

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE  
MINAS, METALÚRGICA E DE MATERIAIS  
PPGE3M

**AVALIAÇÃO DE INIBIDORES VERDES E  
TRATAMENTO NANOCERÂMICO NA PROTEÇÃO  
À CORROSÃO DO AÇO CARBONO**

**Guilherme Kusler Possani**

**Porto Alegre, RS**

**2022**



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE  
MINAS, METALÚRGICA E DE MATERIAIS  
PPGE3M

# **AVALIAÇÃO DE INIBIDORES VERDES E TRATAMENTO NANOCERÂMICO NA PROTEÇÃO À CORROSÃO DO AÇO CARBONO**

**Guilherme Kusler Possani**

Trabalho realizado no Departamento de Materiais da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M, como parte dos requisitos para obtenção de título de Mestre em Engenharia.

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais

**Orientadora:**

**Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Lisete Cristine Scienza**

**Porto Alegre, RS**

**2022**

Possani, Guilherme Kusler

Avaliação de inibidores verdes e tratamento nanocerâmico na proteção à corrosão do aço carbono / Guilherme Kusler Possani. -- 2022.

110 f.

Orientadora: Lisete Cristine Scienza.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Escola de Engenharia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Porto Alegre, BR-RS, 2022.

1. Corrosão. 2. Aço carbono. 3. Inibidores verdes. 4. Tratamentos nanocerâmicos. 5. Ácido hexafluorzircônio. I. Scienza, Lisete Cristine, orient. II. Título.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE  
MINAS, METALÚRGICA E DE MATERIAIS  
PPGE3M

Esta dissertação foi julgada adequada para obtenção do título de Mestre em Engenharia, área de concentração em Ciência e Tecnologia dos Materiais e aprovada em sua forma final, pelo orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientadora:

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Lisete Cristine Scienza

(Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de  
Materiais PPGE3M – UFRGS)

Banca Examinadora:

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Vanessa de Freitas Cunha Lins

(Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química - UFMG)

Prof. Dr. Eduardo Luis Schneider

(Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de  
Materiais PPGE3M – UFRGS)

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Jane Zoppas Ferreira

(Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de  
Materiais PPGE3M – UFRGS)



# Agradecimentos

Eu gostaria de agradecer à minha família pelo suporte e compreensão durante este período de estudo; à professora Lisete Cristine Scienza, pela dedicação e excelente orientação; aos colegas, professores e técnicos dos laboratórios da universidade; ao PPGE3M, FAPERGS e CNPQ pelos recursos disponibilizados.



# Resumo

A corrosão representa uma importante área de estudo na engenharia de materiais. O aço carbono é a liga metálica de maior utilidade industrial, apesar de sofrer deterioração em suas propriedades devido ao processo corrosivo. Alguns dos tratamentos de superfície que são empregados para garantir o prolongamento da vida útil destes componentes apresentam problemas de toxicidade ou relacionados aos efluentes gerados. Desta forma, diversos pesquisadores têm buscado o desenvolvimento de novas tecnologias menos agressivas à saúde humana e ao ambiente e que apresentem efetividade de uso industrial. Os inibidores verdes e os tratamentos nanocerâmicos são exemplos de áreas de pesquisa relacionadas ao tema proposto. Os inibidores verdes são compostos de origem natural que desempenham capacidade protetora de alguns substratos em meios corrosivos específicos e os nanocerâmicos são tratamentos de conversão química baseados na deposição de camadas de óxidos de zircônio e/ou de titânio em diferentes substratos metálicos. Assim, o propósito deste trabalho consistiu no estudo de tratamentos nanocerâmicos à base de ácido hexafluorzircônio com a utilização de três inibidores verdes previamente selecionados: ácido tânico (AT), sal sódico de carboximetilcelulose (CMC) e quitosana (QUI). O substrato selecionado para a pesquisa foi o aço carbono SAE 1008 laminado a frio, tendo como eletrólito solução aquosa de cloreto de sódio. Para tanto, o trabalho foi dividido em duas etapas: (i) o estudo dos inibidores verdes por meio de análises físico-químicas e eletroquímicas e (ii) o estudo dos tratamentos nanocerâmicos desenvolvidos nesta pesquisa (na ausência e na presença dos inibidores verdes) por meio de análises eletroquímicas e de superfície, tendo os melhores resultados comparados com os seguintes tratamentos comerciais de uma empresa local: ZRC 21, ZRC 23 e fosfatização à base de fosfato de zinco. Os resultados obtidos na primeira etapa mostraram que os compostos se assemelharam ao que é descrito na literatura, atingindo eficiências entre 40% e 80% nas melhores concentrações testadas. Os tratamentos nanocerâmicos atingiram eficiências de proteção entre 62% e 76%, enquanto que os comerciais (ZRC 21 e ZRC 23) ficaram entre 53% e 75% e a fosfatização em torno de 83% em relação à amostra não tratada. Nas análises superficiais não foi possível a identificação de bandas bem definidas para o óxido de zircônio nas amostras tratadas, indicando que o filme formado pode ser muito fino ou descontínuo, assim como não foram visualizadas alterações morfológicas relevantes na superfície além da formação de óxidos de ferro. Apesar das limitações verificadas, os tratamentos desenvolvidos mostraram capacidade de proporcionar proteção à corrosão do aço carbono no eletrólito de forma similar aos tratamentos comerciais e à fosfatização quando associados aos inibidores AT e CMC no estágio anterior ao tratamento nanocerâmico.

**Palavras-chave:** Corrosão; Aço carbono; Novas tecnologias; Inibidores verdes; Tratamentos nanocerâmicos; Ácido hexafluorzircônio.



# Abstract

Corrosion represents an important area of study in materials engineering. Carbon steel is the most useful industrial alloy, despite suffering deterioration in its mechanical properties due to the corrosive process. Some of the surface treatments that are used to guarantee the extension of the useful life of these components present problems of toxicity or related to the generated effluents. In this way, several researchers have sought to develop new technologies that are less aggressive to the environment and that are effective for industrial use. Green inhibitors and nanoceramic treatments are examples of research areas related to the proposed theme. Green inhibitors are compounds of natural origin that have a protective capacity for some substrates in specific corrosive environments and nanoceramics are chemical conversion treatments based on the deposition of layers of zirconium and/or titanium oxides on different metallic substrates. Thus, the purpose of this work consisted in the study of nanoceramic treatments based on hexafluorozirconium acid with the use of three previously selected green inhibitors: tannic acid (TA), sodium salt of carboxymethylcellulose (CMC) and chitosan (CHI). The substrate selected for the research was cold-rolled SAE 1008 carbon steel, with aqueous sodium chloride solutions as electrolyte. Therefore, the work was divided into two stages: (i) the study of green inhibitors through physical-chemical and electrochemical analysis and (ii) the study of the nanoceramic treatments developed in this research (in absence and in the presence of green inhibitors) by means of electrochemical and surface analyses, with the best results compared to the following commercial treatments from a local company: ZRC 21, ZRC 23 and phosphatization based on zinc phosphate. The results obtained in the first stage showed that the compounds were similar to what is described in the literature, reaching efficiencies between 40% and 80% at the best concentrations tested. The nanoceramic treatments reached protection efficiencies between 62% and 76%, while the commercial ones (ZRC 21 and ZRC 23) were between 53% and 75% and phosphatization around 83% in relation to the untreated sample. In the superficial analysis, it was not possible to identify well-defined bands for zirconium oxide in the treated samples, indicating that the formed film may be very thin or discontinuous, as well as no relevant morphological changes other than the formation of iron oxides. Despite the limitations observed, the developed treatments showed the ability to provide corrosion protection of carbon steel in the electrolyte in a similar way to commercial treatments and phosphatization when associated with TA and CMC inhibitors in the stage before the nanoceramic treatment.

**Keywords:** Corrosion; Carbon steel; New technologies; Green inhibitors; Nanoceramics treatments. Hexafluorozirconium acid.



# Sumário

<b>Agradecimentos</b> .....	v
<b>Resumo</b> .....	vii
<b>Abstract</b> .....	ix
<b>Sumário</b> .....	xi
<b>Lista de Figuras</b> .....	xiii
<b>Lista de Tabelas</b> .....	xv
<b>Lista de Símbolos</b> .....	xvii
<b>Capítulo 1. Introdução</b> .....	1
1.1 Motivação e Objetivos .....	1
1.2 Estrutura do Trabalho .....	3
<b>Capítulo 2. Revisão Bibliográfica</b> .....	5
2.1 Corrosão .....	5
2.2 Inibidores de corrosão .....	7
2.3 Inibidores verdes .....	8
2.3.1 Ácido tânico (AT) .....	9
2.3.2 Sal sódico de carboximetilcelulose (CMC) .....	10
2.3.3 Quitosana (QUI) .....	13
2.4 Mecanismo de ação dos inibidores verdes .....	16
2.5 Tratamento nanocerâmico .....	19
<b>Capítulo 3. Materiais e Métodos</b> .....	23
3.1 Materiais .....	23
3.1.1 Aço carbono .....	23
3.1.2 Inibidores verdes .....	23
3.1.3 Reagentes .....	24
3.2 Métodos .....	24
3.2.1 Análise metalográfica .....	25
3.2.2 Análise físico-química dos inibidores verdes .....	26
3.2.2.1 Difração de raios-X (DRX) .....	26
3.2.2.2 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) .....	26

3.2.2.3	Análise termogravimétrica (TGA) .....	27
3.2.2.4	Calorimetria exploratória diferencial (DSC) .....	27
3.2.3	Soluções .....	28
3.2.4	Procedimento experimental para os inibidores verdes e tratamentos nanocerâmicos .....	28
3.2.5	Análise eletroquímica .....	29
3.2.6	Análise das superfícies .....	31
3.2.6.1	Ângulo de contato .....	31
3.2.6.2	Espectroscopia Raman .....	32
3.2.6.3	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia por energia dispersiva (EDS) .....	32
<b>Capítulo 4.</b>	<b>Resultados e Discussões .....</b>	<b>35</b>
4.1	Análise metalográfica .....	35
4.2	Análise físico-química dos inibidores verdes .....	36
4.2.1	Difração de raios-X (DRX) .....	36
4.2.2	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) .....	38
4.2.3	Análise termogravimétrica (TGA) .....	41
4.2.4	Calorimetria exploratória diferencial (DSC) .....	44
4.3	Análise eletroquímica .....	47
4.3.1	Inibidores verdes na solução salina .....	47
4.3.2	Tratamentos nanocerâmicos .....	57
4.4	Análise das superfícies .....	70
4.4.1	Ângulo de contato .....	70
4.4.2	Espectroscopia Raman .....	72
4.4.3	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia por energia dispersiva (EDS) .....	76
<b>5</b>	<b>Conclusão e Trabalhos Futuros .....</b>	<b>79</b>
5.1	Conclusão .....	79
5.2	Trabalhos Futuros .....	79
	<b>Referências Bibliográficas .....</b>	<b>81</b>

# Lista de Figuras

Figura 1. Representação da molécula de AT. Adaptado de Kusmierek e Chrzescijanska (2015). .....	9
Figura 2: Representação do tanato férrico. Adaptado de Qian, Hou e Zheng (2013). .....	10
Figura 3: Representação da CMC na forma sódica. Adaptado de Martinez (1996). .....	11
Figura 4: Anidroglicose com a numeração dos carbonos. Adaptado de Martinez (1996). .....	12
Figura 5: Processo de desacetilação da quitina. Adaptado de Kumar (2000)..	15
Figura 6: Configuração esquemática da interação de alguns inibidores com a superfície metálica: (a) quando a superfície está carregada negativamente (adsorção física direta do inibidor); (b) interação eletrostática de íons pré-adsorvidos e uma superfície positivamente carregada (adsorção física indireta do inibidor); (c) e (d) superfície não carregada (adsorção química do inibidor). Adaptado de Wei et al. (2020).....	18
Figura 7: Mecanismo de deposição de camada de Zr/Ti em AA6016. Adaptado de Milosev e Frankel (2018).....	20
Figura 8: Aspecto dos inibidores verdes estudados: AT, CMC e QUI, respectivamente.....	23
Figura 9: Sistemas investigados a partir da utilização dos inibidores verdes e tratamentos nanocerâmicos para o aço carbono SAE 1008.....	25
Figura 10: Medição dos ângulos de contato das amostras tratadas. ....	32
Figura 11: Micrografia do aço SAE 1008 após polimento (sem ataque). ....	35
Figura 12: Micrografia do aço SAE 1008 após ataque químico em Nital 3%. (a) com aumento de 100x e (b) com aumento de 200x. ....	36
Figura 13: Difractograma para os inibidores verdes: AT, CMC e QUI. ....	37
Figura 14: Espectros de FTIR para os inibidores verdes: (a) AT, (b) CMC e (c) QUI. ....	39
Figura 15: Termogramas TG e DTG dos inibidores verdes: (a) AT, (b) CMC e (c) QUI. ....	42
Figura 16: Curvas DSC dos inibidores verdes em atmosfera de N <sub>2</sub> : (a) AT, (b) CMC e (c) QUI. ....	45
Figura 17: Representação da degradação térmica do ácido tânico sob N <sub>2</sub> . Adaptado de Xia et al. (2015).....	46
Figura 18: OCP durante 72 horas de imersão em NaCl 0,1 M, pH 3,5 e aspecto visual ao final dos ensaios. ....	48
Figura 19: Diagramas de Nyquist para inibidores verdes em solução de NaCl 0,1 M, pH 3,5. ....	50
Figura 20: Diagramas de Bode para inibidores verdes em solução de NaCl 0,1 M, pH 3,5. ....	51
Figura 21: Circuito elétrico equivalente. ....	52
Figura 22: PDP para 30 minutos de imersão em solução de NaCl 0,1 M, pH 3,5. ....	53

Figura 23: Eficiências dos inibidores calculadas a partir dos ensaios EIS e PDP. .....	56
Figura 24: OCP durante a formação da camada Nano em solução de $H_2ZrF_6$ , 0,01 M, pH 4,0. ....	57
Figura 25: EIS em solução de NaCl 0,1 M, pH 3,5 após tratamento Nano para os tempos de 2 e 5 minutos de imersão no banho de conversão ( $H_2ZrF_6$ 0,01 M, pH 4,0). ....	57
Figura 26: Diagramas de Nyquist em solução de NaCl 0,1 M, pH 3,5 sem e com adição de inibidores verdes.....	60
Figura 27: Diagramas de Bode em NaCl 0,1 M, pH 3,5 sem e com adição de inibidores verdes. ....	61
Figura 28: Diagramas de EIS em solução de NaCl 0,1 M, pH 3,5 considerando a adição de inibidores verdes na solução de conversão nanocerâmica. ....	62
Figura 29: Diagramas de Nyquist em NaCl 0,1 M, considerando a adição dos inibidores verdes em etapa anterior (inibidor/nano) e posterior (nano/inibidor) ao tratamento nanocerâmico.....	63
Figura 30: Diagramas de Bode em NaCl 0,1 M, considerando a adição dos inibidores em etapa anterior (Inibidor/Nano) e posterior (Nano/Inibidor) ao tratamento nanocerâmico.....	64
Figura 31: Diagramas de Nyquist em NaCl 0,1 M, pH 3,5 para os tratamentos comerciais.....	66
Figura 32: Diagramas de Bode em NaCl 0,1 M, pH 3,5 para os tratamentos comerciais.....	66
Figura 33: OCP e PDP para em solução de NaCl 0,1 M, pH 3,5. ....	68
Figura 34: Eficiências dos tratamentos calculadas a partir dos ensaios EIS e PDP. ....	70
Figura 35: Medição dos ângulos de contato. ....	70
Figura 36: Espectros Raman e imagens por microscopia óptica da superfície do aço carbono: (a) Branco, (b) Nano, (c) ZRC 21 e (d) ZRC 23. ....	73
Figura 37: Espectros Raman e imagens por microscopia óptica da superfície do aço carbono: (a) AT 800/Nano, (b) CMC 400/Nano e (c) QUI 800/Nano. ....	74
Figura 38: MEV das amostras (a) Branco, (b) Nano, (c) ZRC 21 e (d) ZRC 23. .....	76

# Lista de Tabelas

Tabela 1: Pesquisas relacionadas à corrosão do aço carbono usando AT.....	10
Tabela 2: Pesquisas relacionadas à corrosão do aço carbono usando CMC e derivados. ....	13
Tabela 3: Pesquisas relacionadas à corrosão do aço carbono usando QUI e derivados. ....	16
Tabela 4: Composição química do aço carbono (em % de massa). ....	23
Tabela 5: Reagentes. ....	24
Tabela 6: Etapas e parâmetros dos tratamentos de superfície. ....	29
Tabela 7: Denominação dos tratamentos e etapas de realização. ....	29
Tabela 8: EIS de todos os inibidores verdes após 30 minutos de imersão em NaCl 0,1 M (pH 3,5). ....	52
Tabela 9: PDP de todos os inibidores verdes após 30 minutos de imersão em NaCl 0,1 M (pH 3,5). ....	55
Tabela 10: EIS para tratamentos de superfície após 30 minutos de imersão em NaCl 0,1 M (pH 3,5). ....	67
Tabela 11: Dados de PDP para tratamentos de superfície após 30 minutos de imersão em NaCl 0,1 M (pH 3,5). ....	68
Tabela 12: Medição dos ângulos de contato. ....	71
Tabela 13: Elementos e percentual de massa presentes nas amostras analisadas por EDS. ....	76



# Lista de Símbolos

$Ag/AgCl$	Eletrodo de referência prata cloreto de prata	-
$CPE$	Constante de fase	$F.cm^{-2}$
$E_{corr}$	Potencial de corrosão	V
$J_{corr}$	Densidade de corrente	$\mu A.cm^{-2}$
$R_p$	Resistência de polarização	$\Omega.cm^2$
$R_s$	Resistência da solução	$\Omega.cm^2$
$T_{corr}$	Taxa de corrosão	mm/ano
$Z'$	Impedância real	$\Omega.cm^2$
$-Z''$	Impedância imaginária	$\Omega.cm^2$
$ Z $	Impedância total	$\Omega.cm^2$

## Letras Gregas

$\beta_a$	Inclinação da reta de Tafel anódica	$V.dec^{-1}$
$\beta_c$	Inclinação da reta de Tafel catódica	$V.dec^{-1}$
$\eta$	Eficiência de inibição	%
$\theta$	Ângulo de contato	°
$2\theta$	Ângulo de difração	°

## Siglas

$AFM$	Microscopia de força atômica
$AT$	Ácido tânico
$ATR$	Reflectância total atenuada
$CMC$	Sal sódico de carboximetilcelulose
$DRX$	Difração de raios-x
$DSC$	Calorimetria exploratória diferencial
$EDS$	Energy-dispersive x-ray spectroscopy/Espectroscopia por energia dispersiva
$EIS$	Espectroscopia de impedância eletroquímica
$FTIR$	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier
$GPC$	Cromatografia de permeação em gel
$MEV$	Microscopia eletrônica de varredura
$OCP$	Potencial de circuito aberto
$PDP$	Polarização potenciodinâmica
$QUI$	Quitosana
$SAE$	Society of automotive engineers/Sociedade de engenheiros automotivos
$SCE$	Eletrodo de calomelano saturado
$TGA$	Análise termogravimétrica
$u. a$	Unidades arbitrárias
$XPS$	Espectroscopia de fotoelétrons de raios-X



# Capítulo 1. Introdução

## 1.1 Motivação e Objetivos

Os aços carbono são ligas ferrosas constituídas de ferro e carbono, sendo o grupo de materiais mais utilizado nos mais diversos setores industriais. No entanto, estas ligas são bastante suscetíveis à corrosão, o que traz consequências econômicas relevantes nos processos produtivos e de manutenção. Por isso, o emprego de tratamentos que assegurem sua integridade estrutural é uma demanda tecnológica de interesse industrial.

A fosfatização e a cromatização são exemplos de tratamentos utilizados para melhorar as propriedades de superfície de aços e ligas não ferrosas. No entanto, questões ambientais, de segurança e de custos têm sido atualmente consideradas no que diz respeito à utilização de cromatos e fosfatos. A cromatização à base de cromo hexavalente é um processo reconhecido por ser tóxico e carcinogênico, ocasionando sérios riscos de saúde do trabalhador, bem como ao meio ambiente quando da sua disposição final. No caso da fosfatização, o tratamento gera efluentes líquidos com elevado potencial poluidor e resíduos sólidos perigosos.

Atualmente, as pesquisas têm focado no desenvolvimento de tratamentos de superfícies que utilizam ou produzam substâncias menos tóxicas e prejudiciais à saúde humana e ao meio ambiente. Esta tendência reflete uma prática mundial, já que cada vez mais a legislação ambiental tem restringido, de forma significativa, vários processos industriais por não serem considerados “ambientalmente corretos”. Por exemplo, o uso de cromo hexavalente é restrito na União Europeia e nos EUA (MILOSEV; FRANKEL, 2018).

Não obstante, há diversos tratamentos alternativos propostos como a cromatização trivalente, o uso de silanos, moléculas auto organizáveis, sais de terras raras, nanocerâmicos e inibidores verdes. Estas alternativas têm se mostrado potencialmente eficazes, porém existem muitas variáveis a serem consideradas em relação a sua eficiência protetora para diferentes substratos e meios corrosivos, bem como da capacidade de aplicação em nível industrial.

No presente trabalho, o principal objetivo foi estudar diferentes tratamentos contemplando a utilização de inibidores verdes e soluções de conversão à base de ácido hexafluorzircônio (nanocerâmicos). Embora já existam diversos trabalhos relacionados a esses assuntos, a associação de nanocerâmicos com inibidores verdes tem sido pouco explorada, o que demonstra a importância e a inovação do estudo realizado. Desta forma, os objetivos específicos deste trabalho foram:

- Caracterizar os inibidores verdes e o substrato metálico;
- Avaliar o desempenho à corrosão dos inibidores verdes em solução aquosa ácida de cloreto de sódio;
- Realizar o tratamento nanocerâmico à base de ácido hexafluorzircônio e avaliar o desempenho à corrosão;
- Estudar o efeito protetor da adição dos inibidores verdes (na concentração previamente selecionada) em diferentes etapas do tratamento nanocerâmico (previamente, posteriormente ou incorporado ao banho nanocerâmico);
- Comparar os resultados obtidos com tratamentos comerciais disponíveis no mercado;
- Analisar as características superficiais obtidas a partir dos tratamentos realizados.

## 1.2 Estrutura do Trabalho

Esta dissertação está organizada da seguinte maneira:

Neste capítulo (Capítulo 1) introduziu-se a motivação e objetivos do presente trabalho. No Capítulo 2 será apresentada uma revisão bibliográfica sobre aspectos referentes à corrosão, inibidores de corrosão (com ênfase para os compostos selecionados nesta pesquisa) e tratamentos nanocerâmicos à base de ácido hexafluorzircônio. A metodologia contendo todas as etapas dos tratamentos e técnicas de análises realizadas será apresentada no Capítulo 3. No Capítulo 4 serão apresentados e discutidos os principais resultados obtidos. Por fim, o trabalho será sumarizado no Capítulo 5, junto com a principal conclusão obtida e sugestões de trabalhos futuros.



# Capítulo 2. Revisão Bibliográfica

## 2.1 Corrosão

A corrosão é um fenômeno natural onde metais e ligas tentam reverter à sua forma termodinâmica mais estável devido à reação com o ambiente que os rodeia (SHEHATA; KOSHED; ATTIA, 2018). Este fenômeno segue a segunda lei da termodinâmica, que postula que a uma temperatura e pressão constante, a direção espontânea de ocorrência de um processo é a direção da redução de energia até o equilíbrio ser atingido (KINA, 2011). Este processo resulta em perda de propriedades mecânicas, o que conduz a perda e substituição do material em serviço, perda de tempo em operações de manutenção, paradas não previstas no processo e falhas severas em algumas estruturas, que, em alguns casos, pode conduzir prejuízos à saúde e à vida. Assim, o prolongamento da vida útil de equipamentos e estruturas, do ponto de vista da proteção à corrosão, pode ser alcançado por meio de diferentes técnicas como a proteção por barreira (revestimentos orgânicos, metálicos e cerâmicos), as proteções anódicas e catódicas e o uso de inibidores de corrosão.

A corrosão pode ocorrer através de variadas formas e sua classificação pode ser feita através da aparência do metal corroído. As formas mais comuns de corrosão que acometem o aço carbono são a corrosão uniforme, a corrosão galvânica, a corrosão por frestas e a corrosão por pites (ROCHA, 2013). Ainda, os fenômenos corrosivos podem ser resumidos em quatro grupos principais: corrosão em meio aquoso (90%), corrosão à elevadas temperaturas (8%), corrosão em meio orgânico (1,8%) e corrosão por metais líquidos (0,2%), sendo apenas o primeiro aceito como um processo puramente eletroquímico (FELIPE et al., 2013).

Quando o aço carbono está exposto a meios que contém água, como a atmosfera ou soluções aquosas, comuns para a maioria das aplicações envolvendo artefatos metálicos, o mecanismo de ataque será governado sob aspecto eletroquímico. As reações redox entre o metal e o oxigênio, em presença de água, envolverão reações anódicas e catódicas que, para o caso do ferro, principal elemento dos aços, podem ser escritas como segue (DENNIS et al., 2015):

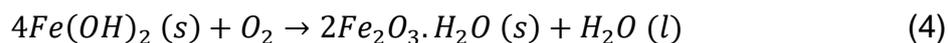
Anódica:



Catódica:



Global:



Ligas estruturais tendem a ser mais suscetíveis à corrosão porque são frequentemente heterogêneas em termos de microestrutura superficial, permitindo que meias-células de corrosão se estabeleçam ao longo da região exposta da superfície metálica. As reações de corrosão representadas na Equação 3 e Equação 4 estão fortemente abaixo da perspectiva termodinâmica devido a uma contribuição entálpica substancialmente isotérmica e, assim, os esforços para inibir a corrosão concentram-se principalmente em restringir o transporte de carga e massa a fim de dificultar as meias reações de corrosão representadas na Equação 1 e Equação 2.

As reações de caráter anódico e catódico ocorrem simultaneamente, com passagem de elétrons da região anódica para a catódica através do metal. No entanto, essas reações desencadeiam uma série de reações subsequentes que podem gerar novos processos eletroquímicos e, portanto, influenciam a deterioração do metal de forma diferenciada. De forma geral, os processos

corrosivos podem estar vinculados aos seguintes meios agressivos: atmosfera (material particulado, umidade, gases: CO, CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, NO<sub>2</sub>); água (organismos dispersos, sólidos suspensos, chuva ácida, outros); solo (acidez, porosidade) e produtos químicos (FELIPE et al., 2013).

## 2.2 Inibidores de corrosão

Inibidores de corrosão são compostos químicos que podem reduzir ou prevenir e controlar a corrosão de metais quando presentes em um meio corrosivo. Um inibidor de corrosão efetivo deve ter baixo custo, compatibilidade com o meio, e produzir o efeito desejado mesmo em baixas concentrações. Podem atuar (i) formando filmes que adsorvem na superfície metálica, ou (ii) produzindo produtos de corrosão que atuam passivando o metal ou (iii) produzindo precipitados que podem eliminar ou desativar os constituintes agressivos do meio (GONI; MAZUMDER, 2019). Os inibidores formadores de filme atuam, sobretudo, na cinética das reações heterogêneas responsáveis pela ação corrosiva em áreas anódicas e/ou catódicas de um material, e se destacam por ser um dos métodos mais utilizados para proteger materiais metálicos na indústria química e petroquímica (MARINHO et al., 2018).

Na indústria, o uso de inibidores é muito comum em sistemas de água de resfriamento e na geração de vapor. Cromatos, molibdatos, silicatos, fosfatos e nitritos constituem os inibidores inorgânicos, enquanto que os de natureza orgânica incluem compostos que contenham heteroátomos como oxigênio, nitrogênio, fósforo e enxofre (BUCHWEISHAIJA, 2009; MANIMARAN et al., 2013). Cerca de 80% dos inibidores orgânicos são classificados como inibidores mistos, influenciando em ambas as reações anódicas e catódicas pela formação de um filme adsorvido, usualmente de espessura molecular, na superfície metálica (GONI; MAZUMDER, 2019). São vários os fatores envolvidos na adsorção do inibidor em uma superfície sólida, a saber: tipo de adsorção (física ou química), características químicas e eletrônicas do inibidor, temperatura e natureza do eletrólito, efeitos estéricos e natureza e carga da superfície do metal (KHAN et al., 2015).

## 2.3 Inibidores verdes

Como a maioria dos inibidores comerciais é considerada poluente e tóxica, dificultando o seu manuseio e descarte, muitos estudos têm se concentrado em inibidores naturais, também chamados de inibidores de corrosão naturais ou simplesmente “verdes” (*green inhibitors*). Estes inibidores são de baixo custo, disponíveis, de fonte renovável e biodegradáveis (ASMARA et al., 2018; SHARMA, 2018).

Os inibidores verdes incluem aminoácidos, alcalóides, polifenóis, extratos de plantas (abundantes e de baixo valor econômico), subprodutos e resíduos da agroindústria, alguns produtos de origem animal, vários corantes e produtos farmacêuticos. Nos estudos de Sharma (2018) são mencionados diversos extratos de plantas como inibidores de corrosão efetivos para o aço carbono em meio ácido, sendo esses compostos extraídos de diferentes partes como folhas, cascas, sementes, polpas e talos de diferentes plantas (ROCHA; GOMES, 2017; MARZORATI; VEROTTA; TRASATTI, 2019).

Os taninos, a carboximetilcelulose e a quitosana são exemplos de compostos naturais que podem ser enquadrados na categoria de inibidores verdes. Estes produtos apresentam, em geral, propriedades físico-químicas interessantes para diversas aplicações, entre elas como inibidores de corrosão para diferentes substratos metálicos e meios corrosivos.

É importante acrescentar que, embora as palavras “inibidores de corrosão verdes” sejam extremamente atrativas, baseado nas muitas vantagens relacionadas à saúde humana e ao meio ambiente, também existem limitações que incentivam a potencialidade de enfrentar os desafios ao usar esses compostos. Uma das principais desvantagens é a sua longevidade. Como geralmente são altamente biodegradáveis, é difícil armazená-los por muito tempo. Também são afetados por temperaturas elevadas, presença de oxigênio e outras substâncias que desfavorecem o seu efeito inibidor. No entanto, apesar destas limitações, os inibidores verdes são alternativas promissoras, pois geralmente são obtidos a partir de produtos naturais que, por sua vez,

apresentam grande disponibilidade e ótimo custo-benefício (INAMUDDIN et al., 2021).

### 2.3.1 Ácido tânico (AT)

O AT (Figura 1) é um polifenol pertencente ao grupo dos taninos hidrolisáveis, que são compostos extraídos de cascas, folhas e frutos por meio de solventes orgânicos como acetona, etanol e metanol (KACO et al., 2018). Sua estrutura molecular é composta por uma molécula central de glicose e nela são ligadas, via esterificação, cinco cadeias contendo duas moléculas de ácido gálico (MENDES, 2013).

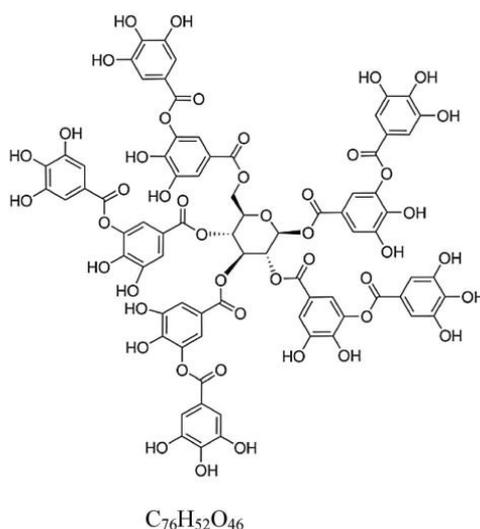


Figura 1. Representação da molécula de AT. Adaptado de Kusmierek e Chrzescijanska (2015).

As principais características do AT são referentes à sua biodegradabilidade e solubilidade em água, sendo comumente aplicado em alimentos, medicamentos e processos de tingimento. Também tem sido utilizado na proteção à corrosão de diferentes substratos metálicos, principalmente para o aço carbono. Em diversos estudos é relatada a formação do tanato férrico (Figura 2), que consiste em uma camada adsorvida devido às interações eletrônicas dos grupos hidroxila com a superfície do aço carbono, a qual promove proteção à corrosão do substrato em meios contendo  $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$  e  $CO_2$  (KUSMIEREK; CHRZESCIJANSKA, 2015; QIAN; HOU; ZHENG, 2013; KACO et al., 2018). A

Tabela 1 sumariza alguns estudos realizados com AT na inibição da corrosão do aço carbono.

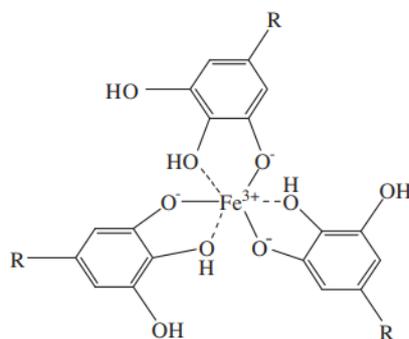


Figura 2: Representação do tanato férrico. Adaptado de Qian, Hou e Zheng (2013).

Tabela 1: Pesquisas relacionadas à corrosão do aço carbono usando AT.

Referência	Eletrólito	Isoterma	Eficiência (%)
Benali et al. (2013)	0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Langmuir	91,16
Kaco et al. (2018)	1 M HCl	Langmuir	89,66
Qian, Hou e Zheng (2013)	Água marinha	-	86
Xu, Han e Wang (2019)	3,5% NaCl	-	51,7

Os taninos e seus derivados mostram-se promissores na proteção à corrosão do aço carbono, sendo fortemente influenciados pelo processo de formação dos produtos de corrosão, pH e concentração das soluções. O desenvolvimento de novas pesquisas com esses compostos é de grande importância para melhor compreensão dos mecanismos que envolvem a formação da camada de tanato férrico e sua aplicação em sistemas protetores à corrosão.

### 2.3.2 Sal sódico de carboximetilcelulose (CMC)

A celulose é o polímero de origem vegetal mais abundante da face da terra, podendo ser obtida de diversas espécies de plantas, porém, seu uso é restringido devido à sua insolubilidade em água. Fortes interações intermoleculares do tipo ligações de hidrogênio entre suas cadeias fazem com

que a celulose seja solúvel apenas em determinados solventes (CERRUTTI; FROLLINI, 2009).

A CMC é um éter hidrossolúvel derivado da celulose, obtido industrialmente por meio da reação de celulose, hidróxido de sódio e ácido monocloroacético ( $\text{ClCH}_2\text{COOH}$ ). Este derivado é, em geral, preparado e utilizado de forma sódica (Figura 3) que, uma vez dissolvido em água, apresenta as características típicas de polieletrólitos (FAGUNDES; FAGUNDES; BALABAN, 2015).

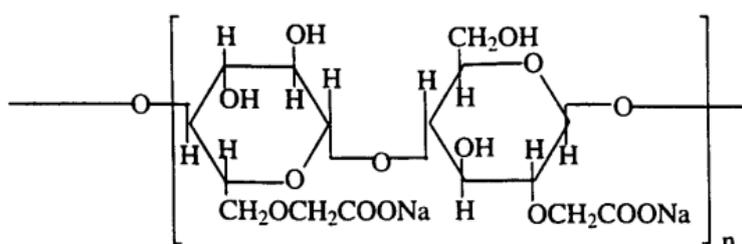
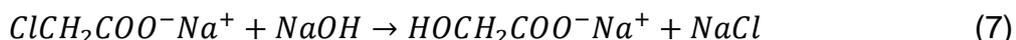


Figura 3: Representação da CMC na forma sódica. Adaptado de Martinez (1996).

O processo citado anteriormente ocorre de acordo com as reações representadas pela Equação 5, Equação 6 e Equação 7, sendo a primeira referente à impregnação da celulose com hidróxido de sódio, a segunda referente à esterificação do álcali-celulose e a última referente à formação de glicolato de sódio como subproduto das reações. Esse processo pode ser realizado tanto em fase sólida como em suspensão de misturas hidroalcolicas empregando álcool t-butilico, isopropílico ou etílico (MARTINEZ, 1996).



A Figura 4 mostra o anel da anidroglicose (unidade básica da celulose) com a numeração e posição dos carbonos (2, 3 e 6) onde podem ocorrer as substituições dos hidrogênios pertencentes às hidroxilas por grupos carboximetil ( $-\text{CH}_2\text{COO}^- \text{Na}^+$ ) durante a formação da CMC. A presença de substituintes com

grupos ( $\text{CH}_2$ ) e ( $\text{COO}^-$ ) na cadeia de celulose produz um afastamento das cadeias poliméricas e permite uma maior penetração de água, conferindo à CMC, solubilidade em água a frio (FAGUNDES; FAGUNDES; BALABAN, 2015).

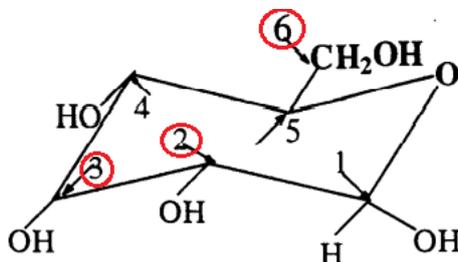


Figura 4: Anidroglicose com a numeração dos carbonos. Adaptado de Martinez (1996).

As propriedades físico-químicas e aplicações da CMC dependem, essencialmente, da viscosidade de suas soluções aquosas, do grau médio de substituição (DS), grau médio de polimerização (DP), uniformidade da substituição e pureza do produto. O DS é definido como o número médio de grupos carboximetílicos substituídos por unidade monomérica, sendo a solubilidade da CMC função direta desse parâmetro. DP é definido como o número médio de unidades monoméricas ao longo da cadeia polimérica. Assim, quanto maior o DP, maior será o peso molecular e a viscosidade do polímero (NÓBREGA; AMORIM, 2015).

Devido à solubilidade da CMC em água há diversas aplicações nas indústrias de alimentos, cosméticos, farmacêutica, têxtil, na fabricação de adesivos, assim como agente de estabilização de colóides (CERRUTTI; FROLLINI, 2009). Além destas aplicações, a CMC e seus derivados têm sido empregadas como inibidores de corrosão. A Tabela 2 sumariza diferentes estudos realizados nesta área de pesquisa.

Tabela 2: Pesquisas relacionadas à corrosão do aço carbono usando CMC e derivados.

Referência	Eletrólito	Isoterma	Eficiência (%)
Aslam et al. (2019)	1 M HCl	Langmuir	90,1
Bayol et al. (2008)	1 M HCl	Langmuir	80,0
Manimaran et al. (2013)	Água	-	98,0
Nwanonyi, Obasi e Chidiebere (2018)	1 M HCl/KOH	Langmuir	80,93
Solomon et al. (2010)	2 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Langmuir	66,2
Umoren et al. (2010)	2 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Langmuir	89,0

Desta forma, fica evidente que derivados da CMC podem ser empregados para prevenir a corrosão do aço carbono em meio aquoso. Contudo, fatores como concentração e temperatura, entre outros, podem comprometer a eficácia desta proteção, o que incentiva a realização de novas pesquisas com estes compostos não somente para o aço carbono, mas também para diferentes substratos e meios corrosivos.

### 2.3.3 Quitosana (QUI)

A QUI é um copolímero linear de origem natural que possui em sua estrutura unidades N-acetil-D-glicosamina e D-glicosamina em proporções que podem variar ao longo da cadeia, podendo ser preparada de diferentes formas como: géis, filmes, microesferas, nanoesferas, nanocascas ou membranas. (SOUZA, 2017). Este biopolímero é produzido a partir da quitina, que existe abundantemente na natureza como componente estrutural do exosqueleto de artrópodes (incluindo crustáceos e insetos), diatomáceas, algas e paredes celulares de alguns fungos (TAVARIA et al., 2013). Além da produção de quitosana, a quitina pode ser utilizada como agente floculante no tratamento de efluentes e adsorvente na clarificação de óleos (MOURA et al., 2006).

A quitina é um material semicristalino e que apresenta polimorfismo. A fase cristalina é ordenada e ocorre em três diferentes formas denominadas:  $\alpha$ -quitina,  $\beta$ -quitina, e  $\gamma$ -quitina, as quais diferem no arranjo de suas cadeias. A forma dominante,  $\alpha$ -quitina, é mais estável que as formas  $\beta$  e  $\gamma$ , entretanto estas

últimas podem ser convertidas à forma  $\alpha$  a partir de tratamentos adequados (ANTONINO, 2007).

A quitina é considerada um material barato e que apresenta um grande potencial econômico e ambiental, pois é renovável e biodegradável. Nos estudos de Azevedo et al. (2007) é citado que a utilização das carapaças de crustáceos, que são resíduos rejeitados pela indústria pesqueira e em muitos casos considerados como poluentes, reduz o impacto ambiental causado pelo acúmulo nos locais onde é gerado ou estocado.

Atualmente, a quitina mais comercializada é aquela proveniente da carapaça de crustáceos. O processo de sua extração é realizado pelas etapas de desmineralização, que consiste na remoção ácida do carbonato de cálcio, desproteinação, em solução básica quente (normalmente hidróxido de sódio ou potássio), e despigmentação (etanol ou acetona). Essas etapas são necessárias devido ao fato dos crustáceos possuírem entre 15% a 20% de quitina, 25% a 40% de proteínas e de 40% a 55% de carbonato de cálcio (SOUZA, 2017).

Após a extração da quitina é realizado o processamento da QUI e seus derivados, produtos de maior interesse industrial e acadêmico, pois a quitina apresenta baixa reatividade e baixa solubilidade em água, em solventes orgânicos, em ácidos diluídos e em álcalis (MOURA et al., 2006). Esse procedimento é referido como o processo de desacetilação, que consiste em uma reação química realizada em solução aquosa de hidróxido de sódio, na qual ocorre a substituição do grupo acetil ( $\text{NHCOCH}_3$ ) pelo grupo amino ( $\text{NH}_2$ ), conforme mostra a Figura 5.

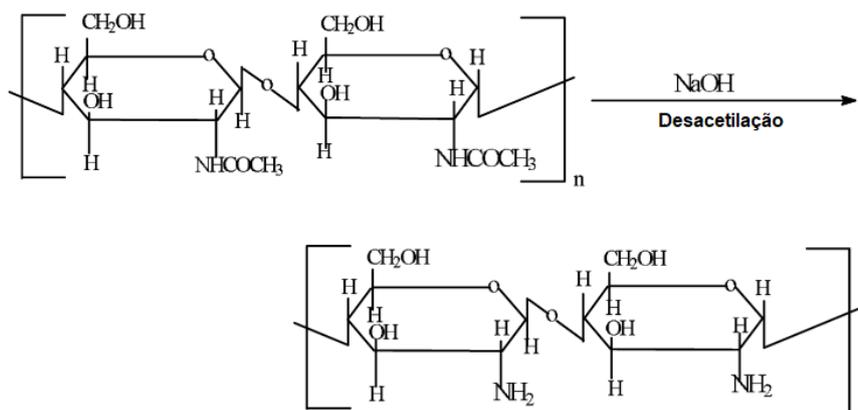


Figura 5: Processo de desacetilação da quitina. Adaptado de Kumar (2000).

A cristalinidade da QUI depende da desacetilação e do processo pelo qual o polissacarídeo foi obtido. Já a estrutura espacial está relacionada à forma na qual a quitosana se encontra no estado sólido, ou seja, depende da quitosana estar na forma hidratada, anidra, como complexos ou sais de quitosana (ANTONINO, 2007).

A concentração da solução, o excesso de álcali, o tempo e a temperatura da reação são variáveis, conforme o procedimento adotado no processo de desacetilação. Assim, não se pode definir uma condição padronizada para a realização dessa reação. As propriedades da QUI não dependem apenas do seu grau de desacetilação, mas, também da distribuição média dos grupos acetil ao longo da cadeia principal, além do seu peso molecular. A solubilidade da QUI é um parâmetro difícil de ser controlado e está relacionada diretamente com a desacetilação, a concentração iônica, pH, natureza do ácido usado para a protonação e a distribuição dos grupos acetil ao longo da cadeia, bem como, das condições de extração e secagem do polissacarídeo (AZEVEDO et al., 2007).

Nos estudos de Kumar (2000) foram apresentadas diversas áreas de aplicação para a QUI e seus derivados, entre elas a indústria alimentícia, o tratamento de águas e, principalmente, a área biomédica englobando a cicatrização de ferimentos, cosméticos, entre outros. A QUI também demonstra ser um promissor inibidor de corrosão para o aço carbono. Assim, muitos estudos recentes trazem a quitosana e seus derivados, com ou sem a adição de outros compostos, como alternativa viável aos inibidores de corrosão tradicionais.

Alguns exemplos de trabalhos relacionados à QUI como inibidor de corrosão estão sumarizados na Tabela 3.

Tabela 3: Pesquisas relacionadas à corrosão do aço carbono usando QUI e derivados.

Referência	Eletrólito	Isoterma	Eficiência (%)
Fayomi et al. (2018)	3,65 % NaCl	Langmuir	90,19
Gupta et al. (2017)	1 M H <sub>3</sub> NSO <sub>3</sub>	Langmuir	90,3
Menaka e Subhashini (2016)	1 M HCl	Temkin	75,35
Okoronkwo, Olusegun e Oluwasina (2015)	1 M HCl	Langmuir	93,2
Srivastava et al. (2018)	1 M HCl	Langmuir	93,9
Umoren et al. (2018)	3,5 % NaCl	Langmuir	45,0
Umoren et al. (2013)	0,1 M HCl	Langmuir	68,9
Wang et al. (2019)	3,5 % NaCl	Langmuir	96,71

Isso evidencia a capacidade desses compostos de serem empregados como inibidores de corrosão para o aço carbono. Não obstante, torna-se necessária a realização de novos estudos nesta área, abordando também outros substratos metálicos e eletrólitos.

## 2.4 Mecanismo de ação dos inibidores verdes

É geralmente aceito que moléculas orgânicas inibem a corrosão via adsorção na interface metal-solução. A inibição pode ser devido ao seguinte: (i) adsorção das moléculas ou seus íons em sítios anódicos e/ou catódicos, (ii) aumento da sobretensão catódica e/ou anódica e (iii) formação de uma barreira protetora. O modo de adsorção de inibidores naturais de corrosão em superfícies metálicas depende de muitos fatores: estrutura química e eletrônica da molécula, concentração do inibidor, natureza dos substituintes presentes no inibidor, presença de aditivos, natureza e carga da superfície metálica, potencial na interface e natureza, concentração, pH e temperatura do meio (DESIMONE; GORDILLO; SIMISON, 2011; VERMA, 2018).

Vários mecanismos de ação foram postulados para a propriedade de inibição da corrosão dos produtos naturais, em especial referente ao uso de compostos orgânicos contendo oxigênio, enxofre e especialmente nitrogênio para reduzir o ataque de corrosão no aço carbono. Os dados existentes mostram que a maioria dos inibidores orgânicos são adsorvidos na superfície do metal deslocando moléculas de água na superfície e formando uma barreira compacta. Uma ligação covalente coordenada envolvendo a transferência de elétrons do inibidor para a superfície do metal pode ser formada, sendo que a força da ligação de quimissorção depende da densidade eletrônica no átomo doador do grupo funcional e de sua polarizabilidade.

Assim, alguns polímeros, como os inibidores verdes usados no presente estudo, podem ser utilizados como inibidores de corrosão, pois, por meio de seus grupos funcionais, podem formar complexos com íons metálicos nas superfícies metálicas. Esses complexos ocupam uma grande área superficial, cobrindo assim a superfície e protegendo os metais dos agentes corrosivos presentes na solução. O poder inibitório desses polímeros está relacionado estruturalmente aos anéis cíclicos, heteroátomos (oxigênio e nitrogênio), que são os principais centros ativos de adsorção. A Figura 6 esquematiza mecanismos de inibição para a adsorção química e/ou física de inibidores verdes como uma dependência da carga na superfície do substrato (ARTHUR et al., 2013; WEI et al., 2020).

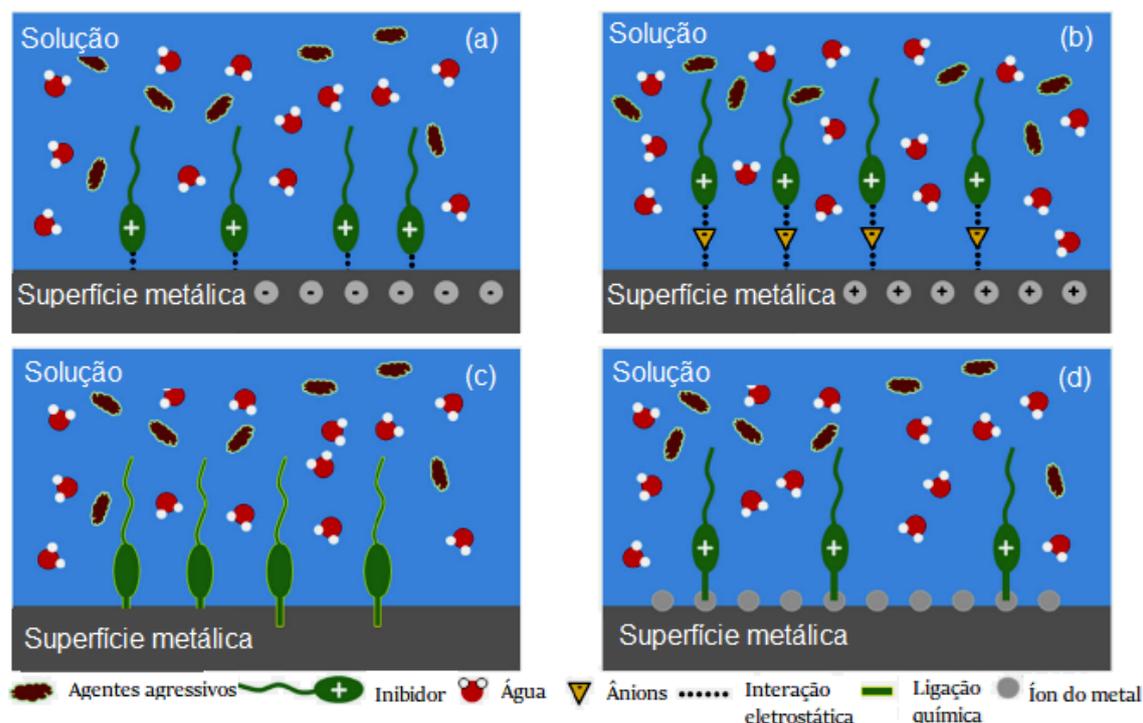


Figura 6: Configuração esquemática da interação de alguns inibidores com a superfície metálica: (a) quando a superfície está carregada negativamente (adsorção física direta do inibidor); (b) interação eletrostática de íons pré-adsorvidos e uma superfície positivamente carregada (adsorção física indireta do inibidor); (c) e (d) superfície não carregada (adsorção química do inibidor). Adaptado de Wei et al. (2020).

Evidentemente que uma compreensão detalhada do mecanismo de adsorção de inibidores de corrosão requer a caracterização de filmes inibidores de corrosão usando técnicas analíticas de superfície, como espectroscopia Raman, espectroscopia de fotoelétrons de raios-X (XPS), espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), métodos térmicos como a análise termogravimétrica (TGA) e calorimetria exploratória diferencial (DSC), além de métodos eletroquímicos como a espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS), a polarização linear (PL) e a polarização potenciodinâmica (PPD), entre outras, sendo algumas delas utilizadas neste trabalho (PANTOJA-CASTRO; GONZÁLEZ-RODRÍGUEZ, 2011; KUMAR; KOH, 2012; ACOSTA-FERREIRA et al., 2020).

## 2.5 Tratamento nanocerâmico

Avanços recentes da tecnologia possibilitaram controlar, medir e manipular sistemas protetores em nanoescala. Assim, tratamentos nanocerâmicos encontram uso crescente em aplicações industriais para fornecer resistência ao desgaste e à erosão, proteção contra corrosão e isolamento térmico (MOHAMMADLOO et al., 2013).

Os tratamentos nanocerâmicos são assim denominados devido à conversão de camadas nanoestruturadas (espessura < 50 nm) de óxido de metais como titânio e/ou zircônio (DRONIOU; FRISTAD; LIANG, 2005), que podem ser obtidas a partir de um método sol-gel ou por imersão em soluções contendo hexafluoretos, como o ácido hexafluortitânio ( $H_2TiF_6$ ) e o ácido hexafluorzircônio ( $H_2ZrF_6$ ). O método de imersão em  $H_2ZrF_6$  foi o procedimento adotado nesta pesquisa, que é considerado como um revestimento de conversão, pois os átomos da superfície (no substrato) reagem com a solução formando o revestimento pretendido.

A principal vantagem dos nanocerâmicos, em relação aos fosfatos e cromatos, é a diminuição da quantidade e da toxicidade dos efluentes resultantes do processo (ANJOS-MORAES et al., 2019). São considerados mais ecológicos em termos de redução do consumo energético (não requerem aquecimento), bem como de custos com tratamento e disposição de efluentes, limpeza e manutenção. Além disso, são compatíveis com diversos substratos metálicos e oferecem o benefício da construção leve, por produzirem uma camada de espessura nanométrica (SCHULZ, 2013).

Outras vantagens incluem a redução nas etapas de processo e a possibilidade de aplicação nas mesmas instalações existentes em outros tratamentos de superfície (ANJOS-MORAES et al., 2019). Os banhos nanocerâmicos podem conter aditivos orgânicos (polímeros) para aumentar a adesão de revestimentos orgânicos (tintas) sobre eles (SANTOS, 2016) ou ainda adicionar coloração (COSTA, AGNOLI; FERREIRA, 2015). Também podem conter surfactantes ou outros aditivos inorgânicos, tais como cobre e manganês, a fim de aumentar a espessura da camada, modificar a sua estrutura, ou

adicionar uma funcionalidade como auto-reparação (*self-healing*) (MILOSEV; FRANKEL, 2018).

A cinética e os mecanismos de crescimento das camadas nanocerâmicas podem ser melhor compreendidos conforme a Figura 7, que esquematiza este processo para uma liga de alumínio (AA6016).

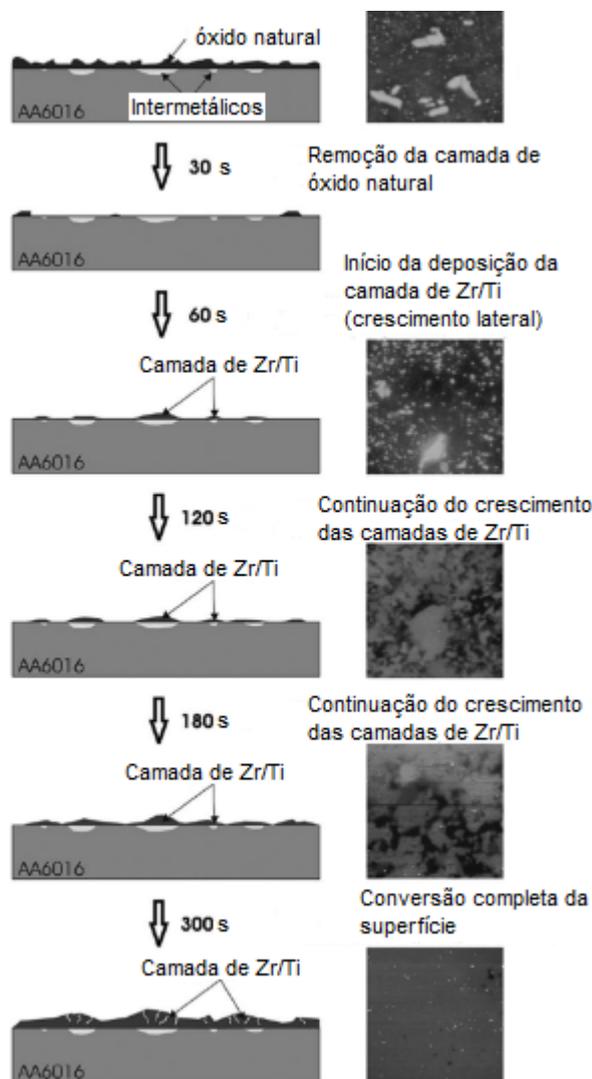


Figura 7: Mecanismo de deposição de camada de Zr/Ti em AA6016. Adaptado de Milosev e Frankel (2018).

Durante os primeiros segundos de imersão no banho nanocerâmico, os fluoretos livres presentes na solução dissolvem a camada de óxido do substrato. Assim, a dissolução anódica do metal inicia ou é fortemente acelerada. A redução do oxigênio e a evolução do hidrogênio como reações contrárias induzem então um aumento do pH na interface metal/solução. No caso da

utilização de  $\text{H}_2\text{ZrF}_6$  os ligantes de flúor dos complexos zircônio-fluoreto são trocados nesta fase por ligantes de hidróxido. Como resultado, espécies de hidróxido de zircônio com baixa solubilidade precipitam na superfície do substrato e os processos de desidratação subsequentemente iniciam a geração de filmes de óxido de zircônio ( $\text{ZrO}_2$ ) (CEREZO et al., 2016).

Parâmetros como o tempo de imersão, pH, concentração, temperatura e a agitação da solução influenciam fortemente no revestimento convertido e sua microestrutura, ou seja, na qualidade e capacidade protetora das camadas nanocerâmicas (LUCENA; FERREIRA, 2014; ANJOS-MORAES et al., 2019). Diversos estudos envolvendo aços carbono como substrato (GOLABADI; ALIOFKHAZRAEL; TOORANI, 2021; ASEMANI et al., 2016; KHUN; FRANKEL, 2015; KERSTNER et al., 2014; HOSSEINI et al., 2014; MOHAMMADLOO et al., 2012; BOSSARDI, 2007) mostraram resultados promissores, em que os autores estudaram diferentes composições de tratamento, a avaliação de sistemas de pintura, a influência de parâmetros como o tempo de imersão e o pH dos banhos nanocerâmicos, comparação com outros tratamentos de superfície, entre outros assuntos correlacionados. De forma geral, os melhores resultados obtidos estão relacionados ao pH ácido (entre 3 e 5) e tempos de imersão entre 1 e 5 minutos. Outros substratos metálicos também têm sido considerados na obtenção das camadas nanocerâmicas, tais como ligas de alumínio (CEREZO et al., 2016), de magnésio (VERDIER et al., 2006) e aço galvanizado (LUCENA; FERREIRA, 2014; GUERREIRO, 2020).



# Capítulo 3. Materiais e Métodos

## 3.1 Materiais

### 3.1.1 Aço carbono

Chapas de aço carbono SAE 1008 de 0,9 mm de espessura e laminadas a frio foram utilizadas durante toda a pesquisa. Sua composição química está descrita na Tabela 4, conforme dados do fornecedor (Arcelormittal Brasil S.A).

Tabela 4: Composição química do aço carbono (em % de massa).

C	Si	Mn	P	S
0,0662	0,0070	0,3420	0,0160	0,0081

### 3.1.2 Inibidores verdes

O ácido tânico (AT), o sal sódico de carboximetilcelulose (CMC) e a quitosana (QUI) foram os inibidores verdes utilizados. Todos na forma de pó (Figura 8) e sem qualquer purificação ou secagem prévia às análises. Estes compostos foram adquiridos por meio de compra, sendo que o AT e a CMC eram produtos de pureza analítica (p.a) do fornecedor Greentec Soluções e a QUI era um produto comercial de grau alimentício.



Figura 8: Aspecto dos inibidores verdes estudados: AT, CMC e QUI, respectivamente.

### 3.1.3 Reagentes

Os reagentes utilizados no preparo de soluções estão sumarizados na Tabela 5, a qual descreve o produto, o fornecedor e sua aplicação.

Tabela 5: Reagentes.

Produto	Fornecedor	Aplicação
NaCl (p.a)	Dinâmica	Meio corrosivo
HCl (37% v/v)	Neon	Ajuste de pH
NaOH (p.a)	Neon	Desengraxe alcalino/ Ajuste de pH
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Química moderna	Decapagem ácida
Lauril sulfato de sódio	Novo essencial	Tensoativo (desengraxe alcalino)
Álcool etílico (92,8°)	Super vale	Desengraxe ultrassônico
H <sub>2</sub> ZrF <sub>6</sub> (45% v/v)	Klintex	Tratamento nanocerâmico
Nanotex ZRC 21	Klintex	Tratamento nanocerâmico
Alcalinizante ZR 21	Klintex	Ajuste de pH
Nanotex ZRC 23	Klintex	Tratamento nanocerâmico
Saloclean 619L	Klintex	Desengraxe alcalino
Salocoloid 507	Klintex	Refinação
Salofos 716FF	Klintex	Fosfatização
Salotex 904	Klintex	Fosfatização
Salosel 314	Klintex	Passivação

### 3.2 Métodos

Diferentes métodos foram utilizados neste estudo para investigar os sistemas formados a partir da utilização dos inibidores verdes e dos tratamentos nanocerâmicos para o aço carbono SAE 1008. Estes sistemas estão resumidamente apresentados na Figura 9.

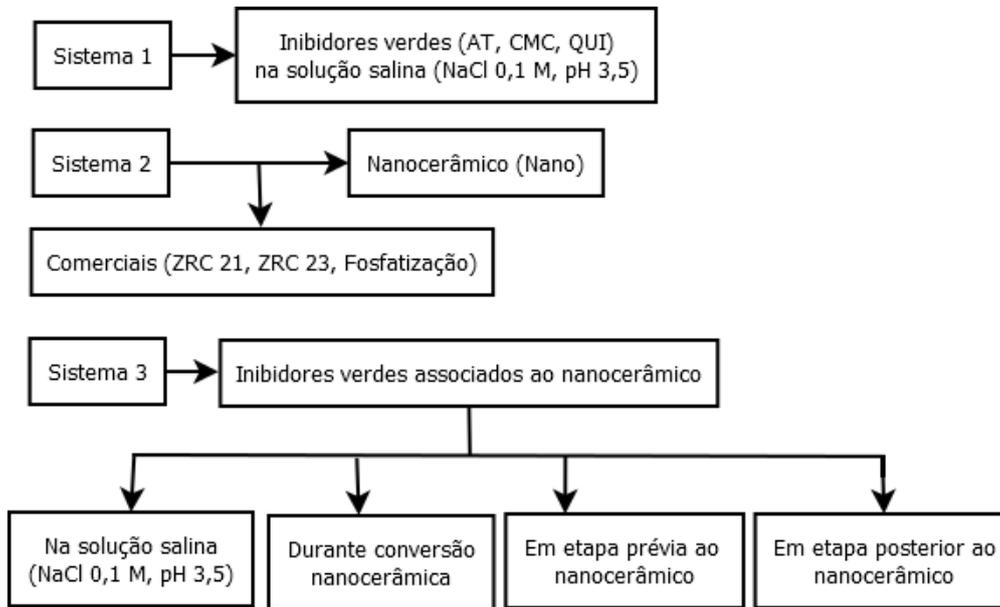


Figura 9: Sistemas investigados a partir da utilização dos inibidores verdes e tratamentos nanocerâmicos para o aço carbono SAE 1008.

O estudo envolveu ensaios de caracterização (substrato e inibidores verdes), ensaios eletroquímicos e análises das superfícies, descritos detalhadamente nos itens que seguem.

### 3.2.1 Análise metalográfica

O aço selecionado passou por análise metalográfica no Laboratório de Caracterização de Materiais (LACAR/UFRGS), cujo procedimento realizado partiu da secção de uma parte longitudinal do aço utilizando-se uma cortadora metalográfica de disco abrasivo e embutida à quente, com baquelite, para facilitar os procedimentos posteriores. Na etapa seguinte, a amostra foi devidamente identificada e submetida ao processo de lixamento, utilizando-se lixas de carbetto de silício (SiC), com cinco granulações distintas (#240, #320, #400, #600 e #1000). A sequência do procedimento incluiu o polimento por politriz e uma suspensão de alumina nº 4 (2 µm) para obtenção de superfície espelhada. A amostra foi analisada com o microscópio invertido Zeiss-Axio Scope A1 com aumento de 100 vezes para avaliar a presença de inclusões. Posteriormente a amostra foi atacada quimicamente com Nital 3% por cerca de 10 segundos, para revelação da sua microestrutura.

### 3.2.2 Análise físico-química dos inibidores verdes

Diferentes técnicas espectroscópicas e de análise térmica foram utilizadas para caracterizar os inibidores verdes e assimilar com resultados descritos na literatura. As técnicas utilizadas foram: Difração de raios-X (DRX), espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), análise termogravimétrica (TGA) e calorimetria exploratória diferencial (DSC).

#### 3.2.2.1 Difração de raios-X (DRX)

DRX é um método espectroscópico de análise não destrutiva que revela informações sobre a estrutura cristalina dos materiais, por meio de espalhamento elástico de raios-X por estruturas que têm ordenamento de longo alcance. As análises por DRX foram realizadas em um difratômetro de raios-X Siemens (BRUKER AXS) D-5000 com monocromador curvado de grafite no feixe secundário operando a 40 kV/30 mA (radiação  $\text{CuK}\alpha = 1,5406 \text{ \AA}$ ). O intervalo angular analisado foi de  $6^\circ$  a  $60^\circ 2\theta$ . As amostras foram analisadas a  $0,05^\circ \cdot \text{s}^{-1}$  com fendas de divergência e anti-espalhamento de  $1^\circ$  e fenda de recepção de 0,6 mm. Todas análises DRX foram realizadas no Laboratório de Difractometria de Raios X (LDRX/UFRGS).

#### 3.2.2.2 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A técnica de FTIR trata da interação da luz infravermelha (IR) com a matéria. O espectro IR de uma molécula é representado graficamente por frequências de radiação absorvidas e o percentual da luz incidente que passa pela molécula sem ser absorvida (transmitância). Nesta técnica, cada frequência de absorção corresponde a uma frequência de vibração de uma parte da molécula da amostra no espectro IR. Um espectrômetro de FTIR coleta um interferograma de uma amostra por um sinal simples e transforma em espectro por meio de transformada de Fourier. Para o FTIR realizado, as análises foram conduzidas com o espectrômetro FTIR IRAffinity-1 Shimadzu com resolução de  $4 \text{ cm}^{-1}$ , numa faixa de  $4000 \text{ cm}^{-1}$  a  $400 \text{ cm}^{-1}$  utilizando-se de 10 varreduras. As

amostras foram analisadas na forma de pó (1 parte de amostra para 5 partes de KBr) empregando a técnica de reflectância total atenuada (ATR). Os ensaios FTIR foram conduzidos no Laboratório de Materiais Cerâmicos (LACER/UFRGS).

### **3.2.2.3 Análise termogravimétrica (TGA)**

TGA é uma técnica dinâmica na qual a variação da massa de uma amostra é medida continuamente enquanto a temperatura é aumentada a uma taxa constante. Esta técnica visa avaliar a degradação térmica de polímeros ou materiais inorgânicos. As curvas obtidas das análises termogravimétricas (TG) foram realizadas em uma termobalança Perkin-Elmer TGA 4000. A quantidade aproximada de cada inibidor utilizado nesses ensaios foi de 10 mg, utilizando cadinho de alumínio e submetendo cada amostra a um intervalo de temperatura entre 20 °C e 800 °C sob atmosfera dinâmica de N<sub>2</sub> (fluxo de 20 mL.min<sup>-1</sup>) e razão de aquecimento de 10 °C.min<sup>-1</sup>. Estes ensaios foram conduzidos no Laboratório de Biomateriais e Cerâmicas Avançadas (LABIOMAT/UFRGS).

### **3.2.2.4 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)**

DSC é uma técnica de análise térmica na qual a diferença de temperatura entre a amostra e um material inerte (porta amostra vazio) deve ser nula. Para tanto, o equipamento fornece ou retira energia na forma de calor (entalpias) para compensar eventos térmicos que venham a ocorrer quando o forno é submetido a uma programação controlada de temperatura. Os ensaios de DSC, conduzidos no LABIOMAT/UFRGS, foram realizados em uma corrida (rampa de aquecimento somente), com aproximadamente 10 mg de cada inibidor num intervalo de temperatura de 10 °C a 500 °C, sob atmosfera dinâmica de N<sub>2</sub> (fluxo de 20 mL.min<sup>-1</sup>) e taxa de aquecimento de 10 °C.min<sup>-1</sup>.

### 3.2.3 Soluções

O preparo das soluções necessárias para os diferentes tratamentos estudados envolveu diluições com água deionizada (condutividade  $< 1 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) e ajuste de pH conforme aplicação específica. Para as soluções salinas ( $\text{NaCl } 0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ), utilizadas em todos os ensaios eletroquímicos como meio corrosivo, o pH foi ajustado com solução de  $\text{HCl}$  para situar-se em  $3,5 \pm 0,2$ . As soluções nanocerâmicas ( $\text{H}_2\text{ZrF}_6$ ) foram diluídas na concentração de  $0,01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  e ajustadas por  $\text{NaOH}$  para alcançar  $\text{pH } 4,0 \pm 0,1$ , enquanto que as soluções comerciais (Nanotex ZRC 21, ZRC 23 e fosfatização de fosfato de zinco) foram preparadas conforme instruções do fornecedor.

Outras soluções utilizadas no desenvolvimento da pesquisa foram as de desengraxe alcalino e decapagem ácida, que tiveram importante aplicação na etapa de preparação das amostras. A solução de desengraxe era constituída por  $\text{NaOH}$  ( $35 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) e lauril sulfato de sódio ( $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) e a de decapagem ácida por uma solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  5% v/v.

### 3.2.4 Procedimento experimental para os inibidores verdes e tratamentos nanocerâmicos

Os tratamentos estudados seguiram diferentes etapas de preparação, cada qual com parâmetros específicos, conforme indicado pela Tabela 6 e Tabela 7. Todas amostras foram acondicionadas em dessecador e ensaiadas (análises eletroquímicas e superficiais) num período de até 48 horas para garantir a qualidade dos tratamentos realizados. Na Tabela 7 foram destacadas as etapas 2-1-3-4-8 que denotam a preparação de todas amostras ensaiadas posteriormente. À exceção do tratamento de fosfatização (n° 7 da Tabela 7), todos tratamentos passaram por desengraxe alcalino e decapagem ácida indicadas pelas etapas 5 e 7, respectivamente.

Tabela 6: Etapas e parâmetros dos tratamentos de superfície.

Nº	Etapas	Parâmetros
1	Lixamento (SiC #)	120, 320, 600, 1200 e 2000
2	Lavagem em água corrente	10 s
3	Lavagem em água DI	10 s
4	Desengraxe ultrassônico	60 s
5	Desengraxe alcalino	300 s, 80°C
6	Desengraxe alcalino comercial	600 s, 60°C
7	Decapagem ácida	600 s
8	Secagem por jato de ar frio	30 s
9	Secagem em estufa	900 s, 120/140 °C
10	Imersão em água + inibidores verdes	1800 s, 22 ± 2 °C
11	Imersão em H <sub>2</sub> ZrF <sub>6</sub>	120 s, 22 ± 2 °C
12	Imersão em H <sub>2</sub> ZrF <sub>6</sub> + inibidores verdes	120 s, 22 ± 2 °C
13	Imersão em ZRC 21/ZRC 23	300 s, 22 ± 2 °C
14	Imersão em solução do refinador	60 s
15	Imersão em solução de fosfatização	600 s, 30°C
16	Imersão em solução passivadora	90 s

Tabela 7: Denominação dos tratamentos e etapas de realização.

Nº	Denominação	Etapas
1	Branco e Inibidores verdes	<b>2-1-3-4-8-5-3-7-3-8</b>
2	Nano e (Nano) Inibidores verdes	<b>2-1-3-4-8-5-3-7-3-8-11-3-9</b>
3	Nano + inibidores verdes	<b>2-1-3-4-8-5-3-7-3-8-12-3-9</b>
4	Inibidor/Nano	<b>2-1-3-4-8-5-3-7-3-8-10-8-11-3-9</b>
5	Nano/Inibidor	<b>2-1-3-4-8-5-3-7-3-8-11-3-9-10-8</b>
6	ZRC 21 e ZRC 23	<b>2-1-3-4-8-5-3-8-13-3-9</b>
7	Fosfatização	<b>2-1-3-4-8-6-2-3-14-15-3-16-3-9</b>

### 3.2.5 Análise eletroquímica

A estação de trabalho do sistema eletroquímico do Laboratório de Materiais e Tecnologias Sustentáveis (LAMATES/UFRGS) foi usada para realizar os experimentos em temperatura ambiente e sob condições de aeração natural. As técnicas utilizadas foram: monitoramento do potencial de circuito aberto (OCP) em função do tempo de imersão, espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) e polarização potenciodinâmica (PDP). O software DropView 8400 foi usado para a aquisição e análise dos dados experimentais.

O monitoramento do OCP é uma técnica eletroquímica baseada na diferença de potencial elétrico entre um metal e uma solução (potencial de eletrodo) em relação a um eletrodo de referência. A diferença de potencial medida é decorrente do desequilíbrio de cargas (distribuição não homogênea)

na interface metal/solução, formada quando o metal é imerso em um meio eletrolítico. A medição de OCP é útil para o estudo de fenômenos de superfície como a adsorção, formação e dissolução de películas. Os ensaios OCP foram realizados em células eletroquímicas com 50 mL de volume útil e compostas por eletrodo de referência (RE) e eletrodo de trabalho (WE). O eletrodo de referência (Ag/AgCl) foi utilizado em todas medições, sendo a amostra o eletrodo de trabalho com área de teste delimitada a 1,0 cm<sup>2</sup> com aplicação de parafina. Estes ensaios foram realizados para diferentes tempos de imersão em soluções salinas assim como na solução de H<sub>2</sub>ZrF<sub>6</sub> durante a conversão da camada nanocerâmica.

A EIS faz uso da medida de impedância no domínio da frequência, aplicando um potencial de pequena amplitude e medindo as partes reais e imaginárias da corrente resultante de cada frequência. De maneira análoga à lei de Ohm, a impedância é definida como a relação entre os potenciais e as correntes (CA) em função do tempo. O resultado desse tipo de ensaio é representado graficamente por meio dos diagramas de Nyquist e de Bode. No primeiro gráfico são mostradas as partes imaginárias da impedância em função das partes reais, sendo cada ponto calculado em uma única frequência, enquanto que no segundo gráfico são mostradas as magnitudes e fases da impedância em função das frequências.

A PDP é uma técnica eletroquímica que estuda a relação entre corrente e potenciais elétricos em uma amostra metálica. Neste tipo de ensaio, potenciais elétricos são aplicados na amostra e são registradas as correntes geradas sobre o material. As curvas de polarização resultantes fornecem informações a respeito da cinética das reações e do comportamento anódico e catódico do material. Para os ensaios EIS e PDP foram utilizadas células eletroquímicas com 130 mL de volume útil e montagem por três eletrodos: fio de platina como contra eletrodo (CE), eletrodo de referência (Ag/AgCl) e eletrodo de trabalho (amostra). Para obtenção do estado estável do eletrodo de trabalho, sua imersão ocorreu em solução de teste (naturalmente aerada) por 30 minutos antes de cada medição, o que permitiu que os valores do potencial de circuito aberto atingissem o estado estacionário. As impedâncias foram obtidas em uma faixa de

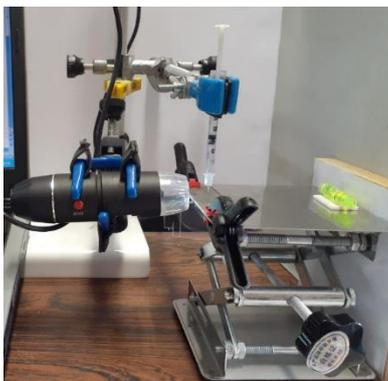
frequências de  $10^{-2}$  Hz a  $10^6$  Hz, com amplitude da tensão de  $10^{-2}$  V em relação ao OCP. As curvas de polarização potenciodinâmica foram varridas de -0,50 V a +0,50 V versus o OCP com taxa de varredura de  $5 \cdot 10^{-3}$  V.s<sup>-1</sup>.

### 3.2.6 Análise das superfícies

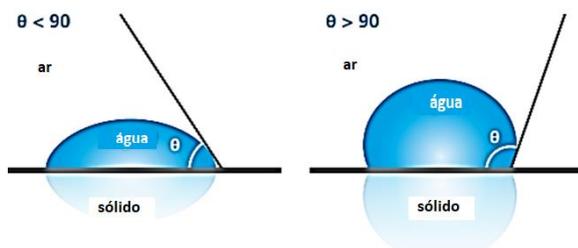
Para avaliar as condições morfológicas das superfícies, antes e após os tratamentos nanocerâmicos, foram realizadas medições dos ângulos de contato, ensaios de espectroscopia Raman e visualização por microscopia eletrônica de varredura com auxílio de EDS.

#### 3.2.6.1 Ângulo de contato

Neste ensaio, uma gota de líquido é colocada em uma superfície sólida e o seu ângulo de contato ( $\theta$ ) é medido. Valores abaixo de  $90^\circ$  estão relacionados ao bom molhamento da superfície (caráter hidrofílico), enquanto que valores acima de  $90^\circ$  indicam mau molhamento da superfície (característica hidrofóbica). Com a finalidade de avaliar o grau de hidrofobicidade das superfícies tratadas, utilizou-se dessa técnica com água deionizada e volume de 2  $\mu$ L por gota. As imagens foram captadas por meio de um aparato desenvolvido no LAMATES/UFRGS e medidas com o *software* Measurement (Figura 10). Foram efetuadas 5 medidas em 3 diferentes pontos de cada amostra, sendo apresentados os valores médios e desvios calculados.



(a) Aparato desenvolvido no LAMATES/UFRGS para medidas dos ângulos de contato.



(b) Representação esquematizada da medição dos ângulos de contato.

Figura 10: Medição dos ângulos de contato das amostras tratadas.

### 3.2.6.2 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica fotônica baseada no efeito inelástico de dispersão da luz, o que permite o estudo de rotações e vibrações moleculares. Nesta técnica, um feixe de radiação laser (monocromática) de baixa potência é usado para iluminar pequenas áreas do objeto de interesse. Ao incidir o feixe sobre a área definida ocorre o espalhamento da luz em todas as direções, sendo uma parcela dessa radiação espalhada inelasticamente, isto é, com frequência (ou comprimento de onda) diferente da incidente. A diferença de energia entre a radiação incidente e a espalhada corresponde à energia com que átomos presentes na área estudada estão vibrando. Para as análises Raman, realizadas no LACER/UFRGS, foi empregando o equipamento Renisgaw Ínvia Raman Microscope, com um laser de 532 nm e potência de 0,5 mW. Como ajuste do equipamento, focou-se o feixe de laser com o auxílio do microscópio óptico na magnitude de 50 vezes. Para aquisição dos dados, selecionou-se a região de  $4000\text{ cm}^{-1}$  a  $150\text{ cm}^{-1}$ , empregando 3 acumulações a cada 10 segundos de exposição ao feixe de laser.

### 3.2.6.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia por energia dispersiva (EDS)

MEV é uma técnica de análise de superfícies que objetiva a observação e análise microestrutural de objetos sólidos. O princípio desta técnica consiste

na emissão de um feixe de elétrons por um filamento de tungstênio, que concentrado, controlado e reduzido por um sistema de lentes eletromagnéticas, diafragmas e bobinas, incide sobre a amostra, provocando uma série de emissões de sinais relacionados com a interação do feixe de elétrons incidentes e a amostra. Os sinais emitidos encontram-se sob a forma de elétrons e de fótons, os quais são captados por detectores apropriados, sendo amplificados e processados num sistema analisador específico para cada tipo de sinal.

EDS é uma técnica utilizada na caracterização dos elementos químicos presentes de uma amostra a nível microscópico. Trata-se de um acessório acoplado ao MEV, tendo seu princípio de funcionamento baseado na interação de um feixe de alta energia de partículas carregadas e a análise de raios-X emitidos pela amostra em resposta à incidência das partículas. Cada elemento químico apresenta estrutura atômica única de modo que a emissão de raios-X identifica o elemento presente na amostra. Para a obtenção das micrografias e análise da superfície das amostras com tratamentos nanocerâmicos foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura Zeiss Evo MA10, instalado no Centro de Microscopia e Microanálise (CMM/UFRGS), equipado com EDS e tensão de aceleração do feixe de 15 kV.



# Capítulo 4. Resultados e Discussões

## 4.1 Análise metalográfica

A Figura 11 mostra a superfície do aço carbono utilizado nesta pesquisa. A imagem foi obtida por microscopia óptica após polimento (sem ataque) em magnitude de 100 vezes.

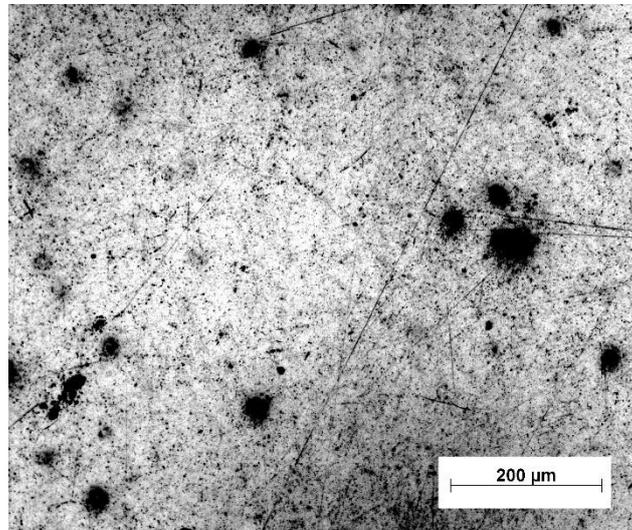


Figura 11: Micrografia do aço SAE 1008 após polimento (sem ataque).

Nesta imagem foram observadas inclusões globulares dispersas (pontos pretos), de modo que podem ser associadas a óxidos metálicos. A presença dessas inclusões, além de reduzir propriedades mecânicas do material, o torna mais suscetível à ação corrosiva localizada (pites), principalmente na interface inclusão-matriz (região de alta energia) na qual os átomos estão desordenados e as ligações químicas não são fortes.

A Figura 12 mostra a microestrutura obtida após polimento e ataque em magnitudes de 100x e 200x, respectivamente. Nesta micrografia, tirada ao longo da direção de rolamento do material, pode-se observar os constituintes ferrita

primária (indicada pela cor clara) e perlita (indicada pela cor escura), típicas de um aço hipoeutetóide.

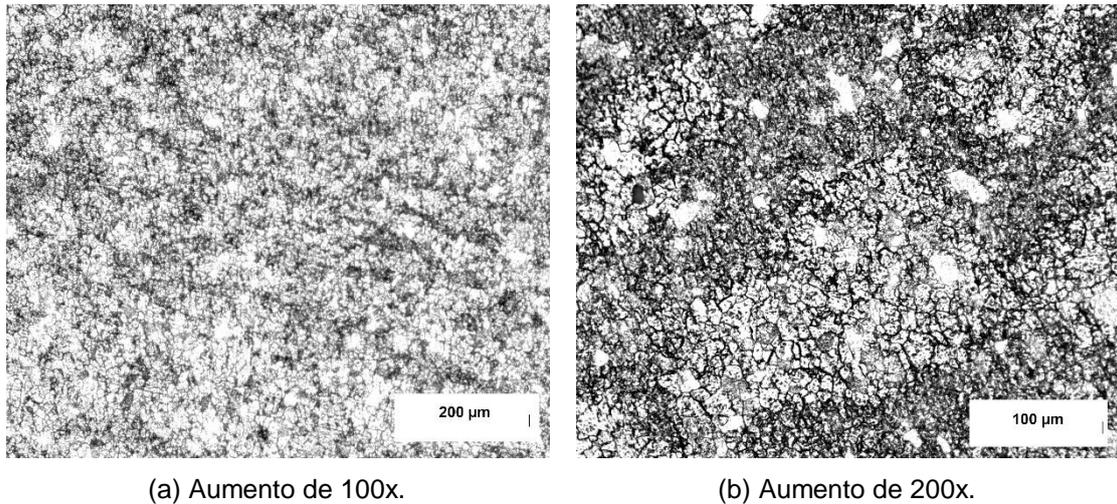


Figura 12: Micrografia do aço SAE 1008 após ataque químico em Nital 3%. (a) com aumento de 100x e (b) com aumento de 200x.

## 4.2 Análise físico-química dos inibidores verdes

### 4.2.1 Difração de raios-X (DRX)

A Figura 13 mostra o difratograma obtido para os inibidores verdes. A cristalinidade é um parâmetro observado neste tipo de ensaio e que pode influenciar nas características inibidoras destas substâncias.

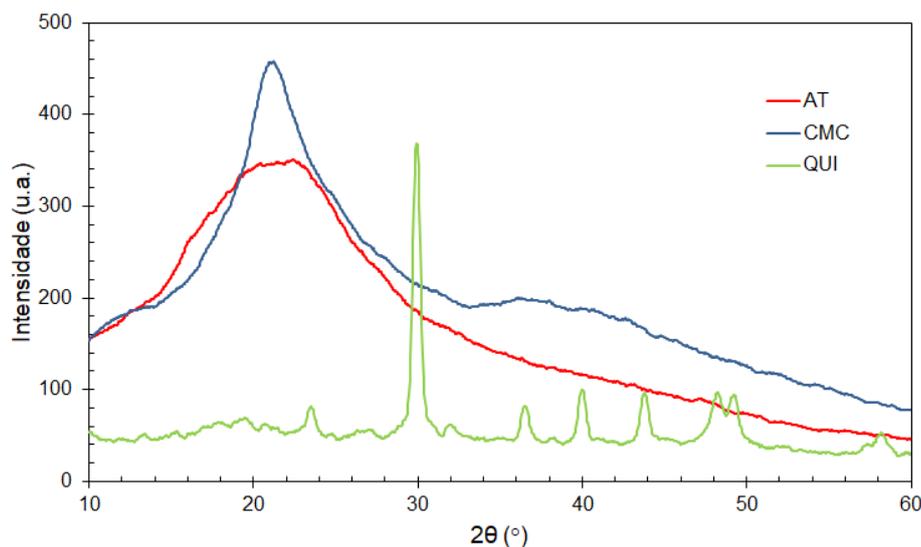


Figura 13: Difratograma para os inibidores verdes: AT, CMC e QUI.

O difratograma obtido para o ácido tânico (AT) apresentou um pico largo e pouco acentuado entre  $14^{\circ}$  e  $28^{\circ}$ , indicando a natureza amorfa deste composto, também observado por Li et al. (2016) e Zhang, Li e Liu (2015). Para o sal sódico de carboximetilcelulose (CMC) nota-se dois picos largos entre  $10,5^{\circ}$  e  $20^{\circ}$ , corroborando com o que foi observado em outros estudos (SUNARDI; FEBRIANI; JUNAIDI, 2017). O pico observado em  $20^{\circ}$  reflete a cristalinidade da CMC, a qual é associada à existência de fortes ligações de hidrogênio (intra e intermoleculares) e forças de Van der Waals existentes entre moléculas adjacentes. As regiões pouco acentuadas em  $10,5^{\circ}$  (EL-SAKHAWY et al., 2018) e em  $39^{\circ}$  (ARDIYANITA; SUTRIYO; SURYADI, 2020) representam os padrões da CMC amorfa.

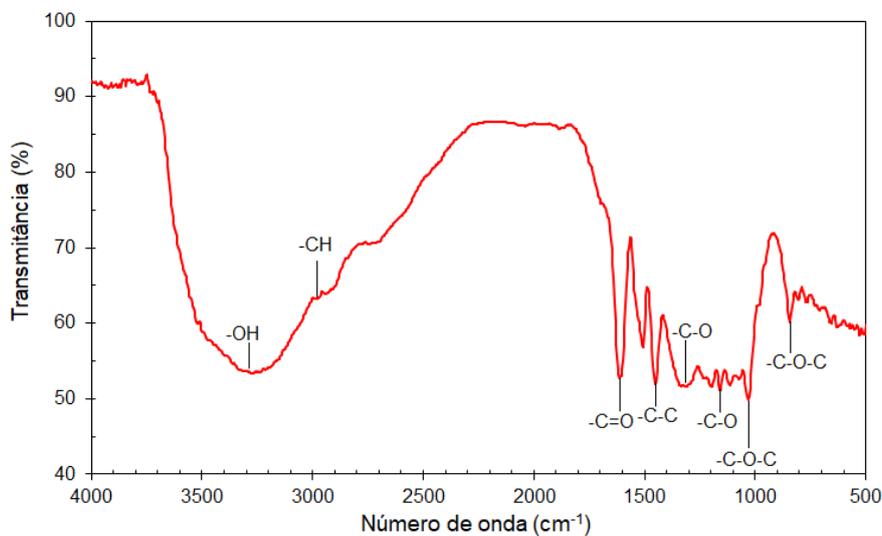
A quitosana (QUI) apresentou diversos picos, contudo é importante destacar que a cristalinidade depende de fatores como a natureza do organismo do qual a quitina foi extraída, as condições empregadas na extração do polímero e as etapas de tratamentos da extração, tais como a desmineralização, o grau de desacetilação da quitina e a purificação do produto (ANDRADE et al., 2012). De acordo com Campos (2016), a quitosana possui um perfil semicristalino devido às fortes interações intra e intermoleculares, sendo caracterizado pelas ligações de hidrogênio formadas entre os grupos amina, álcool, amida e outros grupos funcionais presentes na molécula da quitosana. Diferentemente de resultados da literatura que relatam um pico acentuado em  $20^{\circ}$  (ZHANG et al.,

2005; OLIVEIRA et al., 2011; DAHMANE et al., 2014; DEY et al., 2016; EDDYA; TBIB; EL-HAMI, 2020), no difratograma obtido este pico não apareceu de forma acentuada. Os demais picos observados ( $24,5^\circ$ ,  $29,8^\circ$ ,  $36,5^\circ$ ,  $39,8^\circ$ ,  $44,5^\circ$ ,  $44,5^\circ$ ,  $48^\circ$ ,  $49,2^\circ$  e  $58^\circ$ ) podem ser consequência da remoção ineficiente dos minerais presentes na matéria-prima original, resultado que corrobora com picos identificados por Oliveira et al. (2011) relativos ao carbonato de cálcio, sendo este um dos principais componentes residuais de crustáceos (HAJJI et al., 2014).

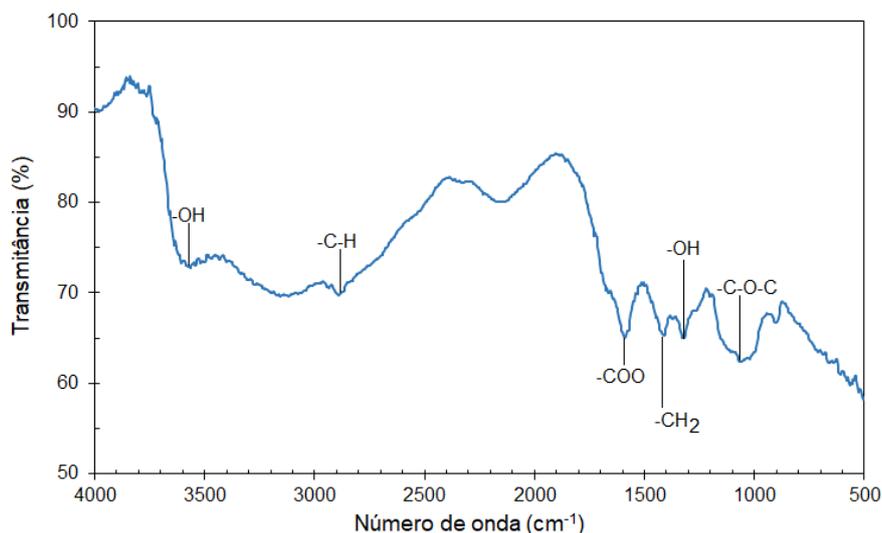
Analisando os resultados obtidos e mostrados na Figura 13 é possível inferir que os inibidores estudados são biopolímeros semicristalinos (CMC e QUI) ou amorfos (AT) e que, no caso da quitosana comercial, o processo de sua obtenção não proporcionou um grau de pureza elevado, mostrando a presença de minerais residuais.

#### 4.2.2 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

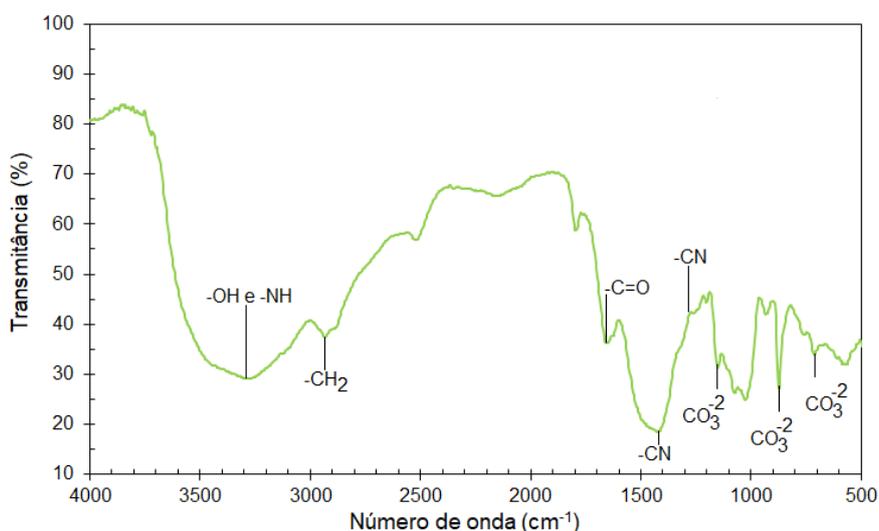
A finalidade da análise de FTIR neste estudo foi identificar os principais grupos funcionais pertencentes aos inibidores verdes. A Figura 14 mostra os espectros obtidos.



(a) AT.



(b) CMC.



(c) QUI.

Figura 14: Espectros de FTIR para os inibidores verdes: (a) AT, (b) CMC e (c) QUI.

O espectro do AT mostrou os seguintes números de ondas (bandas) principais: estiramento (-OH) em  $3318\text{ cm}^{-1}$ , estiramento simétrico e assimétrico de (-CH) em  $2928\text{ cm}^{-1}$  e  $2860\text{ cm}^{-1}$ , estiramento simétrico (-C=O) aromático em  $1620\text{ cm}^{-1}$ , estiramento do grupo (-C-C) aromático em  $1454\text{ cm}^{-1}$ , estiramento assimétrico do (-C-O) aromático em  $1315\text{ cm}^{-1}$  e  $1161\text{ cm}^{-1}$  e estiramento (-C-O-C) aromático em  $1026\text{ cm}^{-1}$  e  $845\text{ cm}^{-1}$ . As bandas observadas nesta análise foram muito próximas àquelas reportadas por outros pesquisadores (AELENEI et al., 2009; PANTOJA-CASTRO; GONZÁLEZ-RODRÍGUEZ, 2011; XIA et al., 2015; SUDARYANTO; ANGGOROWATI; SIANTO, 2021).

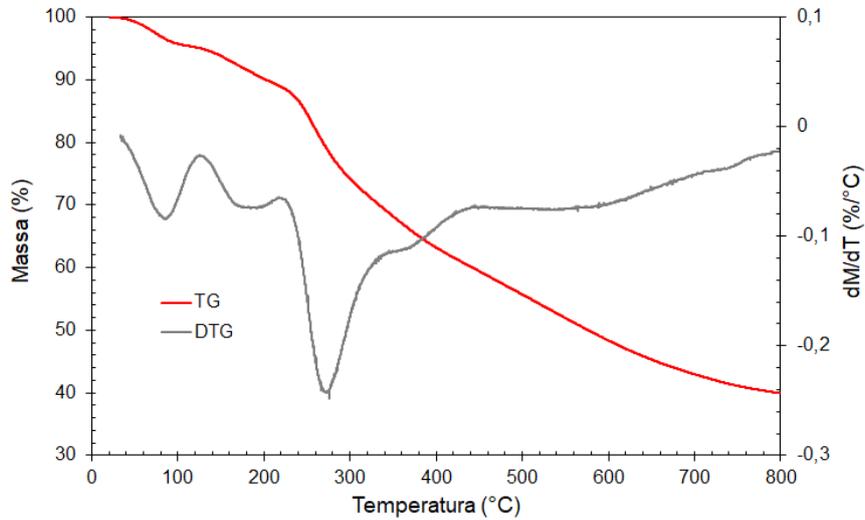
Na CMC foram observadas as seguintes bandas: estiramento (-OH) em  $3584\text{ cm}^{-1}$ , estiramento (-C-H) dos grupos (-CH<sub>2</sub>) e (-CH<sub>3</sub>) em  $2886\text{ cm}^{-1}$ , estiramento do grupo (-COO) em  $1600\text{ cm}^{-1}$ , vibrações de tesoura e de deformação dos grupos (-CH<sub>2</sub>) e (-OH), respectivamente, em  $1423\text{ cm}^{-1}$  e  $1319\text{ cm}^{-1}$  e estiramento do grupo (-C-O-C) em  $1061\text{ cm}^{-1}$ . As bandas observadas neste espectro corroboram com os estudos reportados na literatura sobre o sal sódico de carboximetilcelulose (LIN et al., 2005; MUSFIROH; BUDIMAN, 2013; SUNARDI; FEBRIANI; JUNAIDI, 2017; KADRY, 2019; SURYADI; SUTRIYO; FAUZIAH, 2019).

No espectro da QUI observou-se sobreposição da banda correspondente ao estiramento axial de (-OH) à banda de estiramento simétrico (-NH) na região de  $3000\text{ cm}^{-1}$  a  $3500\text{ cm}^{-1}$ , estiramento simétrico ou assimétrico do (-CH<sub>2</sub>) em  $2932\text{ cm}^{-1}$ , deformação axial do (-C=O) do grupo acetila da amida I em  $1655\text{ cm}^{-1}$ , deformação axial do grupo (-CN) da amida em  $1439\text{ cm}^{-1}$  e deformação axial de (-CN) de grupos amino entre  $1308\text{ cm}^{-1}$  a  $1380\text{ cm}^{-1}$ , além de bandas de estruturas polissacarídicas na região de  $1146\text{ cm}^{-1}$  a  $872\text{ cm}^{-1}$ . A baixa intensidade da carbonila observada em  $1655\text{ cm}^{-1}$  pode ser relacionada ao processo de desacetilação, pois, de acordo com Antonino (2007), esta banda tende a diminuir conforme aumenta o grau de desacetilação da quitosana.

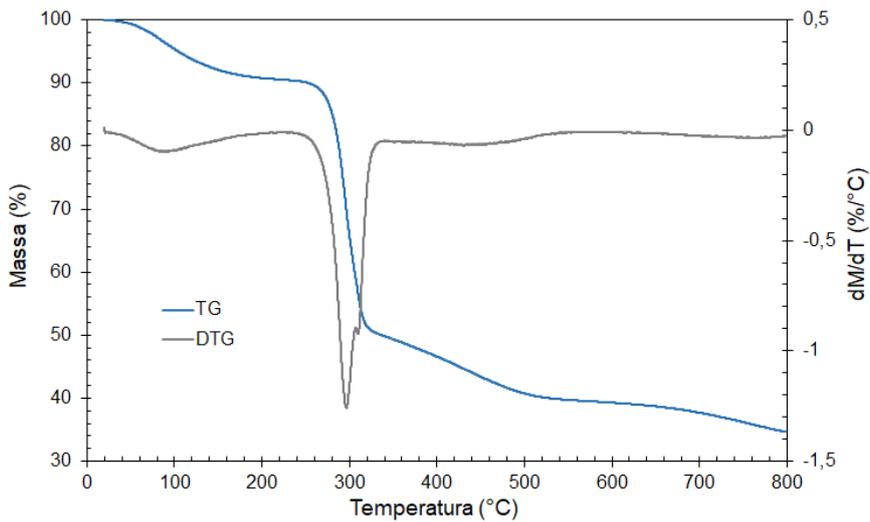
As bandas observadas em  $714\text{ cm}^{-1}$ ,  $872\text{ cm}^{-1}$ ,  $1146\text{ cm}^{-1}$ ,  $1490\text{ cm}^{-1}$  e  $1802\text{ cm}^{-1}$  ficaram muito próximas àquelas atribuídas ao carbonato (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) por Saharudin, Shariffuddin e Nordin (2017), confirmando a presença de carbonato de cálcio (CaCO<sub>3</sub>) na amostra, também constatada por DRX. Isso demonstra que o processo de obtenção dessa quitosana não possibilitou a completa desmineralização (estágio que antecede as etapas de desproteínização e desacetilação) da matéria-prima original. Apesar de não se tratar de um produto de pureza analítica, como o AT e a CMC, as bandas observadas no espectro desta quitosana se assemelharam às descritas pela literatura (ANTONINO, 2007; PARVEZ et al., 2012; MAURICIO-SÁNCHEZ et al., 2017; MUBARAK et al., 2021).

### 4.2.3 Análise termogravimétrica (TGA)

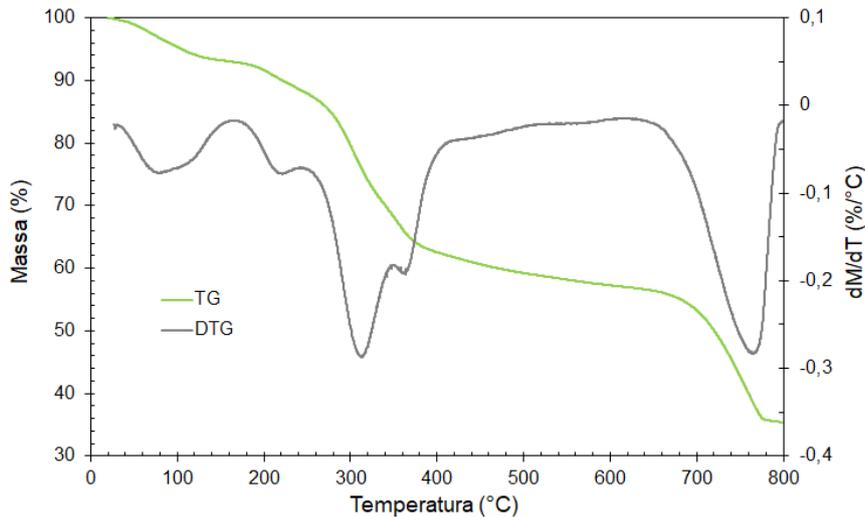
As degradações térmicas e formação de resíduos carbonáceos dos inibidores foram avaliadas por meio de análises termogravimétricas (TGA). A Figura 15 mostra os resultados obtidos desta técnica.



(a) AT.



(b) CMC.



(c) QUI.

Figura 15: Termogramas TG e DTG dos inibidores verdes: (a) AT, (b) CMC e (c) QUI.

O termograma do AT mostrou cinco estágios de degradação, corroborando com os estudos de Pantoja-Castro e González-Rodríguez (2011). O primeiro estágio, entre 30 °C e 120 °C, com perda de massa centrada em 82 °C, corresponde à etapa preliminar de degradação envolvendo a eliminação de compostos voláteis e água. No segundo estágio, entre 120 °C e 220 °C, ocorreu a primeira despolimerização do ácido tânico que, segundo Xia et al. (2015), envolve a eliminação de ácido acético (possivelmente proveniente do tampão acetato usado na preparação do ácido tânico). Entre 220 °C e 340 °C ocorreu o terceiro e maior estágio de degradação, com pico em 275 °C que, segundo Xia et al. (2015), envolve a eliminação de dióxido de carbono e 1,2,3 benzenotriol. Um quarto estágio de degradação pode ser observado entre 340 °C e 440 °C envolvendo uma pequena perda de massa. O último estágio de degradação pode ser observado acima de 440 °C, com a eliminação de compostos aromáticos, dióxido e monóxido de carbono e metano (XIA et al., 2015) mantendo um resíduo carbonizado final de 40 % em massa na temperatura de 800 °C. Diferentemente ao reportado na literatura, a maior temperatura de degradação foi inferior a 300 °C.

Para a CMC três estágios de degradação foram observados. O primeiro estágio, entre 30 °C e 150 °C, é atribuído à perda de umidade contida no polímero resultante de sua natureza higroscópica. Em temperaturas superiores, o processo de degradação ocorreu em dois estágios, sendo a temperatura de

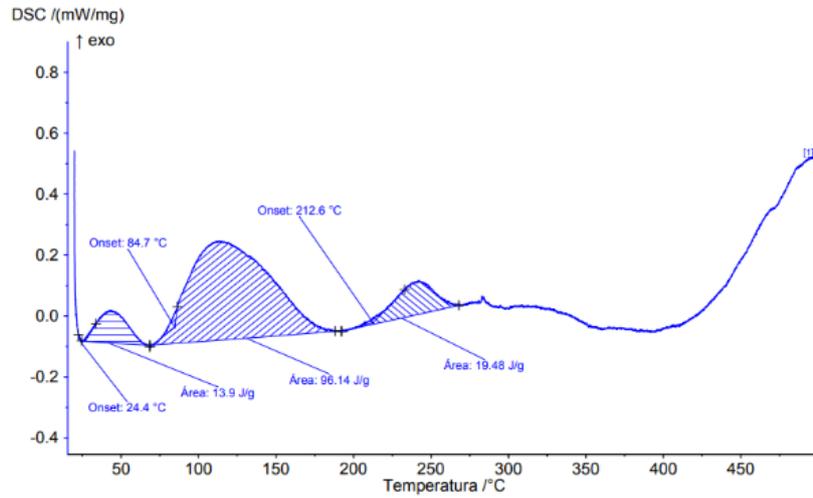
máxima degradação correspondente a 298 °C, devido à descarboxilação da celulose, a qual está associada ao desprendimento de grupos funcionais e outros grupamentos fracamente ligados à cadeia celulósica formando unidades menores (AHMAD; WAHAB; OMAR, 2014). No último estágio de degradação da CMC não foi observado um pico de máxima degradação na curva DTG e, segundo Ahmad, Wahab e Omar (2014) esta etapa está associada com a degradação térmica de produtos desidratados da estrutura carbônica incluindo alcanos, alquenos, dienos e compostos cíclicos aromáticos. Em 800 °C ficou remanescente um resíduo sólido carbonáceo de 35 % em massa.

O termograma da QUI apresentou um estágio de perda de massa entre 50 °C e 140 °C, atribuído principalmente a perda de moléculas de água (~10%) que estariam ligadas aos grupamentos amino e hidroxila. Uma redução de massa significativa que ocorre entre 280 °C e 400 °C (com máxima degradação em 308 °C) corresponde à degradação e desacetilação da quitosana através da quebra aleatória das ligações glicosídicas, vaporização e eliminação de produtos voláteis (DEY et al., 2016), com cerca de 45 % de perda de massa. Esta temperatura de máxima degradação é muito próxima a 300 °C, que foi constatada no trabalho de Jing, Diao e Yu (2019). O estágio final de degradação ocorreu entre 650 °C e 800 °C, deixando um resíduo sólido de 35 % em massa.

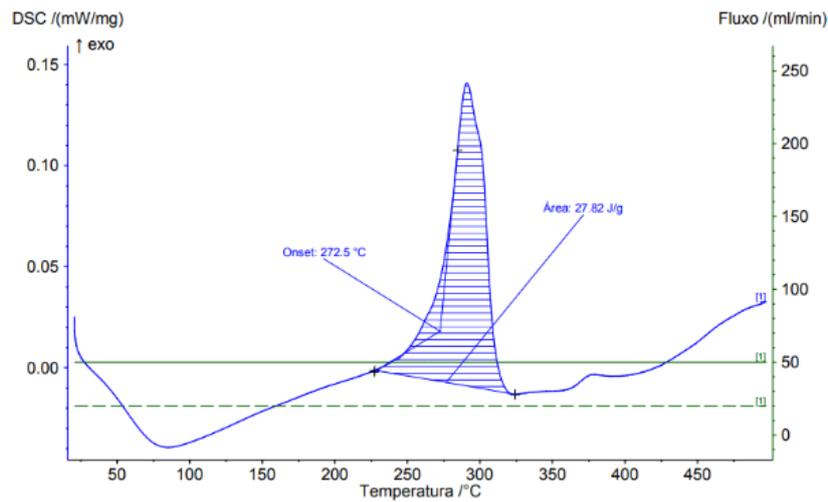
Notadamente, os inibidores verdes apresentaram baixa estabilidade térmica, iniciando perda de umidade em temperaturas abaixo de 100 °C e ocorrência de degradação térmica apreciável em temperaturas acima de 200 °C. Desta forma, estes compostos estarão sujeitos à degradação se forem submetidos a temperaturas elevadas, de modo que a temperatura de trabalho deve ser cuidadosamente observada durante o seu emprego para não comprometer a sua estabilidade e, conseqüentemente, sua performance anticorrosiva. Para a aplicação proposta neste estudo, a baixa estabilidade térmica constatada não deve influenciar na qualidade dos tratamentos realizados.

#### 4.2.4 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

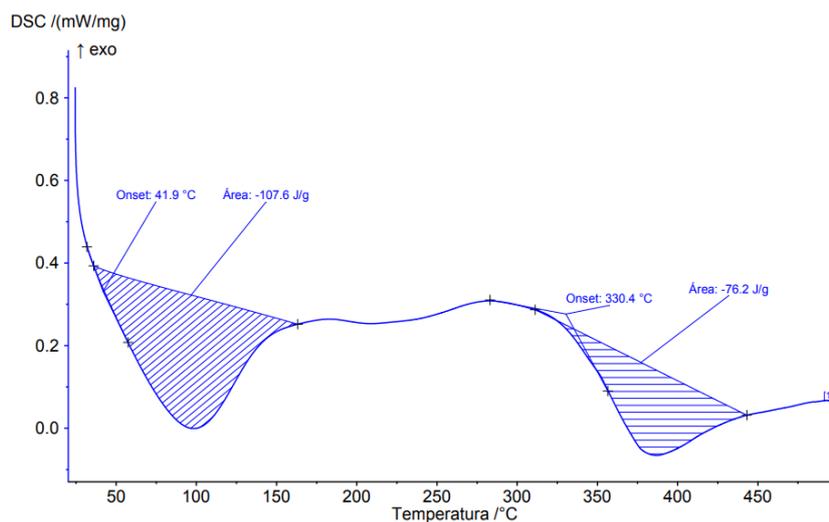
As análises DSC dos inibidores verdes (Figura 16) objetivaram a verificação das transições físicas e/ou químicas ocorridas durante o aquecimento.



(a) AT.



(b) CMC.



(c) QUI.

Figura 16: Curvas DSC dos inibidores verdes em atmosfera de  $N_2$ : (a) AT, (b) CMC e (c) QUI.

A curva DSC do AT mostrou três principais eventos exotérmicos com temperaturas de pico em aproximadamente 40 °C, 108 °C e 245 °C. Segundo Aliabadi et al. (2021), o evento térmico na faixa de 200 °C a 270 °C está relacionado à degradação de taninos e ruptura parcial de ligações intermoleculares. Nesta faixa de temperaturas Costa et al. (2018) associaram a degradação térmica correspondente à desidroxilação do AT. Para Jing, Diao e Yu (2019) foi observado um pico exotérmico em 260 °C, temperatura próxima à observada neste estudo.

Analisando as fases gasosa e condensada durante a degradação térmica do ácido tânico entre 230 °C e 400 °C, Xia et al. (2015) identificaram a ruptura de ligações de ésteres com eliminação de benzeno diol e triol (Figura 17). Já o evento térmico observado entre 70 °C e 190 °C poder estar associado à eliminação de ácido acético que, segundo Xia et al. (2015), seria proveniente da solução tampão de acetato usada na preparação do ácido tânico.

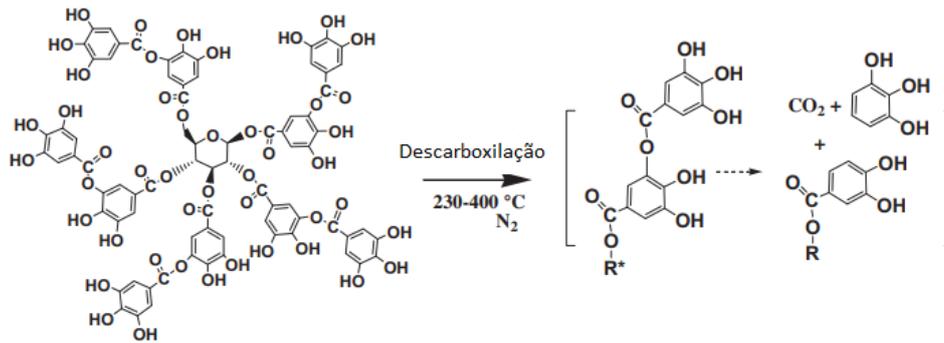


Figura 17: Representação da degradação térmica do ácido tânico sob N<sub>2</sub>. Adaptado de Xia et al. (2015).

A curva de DSC da CMC mostrou um evento endotérmico e um exotérmico. O evento endotérmico com temperatura de pico próximo a 80 °C e evento exotérmico com temperatura de pico de 295 °C. O primeiro evento está associado à eliminação de água enquanto o segundo, de acordo com Kumar et al (2020), estaria relacionado à carbonização da CMC e separação de hidrogênio e oxigênio de grupos funcionais do polímero, o que libera calor. Comportamento semelhante também foi observado por Lara (2019), que constatou um evento exotérmico em 293,27 °C logo antes de um pico característico de fusão em 304 °C, não observado nesta análise.

Na curva DSC da QUI foram observados dois grandes eventos endotérmicos. O primeiro evento com temperatura de pico de 90 °C e entalpia de 107,6 J/g e o segundo evento com temperatura de pico de 382 °C e entalpia de 76,2 J/g. O primeiro evento está associado à perda de umidade enquanto o segundo pode estar associado à degradação parcial da QUI, bem como a remoção de umidade residual que tenha persistido no interior dos anéis (anéis sacarídeos) da estrutura interna.

Estudando amostras de quitosanas obtidas em diferentes graus de desacetilação da quitina, Antonino (2007) também observou picos endotérmicos em temperaturas próximas às obtidas neste estudo. Entretanto, um pico exotérmico de degradação próximo a 300 °C, descrito na literatura (SANTOS et al., 2003; ANTONINO, 2007; NISAR et al., 2020) não foi observado nesta quitosana. É importante acrescentar ainda que nestas temperaturas pode ocorrer a fusão da quitosana, a qual, dependendo do grau de desacetilação e do

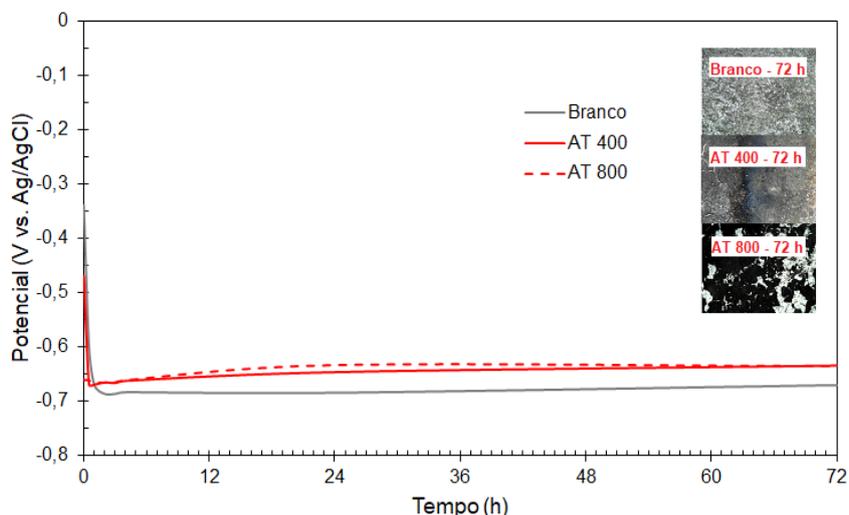
peso molecular, se aproxima de 290 °C. Contudo, o produto adquirido pode conter outras impurezas oriundas da própria matéria-prima utilizada, entre outros materiais não eliminados no processo de purificação como proteínas e minerais residuais, o que poderia modificar o comportamento térmico do composto, incluindo a elevação de sua temperatura de fusão.

Os resultados demonstraram que os inibidores estudados estão sujeitos à degradação pelo calor. Pela análise de DSC, a estabilidade térmica em ordem decrescente é QUI>CMC>AT. Para operações que trabalham com temperaturas de até 250 °C, apenas a QUI demonstrou ser adequada. Apesar destas limitações verificadas, para a aplicação proposta neste trabalho a utilização dos inibidores verdes não foi comprometida.

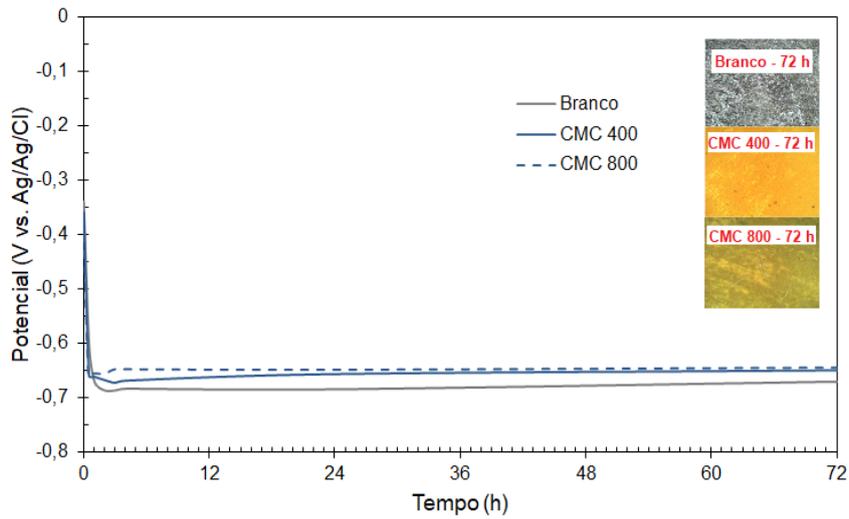
### 4.3 Análise eletroquímica

#### 4.3.1 Inibidores verdes na solução salina

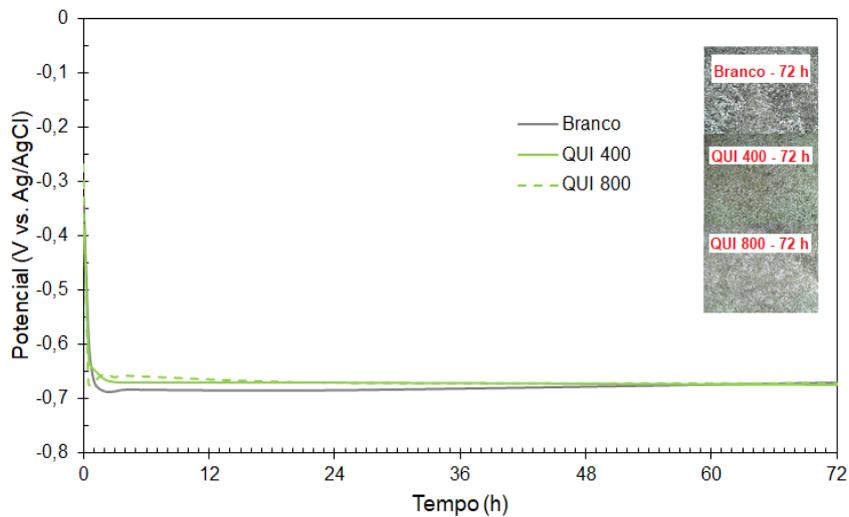
A Figura 18 mostra os resultados de medições de OCP para os diferentes inibidores verdes nas concentrações de 400 mg.L<sup>-1</sup> e 800 mg.L<sup>-1</sup>, escolhidas com base em estudos prévios realizados no LAMATES/UFRGS. Nestes ensaios as medidas foram realizadas num período de 72 h de imersão do substrato (chapas de aço carbono) no eletrólito (meio salino/meio corrosivo).



(a) AT.



(b) CMC.



(c) QUI.

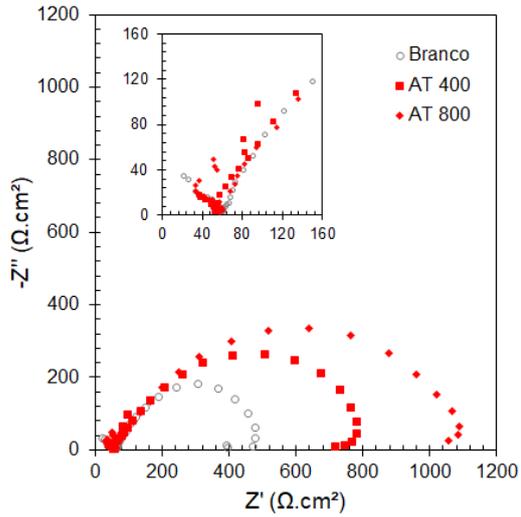
Figura 18: OCP durante 72 horas de imersão em NaCl 0,1 M, pH 3,5 e aspecto visual ao final dos ensaios.

Os gráficos obtidos mostraram que os potenciais de todas amostras rapidamente tornaram-se mais negativos (ativos) após o primeiro contato dos substratos com o meio corrosivo, fato decorrente do circuito elétrico formado entre substrato, meio e eletrodo de referência, estabelecendo um sistema eletroquímico. Também pode ser observado que as medições seguintes indicaram pequenas oscilações nos potenciais e a tendência de estabilidade dos sistemas formados.

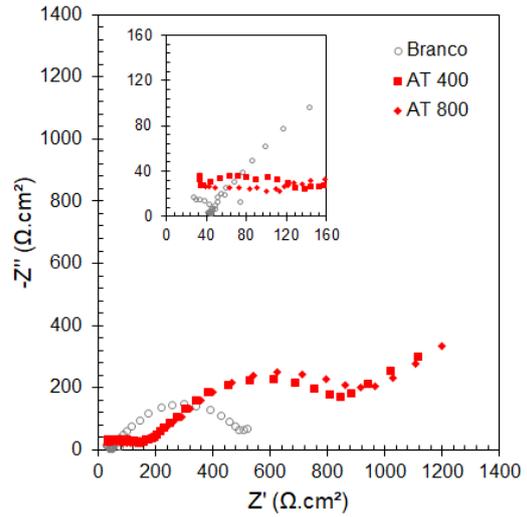
Com o decorrer do tempo de imersão, os três compostos demonstraram capacidade de deslocamento dos potenciais para valores levemente mais nobres, isto é, valores mais elevados. Em todos experimentos a concentração de 800 mg.L<sup>-1</sup> deslocou mais em relação a concentração de 400 mg.L<sup>-1</sup>, fato que pode indicar o processo de adsorção de espécies químicas presentes nas soluções, bem como a formação de produtos de corrosão. Entretanto, a variação de potenciais na presença da QUI foi menos acentuada em comparação aos demais compostos, permanecendo nessa condição durante as 72 h do ensaio. O fato de que as variações no potencial foram inferiores a 85 mV em relação ao Branco confirma, segundo Aslam et al. (2019), que os compostos testados inibem ambas as reações de corrosão anódicas e catódicas na superfície do eletrodo.

Ao término dos experimentos foi observado o aspecto visual de cada amostra testada. Aquelas que não estiveram em contato com os inibidores (Branco) apresentaram produtos de corrosão, tendo as superfícies escurecidas devido ao ataque de água, oxigênio e íons cloreto presentes no eletrólito. Em presença do AT formaram-se películas de coloração preta, possivelmente referentes ao tanato férrico ocasionado pela presença do tanino na solução. Na presença de CMC foi observada a formação de um filme de coloração alaranjada, indicando a formação de óxidos e hidróxidos resultantes das reações eletroquímicas do sistema, possivelmente com a formação de goethita (FeO(OH)). Essas películas foram facilmente removidas quando enxaguadas em água corrente, revelando uma superfície metálica aparentemente pouco atacada. No caso da QUI não foram visualizadas películas nem a ocorrência de escurecimento superficial do substrato, o que pode indicar um efeito protetor deste composto quando presente na solução.

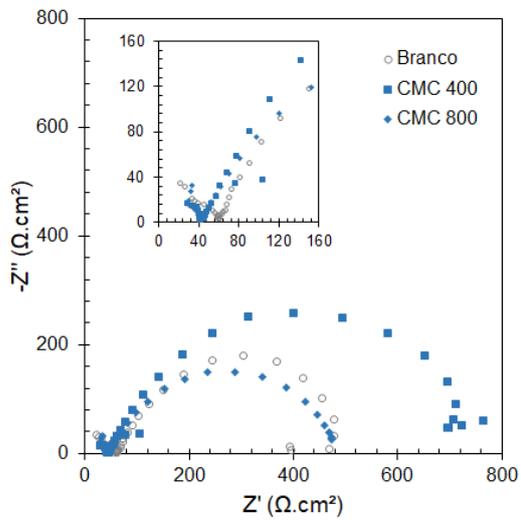
Ensaio de EIS a partir das concentrações escolhidas foram realizados para estudar o sistema eletroquímico formado. Os diagramas de Nyquist (Figura 19) e de Bode (Figura 20) mostram os resultados obtidos após 30 minutos e 24 horas de imersão.



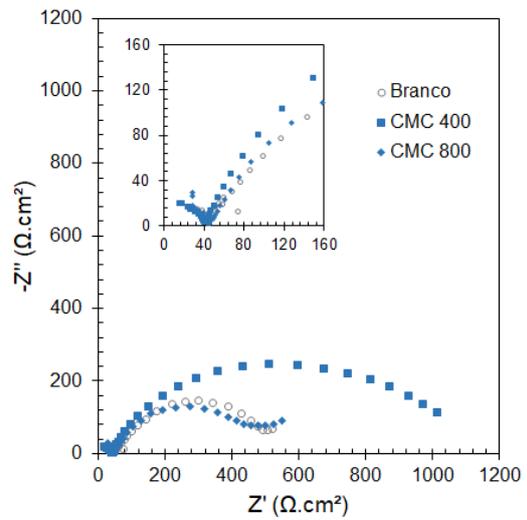
(a) AT em 30 minutos de imersão.



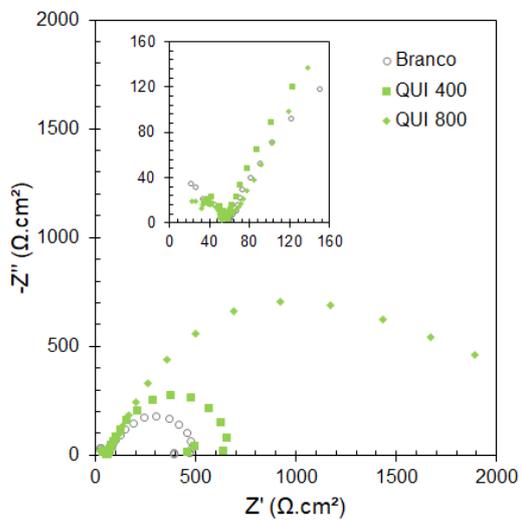
(b) AT em 24 horas de imersão.



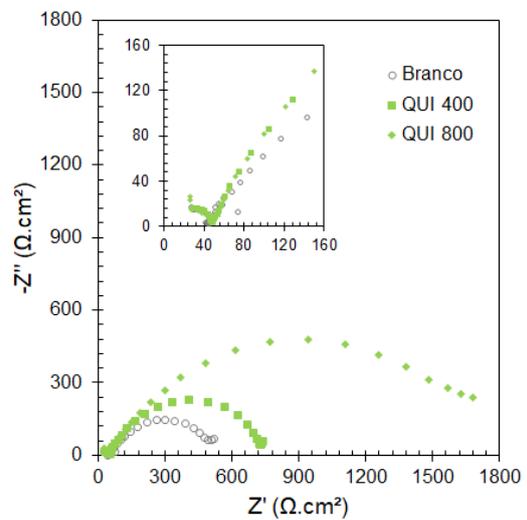
(c) CMC em 30 minutos de imersão.



(d) CMC em 24 horas de imersão.

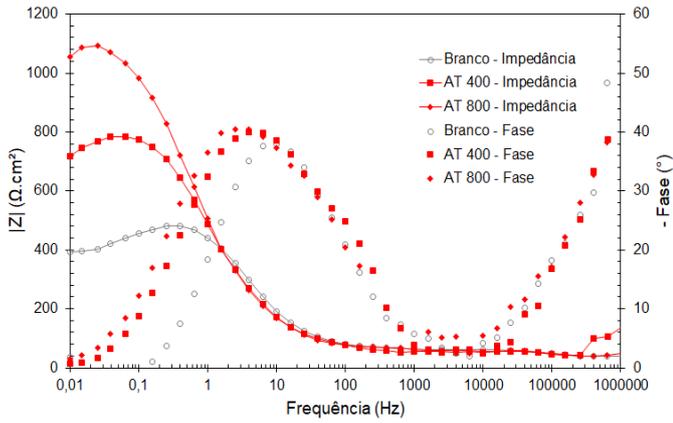


(e) QUI em 30 minutos de imersão.

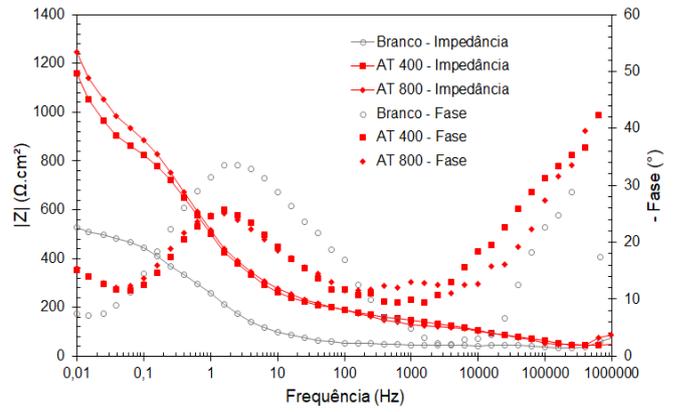


(f) QUI em 24 horas de imersão.

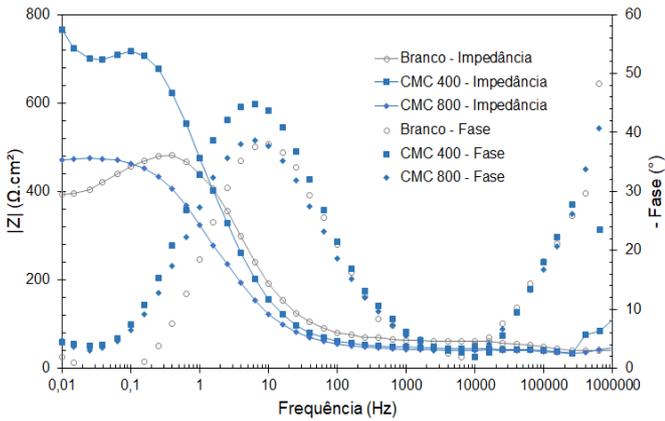
Figura 19: Diagramas de Nyquist para inibidores verdes em solução de NaCl 0,1 M, pH 3,5.



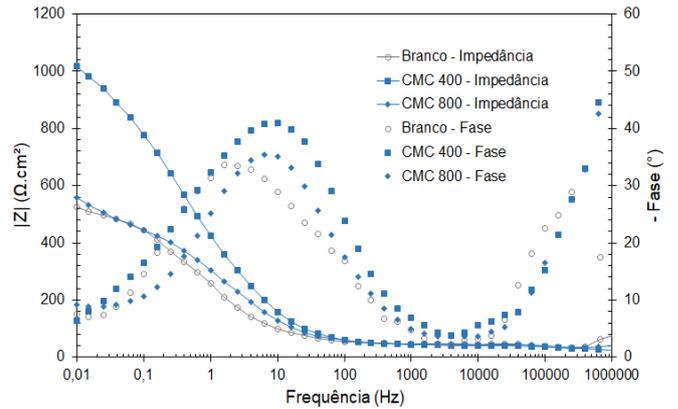
(a) AT em 30 minutos de imersão.



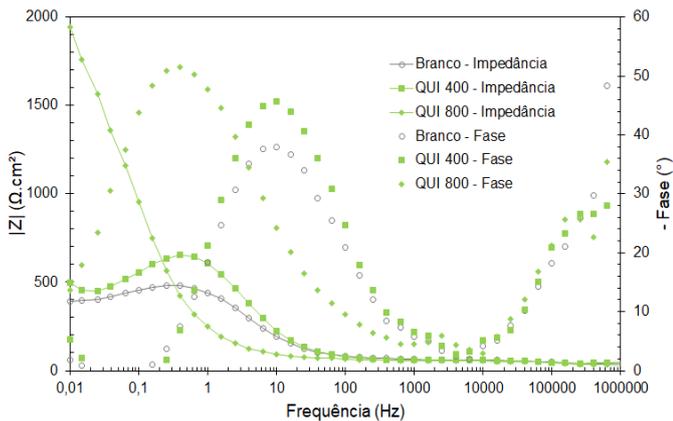
(b) AT em 24 horas de imersão.



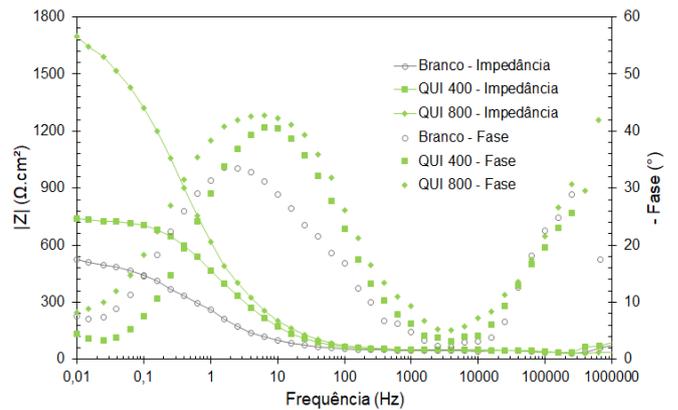
(c) CMC em 30 minutos de imersão.



(d) CMC em 24 horas de imersão.



(e) QUI em 30 minutos de imersão.



(f) QUI em 24 horas de imersão.

Figura 20: Diagramas de Bode para inibidores verdes em solução de NaCl 0,1 M, pH 3,5.

Os diagramas apresentados (Figura 19 e Figura 20) mostraram incremento das impedâncias do sistema para os dois tempos de imersão avaliados. Esse comportamento implica no aumento das resistências à polarização do substrato, indicando que a utilização dos inibidores verdes pode ajudar na inibição do processo corrosivo. Diferentemente do que pode ser observado para o AT e a QUI, a CMC não aumentou sua impedância na maior

concentração, o que pode ter sido consequência da combinação de intermediários adsorvidos para formar um complexo metal/inibidor solúvel, corroborando com o que foi discutido por Umoren et al. (2010).

Um circuito equivalente simples (Figura 21) foi utilizado para considerar os processos envolvidos na resposta eletroquímica do sistema para 30 minutos de imersão no eletrólito. Neste circuito elétrico ( $R_s(R_pCPE)$ ) foi incluída uma resistência do eletrólito ou solução ( $R_s$ ), uma resistência de transferência de carga ou polarização ( $R_p$ ) e um elemento de fase constante ( $CPE$ ), o qual foi usado no lugar de um capacitor puro de forma análoga ao descrito por Aslam et al. (2019), para compensar as heterogeneidades da superfície devido à rugosidade, presença de impurezas presentes em maior quantidade nos contornos de grãos e a distribuição de sítios ativos na superfície metálica. Os valores numéricos destes componentes (Tabela 8) foram obtidos por meio de simulações realizadas no *software* DropView 8400.

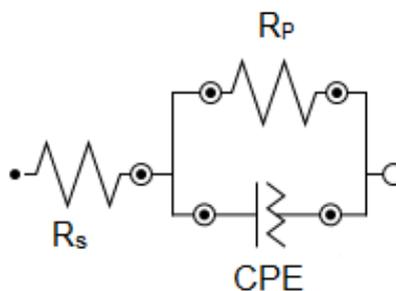
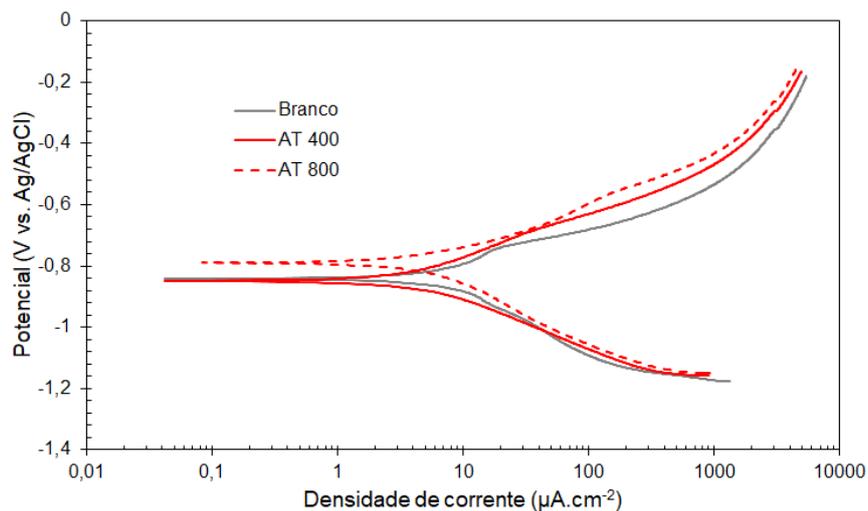


Figura 21: Circuito elétrico equivalente.

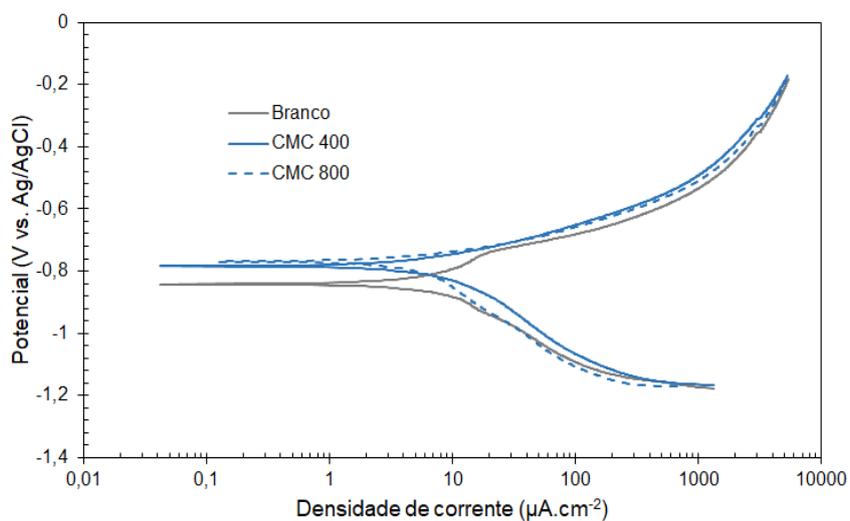
Tabela 8: EIS de todos os inibidores verdes após 30 minutos de imersão em NaCl 0,1 M (pH 3,5).

Inibidor	$R_s$ ( $\Omega.cm^2$ )	$R_p$ ( $\Omega.cm^2$ )	$CPE$ ( $F.cm^{-2}$ )
Branco	59,363	426,910	$1,134.10^{-4}$
AT 400	55,609	745,132	$2,294.10^{-4}$
AT 800	56,754	1069,629	$3,049.10^{-4}$
CMC 400	37,045	719,531	$1,160.10^{-4}$
CMC 800	36,682	450,075	$2,737.10^{-4}$
QUI 400	53,161	619,507	$9,427.10^{-5}$
QUI 800	43,941	2187,747	$1,728.10^{-3}$

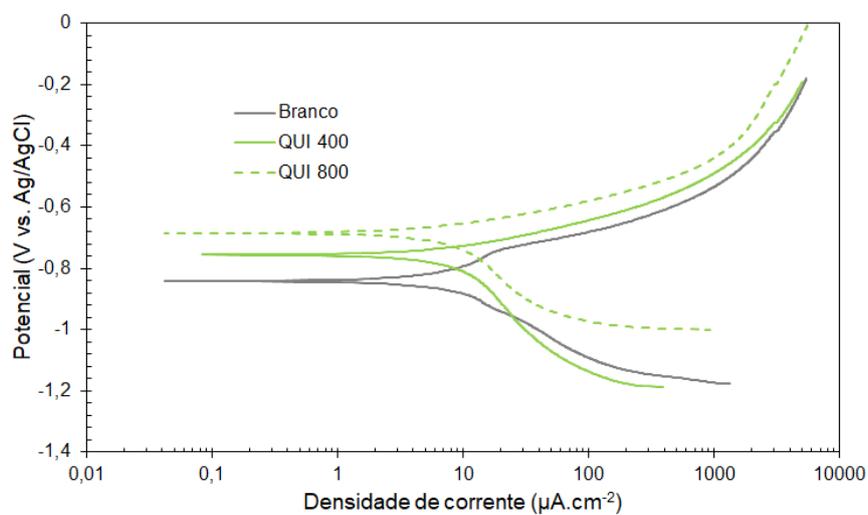
A utilização dos inibidores verdes neste eletrólito também foi avaliada por técnica de PDP. As curvas apresentadas na Figura 22 mostram os resultados obtidos para 30 minutos de imersão.



(a) AT.



(b) CMC.



(c) QUI.

Figura 22: PDP para 30 minutos de imersão em solução de NaCl 0,1 M, pH 3,5.

Os resultados mostraram que a curva Branco exibiu uma dissolução ativa sem a ocorrência de distinta transição para zona de passivação dentro da faixa de potenciais estudada. Na presença dos inibidores ocorreu diminuição das correntes anódicas (mais evidente) e catódicas bem como deslocamento dos potenciais de corrosão para valores mais nobres. Estes resultados, no entanto, não impediram a formação de pites nem possibilitaram a formação de zonas passivas.

Na presença de AT e CMC, os potenciais de corrosão apresentaram pequenas variações (inferiores a 85 mV) em relação ao Branco, o que deve estar associado à competição de inibição das reações anódicas e catódicas. As reduções observadas em ambas correntes sugerem a inibição da evolução de hidrogênio (reação catódica) e da dissolução do metal (reação anódica), permitindo caracterizá-los como inibidores mistos, assim como verificado em estudos similares envolvendo taninos (BETTANIN, 2018; KACO et al., 2018) e CMC (BAYOL et al., 2008; NWANONENYI; OBASI; CHIDIEBERE, 2018; ASLAM et al., 2019).

Para a QUI, diferentemente do que foi observado nas medições de OCP, houve um deslocamento de potenciais mais pronunciado (superior a 100 mV em relação ao Branco) em comparação com os outros inibidores verdes, o que também sugere retardo na evolução do gás hidrogênio e da dissolução do metal. Esse enobrecimento de potenciais, no entanto, parece ter sido ocasionado por maior capacidade de adsorção deste inibidor, possivelmente promovida pela polarização catódica inicialmente introduzida no sistema (varredura de potenciais no sentido catódico para anódico). A análise desta quitosana permitiu caracterizá-la como um inibidor misto, como também verificado por Umoren et al. (2013) e El-Mahdy et al. (2015).

Os parâmetros obtidos destes ensaios estão sumarizados na Tabela 9, que mostra os valores das densidades de correntes ( $J_{corr}$ ), inclinações das retas anódicas e catódicas ( $\beta_a$  e  $\beta_c$ ), potencial de corrosão ( $E_{corr}$ ) e taxa de corrosão ( $T_{corr}$ ). Todos valores foram calculados pela técnica de extrapolação de Tafel realizada no *Software DropView 8400*.

Tabela 9: PDP de todos os inibidores verdes após 30 minutos de imersão em NaCl 0,1 M (pH 3,5).

Inibidor	$\beta_a$ (V.dec <sup>-1</sup> )	$\beta_c$ (V.dec <sup>-1</sup> )	$E_{corr}$ (mV)	$J_{corr}$ ( $\mu$ A.cm <sup>-2</sup> )	$T_{corr}$ (mm/ano)
Branco	0,211	0,190	-842	6,32	73,76.10 <sup>-3</sup>
AT 400	0,142	0,154	-849	3,26	38,04.10 <sup>-3</sup>
AT 800	0,138	0,092	-790	2,87	33,53.10 <sup>-3</sup>
CMC 400	0,141	0,078	-784	3,91	45,54.10 <sup>-3</sup>
CMC 800	0,275	0,109	-770	5,83	67,96.10 <sup>-3</sup>
QUI 400	0,170	0,072	-756	4,43	51,66.10 <sup>-3</sup>
QUI 800	0,037	0,041	-685	1,29	15,10.10 <sup>-3</sup>

Pode ser observado na Tabela 9 que, para quantidades crescentes de AT e QUI, as densidades de corrente diminuíram causando redução das taxas de corrosão. No caso do AT, uma barreira física na interface do metal e do eletrólito formada por complexos insolúveis de tanato férrico, reduziu os sítios ativos da superfície e suprimiu parcialmente a permeação do meio corrosivo. No caso da QUI, o resultado observado corrobora com os estudos de Umoren et al. (2013). Já o aumento da concentração de CMC de 400 mg.L<sup>-1</sup> para 800 mg.L<sup>-1</sup> ocasionou aumento das densidades de correntes, efeito que corrobora com o resultado obtido no ensaio de impedância realizado neste estudo.

As densidades de correntes ( $J_{corr}$ ) descritas na Tabela 9, juntamente com as resistências de polarização ( $R_p$ ) obtidas dos ensaios EIS (Tabela 8) foram os parâmetros utilizados na determinação das eficiências de proteção à corrosão promovidas pelos inibidores verdes. As eficiências foram calculadas pela Equação 8 (EIS) e Equação 9 (PDP) e apresentam seus valores conforme mostra a Figura 23.

$$\eta (\%) = 1 - \left( \frac{R_p(\text{Branco})}{R_p(\text{inibidor})} \right) \times 100 \quad (8)$$

$$\eta (\%) = 1 - \left( \frac{J_{corr}(\text{inibidor})}{J_{corr}(\text{Branco})} \right) \times 100 \quad (9)$$

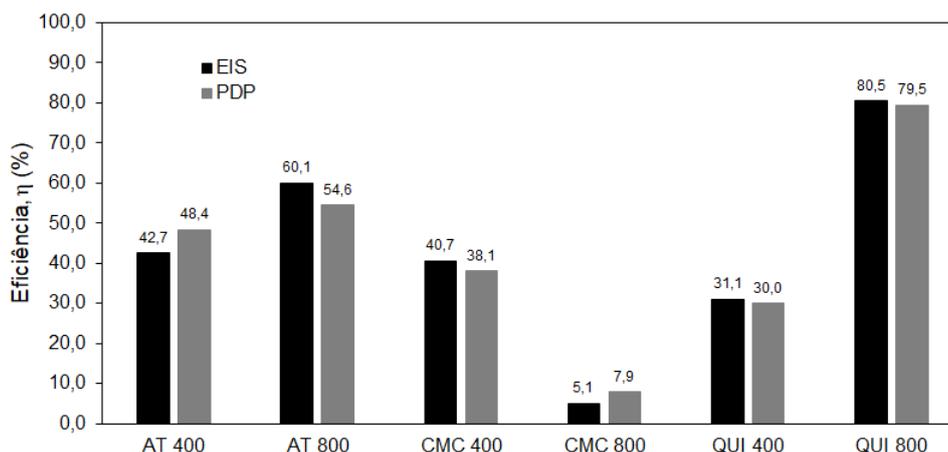


Figura 23: Eficiências dos inibidores calculadas a partir dos ensaios EIS e PDP.

Por atuarem nas reações anódicas e catódicas, estes inibidores comportam-se como inibidores mistos. A adsorção é o mecanismo geralmente aceito para explicar a ação dos inibidores de corrosão orgânicos, a qual pode ocorrer de duas maneiras: (i) diminuindo a área de reação disponível, ou seja, o chamado efeito de bloqueio geométrico, e (ii) modificando a energia de ativação das reações catódicas e/ou anódicas ocorrendo no metal. Teoricamente, pequena ou nenhuma mudança no potencial de corrosão deve ser observada após a adição do inibidor se o efeito de bloqueio geométrico for mais forte que o efeito de energia (JUNAEDI et al., 2013). O fato de ter obtido uma variação do potencial de corrosão perceptível para as maiores concentrações (800 mg.L<sup>-1</sup>), particularmente para a QUI, é um indicativo de que ambos os modos de inibição estão contribuindo para a efetividade do processo inibitório.

A análise global da eficiência de inibição indica a seguinte ordem QUI>AT>CMC, sendo que as concentrações que proporcionaram maior eficiência foram de 800 mg.L<sup>-1</sup> para os inibidores AT e QUI e de 400 mg.L<sup>-1</sup> para a CMC. A eficiência de inibição depende fortemente das propriedades mecânicas, estruturais e químicas de películas tridimensionais que são formadas entre o substrato e o eletrólito sob determinadas condições experimentais, as quais geralmente consistem em compostos fracamente solúveis de produtos de corrosão e/ou de inibidores (MANSFELD; KENDIG; LORENZ, 1984). A alta eficiência de inibição (cerca de 80%), constatada para 800 mg.L<sup>-1</sup> de QUI pelos métodos de EIS e PDP, pode estar relacionada à estrutura molecular da quitosana (Figura 5), que revela a presença de grupos amino e hidroxila, os quais

oferecem a possibilidade de interações iônicas com a superfície metálica (UMOREN et al., 2013).

### 4.3.2 Tratamentos nanocerâmicos

A Figura 24 e a Figura 25 mostram, respectivamente, as medições OCP durante a conversão nanocerâmica no substrato (solução de  $H_2ZrF_6$ , 0,01 M, pH 4,0) em um período de 1000 s e os diagramas de EIS (Nyquist e Bode) obtidos após 30 minutos de imersão na solução salina.

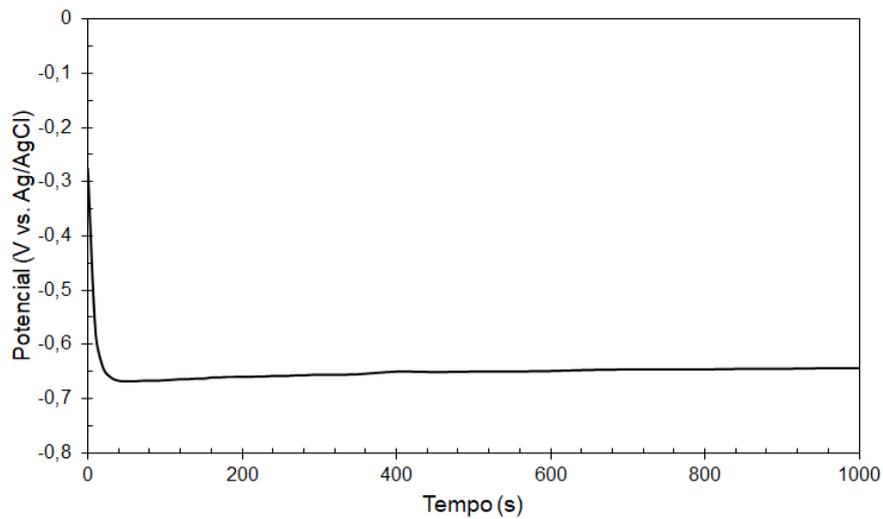
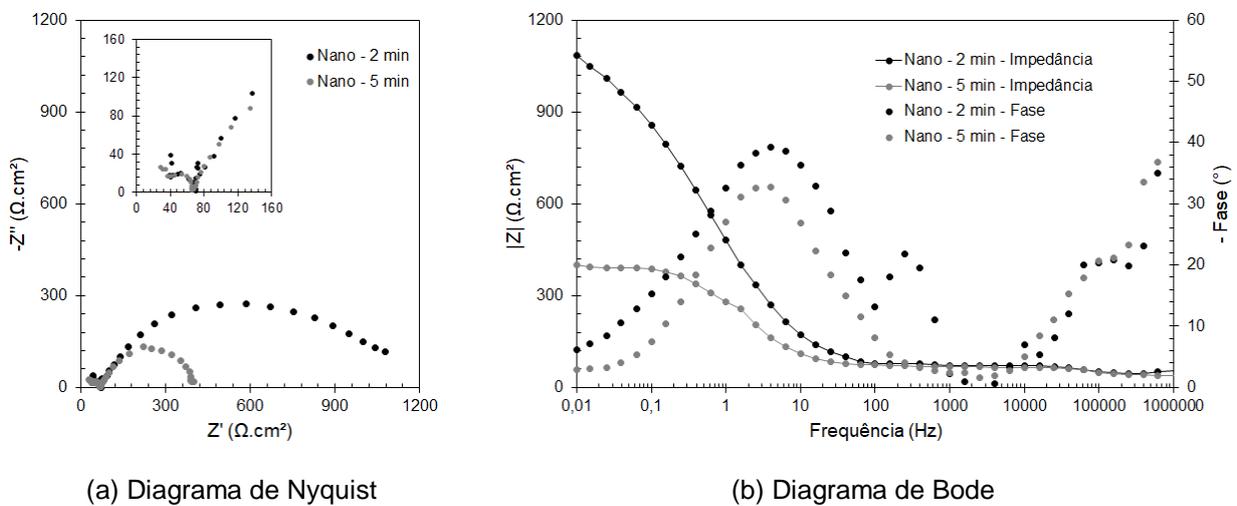


Figura 24: OCP durante a formação da camada Nano em solução de  $H_2ZrF_6$ , 0,01 M, pH 4,0.

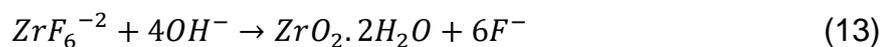


(a) Diagrama de Nyquist

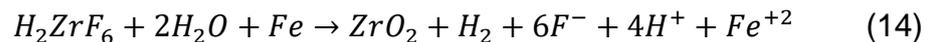
(b) Diagrama de Bode

Figura 25: EIS em solução de NaCl 0,1 M, pH 3,5 após tratamento Nano para os tempos de 2 e 5 minutos de imersão no banho de conversão ( $H_2ZrF_6$  0,01 M, pH 4,0).

O tempo de imersão do metal no banho de conversão tem uma relação direta com a morfologia, composição e desempenho à corrosão da camada nanocerâmica (MOHAMADLOO et al., 2014). O valor do OCP cai rapidamente para  $-0,680$  V (SCE) durante os primeiros 40 s de imersão e atinge um valor aproximadamente constante após 120 s (2 minutos), indicando que neste tempo tem-se a completa formação da camada de óxido de zircônio no metal. Este comportamento corrobora com o reportado na literatura (ANJOS-MORAES et al., 2019; MOHAMADLOO et al., 2012, LIU et al., 2019). No início do processo o OCP é instável e exibe um decréscimo causado pela dissolução do substrato metálico e ativação da superfície pelos íons fluoreto da solução ácida no início do processo de formação da camada nanocerâmica. Os mecanismos propostos para a formação do filme consideram um estágio inicial de crescimento da camada de conversão composta por um óxido metálico hidratado ( $ZrO_2 \cdot nH_2O$ ) que, após exposição ao ar e calor, é desidratado transformando-se em óxido metálico ( $ZrO_2$ ). As seguintes reações podem estar envolvidas no processo de formação da camada nanocerâmica:



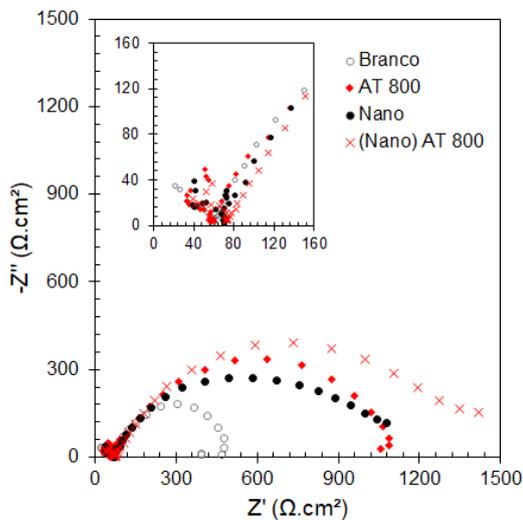
Conforme a proposição de Mohamadloo et al. (2014), a reação de formação de óxido de zircônio em aço carbono pode ser escrita como segue:



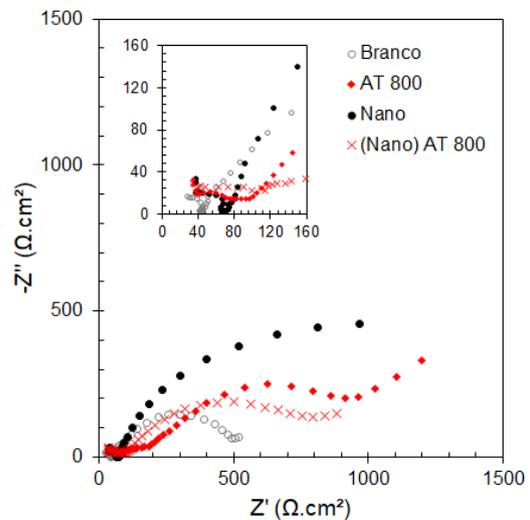
De acordo com a Figura 25, a maior resistência à polarização foi obtida para a amostra tratada em 2 minutos em solução. O melhor comportamento à corrosão foi, provavelmente, devido à formação de um revestimento de conversão estável e compacto na superfície metálica. Considera-se que uma diminuição no valor de resistência do revestimento da camada obtida com 5 minutos de imersão pode ser devido à penetração do eletrólito através da

camada, aumentando a sua condutividade. Mohamadloo et al. (2012) e Liu et al. (2019) observaram um comportamento semelhante e atribuíram este efeito ao incremento da espessura, gerando tensões dando origem a microfissuras na camada de conversão em maiores tempos de imersão, as quais seriam responsáveis pelo acesso de água e íons agressivos ao metal, reduzindo sua capacidade protetora. Devido a este resultado o tempo de imersão no banho de conversão nanocerâmico foi especificado em 2 minutos.

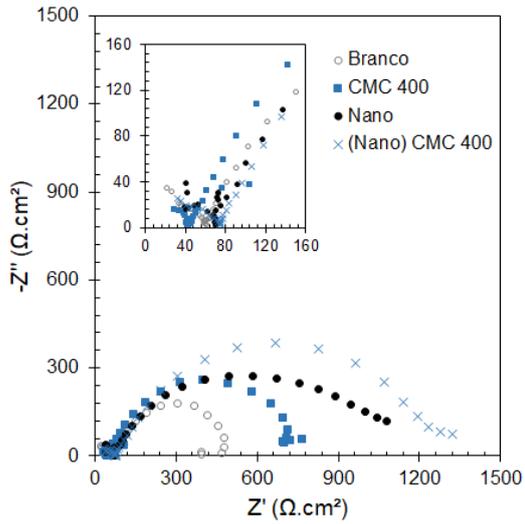
Um comparativo entre Branco e Nano é mostrado na Figura 26 e na Figura 27, situação em que foram representados os comportamentos eletroquímicos sem e com a adição dos inibidores no eletrólito (solução de NaCl 0,1 M, pH 3,5). Para tanto, utilizou-se as concentrações de melhor desempenho para cada inibidor (AT 800, CMC 400 e QUI 800) de acordo com a sessão 4.3.1.



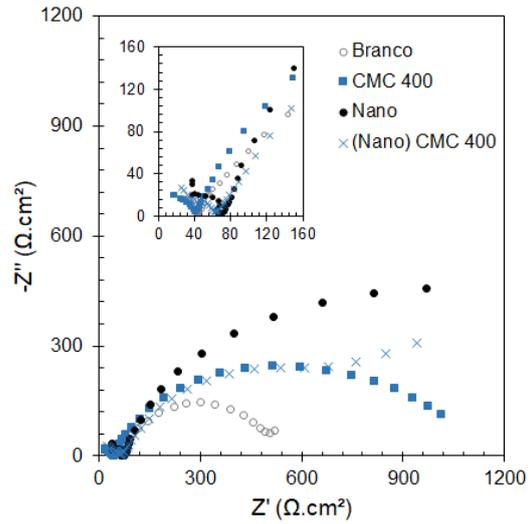
(a) AT 800 mg.L<sup>-1</sup>; 30 minutos de imersão.



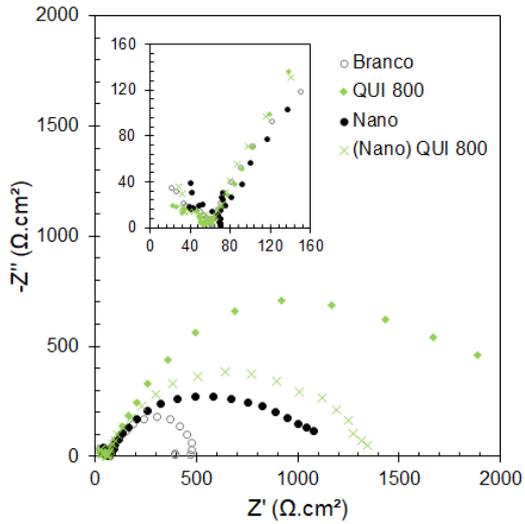
(b) AT 800 mg.L<sup>-1</sup>; 24 horas de imersão.



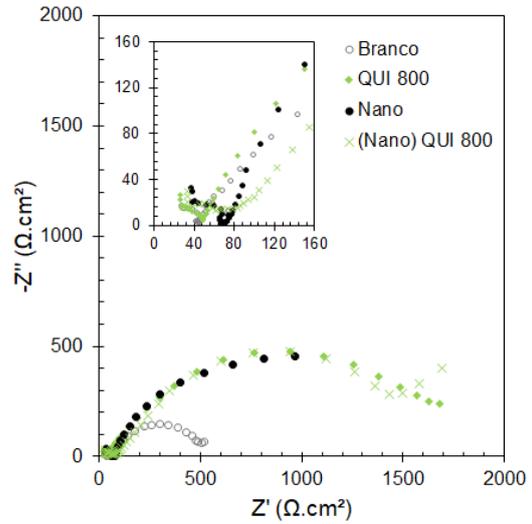
(c) CMC 400 mg.L<sup>-1</sup>; 30 minutos de imersão.



(d) CMC 400 mg.L<sup>-1</sup>; 24 horas de imersão.

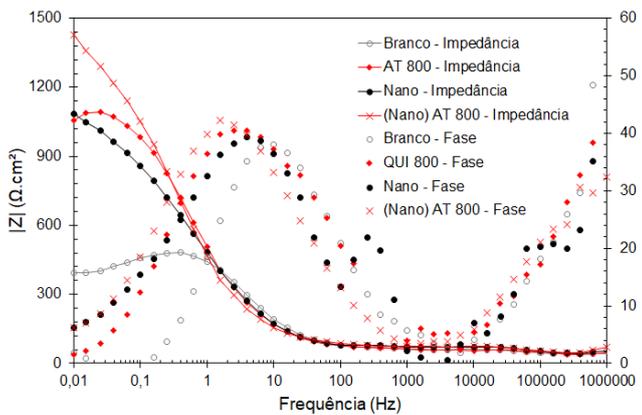


(e) QUI 800 mg.L<sup>-1</sup>; 30 minutos de imersão.

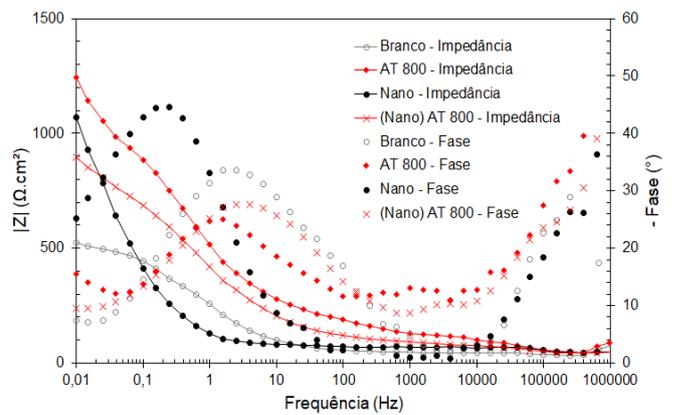


(f) QUI 800 mg.L<sup>-1</sup>; 24 horas de imersão.

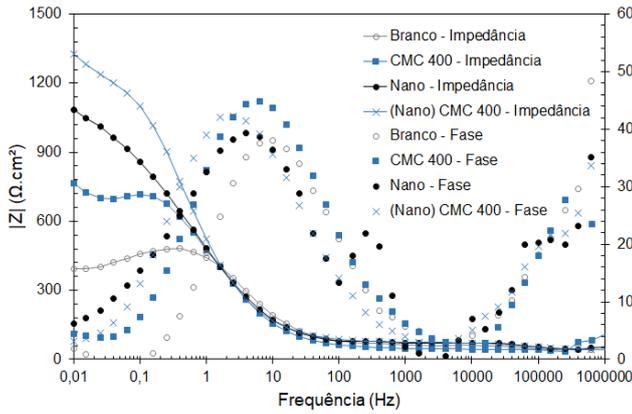
Figura 26: Diagramas de Nyquist em solução de NaCl 0,1 M, pH 3,5 sem e com adição de inibidores verdes.



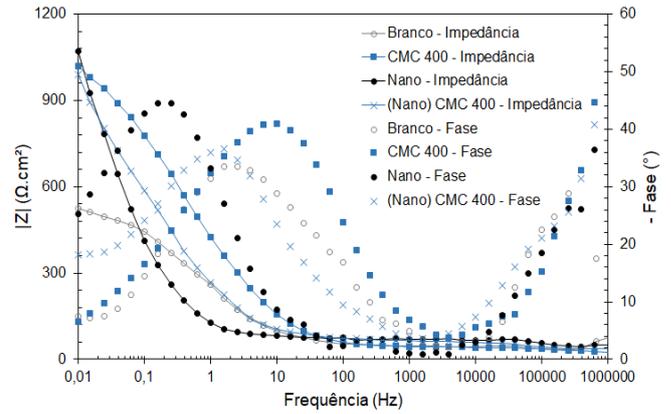
(a) AT 800 mg.L<sup>-1</sup>; 30 minutos de imersão.



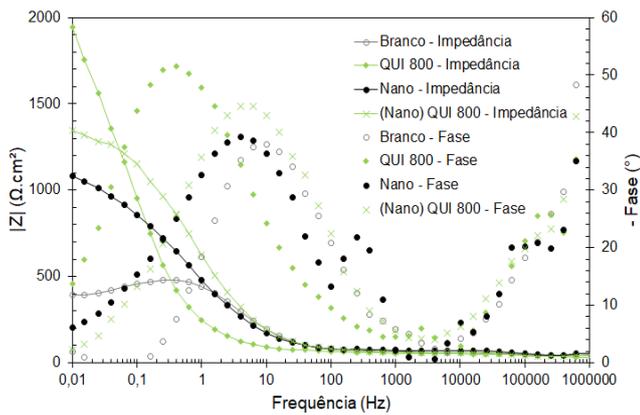
(b) AT 800 mg.L<sup>-1</sup>; 24 horas de imersão.



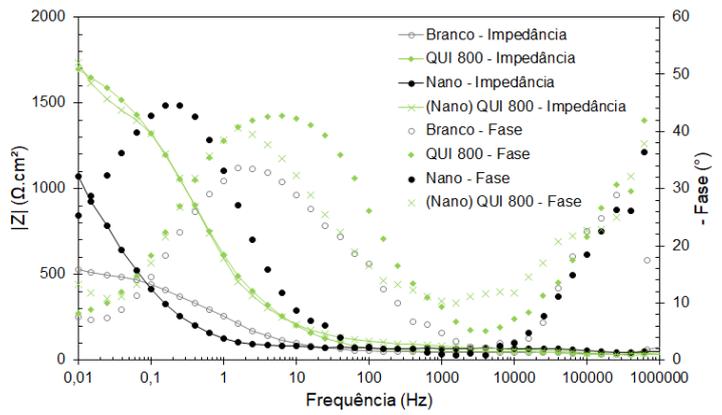
(c) CMC 400 mg.L<sup>-1</sup>; 30 minutos de imersão.



(d) CMC 400 mg.L<sup>-1</sup>; 24 horas de imersão.



(e) QUI 800 mg.L<sup>-1</sup>; 30 minutos de imersão.



(f) QUI 800 mg.L<sup>-1</sup>; 24 horas de imersão.

Figura 27: Diagramas de Bode em NaCl 0,1 M, pH 3,5 sem e com adição de inibidores verdes.

De forma semelhante ao que foi observado nos resultados da sessão 4.3.1, ocorreu incremento na proteção à corrosão das amostras que estiveram em contato com os inibidores verdes no eletrólito ((Nano) Inibidor). Possivelmente, o tempo de imersão nesse meio influenciou o processo de adsorção dos inibidores, mesmo após a superfície do metal ter sofrido um processo de conversão química. Para a QUI, apesar do incremento observado, seu desempenho foi inferior à situação em que o substrato não havia passado pelo tratamento Nano e estava em contato direto com o inibidor na solução salina (QUI 800).

Seguindo a proposta de estudo de Guerreiro (2020), que considerou diferentes combinações de tratamentos com taninos com tratamento nanocerâmico, a outra situação estudada foi a utilização dos inibidores verdes na solução de conversão, isto é, durante a formação do revestimento

nanocerâmico no substrato. Estes resultados (Figura 28) foram obtidos por meio de ensaios de EIS após 30 minutos de imersão na solução salina.

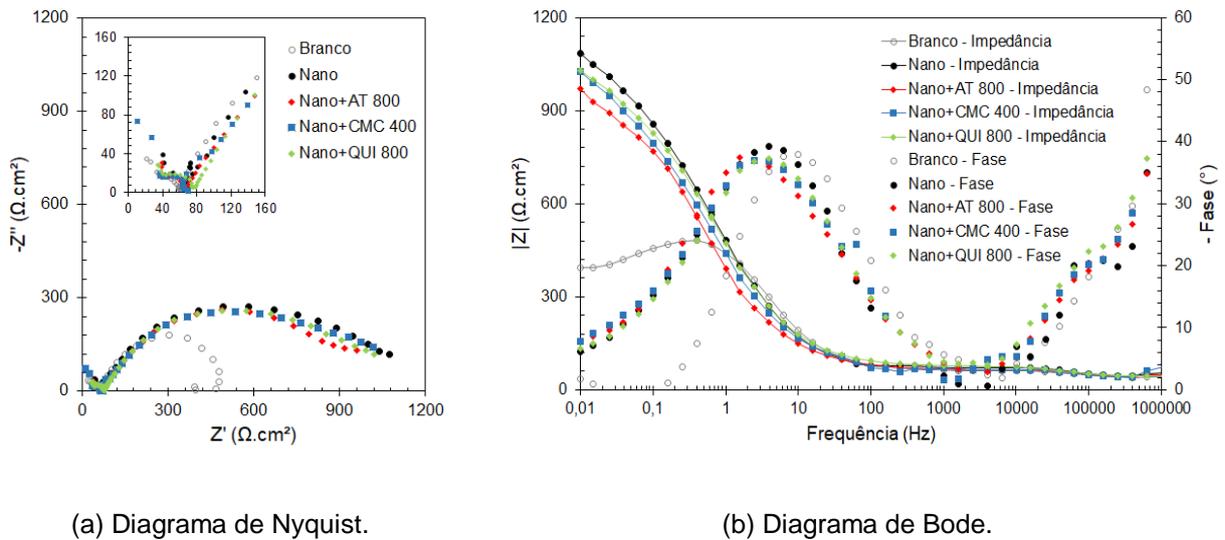
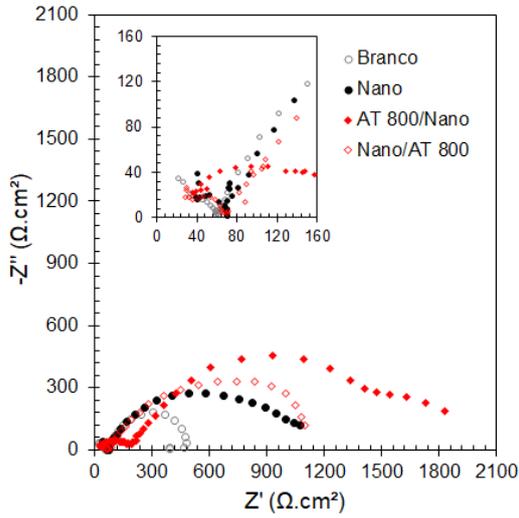


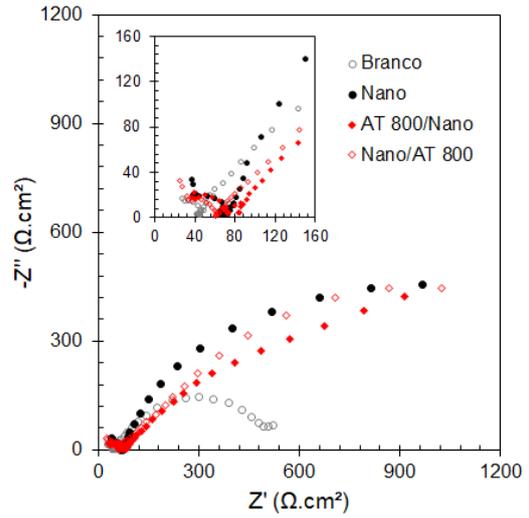
Figura 28: Diagramas de EIS em solução de NaCl 0,1 M, pH 3,5 considerando a adição de inibidores verdes na solução de conversão nanocerâmica.

Nestes resultados ficou evidente que a utilização dos inibidores verdes durante a conversão nanocerâmica não trouxe benefícios em relação à ausência destes compostos. Isso pode ser decorrente do processo de adsorção, que possivelmente demandaria tempos superiores aos 2 minutos de imersão do tratamento Nano. No entanto, conhecidamente, o tempo de imersão durante o processo de conversão das camadas de  $ZrO_2$  deve ser controlado para evitar a formação de fissuras na camada depositada, fenômeno associado a tempos prolongados de imersão (LUCENA; FERREIRA, 2014). Essa situação sugere que a utilização dos inibidores ou deve ocorrer no meio corrosivo ou em etapa distinta ao processo de conversão, sendo assim, como uma etapa de pré-tratamento ou pós-tratamento ao banho nanocerâmico.

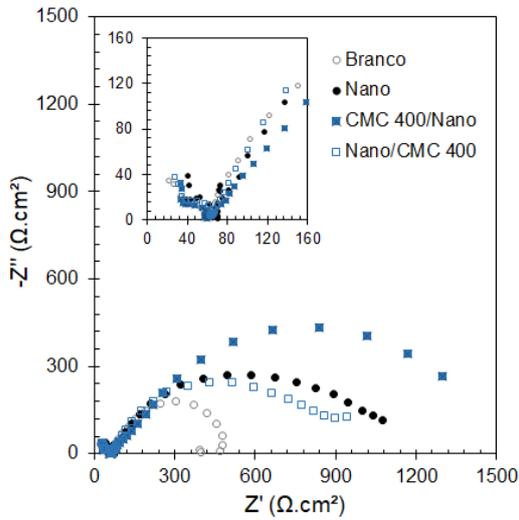
A hipótese da utilização dos inibidores verdes como uma etapa distinta (anterior e/ou posterior) ao processo de conversão nanocerâmica no aço carbono também foi estudada. Para cada inibidor utilizou-se uma diluição em água deionizada e pH devidamente ajustado ( $3,5 \pm 0,2$ ). A Figura 29 e a Figura 30 mostram os resultados de EIS obtidos para 30 minutos e 24 horas de imersão no meio corrosivo.



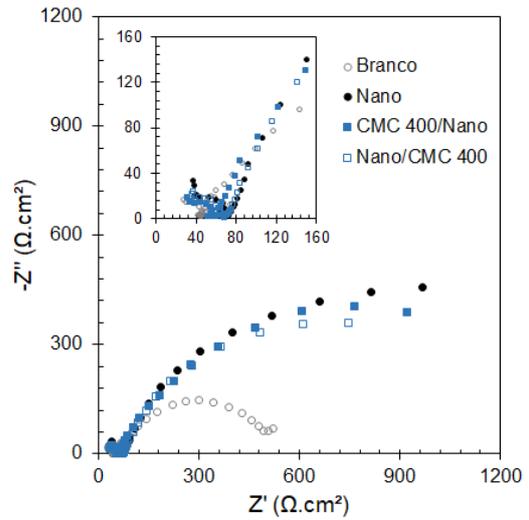
(a) AT 800 mg.L<sup>-1</sup>; 30 minutos de imersão.



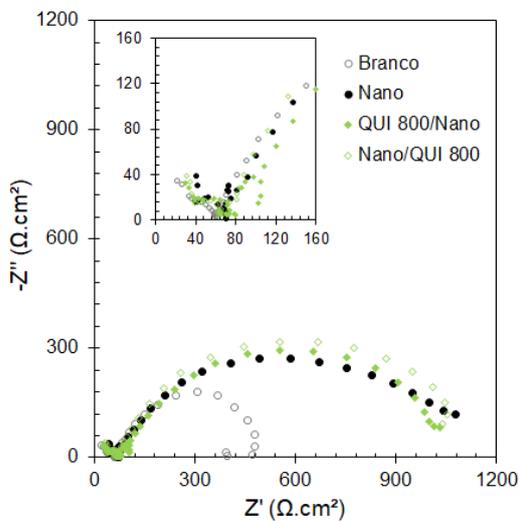
(b) AT 800 mg.L<sup>-1</sup>; 24 horas de imersão.



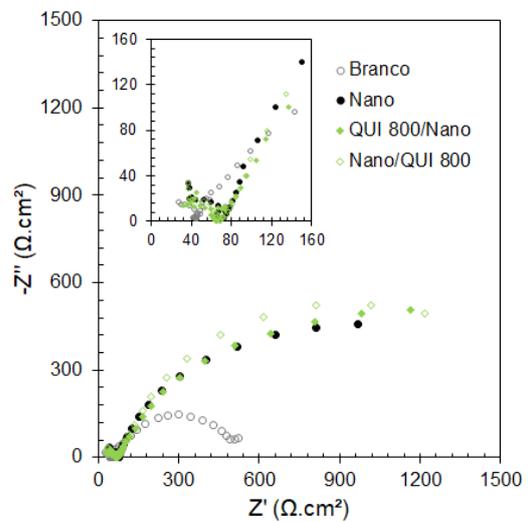
(c) CMC 400 mg.L<sup>-1</sup>; 30 minutos de imersão.



(d) CMC 400 mg.L<sup>-1</sup>; 24 horas de imersão.

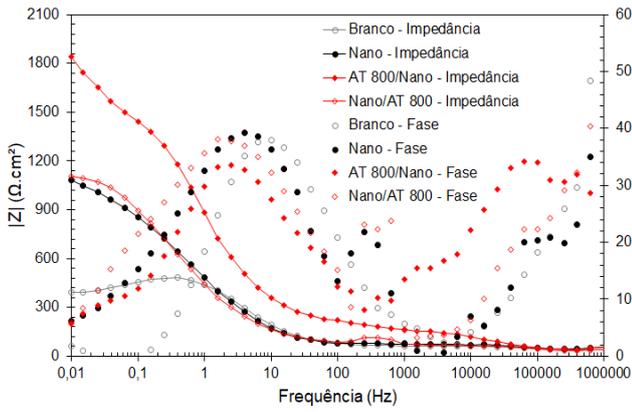


(e) QUI 800 mg.L<sup>-1</sup>; 30 minutos de imersão.

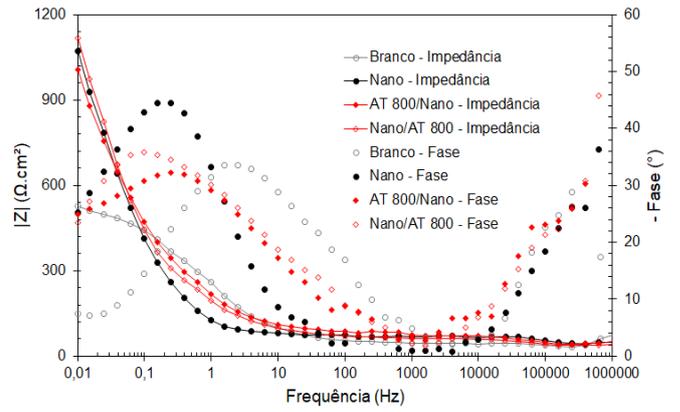


(f) QUI 800 mg.L<sup>-1</sup>; 24 horas de imersão.

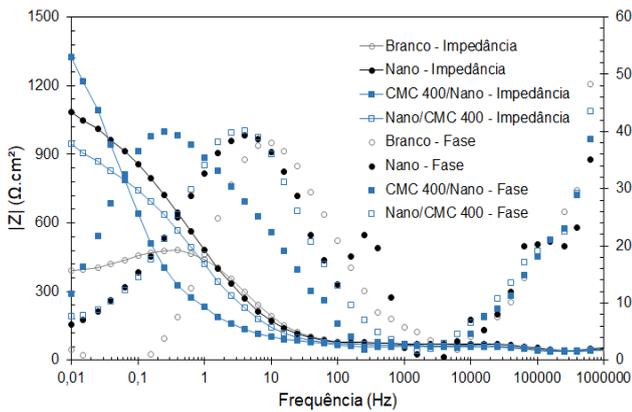
Figura 29: Diagramas de Nyquist em NaCl 0,1 M, considerando a adição dos inibidores verdes em etapa anterior (inibidor/nano) e posterior (nano/inibidor) ao tratamento nanocerâmico.



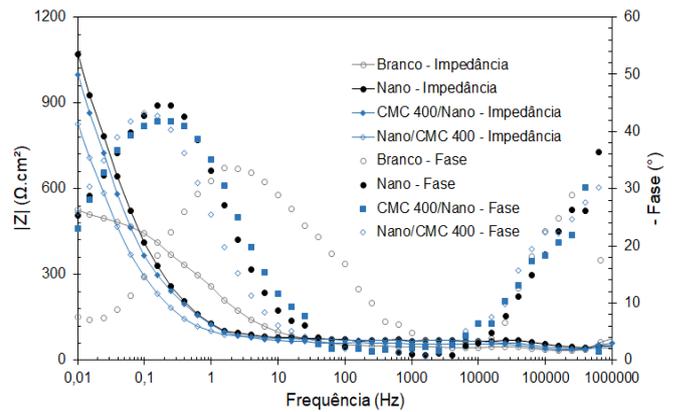
(a) AT 800 mg.L<sup>-1</sup>; 30 minutos de imersão.



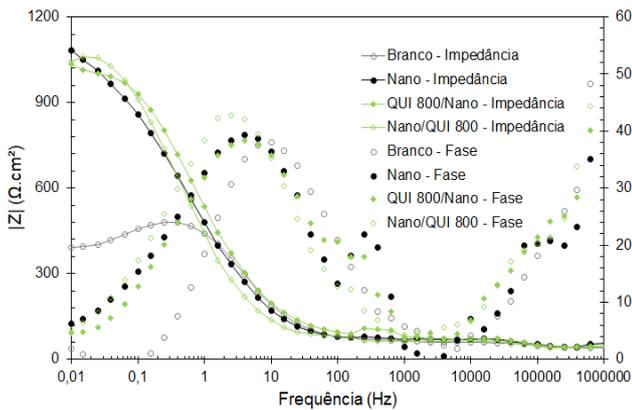
(b) AT 800 mg.L<sup>-1</sup>; 24 horas de imersão.



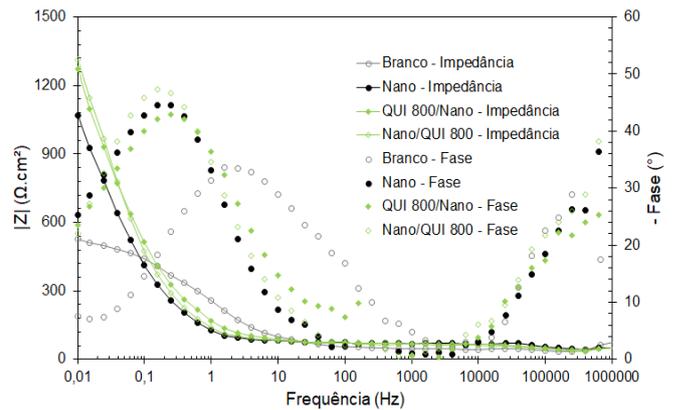
(c) CMC 400 mg.L<sup>-1</sup>; 30 minutos de imersão.



(d) CMC 400 mg.L<sup>-1</sup>; 24 horas de imersão.



(e) QUI 800 mg.L<sup>-1</sup>; 30 minutos de imersão.



(f) QUI 800 mg.L<sup>-1</sup>; 24 horas de imersão.

Figura 30: Diagramas de Bode em NaCl 0,1 M, considerando a adição dos inibidores em etapa anterior (Inibidor/Nano) e posterior (Nano/Inibidor) ao tratamento nanocerâmico.

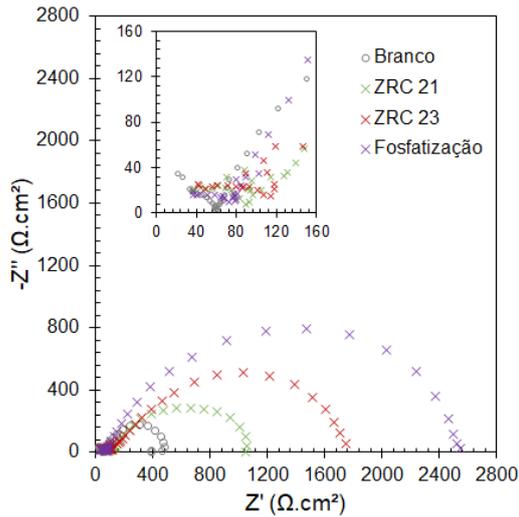
Os gráficos obtidos mostraram diferentes comportamentos para os dois tempos de imersão avaliados. Para 30 minutos, as curvas seguiram o mesmo comportamento já observado nos ensaios anteriores, enquanto que para 24 horas, houve redução de impedâncias no eixo real com aumento das impedâncias no eixo imaginário (diagrama de Nyquist) e deslocamento das fases

para baixas frequências com redução da impedância total (diagrama de Bode). Este comportamento sugere a formação de óxidos superficiais e, portanto, modificação do circuito equivalente na modelagem do sistema eletroquímico.

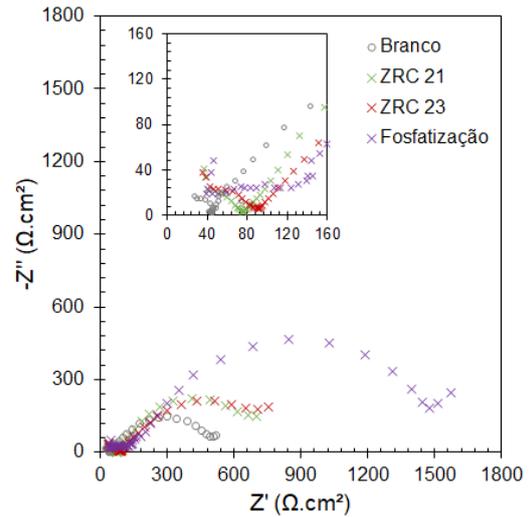
Outra observação relevante, para 30 minutos, é que tanto o AT quanto a CMC, com tratamento anterior ao nanocerâmico (Inibidor/Nano) mostraram-se mais eficazes em relação ao tratamento posterior ao nanocerâmico (Nano/Inibidor). O efeito protetor observado pode ser proveniente de efeito sinérgico entre as moléculas desses compostos com os óxidos de zircônio posteriormente formados, ou ainda, decorrente de efeito combinado dos mecanismos de cada etapa realizada. No caso da QUI não ocorreram diferenças significativas das hipóteses testadas em relação ao tratamento Nano, o que pode estar relacionado à baixa solubilidade deste composto em água, assim como a presença de impurezas remanescentes do processo de desacetilação. Ainda assim, os resultados do tratamento com QUI mostraram capacidade protetora em relação ao Branco.

As respostas obtidas com a utilização dos inibidores após o tratamento Nano não mostraram vantagens práticas de sua aplicação. A deposição da camada nanocerâmica nesta situação parece prejudicar as interações físico-químicas necessárias entre as moléculas dos inibidores com a superfície metálica. Diferentemente da situação em que os inibidores estavam presentes no meio corrosivo (Figura 26 e Figura 27), nestes tratamentos, possivelmente, não houve capacidade de adsorção eficiente das moléculas orgânicas. Desta forma, todos os tratamentos propostos que não apresentaram vantagens na proteção à corrosão em relação ao tratamento Nano (Nano/AT 800, Nano/CMC 400, QUI 800/Nano e Nano/QUI 800) foram excluídos das análises seguintes.

Os tratamentos comerciais (ZRC 21, ZRC 23 e fosfatização) também foram avaliados para 30 minutos e 24 horas de imersão no meio corrosivo. Os resultados obtidos estão representados conforme a Figura 31 e Figura 32.

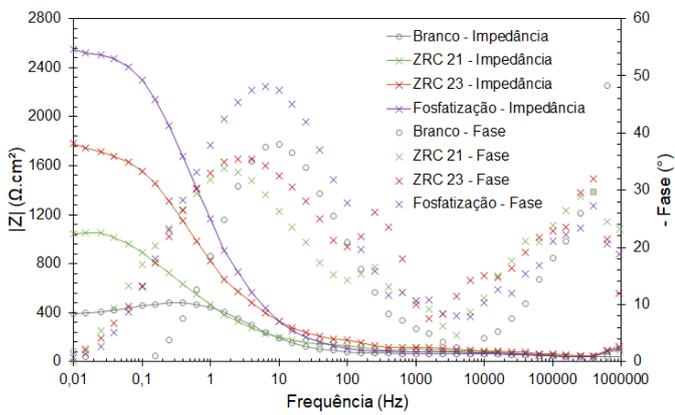


(a) 30 minutos de imersão.

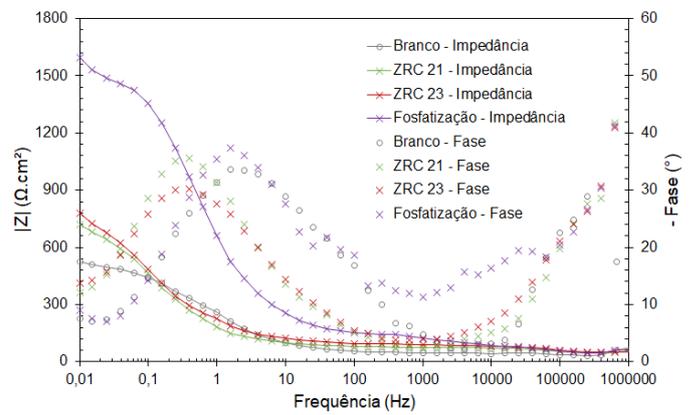


(b) 24 horas de imersão.

Figura 31: Diagramas de Nyquist em NaCl 0,1 M, pH 3,5 para os tratamentos comerciais.



(a) 30 minutos de imersão.



(b) 24 horas de imersão.

Figura 32: Diagramas de Bode em NaCl 0,1 M, pH 3,5 para os tratamentos comerciais.

Os diagramas apresentados (Figura 31 e Figura 32) mostraram que todos os tratamentos comerciais, comparados com a amostra Branco, demonstraram bom desempenho protetor para os dois tempos de imersão testados, sendo o tratamento de fosfatização aquele que obteve o melhor resultado. Diferentemente do que ocorreu nos tratamentos Nano e Inibidor/Nano após 24 horas de imersão (Figura 29 e Figura 30), o comportamento obtido com os produtos comerciais parece não ter sido alterado pela formação de óxidos superficiais, apesar de ter ocorrido significativa redução das impedâncias e nos ângulos máximos de fase.

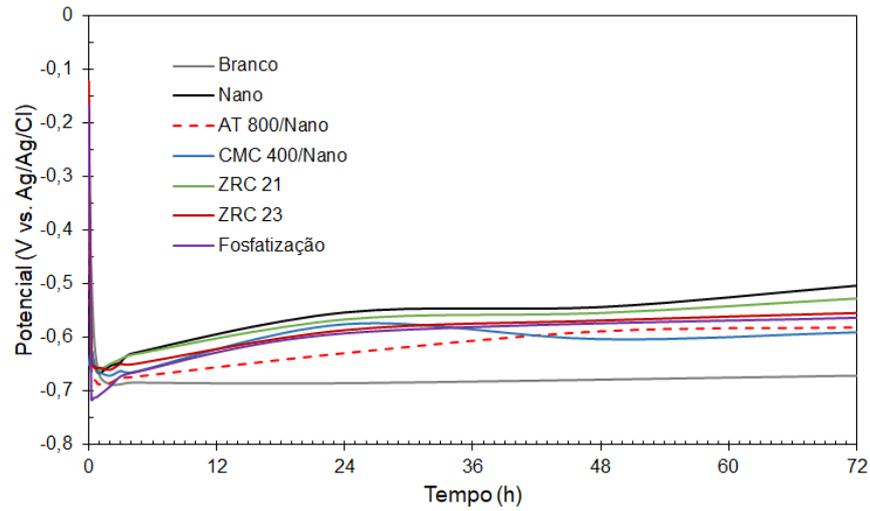
Outra comparação entre os tratamentos comerciais com aqueles desenvolvidos nesta pesquisa (Nano, AT 800/Nano e CMC 400/Nano), para 30 minutos de imersão, decorre do tratamento Nano ter alcançado um resultado semelhante ao ZRC 21 e que o tratamento com AT 800/Nano tenha sido ligeiramente superior ao ZRC 23. No caso do tratamento com CMC foi alcançado um resultado intermediário entre os dois tratamentos nanocerâmicos comerciais estudados (ZRC 21 e ZRC 23).

O circuito equivalente ( $R_s(R_pCPE)$ ), Figura 21, novamente foi utilizado para modelagem do comportamento eletroquímico observado em 30 minutos de imersão no eletrólito. O *software* DropView 8400 foi utilizado para a obtenção dos valores dos elementos do circuito, conforme apresentado na Tabela 10.

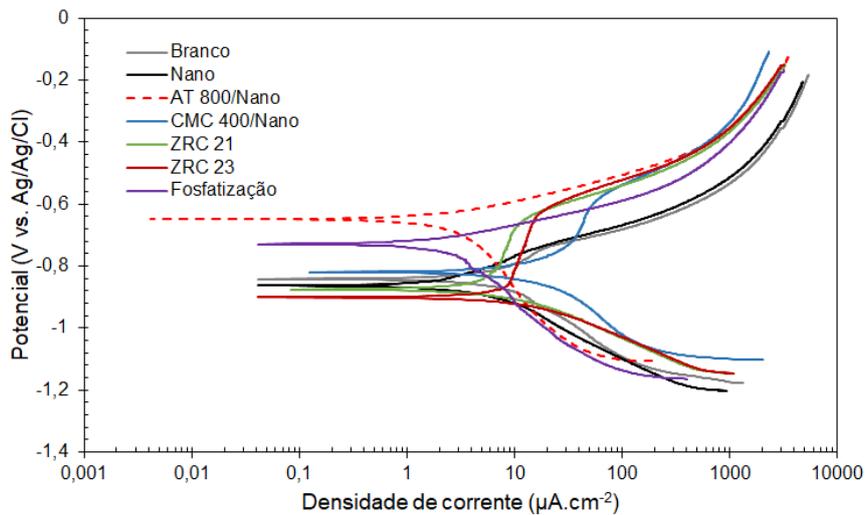
Tabela 10: EIS para tratamentos de superfície após 30 minutos de imersão em NaCl 0,1 M (pH 3,5).

Tratamento	$R_s$ ( $\Omega.cm^2$ )	$R_p$ ( $\Omega.cm^2$ )	$CPE$ ( $F.cm^{-2}$ )
Branco	59,363	426,910	$1,134.10^{-4}$
Nano	53,559	1127,472	$4,118.10^{-4}$
AT 800/Nano	157,923	1830,358	$2,025.10^{-4}$
CMC 400/Nano	52,439	1483,986	$2,379.10^{-3}$
ZRC 21	96,100	973,706	$4,333.10^{-4}$
ZRC 23	120,031	1676,945	$1,935.10^{-4}$
Fosfatização	78,780	2506,703	$1,234.10^{-4}$

As medições de OCP e ensaios de PDP também foram realizados, no mesmo eletrólito, para complementar os resultados discutidos nesta seção. Os resultados estão apresentados na Figura 33 e os valores calculados a partir das extrapolações de Tafel realizadas no *software* DropView 8400 estão apresentados na Tabela 11.



(a) OCP.



(b) PDP.

Figura 33: OCP e PDP para em solução de NaCl 0,1 M, pH 3,5.

Tabela 11: Dados de PDP para tratamentos de superfície após 30 minutos de imersão em NaCl 0,1 M (pH 3,5).

Tratamento	$\beta_a$ (V.dec <sup>-1</sup> )	$\beta_c$ (V.dec <sup>-1</sup> )	$E_{corr}$ (mV)	$J_{corr}$ ( $\mu\text{A.cm}^{-2}$ )	$T_{corr}$ (mm/ano)
Branco	0,211	0,190	-842	6,32	$73,76 \cdot 10^{-3}$
Nano	0,092	0,135	-862	2,17	$25,28 \cdot 10^{-3}$
AT 800/Nano	0,229	0,055	-649	1,67	$19,42 \cdot 10^{-3}$
CMC 400/Nano	0,035	0,032	-819	1,91	$22,24 \cdot 10^{-3}$
ZRC 21	0,058	0,174	-875	2,93	$34,15 \cdot 10^{-3}$
ZRC 23	0,022	0,039	-901	1,83	$21,35 \cdot 10^{-3}$
Fosfatização	0,082	0,068	-729	1,08	$12,56 \cdot 10^{-3}$

A Figura 33 mostra que a dependência do tempo do OCP diminuiu rapidamente de um valor inicial para cerca de  $-0,65$  V a  $-0,72$  V (Ag/AgCl)

durante a primeira hora de imersão, estabilizando em  $-0,68$  V para o aço não protegido (Branco). As amostras submetidas aos tratamentos nanocerâmicos apresentaram valores de OCP mais nobres, alcançando potenciais na faixa entre  $-0,55$  V e  $-0,65$  V (Ag/AgCl). Esse comportamento pode ser relacionado às alterações superficiais causadas pelos tratamentos, dificultando a dissolução do metal neste meio.

Em comparação com o Branco, as curvas PDP (Figura 33) para os tratamentos nanocerâmicos contendo inibidores e os tratamentos comerciais demonstraram que a influência dominante do processo é uma redução na velocidade da reação anódica, juntamente com a elevação do potencial de pite, possivelmente devido à formação de uma camada protetora de  $ZrO_2$  na superfície metálica, corroborando com os estudos de Khun e Frankel (2015). Para os tratamentos ZRC 21, ZRC 23 e CMC400/Nano também foram apresentadas regiões passivas, o que não pode ser observado nos outros tratamentos. O tratamento AT 800/Nano produziu reduções de densidades de corrente e enobrecimento do  $E_{corr}$  superiores ao tratamento de Fosfatização, sugerindo a formação de uma camada protetora mais eficiente, o que pode estar associado à formação de tanato férrico concomitantemente à camada nanocerâmica. O fato de não ter ocorrido o mesmo comportamento com o tratamento Nano pode ser consequência de formação de uma camada nanocerâmica descontínua na superfície metálica. É importante ressaltar que, ao final dos ensaios, todas as amostras apresentaram pites visíveis.

As eficiências dos tratamentos realizados foram calculadas por meio da Equação 8 e Equação 9, tendo seus valores apresentados na Figura 34. A análise dos resultados de eficiência calculados pelos métodos EIS e PDP permite inferir que todos os tratamentos nanocerâmicos providenciaram eficiência de proteção para o aço carbono acima de 50% em solução de NaCl 0,1 M com pH 3,5 e, em alguns casos, como os tratamentos AT 800/Nano e ZRC 23, atingindo eficiências próximas à da Fosfatização (83%).

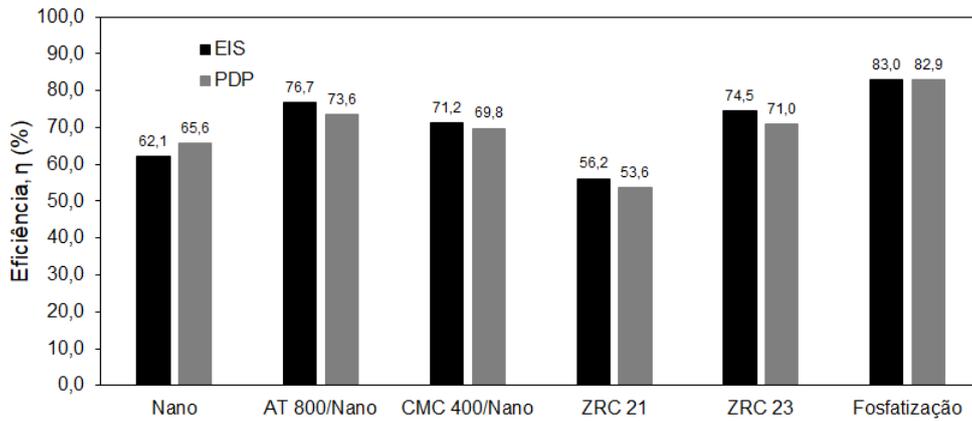


Figura 34: Eficiências dos tratamentos calculadas a partir dos ensaios EIS e PDP.

## 4.4 Análise das superfícies

### 4.4.1 Ângulo de contato

A Figura 35 mostra o momento em que as imagens foram captadas para cada amostra. Os ângulos de contato ( $\theta$ ) foram medidos em diferentes regiões de cada amostra e são apresentados na Tabela 12.

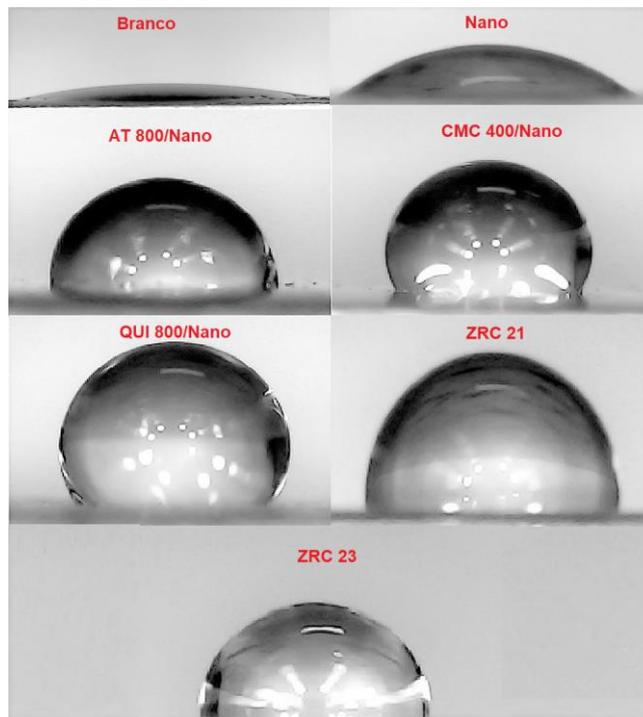


Figura 35: Medição dos ângulos de contato.

Tabela 12: Medição dos ângulos de contato.

Amostra	Ângulo de contato (°)
Branco	11,3 ± 2,2
Nano	39,2 ± 2,0
AT 800/Nano	87,4 ± 2,1
CMC 400/Nano	110,4 ± 5,5
QUI 800/Nano	111,9 ± 3,6
ZRC 21	98,5 ± 3,2
ZRC 23	100,8 ± 3,0

Examinando os valores obtidos é possível identificar que todos tratamentos aumentaram o ângulo de contato em relação à amostra Branco. Um incremento no ângulo de contato significa menor molhabilidade da superfície e possível aumento da resistência à corrosão, resultado que corrobora com a análise eletroquímica realizada na sessão 4.3. A amostra Branco formou uma lente de água, indicando que as etapas referentes ao preparo de superfície foram eficientes na limpeza da amostra, pois a remoção de sujidades superficiais permite melhor escoamento da água. Tal comportamento mostra característica hidrofílica da superfície do aço carbono ( $\theta < 90^\circ$ ), o que implica em alta molhabilidade e alta energia livre de superfície.

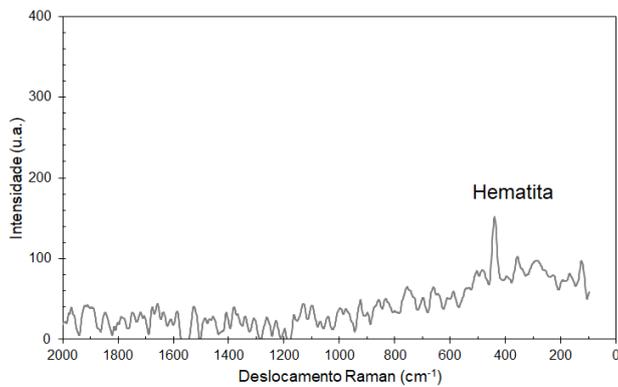
O tratamento Nano, assim como reportado nos trabalhos de Kerstner et al. (2014) e Khun e Frankel (2015), demonstra capacidade de aumentar o ângulo de contato na amostra. Contudo, o ângulo obtido foi consideravelmente inferior ao descrito nesses estudos, os quais relatam a capacidade de tornar a superfície hidrofóbica ( $90^\circ < \theta < 150^\circ$ ). Esse resultado pode estar relacionado à formação de uma camada não uniforme do óxido de zircônio ( $ZrO_2$ ) na superfície do aço, situação que foi contornada nos estudos de Hosseini et al. (2014) em consequência da adição de  $MnSO_4$  no tratamento nanocerâmico.

As amostras submetidas aos tratamentos com inibidores, assim como aquelas submetidas aos tratamentos comerciais, modificaram as superfícies de modo a torná-las hidrofóbicas. A adsorção de moléculas dos inibidores, mesmo que passando posteriormente por processo de conversão química e secagem em estufa, possivelmente contribuíram para que ocorresse um incremento significativo dos ângulos de contato. No caso dos produtos comerciais, a

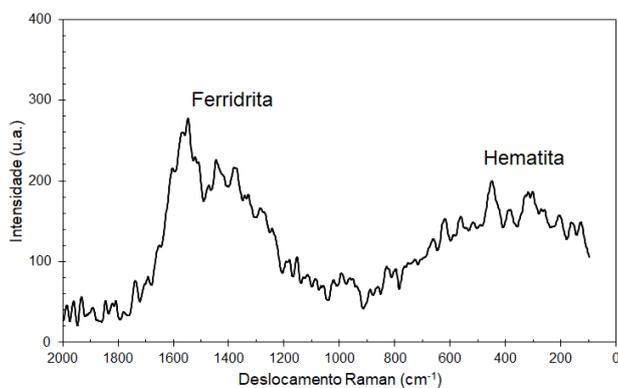
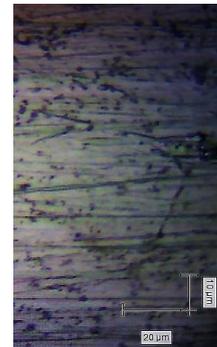
presença de outros compostos químicos possivelmente presentes no banho nanocerâmico também pode ter influenciado nesses resultados.

#### 4.4.2 Espectroscopia Raman

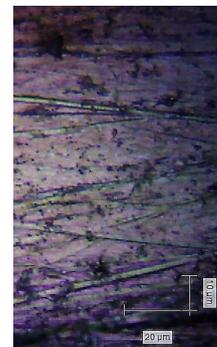
A Figura 36 mostra os espectros Raman para os tratamentos Nano, ZRC 21 e ZRC 23, para efeito comparativo da amostra Branco, enquanto que a Figura 37 mostra os resultados dos tratamentos AT 800/Nano, CMC 400/Nano e QUI 800/Nano. Todas amostras utilizadas nestes ensaios foram preparadas exclusivamente para o propósito dessa análise. Juntamente aos espectros foram captadas as imagens das respectivas regiões analisadas de cada amostra, sendo obtidas pelo microscópio óptico do espectrômetro Raman. Estas análises foram realizadas com o propósito de identificar compostos inorgânicos presentes na superfície.

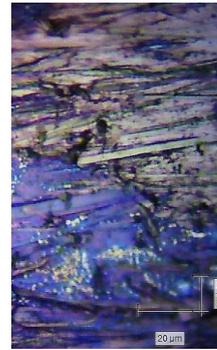
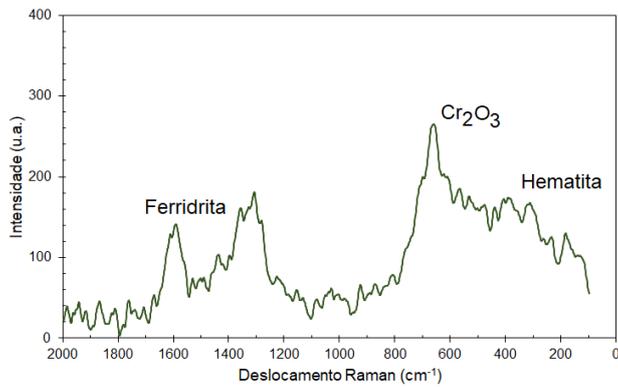


(a) Branco.

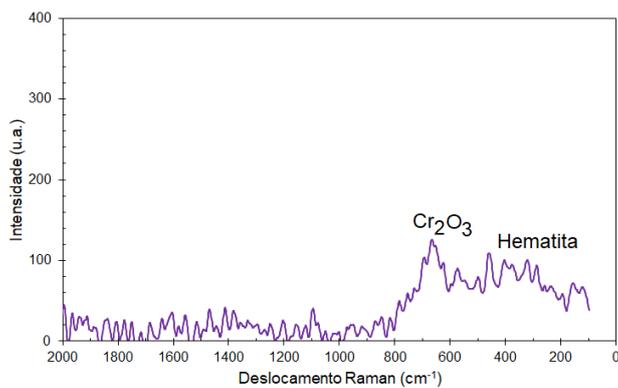


(b) Nano.





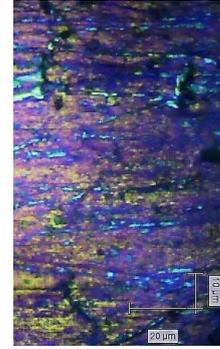
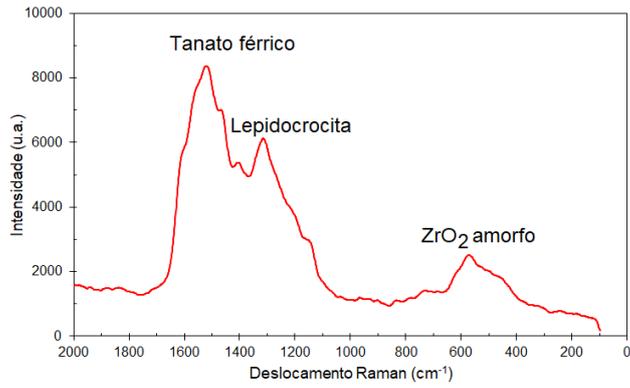
(c) ZRC 21.



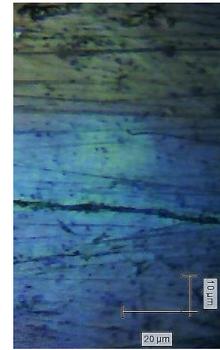
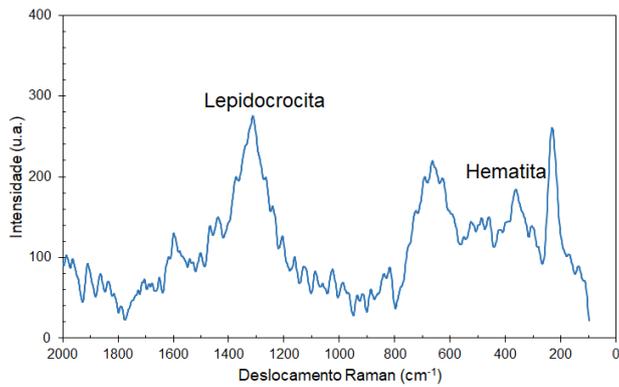
(d) ZRC 23.

Figura 36: Espectros Raman e imagens por microscopia óptica da superfície do aço carbono: (a) Branco, (b) Nano, (c) ZRC 21 e (d) ZRC 23.

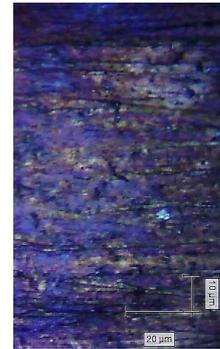
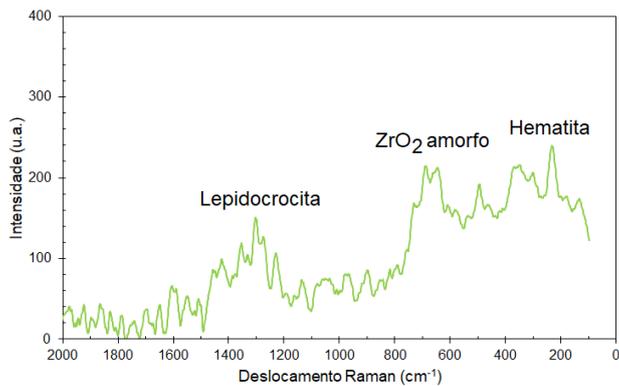
Na amostra Branco, as principais bandas observadas entre  $225\text{ cm}^{-1}$  e  $450\text{ cm}^{-1}$  podem ser atribuídas à hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), segundo Surnam et al. (2016), e para os tratamentos Nano e ZRC 21 ocorre também bandas em  $1340\text{ cm}^{-1}$  e  $1600\text{ cm}^{-1}$  que, segundo Kartsonakis e Charitidis (2020), podem corresponder à ferridrita ( $\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ). A presença de óxidos de ferro pode ter ocorrido durante o tratamento ou ainda ter sido ocasionada pelo período decorrido entre preparo da amostra e análise, apesar de todas amostras terem sido acondicionadas em dessecador. Bandas próximas a estas regiões também foram observadas para os demais tratamentos nanocerâmicos (Figura 37) e podem estar associados aos produtos de corrosão do ferro. No caso dos tratamentos em presença dos inibidores a banda observada em  $1305\text{ cm}^{-1}$  pode ser atribuída à presença de lepidocrocita ( $\gamma\text{-FeOOH}$ ), como relatado nos trabalhos de Xu; Han e Wang (2019) e Liu et al. (2016).



(a) AT 800/Nano.



(b) CMC 400/Nano.



(c) QUI 800/Nano.

Figura 37: Espectros Raman e imagens por microscopia óptica da superfície do aço carbono: (a) AT 800/Nano, (b) CMC 400/Nano e (c) QUI 800/Nano.

Uma banda acentuada foi observada entre  $560\text{ cm}^{-1}$  e  $640\text{ cm}^{-1}$  para os tratamentos nanocerâmicos AT 800/Nano e QUI 800/Nano. Essa banda pode estar relacionada ao  $\text{ZrO}_2$  amorfo uma vez que, segundo Lostak et al. (2016), este óxido apresenta bandas de vibração na faixa entre  $300\text{ cm}^{-1}$  e  $650\text{ cm}^{-1}$ . Assim, estes resultados sugerem a ocorrência concomitante de óxidos de ferro e de zircônio na superfície metálica. Contudo, a ausência da banda entre  $560\text{ cm}^{-1}$  e  $640\text{ cm}^{-1}$  para o tratamento Nano pode indicar a predominância na formação

de óxidos de ferro em relação ao óxido de zircônio, ou ainda uma distribuição não uniforme da camada nanocerâmica.

Os espectros das amostras com os tratamentos ZRC 21 e ZRC 23 acusaram uma banda um pouco mais intensa em  $640\text{ cm}^{-1}$  e outra menos intensa em  $350\text{ cm}^{-1}$ , as quais, segundo Kikuchi et al. (2005), podem estar associadas à presença de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , já que em soluções comerciais há a possibilidade de compostos de cromo trivalente ( $\text{Cr}^{3+}$ ) estarem presentes em suas formulações. Admitindo esta consideração é possível que tenha ocorrido uma sobreposição às bandas referentes à presença de  $\text{ZrO}_2$ , mencionadas no parágrafo anterior

Também é interessante observar que com o tratamento AT 800/Nano, diferentemente dos demais tratamentos, não houve ocorrência de bandas entre  $225\text{ cm}^{-1}$  e  $440\text{ cm}^{-1}$ . As principais bandas foram observadas em  $560\text{ cm}^{-1}$ ,  $1305\text{ cm}^{-1}$  e  $1510\text{ cm}^{-1}$ , as quais corroboram com as relacionadas aos compostos de ferro e ácido tânico identificadas por Henrik-Klemens; Bengtsson e Bjordal (2021). Este fato pode sugerir que uma camada nanocerâmica não tenha sido eficientemente obtida (considerando sua espessura, homogeneidade e uniformidade) sobre o aço carbono, ou ainda que uma camada de tanato férrico, possivelmente formada, tenha suprimido as bandas correspondentes ao óxido de zircônio. Com relação a este tratamento é importante relatar que a intensidade das bandas observadas foi muito superior às obtidas com os demais tratamentos, o que pode estar relacionado à visível quantidade de depósitos observados na superfície tratada.

A não identificação de bandas bem definidas para o óxido de zircônio nas regiões esperadas nos espectros Raman para as amostras tratadas nas soluções formuladas pode ser um indício de que o filme formado é muito fino. Além disso, as imagens de microscopia revelaram a formação de depósitos de óxidos (predominantemente de ferro) não uniformes sobre as superfícies, o que pode ter influenciado nos resultados da análise.

### 4.4.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia por energia dispersiva (EDS)

A Figura 38 e a Tabela 13 mostram os resultados obtidos com a utilização do MEV e EDS para as amostras Branco, Nano, ZRC 21 e ZRC 23, respectivamente, cujas amostras foram preparadas exclusivamente para esta análise.

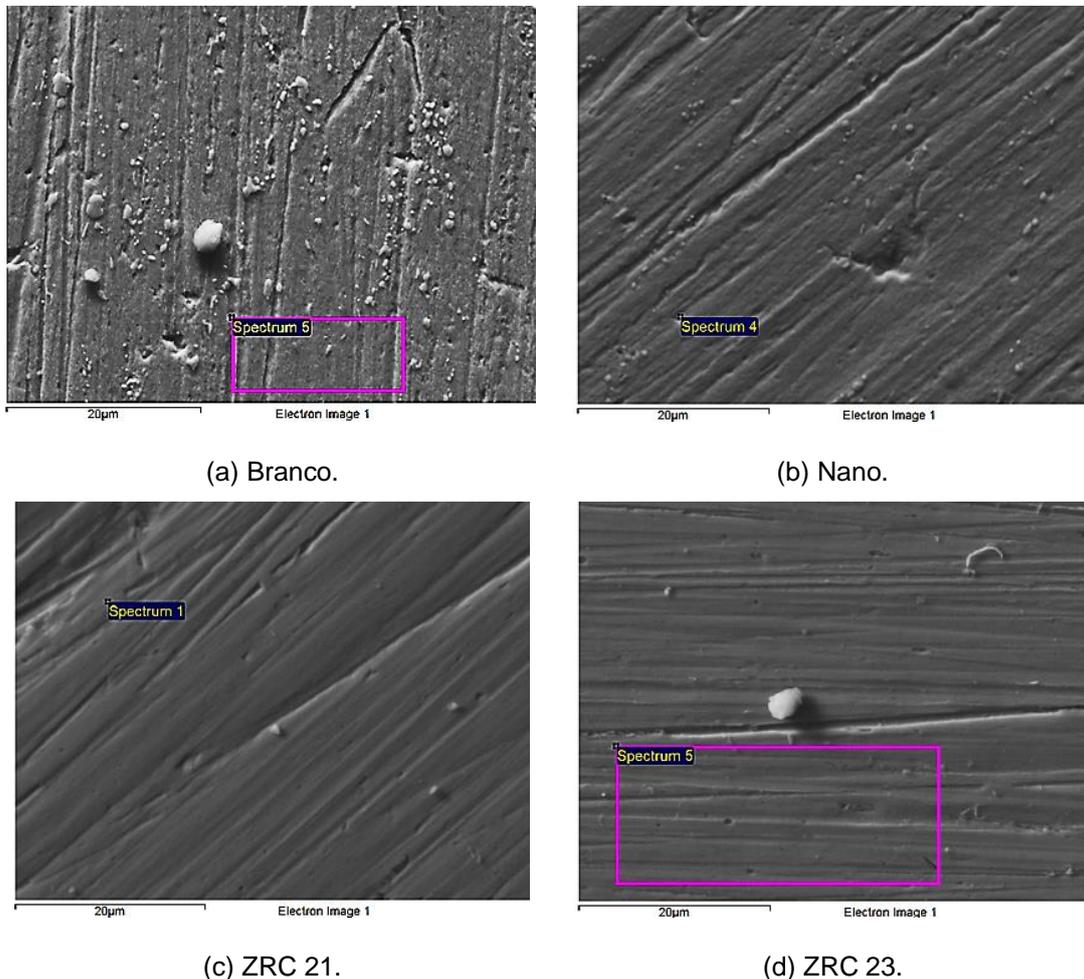


Figura 38: MEV das amostras (a) Branco, (b) Nano, (c) ZRC 21 e (d) ZRC 23.

Tabela 13: Elementos e percentual de massa presentes nas amostras analisadas por EDS.

Amostra	Elemento	Massa %
Branco	Fe	100
Nano	Fe	100
ZRC 21	Ti; Cr; Fe; Zr	0,09; 0,29; 98,9; 0,73
ZRC 23	Ti; Cr; Fe; Zr	0,01; 0,27; 98,64; 1,07

As imagens captadas não permitiram observar mudanças significativas na superfície do aço após a realização dos tratamentos de conversão química. O

que pode ser observado nessas imagens são os defeitos causados pelo processo de lixamento das amostras durante a etapa de preparação das superfícies. A utilização de EDS também não foi capaz de detectar efetivamente o Zr proveniente do processo de conversão das camadas nanocerâmicas, mostrando somente a detecção de Fe e alguns resquícios de Cr, Ti e Zr, provenientes das soluções comerciais.

Entretanto, sabe-se que os tratamentos de conversão à base de  $\text{H}_2\text{ZrF}_6$  devem formar camadas superficiais de escala nanométrica. O fato de não conseguir visualizar a deposição de camadas não indica que essas tenham deixado de se formar. Esse resultado pode ser atribuído às limitações das técnicas utilizadas. De acordo com Hosseini et al. (2014) o EDS não é uma técnica muito precisa para investigar a superfície de revestimentos de conversão não uniformes porque os raios-X que emanam do Fe abaixo do revestimento têm sinal forte e dominam os espectros. Em seus estudos foram utilizadas as técnicas de microscopia de força atômica (AFM) e de espectroscopia de fotoelétrons de raios-X (XPS) em que foi possível verificar adequadamente a morfologia superficial e detecção do óxido de zircônio.



# 5 Conclusão e Trabalhos Futuros

## 5.1 Conclusão

Com base nos resultados obtidos (Capítulo 4) foi possível concluir que os inibidores verdes (AT, CMC e QUI) apresentaram eficiências acima de 40% na proteção à corrosão do aço carbono em solução aquosa de NaCl (0,1 mol.L<sup>-1</sup>, pH 3,5) nas concentrações de 400 mg.L<sup>-1</sup> para a CMC e 800 mg.L<sup>-1</sup> para o AT e a QUI. Quando associados ao tratamento nanocerâmico em etapa prévia às soluções de conversão, a partir de soluções aquosas de H<sub>2</sub>ZrF<sub>6</sub> (0,01 mol.L<sup>-1</sup>, pH 4), os inibidores AT e CMC demonstraram efeito superior ao nanocerâmico (Nano), alcançando eficiências de inibição acima de 70%, cerca de 10% e 5%, respectivamente, acima da eficiência obtida com o tratamento nanocerâmico. As análises superficiais denotaram incremento da hidrofobicidade da superfície metálica a partir da associação inibidor/nanocerâmico, contudo não foi possível uma identificação conclusiva de compostos à base de Zr nas superfícies tratadas por meio das técnicas empregadas neste estudo.

## 5.2 Trabalhos Futuros

Há várias propostas de trabalho que podem ser elencadas para dar continuidade e complementar o estudo realizado entre as quais pode-se sugerir:

- Fazer o levantamento de isotermas de adsorção para os três inibidores verdes em diferentes temperaturas;
- Caracterizar os inibidores considerando sua massa molecular (viscosidade, Cromatografia de permeação em gel - GPC);

- Verificar a eficiência de inibição para outros substratos metálicos ferrosos e não ferrosos;
- Testar os inibidores verdes em outros meios corrosivos ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$ , entre outros) e diferentes temperaturas;
- Estudar o envelhecimento de soluções com inibidores verdes considerando tempo e temperatura;
- Realizar testes de imersão para avaliar o comportamento do sistema formado;
- Realizar testes gravimétricos de perda de massa em presença dos inibidores em meio estático e meio dinâmico;
- Fazer avaliação superficial por microscopia eletrônica antes e após o processo corrosivo;
- Complementar os estudos de corrosão empregando outras técnicas eletroquímicas como polarização linear, voltametria cíclica e com o emprego de eletrodos rotativos;
- Empregar técnicas mais sensíveis para a caracterização do revestimento nanocerâmico como a espectroscopia de fotoelétrons de raios-X (XPS) e microscopia de força atômica (AFM);
- Melhorar o tratamento nanocerâmico com a utilização de sais metálicos, cromo trivalente e outros inibidores;
- Avaliar a compatibilidade dos revestimentos nanocerâmicos com diferentes sistemas de pintura e avaliação por meio de ensaios mecânicos e de corrosão.

# Referências Bibliográficas

ACOSTA-FERREIRA, S. et al. Production and physicochemical characterization of chitosan for the harvesting of wild microalgae consortia. **Biotechnology Reports**, v. 28, p. 1-7, 2020.

AELENEI, N. et al. Tannic acid incorporation in chitosan-based microparticles and in vitro controlled release. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, v. 20, n. 5, p. 1095-1102, 2009.

AHMAD, N.; WAHAB, R.; AL-OMAR, S. Y. Thermal decomposition kinetics of sodium carboxymethyl cellulose: model-free methods. **European Journal of Chemistry**, v. 5, n. 2, p. 247-251, 2014.

ALIABADI, M. et al. Microfibrillated cellulose films containing chitosan and tannic acid for wound healing applications. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, v. 32, n. 67, p. 1-12, 2021.

ANDRADE, S. M. B. D. et al. The use of exoskeletons of shrimp (*Litopenaeus vanammei*) and crab (*Ucides cordatus*) for the extraction of chitosan and production of nanomembrane. **Materials Sciences and Applications**, v. 3, p. 495-508, 2012.

ANJOS-MORAES, J. D. et al. Electrochemical behavior during the zirconium conversion coating formation on AISI 1006 steel. **Materials Research**, v. 22, n. 5, p. 1-7, 2019.

ANTONINO, N. D. A. **Otimização do processo de obtenção de quitina e quitosana de exoesqueletos de camarões oriundos da indústria pesqueira paraibana**. 2007. 88 f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Química, Departamento de Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2007.

ARDIYANITA, P. Z.; SUTRIYO, S.; SURYADI, H. Preparation and characterization of sodium carboxymethyl cellulose from kapok (*Ceiba Pentandra*) alpha-cellulose. **International Journal of Applied Pharmaceutics**, v.12, p. 9-14, 2020.

ARTHUR, D. E. et al. A review on the assessment of polymeric materials used as corrosion inhibitor of metals and alloys. **International Journal of Industrial Chemistry**, v. 4, n. 12, p. 1-9, 2013.

ASEMANI, H. R. et al. Effect of zirconium conversion coating: adhesion and anti-corrosion properties of epoxy organic coating containing zinc aluminum

polyphosphate (ZAPP) pigment on carbon mild steel. **Progress in Organic Coatings**, v. 94, p. 18-27, 2016.

ASLAM, R. et al. Inhibitory effect of sodium carboxymethylcellulose and synergistic biodegradable gemini surfactants as effective inhibitors for MS corrosion in 1 M HCl. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 8, n. 5, p. 4521-4533, 2019.

ASMARA, Y. P. et al. Application of plants extracts as green corrosion inhibitors for steel in concrete-A review. **Indonesian Journal of Science and Technology**, v. 3, n. 2, p. 158-170, 2018.

AZEVEDO, V. V. C. et al. Quitina e quitosana: aplicações como biomateriais. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 2, n. 3, p. 27-34, 2007.

BAYOL, E. et al. Adsorption behavior and inhibition corrosion effect of sodium carboxymethyl cellulose on mild steel in acidic medium. **Acta Physico-Chimica Sinica**, v. 24, n. 12, p. 2236-2243, 2008.

BENALI, O. et al. Green corrosion inhibitor: inhibitive action of tannin extract of *Chamaerops humilis* plant for the corrosion of mild steel in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. **Journal of Materials and Environmental Science**, v. 4, n. 1, p. 127-138, 2013.

BETTANIN, V. **Tanino da acácia negra como inibidor da corrosão de aço API5L X65 em meio ácido**. 2018. 114 f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia dos Materiais (PGETEMA), Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2018.

BOSSARDI, K. **Nanotecnologia aplicada a tratamento superficiais para o aço carbono 1020 como alternativa ao fosfato de zinco**. 2007. 87 f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais (PPGE3M). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007.

BUCHWEISHAIJA, J. Phytochemicals as green corrosion inhibitors in various corrosive media: a review. **Tanzania Journal of Science**, v. 35, p. 77-92, 2009.

CAMPOS, M. S. T. **Caracterização de implantes poliméricos biodegradáveis contendo sirolimus e avaliação de sua estabilidade em condições de estresse químico**. 2016. 108 f. Dissertação (Mestrado), Programa de Pós-Graduação em Ciências Farmacêuticas. Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2016.

CEREZO, J. et al. The effect of conversion bath convection on the formation of Zr-based thin-film coatings on multi-metal surfaces. **Materials and Corrosion**, v. 67, n. 4, p. 361-367, 2016.

CERRUTTI, B. M.; FROLLINI, E. Carboximetilcelulose como agente de estabilização de suspensões cerâmicas. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, 10., 2009, Foz do Iguaçu. **Anais...**Foz do Iguaçu, 2009.

COSTA, G. G. et al. Preparation, Characterization and antioxidant evaluation of Cu (II) and Zn (II) Tannates. **Open Chemistry Journal**, v. 5, p. 158-171, 2018.

COSTA, J. S.; AGNOLI, R. D.; FERREIRA, J. Z. Corrosion behavior of a conversion coating based on zirconium and colorants on galvanized steel by electrodeposition. **Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração**, v. 12, n. 2, p. 167-175, 2015.

DAHMANE, E. M. et al. Extraction and characterization of chitin and chitosan from *Parapenaeus longirostris* from Moroccan local sources. **International Journal of Polymer Analysis and Characterization**, v. 19, p. 342-351, 2014.

DENNIS, R. V. et al. Hybrid nanostructured coatings for corrosion protection of base metals: a sustainability perspective. **Materials Research Express**, v. 2, n. 3, p. 1-23, 2015.

DESIMONE, M. P.; GORDILLO, G.; SIMISON, S. N. The effect of temperature and concentration on the corrosion inhibition mechanism of an amphiphilic amido-amine in CO<sub>2</sub> saturated solution. **Corrosion Science**, v. 53, n. 12, p. 4033-4043, 2011.

DEY, S. C. et al. Preparation, characterization and performance evaluation of chitosan as an adsorbent for remazol red. **International Journal of Latest Research in Engineering and Technology (IJLRET)**, v. 2, n. 2, p. 52-62, 2016.

DRONIOU, P.; FRISTAD, W. E.; LIANG, J. Nanoceramic-based conversion coating. **Organic Finishing**, p. 41-43, 2005.

EDDYA, M.; TBIB, B.; EL-HAMI, K. A comparison of chitosan properties after extraction from shrimp shells by diluted and concentrated acids. **Heliyon**, v. 6, e03486, p. 1-17, 2020.

EL-MAHDY, G. A. et al. Influence of green corrosion inhibitor based on chitosan ionic liquid on the steel corrodibility in chloride solution. **International Journal of Electrochem. Science**, v. 10, p. 5812-5826, 2015.

EL-SAKHAWY, M. et al. Preparation and infrared study of cellulose based amphiphilic materials. **Journal of Cellulose Chemistry Technology**, v. 52, p. 193-200, 2018.

FAGUNDES, K. R. S.; FAGUNDES, F. P.; BALABAN, R. Correlação entre as propriedades físico-químicas da carboximetilcelulose e do carbonato de cálcio no desempenho de fluidos de perfuração aquosos. **RUnPetro**, v. 4, n. 1, p.17-29, 2015.

FAYOMI, O. S. I. et al. Effect of water-soluble chitosan on the electrochemical corrosion behaviour of mild steel. **Chemical Data Collections**, v. 17, p. 321-326, 2018.

FELIPE, M. B. M. C. et al. Aspectos gerais sobre corrosão e inibidores vegetais. **Revista Virtual de Química**, v. 5, n. 4, p. 746-759, 2013.

GOLABADI, M.; ALIOFKHAZRAEI, M.; TOORANI, M. Corrosion behavior of zirconium-pretreated/epoxy-coated mild steel: new approach for determination of cathodic disbondment resistance by electrochemical impedance spectroscopy. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 873, p. 1-19, 2021.

GONI, K. M. O. L.; MAZUMDER, M. A. J. Green corrosion inhibitors. *Corrosion Inhibitors*. Intech Open, 2019. p. 1-18.

GUERREIRO, M. A. V. **Revestimento de tanino e nanocerâmico como proteção temporária para aço galvanizado e eletrozincado**. 2020. 136 f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais (PPGE3M). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2020.

GUPTA, N. K. et al. Chitosan: a macromolecule as green corrosion inhibitor for mild steel in sulfamic acid useful for sugar industry. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 106, p. 704-711, 2018.

HAJJI, S. et al. Structural differences between chitin and chitosan extracted from three different marine sources. **International journal of biological macromolecules**, v. 65, p. 298-306, 2014.

HENRIK-KLEMENS, Å.; BENGTSSON, F.; BJÖRDAL, C. G. Raman spectroscopic investigation of iron-tannin precipitates in waterlogged archaeological oak. **Studies in Conservation**, p. 1-11, 2021.

HOSSEINI, R. M. et al. The performance improvement of Zr conversion coating through Mn incorporation: with and without organic coating. **Surface and Coatings Technology**, v. 258, p. 437-446, 2014.

INAMUDDIN, M. I. A.; LUQMAN, M.; ALTALHI, T. **Sustainable Corrosion Inhibitors**. Millersville: Materials Research Forum LLC, 2021. 225 p.

JING, Y.; DIAO, Y.; YU, X. Free radical-mediated conjugation of chitosan with tannic acid: characterization and antioxidant capacity. **Reactive and Functional Polymers**, v. 135, p. 16-22, 2019.

JUNAEDI, S. et al. Inhibition effects of a synthesized novel 4-aminoantipyrine derivative on the corrosion of mild steel in hydrochloric acid solution together with quantum chemical studies. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 14, n.6, p. 11915-11928, 2013.

KACO, H. et al. Enhanced corrosion inhibition using purified tannin in HCl medium. **Malaysian Journal of Analytical Sciences**, v. 22, n. 6, p. 931-942, 2018.

KADRY, G. Comparison between gelatin/carboxymethyl cellulose and gelatin/carboxymethyl nanocellulose in tramadol drug loaded capsule. **Heliyon**, v. 5, n. 9, p. 1-10, 2019.

- KARTSONAKIS, I. A.; CHARITIDIS, C. A. Corrosion protection evaluation of mild steel: the role of hybrid materials loaded with inhibitors. **Applied Sciences**, v. 10, n. 6594, p. 1-18, 2020.
- KERSTNER, E. K. et al. Anticorrosive performance of commercial nanoceramic coatings on AISI 1010 steel. **Materials Research**, v. 17, n. 6, p. 1497-1506, 2014.
- KHAN, G. et al. Application of natural product extracts as green corrosion inhibitors for metals and alloys in acid pickling processes-a review. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 10, n. 8, p. 6120-6134, 2015.
- KHUN, N. W.; FRANKEL, G. S. Composition and corrosion protection of hexafluorozirconic acid treatment on steel. **Materials and Corrosion**, v. 66, n.11, p. 1215-1222, 2015.
- KIKUCHI, S. et al. Non-destructive rapid analysis discriminating between chromium (VI) and chromium (III) oxides in electrical and electronic equipment using Raman spectroscopy. **Analytical Sciences**, v. 21, p. 197-198, 2005.
- KINA, A. Y.; GOMES, J. **Inibidores de corrosão para sistemas de aço carbono submetidos a meios de alta salinidade e presença de CO<sub>2</sub>**. 2011. 79 f. Dissertação (Mestrado) – Coppe UFRJ, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011.
- KUMAR, B. et al. Development of novel cross-linked carboxymethyl cellulose/poly (potassium 1-hydroxy acrylate): synthesis, characterization and properties. **Polymer Bulletin**, v. 77, p. 4555-4570, 2020.
- KUMAR, M. N. R. A review of chitin and chitosan applications. **Reactive and Functional Polymers**, v. 46, n. 1, p. 1-27, 2000.
- KUMAR, S.; KOH, J. Physicochemical, optical and biological activity of chitosan-chromone derivative for biomedical applications. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 13, n. 5, p. 6102-6116, 2012.
- KUSMIEREK, E.; CHRZESCIJANSKA, E. Tannic acid as corrosion inhibitor for metals and alloys. **Materials and Corrosion**, v. 66, n. 2, p. 169-174, 2015.
- LARA, E. D. S. **Análise das características físico-químicas de hidrogel de poliacrilamida/carboximetilcelulose/argila**. Trabalho De Conclusão De Curso. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2019.
- LI, Y. M. et al. Iron-tannic acid nanocomplexes: facile synthesis and application for removal of methylene blue from aqueous solution. **Digest Journal of Nanomaterials & Biostructures (DJNB)**, v.11, n. 4, p. 1045-1061, 2016.
- LIN, O. H. et al. Grafting of sodium carboxymethylcellulose (CMC) with glycidyl methacrylate and development of UV curable coatings from CMC-g-GMA induced by cationic photoinitiators. **Carbohydrate Polymers**, v. 59, n. 1, p. 57-69, 2005.

- LIU, L. et al. Investigation of sintered iron ore fines as an oxygen carrier in chemical looping combustion. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 125, n. 1, p. 459-469, 2016.
- LIU, X. et al. Environmentally friendly Zr-based conversion nanocoatings for corrosion inhibition of metal surfaces evaluated by multimodal x-ray analysis. **ACS Applied Nano Materials**, v. 2, n. 4, p. 1920-1929, 2019.
- LOSTAK, T. et al. Organosilane modified Zr-based conversion layer on Zn–Al alloy coated steel sheets. **Surface and Coatings Technology**, v. 305, p. 223-230, 2016.
- LUCENA, M. D. P. P. D.; FERREIRA, J. Z. Estudo de parâmetros do processo de obtenção de revestimentos de conversão nanocerâmicos à base de titânio e zircônio. In: Congresso Anual da ABM, 69., 2014, São Paulo. **Anais...São Paulo**, 2014, p. 499-507.
- MANIMARAN, N. et al. Corrosion inhibition by carboxymethyl cellulose. **European Chemical Bulletin**, vol. 2, n. 7, p. 494-498, 2013.
- MANSFELD, F.; KENDIG, M. W.; LORENZ, W. J. Corrosion inhibition in neutral, aerated media. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 132, n. 2, p. 290-296, 1984.
- MARINHO, B. M. A. et al. Reaproveitamento da semente de mamão formosa como inibidor de corrosão. Congresso Nacional do Meio Ambiente, Poços de Caldas, p. 1-5, 2018.
- MARTINEZ, C. M. F. **Obtenção e caracterização de materiais absorventes através de carboximetilação de polpa etanol/água de medula de bagaço de cana de açúcar**. 1996. 120 f. Dissertação (Doutorado). Universidade de São Paulo, São Paulo, 1996.
- MARZORATI, S.; VEROTTA, L.; TRASATTI, S. P. Green corrosion inhibitors from natural sources and biomass wastes. **Molecules**, v. 24, n. 1, p. 48, 2018.
- MAURICIO-SÁNCHEZ, R. A. et al. FTIR spectroscopy studies on the spontaneous neutralization of chitosan acetate films by moisture conditioning. **Vibrational Spectroscopy**, v. 94, p. 1-6, 2018.
- MENAKA, R.; SUBHASHINI, S. Chitosan Schiff base as eco-friendly inhibitor for mild steel corrosion in 1 M HCl. **Journal of Adhesion Science and Technology**, v. 30, n. 15, p. 1622-1640, 2016.
- MENDES, D. B. **Avaliação do potencial do ácido tânico e do líquido extraído da castanha do caju (*Anacardium occidentale* L) como antioxidante para biodiesel**. 2013. 107 f. Dissertação (Mestrado), Programa de Pós-graduação stricto sensu em agroenergia. Universidade Federal do Tocantins, Palmas, 2013.
- MILOŠEV, I.; FRANKEL, G. S. Review - conversion coatings based on zirconium and/or titanium. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 165, n. 3, p. 127-144, 2018.

MOHAMMADLOO, H. E. et al. Nano-ceramic hexafluorozirconic acid based conversion thin film: Surface characterization and electrochemical study. **Surface and Coatings Technology**, v. 206, n. 19-20, p. 4132-4139, 2012.

MOHAMMADLOO, H. E. et al. The effect of solution temperature and pH on corrosion performance and morphology of nanoceramic-based conversion thin film. **Materials and Corrosion**, v. 64, n. 6, p. 535-543, 2013.

MOHAMMADLOO, H. E. et al. A comprehensive study of the green hexafluorozirconic acid-based conversion coating. **Progress in Organic Coatings**, v. 77, n. 2, p. 322-330, 2014.

MOURA, C. M. de et al. Quitina e quitosana produzidas a partir de resíduos de camarão e siri: avaliação do processo em escala piloto. 2006.

MUBARAK, M. F. et al. Enhanced performance of chitosan via a Novel quaternary magnetic nanocomposite chitosan/grafted halloysitenanotubes@ Zn $\gamma$ Fe $_3$ O $_4$  for uptake of Cr (III), Fe (III), and Mn (II) from wastewater. **Polymers**, v. 13, n. 16, p. 1-19, 2021.

MUSFIROH, I.; BUDIMAN, A. N. H. The optimization of sodium carboxymethyl cellulose (NA-CMC) synthesized from water Hyacinth (*Eichhornia crassipes* (Mart.) solm) cellulose. **Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences**, v. 4, n. 4, p. 1092-1099, 2013.

NISAR, S. et al. Strategy to design a smart photocleavable and pH sensitive chitosan based hydrogel through a novel crosslinker: a potential vehicle for controlled drug delivery. **RSC Advances**, v. 10, p. 14694-14704, 2020.

NÓBREGA, K. C.; AMORIM, L. V. Influência da massa molar de CMC no comportamento reológico e de filtração de suspensões argilosas. **Cerâmica**, v. 61, p. 399-408, 2015.

NWANONENYI, S. C.; OBASI, H. C.; CHIDIEBERE, A. M. Inhibitive performance of carboxymethyl cellulose and additives on corrosion of carbon steel in acidic and alkaline environments. **Journal of Bio-and Tribo-Corrosion**, v. 4, n. 3, p. 1-12, 2018.

OKORONKWO, A. E.; OLUSEGUN, S. J.; OLUWASINA, O. O. The inhibitive action of chitosan extracted from Archachatina marginata shells on the corrosion of plain carbon steel in acid media. **Anti-Corrosion Methods and Materials**, 2015.

OLIVEIRA, R. A. et al. Síntese e caracterização de compósito quitosana com carbonato de cálcio extraído de casca de ovo para possíveis aplicações como curativo. Encontro Nacional de Educação. Universidade Federal de Campina Grande, 2011.

PANTOJA-CASTRO, M. A.; GONZÁLEZ-RODRÍGUEZ, H. Study by infrared spectroscopy and thermogravimetric analysis of tannins and tannic acid. **Revista Latinoamericana de Química**, v. 39, n. 3, p. 107-112, 2011.

PARVEZ, S. et al. Preparation and characterization of artificial skin using chitosan and gelatin composites for potential biomedical application. **Polymer Bulletin**, v. 69, n. 6, p. 715-731, 2012.

QIAN, B.; HOU, B.; ZHENG, M. The inhibition effect of tannic acid on mild steel corrosion in seawater wet/dry cyclic conditions. **Corrosion Science**, v. 72, p. 1-9, 2013.

ROCHA, J. C. D.; GOMES, J. A. D. C. P. Inibidores de corrosão naturais-Proposta de obtenção de produtos ecológicos de baixo custo a partir de resíduos industriais. **Matéria**, v. 22, 2017.

ROCHA, J. C. **Obtenção de inibidores de corrosão a partir de extratos de produtos naturais**. 2013. 90 p. Dissertação (Mestrado) - Instituto Alberto Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2013.

SAHARUDIN, S. H.; SHARIFFUDDIN, J. H.; NORDIN, N. I. A. A. Biocomposites from (*Anadara granosa*) shells waste for bone material applications. In: **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**. IOP Publishing, p. 012061, 2017.

SANTOS, J. E. D. et al. Caracterização de quitosanas comerciais de diferentes origens. **Polímeros**, v. 13, p. 242-249, 2003.

SANTOS, F. S. **Estudo da adição de polietilenoglicol em ácido hexafluorzircônio na formação da camada nanocerâmica**. 2016. 55 p. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais (PPGE3M). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2016.

SCHULZ, D. Painting trends in the automotive industry. **Metal Finishing**, v. 111, n. 5, p. 38-40, 2013.

SHARMA, V. Green inhibitors (plants extracts) for corrosion protection of mild steel in different acidic conditions: an overview. **International Journal of Research**, v. 7 p. 1142-1151, 2018.

SHEHATA, O. S.; KORSHED, L. A.; ATTIA, A. Green corrosion inhibitors, past, present, and future. Corrosion inhibitors, principles and recent applications, v. 121, 2018.

SOLOMON, M. M. et al. Inhibitive and adsorption behaviour of carboxymethyl cellulose on mild steel corrosion in sulphuric acid solution. **Corrosion Science**, v. 52, n. 4, p. 1317-1325, 2010.

SOUZA, J. R. D. Estudo da desacetilação da quitosana e obtenção de suas nanopartículas para aplicação em Engenharia de tecidos. Dissertação (Mestrado). Universidade de São Paulo, 2017.

SRIVASTAVA, V. et al. PEG-functionalized chitosan: A biological macromolecule as a novel corrosion inhibitor. **Chemistry Select**, v. 3, n. 7, p. 1990-1998, 2018.

- SUDARYANTO, Y.; ANGGOROWATI, A. A.; SIANTO, M. E. Study of Pb (II) adsorption by tannin based adsorbent from mangrove bark (*Rhizophora mucronata*). **Journal of Physics: Conference Series**, v. 1858, p. 1-9, 2021.
- SUNARDI, S.; FREBRIANI N. M.; JUNAI DI A. B. Preparation of carboxymethyl cellulose produced from purun tikus (*Eleocharis dulcis*). **AIP Conference Proceedings**, v. 1868, p.1-9, 2017.
- SURNAM, B. Y. R. et al. Investigating atmospheric corrosion behavior of carbon steel in coastal regions of Mauritius using raman spectroscopy. **Revista Matéria**, v. 21, p. 157-168, 2016.
- SURYADI, H. et al. Characterization sodium carboxymethyl cellulose from Alpha Cellulose Betung Bamboo (*Dendrocalamus asper*). **Pharmacognosy Journal**, v. 11, n. 5, 2019.
- TAVARIA, F. K. et al. A quitosana como biomaterial odontológico: estado da arte. **Revista Brasileira de Engenharia Biomédica**, v. 29, n. 1, p. 110-120, 2013.
- UMOREN, S. A. et al. Evaluation of chitosan and carboxymethyl cellulose as ecofriendly corrosion inhibitors for steel. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 117, p. 1017-1028, 2018.
- UMOREN, S. A. et al. Inhibition of mild steel corrosion in HCl solution using chitosan. **Cellulose**, v. 20, n. 5, p. 2529-2545, 2013.
- UMOREN, S. A. et al. Synergistic and antagonistic effects between halide ions and carboxymethyl cellulose for the corrosion inhibition of mild steel in sulphuric acid solution. **Cellulose**, v. 17, n. 3, p. 635-648, 2010.
- VERDIER, S. et al. An electrochemical and SEM study of the mechanism of formation, morphology, and composition of titanium or zirconium fluoride-based coatings. **Surface and Coatings Technology**, v. 200, n. 9, p. 2955-2964, 2006.
- VERMA, C. et al. Chitosan-based green and sustainable corrosion inhibitors for carbon steel. Chitin-Chitosan: Myriad Functionalities in Science and Technology, v. 143, 2018.
- WANG, C. et al. Modified chitosan-oligosaccharide and sodium silicate as efficient sustainable inhibitor for carbon steel against chloride-induced corrosion. **Journal of Cleaner Production**, v. 238, p. 1-13, 2019.
- WEI, H. et al. Green inhibitors for steel corrosion in acidic environment: state of art. **Materials Today Sustainability**, v. 10, p. 1-21, 2020.
- XIA, Z. et al. Unraveling the mechanism of thermal and thermo-oxidative degradation of tannic acid. **Thermochimica Acta**, v. 605, p. 77-85, 2015.
- XU, W.; HAN, E. H.; WANG, Z. Effect of tannic acid on corrosion behavior of carbon steel in NaCl solution. **Journal of Materials Science and Technology**, v. 35, p. 64-75, 2019.

ZHANG, Y. et al. Determination of the degree of deacetylation of chitin and chitosan by x-ray powder diffraction. **Carbohydrate Research**, v. 340, n. 11, p. 1914-1917, 2005.

ZHANG, R.; LI, L.; LIU, J. Synthesis and characterization of ferric tannate as a novel porous adsorptive-catalyst for nitrogen removal from wastewater. **Royal Society of Chemistry Advances**, v. 5, n. 51, p. 40785-40791, 2015.