

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CAMPUS BLUMENAU
COORDENADORIA ESPECIAL DE ENGENHARIA DE MATERIAIS
CURSO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

Yuri Borges Rocha

Avaliação eletroquímica de revestimento baseado em copolímero de estireno-acrilato com α -tocoferol emulsificado em etil(hidroxi)etil celulose para inibição da corrosão metálica

Blumenau/SC

2023

Yuri Borges Rocha

Avaliação eletroquímica de revestimento baseado em copolímero de estireno-acrilato com α -tocoferol emulsificado em etil(hidroxietil) celulose para inibição da corrosão metálica

Trabalho de Conclusão de Curso submetido ao curso de Engenharia de Materiais do Campus de Blumenau da Universidade Federal de Santa Catarina como requisito parcial para a obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Materiais

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Zapp

Coorientador: Prof. Dr. Ismael Casagrande Bellettini

Blumenau/SC

2023

Rocha, Yuri Borges

Avaliação eletroquímica de revestimento baseado em copolímero de estireno-acrilato com α -tocoferol emulsificado em etil(hidroxi)etil celulose para inibição da corrosão metálica / Yuri Borges Rocha ; orientador, Eduardo Zapp, coorientador, Ismael Casagrande Bellettini, 2023.

72 p.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) - Universidade Federal de Santa Catarina, Campus Blumenau, Graduação em Engenharia de Materiais, Blumenau, 2023.

Inclui referências.

1. Engenharia de Materiais. 2. α -tocoferol. 3. Copolímero estireno-acrilato. 4. Inibidores de Corrosão. 5. Ensaio Eletroquímico. I. Zapp, Eduardo. II. Bellettini, Ismael Casagrande. III. Universidade Federal de Santa Catarina. Graduação em Engenharia de Materiais. IV. Título.

Yuri Borges Rocha

Avaliação eletroquímica de revestimento baseado em copolímero de estireno-acrilato com α -tocoferol emulsificado em etil(hidroxietil) celulose para inibição da corrosão metálica

Este Trabalho de Conclusão de Curso foi julgado adequado para obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Materiais e aprovado em sua forma final pelo Curso de Engenharia de Materiais
Blumenau/SC, 28 de junho de 2023.

Yuri Borges Rocha

Aluno

Banca examinadora

Prof. Dr. Eduardo Zapp

Orientador

Prof.(a) Dr.(a) Claudia Merlini

Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Dr. Marcio Roberto da Rocha

Universidade Federal de Santa Catarina

Blumenau/SC, 2023.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de expressar primeiramente minha gratidão a Deus, por sempre ter me guiado, orientado e abençoado em cada etapa de minha vida, e principalmente por manter minha família.

A minha família por todo apoio e suporte durante minha jornada, nunca me deixando desistir e sendo minha motivação. Nunca deixaram de medir esforços para me auxiliarem nessa jornada. Vocês são importantes e fundamentais na minha vida.

Agradeço a Universidade Federal de Santa Catarina, Campus Blumenau. A cada docente que estive na minha jornada de graduação, principalmente aos meus professores, pelo conhecimento, experiências compartilhadas, incentivos e pelos conselhos, que agregaram a minha formação. Às pessoas (alunos e docentes) que fazem parte do grupo CReATe e do Laboratório de Eletroquímica, Eletroanalítica e Sensores (LAEES), pela disponibilidade e apoio sempre fornecidos.

Meu agradecimento especial a meu orientador, Eduardo Zapp, por estar sempre junto desde o começo da minha caminhada acadêmica, pela dedicação e esforços sempre fornecidos. Pelas conversas e dos diversos conselhos e incentivos, que foram muito importantes não apenas para minha formação acadêmica, mas minha formação pessoal também. Pelas brincadeiras, pelas repreensões sempre assertivas nas horas que precisavam, mas principalmente pela paciência e por não ter desistido de me orientar. Muito obrigado pela confiança fornecida e pela oportunidade desde lá no meu primeiro semestre em me auxiliar na área científica e de pesquisa.

Ao meu coorientador, Ismael Casagrande Bellettini, por todo o apoio e dedicação em encontrar soluções e alternativas que me permitiram avançar com meus trabalhos acadêmicos.

Agradeço ao aluno Igor Augusto Schwarz Amorim e mestrando Matheus Campos Hemkemaier, por compartilharem seus conhecimentos no laboratório e estar sempre disponível para me auxiliar.

A todos que estiveram presentes, meus amigos que sempre me apoiaram e incitaram. Aos amigos que fiz durante a graduação. Vocês tiveram um papel fundamental em cada detalhe e foram importantes em cada passo da minha caminhada.

RESUMO

A corrosão é um fenômeno químico ou eletroquímico que causa a deterioração de materiais, ocorrendo naturalmente e resultando em consequências adversas relacionadas à segurança, economia e meio ambiente. Anualmente, é investido uma média de aproximadamente 3,5% do Produto Interno Bruto (PIB) na mitigação dos efeitos da corrosão. Dentre as abordagens para prevenir e retardar os processos corrosivos, destaca-se o uso de inibidores, que consistem em substâncias capazes de retardar e reduzir significativamente a corrosão. Nesse contexto, uma abordagem utilizada para mitigar o processo corrosivo é a aplicação de revestimentos protetores. Para garantir a efetividade desses revestimentos, é fundamental identificar inibidores de corrosão que atendam aos critérios de serem ambientalmente seguros, eficazes e economicamente viáveis. Este trabalho teve como objetivo avaliar a capacidade antioxidante e de inibição do α -tocoferol emulsificado em etil(hidroxi)etil celulose (EHEC), um composto natural com potencial inibitório de corrosão, em diferentes concentrações de 5%, 10% e 15%, incorporado em copolímero de estireno-acrilato. Foram realizadas análises utilizando duas metodologias distintas para avaliar o potencial do α -tocoferol como antioxidante: a captação de radical DPPH e a voltametria cíclica. Os resultados obtidos demonstraram que o α -tocoferol possui capacidade pró-oxidante, apresentando valores dentro do esperado de $IC_{50} = 401,50 \mu\text{g mL}^{-1}$ e potencial eletroquímico que corroboram com a literatura. Além disso, foram realizados ensaios eletroquímicos para investigar a eficiência dos revestimentos copolímero de estireno-acrilato com α -tocoferol emulsificado em EHEC obtidos sobre o aço carbono na inibição do processo corrosivo em uma solução de NaCl 3,5%. As medições por potencial de circuito aberto (OCP) revelaram que todas as amostras com α -tocoferol emulsificado em EHEC apresentaram uma variação positiva do potencial, indicando uma maior proteção contra a corrosão. Notavelmente, a amostra com 5% de α -tocoferol e EHEC se destacou como a mais eficiente na inibição da corrosão, mesmo em condições adversas e com a presença de defeitos mecânicos e apresentou característica de redução da hidrofobicidade do revestimento através da análise do ângulo de contato. Análises da espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) mostraram um arco capacitivo nos diagramas de Nyquist, indicando um aumento na resistência à polarização com a presença do α -tocoferol emulsionado. Esse resultado sugere um fluxo de elétrons reduzido na interface metal/revestimento, o que resulta em uma maior proteção contra a corrosão. Esses achados indicam a eficácia do α -tocoferol emulsionado em EHEC na prevenção da corrosão, evidenciando a relevância do α -tocoferol como um composto promissor para aplicações futuras no campo da inibição da corrosão. Além disso, sua baixa toxicidade e disponibilidade a partir de fontes renováveis têm implicações significativas na redução dos custos de produção, segurança ocupacional e sustentabilidade ambiental.

Palavras-chave: α -tocoferol, Copolímero estireno-acrilato, Inibidores de Corrosão, Ensaios Eletroquímicos.

ABSTRACT

Corrosion is a chemical or electrochemical phenomenon that causes the deterioration of materials, occurring naturally and resulting in adverse consequences related to safety, economy, and the environment. Annually, an average of approximately 3.5% of the Gross Domestic Product (GDP) is invested in mitigating the effects of corrosion. Among the approaches to prevent and slow down corrosive processes, the use of inhibitors stands out, which consist of substances capable of significantly delaying and reducing corrosion. In this context, one approach used to mitigate the corrosive process is the application of protective coatings. To ensure the effectiveness of these coatings, it is essential to identify corrosion inhibitors that meet the criteria of being environmentally safe, effective, and economically viable. This study aimed to evaluate the antioxidant and inhibition capacity of α -tocopherol emulsified in Ethyl(hydroxyethyl)cellulose (EHEC), a natural compound with corrosion inhibitory potential, at different concentrations of 5%, 10%, and 15%, incorporated in styrene-acrylate copolymer. Analyses were carried out using two distinct methodologies to evaluate the potential of α -tocopherol as an antioxidant: DPPH radical scavenging and cyclic voltammetry. The results obtained demonstrated that α -tocopherol has pro-oxidant capacity, with values within the expected range of $IC_{50} = 401.50 \mu\text{g mL}^{-1}$ and electrochemical potential that corroborate with the literature. Additionally, electrochemical tests were performed to investigate the efficiency of styrene-acrylate copolymer coatings with α -tocopherol emulsified in EHEC obtained on carbon steel in inhibiting the corrosive process in a 3.5% NaCl solution. Open circuit potential (OCP) measurements revealed that all samples with α -tocopherol emulsified in EHEC showed a positive variation in potential, indicating greater protection against corrosion. Notably, the sample with 5% α -tocopherol and EHEC stood out as the most efficient in inhibiting corrosion, even under adverse conditions and in the presence of mechanical defects, and showed a reduction in the hydrophilicity of the coating as analyzed by the contact angle. Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) analyses showed a capacitive arc in the Nyquist diagrams, indicating an increase in polarization resistance with the presence of emulsified α -tocopherol. This result suggests a reduced electron flow at the metal/coating interface, resulting in greater protection against corrosion. These findings indicate the effectiveness of α -tocopherol emulsified in EHEC in preventing corrosion, highlighting the relevance of α -tocopherol as a promising compound for future applications in the field of corrosion inhibition. Furthermore, its low toxicity and availability from renewable sources have significant implications for reducing production costs, occupational safety, and environmental sustainability.

Keywords: α -tocopherol, Styrene-Acrylate Copolymer, Corrosion Inhibitors, Electrochemical tests.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Aço carbono antes (direita) e após o processo corrosivo (esquerda).	17
Figura 2 - Processo de corrosão do uma placa metálica exposta a uma gota salina e ar atmosférico.....	21
Figura 3 - Classificação das emulsões (a) A/O, (b) O/A, (c) A/O/A e (d) O/A/O	33
Figura 4 - Representação estrutural da cadeia de celulose.	34
Figura 5 - Estrutura química da EHEC.	35
Figura 6 - Estruturas químicas naturais do α -tocoferol.....	37
Figura 7 - Estrutura química do anel cromanol (a) e da molécula α -tocoferol (b). $R_1 = CH_3$ ou H; $R_2 = CH_3$ ou H; $R_3 = CH_3$	38
Figura 8 - Representação do ângulo entre a gota e a superfície; (a) hidrofóbica, (b) hidrofílica.....	39
Figura 9 - Circuito elétrico equivalente para uma interface metal-eletrólito, representando a associação paralela de um resistor (R_t), um capacitor (C) e a resistência da solução (R_Ω).	42
Figura 10 - Diagrama de Nyquist para um sistema eletroquímico simples.....	42
Figura 11 - Fluxograma do procedimento experimental empregado na avaliação do revestimento inibidor de corrosão.	43
Figura 12 - Ponteira Ultrassônica para realizar a emulsão.....	47
Figura 13 - α -tocoferol emulsificado em EHEC, com defeito mecânico.....	49
Figura 14 - Célula eletroquímica utilizada para as análises de OCP e EIE.....	51
Figura 15 – Voltamograma cíclica obtido para análise (–) Branco ($0,025 \text{ mol L}^{-1}$ de Hexafluorofosfato em 10 mL de Etanol 95%) e (–) 5 mg de α -tocoferol com velocidade de varredura de 100 mV s^{-1}	54
Figura 16 – Voltamograma cíclico obtido para análise (■) Ácido Ascórbico e (●) de α -tocoferol com velocidade de varredura de 100 mV s^{-1}	55
Figura 17 - Estabilidade da emulsão vista por microscópio óptico (ZEISS AxioLab.A1). (a) 1 dia após a emulsão, (b) 7 dias após a emulsão (c) 22 dias após a emulsão, todas com lente objetiva de 50x e (d) visão macroscópica da emulsão.....	56
Figura 18 - Imagens de uma gota de água destilada nas superfícies de (a) aço com copolímero, (b) 5% de α -tocoferol/EHEC, (c) 10% de α -tocoferol/EHEC e (d) 15% de α -tocoferol/EHEC todos incorporados em copolímero de estireno-acrilato.	57

Figura 19 - Diagrama de Nyquist para as diferentes composições de α -tocoferol emulsificado em EHEC imersas em NaCl 3,5% (m/v).....	60
Figura 20 - Diagrama de Bode módulo para as diferentes composições de α -tocoferol imersas em NaCl 3,5% (m/v).....	62
Figura 21 – Fotos das placas de aço com defeito e diagrama de Nyquist para as diferentes composições de α -tocoferol emulsificado em EHEC com defeito mecânico, imersas em NaCl 3,5% (m/v).....	63

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Porcentagem de neutralização (AA%) e absorção do DPPH do α -tocoferol.	52
Tabela 2 - Porcentagem de neutralização (AA%) e absorção do DPPH do ácido ascórbico.....	53
Tabela 3 - Valores de OCP para aço carbono com diferentes revestimentos em meio de NaCl 3,5% (m/v).	59

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AA%	Atividade antioxidante
ASTM	American Society for Testing and Materials,
Ag/AgCl	Referência de prata/cloreto de prata
AGU	Anidroglicose
CO ₂	Dióxido de carbono
DPPH	Radical 1,1-difenil-2-picril hidrazil
EHEC	Etil(hidroxietil) celulose
EIE	Espectroscopia de impedância eletroquímica
H ₂ S	Sulfeto de hidrogênio
IC ₅₀	Concentração necessária para atingir 50% de atividade antioxidante
OCP	Potencial de circuito aberto, do inglês “open circuit potential”
PIB	Produto Interno Bruto
-Z”	Impedância imaginária
Z’	Impedância real
Z	Módulo de impedância

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
2	OBJETIVO GERAL	15
2.1	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	16
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
3.1	CARACTERIZAÇÃO DO PROBLEMA.....	16
3.2	AÇO CARBONO	18
3.3	CORROSÃO	19
3.3.1	Meios corrosivos	23
3.4	INIBIDORES DE CORROSÃO.....	24
3.4.1	Inibidores naturais, verdes ou ecológicos	26
3.5	REVESTIMENTOS	27
3.5.1	Revestimentos poliméricos	28
3.5.1.1	<i>Revestimentos poliméricos à base de água</i>	29
3.6	COPOLÍMERO ESTIRENO-ACRILATO	30
3.7	EMULSÃO	31
3.8	CELULOSE.....	33
3.9	ETIL(HIDROXIETIL) CELULOSE.....	34
3.10	ANTIOXIDANTES	35
3.10.1	Antioxidantes Naturais	36
3.10.2	α-tocoferol	38
3.11	MOLHABILIDADE	39
3.12	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	40
3.12.1	Potencial de circuito aberto	40
3.12.2	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica	41
4	METODOLOGIA	43
4.1	NORMAS ASTM	44
4.2	ATIVIDADE ANTIOXIDANTE.....	44
4.2.1	Medida da capacidade de captação de radical DPPH	45
4.2.2	Medidas voltamétricas para avaliar capacidade antioxidante	45
4.3	EMULSÕES	46
4.3.1	Estabilidade das emulsões	47
4.4	APLICAÇÃO DE REVESTIMENTO	48

4.4.1	Exposição com defeito mecânico.....	49
4.5	ÂNGULO DE CONTATO	49
4.6	MEDIDAS ELETROQUÍMICAS.....	50
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	52
5.1	CAPACIDADE ANTIOXIDANTE	52
5.1.1	Captação de radical DPPH	52
5.1.2	Medidas voltamétricas.....	53
5.2	ESTABILIDADE DAS EMULSÕES	56
5.3	ÂNGULO DE CONTATO	57
5.4	ANÁLISES ELETROQUÍMICAS.....	58
5.4.1	Potencial de circuito aberto	58
5.4.2	Espectroscopia de impedância eletroquímica	60
6	CONCLUSÃO	63
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	65
	REFERÊNCIAS	66

1 INTRODUÇÃO

Os materiais metálicos mais amplamente utilizados na indústria e em estruturas são o ferro e o aço, devido à sua disponibilidade e baixo custo. O aço carbono, que corresponde aproximadamente a 90% dos aços produzidos, é uma liga metálica amplamente utilizada em diversos setores, como indústria, construção civil, estruturas ferroviárias, tubulações e ferramentas, devido às suas propriedades mecânicas e químicas. Sua composição básica consiste principalmente de ferro e carbono (Chiaverini, 1996). A presença de elementos de liga em sua composição afeta suas propriedades e, conseqüentemente, suas aplicações. As propriedades mecânicas do aço carbono estão diretamente relacionadas ao teor de carbono, sendo que um aço com baixo teor de carbono é mais macio, enquanto o aumento do teor de carbono resulta em aumento de sua dureza (Gustafson, 2007).

A corrosão é um processo espontâneo de degradação de materiais devido à sua reação com o meio ambiente. Esse processo de deterioração dos metais pode ocorrer de diferentes formas, como corrosão uniforme, que ocorre de maneira uniforme em toda a superfície do material, e corrosão por pites, que é uma forma localizada de corrosão caracterizada pela formação de pequenas cavidades na superfície do metal. Outros tipos de corrosão, como corrosão intergranular, galvânica e por placas, também são formas específicas de degradação de materiais metálicos e não metálicos (Gemelli, 2001; Gentil, 2011).

A classificação dos processos corrosivos pode ser feita com base no mecanismo envolvido, que pode ser químico ou eletroquímico. O processo químico é o ataque de algum agente químico diretamente sobre determinado material, que pode ou não ser um metal, não envolvendo eletrólito podendo haver o ataque químico diretamente no metal. E o processo eletroquímico é o mecanismo mais comum e envolve a transferência de elétrons, onde os elétrons são transferidos de forma indireta, isto é, eles se espalham pela superfície do sólido até alcançar um ponto onde são recebidos pelo componente intermediário. Nesse local, ocorrem simultaneamente reações anódicas e catódicas (Gentil, 2011).

Considerando a importância das aplicações dos materiais metálicos em diversos setores da indústria, tanto do ponto de vista econômico quanto da segurança, e os problemas decorrentes da corrosão, é fundamental buscar métodos e processos para proteção e inibição dos processos corrosivos, a fim de otimizar o uso desses

materiais e reduzir os custos de forma segura. Estima-se que globalmente sejam gastos cerca de 3% a 4% do PIB (produto interno bruto), equivalente a aproximadamente 2,5 trilhões de dólares, em consequência da corrosão. Diante desse cenário, há uma busca constante por métodos e materiais que possam prevenir ou retardar os processos corrosivos, visando a proteção dos metais (Finamore, 2016; Gandini & Lacerda, 2015).

Diversos métodos podem ser utilizados para prevenir ou retardar a corrosão, incluindo modificação do metal, modificação do ambiente corrosivo, uso de inibidores e modificação da superfície. Um dos métodos mais comuns é o uso de revestimentos de proteção em superfícies metálicas, utilizando compostos orgânicos e inorgânicos

No entanto, é importante destacar a crescente preocupação ambiental e a necessidade de buscar alternativas sustentáveis no combate contra a corrosão. Uma proporção significativa dos inibidores de uso comercial é formulada com base em sais de metais pesados, como compostos contendo cromato e arsênico, os quais exibem alta toxicidade para seres humanos e o meio ambiente. Essa toxicidade pode ser observada tanto durante a aplicação desses inibidores quanto durante a fase de síntese. Nesse contexto, surgem os inibidores verdes como uma abordagem mais sustentável e amigável ao meio ambiente. Esses inibidores são compostos por substâncias naturais ou de origem renovável, que apresentam propriedades de inibição de corrosão e não causam impactos negativos ao ecossistema (Fazal et al., 2022).

Dentre os inibidores verdes, encontra-se o α -tocoferol, uma forma de vitamina E com propriedades antioxidantes e protetoras. O α -tocoferol possui a capacidade de interagir com os metais, impedindo a corrosão e minimizando os danos causados pela oxidação (Motta, 2012). Diante desse contexto, o presente trabalho tem como objetivo investigar a eficácia do α -tocoferol como inibidor de corrosão, avaliando sua capacidade de proteção e sua viabilidade como alternativa sustentável aos inibidores convencionais.

2 OBJETIVO GERAL

O objetivo deste estudo foi investigar a corrosão do aço carbono em solução de cloreto de sódio (0,5% m/v), utilizando α -tocoferol como inibidor verde que foi emulsionado em EHEC e incorporado a uma resina de copolímero de estireno-acrilato

de dispersão aquosa, para ser empregado como um filme de revestimento ativo sobre o metal.

2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Investigar o comportamento antioxidante do α -tocoferol, pois esse comportamento revelará a capacidade de neutralizar os radicais livres e outras espécies reativas de oxigênio, bem como à sua capacidade de formar camadas protetoras na superfície metálica;
- Obter uma emulsão de α -tocoferol a fim de incorporá-la em um revestimento de copolímero de estireno-acrilato e avaliar sua estabilidade;
- Avaliar o comportamento anticorrosivo do revestimento de copolímero de estireno-acrilato com α -tocoferol emulsificado em EHEC sobre aço carbono;
- Avaliar a capacidade de hidrofobicidade do revestimento;
- Empregar ensaios eletroquímicos para a avaliação da eficiência do revestimento anticorrosivo;
- Estimar a eficiência de inibição dos revestimentos avaliados através da taxa de corrosão medida e resistência à transferência de carga;
- Avaliação do percentual de α -tocoferol emulsificado em EHEC incorporado em resina de copolímero de estireno-acrilato;
- Avaliação da eficiência do revestimento anticorrosivo mesmo com o material exposto através de um defeito mecânico no revestimento.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 CARACTERIZAÇÃO DO PROBLEMA

Equipamentos e estruturas metálicas estão expostos continuamente a diversos elementos, como solventes, umidade, atmosfera e solo, que criam condições favoráveis para ocorrência de corrosão. A interação desses fatores e a presença de diferentes fenômenos corrosivos podem resultar em sérios acidentes, tendo impactos tanto em termos de segurança como de aspectos econômicos. Um exemplo do processo corrosivo em aço é visto na Figura 1, que evidencia as consequências decorrentes da exposição do material metálico a um ambiente corrosivo.

Figura 1 - Aço carbono antes (direita) e após o processo corrosivo (esquerda).



Fonte: (Bidetti et al., 2012).

Durante o processo industrial, a água produzida contém uma solução salina composta por vários íons dissolvidos, como cloreto, que é conhecido por sua capacidade corrosiva. Além disso, a água também pode conter gases dissolvidos, incluindo oxigênio (O_2), dióxido de carbono (CO_2) e sulfeto de hidrogênio (H_2S). O CO_2 dissolvido na água reage e forma ácido carbônico, que é um ácido fraco. Essa presença de ácido carbônico na água afeta diversos parâmetros, como o pH e a salinidade, e, conseqüentemente, influencia e favorece os processos de degradação dos dutos e equipamentos utilizados na indústria. Essa degradação pode levar a restrições de fluxo do petróleo e resultar em perdas na produção. (Silva, 2013).

De acordo com Lacerda, estudos indicam que a corrosão representa em média de 3% a 4% do Produto Interno Bruto (PIB) mundial, totalizando um valor estimado em torno de 2,5 trilhões de dólares (Lacerda, 2015). No contexto industrial, pesquisas conduzidas por Groysman revelam que aproximadamente 65% a 85% dos eventos de corrosão são causados por falta de um gerenciamento adequado para diminuir, retardar ou controlar o processo de corrosão. Diante disso, a aplicação de técnicas de controle de corrosão pode resultar em uma economia anual de 15% a 35% no custo total relacionado à corrosão (Groysman, 2017).

O fenômeno de corrosão pode ser compreendido como um processo inverso à metalurgia, onde ocorre a transformação do minério em metais e suas ligas. No entanto, ao contrário da metalurgia, a corrosão é um processo espontâneo que ocorre com absorção de energia, e o material tende a voltar ao seu estado original, ou seja, ao estado iônico do metal, que é o estado mais estável energeticamente. A avaliação do processo corrosivo assume extrema importância do ponto de vista ambiental, devido à ocorrência de fragilização dos materiais causada pela corrosão, bem como

à necessidade de extrair mais minério para substituir o material corroído. Estima-se que a reposição de materiais corroídos corresponda a aproximadamente 25% da produção mundial, destacando assim a relevância da avaliação do processo corrosivo (Lacerda, 2015).

3.2 AÇO CARBONO

O aço carbono é uma liga metálica amplamente utilizada na indústria e em diversas aplicações devido às suas propriedades mecânicas e químicas favoráveis, representando cerca de 90% do consumo de metais consumidos na indústria. Essa liga é composta principalmente por ferro e carbono, sendo que a quantidade de carbono presente é um dos principais fatores que influenciam suas propriedades.

O teor de carbono no aço carbono varia geralmente de 0,05% a 2,0% em massa. A presença do carbono confere ao aço carbono resistência mecânica e dureza, além de influenciar outras características, como a capacidade de ser conformado, soldado e tratado termicamente. Baixos teores de carbono (geralmente abaixo de 0,3%) resultam em aços carbono com maior ductilidade e tenacidade, adequados para aplicações que exigem boa conformabilidade. Aumentos graduais no teor de carbono resultam em aços com maior resistência mecânica e dureza, mas também tornam o material mais frágil e difícil de ser conformado (Chiaverini, 1996; Felício, 2012).

Além do carbono, o aço carbono pode conter outros elementos de liga em proporções menores, como manganês, silício e enxofre, que podem ser adicionados para melhorar certas propriedades do material. Por exemplo, o manganês é frequentemente adicionado para melhorar a resistência à tração e a capacidade de endurecimento por tratamento térmico. O silício pode ser adicionado para melhorar a resistência à oxidação e à corrosão. O enxofre, por sua vez, é frequentemente encontrado em aços de usinagem, onde melhora a usinabilidade (Chiaverini, 1996).

Os grãos da estrutura que constituem esse material podem se diferenciar pela sua composição química ou pelo tamanho, forma e uniformidade. Os aços podem ser laminados, forjados, estampados, estriados por apresentarem boas propriedades mecânicas como resistência à tração, compressão, à flexão, entre outras. Mas o que mais difere entre os aços são os seus teores de carbono, podendo ser considerado um aço de baixo carbono (teores menores que 0,25% de carbono), como exemplo os

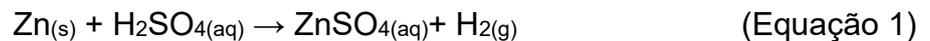
aços ASTM 1020 utilizados como tubos ou chapas, aço de médio carbono (0,25% - 0,65% de carbono), exemplo do ASTM 1040 utilizado como eixos e virabrequins e aço de alto carbono (acima de 0,65% de carbono), como o aço ASTM 1095 utilizado como molas e ferramentas de corte (Chiaverini, 1996).

Os aços carbono podem ser considerados um dos grupos de maior importância de materiais utilizados na engenharia, indústria e no cotidiano. Suas propriedades mecânicas são eficazes para a maioria das aplicações, mesmo sem qualquer tipo de tratamento térmico ou com a adição de elementos de liga. Porém, um aspecto importante a ser analisado é a sua reação com o meio a que está exposto. A corrosão do aço carbono gera alterações que transformam o aço em compostos químicos similares ao minério de ferro, reduzindo as características essenciais do aço carbono como ductilidade, elasticidade, resistência mecânica, etc (Chiaverini, 1996; Gentil, 2011).

3.3 CORROSÃO

O termo "corrosão" refere-se a um grupo de fenômenos progressivos de degradação de um material, tipicamente metal, causados por reações químicas ou eletroquímicas com o meio em que está incorporado. Essa degradação pode ou não estar relacionada a esforços mecânicos, ou contato com materiais orgânicos, principalmente inorgânicos. Isso acontece como resultado de reações químicas irreversíveis e do elemento químico da substância se dissolvendo no meio corrosivo. (Gemelli, 2001; Gentil, 2011). Compreender as várias maneiras pelas quais a corrosão pode ocorrer é crucial para entender os processos. Incluindo sua aparência ou modo de ataque, bem como as diversas causas de corrosão e seus mecanismos. Em geral, a corrosão é um processo espontâneo que envolve reações de oxidação e redução, ou mais especificamente, a transferência de elétrons, que converte a substância em óxido de hidrogênio, óxido de ferro, óxido de alumínio ou outros sais, dependendo do material envolvido no processo corrosivo. Quando um elemento químico perde ou cede um ou mais elétrons, ele se oxida; inversamente, quando recebe elétrons, reduz. As duas formas principais pelas quais essa transferência de elétrons pode ocorrer dependem do tipo de ação que o meio exerce sobre a substância. Essas duas formas são a corrosão química e a corrosão eletroquímica.

A corrosão química pode ocorrer quando a transferência de elétrons acontece diretamente entre as duas espécies químicas em contato, ou seja, pelo contato direto entre o material e o agente corrosivo, sem a necessidade de uma solução eletrolítica. Em materiais metálicos, o processo envolve uma reação química entre a substância corrosiva e o material metálico, que leva à formação de produto de corrosão na superfície (Gentil, 2011). Um exemplo de corrosão química, é o processo de corrosão do zinco metálico em presença de ácido sulfúrico (Equação 1):



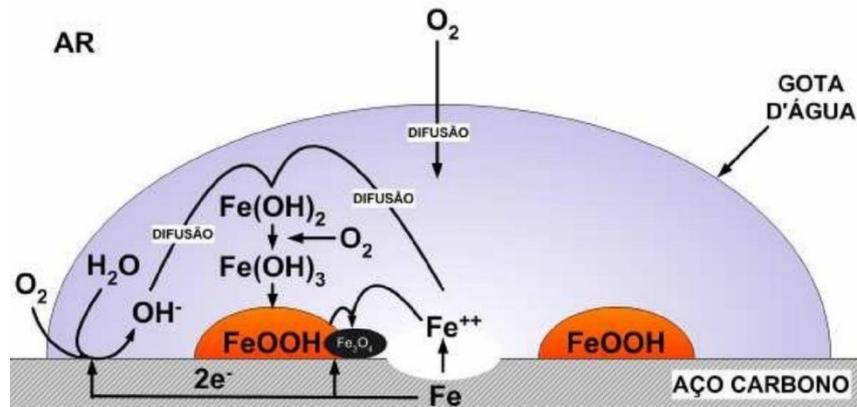
A segunda forma pela qual a corrosão ocorre é através de um mecanismo eletroquímico, frequentemente conhecido como corrosão eletroquímica, que ocorre com maior frequência na natureza. Os elétrons são transferidos de forma indireta, ou dispersos pela superfície do sólido até um ponto onde são recebidos por um elemento de tamanho médio. Quando isso acontece, ocorrem simultaneamente reações catódicas e anódicas (Gentil, 2011).

O processo eletroquímico pode ser dividido em três etapas principais:

- Reação anódica: onde há a deterioração na superfície devido às reações de oxidação, passagem dos íons para a solução;
- Conexão elétrica: onde ocorre a transferência dos elétrons das regiões anódicas para as regiões catódicas, logo é a ligação entre as duas regiões;
- Reação catódica: região onde ocorre o recebimento dos elétrons.

Os subprodutos das reações anódicas e catódicas irão produzir o produto de corrosão, que pode resultar em produtos irreversíveis se o processo ocorrer em meios neutros ou básicos. É importante ressaltar a presença de eletrólitos no processo de corrosão eletroquímica, embora, na maioria dos casos, eles não apareçam no produto de corrosão (Gentil, 2011). Um exemplo de corrosão é ilustrado pela Figura 2, onde observa-se uma placa de aço carbono exposta a um meio corrosivo (água e ar atmosférico), causando a deterioração do material.

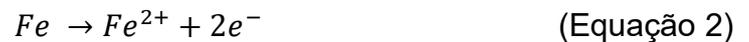
Figura 2 - Processo de corrosão de uma placa metálica exposta a uma gota salina e ar atmosférico.



Fonte: (Pannoni, 2016).

O mecanismo de formação da ferrugem por um processo de corrosão eletroquímica é exposto abaixo (Gentil, 2011):

Reação anódica (oxidação):



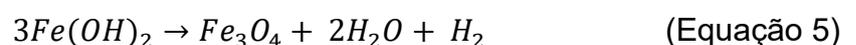
Reação catódica (redução):



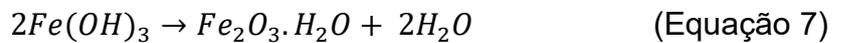
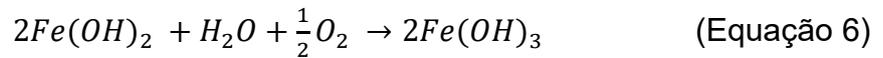
Neste processo, os íons Fe²⁺ são transferidos em direção à região catódica, enquanto os íons OH⁻ para a região anódica. A formação do hidróxido ferroso se dá intermediariamente:



Em casos de baixo teor de oxigênio, o hidróxido ferroso sofre a seguinte transformação:



Já em casos de elevado teor de oxigênio, o hidróxido ferroso sofre a seguinte transformação:



Logo, o produto final desse processo consiste em:

Fe_3O_4 (coloração preta)

$Fe_2O_3 \cdot H_2O$ (coloração alaranjada)

Reações que envolvem a recepção ou liberação de elétrons podem ser consideradas processos de corrosão. O fato de que a corrosão pode assumir diversas formas torna crucial conduzir pesquisas para compreender os processos destrutivos. Os diferentes tipos de corrosão podem ser categorizados de acordo com (Gentil, 2011):

- Morfologia - uniforme, por placas, alveolar, puntiforme ou por pite, intergranular, intragranular, filiforme, por esfoliação, grafítica, dezincificação, em torno do cordão de solda e empolamento pelo hidrogênio;
- Mecanismos - por aeração diferencial, eletrolítica ou por correntes de fuga, galvânica, associada à sollicitação mecânica (corrosão sob tensão), seletiva (grafítica ou dezincificação), em torno do cordão de solda e empolamento pelo hidrogênio;
- Fatores mecânicos - Sob tensão, sob fadiga, por atrito, associada à erosão;
- Meio corrosivo - atmosférica, pelo solo, induzida por microorganismos, pela água do mar, por sais fundidos, etc;
- Localização do ataque - por pite, uniforme, intergranular, transgranular, etc.

A corrosão pode ocorrer de várias maneiras e sua classificação pode ser baseada na aparência do metal corroído. As formas mais comuns de corrosão que afetam o aço carbono são: corrosão geral, corrosão galvânica, corrosão em frestas e corrosão por pites.

A forma mais comum de corrosão é a corrosão uniformemente distribuída em grandes áreas de uma superfície metálica. Geralmente, ela se dispersa por uma parte considerável da superfície metálica, permitindo estimar a velocidade com que avança graças à sua uniformidade.

A corrosão galvânica ocorre quando dois metais diferentes em contato elétrico são expostos a uma solução condutora. O potencial necessário para sustentar o processo de corrosão é fornecido pela diferença de potencial entre diferentes metais ou ligas.

Com o tempo, as condições ambientais dentro da fenda podem diferir significativamente daquelas em superfícies limpas próximas expostas ao ambiente externo. Ambientes mais agressivos podem se desenvolver e causar corrosão localizada nas fendas.

O tipo de corrosão caracterizada por ataque localizado está frequentemente ligado à destruição localizada de películas passivas e ocorre tipicamente quando há passivações imperfeitas ou incompletas. Este método de ataque remove apenas uma quantidade muito pequena de metal, mas faz com que a área afetada se deteriore rapidamente. A corrosão por *pitting* é um fenômeno comum que afeta o aço carbono, aço inerte, níquel, titânio, alumínio e cobre (Pannoni, 2004).

3.3.1 Meios corrosivos

Os meios corrosivos mais comuns são: atmosfera, águas naturais, solos e produtos químicos e, em menor escala, alimentos, substâncias fundidas, solventes orgânicos, madeira e plásticos (Gentil, 2011).

Os fenômenos de corrosão dos metais envolvem múltiplos mecanismos, porém, esses mecanismos podem ser divididos em quatro grupos, onde a incidência estimada de cada corrosão é indicada entre parênteses: corrosão em meio aquoso (90%); corrosão oxidativa e térmica (8%); corrosão orgânica corrosão média (1,8%) e corrosão de metal líquido (0,2%). Pode-se observar que a corrosão em meio aquoso é a mais comum, pois a maioria dos fenômenos de corrosão ocorre em ambientes onde a água é o principal solvente (Wolyneq, 2013).

3.4 INIBIDORES DE CORROSÃO

Dentre as diversas técnicas de mitigação da corrosão, o emprego de inibidores de corrosão, representa uma das estratégias mais economicamente viáveis para reduzir a corrosão no aço carbono. Os inibidores de corrosão são utilizados em concentrações relativamente baixas e agem inibindo a reação entre o metal e o ambiente, resultando na diminuição da taxa de corrosão. O uso de inibidores possibilita o uso do aço carbono de baixo custo como material estrutural (Fazal et al., 2022).

Os compostos químicos conhecidos como inibidores de corrosão, são empregados em concentrações reduzidas quando um meio corrosivo entra em contato com um metal. Esses compostos desempenham um papel crucial na prevenção de perdas econômicas causadas pela corrosão metálica, retardando o processo corrosivo e mantendo uma taxa de corrosão baixa. Os inibidores de corrosão podem ser compostos orgânicos ou inorgânicos. No caso dos compostos inorgânicos, eles devem ser capazes de oxidar o metal, formando uma camada protetora em sua superfície. Por outro lado, as moléculas dos compostos orgânicos devem apresentar características que lhes permitam atuar como inibidores de corrosão (El-Etre, 2008).

Os inibidores podem ser utilizados através de procedimento físico conhecido como proteção catódica, que consiste em proteger um metal da corrosão envolvendo-o com barreiras físicas, como outros metais com maior potencial de oxidação. Como resultado, o metal protegido da corrosão oxida primeiro e a oxidação dos outros metais, também conhecidos como metais de sacrifício, é retardada. Adicionalmente, podem ser utilizados compostos químicos orgânicos e inorgânicos. Quando adicionados em pequenas concentrações a um ambiente agressivo, esses compostos têm a capacidade de diminuir a corrosão do metal exposto (Gentil, 2011).

A escolha do inibidor a ser utilizado tanto em meio ácido quanto em meio neutro depende da solução a ser utilizada, incluindo sua concentração, temperatura, velocidade do fluxo, presença de substâncias orgânicas ou inorgânicas e tipo de metal. O fator mais crucial a ser considerado ao avaliar a eficácia de um inibidor é a relação entre eficiência e concentração. Alta proteção com baixa concentração de inibidor é recomendada devido ao benefício econômico e facilidade de manter uma concentração adequada de inibidor, evitando quantidade insuficiente de inibidor. A

eficiência de proteção oferecida pelos inibidores depende dos metais e ligas bem como da severidade do meio (Cardoso, 2005).

Os inibidores podem ser classificados como catódicos, anódicos ou mistos, dependendo de sua influência principalmente no retardo da reação catódica, anódica ou em ambas no processo de corrosão. Esses inibidores causam um deslocamento do potencial de corrosão do metal inibido para direções catódicas ou anódicas, ou deixam o potencial de corrosão do metal substancialmente mais ou menos inalterado, respectivamente. A inibição das reações de corrosão anódica ou catódica pode ocorrer devido à redução da área de superfície ativa do metal e/ou à alteração da energia de ativação do processo de oxidação ou redução na corrosão.

O desempenho de um inibidor está relacionado à composição química e às propriedades físico-químicas dos compostos orgânicos, à adsorção de moléculas ou seus íons em ambientes anódicos ou catódicos e à formação de películas protetoras barreiras compostas por complexos ou películas irreversíveis como resultado da interação entre o metal, seus íons e outros íons presentes no meio (Sanyal, 1981).

O mecanismo de ação dos inibidores geralmente corresponde a um ou mais dos três seguintes:

- Adsorção química do inibidor na superfície do metal, resultando na formação de uma fina camada protetora pela adsorção do inibidor ou pela combinação do inibidor com íons metálicos da superfície.
- Formação de um revestimento resistente à oxidação com base metálica.
- Reação com o componente potencialmente corrosivo presente no meio criando um complexo estável.

A adsorção de moléculas inibidoras normalmente acontece em sítios ativos da superfície do metal. A presença de grupos funcionais com maior densidade eletrônica facilita uma maior adsorção, pois promove uma ligação mais favorável, resultando em uma maior capacidade de inibição (Fazal et al., 2022). Quando presentes em concentrações suficientes, os compostos orgânicos e inorgânicos constituem uma ampla família de inibidores de corrosão que atuam em toda a superfície de um metal. A maioria dos inibidores de corrosão mais eficazes são compostos orgânicos/inorgânicos que contêm componentes dos grupos VB, VIB ou grupos funcionais como grupos amina, carbônico, alcoólico ou fenólico. Para cumprir sua função, o inibidor é adsorvido em toda a superfície metálica do metal, impedindo o ataque do material corrosivo. Os inibidores orgânicos são adsorvidos na superfície

dos metais e mostram-se extremamente eficientes por conta da presença de funções químicas com átomos eletronegativos, compostos heterocíclicos ou com elétrons livres. Onde o mecanismo central causador do estabelecimento do processo de adsorção é a porção polar da molécula interagindo com a superfície que é eletropositiva (Monticelli, 2017).

Um considerável número de inibidores utilizados comercialmente é composto por sais de metais pesados, incluindo formulações que contêm cromato e arsênico. Esses compostos são conhecidos por apresentarem uma toxicidade significativa, tanto para os seres humanos quanto para o meio ambiente. A toxicidade associada a esses inibidores pode se manifestar tanto durante a aplicação dessas substâncias quanto durante a etapa de síntese dos mesmos. É importante ressaltar que os efeitos tóxicos podem variar, mas os riscos potenciais devem ser devidamente avaliados e mitigados durante todo o ciclo de vida desses inibidores. Por exemplo, alguns pesquisadores testaram os efeitos de inibição sinérgica entre o extrato de folhas de plantas e sal de zinco no controle da corrosão de aço carbono em solução de cloreto. No entanto, o zinco, sendo um metal pesado, poderia causar riscos ambientais se descartado em quantidades excessivas. Com isso, o desenvolvimento de novos estudos usando inibidores naturais é muito importante. Devido à sua excelente compatibilidade com superfícies metálicas, ausência de subprodutos nocivos ao meio ambiente, ocorrência natural e alta eficiência. Os inibidores naturais podem ser obtidos de extratos vegetais ou materiais biodegradáveis e contêm componentes que possuem atividade antioxidante (Bahlakeh et al., 2017).

3.4.1 Inibidores naturais, verdes ou ecológicos

O crescente interesse em antioxidantes naturais encontrados em extratos de plantas é resultado de sua menor toxicidade quando comparados aos antioxidantes sintéticos. Extratos de frutas, vegetais, cereais e seus subprodutos industriais são ricos em antioxidantes, em tocoferóis, carotenoides e compostos fenólicos e têm demonstrado eficiente atividade antioxidante em sistemas modelos (Soares et al., 2008).

Muitos processos de oxidação não intencionais, como deterioração de alimentos e várias doenças, e incluem a participação de radicais livres. Os polifenóis encontrados em subprodutos agrícolas são produtos com potencial valor agregado

que podem ser utilizados como aditivos alimentares naturais e agentes preventivos de doenças. Os antioxidantes fenólicos atuam como sequestradores de radicais e ocasionalmente como quelantes de metais. Os compostos polifenólicos de plantas enquadram-se em diversas categorias, como fenóis simples, ácidos fenólicos (derivados de ácido benzóico e cinâmico), cumarinas, flavonoides, taninos e ligninas (Baggio, 2006).

Devido ao baixo custo de desenvolvimento de inibidores de corrosão naturais, Rocha & Gomes citam vários estudos com o uso de extratos de plantas como cálice das flores de rosela, folhas de pimenta da Guiné, cascas de banana, tremoços, entre outros, sendo utilizados como inibidores de corrosão em vários materiais e meios (ácido, básico e neutro). O desempenho desses inibidores tem sido tipicamente avaliado usando medições de perda de massa e técnicas eletroquímicas, incluindo curvas de polarização e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) (Rocha & Gomes, 2017).

A atividade dos inibidores de corrosão pode ser causada pela presença de constituintes heterocíclicos como alcaloides e flavonoides, além de taninos, celulose e compostos policíclicos, que podem resultar na formação de uma película na superfície do metal, impedindo a corrosão (Raja & Sethuraman, 2008).

3.5 REVESTIMENTOS

Os revestimentos com o pré-tratamento adequado de superfície, oferecem excelente relação custo-benefício como método de proteção contra a corrosão de estruturas metálicas (Nguyen et al., 2020). Como resultado, eles são amplamente utilizados em diversos setores industriais para atingir o objetivo anticorrosivo em materiais metálicos. Esses materiais são usados nas superfícies de mercadorias como automóveis, aeronaves, navios, pontes, estruturas tubulares, dispositivos eletrônicos, edifícios, equipamentos industriais e outros itens. Os corantes também conferem qualidades estéticas como cor e um agradável acabamento decorativo, protegendo o substrato metálico de fenômenos corrosivos (Song & Feng, 2020).

A aplicação de algumas técnicas para retardar o processo corrosivo, que resulta em maior vida útil dos materiais, possibilita a utilização de materiais sujeitos à corrosão. Essas técnicas podem funcionar removendo um dos elementos necessários para que ocorra a corrosão, como o ânodo, o cátodo, o elemento eletrolítico ou o

circuito metálico. Uma dessas técnicas é a aplicação de revestimentos protetores, que assumem a forma de camadas feitas de materiais orgânicos, inorgânicos ou metálicos e capturam a superfície que precisa de proteção (Zimmermann, 2019).

Os revestimentos são considerados como uma barreira física entre o substrato e o ambiente, afetando diretamente qualquer possível fluxo iônico entre essas fases. Para garantir essa propriedade protetora, o bom desempenho desse revestimento depende principalmente de propriedades como: uniformidade, aderência e coesão. Desta forma, deve-se prever um revestimento uniforme e aderente ao metal após o processo de cura (Lyon et al., 2016).

Algumas características definem a capacidade do revestimento de melhorar a resistência do metal aos processos corrosivos. Dentre elas, destaca-se a resistência à água, intempéries, abrasão, produtos químicos, fungos e bactérias, além de altas temperaturas. Assim, dependendo do material utilizado, os revestimentos podem ser divididos em três grupos principais: orgânicos, inorgânicos e metálicos. (Al-Moubaraki & Obot, 2021).

3.5.1 Revestimentos poliméricos

Um revestimento de polímero é um revestimento ou tinta feita com polímeros que fornecem aderência e proteção contra corrosão. Para entender completamente um revestimento de polímero, é preciso compreender as ações de um polímero. Olhando para a definição de um polímero, um polímero é uma molécula feita da união de muitas moléculas pequenas chamadas monômeros. Esse tipo de reação química (ligando-se em uma molécula maior) cria o comportamento funcional dos revestimentos. Possuem têm propriedades únicas que podem ser adaptadas para diferentes usos. Os polímeros podem ser artificiais (sintéticos) e/ou naturais (borracha, amido, celulose e glicogênio, etc). Dependendo do uso desejado, eles podem ser usados para resistência a arranhões e abrasão, elasticidade ou fragilidade (Lima et al., 2012; Sharma et al., 2021).

Os revestimentos poliméricos estão substituindo os revestimentos de cromo e cádmio em parte devido à crescente preocupação com metais pesados e fatores ambientais. A utilização de polímeros especiais em revestimentos permite a criação de superfícies hidrofóbicas e a prevenção eficaz da aderência de diversas substâncias como adesivos/borracha/materiais sintéticos a essas superfícies. A alteração

direcionada da estrutura da superfície usando perfis de rugosidade definidos aumenta o efeito antiaderente reduzindo a área de contato (por exemplo, revestimento de Teflon, PTFE, PFA) (Sharma et al., 2021).

Um dos principais benefícios dos revestimentos poliméricos é a sua capacidade de proteger materiais contra a corrosão. Esses revestimentos formam uma barreira física entre a superfície do material e o ambiente corrosivo, impedindo que a umidade, substâncias químicas agressivas e agentes corrosivos entrem em contato direto com o substrato. Isso é particularmente importante em indústrias como a construção civil, petroquímica, automotiva e aeroespacial, onde a proteção contra corrosão é essencial para garantir a durabilidade e a integridade dos componentes e estruturas (Osswald & Hernández-Ortiz, 2006; Sharma et al., 2021).

A resistência ao desgaste e à abrasão, também é uma das características dos revestimentos poliméricos, prolongando a vida útil de superfícies sujeitas a fricção, atrito e impacto. Esses revestimentos atuam como uma camada protetora, absorvendo parte do impacto e minimizando os danos causados pela abrasão, o que é particularmente importante em aplicações industriais, como equipamentos de manuseio de materiais, máquinas industriais, tubulações e peças sujeitas a desgaste constante (Osswald & Hernández-Ortiz, 2006; Sharma et al., 2021).

Os revestimentos poliméricos também têm um papel significativo no fornecimento de isolamento elétrico e térmico. Esses revestimentos são aplicados em fios, cabos e componentes eletrônicos para evitar curtos-circuitos e fornecer proteção contra descargas elétricas. Além disso, eles também podem ser usados para melhorar as propriedades de isolamento térmico de superfícies expostas a altas temperaturas, como motores, caldeiras e componentes industriais (Osswald & Hernández-Ortiz, 2006; Sharma et al., 2021).

3.5.1.1 *Revestimentos poliméricos à base de água*

Os revestimentos poliméricos à base de água têm ganhado destaque devido às suas vantagens significativas em relação aos revestimentos à base de solventes tradicionais. Uma das principais vantagens dos revestimentos poliméricos à base de água é que eles possuem um teor muito baixo ou nenhum teor de compostos orgânicos voláteis (VOCs). Os VOCs são substâncias químicas prejudiciais à saúde humana e ao meio ambiente. Portanto, os revestimentos à base de água são

considerados mais seguros para os aplicadores, usuários e o meio ambiente em geral. Além disso, esses revestimentos contribuem para a redução da poluição atmosférica e para a conformidade com regulamentos ambientais mais rigorosos (Sharma et al., 2021).

Além de serem mais seguros e ambientalmente amigáveis, os revestimentos à base de água não sacrificam a qualidade e a durabilidade. Esses revestimentos podem fornecer proteção eficaz contra corrosão, abrasão, desgaste, raios UV e intempéries, garantindo a longevidade e a integridade dos substratos. Além de, geralmente possuírem tempos de secagem mais curtos em comparação com os revestimentos à base de solventes. Isso resulta em processos de produção mais rápidos e maior eficiência (Sharma et al., 2021).

Os revestimentos poliméricos à base de água são importantes devido às suas vantagens significativas em termos de segurança, sustentabilidade, facilidade de aplicação, desempenho, cura rápida e durabilidade. Esses revestimentos oferecem uma alternativa mais segura e ambientalmente amigável aos revestimentos à base de solventes, atendendo às demandas crescentes por práticas mais sustentáveis e regulamentações ambientais mais rigorosas.

3.6 COPOLÍMERO ESTIRENO-ACRILATO

O copolímero estireno-acrilato é um tipo de polímero obtido pela polimerização conjunta de monômeros de estireno e acrilato de metila ou acrilato de etila. Essa combinação de monômeros resulta em um copolímero (compostos de dois, ou mais, monômeros diferentes) com propriedades únicas que combinam as características do estireno e do acrílico (Burmistrov et al., 2022; Siljanovska Petreska et al., 2019).

O estireno é um monômero derivado do petróleo que confere ao copolímero estireno-acrilato boa resistência mecânica, rigidez e propriedades de processamento, como facilidade de moldagem por injeção. Além disso, o estireno contribui para a transparência e brilho do copolímero. O acrilato de metila ou acrilato de etila, por sua vez, é um éster do ácido acrílico. Esses monômeros conferem ao copolímero estireno-acrilato características como boa resistência à intempérie, durabilidade, resistência química e flexibilidade. Eles também ajudam a melhorar a aderência do copolímero a diferentes substratos (Burmistrov et al., 2022; Goulart, 2022).

As proporções relativas dos monômeros estirenos e acrilato na polimerização determinam as propriedades finais do copolímero estireno-acrilato. Por exemplo, um copolímero com uma maior proporção de estireno terá maior rigidez e resistência, enquanto uma maior proporção de acrilato resultará em maior flexibilidade e tenacidade. Uma das propriedades importantes dos copolímeros estireno-acrilato é sua alta temperatura de transição vítrea. Como resultado, eles tendem a ser duráveis e apresentam boa resistência à abrasão e boas propriedades mecânicas (Burmistrov et al., 2022).

O copolímero estireno-acrilato possui uma ampla gama de aplicações devido às suas propriedades combinadas. É comumente utilizado na indústria de revestimentos, onde é aplicado como tinta ou verniz em superfícies metálicas, plásticas e de madeira. Sua resistência química e à intempérie o tornam adequado para uso em ambientes externos. Além disso, o copolímero é utilizado na fabricação de produtos plásticos, como peças automotivas, utensílios domésticos, embalagens e displays. Sua transparência, brilho e capacidade de ser moldado tornam-no uma escolha popular para aplicações onde a estética é importante. Outra aplicação importante é na indústria de adesivos onde sua aderência a uma variedade de substratos, juntamente com suas propriedades mecânicas, torna-o adequado para formulações adesivas que precisam aderir a diferentes materiais (Burmistrov et al., 2022).

Além da versatilidade, o custo é outra vantagem significativa. O preço do estireno é menor do que os produtos químicos encontrados na família do acrilato, isso torna os polímeros estireno-acrilato alternativas econômicas aos acrílicos puros (Burmistrov et al., 2022; Goulart, 2022).

3.7 EMULSÃO

A emulsão como um sistema heterogêneo é uma mistura de duas fases líquidas imiscíveis, uma das quais é dispersa e a outra contínua; normalmente, as duas fases são feitas de água e óleo. Os componentes das dispersões coloidais são uma fase envolvendo as gotículas designadas externas, dispersantes ou contínuas, com um diâmetro particulado em torno de 0,1 a 10 μm , e uma fase dividida chamada interna, dispersante ou descontínua (Zanon, 2010).

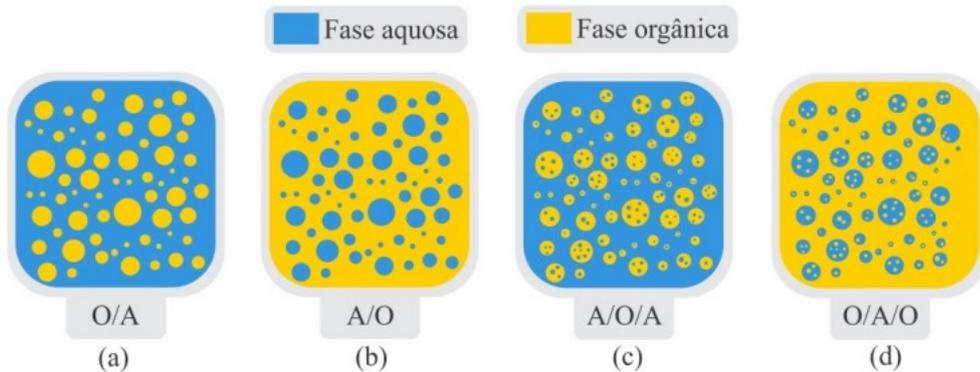
Podem ser classificadas como emulsões simples e múltiplas. As emulsões aquosas em óleo são consideradas emulsões simples. Elas são obtidas de gotículas de água distribuídas em fases contínuas de óleo, como leite, iogurte e cremes. Emulsões simples também podem ser do tipo óleo em água quando são feitas de ácidos graxos dispersos em fase contínua em base aquosa, como margarina e mel de manteiga. A estrutura de emulsões múltiplas é mais complexa; por exemplo, podem ser gotas de água dispersas em gotas de óleo, estando o óleo disperso em mais uma fase da emulsão conhecida como fase externa. As mais comuns apresentam como estrutura: água/óleo/água e óleo/água/óleo, muito utilizada no preparo de micro e nanoencapsulados hidrofílicos e lipofílicos, na forma sólida ou semi-sólida (Vianna Filho, 2009; Zanon, 2010).

As emulsões não são de ocorrência espontânea, e as condições termodinâmicas, características do método de preparação e a ordem de adição de cada componente, interferem diretamente nas propriedades do produto final. Sua estabilidade é decorrente da adição de agente tensoativos, que diminuem a tensão interfacial do sistema e forma um filme interfacial que apresenta propriedades eletrostáticas e estéricas envolto dos glóbulos da fase interna (Vianna Filho, 2009).

A homogeneização é uma etapa na formação de emulsões que envolve a mistura de dois líquidos imiscíveis usando energia mecânica aplicada por meio do uso de misturadores rotor-estator, homogeneizadores a altas pressões, emulsificantes ultrassônicos ou sistemas à base de membrana. Como resultado do impacto direto que os vários métodos de homogeneização têm nas dimensões das gotas e na estabilidade dos sistemas, obtêm-se várias propriedades físico-químicas das emulsões (Perrier-Cornet et al., 2005).

Normalmente, uma fase aquosa e uma fase orgânica compõem emulsões. A emulsão é conhecida como óleo em água (O/A) quando o óleo está no estado disperso e a água no estado contínuo, conforme mostra a Figura 3(a). Se o meio de dispersão for água e a fase contínua for óleo, Figura 3(b), a emulsão é conhecida como emulsão "aquosa em óleo" (A/O). Existem também emulsões múltiplas ou complexas; estes são formados por gotículas de água-óleo suspensas na fase aquosa (A/O/A) de gotículas de óleo de tamanhos variados. Por fim, também podem ser gotas de água dispersas em óleo com gotas de óleo em seu interior (O/A/O), Figura 3(d) (Shaw, 1992).

Figura 3 - Classificação das emulsões (a) A/O, (b) O/A, (c) A/O/A e (d) O/A/O



Fonte: (Friaça, 2020).

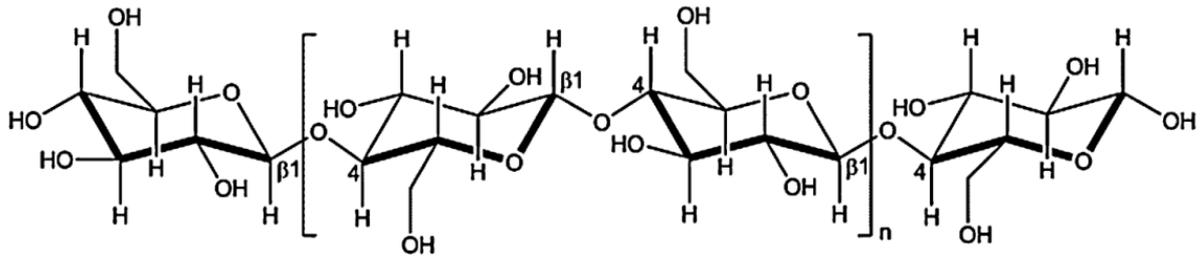
Como resultado da agitação do sistema, as emulsões A/O e O/A frequentemente se convertem em emulsões múltiplas; quanto mais perturbação forem aplicadas ao sistema, mais rápido esse tipo de emulsão se forma. Uma emulsão estável é aquela que mantém suas partículas dispersas em fase contínua por um período significativo sem separação de fases. As emulsões múltiplas são mais difíceis de separar do que as emulsões A/O e O/A porque são mais estáveis (Kokal, 2005).

De uma perspectiva termodinâmica, as emulsões são sistemas instáveis, como resultado da segunda lei da termodinâmica, que exige uma redução na área de superfície espontânea de sistemas contendo dois ou mais líquidos. Portanto, as emulsões só podem se formar quando algum tipo de energia é fornecido ao sistema, e se não houver um mecanismo para estabilizar as interfaces entre as gotas e a fase contínua, as fases irão se separar espontaneamente.

3.8 CELULOSE

A biomassa vegetal tem sido utilizada como material de construção e combustível para o fogo desde os primórdios da civilização. Até então, o leque de utilizações era drasticamente alargado dependendo do tipo da espécie vegetal da madeira, plantas e folhas a utilizar, a sua composição e finalidade, sendo a biomassa processada para refinamento e separação dos seus componentes para as mais diversas aplicações. A celulose tendo sua estrutura representada na Figura 4, se destaca como o principal constituinte da biomassa vegetal e um dos resíduos mais abundantes da Terra ($\sim 10^2$ toneladas) (Klemm et al., 2001).

Figura 4 - Representação estrutural da cadeia de celulose.



Fonte: (Klemm et al., 2001).

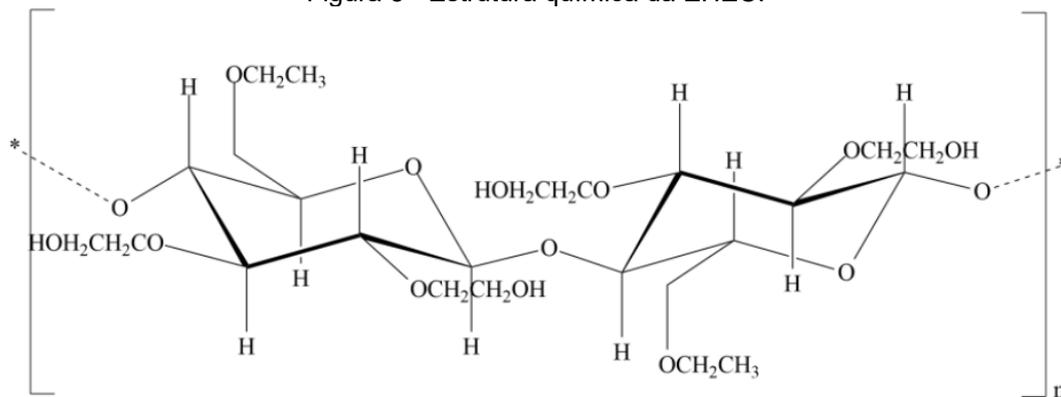
Esse biopolímero está associado a hemiceluloses (polissacarídeos com estruturas não cristalinas) e lignina (macromolécula fenólica altamente reticulada), e a proporção desses componentes na massa seca é de aproximadamente 40% de celulose, 30% de hemicelulose e 30% de lignina, excluindo presença de outros compostos. A biossíntese da celulose também pode ocorrer nas células de bactérias, fungos, algas e alguns animais marinhos, com diversas morfologias e de forma extremamente pura (Gandini & Lacerda, 2015).

Independentemente da origem, a estrutura molecular da celulose é linear e composta por unidades de β -D-glicopirranose com ligações glicosídicas $\beta(1-4)$ que possuem a conformação 4C_1 . Como resultado, seu ingrediente repetitivo é composto por duas unidades de glicose, especificamente a anidroglicose (AGU). Essa estrutura faz com que a primeira extremidade inicial da glicose, C_4 , seja um álcool enquanto a segunda, C_1 é a última unidade final da glicose, sendo um redutor de corante (Figura 4) (Ek et al., 2009).

3.9 ETIL(HIDROXIETIL) CELULOSE

A etil(hidroxietil) celulose (EHEC), com sua estrutura química retratada na Figura 5, é um derivado da celulose que foi modificado pela adição de unidades hidrofóbicas e hidrofílicas à matriz polimérica, por grupos etil e cadeias de óxido de etileno que proporciona maior solubilidade em água. Essas unidades normalmente são distribuídas aleatoriamente ou na forma de blocos, o que resulta em um complexo arquetônico onde emergem microdomínios hidrofóbicos (Zickuhr, 2022).

Figura 5 - Estrutura química da EHEC.



Fonte: (Zickuhr, 2022).

A solubilidade do EHEC tem um impacto significativo devido ao seu grau de substituição. As moléculas de água interagem mais fortemente com os grupos hidrofílicos ligados à cadeia principal, e a quantidade de grupos etileno oxigenados aumenta o grau de hidratação. Estudos têm demonstrado que grupos de etileno oxidantes, sejam eles grupos de etil ou hidroxietil, geram certa repulsividade mútua devido ao favorecimento de suas interações com a água. Isso resulta em uma dificuldade de interação entre as várias cadeias de EHEC, favorecendo a formação de estruturas menos rígidas (Zickuhr, 2022).

As mudanças estruturais do EHEC e suas conexões com outras moléculas permitem a formação de filmes. O desenvolvimento de microdomínios hidrofóbicos facilita a interação da cadeia polimérica com surfactantes, permitindo a formação de aglomerados micelares que envolvem substitutos de um ou mais componentes da cadeia da EHEC original e levam a um estado de transição sol-gel (Agrawal et al., 2020; Hedin et al., 2009).

Um aspecto importante é que a EHEC modificada é um derivado de um biopolímero, o que contribui para a obtenção de um material final com baixa toxicidade. Essa propriedade é relevante para aplicações em que se busca evitar a introdução de componentes prejudiciais ao meio ambiente ou à saúde humana (Zickuhr, 2022).

3.10 ANTIOXIDANTES

Devido à deterioração potencialmente rápida dos óleos, as indústrias estão trabalhando para estabelecer um controle sobre as alterações nos produtos derivados

de gorduras, óleos e alimentos gordurosos. Nesse contexto, os antioxidantes ocupam lugar de destaque. Sua eficácia como inibidor de reações oxidativas durante o armazenamento, processamento e uso de gorduras é indiscutível e conduz sua autorização como aditivos de uso restrito (Luzia, 2008; Rios & Penteado, 2003).

A atividade antioxidante está relacionada à inibição de corrosão devido ao papel dos antioxidantes na prevenção ou redução de reações químicas indesejáveis que levam à corrosão dos metais. A corrosão é um processo eletroquímico complexo que envolve a oxidação dos metais em contato com um meio corrosivo, geralmente envolvendo a presença de oxigênio e água. Os antioxidantes são compostos que possuem a capacidade de retardar ou inibir reações de oxidação, protegendo os materiais contra a corrosão. Eles atuam neutralizando os radicais livres e outras espécies reativas de oxigênio que são geradas durante o processo de corrosão. Ao interagir com as espécies reativas de oxigênio, os antioxidantes ajudam a estabilizar os intermediários reativos e impedir que danos adicionais ocorram à superfície metálica. Além disso, os antioxidantes podem formar camadas protetoras na superfície do metal, impedindo o contato direto com o meio corrosivo e reduzindo a taxa de corrosão. Portanto, a atividade antioxidante dos compostos presentes nos inibidores de corrosão está diretamente relacionada à sua capacidade de neutralizar os radicais livres e outras espécies reativas de oxigênio, bem como à sua capacidade de formar camadas protetoras na superfície metálica. Esses mecanismos de proteção contribuem para a inibição da corrosão e para a preservação da integridade e durabilidade dos materiais metálicos (Fernandes, 2019).

Os antioxidantes são classificados em dois grupos: os antioxidantes naturais, representados pelos tocoferóis, ácidos fenólicos e extratos de plantas como o alecrim e sálvia e os antioxidantes sintéticos, representados por Hidroxi-butil-anisol (BHA), t-Butil-hidroxi-hidroquinona e t-Butil-hidroquinona (TBHQ) (Nimet, 2009).

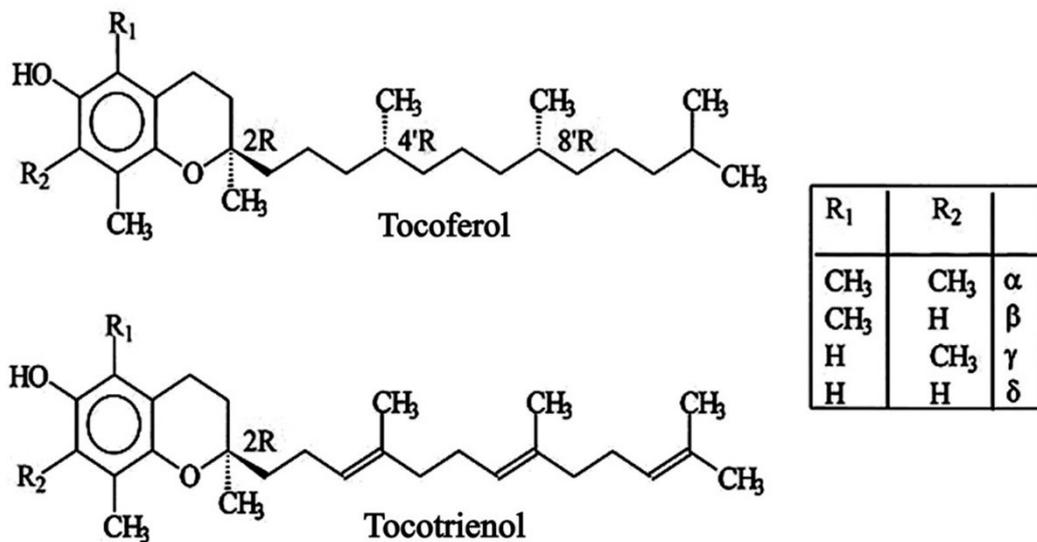
3.10.1 Antioxidantes Naturais

Os antioxidantes naturais mais bem estudados são os tocoferóis (vitamina E). A palavra geral "vitamina E" é usada para se referir a oito compostos diferentes conhecidos como α -, β -, γ - e δ - (alfa, beta, gama e delta) tocoferóis e tocotrienóis. A maioria dos óleos vegetais, gelatina de peixe, sementes oleaginosas, verduras, vegetais folhosos e alimentos de origem animal, principalmente ovos e peixes, contém

tocoferol. Assim, além de apresentarem altos níveis de tocoferóis e alguns tocotrienóis, os óleos dietéticos de plantas são amplamente consumidos em escala global, tornando-se um dos principais contribuintes para a ingestão de vitamina E pela população através da alimentação (Guinaz et al., 2009).

Os tocoferóis (Figura 6) são compostos contendo grupamentos metil-substituintes e cadeia lateral saturada, enquanto os tocotrienóis apresentam estrutura idêntica, exceto pela presença de três duplas ligações na cadeia carbônica (Guinaz et al., 2009).

Figura 6 - Estruturas químicas naturais do α -tocoferol.



Fonte: (Guinaz et al., 2009).

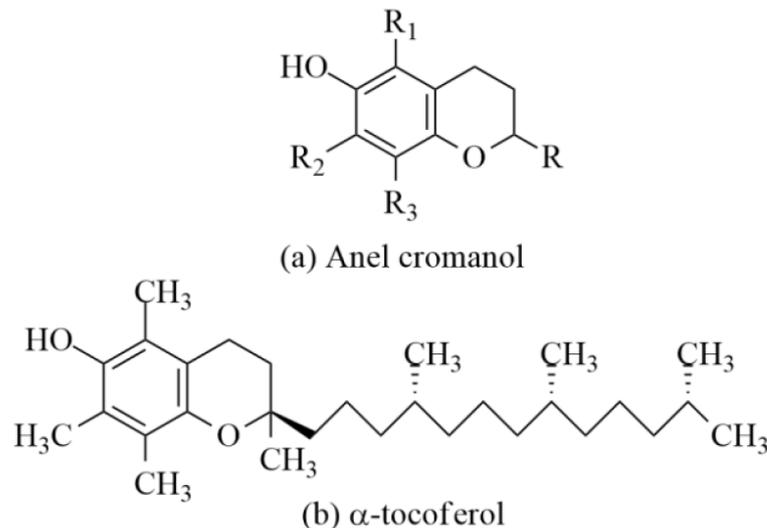
O tocoferol, chamado como o primeiro grupo e derivado do tocol, possui uma cadeia lateral saturada que contém 16 átomos de carbono. Esses quatro compostos de oito componentes são o α -tocoferol, β -tocoferol, γ -tocoferol e o δ -tocoferol. A diferença entre os tocoferóis e os tocotrienóis (segundo grupo) é que estes últimos possuem uma cadeia lateral saturada com 16 átomos de carbono. Outro fator que precisa ser levado em consideração são os vários isômeros de posição. Com base apenas nas substituições de grupos químicos feitas em locais diferentes do anel aromático, é possível determinar quais compostos serão (α , β , γ e δ tocoferóis e/ou tocotrienóis) (Cerqueira et al., 2007).

3.10.2 α -tocoferol

O mais prevalente e biologicamente ativo dos oito isômeros da vitamina E, o α -tocoferol é bem conhecido por sua capacidade de inibir os processos de oxidação lipídica. A atividade antioxidante desse grupo de compostos, principalmente do α -tocoferol, deve-se à sua capacidade de converter o hidrogênio fenólico de sua estrutura (Figura 7b) em radicais livres, interrompendo a reação em cadeia (Kamal-Eldin & Appelqvist, 1996).

As moléculas conhecidas como tocoferóis são formadas por dois anéis, chamado de anel cromanol, ligados a uma cadeia carbônica conhecida como phytyl, ilustrada na Figura 7a. O nome genérico para esta classe de moléculas naturais é vitamina E (Azzi, 2017; Engin, 2009).

Figura 7 - Estrutura química do anel cromanol (a) e da molécula α -tocoferol (b). $R_1 = \text{CH}_3$ ou H; $R_2 = \text{CH}_3$ ou H; $R_3 = \text{CH}_3$.



Fonte: (Zickuhr, 2022).

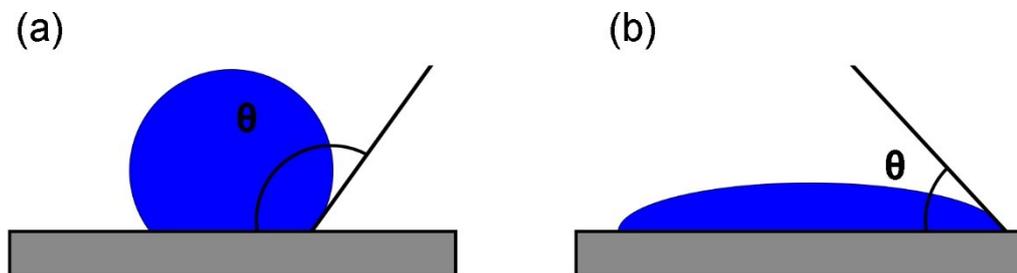
Em geral, as folhas, óleo de sementes e partes verdes das plantas contêm tocoferóis. O α -tocoferol aparece como um óleo de cor amarelada viscoso que é insolúvel em água, mas solúvel em solventes orgânicos, como óleos e gorduras (Motta, 2012).

3.11 MOLHABILIDADE

A molhabilidade é um parâmetro que descreve a capacidade de um líquido se espalhar sobre uma superfície. Quando o ângulo de contato é maior que 90° , a superfície é considerada hidrofóbica em relação a esse líquido, enquanto um ângulo inferior a 90° indica que a superfície é hidrofílica em relação ao líquido que a molha. É importante ressaltar que o comportamento de uma superfície pode variar em relação a diferentes líquidos que a molham, assim como diferentes superfícies podem exibir comportamentos distintos para o mesmo líquido que as molha (Guo et al., 2018).

O ângulo de contato pode ser definido como o ângulo que se forma na interface líquido/ar/superfície. Especificamente, é o ângulo formado entre um plano tangente a uma gota do líquido e um plano contendo a superfície de interesse, conforme pode-se observar na Figura 8, que ilustra mostrando o ângulo de contato de uma superfície hidrofóbica e uma hidrofílica, respectivamente (Schmitzhaus, 2020).

Figura 8 - Representação do ângulo entre a gota e a superfície; (a) hidrofóbica, (b) hidrofílica.



Fonte: Autor (2023).

A molhabilidade das superfícies desempenha um papel importante nos estudos de corrosão. Superfícies hidrofóbicas são menos suscetíveis a ataques corrosivos, pois o eletrólito aquoso tem dificuldade em molhar a superfície, o que impede a interação entre o substrato e o eletrólito. A formação de camadas finas de moléculas orgânicas por meio da adsorção na superfície metálica pode melhorar significativamente essa resistência. Aumentar a hidrofobicidade da superfície pode aumentar sua resistência à corrosão. Portanto, o objetivo da aplicação dessa técnica é avaliar se houve alteração na hidrofobicidade da superfície de aço após a exposição (Guo et al., 2018).

3.12 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

Os métodos de análise eletroquímica são cruciais para a compreensão dos processos de corrosão. A maior parte da corrosão metálica é causada por reações eletroquímicas na interface metal/solução elétrica. Elétrons são liberados pelo metal durante a corrosão (oxidação) e adquiridos pelos elementos durante a redução na solução corrosiva. Como resultado, há um fluxo de elétrons na reação de corrosão que pode ser medido e controlado eletronicamente. Portanto, métodos de experimentação eletroquímica controlada podem ser usados para caracterizar as propriedades de corrosão de ligas metálicas e componentes metálicos quando combinados com uma variedade de soluções eletrolíticas (Wolyneec, 2013).

3.12.1 Potencial de circuito aberto

O teste de corrosão eletroquímica mede o potencial de corrosão e a corrente das reações de oxidação e redução. O Potencial de circuito aberto (OCP), é a medida do potencial de equilíbrio do eletrodo de trabalho em relação a um eletrodo de referência, e esse potencial pode corresponder a um potencial de equilíbrio termodinâmico. Experimentalmente é obtido por uma medida potenciométrica (sem corrente elétrica), ou por uma medida voltamétrica (com corrente elétrica) através da interseção das curvas de polarização anódica e catódica (Wolyneec, 2013).

A imersão de um metal em solução eletrolítica, gera uma interface condutiva, resultante de uma distribuição não homogênea de cargas. Na superfície do metal, ocorre também a adsorção de moléculas do solvente, íons do eletrólito e de outras moléculas. Conseqüentemente, há uma diferença de potencial entre a solução e o metal, conhecida como OCP, que pode ser medida em relação a um eletrodo de referência, com auxílio de um potenciostato (Valeriano, 2012). O OCP é de grande importância para as análises eletroquímicas, pois é a partir desse potencial que se tem o potencial de início, ou seja, a mínima energia para poder iniciar o processo de oxidação. Por exemplo, os materiais metálicos que se passivam apresentam uma película fina de óxido em sua superfície, que quando são imersos em solução corrosiva, se dissolve, gerando assim uma variação acentuada do potencial de corrosão (Wolyneec, 2013).

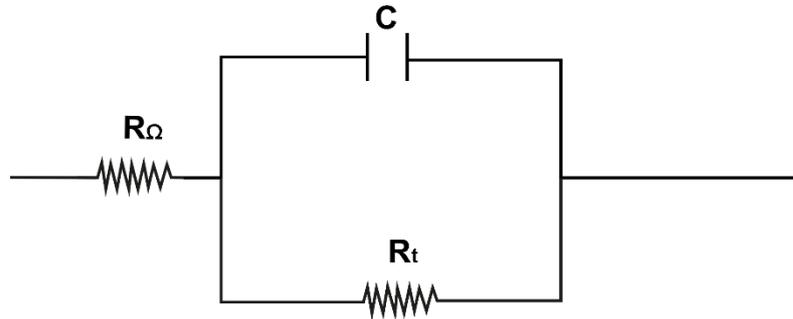
3.12.2 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

Análises da resistência associada a formação de produtos de corrosão, as características protetoras na superfície de materiais ou a influência e qualidade de revestimentos aplicados na superfície de um material, podem ser obtidos através de ensaios empregando a EIE (Woly nec, 2013).

Os ensaios de EIE medem a resistência à passagem de corrente do eletrodo de trabalho para o eletrólito e eletrodo auxiliar durante o ensaio eletroquímico. É uma análise que envolve a medição de corrente ao longo de uma faixa de frequência variável, após a aplicação de uma corrente de perturbação ou potencial senoidal, e leva em conta o ângulo de defasagem entre o potencial e a corrente. É uma técnica muito utilizada em estudos da corrosão quando empregado revestimentos e inibidores, pois são sistemas que não se alteram durante o tempo de medição (Carvalho et al., 2006).

Os dados experimentais do sistema eletroquímico estudado, obtidos pela análise de EIE, podem ser representados por um circuito elétrico equivalente, conforme a Figura 9. O circuito equivalente representa e correlaciona fenômenos eletroquímicos que ocorrem na célula eletroquímica, convertendo o sistema eletroquímico em um circuito físico (associação de capacitores e resistores), para estudo da capacitância (C) e resistência (R), ambos dependentes do potencial. Dessa forma, pode ser quantizada a resistência do eletrólito ou a capacitância da dupla camada elétrica, onde R_t representa o processo de transferência de carga, relação entre potencial e corrente, R_Ω a resistência da solução e C representando a capacitância associada a dupla camada elétrica. A partir dessa técnica pode-se obter uma visão detalhada das características elétricas da superfície do metal/revestimento (Carvalho et al., 2006; Woly nec, 2013).

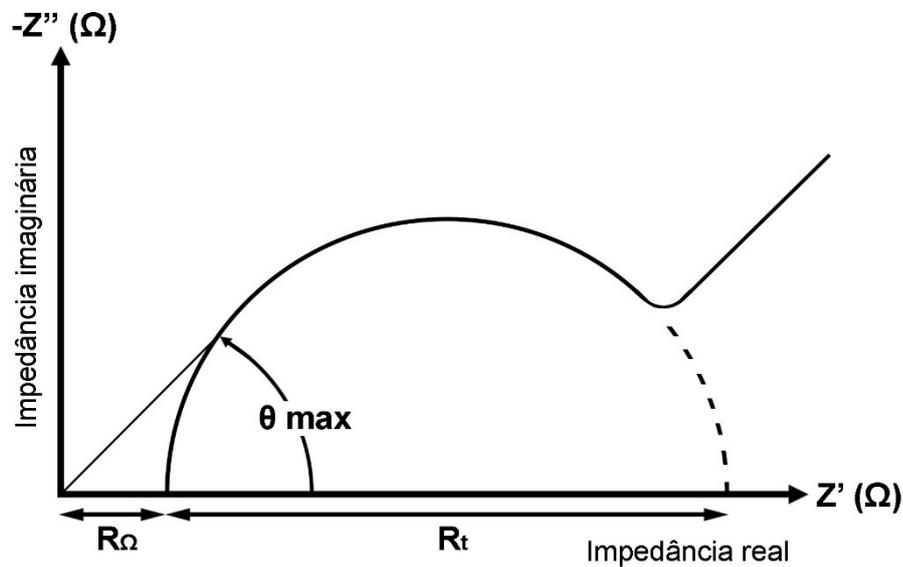
Figura 9 - Circuito elétrico equivalente para uma interface metal-eletrólito, representando a associação paralela de um resistor (R_t), um capacitor (C) e a resistência da solução (R_Ω).



Fonte: Autor (2023).

Os resultados são obtidos em função de uma frequência de um pequeno sinal de corrente alternada aplicado sobre o eletrodo de trabalho. Para dados experimentais a fórmula complexa de impedância $Z(j\omega) = Z' + jZ''$ tipicamente é utilizado na forma gráfica como função das variáveis Z' vs. $-Z''$, curva de Nyquist (Figura 10) (Carvalho et al., 2006; Wolyneec, 2013).

Figura 10 - Diagrama de Nyquist para um sistema eletroquímico simples.



Fonte: Autor (2023).

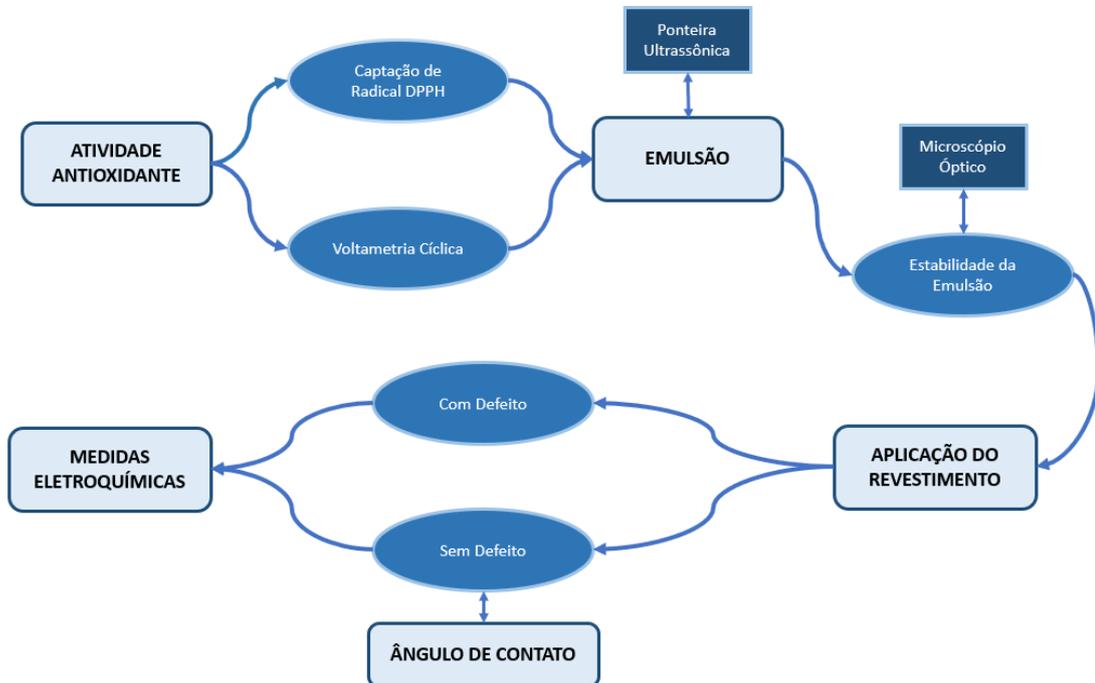
Ao analisar o semi-círculo, pode-se obter alguns parâmetros como a medida do diâmetro e a frequência de relaxação característica, no valor máximo do semicírculo. Considerando que a impedância tem característica de transporte de massa por difusão, em baixas frequências (Vergés, 2005). Portanto, através da análise por EIE, obtém-se dados das propriedades do sistema, como resistividade do

filme protetor, reatividade da interface, defeitos e aderência, que são dados de grande importância para a análise do estudo de revestimentos inibidores de corrosão. Mas para isso, é necessário propor circuitos equivalentes que possam modelar os resultados de impedância, em outras palavras, diferenciar entre a parte da impedância correspondente ao revestimento da parte correspondente ao substrato metálico (Carvalho et al., 2006).

4 METODOLOGIA

Para melhor entendimento do processo para análise do revestimento para inibição de corrosão, foi elaborado um fluxograma (Figura 11) para representar o procedimento experimental empregado na avaliação, detalhando as etapas sequenciais do experimento. O fluxograma serve como um guia visual para facilitar a compreensão do método utilizado e garantir a reprodutibilidade dos experimentos.

Figura 11 - Fluxograma do procedimento experimental empregado na avaliação do revestimento inibidor de corrosão.



Fonte: Autor (2023).

4.1 NORMAS ASTM

Para as análises de corrosão utilizou-se da norma ASTM G31, que estabelece parâmetros para os experimentos, descrevendo fatores que influenciam os testes de corrosão por imersão em laboratório (ASTM, 2021). Também foi seguida a norma NBR NM 87 (ABNT, 2000) para o aço carbono SAE 1020, essa norma designa a identificação numérica do aço carbono de acordo com a composição química. Sendo os dois primeiros algarismos, a classe do aço (1020), tendo teores de carbono entre 0,05% e 0,95% (ABNT, 2000).

4.2 ATIVIDADE ANTIOXIDANTE

A capacidade antioxidante do α -tocoferol foi avaliada utilizando duas técnicas distintas. Primeiramente, foi aplicado o método de captação do radical DPPH, um ensaio espectrofotométrico amplamente utilizado para determinar a capacidade antioxidante de alimentos e bebidas. Esse ensaio consistiu na mistura de uma solução contendo o radical livre DPPH com uma amostra contendo α -tocoferol, seguido pela medição da absorbância em um comprimento de onda específico. A redução na absorbância está relacionada diretamente com a capacidade antioxidante do α -tocoferol, indicando sua eficiência na neutralização de radicais livres (Benbouguerra et al., 2020).

De forma complementar, empregou-se a voltametria cíclica, uma técnica eletroquímica utilizada para caracterizar e determinar o teor de fenóis totais e a capacidade antioxidante total em diferentes amostras. Nesse método, a amostra contendo α -tocoferol foi submetida a variações controladas de potencial aplicado, enquanto a corrente elétrica resultante foi medida. Através da análise dos picos de corrente obtidas no voltamograma, é possível obter informações sobre a capacidade antioxidante do α -tocoferol e seu conteúdo total de fenóis.

A combinação dessas duas técnicas permite uma avaliação mais abrangente da capacidade antioxidante do α -tocoferol, fornecendo informações complementares sobre sua atividade antioxidante em diferentes sistemas. Enquanto o ensaio de captação do radical DPPH fornece uma medida indireta da capacidade antioxidante, a voltametria cíclica permite uma análise direta da resposta eletroquímica, fornecendo informações adicionais sobre os compostos fenólicos presentes e sua contribuição

para a capacidade antioxidante total do α -tocoferol (Alves et al., 2010; Benbouguerra et al., 2020).

4.2.1 Medida da capacidade de captação de radical DPPH

No teste de DPPH, a capacidade do α -tocoferol atuar como doador de átomos de hidrogênio ou elétrons na transformação do DPPH em sua forma reduzida, DPPH - H (difenilpicrilhidrazina), é avaliada por meio de medidas espectrofotométricas. O DPPH é um radical livre estável em temperatura ambiente que gera uma solução violeta em etanol. Na presença de componentes antioxidantes, o DPPH é reduzido, resultando em uma solução etanólica de cor amarelo pálido (Cansian et al., 2010).

Para a realização dos ensaios antioxidantes foram preparadas quatro soluções de α -tocoferol em etanol absoluto (Anidrol). A determinação da capacidade antioxidante foi realizada empregando a medida da extinção da absorção do radical 1,1-difenil-2-picril hidrazil (DPPH) (Sigma-Aldrich) em 515 nm, utilizando um espectrofotômetro UV-VIS 1800 (Shimadzu) (Cansian et al., 2010). Para a análise, 50 μ L da mistura do α -tocoferol diluído em etanol foram adicionados em 1450 μ L de uma solução etanólica de DPPH 0,1 mmol L⁻¹, deixando-se reagir no escuro por 30 minutos. As concentrações de α -tocoferol em cada ensaio correspondem a 232,16 μ g mL⁻¹, 174,18 μ g mL⁻¹, 116,0 μ g mL⁻¹ e 58,04 μ g mL⁻¹, respectivamente. A fim de comparar os dados obtidos, foi realizado, sob as mesmas condições, o ensaio com ácido ascórbico, empregado como padrão antioxidante. Como controle, foram medidas as absorbâncias de uma mistura sem o α -tocoferol, completando o volume com etanol. O percentual de captação do radical DPPH foi calculado em termos da porcentagem de atividade antioxidante (AA%), conforme a Equação 8, em que $A_{controle}$ representa a absorbância da medida do controle e $A_{amostra}$ a absorbância da amostra.

$$AA\% = \frac{(A_{controle} - A_{amostra})}{A_{controle}} \times 100\% \quad (\text{Equação 8})$$

4.2.2 Medidas voltamétricas para avaliar capacidade antioxidante

O α -tocoferol também foi investigado por meio da voltametria cíclica, que permite correlacionar os potenciais de oxidação com o mecanismo de ação

antioxidante de um determinado composto. Essa técnica é capaz de caracterizar eficientemente a capacidade redutora de um composto antioxidante (Kilmartin et al., 2001; Reis et al., 2009).

As análises eletroquímicas foram realizadas na concentração de 5 mg α -tocoferol, utilizando uma solução 0,025 mol L⁻¹ de hexafluorofosfato de tetrabutílamônio em diclorometano como eletrólito suporte. As medições de voltametria foram realizadas em um potenciostato/galvanostato tipo PGSTAT 204 (Metrohm). Os experimentos foram realizados em uma célula eletroquímica com volume de 5 mL de eletrólito, um eletrodo de carbono vítreo (eletrodo de trabalho), um eletrodo de Ag/Ag⁺ (o eletrodo de referência) e um eletrodo de platina (eletrodo auxiliar) sendo que a análise dos picos de corrente e potencial obtidos permite avaliar a capacidade antioxidante da amostra (Lino et al., 2014).

4.3 EMULSÕES

O inibidor escolhido foi o α -tocoferol, o dispersante utilizado para obtenção das microestruturas dispersas foi a EHEC modificada com ácido dodecanóico conforme descrito por Zickuhr (2022). Considerando que o objetivo do estudo é avaliar o uso do α -tocoferol como aditivo em revestimentos para inibir a corrosão metálica, é importante destacar que esse inibidor apresenta baixa polaridade e, conseqüentemente, baixa solubilidade. Portanto, para incorporar o α -tocoferol na matriz polimérica, adotou-se o método de emulsificação, que envolve a formação espontânea de sistemas interfaciais óleo-água por meio da auto-organização de moléculas tensoativas, resultando na dispersão de microestruturas (Daltin, 2011).

Para a obtenção da emulsão, foi utilizado 50 mg de EHEC modificada em 4 mL de água deionizada e 5 mg de α -tocoferol em 1 mL de etanol. A mistura ficou em agitação mecânica por 24h. Após isso, utilizou-se uma ponteira ultrassônica da U.S. SOLID® Ultrasonic Processor (Figura 12), para obter a emulsão com 8 mL de EHEC em 10 mg de α -tocoferol, com 35% da potência em um intervalo de 2 minutos.

Figura 12 - Ponteira Ultrassônica para realizar a emulsão.



Fonte: Autor (2023).

4.3.1 Estabilidade das emulsões

Devido à natureza termodinamicamente instável da mistura, foi necessário utilizar um agente emulsificante, que atua reduzindo a tensão interfacial entre as fases interna e externa, promovendo a miscibilidade das fases e garantindo a estabilidade da dispersão (Daltin, 2011).

A escolha da EHEC modificada foi baseada na sua estrutura molecular, que apresenta uma região apolar devido à modificação química realizada, bem como uma região polar, proveniente do polissacarídeo, que confere propriedades surfactantes à molécula. Essa característica torna a EHEC modificada adequada para atuar como um tensoativo, formando uma interface entre as fases apolar e polar.

A incorporação da EHEC modificada ao copolímero estireno-acrilato, é facilitada pela compatibilidade entre as duas substâncias poliméricas. Ambas apresentam afinidade molecular e interações favoráveis, o que promove uma boa miscibilidade entre os componentes e a formação de uma estrutura homogênea.

A estabilidade das emulsões foi avaliada utilizando um microscópio óptico (ZEISS AxioLab.A1) em três momentos distintos: um dia, uma semana e 22 dias após a preparação das emulsões. Esses momentos foram estabelecidos para monitorar o processo de estabilização em diferentes prazos, ou seja, curto, médio e longo prazo. A emulsão foi armazenada em frasco de vidro e coberto com papel alumínio para evitar reações com o ambiente.

Para a análise, foram preparadas amostras da emulsão a serem avaliadas em lâminas de vidro. As lâminas foram cuidadosamente limpas e secas antes da aplicação das amostras. Após a aplicação das emulsões nas lâminas, estas foram cuidadosamente seladas com uma lamínula para evitar a evaporação e a contaminação externa.

Utilizando lente objetiva de 50× e ajustando corretamente as configurações de iluminação, foram obtidas imagens das emulsões. Onde, foram analisadas e comparadas entre os diferentes períodos de tempo para determinar se houve alterações significativas na estabilidade das emulsões.

4.4 APLICAÇÃO DE REVESTIMENTO

Para o revestimento polimérico base, foi utilizado uma resina de dispersão aquosa de copolímero estireno-acrilato. Os estudos foram realizados revestindo os substratos metálicos com o polímero base ou com derivados modificados contendo a emulsão do inibidor. Os substratos metálicos utilizados consistiram em placas planas com dimensões de 45 mm × 27 mm × 1 mm, feitas de aço AISI 1020 conforme a norma NBR NM 87 (ABNT, 2000). Antes do revestimento, as amostras foram submetidas a um processo de lixamento com o objetivo de remover impurezas, defeitos, riscos e outros fatores indesejados. Para isso, foram utilizadas lixas d'água com granulometria de 120, 400 e 600, em etapas sucessivas. Após o lixamento, os corpos de prova foram lavados em água abundantemente e, em seguida, em etanol, a fim de remover qualquer gordura presente na superfície metálica.

Após a obtenção da emulsão, procedeu-se à mistura do polímero base com a emulsão do inibidor. Para essa etapa, foram utilizados diferentes teores de copolímero de estireno-acrilato e α -tocoferol emulsificado com EHEC, sendo empregados 95%, 90% e 85% de copolímero de estireno-acrilato, e 5%, 10% e 15% da emulsão (α -tocoferol em EHEC). A mistura foi submetida à agitação mecânica por um período de 30 minutos.

A aplicação dos revestimentos foi realizada através da deposição de uma camada homogênea com espessura de aproximadamente 1 mm na superfície das placas metálicas. Para delimitar a área de revestimento e controlar a altura da aplicação, as laterais dos substratos metálicos foram protegidas com fita adesiva.

Após a aplicação dos revestimentos, as amostras foram submetidas a um processo de secagem em forno a uma temperatura de 40 °C, durante um período de 24 horas.

Com o objetivo de estabelecer uma base de comparação, também foram obtidas amostras contendo apenas o aço e amostras com revestimento de resina do copolímero comercial, sem a presença da emulsão. Essas amostras serviram como controle para a avaliação do desempenho do sistema de emulsão.

4.4.1 Exposição com defeito mecânico

A fim de testar a eficiência do inibidor, expomos o revestimento a uma condição extrema, realizando um defeito mecânico na superfície, que pode ser vista na Figura 13. Afim de analisar se a exposição do aço seria bloqueada no processo corrosivo em um sistema com locais sem o inibidor. Para a exposição do aço, foi realizando um corte em forma de cruz empregado com o auxílio de um estilete.

Figura 13 - α -tocoferol emulsificado em EHEC, com defeito mecânico.



Fonte: Autor (2023).

4.5 ÂNGULO DE CONTATO

Foram conduzidos estudos sobre as propriedades de molhamento a fim de avaliar a hidrofobicidade das amostras contendo revestimentos de α -tocoferol emulsificado em EHEC nas concentrações de 5%, 10% e 15%, além da amostra contendo apenas o copolímero de estireno-acrilato. Para determinar os ângulos de contato estáticos, a forma das gotas foi analisada. Nesse processo, uma gota de 50 μ L de água destilada foi adicionada em cada superfície das chapas de aço com os

revestimentos aplicados, que foram posicionadas horizontalmente para capturar imagens. A medição dos ângulos de contato foi realizada utilizando o software ImageJ. Todas as medições foram conduzidas à temperatura ambiente e realizadas no mesmo instante da deposição da gota de água destilada.

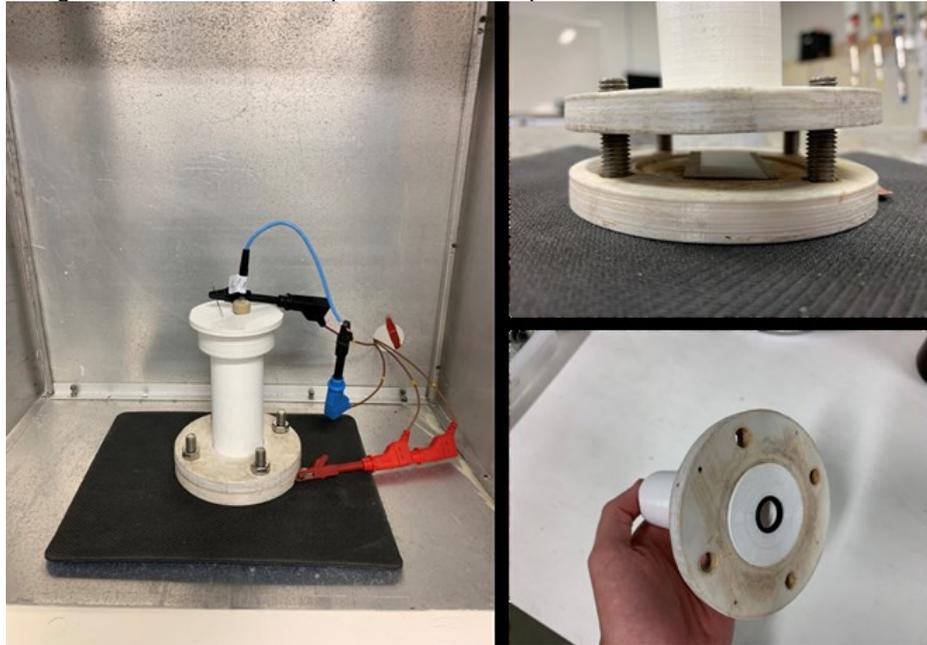
4.6 MEDIDAS ELETROQUÍMICAS

Para obter os resultados de resistência à corrosão, foram realizados ensaios de EIE, visando avaliar parâmetros do desempenho protetor do revestimento e construir um modelo de circuito equivalente para o estudo. Os espectros de impedância eletroquímica, também conhecidos como diagramas de Nyquist, são representados em termos de Z' (parte real) e $-Z''$ (parte imaginária) em um plano complexo. O diagrama de Nyquist permite observar a variação da resistência do sistema em um determinado intervalo de frequência de interesse. Graficamente, quanto maior o arco apresentado no espectro, maior é a resistência à transferência de cargas ou à passagem de corrente. Em altas frequências, a resistência apresentada é dominada pela resistência do eletrólito (R_s), enquanto em baixas frequências, a resistência do eletrólito é somada a resistência à transferência de carga (R_{ct}) (Wolyneq, 2013).

O gráfico de Bode é uma representação gráfica que apresenta a magnitude da impedância e o ângulo de fase em função da frequência. Ele também permite analisar as características eletroquímicas dos sistemas, fornecendo informações sobre a resistência à corrosão.

Com o objetivo de simular ambientes salinos com alta taxa de corrosão, foi selecionada uma solução de NaCl (3,5% m/v) como eletrólito para as medidas eletroquímicas. Foi utilizado um sistema eletroquímico de três eletrodos, conforme representado na Figura 14. Esse sistema consiste em um eletrodo de referência de prata/cloreto de prata (Ag/AgCl), um contra eletrodo de platina e as placas de aço como eletrodo de trabalho, com uma área de análise de 2,8 cm².

Figura 14 - Célula eletroquímica utilizada para as análises de OCP e EIE.



Fonte: (Muller, 2022).

As medidas de EIE e OCP foram realizadas utilizando o Potenciostato/Galvanostato Autolab modelo PGSTAT204 (Metrohm) equipado com um módulo de impedância. O software utilizado para aquisição e tratamento dos dados foi o NOVA 2.1.6.

Os inibidores de corrosão, neste caso compostos antioxidantes, desempenham um papel na proteção anticorrosiva, atuando por meio de um mecanismo de proteção anódica. A evidência desse mecanismo pode ser obtida por meio da análise dos valores e deslocamentos do potencial de circuito aberto em direção à região de enobrecimento, ou seja, a região de passividade. Portanto, a primeira técnica de caracterização utilizada para avaliar a capacidade de inibição do processo corrosivo pelo α -tocoferol foi a medição do OCP. Antes da obtenção dos espectros de impedância, o OCP foi medido por um intervalo de tempo de 300 segundos. Todas as medidas foram conduzidas dentro de uma gaiola de Faraday fechada, garantindo um ambiente controlado para os experimentos.

As leituras de EIE foram realizadas na faixa de frequência de 10 mHz a 100 kHz, com 10 pontos por década. Uma amplitude de 10 mV foi aplicada a partir do OCP médio. Esses parâmetros permitem obter informações abrangentes sobre a resposta eletroquímica do sistema em diferentes frequências e amplitudes.

Todos os ensaios foram conduzidos em temperatura ambiente, com as amostras imersas em uma célula contendo a solução de NaCl 3,5% (m/v). Essa concentração de eletrólito foi selecionada para simular um ambiente corrosivo com alta taxa de corrosão, possibilitando a avaliação do desempenho do sistema de inibição de corrosão.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 CAPACIDADE ANTIOXIDANTE

5.1.1 Captação de radical DPPH

Os resultados obtidos após a determinação da atividade antioxidante do α -tocoferol em diferentes concentrações estão apresentados na Tabela 1. Os dados demonstram que o percentual de atividade antioxidante aumenta de forma proporcional à concentração de α -tocoferol adicionado, alcançando o valor máximo de 29,98% para uma concentração de 232,16 $\mu\text{g mL}^{-1}$. Esses resultados indicam uma relação linear entre a atividade antioxidante e a concentração.

Além disso, com base nessa correlação, foi possível determinar o parâmetro IC_{50} , que representa a concentração de α -tocoferol necessária para atingir 50% de atividade antioxidante. Esse valor é um indicativo da eficácia do α -tocoferol como antioxidante, permitindo uma avaliação quantitativa da sua capacidade de neutralizar os radicais livres gerados pelo DPPH (Cansian et al., 2010).

Tabela 1 - Porcentagem de neutralização (AA%) e absorção do DPPH do α -tocoferol.

Concentração ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	Absorbância	AA%
58,04	0,542	9,21
116,00	0,491	17,75
174,18	0,458	23,28
232,16	0,418	29,98

Fonte: Autor (2023).

A correlação entre a atividade antioxidante (%) e a concentração de α -tocoferol utilizado ($y = 0,1168x + 3,1043$) com $R^2 = 0,9925$ forneceu um IC_{50} de 401,50

$\mu\text{g mL}^{-1}$, que é a concentração de α -tocoferol necessária para atingir 50% de atividade antioxidante (Cansian et al., 2010).

No entanto, o mesmo ensaio, utilizando a mesma metodologia, foi realizado para o ácido ascórbico, em diferentes concentrações estão apresentados na Tabela 2, resultando em um valor de IC_{50} de $377,17 \mu\text{g mL}^{-1}$, considerando a correlação entre a atividade antioxidante (%) e a concentração de ácido ascórbico utilizado ($y = 0,1367x - 1,5601$) com $R^2 = 0,9965$.

Tabela 2 - Porcentagem de neutralização (AA%) e absorção do DPPH do ácido ascórbico

Concentração ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	Absorbância	AA%
56,78	0,540	6,57
113,56	0,502	13,15
171,02	0,449	22,32
227,12	0,408	29,41

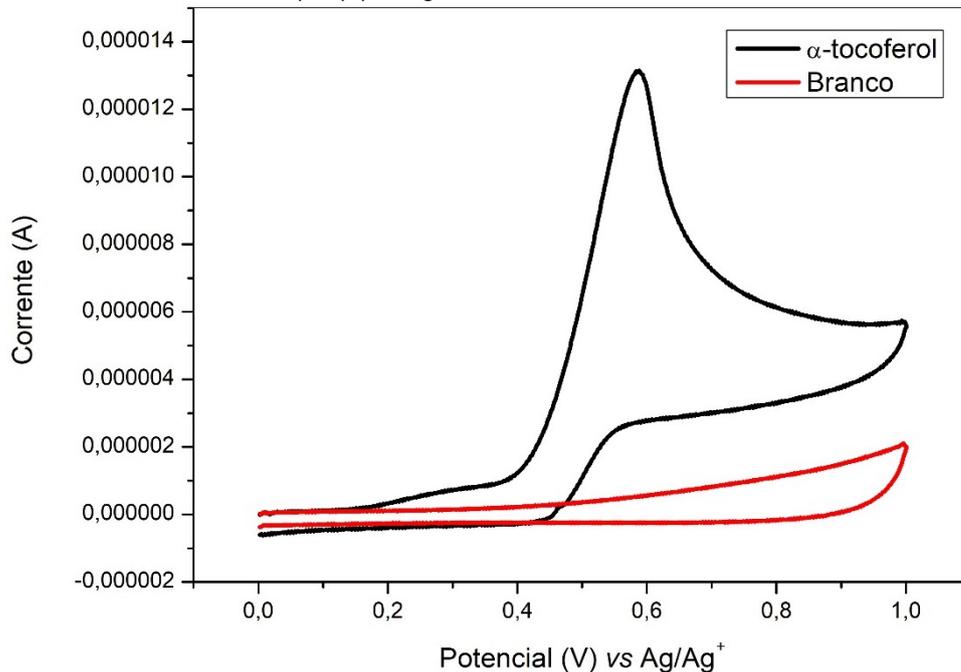
Fonte: Autor (2023).

Esses resultados indicam que, embora a atividade antioxidante do α -tocoferol ($\text{IC}_{50} = 401,50 \mu\text{g mL}^{-1}$) seja inferior aos padrões de comparação como o ácido ascórbico ($\text{IC}_{50} = 377,17 \mu\text{g mL}^{-1}$), sendo uma referência na literatura como um bom antioxidante, ainda é detectável. Isso sugere que o α -tocoferol pode desempenhar um papel como antioxidante natural e pode ser aplicado na inibição da corrosão metálica. Além disso, o uso do α -tocoferol como antioxidante apresenta uma vantagem em relação aos antioxidantes sintéticos, uma vez que é uma alternativa mais segura.

5.1.2 Medidas voltamétricas

Através da análise dos valores de potencial anódico obtidos no voltamograma cíclico, é possível estabelecer uma correlação com as propriedades antioxidantes dos compostos fenólicos. No caso específico do α -tocoferol, o pico de oxidação foi observado em um potencial de $0,584 \text{ V vs. Ag/Ag}^+$ (Figura 15). Esse valor está em concordância com a literatura, que relata um pico de oxidação do α -tocoferol em potenciais de aproximadamente $0,7 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ (Paludo et al., 2014).

Figura 15 – Voltamograma cíclica obtido para análise (–) Branco (0,025 mol L⁻¹ de Hexafluorofosfato em 10 mL de Etanol 95%) e (–) 5 mg de α -tocoferol com velocidade de varredura de 100 mV s⁻¹.

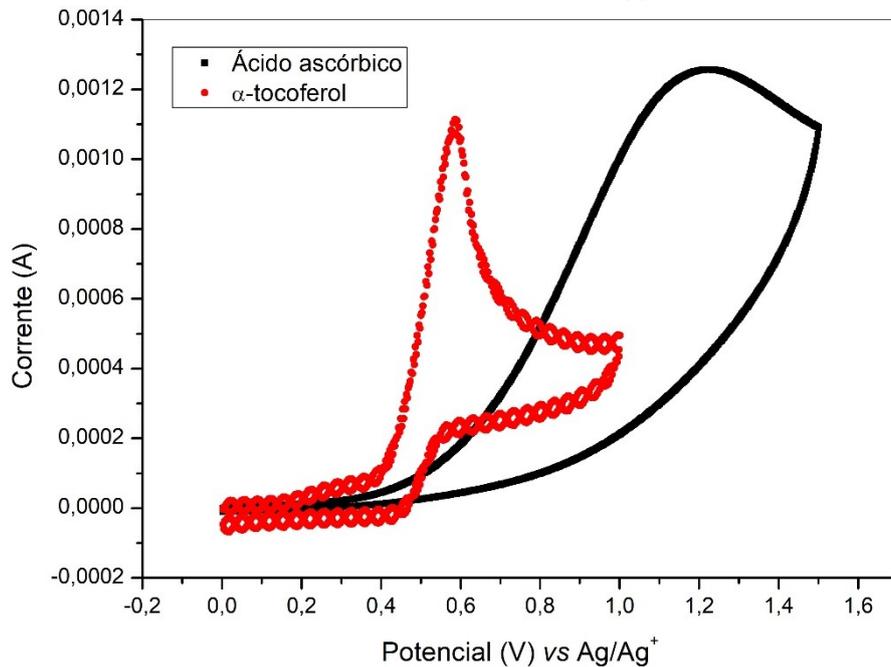


Fonte: Autor (2023).

Compostos que apresentam uma alta capacidade de eliminação de radicais tendem a ser oxidados em potenciais relativamente baixos. No entanto, os compostos fenólicos com baixo potencial redutor são os agentes redutores mais eficazes e, por meio de autooxidação, podem desencadear atividade pró-oxidante. Compostos de baixo potencial anódico (<0,45 V) atuam na prevenção da oxidação no meio, enquanto compostos com alto potencial anódico (>0,45 V) exibem propriedades pró-oxidantes (Simić et al., 2007).

O ácido ascórbico é um composto tido como excelente antioxidante (Cansian et al., 2010), dessa forma foram empregados como padrão para comparar a atividade antioxidante do α -tocoferol. Na Figura 16, estão representados os voltamogramas cíclicos para os dois compostos, sendo os valores de potencial medidos para o ácido ascórbico de 0,98 V vs. Ag/Ag⁺.

Figura 16 – Voltamograma cíclico obtido para análise (■) Ácido Ascórbico e (●) de α -tocoferol com velocidade de varredura de 100 mV s^{-1} .



Fonte: Autor (2023).

O poder redutor de uma amostra é determinado por meio de dois parâmetros: o potencial de pico anódico, que reflete o potencial redox do composto em análise, e o valor de corrente de pico. Quanto menor o valor do pico de corrente, maior é a capacidade da amostra de doar elétrons. Em amostras biológicas, a presença de diferentes compostos com picos próximos pode resultar na sobreposição dos picos de corrente anódica, formando um pico composto por diferentes antioxidantes, cujo valor de pico é característico e dependente da concentração de cada antioxidante presente. Além disso, o valor da corrente de pico anódica está relacionado à concentração dos antioxidantes que compõem cada pico de corrente anódica (Gandra et al., 2004).

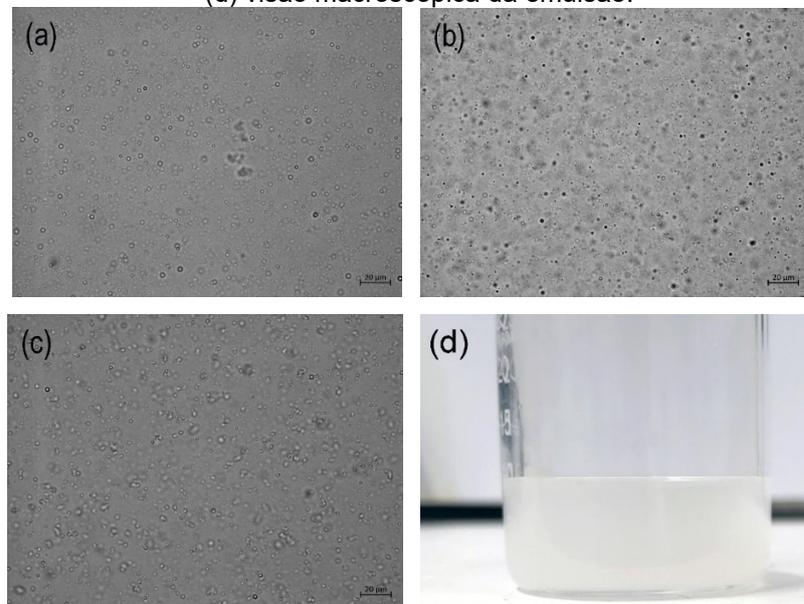
Com isso, pela Figura 16, constatou-se um deslocamento do potencial de pico para valores mais negativos do α -tocoferol, acompanhado por uma leve variação na corrente. Além disso, foi observado um pico de oxidação distintamente definido no voltamograma cíclico do α -tocoferol, indicando a ocorrência de uma reação eletroquímica específica relacionada à sua oxidação. Esse pico de oxidação reflete a resposta eletroquímica característica do α -tocoferol nas condições experimentais empregadas. A forma bem definida do pico sugere uma resposta eletroquímica claramente discernível e pode ser interpretada como evidência da presença do α -tocoferol e sua capacidade de sofrer oxidação eletroquímica.

A partir dos resultados obtidos nos ensaios de voltametria cíclica e captação de radical DPPH, é possível categorizar o α -tocoferol como um composto pró-oxidante, com base no seu valor de potencial de 0,584 V vs. Ag/Ag⁺. Além disso, os valores de potencial de início da oxidação estão próximos aos valores obtidos para os padrões de antioxidantes, o que confirma o comportamento observado.

5.2 ESTABILIDADE DAS EMULSÕES

O estudo da estabilidade preliminar das emulsões (Figura 17 (d)) foi conduzido utilizando um microscópio óptico (ZEISS AxioLab.A1) com uma lente de aumento de 50 \times . A análise foi realizada por meio da captura de imagens dos sistemas em repouso, ou seja, sem agitação, nas amostras designadas como Figura 17 (a) (1 dia após a emulsão), Figura 17 (b) (7 dias após a emulsão) e Figura 17 (c) (22 dias após a emulsão).

Figura 17 - Estabilidade da emulsão vista por microscópio óptico (ZEISS AxioLab.A1). (a) 1 dia após a emulsão, (b) 7 dias após a emulsão (c) 22 dias após a emulsão, todas com lente objetiva de 50x e (d) visão macroscópica da emulsão.



Fonte: Autor (2023).

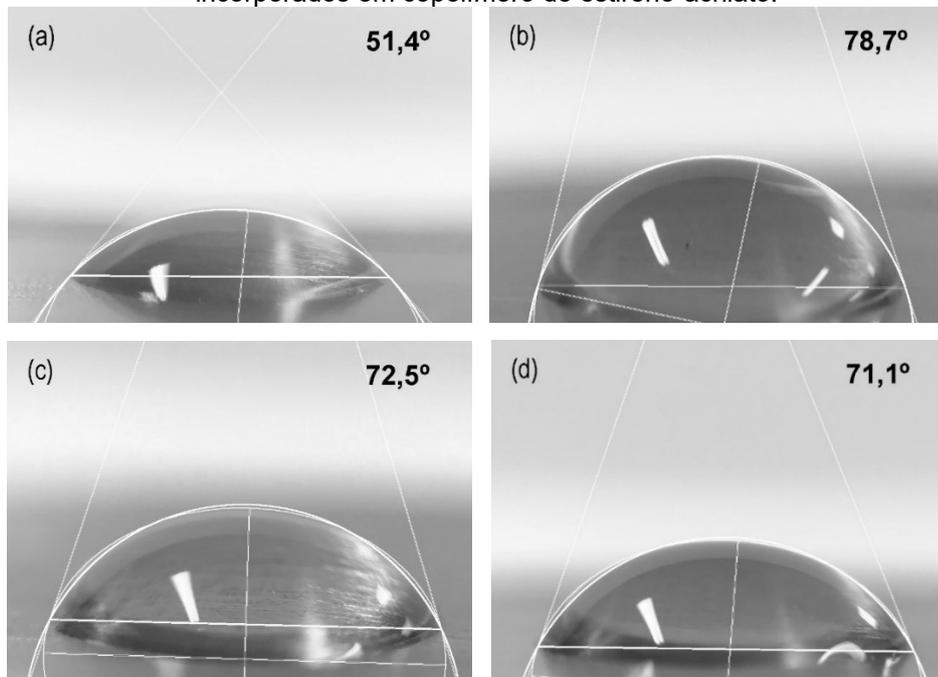
As amostras foram visualmente examinadas em busca de sinais de instabilidade, como a formação de camadas distintas, sedimentação, coalescência de gotículas, floculação ou aglomeração. O aumento de 50 \times proporcionou uma visão detalhada das características das emulsões e permitiu identificar qualquer alteração

ou instabilidade na sua estrutura. Os resultados obtidos indicaram que não houve alteração aparente entre as amostras. Isso significa que, mesmo após os diferentes intervalos de tempo decorridos desde a emulsificação, não foram observadas mudanças visíveis na estrutura e na aparência das emulsões. Essa constatação sugere que as emulsões mantiveram sua homogeneidade e estabilidade preliminar ao longo do período analisado. A ausência de alterações visíveis, como separação de fases, coalescência ou aglomeração de gotículas, indica que as emulsões foram capazes de manter sua estrutura dispersa de forma consistente.

5.3 ÂNGULO DE CONTATO

O ângulo de contato da água pura em amostras de aço foi medido para investigar a hidrofobicidade de superfícies revestidas do copolímero de estireno-acrilato com α -tocoferol emulsificado em EHEC e apenas com copolímero de estireno-acrilato. A Figura 18 ilustra as medições do ângulo de contato para a água na superfície do aço com os revestimentos.

Figura 18 - Imagens de uma gota de água destilada nas superfícies de (a) aço com copolímero, (b) 5% de α -tocoferol/EHEC, (c) 10% de α -tocoferol/EHEC e (d) 15% de α -tocoferol/EHEC todos incorporados em copolímero de estireno-acrilato.



Fonte: Autor (2023).

De acordo com a análise de molhabilidade, o aço apenas com o copolímero de estireno-acrilato obteve o menor valor de $51,4^\circ$, enquanto a superfície de aço com 5% α -tocoferol emulsificado em EHEC em resina de copolímero de estireno-acrilato apresentou o maior valor de $78,7^\circ$.

Portanto, a medição do ângulo de contato revela ser uma abordagem funcional para entender o efeito das composições químicas das superfícies sólidas na molhabilidade (Karthik et al., 2016). Valores mais altos do ângulo de contato da água na superfície revestida com 5% de α -tocoferol emulsificado em EHEC indicam uma redução de característica hidrofílica do revestimento, ou seja, a superfície é menos propensa à água. Foi relatado que o ângulo de contato da água (propriedade de molhamento) em revestimentos orgânicos desempenha um papel vital na determinação de suas propriedades de resistência à corrosão (Hamidon & Hussin, 2020). Assim, pode-se deduzir que o revestimento de α -tocoferol emulsificado em EHEC na superfície de aço proporcionou a redução de característica hidrofílica.

E as amostras com percentuais de 10% e 15% apresentaram uma redução no ângulo de contato comparada com a amostra de apenas 5%. O que demonstra que as amostras com maior concentração de α -tocoferol emulsificado em EHEC apresentam uma maior capacidade de molhar a superfície. Essa redução no ângulo de contato pode ser atribuída a diferentes fatores, como a diminuição da tensão superficial do líquido com a adição da EHEC, o que facilita a sua propagação na superfície.

5.4 ANÁLISES ELETROQUÍMICAS

5.4.1 Potencial de circuito aberto

Os valores de OCP do aço revestido com as diferentes composições estudadas, quando as amostras foram imersas em uma solução de NaCl 3,5% (m/v), estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 - Valores de OCP para aço carbono com diferentes revestimentos em meio de NaCl 3,5% (m/v).

Amostra	OCP (V) vs. Ag/AgCl
Sem revestimento	-0,554
Com copolímero	-0,397
Copolímero + 5% α -tocoferol	-0,207
Copolímero + 10% α -tocoferol	-0,216
Copolímero + 15% α -tocoferol	-0,219

Fonte: Autor (2023).

A placa de aço carbono sem revestimento apresentou o menor valor de OCP, o que era esperado devido à falta de proteção. Por outro lado, as amostras contendo apenas o copolímero mostraram um aumento no potencial, indicando algum efeito de proteção. No entanto, nas amostras com concentrações crescentes de α -tocoferol, observou-se um aumento mais significativo nos potenciais. Isso estava de acordo com as expectativas, uma vez que o α -tocoferol é conhecido por sua atividade antioxidante, que pode contribuir para a prevenção da corrosão.

A classificação de um composto como inibidor do tipo anódico ou catódico é determinada pelo deslocamento do OCP em relação à amostra de referência (aço), sendo considerado significativo quando ocorre um deslocamento mínimo de 85 mV (Muller, 2022). Os resultados obtidos revelam que as composições estudadas reduzem tanto a dissolução anódica do ferro quanto a reação de desprendimento de hidrogênio, resultando em alterações notáveis nos valores de OCP. Na presença do α -tocoferol, todas as amostras mostraram um deslocamento positivo do potencial, variando de -0,559 V vs. Ag/AgCl para a amostra exposta de aço, -0,397 V vs. Ag/AgCl para a amostra com copolímero e, especialmente, -0,207 V vs. Ag/AgCl para a amostra com α -tocoferol. Portanto, o α -tocoferol pode ser classificado como um inibidor do tipo anódico.

No caso específico dos inibidores anódicos, eles atuam preferencialmente na superfície metálica, reduzindo a taxa de dissolução anódica do material. Isso pode ocorrer por meio da formação de uma camada protetora na superfície metálica, que pode ser adsorvida ou reagir com os produtos da corrosão, formando um filme passivo ou um complexo estável (Rocha, 2013; Silva, 2013).

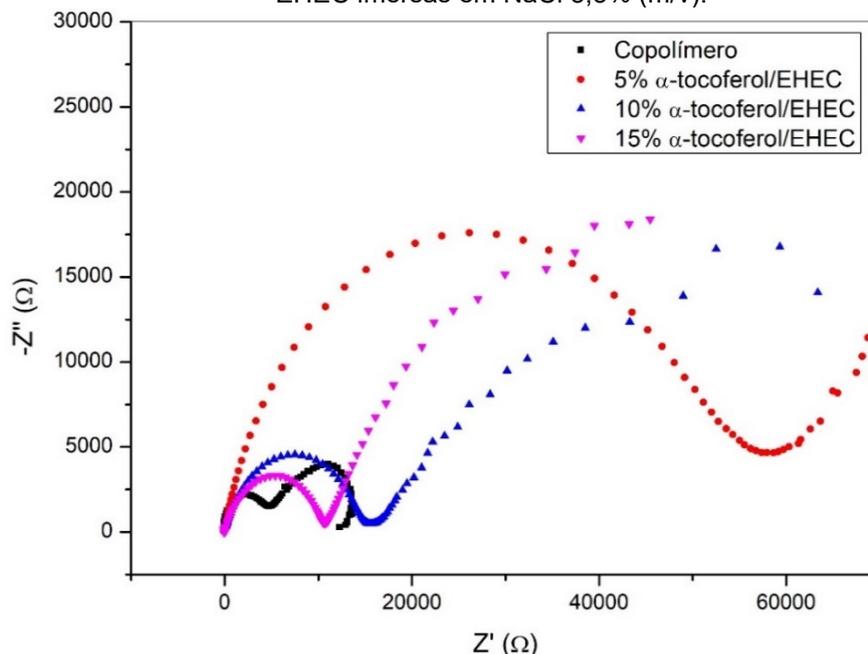
Quando o inibidor é adicionado, ocorre uma interação entre ele e a superfície metálica, resultando em uma diminuição da taxa de oxidação do metal. Essa interação pode ocorrer por adsorção física ou reações químicas na interface metal-inibidor. A redução na taxa de oxidação leva a um deslocamento do potencial de corrosão para valores mais positivos, indicando uma melhoria na proteção contra a corrosão (Rocha, 2013).

Portanto, o acréscimo de inibidores de corrosão, como o α -tocoferol, resulta em um deslocamento positivo do potencial de corrosão, refletindo uma maior proteção anticorrosiva e uma menor tendência à corrosão do material.

5.4.2 Espectroscopia de impedância eletroquímica

Os resultados da análise de EIE foram obtidos e estão representados nas Figuras 19, 20 e 21. Os dados foram apresentados tanto no formato do diagrama de Nyquist quanto no formato do módulo de Bode. Neste estudo, foram analisadas três condições: o aço com revestimento apenas do copolímero, três composições diferentes contendo α -tocoferol e os revestimentos com defeitos mecanicamente induzidos para expor a região ao eletrólito.

Figura 19 - Diagrama de Nyquist para as diferentes composições de α -tocoferol emulsificado em EHEC imersas em NaCl 3,5% (m/v).



Fonte: Autor (2023).

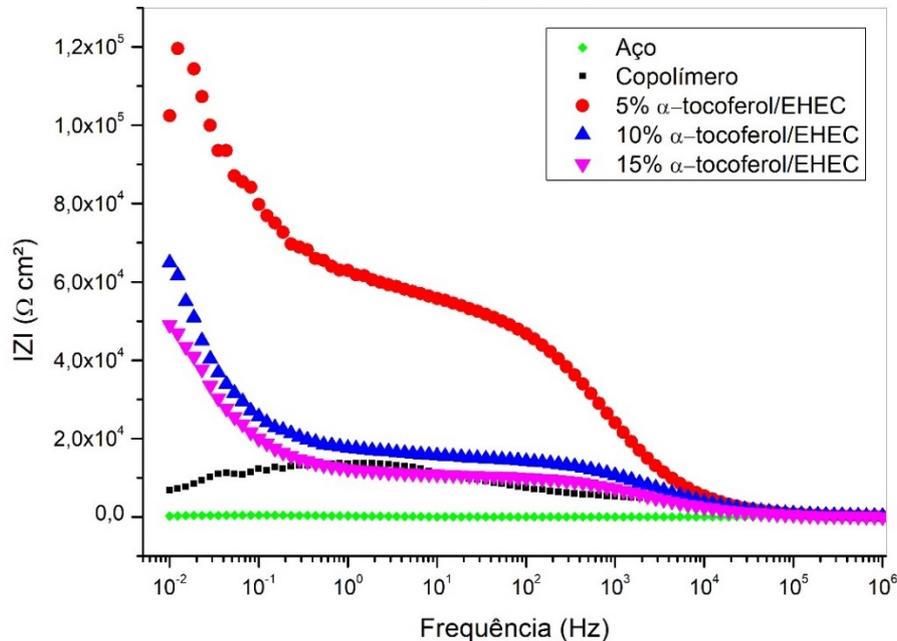
Através dos diagramas de Nyquist e módulo de Bode, é possível investigar e comparar o desempenho desses revestimentos em termos de resistência à corrosão. Como observado na Figura 19, as amostras contendo o inibidor emulsionado na composição, é possível observar um significativo aumento do arco capacitivo, indicando que a resistência à polarização aumenta com a presença do α -tocoferol emulsionado, sugerindo um menor fluxo de elétrons na interface metal/revestimento, resultando em uma maior proteção contra a corrosão (Muller, 2022). Este arco indica a relaxação da dupla camada elétrica e está associado a uma constante de transferência de carga.

Foi observado que o α -tocoferol emulsificado em EHEC com uma concentração de 5% exibiu uma capacidade superior de inibir a corrosão em comparação com o α -tocoferol com 10% e 15%. Essa diferença pode ser atribuída a várias razões. Primeiramente, a distribuição e dispersão do α -tocoferol emulsificado em EHEC na matriz polimérica do copolímero de estireno-acrilato podem ser mais eficientes quando a concentração é de 5%, resultando em uma maior eficiência de proteção contra a corrosão. Em contraste, uma concentração de 15% pode levar a uma maior aglomeração ou segregação do α -tocoferol, reduzindo sua eficácia como inibidor de corrosão produzindo porosidade na superfície. Além disso, concentrações mais altas de α -tocoferol emulsificado em EHEC podem interferir nas propriedades da matriz polimérica, afetando negativamente a adesão ou integridade do revestimento (Sabirneeza et al., 2015; Tasić et al., 2019). Isso pode comprometer a proteção contra a corrosão, mesmo quando uma maior concentração de α -tocoferol está presente.

Através dos diagramas de módulo de Bode, é possível obter uma visualização mais detalhada do comportamento dos revestimentos, uma vez que os pontos são distribuídos igualmente ao longo das frequências. Esses diagramas também fornecem explicitamente os valores de frequência, permitindo uma análise mais precisa do sistema (Ribeiro et al., 2015). Ao observar a Figura 20, nota-se que o corpo de prova revestido apenas com o polímero base apresenta valores de módulo de impedância ($|Z|$) maiores do que o aço sem revestimento. Isso indica que o revestimento por si só proporciona uma certa proteção anticorrosiva. Por outro lado, os corpos de prova contendo α -tocoferol emulsionado em EHEC mostram os maiores valores de $|Z|$ na região de baixa frequência (10 mHz), destacando-se a amostra com 5%, que apresenta o maior valor de $|Z|$. Isso indica uma maior eficiência protetora anticorrosiva

proporcionada por essa composição específica quando aplicada como revestimento. Corroborando com os resultados obtidos pelos diagramas de Nyquist.

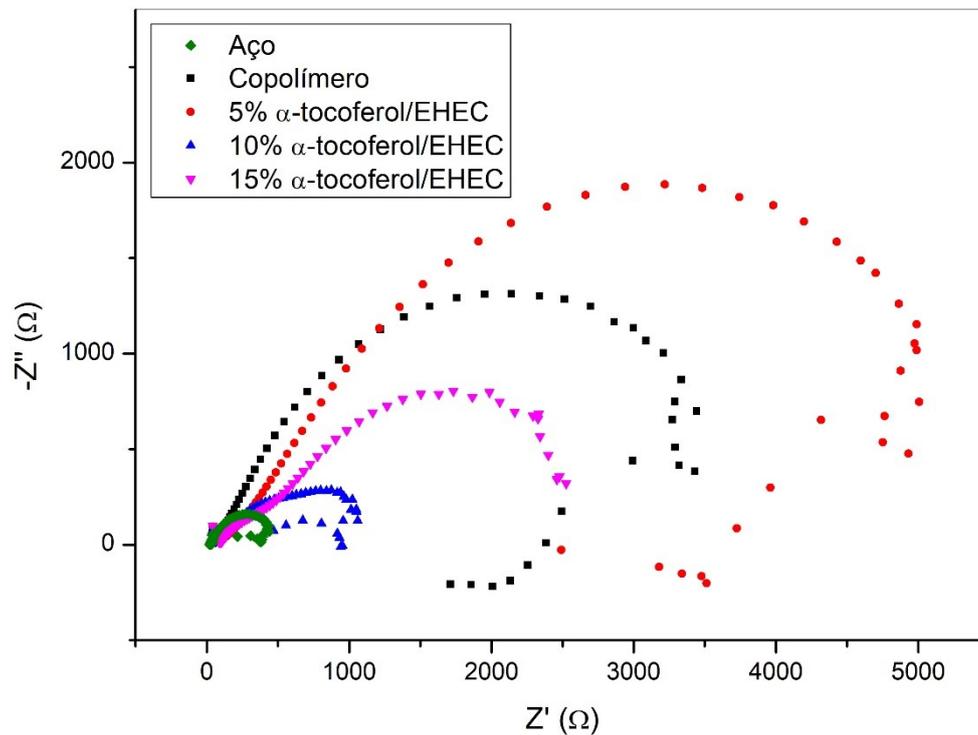
Figura 20 - Diagrama de Bode módulo para as diferentes composições de α -tocoferol imersas em NaCl 3,5% (m/v).



Fonte: Autor (2023).

Na Figura 21, as amostras contendo o inibidor emulsionado na composição, porém com defeito, mostraram ainda um aumento do arco capacitivo, indicando que a resistência à polarização aumenta com a presença do α -tocoferol emulsionado em EHEC, sugerindo um menor fluxo de elétrons na interface metal/revestimento, resultando em uma maior proteção contra a corrosão. Porém, nota-se que com o aumento do percentual de α -tocoferol emulsificado em EHEC, o arco capacitivo tende-se a ficar menor. Os resultados mostraram que a capacidade de inibir a corrosão de um revestimento não está diretamente relacionada apenas à concentração do α -tocoferol emulsificado em EHEC, mas também a outros fatores, como a interação entre a emulsão e o sistema de revestimento, a sua distribuição na matriz do copolímero e a sua capacidade de formar uma barreira protetora eficiente.

Figura 21 – Fotos das placas de aço com defeito e diagrama de Nyquist para as diferentes composições de α -tocoferol emulsificado em EHEC com defeito mecânico, imersas em NaCl 3,5% (m/v).



Fonte: Autor (2023).

6 CONCLUSÃO

Portanto, considerando o sistema estudado e os objetivos propostos neste trabalho, o α -tocoferol demonstrou resultados satisfatórios. O método de captação de radical DPPH revelou um valor de IC₅₀ de 401,50 $\mu\text{g mL}^{-1}$, que está de acordo com os resultados reportados na literatura. Além disso, a técnica de voltametria cíclica foi empregada para medir a capacidade antioxidante do α -tocoferol, revelando um valor de potencial de pico de 0,584 V. Com base nos ensaios realizados, foi possível classificar o α -tocoferol como um pró-oxidante, corroborando com os resultados obtidos por análise espectrofotométrica.

Através da medição do ângulo de contato, foi constatado que o revestimento contendo 5% de α -tocoferol emulsificado em EHEC apresentou um ângulo de contato significativamente maior em comparação com o revestimento de copolímero de estireno-acrilato. Isso indica uma tendência de redução do caráter hidrofílico do revestimento com α -tocoferol emulsificado em EHEC.

Além disso, por meio dos ensaios eletroquímicos, foi possível investigar a eficiência dos revestimentos obtidos na inibição do processo corrosivo em uma solução de NaCl 3,5% (m/v). As medições por OCP demonstraram que, na presença do α -tocoferol emulsificado em EHEC, todas as amostras apresentaram uma variação positiva do potencial. Destaca-se especialmente a amostra contendo 5% de como a mais eficiente na inibição da corrosão.

Com base nas análises eletroquímicas de EIE, foi observado um arco capacitivo nos diagramas de Nyquist, indicando um aumento na resistência à polarização com a presença do α -tocoferol emulsionado em EHEC. Essa resistência à polarização é particularmente notável na amostra contendo 5% de α -tocoferol. Esse resultado sugere um fluxo de elétrons reduzido na interface entre o metal e o revestimento, o que resulta em uma maior proteção contra a corrosão.

E corroborando com os resultados, as amostras com defeitos mecânicos mostraram que mesmo com a exposição, a concentração de 5% de α -tocoferol emulsionado em EHEC continuou apresentando resistência a corrosão. Isso indica que o α -tocoferol emulsionado apresenta uma eficácia significativa na prevenção da corrosão, mesmo em condições adversas. Porém, amostras com maiores concentrações mostrara-se ineficientes e prejudiciais para o revestimento na capacidade de inibir a corrosão.

A utilização do α -tocoferol como inibidor de corrosão traz consigo benefícios econômicos e ambientais. Em primeiro lugar, o α -tocoferol é um inibidor acessível financeiramente, o que significa que seu uso não implica em altos custos de produção. Além disso, o α -tocoferol é caracterizado por sua baixa toxicidade, o que é extremamente vantajoso para a segurança e saúde dos trabalhadores envolvidos no manuseio desses compostos. Outra vantagem relevante é que o α -tocoferol pode ser obtido a partir de fontes renováveis, o que o torna uma opção mais sustentável em comparação a outros inibidores de corrosão convencionais. Dessa forma, a utilização do α -tocoferol como inibidor de corrosão não apenas proporciona uma proteção eficaz contra a corrosão do aço carbono, mas também contribui para a redução do impacto ambiental e promove uma abordagem mais sustentável na proteção de materiais metálicos.

Esses resultados evidenciam a importância do α -tocoferol como um composto promissor para aplicações futuras na área de inibição de corrosão e reforçam a

necessidade contínua de pesquisas e desenvolvimento de alternativas mais sustentáveis e eficientes para a proteção de materiais metálicos contra a corrosão.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Realizar uma avaliação mais aprofundada de diferentes polímeros como possíveis base para revestimentos de superfícies metálicas. Além dos polímeros estudados neste trabalho, investigar outros materiais poliméricos e analisar suas propriedades de proteção contra a corrosão.

Expandir as análises com o α -tocoferol, investigando uma ampla gama de concentrações para poder realizar uma análise comparativa mais abrangente da eficiência do composto em relação à sua concentração. Isso pode fornecer dados adicionais sobre a relação entre a concentração do α -tocoferol e sua capacidade de inibir a corrosão.

Determinar os circuitos equivalentes para cada um dos sistemas estudados. Esses circuitos equivalentes permitem obter informações mais detalhadas dos processos eletroquímicos que ocorrem na interface eletrodo/solução. É possível explorar diferentes técnicas de modelagem e simulação para obter uma compreensão mais completa do comportamento eletroquímico dos materiais de revestimento.

Realizar ensaios de degradação dos revestimentos ao longo do tempo, com o objetivo de avaliar sua resistência e durabilidade em condições reais. Esses ensaios podem ser conduzidos em ambientes corrosivos específicos ou em condições de exposição acelerada para obter informações sobre a vida útil dos revestimentos e a degradação ao longo do tempo.

REFERÊNCIAS

- ABNT. (2000). *NBR NM 87: Aço carbono e ligados para construção mecânica - Designação e composição química*.
- Agrawal, M., Saraf, S., Saraf, Prof. S., Dubey, S., Puri, A., Gupta, U., Kesharwani, P., Ravichandiran, V., Kumar, P., Naidu, V., Murty, U., Ajaz, A., Alexander, A., & Alexander, A. (2020). Stimuli-responsive In situ gelling system for nose-to-brain drug delivery. *Journal of Controlled Release*, 327, 235–265. <https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2020.07.044>
- Al-Moubaraki, A. H., & Obot, I. B. (2021). Corrosion challenges in petroleum refinery operations: Sources, mechanisms, mitigation, and future outlook. *Journal of Saudi Chemical Society*, 25(12), 101370. <https://doi.org/10.1016/J.JSCS.2021.101370>
- ASTM. (2021). *G31: Standard Guide for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals*.
- Azzi, A. (2017). Many tocopherols, one vitamin E. *Molecular Aspects of Medicine*, 61. <https://doi.org/10.1016/j.mam.2017.06.004>
- Baggio, J. (2006). *Avaliação dos resíduos (casca e pó orgânico) de café (Coffea arabica L.) como provável fonte de substâncias bioativas* [Dissertação de Mestrado]. Universidade Federal de Santa Catarina.
- Bahlakeh, G., Ramezanzadeh Karati, M., & Ramezanzadeh, B. (2017). Experimental and theoretical studies of the synergistic inhibition effects between the plant leaves extract (PLE) and zinc salt (ZS) in corrosion control of carbon steel in chloride solution. *Journal of Molecular Liquids*, 248. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.10.120>
- Bidetti, B. B., Balthazar, P. A., Vaz, E. L. S., Codaro, E. N., & Acciari, H. A. (2012). Uma experiência didática de corrosão usando colorimetria visual. *Química Nova*, 35.
- Burmistrov, V., Lipatova, I., Trifonova, I., Losev, N., Rodicheva, Y., & Koifman, O. (2022). Polyurethane and styrene-acrylic copolymer as modifiers for starch composites preparation under the mechanochemical activation: A multifactorial approach. *Materials Letters*, 322, 132502. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.matlet.2022.132502>
- Cansian, R. L., Mossi, A. J., Oliveira, D. de, Toniazzo, G., Treichel, H., Paroul, N., Astolfi, V., & Serafini, L. A. (2010). Atividade antimicrobiana e antioxidante do óleo

- essencial de ho-sho (*Cinnamomum camphora* Ness e Eberm Var. *Linaloolifera fujita*). *Food Science and Technology*, 30.
- Cardoso, S. P. (2005). *Avaliação Experimental e Teórica de Potenciais Inibidores de Corrosão para Aços em Ácido Clorídrico* [Dissertação de Mestrado]. Universidade Federal do Rio de Janeiro.
- Carvalho, L. A. de, Andrade, A. R. de, & Bueno, P. R. (2006). Espectroscopia de impedância eletroquímica aplicada ao estudo das reações heterogêneas em ânodos dimensionalmente estáveis. *Química Nova*, 29(4), 796–804. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422006000400029>
- Cerqueira, F. M., Medeiros, M. H. G. de, & Augusto, O. (2007). Antioxidantes dietéticos: controvérsias e perspectivas. *Química Nova*, 30.
- Chiaverini, V. (1996). *Aços e Ferros Fundidos (7ª)*. Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais.
- Daltin, D. (2011). *Tensoativos: Química, Propriedades e Aplicações*. Blucher.
- Ek, M., Gellerstedt, G., & Henriksson, G. (2009). Wood chemistry and wood biotechnology. In *Wood Chemistry and Wood Biotechnology*.
- El-Etre, A. Y. (2008). Inhibition of C-steel corrosion in acidic solution using the aqueous extract of zallouh root. *Materials Chemistry and Physics*, 108(2), 278–282. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2007.09.037>
- Engin, K. N. (2009). Alpha-tocopherol: Looking beyond an antioxidant. *Molecular Vision*, 15, 855–860.
- Fazal, B. R., Becker, T., Kinsella, B., & Lepkova, K. (2022). A review of plant extracts as green corrosion inhibitors for CO₂ corrosion of carbon steel. *Npj Materials Degradation*, 6(1), 5. <https://doi.org/10.1038/s41529-021-00201-5>
- Fernandes, F. Dias. (2019). *Estudo da ação antioxidante e anticorrosiva de produtos naturais usados como aditivos ao biodiesel* [Dissertação de Mestrado em Desenvolvimento de Produtos e Processos]. Universidade de São Paulo.
- Finamore, D. J. (2016). *Avaliação da corrosão uniforme e puntiforme em meio aquoso aerado utilizando a técnica de cupons de perda de massa* [Tese de Doutorado]. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro.
- Friaça, F. G. (2020). *Estabilidade e reologia de emulsões inversas de olefina linear com soluções saturadas de NaCl e CaCl₂* [Dissertação de Mestrado]. Universidade Federal de Uberlândia.

- Gandini, A., & Lacerda, T. (2015). From monomers to polymers from renewable resources: Recent advances. *Progress in Polymer Science*, 48. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2014.11.002>
- Gandra, P. G., Alves, A. A., Macedo, D. V. de, & Kubota, L. T. (2004). Determinação eletroquímica da capacidade antioxidante para avaliação do exercício físico. *Química Nova*, 27(6), 980–985. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422004000600024>
- Gemelli, E. (2001). *Corrosão de Materiais Metálicos e Sua Caracterização*. LTC.
- Gentil, V. (2011). *Corrosão* (6ª). LTC.
- Goulart, L. A. S. (2022). *Síntese de polímeros estireno-acrílico via polimerização em emulsão empregando estabilizante polimérico do tipo alcali-solúvel obtido in-situ para aplicação em tintas de impressão* [Dissertação de Mestrado]. Universidade Federal de São Paulo.
- Groysman, A. (2017). Corrosion problems and solutions in oil, gas, refining and petrochemical industry. *Koroze a Ochrana Materialu*, 61. <https://doi.org/10.1515/kom-2017-0013>
- Guinaz, M., Milagres, R. C. R. M., Pinheiro-Sant'Ana, H. M., & Chaves, J. B. P. (2009). Tocoferóis e tocotrienóis em óleos vegetais e ovos. *Química Nova*, 32.
- Guo, Y., Chen, Z., Zuo, Y., Chen, Y., Yang, W., & Xu, B. (2018). Ionic liquids with two typical hydrophobic anions as acidic corrosion inhibitors. *Journal of Molecular Liquids*, 269, 886–895. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.08.090>
- Gustafson, K. (2007). *Evaluation of existing structures*. 47.
- Hamidon, T. S., & Hussin, M. H. (2020). Susceptibility of hybrid sol-gel (TEOS-APTES) doped with caffeine as potent corrosion protective coatings for mild steel in 3.5 wt.% NaCl. *Progress in Organic Coatings*, 140. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2019.105478>
- Hedin, J., Isaksson, D., Andersson Trojer, M., & Nyden, M. (2009). Bi-layer formation of imidazole-modified ethyl(hydroxyethyl)cellulose at a hydrophobic surface as monitored by QCM-D. *Journal of Colloid and Interface Science*, 336, 388–392. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2009.04.033>
- Kamal-Eldin, A., & Appelqvist, L.-Å. (1996). The chemistry and antioxidant properties of tocopherols and tocotrienols. *Lipids*, 31(7), 671–701. <https://doi.org/https://doi.org/10.1007/BF02522884>

- Karthik, N., Asha, S., & Sethuraman, M. G. (2016). Influence of pH-sensitive 4-aminothiophenol on the copper corrosion inhibition of hybrid sol–gel monolayers. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 78(2), 248–257. <https://doi.org/10.1007/s10971-015-3944-5>
- Klemm, D., Schumann, D., Udhardt, U., & Marsch, S. (2001). Bacterial synthesized cellulose — artificial blood vessels for microsurgery. *Progress in Polymer Science*, 26(9), 1561–1603. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0079-6700\(01\)00021-1](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0079-6700(01)00021-1)
- Kokal, S. (2005). Crude-Oil Emulsions: A State-Of-The-Art Review. *SPE Production & Facilities*, 20(01), 5–13. <https://doi.org/10.2118/77497-PA>
- Lacerda, J. C. de. (2015). *Comportamento em fadiga e corrosão de um aço UNS S31803 com diferentes frações de ferrita austenita*. [Tese de Doutorado]. Universidade Federal de Ouro Preto.
- Lima, C. R. C., Souza, N. F. C. de, & Camargo, F. (2012). Estudo das características de revestimentos poliméricos aplicados por aspensão térmica para proteção contra desgaste e corrosão de substratos metálicos. *Soldagem & Inspeção*, 17.
- Lino, F. M. A., de Sá, L. Z., Torres, I. M. S., Rocha, M. L., Dinis, T. C. P., Ghedini, P. C., Somerset, V. S., & Gil, E. S. (2014). Voltammetric and spectrometric determination of antioxidant capacity of selected wines. *Electrochimica Acta*, 128, 25–31. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.08.109>
- Luzia, D. M. M. (2008). *Estabilidade oxidativa do óleo de soja adicionado de extrato de sementes de limão (citrus limon)*) [Dissertação de Mestrado]. Universidade Estadual Paulista.
- Lyon, S., Bingham, R., & Mills, D. J. (2016). Advances in corrosion protection by organic coatings: What we know and what we would like to know. *Progress in Organic Coatings*, 102. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2016.04.030>
- Monticelli, C. (2017). *Corrosion Inhibitors*. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409547-2.13443-2>
- Motta, C. (2012). *Incorporação do Antioxidante Natural α -tocoferol em filmes de carboximetilcelulose* [Dissertação de Mestrado]. Universidade Federal de Santa Catarina.
- Muller, D. G. (2022). *Avaliação do óleo essencial de orégano emulsionado em diferentes surfactantes aplicado a revestimentos anticorrosivos* [Trabalho de Conclusão de Curso]. Universidade Federal de Santa Catarina.

- Nguyen, D. Q. V., Le, T. K., & Nguyen, T. T. T. (2020). One-step synthesis and performance evaluation of zinc metavanadate pigments as highly anticorrosive primers. *Vietnam Journal of Science, Technology and Engineering*, 62(3), 33–37. [https://doi.org/10.31276/VJSTE.62\(3\).33-37](https://doi.org/10.31276/VJSTE.62(3).33-37)
- Nimet, G. (2009). *Avaliação dos solventes: dióxido de carbono supercrítico e propano subcrítico na extração do óleo de girassol* [Dissertação de Mestrado]. Universidade Estadual do Oeste do Paraná.
- Osswald, T. A., & Hernández-Ortiz, J. P. (Juan P. (2006). *Polymer processing: modeling and simulation*. Hanser Publishers.
- Paludo, E., Bresciani, L., Hilgemann, M., Tassinari, J. A., & Stülp, S. (2014). Comportamento eletroquímico e avaliação da difusão in vitro do α -tocoferol associado à iontoforese. *Química Nova*, 37.
- Pannoni, F. D. (2004). *Princípio da Proteção de Estruturas Metálicas em Situação de Corrosão e Incêndio* (2ª, Vol. 2). Gerdau.
- Pannoni, F. D. (2016). Fundamentos da Corrosão. In *Universidade Federal do Ceará* (pp. 1–75).
- Perrier-Cornet, J. M., Marie, P., & Gervais, P. (2005). Comparison of emulsification efficiency of protein-stabilized oil-in-water emulsions using jet, high pressure and colloid mill homogenization. *Journal of Food Engineering*, 66(2), 211–217. <https://doi.org/10.1016/J.JFOODENG.2004.03.008>
- Raja, P. B., & Sethuraman, M. G. (2008). Inhibitive effect of black pepper extract on the sulphuric acid corrosion of mild steel. *Materials Letters*.
- Ribeiro, D., SOUZA, C. A. C., & Abrantes, J. (2015). Use of Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) to monitoring the corrosion of reinforced concrete. *Revista IBRACON de Estruturas e Materiais*, 8, 529–546. <https://doi.org/10.1590/S1983-41952015000400007>
- Rios, M. D. G., & Penteado, M. D. V. C. (2003). Determinação de alfa-Tocoferol em alho irradiado utilizando cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). *Química Nova*, 26.
- Rocha, J. C. da. (2013). *Obtenção de inibidores de corrosão a partir de extratos de produtos naturais* [Tese de doutorado]. Universidade Federal do Rio de Janeiro.
- Rocha, J. C. da, & Gomes, J. A. da C. P. (2017). Inibidores de corrosão naturais - Proposta de obtenção de produtos ecológicos de baixo custo a partir de resíduos industriais. *Matéria (Rio de Janeiro)*, 22.

- Sanyal, B. (1981). Organic compounds as corrosion inhibitors in different environments — A review. *Progress in Organic Coatings*, 9(2), 165–236. [https://doi.org/10.1016/0033-0655\(81\)80009-X](https://doi.org/10.1016/0033-0655(81)80009-X)
- Schmitzhaus, T. E. (2020). *Líquidos iônicos como inibidores de corrosão: desempenho e mecanismo de atuação* [Tese de Doutorado]. Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- Sharma, D., Rawat, M., Sharma, J., Ahuja, S., Chandra, A., Barman, S., & Arya, R. (2021). *Polymer Coatings Technology and Applications: Polymer Coating Methods*. <https://doi.org/10.1201/9780429199226>
- Shaw, D. J. (1992). *Colloid and Surface Chemistry: Vol. 4ª*. Butterworth.
- Siljanovska Petreska, G., Arbe, A., Auschra, C., & Paulis, M. (2019). Mechanical and Morphological Properties of Waterborne ABA Hard-Soft-Hard Block Copolymers Synthesized by Means of RAFT Miniemulsion Polymerization. *Polymers*, 11, 1259. <https://doi.org/10.3390/polym11081259>
- Silva, A. B. da. (2013). *Avaliação de inibidores de corrosão para o aço carbono em ambiente de elevada salinidade contendo CO2* [Tese de Doutorado]. Universidade Federal do Rio de Janeiro.
- Simić, A., Manojlović, D., Šegan, D., & Todorović, M. (2007). Electrochemical Behavior and Antioxidant and Prooxidant Activity of Natural Phenolics. *Molecules*, 12(10), 2327–2340. <https://doi.org/10.3390/12102327>
- Soares, M., Welter, L., Gonzaga, L., Lima, A., Mancini-Filho, J., & Fett, R. (2008). Avaliação da atividade antioxidante e identificação dos ácidos fenólicos presentes no bagaço de maçã cv. Gala Evaluation of antioxidant activity and identification of phenolic acids present in the pomace of Gala variety apples. *Ciênc. Tecnol. Aliment*, 28(3), 727–732.
- Song, G.-L., & Feng, Z. (2020). Modification, Degradation and Evaluation of a Few Organic Coatings for Some Marine Applications. *Corrosion and Materials Degradation*, 1, 408–441. <https://doi.org/10.3390/cmd1030019>
- Valeriano, L. de C. (2012). *Influência da Precipitação de Fases Secundárias na Resistência à Corrosão do Aço Inoxidável Super Duplex UNS S32520* [Dissertação de Mestrado]. Universidade Federal de Alfenas.
- Vergés, G. R. (2005). *Estudo do desempenho de sistemas de pintura para materiais das redes de distribuição de energia elétrica situadas em regiões litorâneas* [Dissertação de Mestrado]. Universidade Federal do Paraná.

- Vianna Filho, R. P. (2009). *Aplicação de polissacarídeo em emulsão cosmética: análise reológica* [Dissertação de Mestrado]. Universidade Federal do Paraná.
- Wolyneq, S. (2013). *Técnicas Eletroquímicas em Corrosão*. EDUSP.
- Zanon, A. B. (2010). *Aspecto Teórico e prático sobre a avaliação da estabilidade de emulsão manipuladas em farmácia* [Trabalho de Conclusão de Curso]. Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- Zickuhr, G. M. (2022). *Filmes poliméricos de etil hidroxietil celulose (ehec) contendo α -tocoferol: efeitos na estabilidade, na liberação in vitro e propriedades do filme* [Dissertação de Mestrado]. Universidade Federal de Santa Catarina.
- Zimmermann, C. A. (2019). *Obtenção de revestimento poliuretano de base aquosa com polianilina para proteção anticorrosiva do aço carbono*. [Dissertação de Mestrado]. Universidade Federal de Santa Catarina.