**1 h**	0,08	52,2	$1,1x10^{-4}$	0,86	$1,4x10^{-3}$
	24 h	0,06	22,8	$3,5x10^{-4}$	0,82	$3,0x10^{-3}$
	7 dias	0,08	15,7	$7,5x10^{-4}$	0,74	$5,5x10^{-3}$
50%Molib/ 50%Gluc	**1 h**	0,10	46,0	$1,3x10^{-4}$	0,82	$4,5x10^{-3}$
	24 h	0,11	25,4	$3,1x10^{-4}$	0,81	$5,3x10^{-3}$
	7 dias	0,10	11,4	$8,4x10^{-4}$	0,75	$5,6x10^{-3}$
80%Molib/ 20%Gluc	**1 h**	0,09	119,3	$1,8x10^{-4}$	0,79	$4,1x10^{-3}$
	24 h	0,07	157,6	$1,9x10^{-4}$	0,80	$1,4x10^{-2}$
	7 dias	0,14	28,2	$7,0x10^{-4}$	0,84	$1,0x10^{-2}$
100%Molib	**1 h**	0,09	42,1	$2,9x10^{-4}$	0,81	$1,4x10^{-2}$
	24 h	0,09	137,8	$2,6x10^{-4}$	0,77	$1,7x10^{-3}$
	7 dias	0,14	112,4	$3,5x10^{-4}$	0,75	$2,1x10^{-3}$

APÊNDICE II

TABELA B: Resultados dos parâmetros elétricos obtidos após o ajuste dos dados de EIS para o aço imerso em solução de NaCl 0,05 mol/L contendo nanorreservatórios HDL-Gluc e HSL-Molib em diferentes proporções, após 1 h, 24 h e 7 dias de imersão. Os valores de χ^2 indicam a qualidade dos ajustes.

Amostra	Tempo de imersão	R_S ($k\Omega.cm^2$)	R_P ($k\Omega.cm^2$)	CPE_{DC}		χ^2
				Q_{DC} ($F.cm^{-2}.s^{\alpha-1}$)	α_{DC}	
HDL 100%Gluc	**1 h**	0,10	7,4	$2,4x10^{-4}$	0,72	$5,1x10^{-3}$
	24 h	0,08	21,9	$1,6x10^{-4}$	0,75	$2,9x10^{-3}$
	7 dias	0,08	12,6	$1,7x10^{-4}$	0,69	$1,4x10^{-3}$
HSL+HDL 50%Molib/ 50%Gluc	**1 h**	0,12	10,5	$2,1x10^{-4}$	0,73	$5,7x10^{-3}$
	24 h	0,08	25,9	$1,3x10^{-4}$	0,78	$2,8x10^{-3}$
	7 dias	0,07	10,1	$1,6x10^{-4}$	0,74	$1,3x10^{-3}$
HSL+HDL 80%Molib/ 20%Gluc	**1 h**	0,09	20,3	$1,7x10^{-4}$	0,72	$2,1x10^{-3}$
	24 h	0,07	17,0	$1,2x10^{-4}$	0,78	$7,4x10^{-4}$
	7 dias	0,08	15,3	$1,5x10^{-4}$	0,66	$1,1x10^{-3}$
HSL 100%Molib	**1 h**	0,06	16,1	$3,0x10^{-4}$	0,65	$1,8x10^{-2}$
	24 h	0,06	12,7	$3,1x10^{-4}$	0,66	$5,0x10^{-3}$
	7 dias	0,08	6,1	$3,3x10^{-4}$	0,57	$3,2x10^{-3}$

ANEXO I - Atuação & Produção Científica

1. *Intercâmbio acadêmico*

- **Período de doutorado sanduíche na Universidade de Aveiro, em Portugal**, sob supervisão do Prof. Dr. João André da Costa Tedim, no âmbito do projeto CAPES – PrInt - Programa Institucional de Internacionalização, número 88887.468259/2019-00, no período entre março de 2020 e março de 2021.

2. *Artigos científicos*

- **Artigo científico publicado no periódico ACS Applied Materials and Interfaces (F.I.: 9,2):** "Zinc-Layered Hydroxide Salt Intercalated with Molybdate Anions as a New Smart Nanocontainer for Active Corrosion Protection of Carbon Steel" (Abril/2020) – DOI: https://doi.org/10.1021/acsami.0c02378

- **Artigo científico publicado no periódico Journal of Solid State Chemistry (F.I.: 3,5):** "Synthesis and characterization of gordaite, osakaite and simonkolleite by different methods - Comparison, phase interconversion, and potential corrosion protection applications" (Julho/2020) – DOI: https://doi.org/10.1016/j.jssc.2020.121595

- **Artigo científico de revisão publicado no periódico Applied Clay Science (F.I.: 5,5):** "Layered materials as nanocontainers for active corrosion protection: A brief review" (Maio/2022) – DOI: https://doi.org/10.1016/j.clay.2022.106537

- **Artigo científico em finalização:** "Combined use of a layered hydroxide salt (LHS) intercalated with molybdate and a layered double hydroxide (LDH) intercalated with gluconate for active corrosion protection of carbon steel".

3. *Congressos:*

- **Participação na III Reunião sobre Argilas Aplicadas - III RAA** (São Paulo/SP – Julho/2017).

- **Trabalho apresentado no formato de pôster no XVIII encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais (SBPMat):** "Layered hydroxide salt as a smart nanocontainer of molybdate for use in active corrosion protection" (Balneário Camboriú/SC - Setembro/2019).

- **Apresentação oral de trabalho, ao modo remoto, no INTERCORR 2021:** "Synergistic effect of a combination of layered hydroxide salt and layered double hydroxide containing different corrosion inhibitors for active corrosion protection of carbon steel" (Julho/2021).

- **Participação na X Semana Acadêmica de Engenharia de Materiais – USP** (Lorena/SP – Setembro/2021).

4. ***Palestras:***

- **Apresentação de palestra** intitulada "Proteção contra a corrosão: Revestimentos Inteligentes" na X Semana Acadêmica de Engenharia de Materiais – USP (Lorena/SP – Setembro/2021).

- **Apresentação de palestra** intitulada "Proteção contra a corrosão: Revestimentos Inteligentes" no Núcleo de Estudos de Eletroquímica, Superfície e Corrosão (NEESC) da UFTM (Dezembro/2021).

5. ***Premiações / destaques:***

- **Premiação de Artigo Destaque pela Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais (SBPMat):** "Nanorreservatórios para revestimentos inteligentes anticorrosivos" (Junho/2020) – Link da publicação: https://www.sbpmat.org.br/pt/artigo-em-destaque-nanorreservatorios-para-revestimentos-inteligentes-anticorrosivos/

- **Notícia sobre a pesquisa científica deste projeto de doutorado no site da UFPR: "**Pesquisa da UFPR estuda nanorevestimentos inteligentes contra corrosão" (Agosto/2020) – Link da publicação: https://www.ufpr.br/portalufpr/noticias/pesquisa-da-ufpr-estuda-nanorevestimentos-inteligentes-contra-corrosao/

ACS APPLIED MATERIALS & INTERFACES

www.acsami.org Research Article

Zinc-Layered Hydroxide Salt Intercalated with Molybdate Anions as a New Smart Nanocontainer for Active Corrosion Protection of Carbon Steel

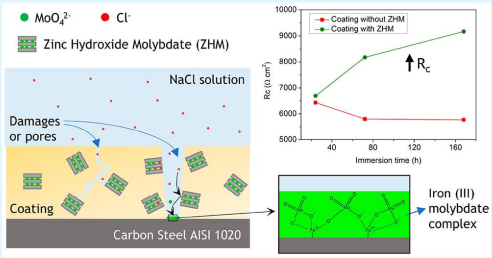
Débora Abrantes Leal,* Fernando Wypych, and Cláudia Eliana Bruno Marino

Cite This: ACS Appl. Mater. Interfaces 2020, 12, 19823−19833 Read Online

ACCESS | Metrics & More | Article Recommendations | Supporting Information

Downloaded via Débora Leal on May 1, 2020 at 02:27:09 (UTC).
See https://pubs.acs.org/sharingguidelines for options on how to legitimately share published articles.

ABSTRACT: The use of smart nanocontainers to store corrosion inhibitors in coatings significantly increases the efficiency and durability of the coating, providing active corrosion protection. Here we report the synthesis of a zinc-layered hydroxide salt (LHS) and its use as a novel nanocontainer for this purpose, storing the corrosion inhibitor molybdate in the interlayer region of the LHS. Layered zinc hydroxide molybdate (ZHM) was obtained by anion-exchange reactions using layered zinc hydroxide acetate (ZHA) as a precursor, obtained by alkaline coprecipitation. The release behavior of molybdate from the ZHM nanocontainers in aqueous NaCl solution (0.05 mol/L) was evaluated using UV−vis absorption spectroscopy. The molybdate release from the ZHM nanocontainers was realized by the anion-exchange mechanism, where chloride anions replaced intercalated molybdate anions. The release was fast in the first minutes of exposure, followed by a controlled release afterward, reaching about 35% of cumulative amount of released molybdate after 30 days of exposure. The anticorrosion effect provided by the ZHM nanocontainers for carbon steel was investigated by electrochemical impedance spectroscopy. The steel substrate was coated with an epoxy resin loaded with ZHM nanocontainers (5 wt %) and immersed in an NaCl solution (0.05 mol/L) to evaluate the active mechanisms of inhibition and the anticorrosion properties of the loaded coating in comparison with a neat coating (blank). The coating loaded with ZHM nanocontainers presented the best corrosion protection performance, exhibiting an increase of R_C (coating resistance) with the immersion time and superior R_P (polarization resistance) for all the measured periods, compared to the blank. This effect is a consequence of the double mechanism of protection provided by the ZHM nanocontainers: (i) stimulus-response release of molybdate and its active inhibition in the scratched region by the formation of an insoluble protective film, simultaneously with (ii) removal of the corrosive chloride species from the medium.



KEYWORDS: *nanocontainers, layered hydroxide salts, smart coating, carbon steel, active corrosion protection*

1. INTRODUCTION

Smart materials exhibit a self-actuation mechanism[1−4] and/or stimulus-response properties,[5−7] being sensitive to a specific stimulus, like temperature, light, magnetic field, electric field, mechanical stress, pH, or ionic concentration. The science uses these intrinsic sensitive properties of the smart materials to tune and develop the desired response to a specific stimulus, creating very functional devices and systems, demanded in various areas with different applications. The research and development of these smart systems have allowed technological advances to a wide range of applications, like drug delivery systems,[8,9] biosensors,[8,10] water treatment devices,[6] energy generation and storage,[11] aeronautical industry,[12] and anticorrosion coatings.[4,5,13−15]

The use of coatings is the method most applied for corrosion protection of metallic substrates due to their low cost, easy application, and versatility. The protection provided by traditional coatings is a passive barrier that prevents contact between the metallic surface and the corrosive environment.[16] Nevertheless, passive coatings lose this protective property when the coating film is physically damaged or degraded in service, presenting pores or fissures that allow permeation of water and corrosive species to the metallic substrate. In addition, the incorporation of corrosion inhibitors directly in the coating formulation in an attempt to improve protection has some limitations, since the corrosion inhibitor can react with the components of the coating formulation, losing its

Received: February 7, 2020
Accepted: April 6, 2020
Published: April 16, 2020



ACS Publications © 2020 American Chemical Society

https://dx.doi.org/10.1021/acsami.0c02378
ACS Appl. Mater. Interfaces 2020, 12, 19823−19833

Journal of Solid State Chemistry 291 (2020) 121595

Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Solid State Chemistry

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jssc

Synthesis and characterization of gordaite, osakaite and simonkolleite by different methods: Comparison, phase interconversion, and potential corrosion protection applications

Débora Abrantes Leal [a,c,*], Gabriel Machado Silva [b], João Tedim [c], Fernando Wypych [b], Cláudia Eliana Bruno Marino [a]

[a] Department of Mechanical Engineering, Federal University of Paraná, 81531-980, Curitiba-PR, Brazil
[b] Department of Chemistry, Federal University of Paraná, 81531-980, Curitiba-PR, Brazil
[c] Department of Materials and Ceramic Engineering, University of Aveiro, 3810-193, Aveiro, Portugal

ARTICLE INFO

Keywords:
Layered hydroxide salts
Simonkolleite
Gordaite
Osakaite
Electrochemical synthesis
Phase interconversions

ABSTRACT

Gordaite ($NaZn_4(OH)_6SO_4Cl{\cdot}6H_2O$) is a mineral from the layered hydroxide salts (LHS) family that presents both cation- and anion-exchange properties, which is rare in this class of materials, having then called much attention lately due to its interesting potential applications. Sharing similar layered structure and composition, gordaite's non-cation-exchanger analogous such as osakaite ($Zn_4(OH)_6SO_4{\cdot}5H_2O$) and simonkolleite ($Zn_5(OH)_8Cl_2{\cdot}H_2O$) show the possibility of interconversion reactions, in dynamics that might be of interest in technological applications such as corrosion protection. The materials can act as stimuli-responsive nanocontainers for storing corrosion inhibitors between the layers that might then be released on demand and avoid corrosion reactions on metals and alloys. In this work, we study the different methodologies for obtaining these LHS by synthesizing them by the oxide hydrolysis, co-precipitation by increasing pH and electrochemical methods, and comparing the obtained results.

1. Introduction

Layered hydroxide salts (LHS) represent a class of materials that presents similar structures and properties to the well-known layered double hydroxides (LDH). Both LHS and LDH generally have anion exchange capacity due to the excess of positive charge in the layers, that is compensated by exchangeable anions that may be either intercalated between the bidimensional layers or grafted onto them, involving the formation of a chemical bond [1–5]. While LDH present two metallic cations in the intralayer domain and the charges generated when divalent cations are partially replaced with trivalent cations, the LHS show only divalent metallic cations in the layer structure and the charge is generated when part of the hydroxide anions coordinated to the M^{2+} cations are removed from the structure. The LHS generic formula may be written as $M^{2+}(OH)_{2-x}(A^{n-})_{x/n}{\cdot}yH_2O$, where A^{n-} is the counter-anion, forming then, the main layer structures, that stack onto one another interacting through van der Waals and electrostatic forces, resulting in the final layered crystal. The excess of positively electric charges on the LHS layers may be either a consequence of the substitution of part of the hydroxides bonded to the metallic cation by other neutral chemical species (*viz.* H_2O in aqueous solutions), which is then compensated by the intercalation of negatively charged chemical species in the interlayer space (as in zinc hydroxide nitrate - $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2{\cdot}2H_2O$), or by the substitution of these hydroxide ligands by the anions themselves, resulting in the formation of chemical bonds between the hydroxide layer and the anion in the process called grafting [1,6].

The main advantages of LHS related to LDH are the simpler synthetic processes [7–9], without the need for a complex apparatus to supply a continuous flow of inert gas and a constant pH during the entire process of synthesis to avoid the undesirable co-intercalation of carbonate [10], and the possibility to use a single metal to obtain the layered material.

LHS can also be found in nature like zinc hydroxide chloride or simonkolleite (SMK - $Zn_5(OH)_8Cl_2{\cdot}H_2O$), zinc hydroxide sulfate or osakaite (OSK - $Zn_4(SO_4)(OH)_6{\cdot}5H_2O$), for instance. These minerals are commonly found in zinc mines and deposits of corrosion products of zinc and galvanized steel in industrial and marine environments [11–13]. These minerals display an interesting layered structure, which consists of a brucite-like layer, with a fraction of the Zn^{2+} octahedra (^{oct}Zn) sites

* Corresponding author. Department of Mechanical Engineering, Federal University of Paraná, 81531-980, Curitiba-PR, Brazil.
E-mail addresses: deboraleal0506@gmail.com, deboraleal@ufpr.br (D.A. Leal).

https://doi.org/10.1016/j.jssc.2020.121595
Received 25 May 2020; Received in revised form 14 July 2020; Accepted 17 July 2020
Available online 22 July 2020
0022-4596/© 2020 Elsevier Inc. All rights reserved.

Applied Clay Science 225 (2022) 106537

Contents lists available at ScienceDirect

Applied Clay Science

journal homepage: www.elsevier.com/locate/clay

Review article

Layered materials as nanocontainers for active corrosion protection: A brief review

Débora Abrantes Leal [a,*], Alena Kuznetsova [b], Gabriel Machado Silva [c], João Tedim [d], Fernando Wypych [c], Cláudia Eliana Bruno Marino [a]

[a] Department of Mechanical Engineering, Federal University of Paraná, 81531-980 Curitiba-PR, Brazil
[b] Smallmatek - Small Materials and Technologies Lda., Rua dos Canhas, 3810-075 Aveiro, Portugal
[c] Department of Chemistry, Federal University of Paraná, 81531-980 Curitiba-PR, Brazil
[d] CICECO - Aveiro Institute of Materials, Department of Materials and Ceramic Engineering, University of Aveiro, 3810-193 Aveiro, Portugal

ARTICLE INFO

Keywords:
Clay minerals
Layered double hydroxides
Layered hydroxide salts
Conversion coatings
Active corrosion protection
Corrosion inhibitors

ABSTRACT

Over the past years, the use of layered materials such as clay minerals, layered double hydroxides, and layered hydroxide salts, as nanocontainers of corrosion inhibitors has grown, and these materials have proved to be very advantageous to improve the corrosion protection of metallic surfaces. The layered materials are especially advantageous for this application due to their capacity of not only releasing corrosion inhibitors on-demand to protect the metal but also capturing ionic aggressive species from the medium. The diversity of corrosion inhibitors species that can be intercalated in the interlayer space of these materials and the possibility to synthesize different layered materials (composition, structure, and morphology), using different methods, provide a high versatility to produce efficient protective systems, which are elucidated and discussed in this review. Moreover, a section on future perspectives is presented, indicating promising and still underexplored possibilities for future development trends in using layered materials for corrosion protection applications.

1. Introduction

Steels, zinc, aluminum, copper, magnesium, and corresponding alloys are examples of metals widely used in everyday life, composing from screws, wires, and prostheses to large buildings, bridges, ships, and aircraft, which are, however, subject to corrosion in different environments (Fontana, 1987; Revie and Uhlig, 2008).

(Electro)chemical corrosion is a common phenomenon associated with the degradation of metallic structures. It results from the physicochemical interaction between a metal (in its reduced state, Me^0) and its environment, involving electrochemical reactions of oxidation (anodic) and reduction (cathodic), mutually dependent. Typically, in aqueous environments, the metal (Me^0) is corroded by oxidation (Eq. 1), losing electrons (ne^-), which are consumed by the cathodic reactions. The cathodic reactions most commonly encountered in corrosion in aqueous environments are the oxygen reduction and hydrogen evolution reactions in neutral/alkaline (Eq. 2 and Eq. 4) or in acid (Eq. 3 and Eq. 5) solutions. The overall reaction of the electrochemical corrosion of a metal (Me^0) in an aqueous neutral aerated medium can be described by Eq. 6 (obtained by adding the partial anodic and cathodic reactions, Eq. 1 and Eq. 2). Additional reactions may occur, leading to the formation of metal oxides and hydroxides (Eq. 7), as well as other types of corrosion products, depending on the medium chemical composition. Fig. 1 shows a simplified schematic representation of the corrosion process of a metallic surface exposed in an aqueous neutral aerated medium, indicating the cathodic and anodic reactions, and the corrosion products generated ($Me(OH)_n$) (Revie, 2011).

$$Me_{(s)} \rightarrow Me^{n+}_{(aq)} + ne^- \quad (1)$$

$$O_{2(g)} + 2H_2O_{(l)} + 4e^- \rightarrow 4OH^-_{(aq)} \quad (2)$$

$$O_{2(g)} + 4H^+_{(aq)} + 4e^- \rightarrow 2H_2O_{(l)} \quad (3)$$

$$2H_2O_{(l)} + 2e^- \rightarrow H_{2(g)} + 2OH^-_{(aq)} \quad (4)$$

$$2H^+_{(aq)} + 2e^- \rightarrow H_{2(g)} \quad (5)$$

* Corresponding author.
E-mail address: deboraleal@ufpr.br (D.A. Leal).

https://doi.org/10.1016/j.clay.2022.106537
Received 18 January 2022; Received in revised form 18 April 2022; Accepted 28 April 2022
0169-1317/© 2022 Elsevier B.V. All rights reserved.