

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

ESCOLA DE ENGENHARIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

**SISTEMA ANTICORROSIVO PARA TINTAS, BASEADO EM CINZA
VOLANTE FUNCIONALIZADA COM ARGILA SINTÉTICA (HDL)
CONTENDO INIBIDOR**

JANINE RACHEL VISCARDI

TESE DE DOUTORADO

PORTO ALEGRE, OUTUBRO DE 2023

Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

**SISTEMA ANTICORROSIVO PARA TINTAS, BASEADO EM CINZA
VOLANTE FUNCIONALIZADA COM ARGILA SINTÉTICA (HDL) CONTENDO
INIBIDOR**

Janine Rachel Viscardi

Tese realizada sob a orientação do Prof. Dr. Luís Frederico Pinheiro Dick, apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul em preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Ciência dos Materiais.

Porto Alegre, outubro de 2023

CIP - Catalogação na Publicação

Viscardi, Janine Rachel
SISTEMA ANTICORROSIVO PARA TINTAS, BASEADO EM CINZA
VOLANTE FUNCIONALIZADA COM ARGILA SINTÉTICA (HDL)
CONTENDO INIBIDOR / Janine Rachel Viscardi. -- 2023.
123 f.
Orientador: Luis Frederico Pinheiro Dick.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal do Rio
Grande do Sul, , Porto Alegre, BR-RS, 2023.

1. Utilização de residuo industrial. 2. Cinza
volante. 3. Estudo de corrosão. 4. Hidróxidos duplos
lamelares. I. Dick, Luis Frederico Pinheiro, orient.
II. Título.

Elaborada pelo Sistema de Geração Automática de Ficha Catalográfica da UFRGS com os
dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Janine Rachel Viscardi

Sistema anticorrosivo para tintas, baseado em cinza volante funcionalizada com argila sintética (HDL) contendo inibidor

Esta tese foi analisada e julgada adequada para a obtenção do título de doutor em Ciência dos Materiais, e aprovada em sua forma final pelo Orientador e pela Banca Examinadora designada pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Orientador: Prof. Dr. Luís Frederico Pinheiro Dick

Aprovada em: 02/10/2023

Banca Examinadora

Prof. Dr. Silvio Buchner (PPGCIMAT/UFRGS)

Prof. Dr. Carlos Arthur Ferreira (UFRGS)

Prof. Dra. Idalina Vieira Aoki (USP)

Prof. Dr. Carlos Hoffmann Sampaio (Universitat Politècnica de Catalunya)

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais Alaíde Ferreira Rachel e João Vitorino Viscardi (*in memoriam*) por todo apoio, amor incondicional e incentivo durante toda a minha vida. Ao meu parceiro Carlos Anderson Oliveira de Fraga pelo amor, companheirismo e incentivo.

Ao professor Dr. Luís Frederico Pinheiro Dick pela oportunidade de poder fazer parte do seu grupo de pesquisa, pela orientação e confiança ao longo desses anos. Ao professor Dr. Gerhard Hans Knornschild pela colaboração ao longo deste trabalho.

Ao professor Dr. Edilson V. Benvenutti (IQ) e ao Dr. Lucas Bonan Gomes (LDRX) pelo auxílio e realização das análises de BET e DRX.

A Gerson Miltzarek e Pedro Zancan (LAPROM) pela contribuição na análise de distribuição do tamanho de partículas. A Viviana dos Passos da Silva, Leandro Galuschka e Silvia Andrisa de Mello Feltrin da empresa PPG pela assistência técnica com formulação de tinta.

Aos funcionários do Centro de Microscopia e Microanálise: Denise Raquel Bohn Kobelinski, Francis Almeida e Raul Gomes pelo suporte e realizações das imagens por MEV e técnica de *ion milling*.

Aos meus amigos e colegas Natália Flores Lopes, Matheus Neugebauer Motta, Carolina Remedi de Menezes, Maria de Lourdes Ilha Gomes, Ana Paula Oliveira Joaquim, Alessandra Konrath, Vinicius Cerveira, Thiago Vignoli Machado, Lucas Braga Souto, Antonio Buaczik Junior e Maria Nair Prestes dos Santos pela amizade.

Aos colegas do Laboratório de Processos Eletroquímicos e Corrosão pelo profissionalismo e apoio. A todos que de alguma forma incentivaram e se fizeram presente nesse período da minha carreira.

Aos professores da banca examinadora por terem aceitado o convite para discutir este trabalho.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil Capes pelo auxílio financeiro- Código de Financiamento 001. A CGT Eletrosul pelo auxílio no desenvolvimento deste trabalho.

SÚMARIO

AGRADECIMENTOS	III
LISTA DE FIGURAS	VIII
LISTA DE EQUAÇÕES	XIII
ABREVIATURAS	XV
RESUMO	XVII
ABSTRACT	XVIII
1. INTRODUÇÃO	19
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
2.1 A corrosão de metais	21
2.2 Inibidores de corrosão	23
2.2.1 Tipos de inibidores	23
2.3 Molibdato de sódio aplicado como inibidor de corrosão	27
2.4 Cinza volante	28
2.4.1 Caracterização de cinza volante	29
2.4.2 Cinza volante aplicada a revestimentos contra a corrosão	31
2.5 Revestimentos inteligentes	33
2.5.1 Revestimentos inteligentes para fins de inibição de corrosão	35
2.6 Hidróxidos duplos lamelares	36
2.6.1 Estrutura	36
2.6.2 Composição	37
2.6.3 Métodos de Síntese	38
2.6.4 HDLs aplicado em revestimentos inteligentes	43
2.6.5 HDLs intercalados com molibdato com finalidade anticorrosiva ..	44
2.6.6 Cinética de liberação de HDL para proteção contra corrosão	46
2.7 Medidas eletroquímicas	47
2.7.1 Voltametria cíclica	47
2.7.2 Técnica de impedância eletroquímica	47
3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	50
3.1 Considerações Gerais	50
3.2 Caracterização das cinzas volante	50
3.3 Tratamento químico superfície da cinza volante	53
3.3.1 Demais tratamentos	54

3.4 Incorporação de inibidor de corrosão na cinza volante tratada	54
3.5 Crescimento de HDL em cinzas volantes	55
3.6 Condições de troca aniônica	55
3.7 Síntese direta (Mo - HDL@CL (sint. dir.)).....	56
3.8 Quantificação de molibdato por meio de ICP-OES	56
3.9 Estudo cinético de liberação	57
3.10 Preparação dos substratos metálicos.....	57
3.11 Medida de potencial de circuito aberto	57
3.12 Ensaio de corrosão por meio de voltametria cíclica	59
3.13 Ensaio de corrosão por meio de ensaio de imersão em solução de NaCl	60
3.14 Aditivção dos containers de Mo-HDL@CL (sint. dir.) em tinta epóxi para aplicação em aço	60
3.15 Ensaio de corrosão dos revestimentos sem e com aditivo por meio de potencial de circuito aberto e voltametria linear	61
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	63
4.1 Caracterização da cinza volante	63
4.2 Tratamento Químico.....	69
4.3 Incorporação de inibidor de corrosão na cinza volante tratada	75
4.4 Crescimento de HDL em cinzas volantes	75
4.5 Quantificação de molibdato por meio de ICP-OES	87
4.6 Liberação total de molibdato	87
4.7 Cinética de liberação do molibdato	89
4.8 Análise do Potencial de circuito aberto (open circuit potential-OCP) ..	91
4.9 Voltametria cíclica (CV)	92
4.10 Ensaio de corrosão por meio de EIS	98
4.11 Aditivção dos containers de Mo-HDL@CL (sint. dir.) em tinta epóxi para aplicação em aço IF	102
4.12 Ensaio de corrosão dos revestimentos sem e com aditivo por meio de potencial de circuito aberto e voltametria linear (VL).....	103
5. CONCLUSÕES	110
6. APÊNDICES	112
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	115

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Ciclo de corrosão dos metais.....	21
Figura 2. Processo de corrosão do ferro metálico.....	22
Figura 3. Número de publicações por ano na área de Corrosão a partir de 2000 até 2023. Dados conforme plataforma Scopus.....	23
Figura 4. Mecanismo de ação inibidor anódico ⁸	25
Figura 5. Mecanismo de ação inibidor catódico ⁸	26
Figura 6. Mecanismo de atuação dos inibidores orgânicos ⁸	26
Figura 7. Aplicações da cinza volante ¹⁶	29
Figura 8. Morfogênese da cinza volante relacionando a opacidade da composição da partícula e o formato da partícula em relação à exposição à câmara de combustão ²⁰ . ..	30
Figura 9. Imagens de MEV da cinza volante de carvão ²³	31
Figura 10. Resposta de revestimento inteligente a estímulos do ambiente ³⁰	34
Figura 11. Estrutura da brucita ³⁹	36
Figura 12. Padrão de DRX a) MgAlCl-HDL b) CuCoAl-HDL ³⁶	37
Figura 13. Circuito equivalente proposto para a corrosão de um metal revestido de polímero ⁷²	49
Figura 14. Planta aérea CGT ELETROSUL.....	50
Figura 15. Primeira etapa tratamento cinza volante.	53
Figura 16. Tratamento químico a cinza volante.	54
Figura 17. Incorporação de inibidor na cinza volante após ataque ácido.	54
Figura 18. Crescimento de HDL em cinzas volantes.....	55
Figura 19. Condições de troca aniônica.....	56
Figura 20. Síntese direta de HDL.	56
Figura 21. Amostras utilizadas como eletrodo de trabalho.	58
Figura 22. Representação do experimento. Eletrodo contém um fio referente a platina (contra eletrodo) e outro fio referente a prata (referência).....	62
Figura 23. Distribuição em base volumétrica de tamanho de cinza volante por difração de luz laser.....	63
Figura 24. Figura 17. Fly ash em microscópio óptico: A) Zoom óptico de 5x e escala de 200µm B) Zoom óptico de 10x e escala de 100µm.	64
Figura 25. MEV de amostra de cinza volante proveniente da Termoelétrica ELETROBAS CGT ELETROSUL.....	65
Figura 26. Cenosfera intactas, cenosfera quebrada e carbono residual.	65

Figura 27. Plerosfera, cenosferas e partículas irregulares.	66
Figura 28. Análise de cinza volante por EDS.	67
Figura 29. (a) Espectro Raman de cinza volante; (b) padrões RRuff ⁷⁸	68
Figura 30. (a) Isotermas de adsorção e dessorção de N ₂ da cinza volante (b) Distribuição volumétrica do tamanho de poros calculado pelo método BJH.	69
Figura 31. (a) Isotermas de adsorção e dessorção de N ₂ para cinza volante e diferentes concentrações de HNO ₃ . (b) curvas de distribuição de tamanho de microporos DFT....	70
Figura 32. Análise textural de amostras de cinzas volantes tratadas com NaOH e HF: a) Isotermas de adsorção-dessorção de N ₂ ; b) Curvas de distribuição volumétricas de tamanho de poro DFT. A figura inserida destaca a região dos microporos.....	71
Figura 33. Partículas de cinza volante após tratamento com HNO ₃ 5,0 M	72
Figura 34. Partículas de cinza volante após tratamento com HNO ₃ 5,0 M.....	72
Figura 35. Partículas de cinza volante após tratamento com HNO ₃ 5,0 M.	73
Figura 36. DRX a. cinza volante atacada b) padrões ⁷⁸	74
Figura 37. Análise de EDS de cinza volante atacada com HNO ₃ e submetida a tratamento com.....	75
Figura 38. MEV de cinzas volantes e partículas de HDL em diferentes aumentos: (a -c) HDL condição não-inerte (d - f) HDL condição inerte (N ₂) (g - i) Síntese direta de HDL.	76
Figura 39. Espectros Raman de HDL: a) atmosfera não-inerte b) atmosfera inerte c) padrão hidrotalcita.....	77
Figura 40. Espectros Raman de HDL com inibidor: a) atmosfera não-inerte b) atmosfera inerte c) síntese direta d) Na ₂ MoO ₄ .2H ₂ O.....	78
Figura 41. EDS confirmando presença de Mo a) HDL produzido em atmosfera não-inerte. b) HDL sintetizado em atmosfera inerte. c) HDL síntese direta em atmosfera inerte.	79
Figura 42. Análise de DRX. a) HDL atmosfera não-inerte 1. Síntese 2. Após troca iônica. b) HDL atmosfera inerte 1. Síntese 2. Após troca iônica. c) Síntese direta d) padrão hidrotalcita. e) padrão quartzo (linhas vermelhas) e mulita (linhas azuis).	81
Figura 43. Amostras de HDL precipitadas sobre cinza volante. A figura inserida mostra as curvas de distribuição de tamanho de microporos DFT.	82
Figura 44. Esfera de cinza volante e lamelas no interior após procedimento de polimento iônico.	83
Figura 45. Lamelas de HDL no interior da cenosfera.....	84

Figura 46. Distância focal do núcleo e casca da esfera de cinza leve.....	84
Figura 47. EDS três pontos da lamela no interior da esfera.	85
Figura 48. EDS três pontos da esfera de cinza volante.....	85
Figura 49. Esfera de cinza volante e lamelas no interior após procedimento de polimento iônico.....	86
Figura 50. Distância focal do núcleo e casca da esfera de cinza leve.....	86
Figura 51. Liberação de molibdato ao longo do tempo para as diferentes espécies sintetizadas.	88
Figura 52. Tempos curtos de liberação do Mo-HDL@CL (sin. dir.)	90
Figura 53. Tempos longos liberação do Mo-HDL@CL (sin. dir.)	91
Figura 54. Transientes OCP do aço IF em NaCl 0,1 M com HDL antes da troca iônica e HDL com MoO ₄ ²⁻ . Para comparação, o transiente de aço IF em NaCl é incluído.....	92
Figura 55. Voltamogramas do aço IF em NaCl 0,1M e materiais sintetizados em atmosfera não-inerte.	93
Figura 56. Voltamogramas do aço IF em NaCl 0,1M e materiais sintetizados em atmosfera inerte.	93
Figura 57. Voltamogramas do aço IF em NaCl 0,1M e materiais sintetizados em atmosfera inerte síntese direta.	94
Figura 58. Voltamogramas de aço IF em NaCl 0,1 M após 3 horas com e sem Mo-HDL@CL (sint. dir.).....	95
Figura 59. Curvas de polarização (i vs. π) do aço IF após 3 horas com e sem Mo-HDL@CL (sint. dir.).....	96
Figura 60. Voltamogramas de aço IF em tampão fosfato com e sem 0,1 M NaCl pH 4,6 e MoO ₄ ²⁻ liberado durante 9 dias a partir de HDL de síntese direta mostrando o deslocamento de Epit na presença do MoO ₄ ²⁻ liberado.	97
Figura 61. Micrografias ópticas do aço IF após experimentos de polarização (pH 4,6 tampão fosfato) (a) sem NaCl; (b) sem NaCl, com liberação de MoO ₄ ²⁻ , (c) com NaCl, (d) com NaCl e liberação de MoO ₄ ²⁻	98
Figura 62. Diagrama de Nyquist para aço IF em 0,1M NaCl.....	99
Figura 63. Diagrama de Nyquist para aço IF em 0,1M NaCl com adição de Mo-HDL@CL (não-inerte).	100
Figura 64. Diagrama de Nyquist para aço IF em 0,1M NaCl com adição de Mo-HDL@CL (inerte).	101

Figura 65. Diagrama de Nyquist para IF em 0,1M NaCl com adição de Mo-HDL@CL (sint. dir.).....	102
Figura 66. MO placas sem furo: a) Aço IF sem pintura b) Aço IF com revestimento epóxi com espessura de $130 \pm 10 \mu\text{m}$ c) Aço IF com revestimento epóxi aditivado com espessura de $130 \pm 10 \mu\text{m}$	103
Figura 67. Transientes OCP do aço IF revestido com resina epóxi e resina epóxi com 10 %m/m de Mo-HDL@CL (sin. dir.) e furo com 20 μL em NaCl 0,1 M.....	104
Figura 68. Curvas de polarização (i vs. π) do aço IF com pintura com e sem Mo-HDL@CL (sint. dir.).....	105
Figura 69. MO amostra pintada apenas com resina, a) antes de VL b) após VL c) após VL (campo escuro).....	105
Figura 70. MO amostra pintada resina funcionalizada, a) antes de VL b) após VL c) após VL (campo escuro).....	105
Figura 71. Produtos de corrosão analisados por Raman após contato com 0,1 M NaCl no furo da resina epóxi sem funcionalização.	106
Figura 72. Imagem realizada com lente 50X LWD, defeito após contato com 20 μ NaCl para análise de Espectroscopia Raman.....	107
Figura 73. Espectros Raman a) Resina epóxi b) Resina aditivada c) Limite entre resina e início do defeito d) região com defeito sem resina.	108
Figura 74. EDS defeito em resina aditivada após exposição a água pura.	109
Figura 75. EDS defeito em resina aditivada após exposição a solução 0,1M de NaCl.	109
Figura 76. Refinamento Rietveld fração maior que 170 mesh.	112
Figura 77. Refinamento Rietveld fração maior que 325 mesh.	112
Figura 78. Refinamento Rietveld fração entre 325 – 400 mesh.	113
Figura 79. Refinamento Rietveld fração menor que 400 mesh.	113
Figura 80. Refinamento Rietveld após tratamento com ácido nítrico 5M.....	114

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Valores de distância interplanar (c') e do espaçamento basal (d) para HDLs contendo diferentes ânions intercalados ³⁶	38
Tabela 2. Distância interplanar de planos 003 reportados na literatura.	42
Tabela 3. Composição química em peso do aço usado como substrato metálico, dado fornecido pela CSN.	58
Tabela 4. Dispersão de tamanho de partículas de cinza volante.	63
Tabela 5. Teor calculado para constituintes da cinza volante.	68
Tabela 6. Valores de áreas de superfície medidos pelo método BET.....	71
Tabela 7. Teor calculado para fração entre #325-#400 antes e após tratamento ácido com HNO ₃ 5M.	74
Tabela 8. Distância interplanar $d(003)$ e $d(110)$, valor FWHM, tamanho de cristalito (L_{hkl}) calculado usando a Equação de Scherrer modificada ⁷⁵ e aspect ratio ($L110/L003$).80	
Tabela 9. Valores de áreas de superfície de HDL medidos pelo método BET.....	83
Tabela 10. Diâmetro arco capacitivo e eficiência de inibição para Mo-HDL@CL (não-inerte)......	100
Tabela 11. Diâmetro arco capacitivo e eficiência de inibição para Mo-HDL@CL (inerte).	101
Tabela 12. Diâmetro arco capacitivo e eficiência de inibição para Mo-HDL@CL (sint. dir.).	102

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1.	Oxidação do ferro.....	20
Equação 2.	Redução do oxigênio.....	20
Equação 3.	Precipitação de íons ferrosos e hidroxilas.....	21
Equação 4.	Oxidação do hidróxido ferroso.....	21
Equação 5.	Processo de corrosão no ânodo.....	23
Equação 6.	Processo no cátodo.....	23
Equação 7.	Formação de hidratado protetor na superfície do metal.....	24
Equação 8.	Hidrólise.....	24
Equação 9.	Hidrólise.....	24
Equação 10.	Hidrólise.....	24
Equação 11.	Troca iônica de HTC - MoO_4^{2-} para HTC - Cl^-	46
Equação 12.	Reação anódica.....	46
Equação 13.	Reação catódica.....	46
Equação 14.	Formação de composto estável MgMoO_4	46
Equação 15.	Equação de pseudo-primeira ordem.....	47
Equação 16.	Equação de pseudo-segunda ordem.....	47
Equação 17.	Modelo cinético de difusão intrapartícula.....	47
Equação 18.	Tamanho cristalográfico médio na direção hkl	52
Equação 19.	Largura a meia altura do pico hkl em radianos.....	52
Equação 20.	Lei de Bragg.....	52
Equação 21.	Eficiência de inibição (%EI).....	95

Equação 22.	Eficiência de inibição (%EI).....	97
--------------------	-----------------------------------	----

ABREVIATURAS

CL: Cinza leve / cinza volante.

FRX: Fluorescência de Raios X.

DRX: Difração de Raios X.

d: Distância interplanar.

L: Tamanho de cristalito.

LDT: Longa distância de trabalho.

EIS: Espectroscopia de impedância eletroquímica (sigla em inglês).

FTIR: Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier.

MEV: Microscopia Eletrônica de Varredura.

EDS: Espectroscopia por Dispersão de Elétrons;

HDLs: Hidróxidos Duplos Lamelares.

HTC: Hidrotalcitas.

HDL@CL (não-inerte): Material produzido por meio de coprecipitação em condição não-inerte.

Mo - HDL@CL (não-inerte): troca iônica em condição não-inerte.

HDL@CL (inerte): Material produzido por meio de coprecipitação em condição inerte.

Mo - HDL@CL (inerte): troca iônica em condição inerte.

Mo - HDL@CL (sint. dir.): HDL sintetizado por síntese direta em condição inerte.

MO: Microscopia óptica.

ICP-OES: Espectrometria de Emissão Óptica por Plasma Acoplado Indutivamente (sigla em inglês).

BET: Brunauer, Emmett e Teller.

BJH: Método Barret, Joyner e Halenda.

CSN: Companhia Siderúrgica Nacional.

IF: *Interstice free* (sigla em inglês).

EPH: Eletrodo Padrão de Hidrogênio.

E_{cor} : Potencial de corrosão.

VL: Voltametria linear

LWD: Longa distância de trabalho (sigla em inglês).

RESUMO

O carvão ainda vem sendo utilizado para a geração de energia elétrica. A combustão do carvão nas estações de energia resulta na emissão de elementos tóxicos para o meio ambiente entre eles as cinzas leves (volante). Ainda que esse material seja coletado por precipitadores eletrostáticos, uma parcela considerável é destinada ao meio ambiente. Sendo assim uma forma interessante de reduzir a quantidade desses materiais na natureza é por meio de aproveitamento. Entretanto uma pequena fração de cinza volante é destinada para o desenvolvimento de produtos de alto valor agregado. Uma possível utilização é no desenvolvimento de revestimentos funcionalizados. Este trabalho utilizou cinzas volante provenientes da Usina Termelétrica Presidente Médici situada na cidade de Candiota -RS e forneceu uma aplicação inédita ao resíduo. O rejeito da indústria energética foi tratado por meio de solução ácida e as superfícies das cinzas leves após modificação química foram empregadas como substrato para a nucleação de hidróxidos duplos lamelares (HDL), obtidos por coprecipitação, seguida de troca iônica e síntese direta. Os HDLs sintetizados foram utilizados para o ancoramento de espécies inibidoras de corrosão, no presente trabalho a espécie inibidora escolhida foi o ânion molibdato. Os materiais sintetizados foram caracterizados por meio de difração de raios X para verificar a presença de molibdato entre as lamelas e para quantificar a eficiência de inibição dos materiais sintetizados realizou-se estudo cinético e análises eletroquímicas. A inovação produzida neste trabalho foi empregada como carga em resina epóxi e caracterizada por meio de Micro-Raman e análises eletroquímicas.

Palavras-chave: Cinza volante, corrosão, hidróxidos duplos lamelares.

ABSTRACT

Coal is still being used to generate electricity. The combustion of coal in power stations results in the emission of toxic elements into the environment, including fly ash. Although this material is collected by electrostatic precipitators, a considerable portion is destined for the environment. Therefore, an interesting way to reduce the amount of these materials in nature is through their use. However, a small fraction of fly ash is destined for the development of high-added-value products. One possible use is in the development of functionalized coatings. This work used fly ash from the Presidente Médici Thermoelectric Power Plant located in the city of Candiota-RS and provided an unprecedented application to the residue. The waste from the energy industry was treated with an acid solution, and the surfaces of the fly ash, after chemical modification, were used as a substrate for the nucleation of layered double hydroxides (LDH), obtained by coprecipitation, followed by ion exchange and direct synthesis. The synthesized LDHs were used for anchoring corrosion inhibitor species. In the present work the inhibitor species chosen was the molybdate anion. The synthesized materials were characterized by X-ray diffraction to verify the presence of molybdate between the layers and, to quantify the inhibition efficiency of the synthesized materials, a kinetic study and electrochemical analysis were performed. The innovation produced in this work was used as a primer.

Keywords: Fly ash, corrosion, Layered Double Hydroxides.

1. INTRODUÇÃO

Cinza volante é um dos resíduos produzidos em centrais termelétricas de carvão. Este rejeito é um material muito fino, majoritariamente constituído por partículas em formato de esferas e os principais componentes são Si, Al, O e Fe. A composição química das cinzas volantes está profundamente relacionada com as características dos carvões dos quais são oriundas.

A quantidade de cinza volante gerada é de aproximadamente 800.000 toneladas/ano. E por mais que as usinas termelétricas realizem um controle rígido do material particulado gerado, uma fração é destinada ao meio ambiente, na qual este rejeito será responsável pela poluição de águas e solos. Devido aos malefícios e quantidade produzida, buscam-se aplicações para o resíduo. A mais conhecida é sua utilização no concreto, outra utilização é para estabilização de solos. Por mais que seja utilizado em vários segmentos, ainda é interessante agregar valor a um resíduo tão menosprezado.

A corrosão pode ser definida como a deterioração de materiais ocasionada pela exposição a determinado meio. Dentre os problemas relacionados ao fenômeno pode-se citar: deterioração do maquinário, perda de eficiência produtiva, interrupção do processo produtivo e riscos de acidentes. Diversos estudos foram conduzidos nas últimas cinco décadas. Todos os estudos chegaram a custos de corrosão equivalentes a cerca de 3% a 4% do produto interno bruto (PIB) de cada nação.

Parte dos gastos poderiam ser evitados por meio da prevenção da oxidação dos metais. Para que os materiais tenham uma vida útil muito maior pode-se utilizar: alterações nas condições do meio, deposição de metal de sacrifício, inclusão de inibidores e tintas que impossibilitam o contato do metal com intempéries. Uma das medidas para prevenção da corrosão é por meio de cinzas volante e sua utilização para confecção de revestimentos inteligentes, que é uma classe de materiais com um grande interesse tecnológico. Esses revestimentos são projetados para conferir funcionalidades às superfícies aplicadas. Eles podem detectar e responder ativamente a estímulos ambientais externos, como pressão, temperatura, alteração de (potencial hidrogeniônico) pH, luz e calor, e reagir com uma resposta apropriada. Muitas superfícies podem ser funcionalizadas pela aplicação de revestimentos. Os revestimentos funcionais podem ser

retardante a fogo, autolimpante, antincrustante, barreira térmica, anticorrosão, entre outros.

Os inibidores de corrosão podem ser anódicos, catódicos e/ou orgânicos. Os oxianions de molibdênio são aplicados como inibidores de corrosão e pertencem a classe dos anódicos. O molibdênio é elemento químico pertencente aos elementos de transição (grupo *d*) e apresenta configuração eletrônica $[\text{Kr}] 4d^5 5s^1$. Um dos benefícios do uso do molibdato de sódio como inibidor é a sua baixa toxidez. O ânion molibdato tem caráter passivador podendo formar uma película protetora nos sítios anódicos e assim reduz a densidade de corrente de passivação e repassivação.

A presente tese de doutorado é inovadora, pois fornece uma nova aplicação para as cinzas volantes. O material proveniente da Usina Termelétrica Presidente Médici – Candiota RS foi caracterizado por meio de distribuição granulométrica, microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura (MEV), Difração de Raios X (DRX), espectroscopia Raman e as áreas superficiais específicas foram determinadas usando método Brunauer, Emmett e Teller (BET) e a distribuição de tamanho de mesoporos usando-se o método Barret, Joyner e Halenda (BJH).

A pesquisa desenvolvida tem como objetivo tratar a superfície de cinza volante com solução ácida a fim de promover aumento na área superficial das partículas constituintes da cinza e também promover remoção de óxidos de ferro presente no material. Posteriormente impregná-la com inibidor de corrosão molibdato de sódio diidratado ($\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Sobre a superfície da cinza leve tratada com ácido precipitou-se hidróxidos duplos lamelares (HDLs) composto por metal divalente (Mg^{2+}) e metal trivalente (Al^{3+}). Essas estruturas atuaram como container de espécies inibidoras de corrosão (ânion molibdato - MoO_4^{2-}). Foi quantificada por meio de Espectroscopia de Emissão Óptica por Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-OES) a liberação de molibdato. O desempenho dos HDLs sintetizados para inibição de corrosão, também foi analisado por potencial de circuito aberto (OCP), voltametria cíclica (CV) e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS). O HDL obtido por síntese direta foi adicionado em resina epóxi em uma proporção 10 % (m/m), caracterizado por espectroscopia micro-Raman e comparou-se por OCP e VL (voltametria linear) a resina epóxi e a resina epóxi aditivada.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 A corrosão de metais

A corrosão consiste na degradação das propriedades dos materiais devido à interação deles com o ambiente no qual estão expostos, esse tipo de degradação é inevitável. Embora, comumente esse processo é associado a materiais metálicos, todos os materiais estão sujeitos à degradação ¹.

A causa fundamental ou força motriz para toda a corrosão é a redução da Energia de Gibbs de um sistema. Majoritariamente, a produção de metais envolve adição de energia ao processo. Entretanto, o metal terá uma forte tendência a retornar ao seu estado nativo de óxido de baixa energia: esse fenômeno é chamado de corrosão, figura 1 ².

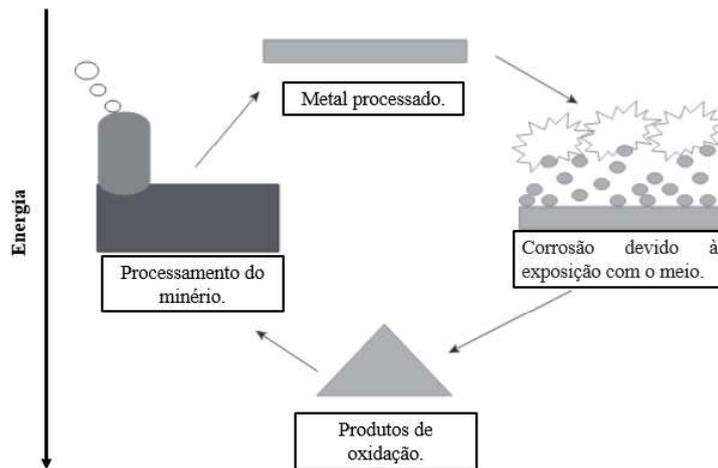


Figura 1. Ciclo de corrosão dos metais.

Processos de corrosão envolvem pelo menos duas reações eletroquímicas, uma anódica e outra catódica, figura 2. Uma superfície sofrendo corrosão pode ser considerada como uma pilha / bateria em curto-circuito, ou seja, a reação de dissolução no ânodo fornece elétrons para a reação de redução no cátodo.

A corrosão eletrolítica atmosférica do aço envolve reações eletroquímicas de oxidação do ferro, Equação 1 e de redução do oxigênio. Equação 2:



A presença de íons ferrosos e hidroxilas ocasiona a formação de hidróxido ferroso, Equação 3:



O hidróxido ferroso é oxidado a óxido férrico hidratado, Equação 4:

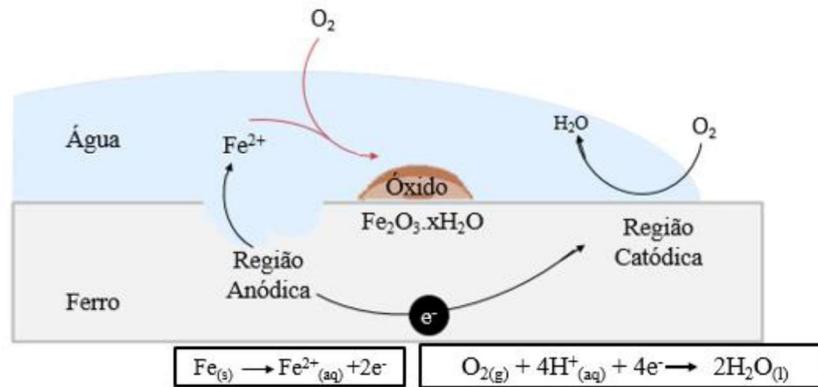
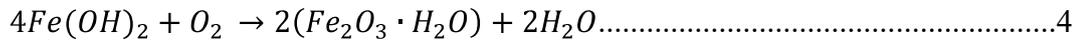


Figura 2. Processo de corrosão do ferro metálico.

A corrosão atmosférica do aço é governada pelo transporte de O_2 à superfície e agitação do meio. Em baixas concentrações de O_2 , a taxa de corrosão aumenta com o aumento da concentração de oxigênio. Em altas concentrações a taxa pode cair, devido à passivação da superfície do metal quando há a formação de uma barreira de óxidos férricos hidratados sobre a superfície do aço ³. Mantell (1960) observou que com o aumento da concentração de oxigênio na água, a taxa de corrosão aumenta até um valor limite, o que atribuiu à taxa de difusão de oxigênio para a superfície metálica que se torna o passo controlador da velocidade ⁴.

A corrosão ao longo dos anos tem sido um problema e ainda é desafio que movimenta muitas pesquisas no assunto, devido aos custos diretos e indiretos que acarreta. Nos Estados Unidos, o custo direto total de corrosão é estimado em US\$ 276 bilhões por ano, que representa 3,1% do produto interno bruto dos EUA. Já no Brasil, a Associação Brasileira de Corrosão (ABRACO) estima que a corrosão seja responsável por um custo anual de 3 % do PIB aproximadamente R\$ 280 bilhões. Segundo a ABRACO, se as medidas de proteção contra corrosão fossem devidamente aplicadas, a economia poderia ser de pelo menos R\$ 112 bilhões ⁵. A primeira publicação relacionada ao assunto na plataforma *Scopus* data do ano de 1835 ⁶. De acordo com a plataforma *Scopus* desde 1970 as publicações na área aumentam, figura 3.

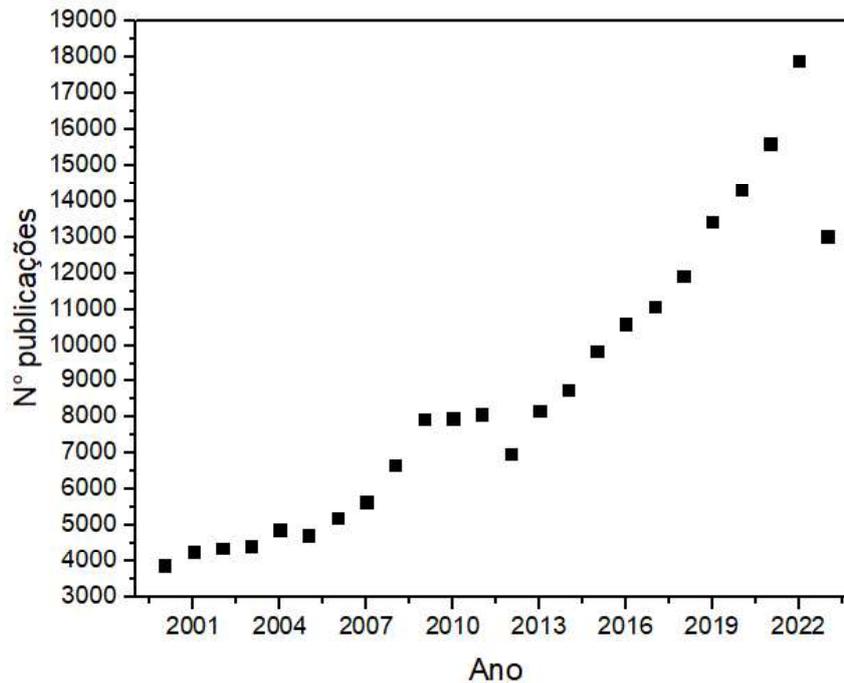


Figura 3. Número de publicações por ano na área de Corrosão a partir de 2000 até 2023. Dados conforme plataforma Scopus.

Considerando os prejuízos causados pelos processos corrosivos, tais como, reposições de peças e paradas de processo, percebe-se a importância de aplicar as medidas protetivas ao fenômeno. A corrosão pode ser mitigada utilizando tecnologias já existentes, entretanto grupos de pesquisas buscam metodologias cada vez mais sofisticadas, que visam um menor impacto ambiental e com diversas funções além de inibir a corrosão.

2.2 Inibidores de corrosão

Para evitar o processo de corrosão, métodos de proteção são estudados e desenvolvidos, eles têm como função impedir o contato do eletrólito e do oxigênio com a superfície do metal. Inibidores são substâncias ou misturas usadas em baixas concentrações e que em ambientes agressivos previnem ou minimizam o fenômeno ⁷

2.2.1 Tipos de inibidores

Os inibidores de corrosão químicos podem ser sintetizados ou naturais e podem ser classificados de acordo com:

- Natureza química: orgânico ou inorgânico;
- Mecanismo de ação: anódico, catódico ou misto.

Existem três tipos de inibidores de corrosão com base em seu mecanismo de inibição de corrosão. No geral, inibidores inorgânicos têm ação catódica e/ou anódica. Enquanto, os inibidores orgânicos atuam por adsorção ⁸.

Inibidor anódico ou inibidor de passivação: Este inibidor bloqueia a reação do ânodo e conduz a reação natural da passivação na superfície do metal. Conseqüentemente ocorre a formação de um filme adsorvido sobre o metal. Normalmente, o material formado é aderente a essa superfície metálica e insolúvel, figura 4.

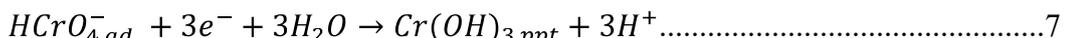
A reação usual que ocorrem no processo de corrosão no ânodo, geralmente resultante de alguma falha no óxido é, Equação 5:



Enquanto, no cátodo que poderá atuar em toda a superfície, Equação 6:



Na presença de ânions oxidados de metais de transição em sua maior valência, como: por exemplo, o ânion cromato, na qual em presença de determinadas espécies produz elétrons para reduzir o Cr hexavalente e forma um hidratado protetor na superfície do metal, Equação 7. O cromato pode restringir a taxa de dissolução do metal e simultaneamente pode diminuir a taxa de reações de redução (redução de oxigênio e redução de água). Para este caso, a reação catódica sobre a superfície do óxido será:



Ou via hidrólise, Equações 8,9 e 10:



As preocupações com os riscos ambientais apresentados pelo cromo hexavalente exigem a substituição dos revestimentos de conversão de cromato por materiais mais

ambientalmente benignos. Desta forma, outros exemplos de inibidores anódicos são tungstato, vanadato e molibdato.

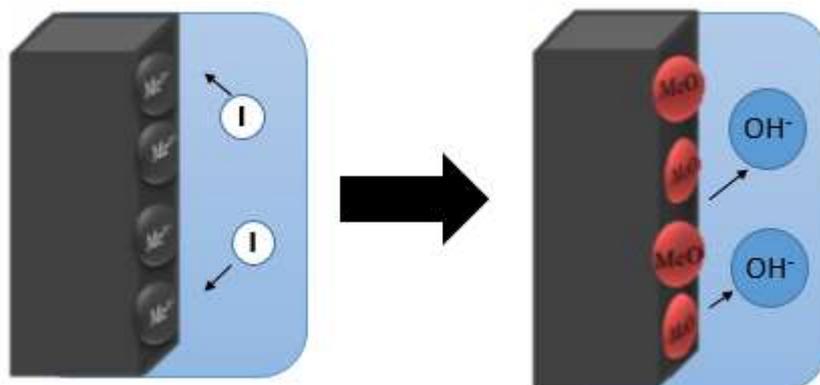


Figura 4. Mecanismo de ação inibidor anódico ⁸.

Inibidor catódico: Evita que ocorram reação catódica no metal. Esses inibidores possuem íons metálicos capazes de produzir uma reação catódica, devido à alcalinidade, produzindo compostos insolúveis que precipitam seletivamente em sítios catódicos. A redução do cromato para $\text{Cr}(\text{OH})_3$, como descrito acima é o exemplo mais conhecido deste tipo. Estes inibidores formam uma barreira de precipitados insolúveis sobre o metal, figuras 5, assim, minimizam o contato do metal com o meio, mesmo que esteja completamente imerso, impedindo a ocorrência da reação de corrosão ⁸.

A ação inibidora dos inibidores catódicos ocorre por três mecanismos:

- Venenos catódicos: o processo de redução é suprimido impedindo a recombinação do hidrogênio, entretanto aumentam a tendência do metal de ser suscetível à fissura induzida por hidrogênio.
- Precipitados catódicos: Compostos como cálcio e magnésio precipitam como óxidos para formar uma camada protetora que atua como barreira na superfície do metal.
- Eliminador de oxigênio: essas espécies reagem com o oxigênio presente no sistema para formar um produto e reduzir a corrosão. Por exemplo, As^{3+} e Sb^{3+} na dissolução de Fe em ácidos ⁹.

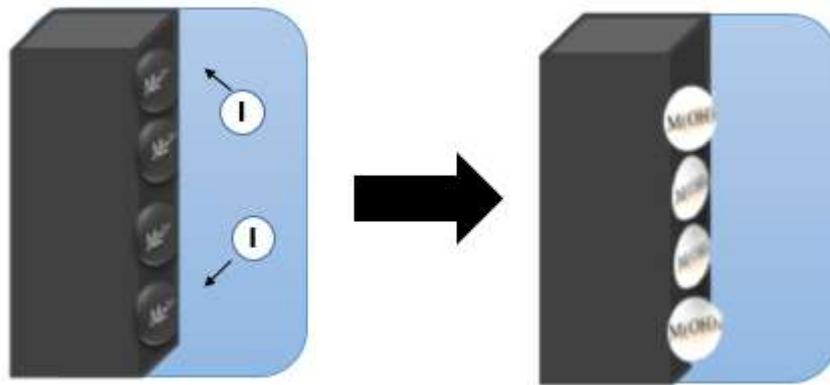


Figura 5. Mecanismo de ação inibidor catódico ⁸.

Inibidor orgânico: Eles podem atuar como inibidores catódicos, anódicos ou mistos, como os dois tipos, porém, como regra geral, agem através de um processo de adsorção na superfície. Estes inibidores formam uma película protetora de moléculas hidrofóbicas adsorvidas na superfície do metal, que age como barreira, figura 6. Muitos inibidores orgânicos como aminas, aldeídos, alcaloides e nitrocompostos foram estudados como inibidores de corrosão ⁹.

A eficiência dos inibidores orgânicos dependerá ⁸:

- Estrutura química, como o tamanho das moléculas orgânicas e comprimento da cadeia carbônica;
- Aromaticidade e/ou ligação conjugada;
- Tipos e número de ligações entre átomos ou grupos presentes na molécula;
- Capacidade da camada de se tornar compacta ou reticulada.

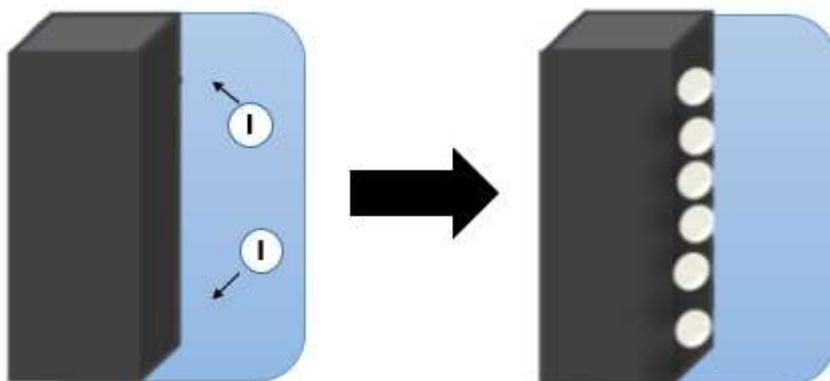


Figura 6. Mecanismo de atuação dos inibidores orgânicos ⁸.

2.3 Molibdato de sódio aplicado como inibidor de corrosão

O molibdato (MoO_4^{2-}) é um oxiânion do elemento molibdênio (Mo), que é um metal de transição do *bloco d* e apresenta a configuração eletrônica d^5s^1 . O número de oxidação do Mo pode variar de +1 a +6, sendo o +6 o mais estável e o estado +3 fortemente redutor. Uma das vantagens da utilização do uso do molibdato de sódio como inibidor de corrosão é a sua baixa toxidez ¹⁰.

O comportamento inibidor de corrosão foi atribuído pela primeira vez ao ânion molibdato em 1939. Neste ano, duas patentes foram expedidas e elas descreviam a utilização de molibdato a fim de proteger da corrosão sistemas de refrigeração de automóveis ¹¹. Bentley e colaboradores (1986) estudaram o mecanismo de inibição do ânion molibdato. Este ânion pode promover a formação de uma película protetora nos sítios anódicos, promovendo a passivação do metal e assim reduzindo a densidade de corrente de passivação e de repassivação. Os autores determinaram que a concentração do molibdato é maior próximo a superfície do metal, conseqüentemente forma um filme nos sítios anódicos. Este comportamento ocorre, pois, os ânions de molibdato reagem com os cátions do metal oxidado até a formação de ferro molibdato ¹².

El Din e Wang (1996) estudaram o molibdato de sódio (Na_2MoO_4) como inibidor de corrosão para aço com baixo teor de carbono em meio de soluções de NaCl e Na_2SO_4 em diferentes molaridades. O comportamento eletroquímico foi analisado utilizando OCP e a superfície do metal por meio de fluorescência de Raios X (FRX). Os autores constataram que a eficiência do Na_2MoO_4 para aço escolhido é influenciada pelo tempo, aeração do sistema, temperatura e concentração do eletrólito. Por meio da Técnica de FRX observou-se que a película protetora formada pelo inibidor não apresentou uniformidade sobre a superfície metálica ¹³.

Virtanen e colaboradores (2000) analisaram a influência do Na_2MoO_4 na resistência a corrosão por pite do ferro em NaCl tamponado a pH 8.4 e desaerado. O estudo foi efetuado por meio de técnica de polarização potenciodinâmica com velocidade de varredura de $0,2 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Os autores verificaram que o molibdato repassiva o ferro, mesmo com a ocorrência de pequeno pite. Por meio de difração de raios X (DRX) eles constataram que na superfície passivada ocorre a formação de FeMoO_4 , que favorece o aumento a resistência a corrosão por pite ¹⁴.

Saremi e colaboradores (2006) examinaram dois fatores quanto a inibição da corrosão em aço com baixo teor de carbono: o efeito hidrodinâmico e a variação da concentração de molibdato a fim de inibir a corrosão em aço carbono em água de refrigeração. Os autores efetuaram o estudo por meio de curvas de polarização potenciodinâmicas e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS). As curvas de polarização potenciodinâmicas demonstraram que o aumento da concentração de molibdato reduziu a velocidade das reações de dissolução do aço utilizado. Pelos diagramas de Nyquist se concluiu que a resistência a transferência de carga aumenta na presença de ânion de molibdato em solução. Os autores sugeriram que o molibdato reduz a taxa de corrosão do aço com baixo teor de carbono em água de resfriamento simulada, entretanto sua performance tem um limite ótimo que depende da concentração dos íons corroedentes. Para os autores, o molibdato pode ser quimicamente adsorvido e favorecer na produção de composto protetor ¹⁵.

2.4 Cinza volante

Durante a combustão do carvão nas estações de energia, uma série de transformações físico-química ocorrem, resultando na emissão de elementos tóxicos para o meio ambiente¹⁶. Essas emissões são compostas por gases de combustão e materiais particulados¹⁷.

A queima de carvão mineral nas usinas termelétricas produz resíduos classificados como cinzas de fundo (pesadas) e cinzas leves (CL), também conhecidas por cinzas volantes. O controle do material particulado gerado nas usinas possui elevada eficiência (aproximadamente 99,5% por precipitador eletrostático), porém ainda assim, uma considerável parcela de cinza leve é destinada ao meio ambiente ¹⁷. A cinza volante é um material complexo, que pode causar poluição da água e do solo, interromper os ciclos ecológicos e apresentar riscos ambientais.

Devido aos problemas ambientais que este rejeito pode causar, a reciclagem de cinza volante é uma boa alternativa ao descarte e pode também trazer benefícios econômicos e ambientais significativos. A cinza volante tem sido empregada para providenciar alterações do solo, no setor de construção, no enchimento em polímeros, na indústria cerâmica, na catálise, na síntese de zeólitas etc.¹⁶, figura 7. No entanto, essas aplicações não são o suficiente para utilização de toda a carga gerada, sendo assim, boa parte é destinada para aterros de resíduo classe I, de acordo com NBR 10.004:2004 ¹⁸.

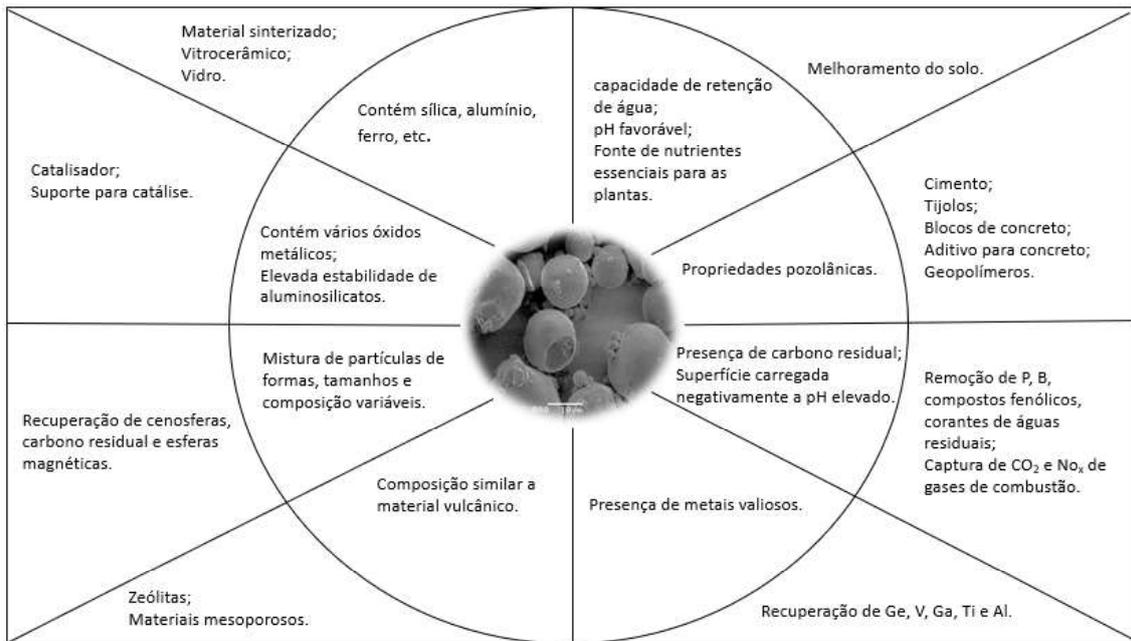


Figura 7. Aplicações da cinza volante¹⁶.

2.4.1 Caracterização de cinza volante

A cinza leve é um material de alta complexidade e entender suas propriedades físicas, químicas e mineralógicas é de suma importância para encontrar melhores aplicações e destino para o rejeito. As características deste material dependeram do carvão usado, das condições da combustão, da configuração do coletor, além de outros fatores.

A cinza volante ocorre na forma de finas partículas, basicamente formada por três grupos constituintes: material inorgânico, material orgânico e material inflamável. Cada porção da cinza volante pode ser classificada de acordo com o tempo de formação. Fase primária não sofre transformação de fase, as fases secundárias são formadas durante a combustão do carvão e incluem os silicatos e óxidos e as fases terciárias foram acrescentadas durante o transporte de cinzas volantes e inclui a portlandita. Os principais elementos das cinzas volantes são O, Si, Al, Fe, Ca, C, K, S, Mg, Na, entre outros¹⁹.

A presença de ferro e carbono residual influenciam na cor aparente das cinzas que variam de cinza claro a amarelo, laranja a vermelho intenso, ou marrom a opaco²⁰. O pH das cinzas pode assumir diferentes valores, pois depende da razão molar Ca/S. Conforme o valor encontrado, o pH as cinzas leves podem ser classificadas em três grupos: cinza fortemente alcalina (pH 11-13), cinza levemente alcalina (pH 8-9) e cinza ácida²¹.

De acordo com Vassilev e Vassileva, as partículas de cinza volante podem ter um diâmetro de 8 μm a 1000 μm ¹⁹. A distribuição granulométrica das cinzas volante se deve a taxa de resfriamento do material resultante após a queima do carvão. Um resfriamento lento resulta em partículas cristalinas maiores, enquanto um resfriamento rápido resulta em partículas vítreas menores com dimensões de 1 a 5 μm . Em todas as cinzas volantes estará presente a fase cristalina Quartzo, e pode-se encontrar também Mulita ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$), Anidrita (CaSO_4), Melilita $[(\text{Ca}, \text{Na})_2(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Al})(\text{Al}, \text{Si})_2\text{O}_7]$, Merwinita $[\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2]$, Periclase (MgO), Magnetita (Fe_3O_4), Hematita (Fe_2O_3) e Cal (CaO)²².

Por meio de análise morfológica observou-se que as partículas de cinza volante são predominantemente esféricas e é composta por esferas sólidas, cenosferas, partículas de forma irregular e carbono poroso residual ¹⁶. Fischer e colaboradores investigaram por meio de microscopia óptica e eletrônica quatro frações de cinzas leves. Neste trabalho eles encontraram onze classes de partículas: (A) amorfa, não opaca; (B) amorfa, opaca; (C) amorfa, mistura não opaca e opaca; (D) arredondada, vesicular, não opaca; (E) arredondada, vesicular, mistura não opaca e opaca; (F) angular, perfurado, opaca; (G) não opaco, cenosfera (esfera oca); (H) não opaco, plerosfera (esfera empacotada); (I) não opaco, esfera sólida; (J) opaca, esfera e (K) não opaca, esfera com superfície ou cristais internos ²⁰, figura 8.

Forma	Opacidade			Exposição
	Não opaca	Mistura	Opaca	
Amorfo	 Silicato mineral	 Silicato, carvão e óxidos de ferro	 Carvão	Aumento ↓
Arredondada, vesicular			 Carbonáceo	
Angular, Rendado				
Esférico				
				

Figura 8. Morfogênese da cinza volante relacionando a opacidade da composição da partícula e o formato da partícula em relação à exposição à câmara de combustão ²⁰.

Blissett e Rowson classificaram as partículas presentes na cinza leve em 6 classes, sendo elas: *fly ash*, cinza do leito fluidizado, carbono não queimado, esferas magnéticas (devido a presença de óxidos de ferro), cenosferas e cenosferas quebradas ²³, figura 9.

Kutchko e Kim, além de terem estudado a morfologia, por meio de Espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDS) analisaram a composição elementar das partículas de cinza volante. Conforme quantificado por EDS, os elementos predominantes nas amostras de cinza volante foram silício, alumínio, ferro, cálcio e oxigênio. Observou-se também em menores quantidades os elementos potássio, magnésio, sódio, titânio e enxofre ²⁴.

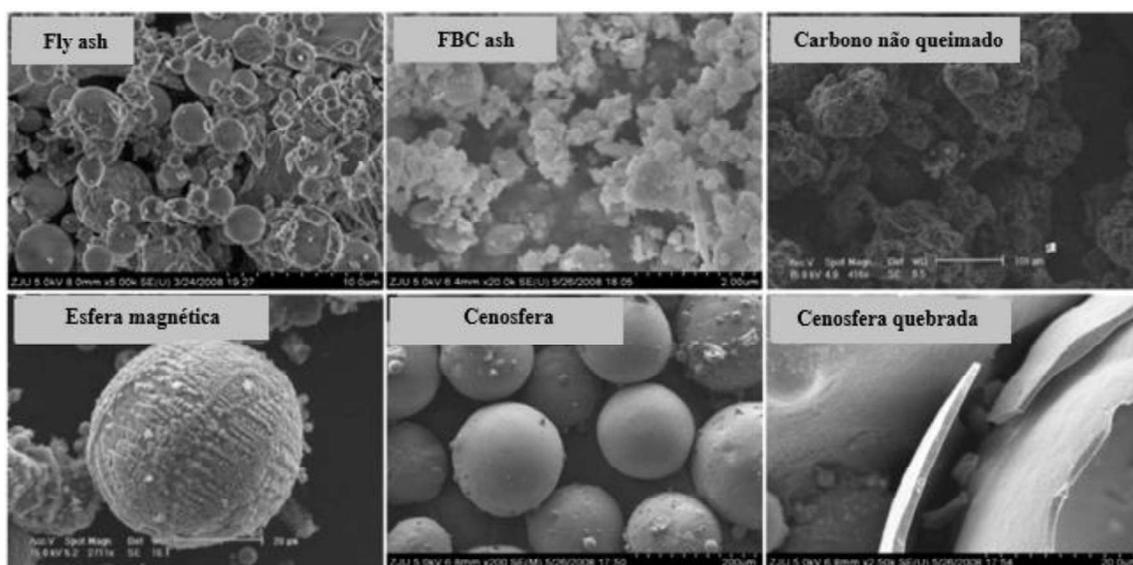


Figura 9. Imagens de MEV da cinza volante de carvão²³.

Cinza volante também foi caracterizado por espectroscopia Raman. O espectro obtido por Zyrkowski e colaboradores é típico de um vidro silicato, com uma banda larga em 467 cm^{-1} , confirmando a natureza amorfa de algumas partículas, alguns espectros apresentam um pico estreito a 457 cm^{-1} indicativo de quartzo. Nas análises realizadas pelo grupo não foi possível identificar mulita e observou-se um pico estreito correspondente a calcita em 1085 cm^{-1} . Partículas de carbono residual foram observadas em 1350 e 1590 cm^{-1} ²⁵.

2.4.2 Cinza volante aplicada a revestimentos contra a corrosão

Posto que, apenas uma fração pequena de cinza volante é usada no desenvolvimento de produtos de alto valor agregado, novas formas de utilização de cinzas volantes estão sendo desenvolvidas para proteger meio ambiente e encontrar diferentes formas de aplicação e descarte ao material. A cinza volante, por ser rica em óxidos metálicos, possui grande potencial como material de revestimento em componentes estruturais e de engenharia.

Cinzas volantes foram empregadas na invenção US4229329A (1979) desenvolvida por Herbert Bennett ²⁶. A invenção referiu-se a composições retardantes de fogo e a composições de revestimento de proteção. O invento é composto por cinzas volantes pulverizadas ultrafinas, um polímero de emulsão do tipo acrílico vinílico de baixa viscosidade como ligante e água. A composição também contém preferencialmente um ou mais de um dispersante, um antiespumante, um plastificante, um espessante, um agente secante, conservante, um fungicida e um ingrediente para controlar o pH da composição e, assim, inibir a corrosão de qualquer superfície metálica à qual a composição é aplicada.

Deshmukh e colaboradores (2017) desenvolveram um estudo sobre materiais geopoliméricos à base de cinzas leves para revestimento de aço-carbono para ser aplicado por meio de pincel. Os geopolímeros possuem unidades Si-O-Al-O- repetidas e podem ser preparados por meio de ativação básica de materiais aluminossilicatos como: argilas calcinadas, cinza volante, lama vermelha e escória de alto forno. Os materiais sintetizados foram caracterizados por meio de Difração de raios X (DRX), Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e Microscopia eletrônica de varredura (MEV), e avaliados a partir dos resultados de força de adesão, resistência a calor, imersão estática, resistência à corrosão e resistência à compressão. Os revestimentos mostraram-se estáveis até 500 °C, também são estáveis à umidade e apresentam alta resistência à corrosão ²⁷.

Devido à composição da cinza leve e suas propriedades como: elevada resistência mecânica e química, Dahalan e colaboradores exploraram o potencial da cinza volante como pigmento extensor no revestimento de epóxi-zinco. O objetivo do trabalho foi estudar uma nova estratégia de revestimento com proteção catódica e de barreira simultaneamente, para isso os autores variaram a composição de cinzas volantes no revestimento 10, 20, 30 e 40% vol / vol de cinza volante e óxido de zinco. O desempenho de proteção contra corrosão do substrato revestido nas várias composições de cinzas volantes foi avaliado por medidas de curvas de polarização com extrapolação das retas de Tafel. Os resultados obtidos demonstraram que pigmento de zinco pode ser parcialmente substituído por cinza volante ²⁸.

2.5 Revestimentos inteligentes

A funcionalização de superfícies é utilizada desde a antiguidade, sempre visando aprimorar respostas específicas de um material na interação com o ambiente. As primeiras ferramentas e artefatos metálicos eram protegidos com gordura animal, cera de abelha, gelatina, óleos vegetais e diversos argilominerais. Com os avanços nas áreas de engenharia de superfície, nanotecnologia e nanomateriais têm sido possível a manipulação da composição dos materiais, propiciando a fabricação de novos materiais funcionais ²⁹.

Revestimentos para proteção contra corrosão têm como objetivo oferecer uma barreira física efetiva, impedindo o acesso de espécies agressivas à interface metálica, mas também o revestimento deve ter a capacidade de inibir o processo de corrosão se a barreira de proteção for rompida, ou seja, fornece uma proteção por barreira combinada com uma proteção ativa. Em um sistema de proteção, cada camada aplicada tem uma finalidade. Dentre as funções destacam-se: adesão ao metal ou entre diferentes camadas, inibição de corrosão - que exige o uso de pigmentos anticorrosivos ou inibidores de corrosão que protejam o substrato metálico, repelência à água, anti-incrustante, defeito mecânico e resistência ao desgaste ²⁹.

Durante muitos anos, os sistemas de proteção contra corrosão mais utilizados foram baseados no uso de tratamentos de superfície ricos em cromatos e / ou em primers e pigmentos à base de cromatos. No entanto, a legislação atual imposta pelo REACH (Registro, Avaliação, Autorização e Restrição de Produtos Químicos) proíbe o uso de cromo hexavalente em quase todos os setores, exceto na indústria aeroespacial. Dentre as opções estudadas, a classe que vem ganhando destaque são os revestimentos funcionais e inteligentes para várias aplicações principalmente contra corrosão ²⁹. Estes revestimentos respondem a condições (gatilhos) do ambiente externo, como: presença de água, pH, íons metálicos, cloretos, temperatura, dano mecânico, atividade redox e campos elétricos¹.

Basicamente, o mecanismo de atuação de um revestimento inteligente se dá a partir de quando ocorre um estímulo, o sinal é recebido pelo material e um processo físico ou químico é iniciado pela ocorrência do gatilho. Os sinais que acionam as respostas dentro dos revestimentos e modificam as propriedades destes revestimentos são chamados de estímulos internos. Já os estímulos externos são oriundos de sinais cujas respostas alteram

as características da superfície dos revestimentos em relação ao seu ambiente ³⁰, como por exemplo, os revestimentos autolimpantes e os antiembaçantes. O desempenho dos revestimentos inteligentes é aprimorado por meio de componentes ativos e passivos. Eles são responsáveis pelas respostas rápidas das mudanças que ocorrem, tais como arranhões e rachaduras que ocorrem no revestimento ou alterações conforme variações na temperatura, pH e presença de cloretos, figura 10.



Figura 10. Resposta de revestimento inteligente a estímulos do ambiente ³⁰.

Dois principais grupos foram considerados para introduzir as funcionalidades necessárias nos revestimentos:

(1) Matrizes modificadas: materiais que sofreram alterações na composição do revestimento para inclusão de grupos funcionais na superfície ou que a estrutura molecular e/ou composição química foram manipuladas ³¹. Para este caso, como exemplo pode-se citar: compostos orgânicos pouco voláteis; aminas e substâncias químicas modificadas com siloxanos; manipulação da reticulação e estrutura molecular de matrizes poliméricas, como poliuretanos, acrílicos ou epóxis, adicionando diferentes aditivos (silanos, aminas, polianilina) permitindo assim, a produção de revestimentos funcionais mais finos, porém mais densos com propriedades de barreira significativamente melhores resultando em maior proteção contra corrosão e durabilidade.

(2) Encapsulamento ou carregamento de espécies ativas funcionais. Os agentes ativos são carregados na espécie que os armazenará e subsequentemente são adicionados à formulação do filme, para que a matriz polimérica os dispense quando necessário. Os containers podem ser cápsulas poliméricas, partículas porosas e ocas, nanotubos, argilas e uma grande variedade de partículas inorgânicas mesoporosas. Quando estas espécies são adicionadas aos revestimentos de proteção contra corrosão, é imprescindível que ocorra uma boa compatibilidade entre o veículo armazenador e revestimento. Além disso,

os transportadores devem ser estáveis e capazes de armazenar o agente funcional por longos períodos, liberando-o apenas se necessário. Como exemplo pode-se citar revestimentos de autocura e anti-incrustantes ¹.

2.5.1 Revestimentos inteligentes para fins de inibição de corrosão

Os revestimentos para fins de inibição de corrosão geralmente são empregados como barreiras funcionais em ambientes agressivos, como imersão contínua em água, enterrado em solos, exposto em áreas industriais e /ou a radiação ultravioleta, líquidos quentes corrosivos e poluição do ar. Um revestimento confiável deve, portanto, ser econômico e exibir as seguintes características: baixa penetração de umidade, resistência ao impacto, durabilidade, resistência química, boa adesão ao substrato, boa morfologia de superfície, ambientalmente amigável e ser de fácil aplicação ³².

Para fornecer resistência à corrosão utilizam-se os seguintes mecanismos de proteção do substrato metálico: (i) emprego de inibidores de corrosão que podem fornecer uma película resistiva no substrato, (ii) um revestimento que forneça uma barreira impermeável à umidade e espécies corrosivas. Para aumentar a eficiência da barreira dos sistemas de revestimentos, os inibidores normalmente são incluídos nos pré-tratamentos das superfícies e/ou nos primers em baixas concentrações ³³.

Muitos sistemas de liberação de inibidor de corrosão têm sido investigados. Alguns são testados em solução enquanto outros foram incorporados em revestimentos para testes de corrosão. Alguns desses estudos são utilizados por fornecedores de pigmentos comerciais, outros ainda estão em fase de desenvolvimento ¹. Inibidores inorgânicos podem ser muito solúveis em água e uma maneira de minimizar essa propriedade é por meio de encapsulamento. Yang e van Ooij (2003) encapsularam inibidores de corrosão por meio de polimerização por plasma, a fim de obter uma liberação lenta da espécie inibidora por meio do processo de difusão ³⁴.

Outro tipo de liberadores de inibidor de corrosão são espécies de troca iônica, como por exemplo, hidróxidos duplos lamelares (HDLs) / hidrotalcitas (HTC). Eles atuam diminuindo a atividade do cloreto por meio da troca iônica e tamponando o pH ácido. Outra vantagem é que essas espécies também podem reduzir a formação de bolhas, pois reduzem a lixiviação do inibidor ³⁵.

2.6 Hidróxidos duplos lamelares

Hidróxidos duplos lamelares são compostos que possuem camadas de hidróxido octaedro tipo brucita com carga positiva, que são neutralizadas por ânions e moléculas de água entre as lamelas ³⁶. “Argilas aniônicas” é o termo utilizado para designar hidróxidos duplos lamelares, sintéticos ou naturais, que contenham no domínio interlamelar espécies aniônicas ³⁷. Além de argilas aniônicas, os HDLs podem ser chamados de hidróxidos metálicos mistos, compostos tipo-hidrotalcita e sais duplos lamelares ³⁸.

2.6.1 Estrutura

Os compostos HDLs possuem camadas com estrutura do tipo da brucita $Mg(OH)_2$. As lamelas são neutras, os cátions magnésio estão localizados no centro dos octaedros e ânions hidroxilas estão situados nos vértices ³⁹, figura 11. Com a inserção de cátions trivalente nas camadas, a lamela torna-se positivamente carregada, porém permanece com a estrutura idêntica à da brucita. Estas lamelas para serem estabilizadas exigem a presença de ânions interlamelares, no domínio interlamelar encontra-se também água de cristalização ³⁷. As principais características dos HDLs são determinadas pelas folhas do tipo brucita, pela posição dos ânions e da água na região intercamadas e pelo tipo de empilhamento das folhas do tipo brucita ³⁶.

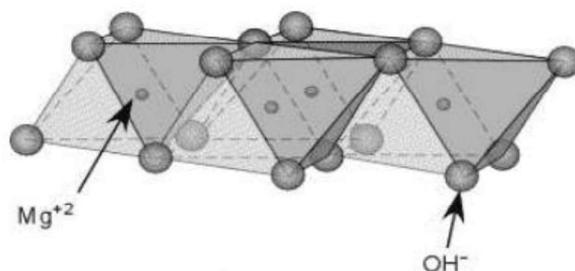


Figura 11. Estrutura da brucita ³⁹.

A análise de DRX é a principal técnica para a caracterização deste tipo de material. Os difratogramas dos HDLs, normalmente, apresentam picos nítidos e intenso em baixos valores de 2θ e linhas menos intensas e geralmente assimétricas para ângulos mais altos ³⁶, figura 12. HDLs podem ser classificados em dois tipos de sistema cristalino: romboédrico ou hexagonal, o que difere entre eles é a sequência de empilhamento entre as lamelas. Os valores das distâncias interplanares (c') calculados a partir da primeira reflexão basal 003 e, os espaçamentos basais (d) correspondentes a cada ânion são mostrados na Tabela 1. A espessura da região interlamelar (para ser comparado com o

tamanho do ânion) é a diferença entre c' e $4,8 \text{ \AA}$ (espessura da camada tipo brucita). O valor de c' para os halogênios é proporcional ao raio atômico. Entretanto, os baixos valores observados para CO_3^{2-} (menor que o diâmetro do CO_2) e OH^- , bem como o elevado valor de NO_3^- e a diferença entre os valores de SO_4^{2-} e ClO_4^- (que possuem o mesmo valor de raio iônico), demonstram que os valores de c' para estes ânions não podem ser explicados com base no tamanho do ânion ³⁶. Quando há ocorrência de dois ânions intercadas, observam-se duas reflexões basais diferentes ⁴⁰.

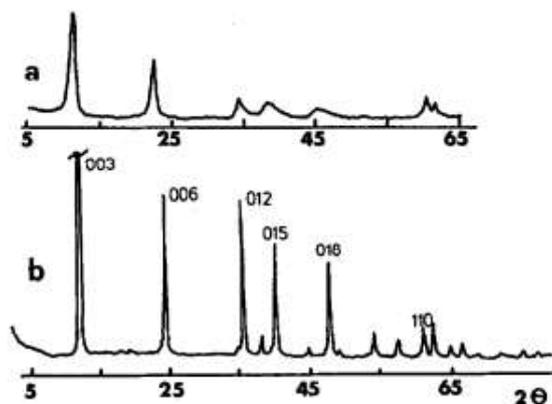
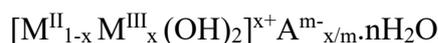


Figura 12. Padrão de DRX a) MgAlCl-HDL b) CuCoAl-HDL ³⁶.

Dificuldades em analisar padrões de raios X podem ocorrer caso materiais sejam poucos cristalinos (linhas de difração mais largas e assimétricas). Dependendo do método escolhido, desordem podem ocorrer no empilhamento das camadas diminuindo a simetria e ocasionando diferenças consideráveis nas intensidades relativas. Outras imprecisões podem ocorrer devido à natureza não estequiométrica dos HDLs ³⁶.

2.6.2 Composição

Hidróxidos duplos lamelares constituem a classe de compostos que possuem a fórmula geral ⁴¹:



Onde:

M^{II} corresponde a um cátion metálico divalente: Mg, Zn, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Ca, Cd, etc.

M^{III} corresponde a um cátion metálico trivalente: Al, Co, Fe, Mn, Cr, Ga, In, etc.

A^{m-} corresponde a um ânion intercalado com carga m^- .

Tabela 1. Valores de distância interplanar (c') e do espaçamento basal (d) para HDLs contendo diferentes ânions intercalados ³⁶.

Ânion	c' (Å)	d (Å)
OH ⁻	7,55	22,65
CO ₃ ²⁻	7,65	22,95
F ⁻	7,66	22,98
Cl ⁻	7,86	23,58
Br ⁻	7,95	23,85
I ⁻	8,16	24,48
NO ₃ ⁻	8,79	26,37
SO ₄ ²⁻	8,58	25,74
ClO ₄ ⁻	9,20	27,60

Pela fórmula conclui-se, que é possível sintetizar vários compostos com diferentes estequiometrias. A razão entre cátion di e trivalente (M^{II}/M^{III}) pode variar em uma faixa de 1 a 8, que corresponde a uma faixa de x de $0,5 > x > 0,14$. Esta variável determina a densidade de carga na lamela da estrutura formada, conseqüentemente exerce grande influência na cristalinidade e na capacidade de troca iônica. O aumento da razão M^{II}/M^{III} diminui a cristalinidade do material, enquanto, que uma diminuição nesta razão (aumento da densidade de carga) dificulta cineticamente a troca iônica ⁴².

2.6.3 Métodos de Síntese

Os métodos para síntese de HDLs podem ser divididos em duas classes principais: métodos diretos e indiretos. Os métodos diretos são: crescimento de filme in situ,

coprecipitação, tratamento hidrotérmico, síntese sol-gel e método de intercalação in situ. As abordagens indiretas são troca aniônica e reconstrução de HDL, que são procedimentos e ajustes adicionais para os materiais pré-sintetizados.

2.6.3.1 Método de crescimento de filme in situ

Consiste em um experimento simples e que possibilita uma forte adesão sobre superfícies metálicas. A densidade e o tamanho das partículas dos revestimentos de HDL podem depender principalmente do pH e do tempo das reações. Nesta técnica, o substrato é imerso em solução de sal do metal escolhido e o pH é controlado pela base adicionada à solução. O substrato atua como fonte de metal reagente e como substrato, parcialmente sacrificado pelo filme que cresce nele ⁴³.

2.6.3.2 Coprecipitação ou Método do Sal-base

Encontram-se inúmeros trabalhos empregando esse método, pois é o mais utilizado para preparação de HDL. A síntese pode ser conduzida a pH constante e a pH variável. O método a pH constante foi desenvolvido por Feitknecht ⁴⁴ e consiste na adição de uma solução contendo sais dos cátions do metal divalente e do trivalente sobre uma solução contendo hidróxido e o ânion a ser intercalado ⁴⁵. O pH selecionado deve ser igual ou superior ao que o hidróxido mais solúvel precipita.

Os fatores que influenciam o método são: as concentrações das soluções, velocidade de adição de uma solução sobre a outra, pH final da suspensão formada, velocidade de agitação (normalmente intensa) e temperatura (geralmente conduzida a baixas temperaturas para evitar a formação de outras fases, como, hidróxidos simples) ³⁷. A precipitação pode ser realizada a baixa saturação normalmente conduzida com pH entre 7 – 10, baixa concentração de reagentes, baixa velocidade de adição, lavagem com água morna e a secagem não excede 120°C. Essa precipitação forma produtos mais cristalinos. Já a síntese em supersaturação geralmente formam materiais de baixa cristalinidade, devido ao elevado número de núcleos de cristalização ³⁶.

O procedimento conduzido a pH constante utiliza-se o recurso de adicionar ao mesmo tempo a solução dos sais dos cátions e a solução alcalina. Para esse processo é necessário um aparato experimental automatizado que possibilita um maior controle das condições ³⁷.

2.6.3.3 Método do Sal-óxido

Este procedimento consiste na reação entre uma suspensão do óxido do metal divalente com uma solução do sal formado pelo cátion trivalente e ânion a ser intercalado. O método consiste em adicionar quantidades constantes da solução do metal trivalente e ânion de interesse sobre a suspensão do óxido do metal divalente, esperando um determinado tempo entre as adições de alíquotas, até que o pH fique constante.

Essa síntese apresenta resultados satisfatórios, entretanto apresenta duas limitações. A primeira é que se deve obter o óxido do metal divalente, e este deve reagir com a solução do metal trivalente, porém não reagir rapidamente. A segunda condição é que o metal trivalente deve formar um sal solúvel com o ânion a ser intercalado, o que não é possível com as espécies Zn^{2+} , Cr^{3+} e carbonato, pois precipitam com hidróxido ou hidroxicarbonato em presença de ânion carbonato³⁷.

2.6.3.4 Síntese hidrotérmica

Esse procedimento utiliza dois cátions na forma de óxido. Estes são suspensos em água e sobre a mistura é adicionado solução de ácido, cuja base conjugada se almeja intercalar. Esse método é conduzido sempre sob altas pressões e temperatura⁴⁶.

2.6.3.5 Método sol-gel

Este método é usado para converter sol-gel em hidróxidos metálicos usando HCl ou HNO_3 . Consiste na hidrólise de ácido forte por precursores metálicos necessários, como alcóxido metálico ou acetil acetona em sistema etanol-água. A mistura é submetida a refluxo sob agitação contínua até a formação do gel⁴⁷.

2.6.3.6 Método de intercalação de inibidor in situ

A abordagem hidrotérmica de intercalação de inibidor in situ é usada para depositar os revestimentos de HDL na superfície do substrato metálico com os inibidores de corrosão desejados. Este método pode produzir tanto pó de HDLs quanto revestimento. Para a intercalação in situ do inibidor de corrosão em uma única etapa em HDL pode ser utilizado inibidores de corrosão inorgânicos ou orgânicos, que devem conter uma carga negativa. A intercalação é realizada sob um ambiente de nitrogênio para evitar a intercalação do íon CO_3^{2-} . O pH deve ser mantido entre 9 e 11 antes de transferir a pasta para a autoclave. A vantagem deste método é que supre a necessidade de troca iônica⁴⁸.

2.6.3.7 Substituição do ânion interlamelar

A organização lamelar dos HDLs, que consiste em camadas positivas empilhadas, na qual espécies aniônicas então aprisionadas entre as lamelas por meio de atração eletrostática permite que ocorra a difusão destes ânions. Esta capacidade é utilizada para preparar novos HDLs, a partir de precursores previamente preparados ⁴⁹.

Um dos fatores na troca iônica é a capacidade do ânion intersticial de estabilizar a estrutura lamelar. Outro aspecto importante é a labilidade do ânion para troca iônica. Miyata ordenou os ânions mais estudados nas estruturas dos HDLs de acordo com a capacidade de estabilização da estrutura lamelar e obteve a seguinte ordem ⁵⁰ Para a cinética de substituição é necessária uma análise individual para cada caso. Pois cineticamente, a substituição dependerá do tamanho, da carga e da geometria, tanto do ânion a ser substituído como daquele a ser intercalado. Neste tipo de método geralmente se utiliza uma solução da ordem de 0,1 mol.L⁻¹ do ânion a ser intercalado ³⁷.



A troca aniônica é influenciada por 5 fatores: (1) tamanho, carga e geometria, tanto do ânion a ser substituído como daquele a ser intercalado ⁵¹ (2) escolha apropriada do solvente favorecerá inchaço e troca aniônica (3) pH superior a 4 a fim de preservar a camada de hidroxila. (4) em alguns casos, a composição química da camada hospedeira afeta o processo de troca (5) temperaturas mais altas podem favorecer a troca aniônica ⁵². A Tabela 2 reporta sínteses já realizadas, bem como metal divalente e trivalente utilizado, ânion substituído, ânion substituto e distâncias interplanares.

O método de troca iônica apresenta como principal limitação a eficiência de substituição. Entretanto, em alguns casos se chega a 96%, o ânion precursor residual se caracteriza como impureza, o que em muitas aplicações é prejudicial, como por exemplo, para catalisadores. Outra limitação é a necessidade de utilizar soluções concentradas do ânion substituinte (até 4 mol.L⁻¹) a fim de deslocar o equilíbrio de troca, entretanto pode ocorrer concomitantemente adsorção sobre a estrutura de HDL ³⁷.

Tabela 2. Distância interplanar de planos 003 reportados na literatura.

Metais	Ânion	Ânion Troca	Condição	$d_{003}^1/ \text{Å}$	$d_{003}^2/ \text{Å}$	Referência
Mg – Al 2:1	NO_3^-	MoO_4^{2-}	Coprecipitação Troca Iônica	8,90	9,25	53
Mg – Al 2:1	NO_3^-	WO_4^{2-}	Coprecipitação Troca Iônica	8,93	10,01	54
Mg - Al Zn – Al 3:1 2:1	NO_3^-	VO_4^{3-}	Coprecipitação Troca Iônica	8.72	9.27	55
Mg- Al 2:1	-	MoO_4^{2-}	Síntese Direta	-	7,92	56
Zn – Al Mg – Al 2:1	NO_3^-	VO_4^{3-}	Coprecipitação Troca Iônica	8,96	9,22	57
Zn – Al 2:1	Cl^-	VO_4^{3-}	Coprecipitação Troca Iônica	7,68	11,66	58
Zn - Fe	NO_3^-	VO_4^{3-} MoO_4^{2-}	Coprecipitação Troca Iônica	8,10	8,40 8,20	59
Mg – Al	NO_3^-	AsO_4^{3-}	Coprecipitação Adsorção			60
Mg – Al	$\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4$	MoO_4^{2-}	Calcinação	7,54	10,84	61

d_{003}^1 : distância interplanar antes de troca iônica

d_{003}^2 : distância interplanar após troca iônica

2.6.3.8 Método de reconstrução

HDLs depois de submetidos à calcinação entre 400 a 500 °C ele se transforma em óxidos metálicos mistos. Em seguida, sob atmosfera inerte, é imerso em água ou em solução que contenha os ânions a serem intercalados (podem ser inorgânicos ou orgânicos)⁶¹.

2.6.4 HDLs aplicado em revestimentos inteligentes

Uma vez que, pigmentos à base de cromato não podem ser empregados, pesquisadores buscam estratégias para efetuar alterações na matriz orgânica com o acréscimo de aditivos preenchidos com inibidores de corrosão, que podem ser liberados para o revestimento. HDLs e outros trocadores de íons, como argilas naturais, zeólitas e bentonitas, têm sido utilizados para armazenar inibidores de corrosão inorgânicos, liberando-os por meio de mecanismos de troca iônica.

Montemor e colaboradores (2012) investigaram a capacidade de inibição de corrosão utilizando dois nanoaditivos diferentes (HDL e nanoesferas ocas de molibdato de cério carregadas com mercaptobenzotiazol). Os aditivos foram adicionados a primers de epóxi à base de água, individualmente, ou combinando os dois nano-aditivos na mesma camada. Os compósitos foram aplicados em aço galvanizado. Os resultados mostraram que os recipientes de HDL são mais eficientes nos estágios iniciais do processo de corrosão, devido à sua natureza de troca iônica rápida, enquanto os recipientes de molibdato de cério (CeMo) requerem o acionamento pelo gradiente de pH e, ou seja, devido a atividade redox local antes da liberação do inibidor. A mistura de ambos cria um efeito sinérgico. O início da corrosão é atrasado devido à capacidade de troca aniônica do HDL, já a corrosão de longo prazo é inibida devido à cinética de inibição mais lenta do CeMo⁶².

Bendinelli e colaboradores estudaram a influência dos processos de reconstrução dos hidróxidos duplos lamelares de Mg-Al na cinética de liberação de inibidores e nas propriedades de troca aniônica. Os HDLs foram preparados por meio de calcinação e

reconstrução em ácido tereftálico seguido por substituição por imidazol (HTCTe-Im) e o outro procedimento foi reconstrução direta em solução de imidazol (HTC-Im). Os compostos utilizados não influenciaram os parâmetros de rede dos HDLs. Entretanto a reconstrução direta apresentou maior cristalinidade, que é um parâmetro que influencia fortemente a cinética de liberação e processo de troca iônica. Os materiais apresentaram diferentes vantagens, a HTCTe-Im liberou uma grande quantidade de imidazol, enquanto a HTC-Im eficientemente removeu cloreto da solução ⁶³.

A utilização dessas espécies faz com que a permeabilidade de ânions corrosivos seja reduzida, uma vez que HDLs atuam como capturadores de íons cloretos. As argilas aniônicas que possui nitrato entre as camadas são sensíveis à concentração dos íons corrosivos, que permeiam pelo revestimento, uma vez que íons cloretos são aprisionados, os nitratos são liberados ⁶⁴. Caso o HDL esteja funcionalizado com inibidor de corrosão entre as camadas, esta espécie irá atuar nas áreas corroídas quando o revestimento estiver danificado. Quando o HDL está localizado nas áreas catódicas, ele pode aprisionar os cloretos ou os ânions hidroxila, em um processo de troca com o inibidor intercalado. Nos sítios anódicos, o HDL também retém os cloretos, liberando o inibidor de corrosão. Entretanto, como o processo anódico é acompanhado por acidificação, em pH suficientemente baixo, o HDL começa a se dissolver, tamponando o eletrólito, enquanto o inibidor é liberado. Já em condições muito ácidas, o HDL é totalmente dissolvido. Além da capacidade de troca iônica, a utilização de HDL é muito interessante, pois podem resultar em melhoria das propriedades mecânicas, uma vez que não danificam as propriedades de barreira das matrizes orgânicas ⁶⁵.

HDL funcionalizados com inibidores de corrosão são uma opção eficiente para projetar revestimentos orgânicos funcionais. Para melhor compatibilidade com as matrizes orgânicas, os principais parâmetros a serem observados incluem a funcionalização da superfície do HDL, sua concentração e dispersão efetiva na formulação de revestimento, bem como estabilidade a longo prazo. Na produção do revestimento é essencial evitar a formação de aglomerados, pois estes podem prejudicar as propriedades de barreiras dos filmes.

2.6. 5 HDLs intercalados com molibdato com finalidade anticorrosiva

Os HDLs contendo o ânion molibdato (MoO_4^{2-}), como ânion interlamelar, têm sido estudados para aplicação como aditivos em revestimentos anticorrosivos. O molibdato

atua como inibidor anódico na proteção de algumas ligas de interesse industrial. Além disso, auxilia na redução da concentração de cloretos, por meio de troca iônica, sendo assim a possibilidade de ocorrer corrosão por pite diminui.

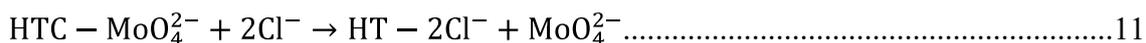
Yu e colaboradores (2008) produziram revestimento anticorrosivo formado por uma resina epóxi e um compósito nanoestruturado de HDL [Zn-Al-MoO₄] sintetizado pelo método de coprecipitação. Este revestimento foi utilizado como fundo preparador para proteção de liga de magnésio e lítio. No estudo foram utilizados três sistemas: 1) revestimento com ZnO 2) revestimento com HDL [Zn-Al-MoO₄] e 3) revestimento com ZnO e HDL [Zn-Al-MoO₄]. Os autores, por meio de EIS e névoa salina constataram que o revestimento aditivado com ZnO e HDL [Zn-Al-MoO₄] apresentou o melhor desempenho anticorrosivo ⁶⁶. Em um trabalho posterior, o grupo utilizou HDL [Zn-Al-MoO₄] como aditivo para proteção em liga de magnésio AZ31. Foi observado que os ânions molibdato das camadas intermediárias de HDL foram parcialmente substituídos por íon cloreto por meio de troca aniônica. Devido à capacidade de passivação do molibdato, que é semelhante ao dos cromatos, a espécie liberada se comporta como inibidor de ligas de Mg para proteção contra corrosão ⁶⁷.

Chhetri e colaboradores (2019) desenvolveram Mg – Al – HDL intercalado com ânion molibdato, o material foi usado para reforçar um revestimento polimérico de epóxi para aplicação anticorrosiva em aço com baixo teor de carbono. O desempenho anticorrosivo do revestimento foi avaliado usando polarização potenciodinâmica e EIS. O material cuja superfície foi funcionalizada com 1% em peso de 3-aminopropiltrióxissilano (APTES – Mo – HDL) apresentou mais de 98% de eficiência de inibição. A taxa de corrosão do metal calculado a partir dos resultados de polarização potenciodinâmica revelou uma redução de 98% em comparação com o aço descoberto, sem revestimento ⁶⁸.

As estruturas de HDL podem ser acrescentadas diretamente sobre superfícies metálicas. Zeng e colaboradores (2014) sintetizaram hidrotalcita por meio de duas metodologias: coprecipitação e processo hidrotérmico. A estrutura sintetizada é lamelar nanométrica e contém ânion molibdato intercalado na superfície da liga de magnésio AZ31. Sobre a liga foi formado uma nanoestrutura forte e cristalina formada por nanoplacas reticuladas. As evidências demonstram que este filme compacto e homogêneo evita que a liga metálica seja exposta à atmosfera evitando com sucesso a penetração de

íons agressivos e, portanto, possuía a capacidade de servir como um filme ambientalmente seguro e resistente à corrosão em ligas de Mg ⁵⁶.

As reações químicas que ocorreram durante o processo de corrosão nessas camadas foram discutidas com o auxílio de equações químicas ⁵⁶. Devido a capacidade de troca iônica, a espécie HTC - MoO₄²⁻ trocou o ânion MoO₄²⁻ por íons Cl⁻, formando HTC - Cl⁻, conforme reação 11.



Ao mesmo tempo, a corrosão do substrato Mg AZ31 ocorrido na camada de difusão pode ser representada pelas reações 12 e 13:

Reação anódica



Reação catódica



O molibdato liberado na solução reage com Mg²⁺ e forma um composto estável, equação 14, no sítio em que ocorre o pite ou a rachadura, o ânion promove a proteção à corrosão.



2.6.6 Cinética de liberação de HDL para proteção contra corrosão

A cinética dos HDLs pode depender de vários fatores tais como: funcionalização de HDL, o ânion entre as lamelas, captura de íons cloretos e a liberação do ânion intercalado. A capacidade de troca iônica pode descrever a capacidade do composto HDL para liberar os ânions intercalados. De modo geral, a cinética de HDLs pode envolver transferência de massa externa, como camada limite ou difusão entre a superfície externa e o líquido em torno, transporte dentro do HDL e quimissorção, que é a cinética de reação nos limites de fase. Vários modelos cinéticos são sugeridos para descrever as etapas envolvidas na cinética de HDLs. Os métodos mais conhecidos são; a Equação de pseudo-primeira ordem. (15), a Equação de pseudo-segunda ordem. (16) e o modelo cinético de difusão intrapartícula, Equação 17 ⁶⁹.

$$\log(Q_e - Q_t) = \log Q_e - \frac{k_1}{2303} t \dots\dots\dots 15$$

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 x Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} t \dots\dots\dots 16$$

$$Q_t = k_i t + C_i \dots\dots\dots 17$$

Na equação de pseudo-primeira ordem (15) Q_e e Q_t representam as quantidades de inibidor liberadas em condição de equilíbrio pelo HDL em diferentes tempos t (mg/g) e k_1 é a constante de taxa do modelo de primeira ordem. Na Equação 16 k_2 é a constante de velocidade do modelo de pseudo-segunda ordem para adsorção (mg/g.h⁻¹). No modelo cinético de disusão intrapartícula, Equação 17, C_i é o intercepto e k_i representa a taxa de difusão intrapartícula (mg/g.h^{0.5}), que pode ser determinado da inclinação do gráfico linear entre Q_t x $t^{1/2}$ ⁶⁹.

2.7 Medidas eletroquímicas

Técnicas eletroquímicas estudam os fenômenos que ocorre na interface eletrodo-eletrólito. Por exemplo, sendo imposta uma perturbação na corrente ou no potencial do eletrodo de trabalho, a resposta do sistema a essas perturbações é observada.

2.7.1 Voltametria cíclica

A técnica de voltametria cíclica (CV) consiste na aplicação de um potencial ao eletrodo variando continuamente com o tempo. Em um potencial pré-determinado o sentido da varredura é invertido. Esta técnica é caracterizada pela variação de potencial entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência, tendo como resposta a corrente que flui do eletrodo de trabalho para o contra eletrodo. A curva resposta densidade de corrente vs potencial é denominada voltamograma ⁷⁰. A perturbação da técnica de voltametria cíclica da origem as reações de oxidação e de redução das espécies eletroativas, possivelmente devido a adsorção de espécies de acordo com o potencial, e uma corrente capacitiva devido o carregamento da dupla camada. O uso de VC tem como objetivo diagnosticar mecanismos de reação eletroquímicas, estudo dos eletrólitos e análise de taxa de corrosão ⁷¹.

2.7.2 Técnica de impedância eletroquímica

A Impedância Eletroquímica é uma técnica muito usada na pesquisa de revestimentos, pois possibilita a avaliação das propriedades eletroquímicas dos materiais,

sejam orgânicos ou inorgânicos. É o método na qual se aplica um potencial alternado com diferentes valores de frequência ⁷².

Este método possui diversas vantagens em relação as técnicas de polarização constante, como: utilização de sinais muito pequenos que não perturbam as propriedades do eletrodo; possibilidade de estudar reações de corrosão e medir taxas de corrosão em meios de baixa condutividade e a resistência de polarização e a capacitância da dupla camada podem ser determinadas numa mesma medida. A limitação deste método é que ele determina apenas a resistência de polarização; enquanto os declives de Tafel devem ser determinados por outra técnica ⁷³.

A interface metal-eletrólito de um eletrodo, na qual ocorre uma determinada reação eletroquímica, pode ser representada por um circuito elétrico equivalente. Enquanto, os eventos que ocorrem em uma célula eletroquímica, podem ser considerados análogos aos resistores, capacitores e indutores ⁷⁴. As principais formas de representar os resultados de impedância são por meio das representações gráficas de Nyquist e de Bode. Em Nyquist, os valores experimentais são plotados em um gráfico $-Z_i$ versus Z_r . Já a representação de Bode consiste em $\log |Z|$ versus $\log f$ e de $-\phi$ versus $\log f$.

Técnica de EIS tem sido empregada para avaliar o desempenho de revestimentos poliméricos frente a corrosão. R_Ω refere-se à resistência do eletrólito, C_c corresponde a capacitância do revestimento, R_c é a resistência do filme, e o circuito RC corresponde a C_{DL} é a capacitância da dupla camada elétrica e R_{ct} é a resistência de transferência de carga, figura 13. O valor C_c depende das propriedades dielétricas do filme (ϵ/d), onde ϵ é constante dielétrica e d é a espessura do revestimento. Esta propriedade varia com absorção de água, refletindo isso no transporte iônico e na impedância característica. A presença de água no revestimento ocasiona um aumento na constante dielétrica ($\epsilon_{polímero} = 3-8$ e $\epsilon_{água} = 78,3$ a $25^\circ C$) conseqüentemente um aumento na capacitância. De posse do valor de C_c é possível estimar o valor de eletrólito que penetra no revestimento. O elemento R_c estaria associado a falhas no revestimento possibilitando corrosão no metal base ⁷².

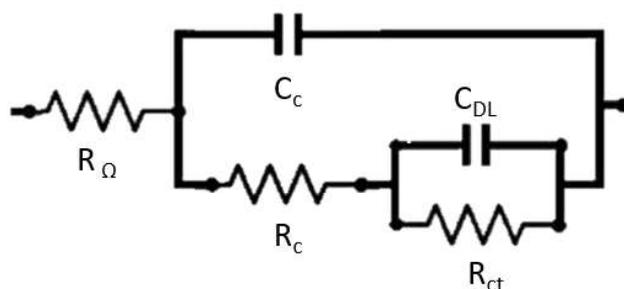


Figura 13. Circuito equivalente proposto para a corrosão de um metal revestido de polímero ⁷².

Baseado nessa revisão, o presente estudo consiste em uma aplicação inovadora a um resíduo industrial que tem sua aplicação subestimada: a cinza volante. Este rejeito foi caracterizado e utilizado como substrato para inibidores de corrosão (ânion molibdato) e para síntese de hidróxidos duplos lamelares, que foram utilizados para incorporação de espécies inibidora de corrosão (ânion molibdato). Foram sintetizadas e caracterizadas três espécies de HDL. O primeiro material foi produzido por meio de coprecipitação (HDL@CL (não-inerte)) e troca iônica (Mo - HDL@CL) em condição não-inerte; o segundo coprecipitação (HDL@CL(inerte)) e troca iônica (Mo - HDL@CL (inerte)) em condição inerte e o terceiro HDL por síntese direta (Mo - HDL@CL (sint. dir.)). Foi investigada a cinética de liberação do ânion molibdato pela técnica de ICP-OES e avaliação do comportamento eletroquímico das placas de aço *Interstice free* (IF) em contato com as espécies sintetizadas foi avaliada com ensaios de OCP, voltametria cíclica e impedância eletroquímica. Foi adicionado a resina epóxi bicomponente o HDL Mo - HDL@CL (sint. dir.) 10 % m/m. O *primer* foi analisado por micro Raman e o comportamento eletroquímico investigado por potencial de circuito aberto e curvas de polarização.

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 Considerações Gerais

As cinzas leves oriundas da Eletrobrás CGT ELETROSUL Usina Termelétrica Presidente Médici Candiota III, localizada na cidade de Candiota – RS foram coletadas no precipitador eletrostático, fase C, figura 14.



Figura 14. Planta aérea CGT ELETROSUL.

3.2 Caracterização das cinzas volante

As amostras foram caracterizadas antes e após tratamento da superfície das partículas. A distribuição granulométrica foi realizada por meio da técnica de espalhamento de luz laser de baixo ângulo no equipamento da marca *CILAS* modelo 1190, empregando o software *Size Expert*, 1g de amostra foi pesado para a execução da análise. Os parâmetros empregados no equipamento foram: tempo de ultrassom de 60 s, em etanol, sem agente de dispersão e sem diluição automática, a análise foi realizada no Laboratório de Processamento Mineral (LAPROM – UFRGS) com acompanhamento do técnico responsável.

A distribuição granulométrica também foi investigada por meio de microscopia óptica (MO), para análise utilizou-se microscópio ótico da marca *Olympus* modelo BX51, os dados foram tratados com o *software Image J*. Em uma alíquota da cinza volante foi adicionado 1 mL de álcool etílico e a mistura foi submetida a ultrassom por 5 min, transcorrido esse tempo a amostra foi agitada manualmente por 1 min. Após, por meio de uma micropipeta, uma gota foi depositada em uma lamínula de vidro a fim de proceder com a análise.

A morfologia e a microestrutura das partículas foram analisadas por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV). A fim de minimizar ruídos, o suporte de amostra (*Stub*) foi lixado e polido, posteriormente, a superfície foi metalizada com ouro. Em um tubo de reação, adicionou-se uma ponta de espátula de cinza leve, foi adicionado 0,5 mL de álcool etílico e submeteu-se a ultrassom por 5 min. Utilizando uma micropipeta, pingou-se uma gota da suspensão sobre o porta amostra. Os *Stubs* foram metalizados utilizando equipamento da marca *BAL-TEC*, modelo Balzers SCD 050 utilizando uma corrente de 40 mA durante 50 s à uma distância de 5 cm do alvo de ouro. Para o estudo da morfologia utilizou-se microscópio *JEOL*, modelo JSM - 6060, operando a uma tensão de 3 KeV e distância de trabalho de 5 mm e para a composição química local empregou-se o microscópio Zeiss, modelo EVO MA10. A análise elementar das amostras após a introdução da espécie inibidora foi realizada por Espectrometria de Emissão Óptica por Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-OES – sigla em inglês) foram realizadas no laboratório de Corrosão, Proteção e Reciclagem de Materiais (LACOR – UFRGS) com acompanhamento do técnico responsável. A quantificação foi realizada em um equipamento da marca *Agilent Technologies*, modelo 5110, a análise foi conduzida no modo de visão radial utilizando comprimento de onda de 203,846 nm.

Análises de Difração de Raios X (DRX) foram realizadas no Laboratório de análise química de Rochas (Instituto de Geociências – UFRGS) com acompanhamento do técnico responsável. A quantificação das fases e da fase amorfa foi realizada pelo Método de Rietveld com inserção de padrão interno. Foi utilizado 15% de LiF em cada amostra, finamente moída e peneirada em malha 325 *mesh*. As amostras foram analisadas em um difratômetro de raios X *Siemens /Bruker AXS*, modelo D-5000 com monocromador curvado de grafite no feixe secundário operando a 40 kV/ 25 mA (radiação Cu K α = 1,54178 Å). O intervalo angular analisado foi de 5 a 75° 2 θ . As amostras foram analisadas a 0,02°/21s com fendas de divergência e anti-espalhamento de 1/2° e fenda de

recepção de 0,2 mm. Para as frações de cinza volante classificada foi realizado refinamento Rietveld utilizando o programa MAUD. Já para as amostras de HDL efetuou-se verificação do tamanho do cristalito (lamela) através da Equação de Scherrer modificada ⁷⁵ (Equações 18 e 19) e da distância interplanar através da Lei de Bragg (Equação 20).

$$L_{hkl} = K' \frac{\lambda}{\beta \cos \theta} - c \dots\dots\dots(18)$$

$$\beta = \frac{\pi.FWHM}{180} \dots\dots\dots(19)$$

$$2d \cdot \sin \theta = n\lambda \dots\dots\dots(20)$$

Onde,

L_{hkl} = tamanho cristalográfico médio na direção hkl .

K = fator de forma no valor de 2,00.

λ = comprimento de onda do Raio-X no valor de 1,54178 Å.

C = constante a ser determinada de acordo com a forma no valor de 16.

β = largura a meia altura do pico hkl em radianos.

θ = ângulo de difração.

d = distância interplanar segundo Bragg.

Os espectros Raman foram obtidos utilizando sistema espectral *Horiba* modelo *LabRam HR Evolution* com microscópio confocal da marca *Olympus* modelo BX41, a excitação foi fornecida por radiação de um laser diodo pulsado de 532 nm e utilizou-se lente objetiva 100X para cinza leve e HDL e 50X LDT (longa distância de trabalho) para caracterização de tintas e análise de risco nas tintas.

Foi realizado polimento iônico nas esferas de cinza volante recobertas por HDL, a fim de determinar se foi nucleado lamelas no interior das esferas de cinza volante abertas ou semiabertas após tratamento ácido. 20 mg de HDL foram suspensos em 0,5 mL de etanol e atrás de micropipeta pingou-se 100 µL da mistura sobre um disco de aço inoxidável estampado com diâmetro de 3 mm e espessura de 133 µm. O disco com as partículas foi colocado em um suporte e submetido ao sistema de polimento iônico *Gatan Precision Ion Polishing System* Modelo 691 por 15 min, ângulo de 5°; energia do feixe 3 keV, rotação de 3 rpm e corrente 5 µA.

Está sujeito a registro de patente

5. CONCLUSÕES

A cinza volante é um material de alta complexidade e suas propriedades dependerão da qualidade do carvão, condições que são conduzidas a combustão e configuração do equipamento empregado na queima. Por apresentar uma série de riscos ecológicos, a reciclagem e novas utilizações para a cinza leve são opções para redução de danos ambientais e no desenvolvimento econômico.

A cinza volante proveniente da Termoeletrica Eletrobras CGT ELETROSUL Candiota apresenta distribuição granulométrica central na faixa de 28 a 112 μm com diâmetro médio de 72,9 μm . Por DRX e refinamento Rietveld constatou-se que as cinzas volantes são constituídas por uma fração amorfa e pelas fases cristalinas de quartzo, mulita, hematita e calcita. Por meio de BET determinou-se que a cinza leve apresenta baixa área superficial e não se trata de um material poroso, sendo assim desenvolveu-se uma metodologia para aprimorar a área e superfície do material e permitir o ancoramento do ânion inibidor - molibdato.

Esta pesquisa é inovadora pois forneceu um novo tratamento e destino a esse rejeito tão prejudicial ao meio ambiente. A cinza volante foi submetida a diferentes tratamentos químicos a fim de aumentar a superfície das esferas, remover óxidos de ferro e remover material orgânico. Por BET determinou que o ataque em 5M de HNO_3 provocou um aumento de 4X na área superficial das partículas. Por DRX e refinamento Rietveld quantificou-se que, com sucesso, o ataque removeu hematita e calcita. Conseqüentemente houve aumento da fase amorfa.

Buscou-se incorporar o ânion inibidor molibdato $[(\text{MoO}_4)^{2-}]$ diretamente na cinza atacada. Por EDS não foi possível identificar a presença de molibdênio, mas quantificou-se por ICP-OES que uma pequena concentração de molibdato foi adsorvido sobre as partículas atacadas. Respalando a necessidade de uma modificação que melhore as propriedades de ancoramento de espécies. A fim de permitir a incorporação do inibidor, sobre a superfície da cinza foi realizado a síntese de estruturas de HDLs sobre a superfície da cinza volante.

Por DRX observou-se o reflexo 003 indicado que HDL foi sintetizado com sucesso sobre a superfície da cinza volante. Para os procedimentos de coprecipitação seguido de troca iônica não houve aumento do valor de d , indicando que o molibdato em grande parte

estava adsorvido na superfície do LDH. Enquanto para o procedimento de síntese direta obteve-se um d igual a 9,52 Å, indicando a presença de ânion molibdato entre a estrutura formada. A nucleação do HDL sobre a cinza volante possibilitou o armazenamento de molibdato nas estruturas produzidas, uma vez que o caráter inerte da cinza volante não possui tendência a ancoramento na superfície. O HDL sintetizado pelo procedimento síntese direta [Mo-HDL@CL(sint. dir.)] foi o que apresentou a maior concentração de MoO_4^{2-} e também apresentou a melhor eficiência no estudo cinético de liberação (90 e 100%), seguido do Mo-HDL@CL (não-inerte) e por fim Mo-HDL@CL (inerte), dispersaram entre 50 e 80% da quantidade de molibdato disponível.

O comportamento de inibição dos materiais produzidos também foi investigado por meio de técnicas eletroquímicas: potencial de circuito aberto; voltametria cíclica e espectroscopia de impedância eletroquímica. O Mo-HDL@CL (sint. dir.), que apresentou uma maior incorporação de ânion molibdato, foi o material que atingiu valores mais positivos (-39 mV / EPH), o Mo-HDL@CL (inerte) -130 mV / EPH e o Mo-HDL@CL (não-inerte) -150 mV / EPH. Por meio de técnica de voltametria cíclica foi observada o efeito do inibidor devido a mudança do potencial de ruptura para valores de potencial de pite mais altos. Por meio de retas de Tafel constatou-se que o Mo-HDL@CL (sint. dir.) apresentou uma eficiência de inibição (%IE) de 89%. O molibdato liberado comprovou sua ação como inibidor anódico.

O inibidor Mo-HDL@CL(sint. dir.) foi utilizado como aditivo de resina epóxi bicomponente (10% m/m úmido). Nesta tese foi desenvolvida uma nova metodologia para ensaio de corrosão mais pertinente ao que se verifica na prática para estudo de corrosão atmosférica. Nas placas pintadas com e sem aditivo foi efetuado furo de 630 ± 30 µm de diâmetro, após pingou-se uma gota de 20 µL de solução 0,1 M NaCl. Para amostras aditivadas e não aditivadas foi realizado OCP e VL para os defeitos aplicados nas amostras, a resina com Mo-HDL@CL(sint. dir.) apresentou uma EI de 71 % mesmo com defeito em sua superfície demonstrando seu potencial como inibidor de corrosão. Os ensaios foram conduzido usado microeletrodos, microfuros e microvolume, estas medidas foram realizadas *in situ* para as condições que melhor representam a condição atmosférica. Por meio de análises de Raman e EDS se confirmou que ao efetuar um defeito na tinta e quando exposto a água pura ou solução de NaCl ocorre migração do molibdato para a região sem filme.

6. APÊNDICES

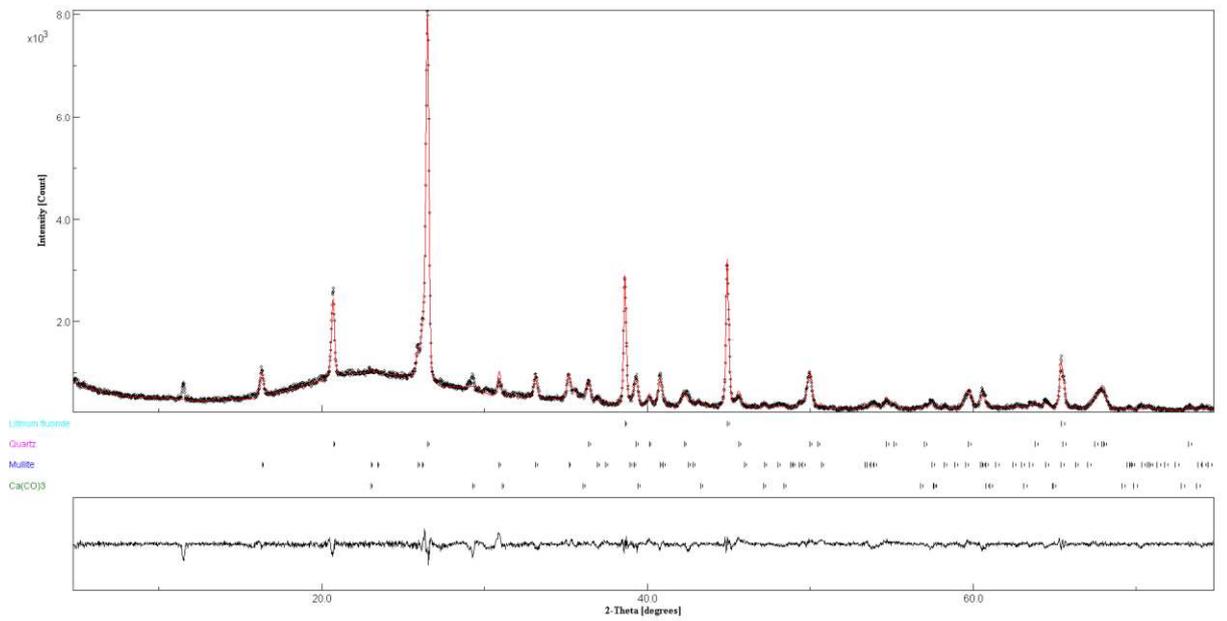


Figura 76. Refinamento Rietveld fração maior que 170 mesh.

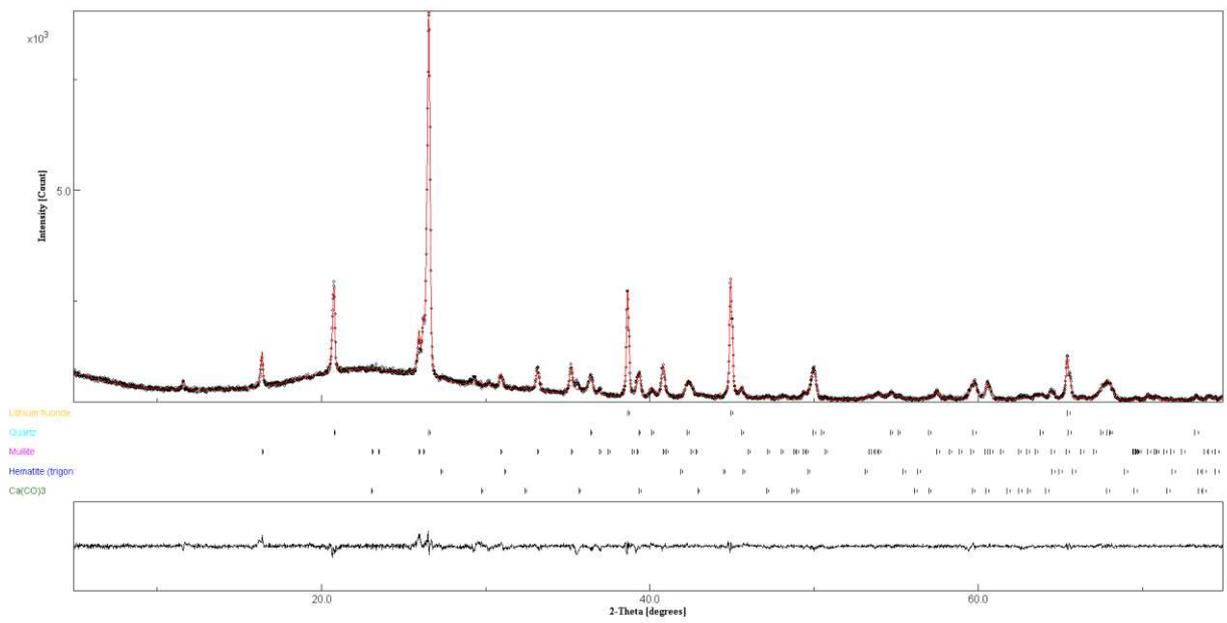


Figura 77. Refinamento Rietveld fração maior que 325 mesh.

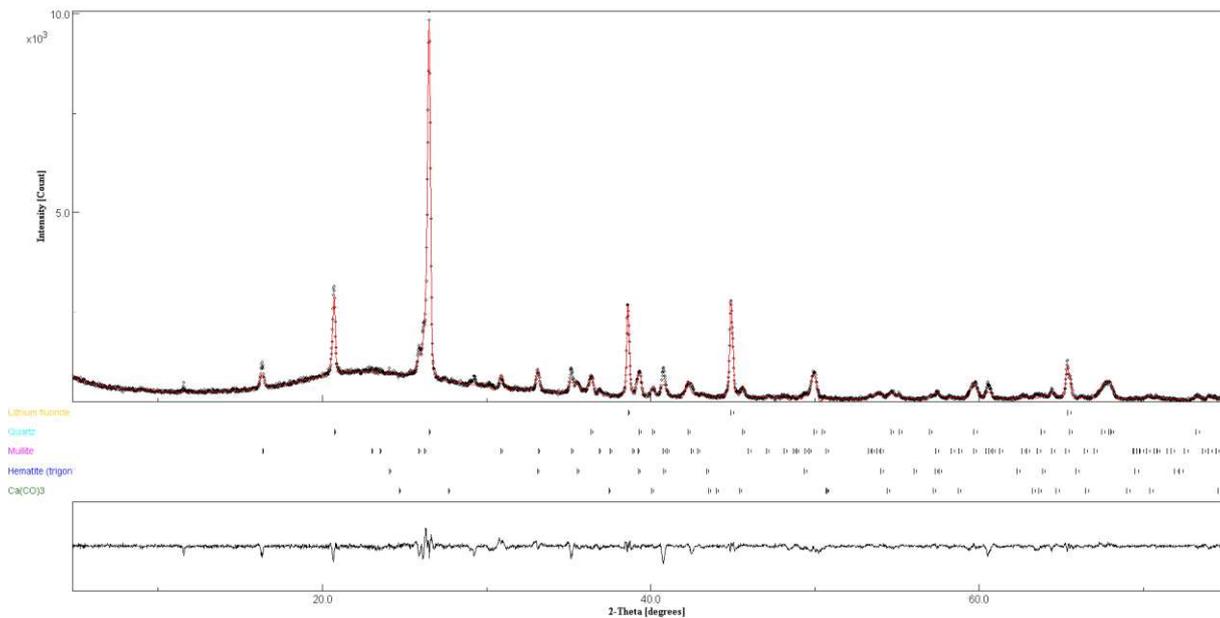


Figura 78. Refinamento Rietveld fração entre 325 – 400 mesh.

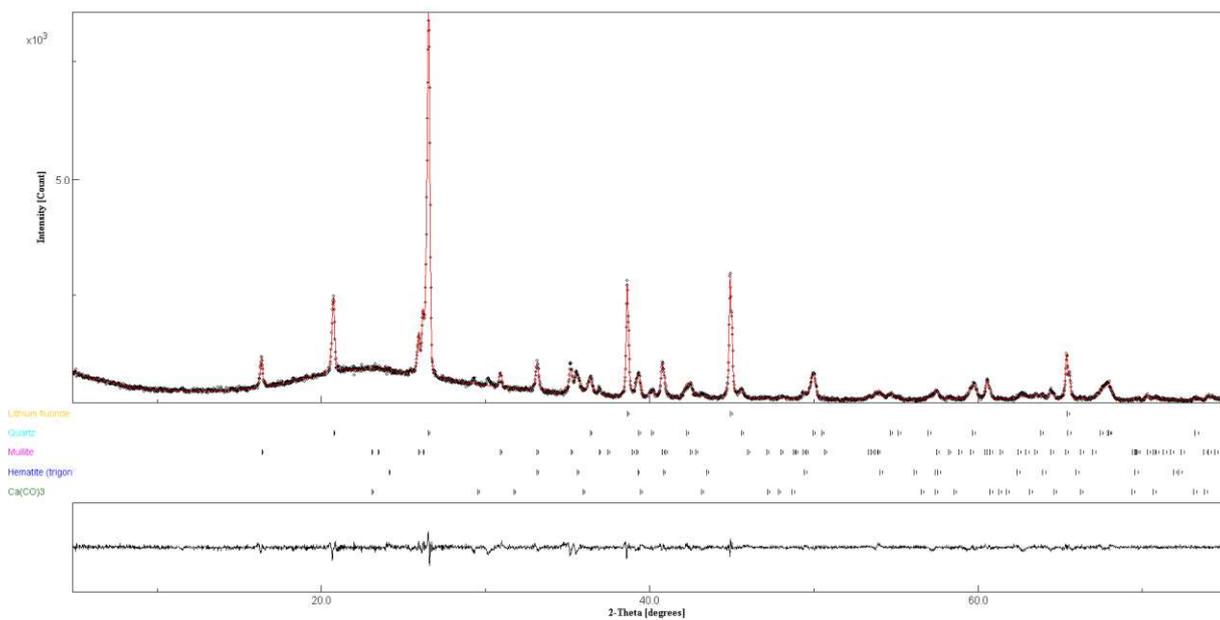
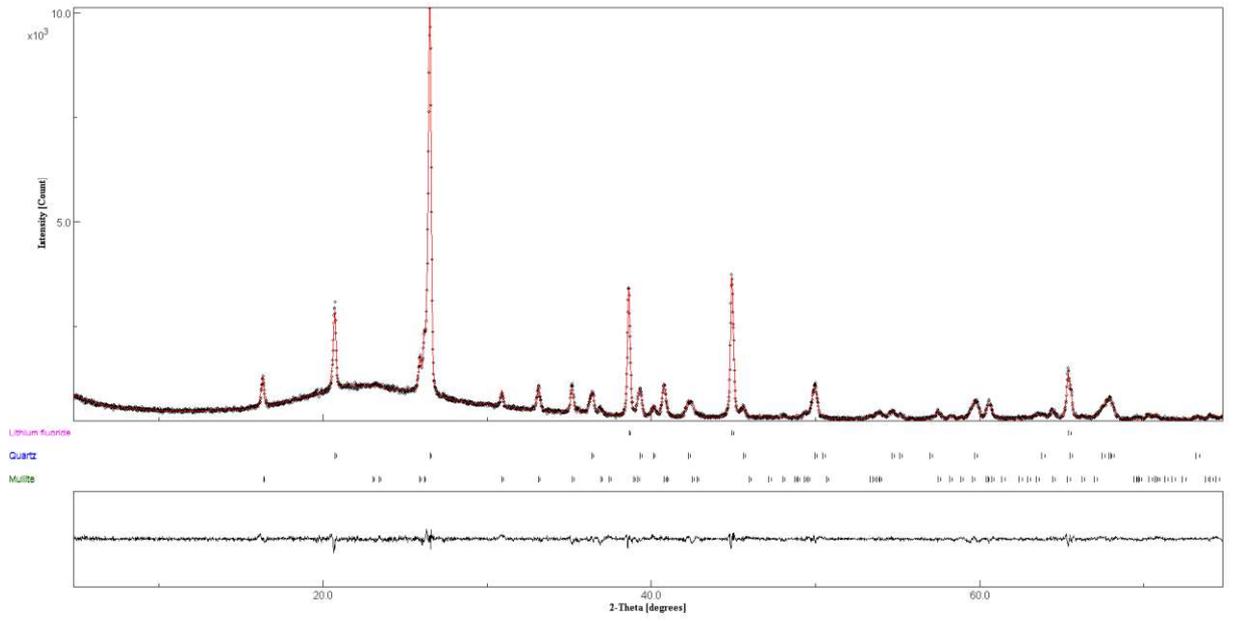


Figura 79. Refinamento Rietveld fração menor que 400 mesh.



REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Makhoul, A. S. H. *Handbook of Smart Coatings for Materials Protection*; Elsevier: Reino Unido, **2014**, p. 656.
2. Kelly, R. G.; Shaw, B. A. What is corrosion? *Interface*. **2006**, v. Spring, 24.
3. De Oliveira, A. F. Desenvolvimento de revestimentos contendo adições de carepas de laminação de aços. **2012**. 130 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012.
4. Mantell, C.L. *Electrochemical Engineering*. McGraw-Hill, New York, **1960**.
5. Al'Kim Químicos Brasil: *Os Efeitos e Impactos Econômicos da Corrosão na Indústria*. Disponível em: <https://www.alkim.com.br/post/os-efeitos-e-impactos-econ%C3%B4micos-da-corros%C3%A3o-na-industria> (acesso em 31 de outubro 2023).
6. Bache, A.D. On the comparative corrosion of iron, copper, zinc, &c., by a saturated solution of common salt. *J. Franklin I.* **1835**, 20(1), 2.
7. Obot, I.B., Obi-Egbedi, N. O., Umoren, S. A. Antifungal drugs as corrosion inhibitors for aluminium in 0,1M HCl. *Corros. Sci.* **2009**, 51(8), 1868.
8. Dariva, C. G., Galio, A.F. *Corrosion Inhibitors – Principles, Mechanisms and Applications*, In: Aliofkhazraei, M. Developments in Corrosion Protection. In Tech, **2014**, p. 365.
9. Palanisamy, G. Corrosion Inhibitors. In Singh, A. Corrosion Inhibitors. *IntechOpen: China*, **2019**, p. 1-24.
10. Lee, J. D. *Química Inorgânica: Um novo texto conciso*, 3º ed. Tradução de Juergen Heinrich Maar. São Paulo: Edgard Blucher, **1980**. 507p.
11. Bayes, Alfred. Noncorrosive antifreeze liquid. Depositante: Alfred Bayes. U.S. Patent 2,147,395. Déposito: 14 fev **1939**. Headlee, Lamprey, Noncorrosive antifreeze liquid. U.S. Patent 2,147,409. Déposito: 14 fev **1939**.

12. Bentley, A. J., Earwaker, L. G., Seremi, M., Seeney, A. M. Molybdates in aqueous corrosion inhibition – III. Effects of molybdate in the anodic filming of steel. *Polyhedron*, **1986**, 5, 1(2), 547.
13. El Din, A. M. S.; Wang, L. Mechanism of corrosion inhibition by sodium molybdate. *Desalination*, **1996**, 107(1), 29.
14. Virtanen, S.; Surber, B.; Nylund, P. Influence of MoO_4^{2-} anion in the electrolyte on passivity breakdown of iron. *Corros. Sci.* **2001**, 43(6), 1165.
15. Saremi, M.; Dehghanian, C.; Sabet, M. M. The effect of molybdate concentration and hydrodynamic effect on mild steel corrosion inhibition in simulated cooling water. *Corros. Sci.* **2006**, 48(6), 1404.
16. Yao, Z. T., Ji, X. S., Sarker, P. K., Tang, J. H., Ge, L. Q., Xia, M. S., Xi, Y. Q. A comprehensive review on the applications of coal fly ash. *Earth-Sci Rev.* **2015**, 141, 105.
17. Querol, X., Alastuey, A., Lopez-Soler, A., Mantilla, E., Plana, F. Mineral composition of atmospheric particulates around a large coal-fired power station. *Pergamon*. **1996**, 30 (21), 3557.
18. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. *NBR 10004: Resíduos sólidos – Classificação*. Rio de Janeiro: ABNT, 2004.
19. Vassilev, S., Vassileva, C. G. A new approach for the classification of coal fly ashes based on their origin, composition, properties, and behavior. *Fuel*. **2007**, 86 (10), 1490.
20. Fisher, G.L., Prentice, B. A., Silberman, D., Ondov, J. M., Biermann, A. H., Ragaini, R. C., McFarland, A. R. Physical and morphological studies of size-classified coal fly ash. *Environ. Sci. Technol.* **1978**, 12 (4), 447.
21. Izquierdo, M., Querol, X., Leaching behaviour of elements from coal combustion fly ash: an overview. *Int J Coal Geol.* **2012**, 94, 54.
22. Roy, D. M., Luke, K., Diamond, S. *Characterization of Fly Ash and Its Reactions in Concrete*. MRS Proceedings: Estados Unidos, **1984**.

23. Blissett, R., Rowson, N. A. A Review of the Multi-Component Utilisation of Coal Fly Ash. *Fuel*. **2012**, *97*, 1.
24. Kutchko, B. G., Kim, A. G. Fly ash characterization by SEM-EDS. *Fuel*. **2006**, *85*, 2537.
25. Zyrkowski, M., Neto, R. C., Santos, L. F., Witkowski, K. Characterization of fly-ash cenospheres from coal-fired power plant unit. *Fuel*. **2016**, *174*, 49.
26. Benett, Herbert. Fire retardant coating composition comprising fly ash and polymer emulsion binder. Depositante: Herbert Benett. US4229329A. Depósito: 15 fev. **1979**. Concessão: 21 out. 1980.
27. Deshmukh, K., Parsai, R., Anshul, A., Singh, A., Bharadwaj, P., Gupta, R., Mishra, D., Amritphale, S. S. Studies on fly ash based geopolymeric material for coating on mild steel by paint brush technique. *Int J Adhes Adhes*. **2017**, *75*, 139.
28. Dahalan, E. N. E., Sofian, A. H., Abdullah, A., Noor, N. M. Corrosion behavior of organic epoxy-zinc coating with fly ash as an extender pigment. *Mater Today*. **2018**, *5*, 21629.
29. Montemor, M. F. Functional and smart coatings for corrosion protection: A review of recent advances, *Surf Coat Tech*. **2014**, *258*, 17.
30. Yang, C., Wei, H., Guan, L., Guo, J., Wang, Y., Yan, X., Zhang, X., Wei, S., Guo, Z. Polymer nanocomposites for energy storage, energy saving, and anticorrosion, *J. Mater. Chem. A* **3**. **2015**. *29*, 14929–14941.
31. Patel, C. J., Dighe, A. Novel isocyanate-free self-curable cathodically depositable epoxy coatings: Influence of epoxy groups on coating properties. *Prog. Org. Coat.* **2007**, *60*, 219.
32. Ulaeto, S. B., Rajan, R., Pancrecius, J. K., Rajan, T. P. D., & Pai, B. C. Developments in smart anticorrosive coatings with multifunctional characteristics. *Prog. Org. Coat.*, **2017**, *III*, 294–314.
33. Tiwari A.; Hihara, L.; Rawlins, J. *Intelligent Coatings for Corrosion Control*, Butterworth-Heinemann: Estados Unidos, **2014**.

34. Yang, H.; van Ooij W. Plasma deposition of polymeric thin films on organic corrosion-inhibiting paint pigments: a novel method to achieve slow release. *Plasma Polym*, **2003**, *8*, 297 – 323.
35. Li W.; Buhrow J.; Jolley, S.; Calle L.; Pearman B.; Zhang, X. *Microencapsulation Technologies for Corrosion Protective Coating Applications*. <https://ntrs.nasa.gov/api/citations/20150023109/downloads/20150023109.pdf> (Acessado em 05/05/2021).
36. Cavani, F., Trifirò, F., Vaccari, A. Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications. *Catal. Today*. **1991**, *11*, 173.
37. Crepaldi, E. L.; Valim, J. B. Hidróxidos duplos lamelares: síntese, estrutura, propriedades e aplicações. *Quím. Nova*. **1998**, *3 (21)*, 300.
38. Becker, C. M. Estudo das propriedades mecânicas e antichamas de nanocompósitos HDL/epóxi e compósitos HDL/epóxi/fibra de vidro. **2011**. 144 f. Tese (Doutorado em Engenharia) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011.
39. Oliveira, F. H. Preparação e Caracterização de Compostos Tipo Hidrotalcita com metais Ni-Fe-Cu. **2009**. 76 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 2009.
40. Alibakhshi, E., Ghasemi, E., Mahdavian, M., Ramezanzadeh, B., Yasaei, M. The effect of interlayer spacing on the inhibitor release capability of layered double hydroxide based nanocontainers. *J. Clean. Prod.* **2019**, *251*, 119676.
41. Duan, X., Evans, D.G. *Layered double hydroxides*. Springer: Alemanha: **2005**. 234 p.
42. Ookubo, A.; Ooi, K.; Tani, F., Hayashi, H. Phase transition of Cl⁻ Intercalated Hydrotalcite-like compound during ion Exchange with phosphates. *Langmuir*, **1994**, *10*, 407.
43. Guo, L., Wu, W., Zhou, Yongfeng; Zhang, F., Zeng, R., Zeng, J. Layered double hydroxide coatings on magnesium alloys: A review. *J. mater. sci. technol.* **2018**, *34 (9)*, 1455-1466.

44. Feitknecht, W.; Über die α -Form der Hydroxyde zweiwertiger Metalle. *Helv. Chim. Acta.* **1938**, *21*, 766.
45. Reichle, W. T. Synthesis of anionic clay minerals (mixed metal hydroxides, hydrotalcite). *Solid State Ion.* **1986**, *22*, 135 - 141.
46. Basu, D., Das, A, Stöckelhuber, K. W., Wagenknecht, U., Heinrich, G. Advances in layered double hydroxide (LDH)-based elastomer composites. *Prog. Polym. Sci.* **2014**, *39(3)*, 594–626.
47. Richetta, M., Medaglia, P.G., Mattoccia, A., Varone, A. Pizzoferrato, R. Layered Double Hydroxides: Tailoring Interlamellar Nanospace for a Vast Field of Applications. *J. Mater. Sci. Eng.* **2017**, *6 (4)*, 2169.
48. Anjum, M. J., Zhao, J.-M., Asl, V. Z., Malik, M. U., Yasin, G., Khan, W. Q. Green corrosion inhibitors intercalated Mg:Al layered double hydroxide coatings to protect Mg alloy. *Rare Met.* **2020**, *40*, 2254–2265.
49. Roy, A. de, Forano, C., El Malki, K., Besse, J. P. *Anionic Clays: Trends in Pillaring Chemistry*; In *Expanded Clays and Other Microporous Solids*. Occelli, M. L., Robson, H. E. (Edt.); Springer: Boston, **1992**, *2 (7)*, 108-169.
50. Miyata, S. Anion-exchange properties of hydrotalcite-like compounds. *Clay. Clay. Miner.* **1983**, *31 (4)*, 305.
51. Bontchev, R. P., Liu, S., Krumhansl, J. L., Voigt, J., Nenoff, T. M. Synthesis, Characterization, and Ion Exchange Properties of Hydrotalcite $Mg_6Al_2(OH)_{16}(A)_x(A')_{2-x}\cdot 4H_2O$ ($A, A' = Cl-, Br-, I-, \text{ and } NO_3-, 2 \geq x \geq 0$) Derivatives. *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 3669.
52. Newman, S. P., Jones, W. Synthesis, characterization and applications of layered double hydroxides containing organic guests. *New J. Chem.* **1998**, *22*, 105.
53. Ciocan, C. E., Dumitriu, E., Cacciaguerra, T., Fajula, F., Hulea, V. New approach for synthesis of Mo-containing LDH based catalysts. *Catal.* **2012**, *198*, 239 – 245.

54. Hulea, V., Maciuca, A.-L., Fajula, F., Dumitriu, E., Catalytic oxidation of thiophenes and thioethers with hydrogen peroxide in the presence of W-containing layered double hydroxides. *Catal.* **2006**, *313*, 200 – 207.
55. Guo, L., Zhang, F., Lu, J.-C., Zeng, R.-C., Li, S.-Q., Song, L. Zeng, J.-M. A comparison of corrosion inhibition of magnesium aluminum and zinc aluminum vanadate intercalated layered double hydroxides on magnesium alloys. *Front. Mater. Sci.* **2018**, *12(2)*: 198–206.
56. Zeng, R.-C., Liu, Z.-G., Zhang, F., Li, S.-Q., Cui, H.-Z., Han, E.-H. Corrosion of molybdate intercalated hydrotalcite coating on AZ31 Mg alloy. *J. Mater. Chem. A*, **2014**, *2*, 13049 – 13057.
57. Zheludkevich, M.L., Poznyak, S.K., Rodrigues, L.M., Raps, D., Hack, T., Dick, L.F., Nunes, T., Ferreira, M.G.S. Active protection coatings with layered double hydroxide nanocontainers of corrosion inhibitor. *Corros. Sci.* **2010**, *52*, 602–611.
58. Buchheit, R. G., Guan, H., Mahajanam, S., Wong, F. Active corrosion protection and corrosion sensing in chromate-free organic coatings. *Prog. Org. Coat.* **2003**, *47*, 174 – 182.
59. Nejati, K., Akbari, A. R., Davari, S., Asadpour-Zeynali, K., Rezvani, Z. Zn–Fe-layered double hydroxide intercalated with vanadate and molybdate anions for electrocatalytic water oxidation. *New J. Chem.* **2018**, *42*, 2889 – 2895.
60. Wang, S.-L., Liu, C. H., Wang, M. K., Chuang, Y. H. Chiang, P. N. Arsenate adsorption by Mg/Al–NO₃ layered double hydroxides with varying the Mg/Al ratio. *Appl. Clay Sci.* **2009**, *43*, 79 – 85.
61. Bendinelli, E.V., Rocha, A.C., Barcia, O.E., Aoki, I.V., Margarit-Mattos, I.C.P. Effects of lamellar reconstruction routes in the release of molybdate encapsulated in Mg - Al layered double hydroxides. *Mater. Chem. Phys.* **2016**, *173*, 26 – 32.
62. Montemor, M. F., Snihirova, D. V., Taryba, M. G., Lamaka, S. V., Kartsonakis, I. A., Balaskas, A. C., Ferreira, M. G. S. Evaluation of self-healing ability in protective coatings modified with combinations of layered double hydroxides and cerium molybdate nanocontainers filled with corrosion inhibitors. *Electrochim. Acta.* **2012**, *60*, 31 – 40.

63. Bendinelli, E. V., Aoki, I. V., Barcia, O., Margarit-Mattos, I. C. P. Kinetic aspects of Mg-Al layered double hydroxides influencing smart corrosion protective behavior. *Mater. Chem. Phys.* **2019**, *238*, 121883.
64. Zheludkevich, M. L., Tedim, J., Ferreira, M. G. S. “Smart” coatings for active corrosion protection based on multi-functional micro and nanocontainers. *Electrochim. Acta*, **2012**, *82*, 314.
65. Poznyak, S. K., Tedim, J., Rodrigues, L. M., Salak, A. N., Zheludkevich, M. L., Dick, L. F. P., Ferreira, M. G. S. Novel Inorganic Host Layered Double Hydroxides Intercalated with Guest Organic Inhibitors for Anticorrosion Applications. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2009**, *1* (10), 2353.
66. Yu, X., Wang, J., Zhang, M., Yang, L., Li, J., Yang, P., Cao, D. Synthesis, characterization and anticorrosion performance of molybdate pillared hydrotalcite/in situ created ZnO composite as pigment for Mg–Li alloy protection. *Surf. Coat. Technol.* **2008**, *203*, 250–255.
67. Yu, X., Wang, J., Zhang, M.; Yang, P., Yang, L., Cao, D., Li, J. One-step synthesis of lamellar molybdate pillared hydrotalcite and its application for AZ31 Mg alloy protection. *Solid. State Sci.* **2009**, *11*, 376–381.
68. Chhetri, S., Samanta, P., Murmu, N., & Kuila, T. Anticorrosion Properties of Epoxy Composite Coating Reinforced by Molybdate-Intercalated Functionalized Layered Double Hydroxide. *J. Compos. Sci.* **2019**, *3* (1), 11.
69. Tabish, M., Yasin, G., Anjum, M. L., Malik, M. U., Zhao, J., Yang, Q., Manzoor, S., Murtaza, H., Khan, W. Q. Reviewing the current status of layered double hydroxide-based smart nanocontainers for corrosion inhibiting applications. *J. Mater. Res. Technol.* **2021**, *10*, 390 – 421.
70. Silva, A. G. S. G da. Estudo do comportamento eletroquímico do nióbio sob carregamentos e descarregamento de hidrogênio. **2007**. 154 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2007.
71. Brett, A. M. O.; Brett, C. M. A. *Electroquímica: princípios, métodos e aplicações*. Livraria Almedina: Coimbra, **1996**, 456 p.

72. Mansfeld, F. “Recording and Analysis of AC Impedance Data for Corrosion Studies. I. Background and Methods of Analysis”. *Corrosion*. **1981**, 36 (5), 301.
73. Wolyneć, S. *Técnicas Eletroquímicas em Corrosão*. Editora da Universidade de São Paulo: São Paulo, **2008**, 163p.
74. Fernandes J. S., *Introdução a espectroscopia de impedância eletroquímica*, Instituto Superior Técnico: Lisboa, **2007**.
75. Lin, D. J., Marks, N. A., Rowles, M. R. Universal Scherrer equation for graphene fragments. *Carbon*. **2020**, 162, 475 – 480.
76. Zhang, Y., Wang, X., Sharma, K., Mao, X., Qiu, X., Ni, L., Han, C. Injuries following a serious hydrofluoric acid leak: First aid and lessons. *Burns*. **2015**, 41 (7), 1593– 1598.
77. Külaots, I., Hurt, H. R., Suuberg, E. M., Size distribution of unburned carbon in coal fly ash and its implications. *Fuel*. **2004**, 83 (2), 223.
78. Lafuente B, Downs R T, Yang H, Stone N (2015) The power of databases: the RRUFF project. In: Highlights in Mineralogical Crystallography, T Armbruster and R M Danisi, eds. Berlin, Germany, W. De Gruyter, pp 1-30 (Números: Quartz: R040031; Mulita: R141101; Hematita: R040024; Calcita: R040070; Hidrotalcita: R050457).
79. Dychalska, A., Popielarski, P., Franków, W., Fabisiak, K., Paprocki, K., Szybowicz, M. Study of CVD diamond layers with amorphous carbon admixture by Raman scattering spectroscopy. *Mater. Sci-Poland*. **2015**, 33 (4), 799.
80. Manimaran, R., Jayakumar, I., Giyahudeen, R. M., Narayanan, L. Mechanical properties of fly ash composites—A review. *Energ. Source Part. A*. **2018**, 40 (8), 887.
81. Sing, K. S. W., Everett, D.H., Haul, R. A. W., Moscou, L., Pierotti, R. A., Rouquerol, J., Siemienińska, T. Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. *Pure Appl. Chem*. **1985**, 57, 603-619.
82. De Souza, L. V., Tkachenko, O., Cardoso, B. N., Pizzolato, T. M., Dias, S. L.P., Vasconcellos, M. A. Z., Arenas, L. T., Costa, T. M. H., Moro, C. C., Benvenuti, E. V. Strategy to control the amount of titania dispersed on SBA-15 surface preserving its

porosity, aiming to develop a sensor for electrochemical evaluation of antibiotics. *Micropor. and Mesopor. Mater.* **2019**, 287, 203-210.

83. Shkirskiy, V., Keil, P., Hintze-Bruening, H., Leroux, F., Vialat, P., Lefèvre, G., Ogle, K., Volovitch, P. Factors Affecting MoO_4^{2-} Inhibitor Release from Zn_2Al Based Layered Double Hydroxide and Their Implication in Protecting Hot Dip Galvanized Steel by Means of Organic Coatings. *ACS Appl. Mater. and Interfaces.* **2016**, 7 (45), 25180–25192.

84. Higuchi, T. Rate of release of medicaments from ointment bases containing drugs in suspension. *J. Pharm. Sci.* **1961**, 50, 874-875.

85. Wroblowa, H., Brusica, V., Bockris, J.O'M. Ellipsometric Investigations of Anodic Film Growth On Iron In Neutral Solution - Prepassive Film. *J. Phys. Chem.* 1971, 75, 2823-2829.

86. Gamsjiiger, H., Reiterer, F., Heindl, R. Solubility Constants and Free Enthalpies of Metal Sulphides and Carbonates. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1982**, 86(11), 1046–1049.

87. Sherif, E-S.M. A Comparative Study on the Electrochemical Corrosion Behavior of Iron and X-65 Steel in 4.0 wt % Sodium Chloride Solution after Different Exposure Intervals. *Molecules.* **2014**, 19, 9962–9974.

88. Sherif, E.-S.M., Erasmus, R.M., Comins. J.D. In situ Raman spectroscopy and electrochemical techniques for studying corrosion and corrosion inhibition of iron in sodium chloride solutions. *Electrochim. Acta.* **2010**, 55, 3657–3663.

89. Ticianelli, E. A.; Gonzalez E.R. Eletroquímica, Princípios e Aplicações, 2º Ed, EduSP: São Paulo, **2005**, 232p.