

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

**UM ESTUDO ELETROQUÍMICO APLICADO AO TRATAMENTO
DE SUPERFÍCIE: EXPLORANDO A UTILIZAÇÃO DO TANINO
DE *Acacia mearnsii* COMO UMA FONTE NATURAL PARA
PROTEÇÃO ANTICORROSIVA DA LIGA AA5052**

SILVIA ROSANE SANTOS RODRIGUES

Tese

Porto Alegre, 29 Março de 2021.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

SILVIA ROSANE SANTOS RODRIGUES

**UM ESTUDO ELETROQUÍMICO APLICADO AO TRATAMENTO
DE SUPERFÍCIE: EXPLORANDO A UTILIZAÇÃO DO TANINO
DE *Acacia mearnsii* COMO UMA FONTE NATURAL PARA
PROTEÇÃO ANTICORROSIVA DA LIGA AA5052**

Tese apresentada como requisito parcial para a
obtenção do grau de Doutor em Química

Prof. Dr. João Henrique Z. dos Santos
Orientador

Porto Alegre, Março de 2021

A presente tese foi realizada inteiramente pelo autor, exceto as colaborações as quais serão devidamente citadas nos agradecimentos, no período entre (agosto/2015) e (março/2021), no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul sob Orientação do Professor Doutor João Henrique Z. dos Santos. A tese foi julgada adequada para a obtenção do título de Doutor em Química pela seguinte banca examinadora:

Comissão Examinadora:

Dra. Renata Fialho Rocha Freitas

Dr. Anderson Stoffels Mallmann

Prof. Dra. Silvia M. M. Tamborim

Prof. Dra. Irene Teresinha S. Garcia

Prof. Dr. Orientador

Prof. Dr. Coorientador (se houver)

Aluno: Silvia R. S. Rodrigues

Agradecimentos

Ao Prof. Dr. João Henrique Z. dos Santos por sua valiosa orientação, formulação do tema de pesquisa, metodologia e sobretudo pela paciência em sempre estar disposto a fornecer todo o apoio necessário.

À Dra. Viviane Dalmoro, minha coorientadora (ainda que não oficialmente), pela excelente e inestimável cooperação para que eu pudesse adentrar ao universo Eletroquímico, em especial ao mundo das Impedâncias.

Ao CNPQ e CAPES pelas bolsas durante o período do doutorado. Ao LNLS pelas análises de SAXS. À Dra Zenis Novais da Rocha pela colaboração e análises de voltametria, realizadas UFBA. À Superintendência do Porto de Rio Grande, em especial ao Eng. Reinaldo Gambim e ao marinheiro Moacir, pelo apoio nos testes de imersão no Cais Mauá. Ao Dr. Carlos Wolf e à TANAC, na pessoa do Dr. Anderson Mallmann, e às Tintas Killing, na pessoa da Ma. Cátia da Silva, pelo apoio com o material fornecido, permitindo realizar minha pesquisa. Ao LACER, pesquisadoras Waleska e Márcia pela disponibilização e ajuda com o moinho. Ao LACOR pelos ensaios de Raman e de exposição à névoa salina. Às pesquisadoras do CENECO e ao colega Antônio Borges que me permitiram ver a vida presente nas minhas amostras através da microscopia (infelizmente tais dados não puderam vir para a tese, mas fazem parte do conhecimento adquirido). Ao Professor Luis Dick por ter me oportunizado integrar o grupo do Eletrocorr para a realização de disciplinas importantes na minha formação. Às Professoras Dra. Clarisse Piatnicki, Dra. Denise Azambuja e Dra. Silvia Tamborim, e ao Professor Dr. Tiago Falcade por terem disponibilizado o laboratório para as análises de impedância me oportunizando conduzir grande parte da minha pesquisa ali. Ao Dr. Anderson Mallmann e às Professoras Dra. Leliz Arenas e Dra. Silvia Tamborim pelo tempo dispensado e ajuda ao participaram da minha banca de qualificação.

Aos colegas do K106 e K125 (atualmente 112 e 127), pela maravilhosa colaboração tanto na resolução dos problemas e descobertas quanto na feliz distração do momento do café. A todas as pessoas amigas – dentro e fora da UFRGS, que me deram grande apoio ao ajudarem nas minhas demandas quer seja para finalizar a tese, como a Adriana Nicolini, quer seja nas discussões científicas, como a Daniela Bianchini, quer seja para “ventilar” minha mente, conversando sobre outras coisas, sendo impossível listar o nome de todos vocês. Estão em meu coração!! Enfim, à minha família pelo apoio e torcida.

Sumário

Lista de figuras	vii
Lista de Esquemas	xii
Lista de Tabelas	xiii
Símbolos e abreviaturas.....	xv
Resumo	xvii
Abstract.....	xviii
1 Introdução	2
2 Revisão bibliográfica.....	4
2.1 O metal alumínio	4
2.2 As ligas de alumínio	5
2.3 A corrosão	8
2.4 Corrosão na liga de alumínio AA 5052	8
2.5 Inibidores de corrosão	9
2.6 Os taninos	10
2.6.1 A avaliação da toxicidade de extratos naturais.....	12
2.7 O encapsulamento do tanino.....	13
2.7.1 A sílica formada no encapsulamento.....	14
2.8 Tintas	17
3 Objetivos.....	21
4 Procedimento Experimental	22
4.1 Materiais	22
4.2 Preparo de soluções	22
4.2.1 Solução eletrolítica usada nos sistemas preparados com tanino livre	22
4.2.2 Solução eletrolítica usada nos sistemas encapsulados.....	23
4.3 Encapsulamento do tanino.....	23
4.3.1 Hidrólise e policondensação do tetraetoxisilano	23
4.3.2 Hidrólise ácida de uma solução de silicato de sódio	24
4.3.3 Quantificação do tanino.....	25
4.4 Preparo dos eletrodos de alumínio 99% e da liga de alumínio 5052 (AA 5052)	25
4.4.1 Para medidas de impedância sem o revestimento	25
4.4.2 Para medidas de impedância, lixiviação e névoa salina com revestimento.....	26
4.4.2.1 Tinta base solvente:	26

4.4.2.2 Tinta base água:	26
4.4.3 Identificação das amostras.....	27
4.5.1 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica - EIE e curvas de polarização	28
4.5.2 Voltametria diferencial de pulso (VDP).....	30
4.6 Espectrometria de massas com Ionização e dessorção a laser assistida por matriz e detector por tempo de voo (MALDI-TOF MS).....	30
4.7 Potencial zeta.....	31
4.8 Espectroscopia na região do ultravioleta e visível (UV-Vis)	32
4.8.1 Amostra líquida	32
4.8.1.1 Curva de calibração para medida de concentração no UV-Vis.....	32
4.8.2 Amostra sólida.....	34
4.9 Porosimetria de nitrogênio.....	35
4.10 Espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS)	35
4.11 Análise termogravimétrica (TGA).....	35
4.12 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)	36
4.13 Espalhamento de raios X em baixo ângulo (SAXS).....	36
4.14 Isotermas de Adsorção.....	37
4.15 Perfilometria óptica	38
4.16 Névoa Salina.....	38
5 Resultados e discussões	39
Capítulo 5.1 – Um estudo exploratório do tanino como inibidor de corrosão para alumínio	39
5.1.1 A toxicidade do tanino.....	39
5.1.2 Avaliação da estrutura do tanino	40
5.1.2.1 Impacto dos meios ácido, neutro e básico na cadeia polimérica do tanino por MALDI-TOF MS	40
5.1.3 Estudo da performance do tanino como inibidor de corrosão nos meios ácido, neutro e básico em relação ao alumínio 99%	47
5.1.3.1 O potencial de circuito aberto do alumínio 99 % na presença do tanino	47
5.1.3.2 O comportamento do tanino conforme o meio por polarização potenciodinâmica	48
5.1.3.3 O desempenho do tanino como inibidor de corrosão do alumínio 99%.....	52

5.1.3.4 O efeito do meio (ácido, neutro e básico) no potencial zeta e na adsorção do tanino	58
5.1.3.5 O comportamento eletrônico da molécula de tanino por VDP.....	64
5.1.4 Caracterização da superfície por perfilometria.....	68
5.1.5 Estudo do efeito da temperatura na performance do tanino como inibidor de corrosão do alumínio 99 %.....	69
5.1.5.1 Degradação do tanino por termogravimetria	70
5.1.5.2 Avaliação da performance do tanino como inibidor em relação à temperatura por EIE	71
Capítulo 5.2 – Desenvolvimento de um sistema a base de tanino para ser usado como inibidor de corrosão para liga de alumínio AA 5052	74
5.2.1 Avaliação comparativa de taninos de diferentes fontes em relação à liga de alumínio AA 5052	74
5.2.2 Avaliação comparativa de diferentes taninos comerciais em relação à liga de alumínio AA5052	79
5.2.3 Conhecendo o ambiente químico na superfície do metal quando na presença do tanino WAQ.....	87
5.2.4 Definição da melhor rota de encapsulamento para o tanino WAQ	90
5.2.4.1 Rendimento das sínteses de encapsulamento e concentração de tanino encapsulado	90
5.2.4.2 Avaliação da performance dos sistemas preparados por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE).....	91
5.2.4.3 Caracterização dos sistemas encapsulados	98
5.2.4.4 Comparativo entre as rotas com melhor desempenho: R2S e RSB.....	126
Capítulo 5.3 – Avaliação da performance do revestimento preparado com tanino encapsulado incorporado à tinta	131
5.3.1 Espessura do revestimento obtida com relógio comparador	131
5.3.1.1 Amostras revestidas com a tinta base solvente.....	132
5.3.1.2 Amostras revestidas com a tinta base água	132
5.3.2 Determinação do potencial de circuito aberto	132
5.3.3 Avaliação da performance do revestimento por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)	137
5.3.3.1 Revestimento com tinta base solvente.....	137

5.3.3.2 Revestimento com tinta base água.....	148
5.3.4 Avaliação da resistência do revestimento quanto à exposição à névoa salina	159
5.3.5 Avaliação da lixiviação ao longo do tempo.....	162
Capítulo 5.4 – Os sistemas R2S e R2SC8 sob a perspectiva da sustentabilidade	164
5.4.1 Avaliação econômica.....	165
5.4.2 Avaliação Ambiental	166
5.4.3 Avaliação técnica.....	166
6 Conclusões.....	167
7 Referências bibliográficas	169

Lista de figuras

Figura 1. Produção mundial de alumínio	5
Figura 2. Características estruturais na formação da sílica conforme o pH e temperatura para secagem do gel	17
Figura 3. Sistema montado para medidas de impedância eletroquímica em corpos-de-prova revestidos	27
Figura 4. Espectro de absorção UV-vis indicando a absorbância máxima das soluções de ácido tânico, tanino livre (WAQ) e lixiviado	33
Figura 5. Curva concentração × absorbâncias obtida com as diluições da solução de referência e ajuste linear da mesma pelo método dos mínimos quadrados	34
Figura 6. Espectro de massas MALDI-TOF do tanino em meio neutro, ácido e alcalino	41
Figura 7. Curvas de potencial de corrosão ao longo do tempo de imersão em solução de NaCl 0,05 mol L ⁻¹ em presença de diferentes concentrações de tanino	47
Figura 8. Curva de polarização potenciodinâmica do alumínio em meio ácido, neutro e alcalino em NaCl 0,05 mol L ⁻¹ , na ausência e presença de 2,0 g L ⁻¹ de tanino	48
Figura 9. Diagramas de Nyquist e Bode para o alumínio após 1 h de imersão em NaCl 0,05 mol L ⁻¹ em ausência e presença de 0,5 g L ⁻¹ , 1,0 g L ⁻¹ , 2,0 g L ⁻¹ , 4,0 g L ⁻¹ e 6,0 g L ⁻¹ de tanino em meio neutro, ácido e alcalino	52
Figura 10. Diagramas de Nyquist para o alumínio após 1 h de imersão em NaCl 0,05 mol L ⁻¹ , em meio neutro, em ausência e presença de de tanino	53
Figura 11. Diagramas de Nyquist para o alumínio após 1 h de imersão em meio ácido, em ausência e presença de diferentes concentrações de tanino	54
Figura 12. Circuito equivalente proposto a partir dos dados de impedância nos meios: ácido; neutro e, alcalino	56
Figura 13. Curva da titulação isoelétrica do tanino de acácia, com destaque para o pH do ponto isoelétrico	59
Figura 14. Distribuição do potencial zeta (PZ) determinado no meio ácido, neutro e básico	60
Figura 15. Gráfico de adsorção de Langmuir para alumínio 99% na presença de tanino em meio ácido, neutro e alcalino a 25°C	63
Figura 16. Voltamogramas de pulso diferencial (VPD) do tanino em diferentes pHs, de 1 a 5, obtidos com varredura anódica de 100 mV s ⁻¹	64

Figura 17. Exemplo da deconvolução de um dos voltamogramas (pH 2)	66
Figura 18. Relação do pH <i>versus</i> potencial (E_{pa2})	67
Figura 19. Imagens de perfilometria da superfície das amostras de alumínio 99 % após 24 h de imersão em meio ácido, neutro e alcalino. Na ausência e presença de tanino ..	68
Figura 20. Termograma do tanino livre, com a respectiva primeira derivada	70
Figura 21. Diagramas de Bode para o alumínio em NaCl 0,05 mol L ⁻¹ , em meio neutro, em ausência e presença de tanino, em diferentes temperaturas	72
Figura 22. Espectro de massas MALDI-TOF do tanino da Tara e do Quebracho em meio neutro	75
Figura 23. Diagrama de Bode da liga de alumínio AA 5052 após 1 hora de imersão em solução NaCl 0,05 mol L ⁻¹ e contendo 2 g L ⁻¹ de taninos de diferentes fontes	78
Figura 24. Diagrama de Nyquist da liga de alumínio AA 5052 após 1 hora de imersão em solução NaCl 0,05 mol L ⁻¹ e contendo 2 g L ⁻¹ de taninos de diferentes fontes	79
Figura 25. Espectro de massas dos taninos WAQ, WI, WEL, WB, WC e, WR	80
Figura 26. Diagrama de Bode da liga AA 5052 imersa em NaCl 3,5% em ausência e presença dos diferentes tipos de tanino comercial, após imersão de 1 h	84
Figura 27. Diagrama de Nyquist da liga AA 5052 imersa em NaCl 3,5% em ausência e presença dos diferentes tipos de tanino comercial, após imersão de 1 h	85
Figura 28. Diagrama de Bode da liga AA 5052 imersa em NaCl 3,5% em ausência e presença da amostras WAQ, após diferentes tempos de imersão	86
Figura 29. Diagrama de Nyquist da liga AA 5052 imersa em NaCl 3,5% em ausência e presença da amostras WAQ, após diferentes tempos de imersão	86
Figura 30. Espectro exploratório de XPS da liga de alumínio AA 5052 antes da imersão em solução de tanino e após imersão	87
Figura 31. Espectro de XPS de alta resolução do O 1s da amostra AA 5052 sem tanino e com tanino	88
Figura 32. Espectro de XPS de alta resolução do C 1s da amostra AA 5052 sem tanino e com tanino	89
Figura 33. Gráfico de Nyquist para a liga AA5052 após 1 h de imersão em meio eletrolítico contendo o material sintetizado por diferentes rotas na concentração de 1,0 g L ⁻¹ de tanino	91
Figura 34. Diagrama de Bode da liga AA 5052 após diferentes tempos de imersão em meio eletrolítico contendo o material sintetizado pela rota RBNH	92

Figura 35. Diagrama de Bode da liga AA 5052 após diferentes tempos de imersão em meio eletrolítico contendo o material sintetizado pela rota RBNa	94
Figura 36. Diagrama de Bode da liga AA 5052 após diferentes tempos de imersão em meio eletrolítico contendo o material sintetizado pela rota R2S	94
Figura 37. Diagrama de Bode da liga AA 5052 após diferentes tempos de imersão em meio eletrolítico contendo o material sintetizado pela rota RS	96
Figura 38. Diagrama de Bode da liga AA 5052 após diferentes tempos de imersão em meio eletrolítico contendo o material sintetizado pela rota RSB	96
Figura 39. Espectro de massas do MALDI-TOF MS referente a rota RA e rota R2S em comparação com o espectro obtido para o tanino livre WAQ	99
Figura 40. Espectro de massas das rotas RA e R2S ampliado com a identificação dos segmentos de SiO e SiOH, de diferentes séries da cadeia da sílica, e do segmento de tanino referente a robinetinidol (288 Da) e galocatequina (305 Da), presentes na cadeia de tanino	100
Figura 41. Espectros eletrônicos obtidos por espectroscopia UV-VIS das amostras na forma sólida R2S, RA e RB com C8; R2S e RBNH e, RSB, em comparação com tanino puro	106
Figura 42. Espectro de FTIR da sílica pura, do tanino livre e do tanino encapsulado	108
Figura 43. Curva de TGA do tanino encapsulado pelas rotas de síntese RA, RBNH, R2S, RSB e do tanino livre	111
Figura 44. Primeira derivada da curva de TGA das amostras RA, RBNH, R2S, RSB e do tanino livre	112
Figura 45. Voltamogramas de pulso diferencial do tanino livre WAQ e dos sistemas encapsulados R2SC8, RBNHC8 e RAC8 em pH = 1 e pH = 5, R2S e RBNH em pH 1	114
Figura 46. Voltamogramas de pulso diferencial para o eletrodo modificado com a rota RBNHC8, em pH de 1 a 5 e correlação entre <i>E_{pa}</i> versus pH	115
Figura 47. Voltamogramas de pulso diferencial para o eletrodo modificado com a rota R2S em pH de 1 a 5	116
Figura 48. Voltamogramas de pulso diferencial tanino livre WAQ e do eletrodo modificado com a rota RSB em pH 1 até 5	117

Figura 49. Isotermas de adsorção-dessorção de N ₂ do material obtido pelas rotas <i>two-step</i> e básicas; silicatos e ácida	119
Figura 50. Análise textural das rotas R2S, RBNH, RBNa , RA, RS e RSB pelo método <i>Non-Local Density Functional Theory</i> (NLDFE)	120
Figura 51. Curvas de intensidade de espalhamento de todas as rotas	123
Figura 52. Curvas de intensidade de espalhamento das rotas R2S, RBNH, RA, RS e RSB	124
Figura 53. Diagrama de Bode da liga AA5052 em NaCl 3,5% e na presença de tanino livre e do material sintetizado pelas rotas R2S e RSB após 1 h de imersão	127
Figura 54. Circuito equivalente usado na simulação das rotas R2S e RSB (com tanino encapsulado); apenas NaCl 3,5 %, e rotas sem tanino	128
Figura 55. Curvas de potencial de corrosão dos eletrodos de trabalho em relação ao eletrodo de referência, ao longo do tempo de imersão, na presença de NaCl 3,5 %: sem revestimento e com revestimento	133
Figura 56. Potencial de circuito aberto ao longo do tempo para as amostras com revestimento somente a tinta comercial, tinta mais tanino livre, tinta mais R2S e tinta mais R2SC8, sem corte em X e com corte em X	135
Figura 57. Potencial de circuito aberto ao longo do tempo para as amostras com revestimento somente a tinta, tinta mais tanino livre, tinta mais R2S e tinta mais R2SC8, sem corte em X e com corte em X	136
Figura 58. Diagramas de Bode para a liga AA5052 pintada com a tinta T4, T5 e T6, em NaCl 3,5%, ao longo do tempo e os respectivos valores de E _{corr}	138
Figura 59. Diagramas de Bode para a liga AA5052 pintada com tinta à base solvente com adição de tanino livre e tanino encapsulado e sem adição de tanino, após 1 h e 40 dias de imersão em NaCl 3,5%	140
Figura 60. Diagramas de Bode para a liga AA5052 pintada com tinta à base solvente e com corte em X, com adição de tanino livre e tanino encapsulado pela rota R2S e pela rota R2SC8 após imersão em NaCl 3,5%	144
Figura 61. Diagramas de Nyquist para a amostra T5X após imersão em NaCl 3,5% ao longo do tempo	146
Figura 62. Diagramas de Bode para a liga AA5052 pintada com tinta à base solvente, com corte em X e com adição de tanino livre e tanino encapsulado e sem adição de tanino após 1 h e 210 dias de imersão em NaCl 3,5%.	147

Figura 63. Diagramas de Bode para a liga AA5052 pintada com tinta à base água, com adição de tanino livre e tanino encapsulado pela rota R2S e pela rota R2SC8 após imersão em NaCl 3,5%	149
Figura 64. Diagramas de Bode para a liga AA5052 pintada com tinta à base água com adição de tanino livre e tanino encapsulado e sem adição de tanino após 1 h e 210 dias de imersão em NaCl 3,5%.	152
Figura 65. Diagramas de Bode para a liga AA5052 pintada com tinta à base água e com corte em X, com adição de tanino livre e tanino encapsulado pela rota R2S e pela rota R2SC8 após imersão em NaCl 3,5%	156
Figura 66. Diagramas de Bode para a liga AA5052 pintada com tinta à base água, com corte em X e com adição de tanino livre e tanino encapsulado e sem adição de tanino após 1 h e 90 dias de imersão em NaCl 3,5%.	157
Figura 67. Placas de alumínio da liga AA 5052 pintadas com tinta base solvente e com tinta base água, antes da exposição ao ambiente salino	159
Figura 68. Placas de alumínio da liga AA 5052 pintadas com tinta base solvente e com tinta base água, após 1320 h de exposição ao ambiente salino	160
Figura 69. Magnitude do efeito do desenvolvimento sobre o planeta ao longo dos anos	164

Lista de Esquemas

Esquema 1. Representação da estrutura de um tanino condensado e um tanino hidrolisável	11
Esquema 2. Unidade monomérica flavan-3-ol	11
Esquema 3. Metodologia aplicada para o encapsulamento do tanino e identificação das rotas	24
Esquema 4. Sistema de três eletrodos usado nas medidas eletroquímicas de impedância e polarização	28
Esquema 5. Estrutura dos taninos condensados mais comuns presentes em extratos industriais de acácia e o correspondente monômero	42
Esquema 6. Representação da sequência de reações que ocorrem na superfície do alumínio	50
Esquema 7. Etapas da dissolução anódica do alumínio	61
Esquema 8. Representação da ligação polifenol-alumínio	62
Esquema 9. Conversão da forma fenólica do tanino em semiquinona e quinona	65
Esquema 10. Exemplo de como a unidade galoil deve estar ligada à unidade flavan-3-ol	77
Esquema 11. Representação das moléculas de ácido quínico, ácido gálico, ácido quínico metilado, ácido gálico metilado, ácido cafeico e ácido cafeico dimetilado, observados no tanino de tara	77
Esquema 12. Representação de um tanino complexo apresentando unidade flavan-3-ol típica de tanino condensado ligada a uma unidade de galoil	83
Esquema 13. Possíveis estruturas que compõe a cadeia do polímero da sílica	101

Lista de Tabelas

Tabela 1. Características e aplicações das diferentes séries de ligas de alumínio	6
Tabela 2. Constituição da liga AA5052	7
Tabela 3. Códigos de identificação das placas da liga de alumínio AA 5052 pintadas	27
Tabela 4. Série de oligômeros observada na <i>Acacia mearnsii</i> pela análise de MALDI-TOF em meio neutro	44
Tabela 5. Série de oligômeros observada na <i>Acacia mearnsii</i> pela análise de MALDI-TOF MS do tanino em meio ácido	45
Tabela 6. Série de oligômeros observada na <i>Acacia mearnsii</i> pela análise de MALDI-TOF MS do tanino em meio alcalino	46
Tabela 7. Parâmetros da polarização potenciodinâmica da corrosão do alumínio em NaCl 0,05 mol L ⁻¹ na ausência e presença de diferentes concentrações de tanino, em meio ácido, neutro e alcalino	49
Tabela 8. Parâmetros de EIE obtido do CE após 1 h de imersão do alumínio 99% em NaCl 0,05 mol L ⁻¹ contendo diferentes concentrações de tanino em meio neutro, ácido e alcalino	57
Tabela 9. Parâmetros calculados a partir da isoterma de adsorção de Langmuir	63
Tabela 10. Valores do potencial do pico anódico para cada pH	66
Tabela 11. Comparação dos dados de rugosidade entre meios ácido, neutro e alcalino	69
Tabela 12. Dados determinados por TGA para o tanino de acácia	70
Tabela 13. Série de oligômeros observada nas amostras de tanino de quebracho, tara e acácia pela análise de MALDI-TOF MS	76
Tabela 14. Grau de polimerização de diferentes taninos comerciais obtidos a partir da <i>Acacia mearnsii</i>	81
Tabela 15. Série de oligômeros observada nos taninos comerciais proveniente da <i>Acacia mearnsii</i> pela análise de MALDI-TOF MS do tanino em meio neutro	82
Tabela 16. Massa média de tanino obtida e teor de tanino encapsulado por rota de encapsulamento	90
Tabela 17. Série de oligômeros, oriundos do tanino da <i>Acacia mearnsii</i> , observada no material de síntese pelas rotas RA e R2S pela análise de MALDI-TOF MS em meio neutro	104

Tabela 18. Comprimento de onda (λ) e atribuições das bandas observadas no espectro de FTIR da sílica pura, do tanino livre e do encapsulado (R2S)	110
Tabela 19. Tabela gravimétrica comparativa do material encapsulado e tanino livre	112
Tabela 20. Resultados de área específica, diâmetro e volume de poro obtidos por porosimetria de nitrogênio (método BET)	121
Tabela 21. Parâmetros dos perfis de SAXS das diferentes rotas de síntese correlacionadas com a eficiência de inibição	124
Tabela 22. Parâmetros de EIE para as rotas RSB e R2S após 1 h, 24 h e 7 dias de imersão do metal na solução eletrolítica	128
Tabela 23. Parâmetros eletroquímicos extraídos da análise EIE das amostras com revestimento base solvente, após 1 h e 40 dias de imersão	141
Tabela 24. Parâmetros eletroquímicos extraídos da análise EIE das amostras com revestimento base solvente e com o corte em X, após 1 h e 210 dias de imersão em solução eletrolítica	148
Tabela 25. Parâmetros eletroquímicos extraídos da análise EIE das amostras com revestimento base água, após 1 h e 210 dias de imersão	153
Tabela 26. Parâmetros eletroquímicos extraídos da análise EIE das amostras com revestimento base água e com o corte em X, após 1 h e 210 dias de imersão	158
Tabela 27. Resultados da avaliação obtida no ensaio de névoa salina das placas de alumínio da liga AA 5052, pintadas com tinta base água e tinta base solvente com e sem tanino livre e encapsulado	161
Tabela 28. Resultados da lixiviação do tanino ao longo do tempo por Espectroscopia UV-Vis, medida após imersão das placas de alumínio da liga AA 5052, pintadas com tinta base água e tinta base solvente após a adição do tanino livre e encapsulado	163
Tabela 29. Tabela de custo da obtenção do aditivo desenvolvido em comparação com o custo de um aditivo comercial	165

Símbolos e abreviaturas

θ – Ângulo de fase

τ – Tempo de relaxação

[MM + Na] – [massa molar da espécie em estudo + massa molar do sódio]

|Z| – Módulo da impedância

AA – *Aluminum Alloy*

ASTM – *American Society for Testing Materials*

BJH – Barret, Joiner e Halenda

CE – Circuito equivalente

CEE – circuito elétrico equivalente

CPE_{dc} – capacitância da dupla camada

CL50 – Concentração letal para 50 % dos indivíduos

CPE_f – capacitância do filme

Cps – corpos-de-prova

Da – Dalton

DFT – *Density Functional Theory*

E – potencial

E_{corr} – Potencial de corrosão

ECS – eletrodo de calomelano saturado

EI – Eficiência de inibição

EI_c – EI calculada a partir do CEE

EIE – Espectroscopia de impedância eletroquímica

EIT – EI calculada a partir das medidas das curvas de Tafel

E_p – Potencial do pico

E_{pa} – Potencial do pico anódico

FT-IR – Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier

I_{corr} – Corrente de corrosão

ISO – *International Organization For Standardization*

IUPAC – *International Union of Pure and Applied Chemistry*

MALDI-TOF MS – Espectrometria de massas com Ionização e dessorção a laser assistida por matriz e detector por tempo de voo

NBR – Norma Brasileira Regulamentadora

OCP – potencial de circuito aberto
PDE – prodelfinidina
PFI – Profisetinidina
PG – grau de polimerização
PIB – Produto interno bruto
Pn — Dimensão fractal das partículas do enésimo nível
PRO – Prorobinetinidina
PVC – policloreto de vinila
PZ – Potencial zeta
R – Resistência
Rct – Resistência de transferência de carga
Rf – Resistência do filme
Rgn — Raio de giro de partícula do enésimo nível
RL – Resistência do indutor
Rt – Resistência total
SAXS – Espalhamento de raios X em baixo ângulo
TEOS – tetraetoxisilano
tg α – Tangente α
TGA – Análise termogravimétrica
UV-Vis – Espectroscopia na região do ultravioleta e visível
VDP – Voltametria diferencial de pulso
WAQ – Tanino comercial puro
WPCIA – *World Paint & Coatings Industry Association*

Resumo

A busca de inibidores de corrosão efetivos não apenas em termos de inibição à corrosão, mas também que não tenham impacto negativo sobre o meio ambiente, foi o desafio para o presente estudo. Neste, a discussão dos resultados está apresentada em quatro capítulos: no primeiro, uma etapa exploratória, é avaliada a toxicidade do tanino de *Acacia mearnsii*, demonstrando que este é um extrato seguro ao meio ambiente; também foi estudado o efeito da concentração do tanino, do pH e da temperatura em relação à inibição da corrosão do alumínio 99%. O tanino apresentou efeito inibidor tanto em meio ácido, quanto neutro e alcalino, sendo que o desempenho depende da concentração e da temperatura. O segundo capítulo contém o estudo da performance de taninos de diferentes fontes (plantas) e de diferentes taninos comerciais de acácia, em relação à inibição da corrosão da liga AA 5052. O tanino de acácia apresentou melhor resultado e, entre os diferentes taninos comerciais, o tanino WAQ mostrou melhor efeito inibidor. Na avaliação de diferentes rotas de encapsulamento do tanino, a rota R2S (*two-step*) produziu material com melhor desempenho como inibidor da corrosão. No terceiro capítulo são apresentados os resultados de performance ao longo do tempo, para placas da liga AA 5052 revestidas com tinta base solvente (BS) e base água (BA) contendo o material sintetizado. Os máximos valores de $\text{Log } |Z|$ de 5,1 para R2S e 4,9 para R2SC8 (*two-step* com um segundo silano), superior a 4,6 (tinta sem o aditivo), após 210 dias de imersão demonstram que o inibidor permanece ativo com capacidade de proteger uma superfície com defeito no revestimento. O monitoramento da lixiviação demonstrou que a mesma não ocorre de forma imediata, explicando o efeito inibidor a longo termo. O material R2S apresentou melhor resultado quanto à ação *self-healing* nos sistemas BS, na comparação da impedância total de amostra com defeito, após 210 dias, em relação à amostra sem defeito após 40 dias de imersão. O material R2S resultou em melhores resultados quanto à impedância total nos revestimentos BA, sendo que tanto R2S quanto R2SC8 apresentaram efeito *self-healing*. No quarto capítulo é realizada uma avaliação, do material sintetizado, sob a perspectiva da sustentabilidade.

Palavras-chave: tanino, encapsulado, alumínio, AA 5052, inibidor.

Abstract

The corrosion prevention challenge related to the development of an effective metallic corrosion inhibitor not only in terms of corrosion inhibition, but also not having negative impacts on the environment was the motivation for this work. In the present study, the results discussion is presented in four chapters: the first one was an exploratory study, focusing on studying the *Acacia mearnsii* tannin toxicity. The bioassay demonstrated that the acacia tannin is a safe extract for the environment. In addition, in this chapter, the effect of tannin concentration, pH and temperature was studied in relation to the 99% aluminum corrosion inhibition. It was possible to observe that the tannin has an inhibition effect in acid, neutral and alkaline media. And, the inhibition performance depends on the tannin concentration as well as the temperature. The second chapter contains the study of the performance of tannins from different sources (plants) and the performance of different commercial tannins from acacia as an inhibitor for the alloy AA 5052. The best inhibition effect was for the acacia tannin and for the commercial type WAQ. It was possible to verify that the acacia tannin, when encapsulated by the two-step route (R2S), presented a better performance as a corrosion inhibitor. In the third chapter, the corrosion inhibition performance from long term tests are presented for AA 5052 aluminum alloy plates coated with solvent-based paint (BS) and water-based paint (BA), both with the synthesized material. The presence of encapsulated tannin improves the performance of the coating. The maximum values of $\text{Log } |Z|$ 5.1 for R2S and 4.9 for R2SC8 (two-step route with a second silane), are greater than 4.6 (paint without the additive). Those results, after 210 days of immersion in an aggressive environment demonstrated that the inhibitor remains active with the ability to protect a defective surface. It was observed that the tannin leaching does not occur immediately, explaining the long-term inhibition effect. The R2S showed the best result regarding the self-healing action in BS systems, considering the total impedance of a defective sample, after 210 days of immersion compared to the 40 days non-defective coating sample. The R2S system also presented better results in terms of total impedance in BA coatings, which it was verified that both – R2S and R2SC8 – showed a self-healing effect. In the fourth chapter, the synthesized material is carried out from the sustainability perspective.

Keywords: tannin, encapsulated, aluminum, AA 5052, inhibitor.

1 Introdução

A corrosão é um problema que atinge todos os países em seus diferentes segmentos levando, por exemplo, no Brasil, em 2019, a um impacto de R\$ 290 bilhões com a manutenção à corrosão. O custo da corrosão ocupa uma importante fatia do produto interno bruto (PIB) dos países podendo chegar a 5 % do PIB. A degradação de estruturas metálicas é um fenômeno que ocorre diariamente acentuando-se em ambientes mais corrosivos. Entre os metais que apresentam boa resistência natural à corrosão podemos destacar o alumínio. Esse metal, bem como suas ligas, tem sido usado em uma ampla variedade de condições. Contudo, a proteção natural, um filme de óxido formado na superfície desse metal, sofre degradação em ambientes agressivos como o ambiente marinho tornando-se necessário investir na proteção à corrosão do mesmo. Entre os métodos de prevenção à corrosão está o uso de inibidores, os quais devem ser efetivos em termos de inibição à corrosão, mas também não ter impacto negativo sobre o meio ambiente. Harmonizar estes dois parâmetros foi o desafio motivador para este trabalho, o qual trata do desenvolvimento de um sistema à base de um inibidor de corrosão de fonte natural, o tanino – composto químico fenólico, com propriedades antioxidantes, comumente presente em árvores – encapsulado, a fim de evitar a lixiviação e, ao mesmo tempo, melhorar a compatibilidade para seu uso como aditivo em tintas e/ou revestimentos, sendo a performance do mesmo em relação a liga de alumínio AA 5052, liga indicada para ambientes aquáticos e/ou marinhos, foi determinada por medida eletroquímica.

Assim esta tese está estruturada de tal forma em que após esta introdução, no segundo capítulo é apresentada a revisão bibliográfica incluindo aspectos acerca do uso de metais, mais especificamente o alumínio e suas ligas, os impactos causados pela corrosão tanto a nível econômico, quanto ambiental e social. Trata sobre inibidores de corrosão e o impacto dos mesmos ao meio ambiente bem como alternativas em termos de inibidores ambientalmente corretos, trazendo a possibilidade de uso dos taninos e a problemática da lixiviação dos mesmos, salientando alternativas entre elas a possibilidade de encapsulamento pelo método sol-gel e a incorporação de aditivo inibidor de corrosão às tintas destacando a situação produtiva/consumo das mesmas. Após o capítulo contendo os objetivo geral e objetivos específicos, o capítulo seguinte,

quarto capítulo, descreve as condições experimentais em termos de caracterização do tanino sob diferentes condições de pH, a escolha de um tanino específico entre diferentes taninos e taninos provenientes de diferentes fontes, descrevendo o encapsulamento do tanino WAQ, a avaliação do material preparado quando adicionado em tinta comercial, base água e base solvente, e a avaliação do mesmo inclusive a longo termo. Os resultados obtidos, bem como a discussão dos mesmos está detalhada no capítulo 5, sendo os resultados subdivididos em quatro partes. A primeira delas consiste de um estudo exploratório sobre o tanino como inibidor de corrosão da liga de alumínio AA 5052 em diferentes condições de pH. Na segunda parte apresenta o estudo relativo a taninos de três diferentes fontes bem como diferentes taninos de acácia avaliados como inibidor de corrosão e, ainda nesta etapa são apresentados os resultados obtidos no encapsulamento por diferentes rotas pelo método sol-gel. A terceira parte compreende o estudo do material obtido, dois inibidores de corrosão – R2S e R2SC8 – quando adicionado à tinta comercial, tanto base água quanto base solvente, tanto em termos de eficiência de inibição à corrosão da liga de alumínio AA 5052, quanto em termos de lixiviação e resistência à névoa salina. Na última parte desse capítulo é realizada uma avaliação dos materiais desenvolvidos, R2S e R2SC8, sob a perspectiva da sustentabilidade.

Finalmente, o capítulo 6 contém as Conclusões principais extraídas da presente tese. Sendo que as Referências Bibliográficas são apresentadas no capítulo 7.

2 Revisão bibliográfica

2.1 O metal alumínio

A existência de nossa sociedade está vinculada ao uso de metais e suas ligas. Essa dependência vem desde o “mundo antigo” quando o homem saiu da Idade da Pedra para a idade do Bronze e do Ferro. Assim, a evolução do homem em relação aos metais vem de longa data. Em 1574, por exemplo, era publicado em Praga, o livro *Beschreibung allerfürnemisten mineralischen Ertzt und Berckwercksarten*, de Lazarus Ercker, descrevendo os principais métodos (conhecidos à época) de processamento e mineração. Este livro tem sido considerado como o primeiro “manual de química analítica” aplicado a metalurgia. Apesar da relevância do citado livro, o qual foi reeditado muitas vezes por 160 anos, não versa absolutamente nada sobre alumínio⁽¹⁾. O alumínio, encontrado na forma de minério (bauxita), é hoje sabidamente o terceiro mais abundante metal encontrado na natureza e só foi descoberto em 1827⁽²⁾. Ainda que em 1884, os Estados Unidos e a França já tivessem desenvolvido o método de refino eletrolítico para este metal⁽²⁾, foi em 1988 que teve início a produção industrial do mesmo, tanto nos Estados Unidos quanto na Europa, apresentando significativo crescimento na demanda/produção de cerca de 8%, em média, ao ano, até os anos 70⁽³⁾. No início dos anos 70 a indústria do alumínio foi considerada dominada por seis grandes produtores: Alcoa, Alcan, Reynolds, Kaiser, Pechiney e Alusuisse⁽⁴⁾, quando a produção mundial chegou a 11,7 Mt sendo que em 2020 chegou a 65,3 Mt de alumínio primário (exclui a reciclagem do alumínio). Cabe salientar que cerca de 50 % da produção mundial atual tem origem na China (Figura 1).

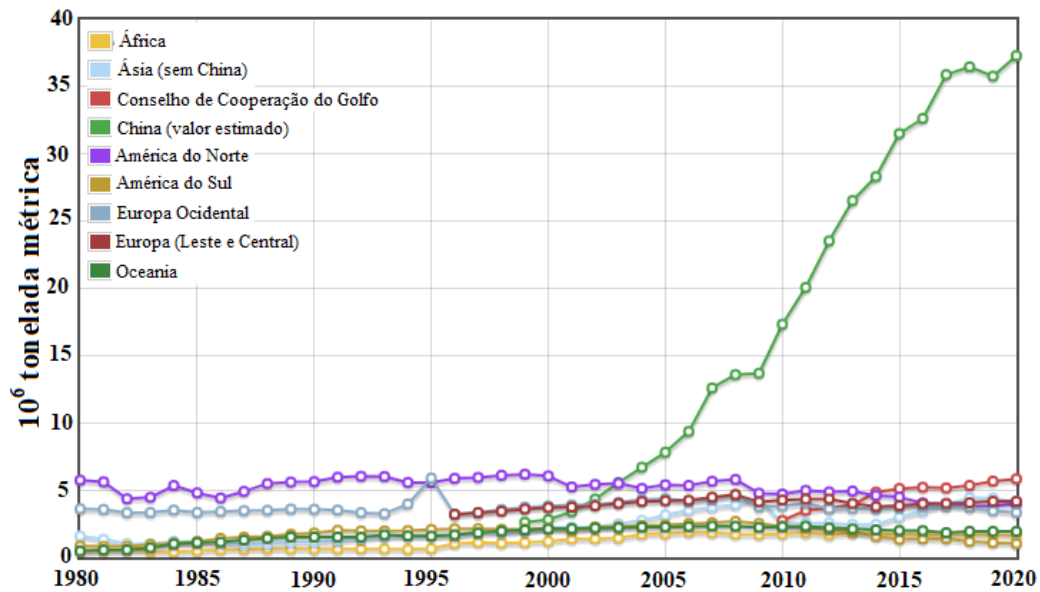


Figura 1. Produção mundial de alumínio

Fonte: International Aluminum Institute (figura modificada)

Assim, é nas últimas décadas que se observa um aumento significativo na diversidade de aplicações deste metal, tornando-se um dos metais mais fascinante e versátil. Isto está relacionado com as propriedades que esse metal apresenta, tais como propriedades elétricas e condutividade térmica, boa formabilidade, resistência à corrosão, refletividade de luz e calor, comportamento não magnético e também o fato de ser um metal leve ^(3,5). Em termos de aplicação diversificada é possível citar, por exemplo, o uso na construção civil, nas áreas marítima, automotiva e aeronáutica ⁽⁶⁻⁹⁾. No âmbito da eletricidade é usado em linhas de energia de longa distância e também para produzir bens de consumo, como *smartphones*, *tablets* e baterias, entre muitos outros materiais ^(10,11).

Cabe salientar que graças à ciência e tecnologia é que o alumínio pode ser usado nas mais diferentes áreas e, especialmente devido ao desenvolvimento das diferentes ligas desse metal.

2.2 As ligas de alumínio

O alumínio pode ser forjado ou fundido com a adição de outros elementos ao alumínio puro formando assim as diferentes ligas de alumínio, identificadas por AA (*Aluminum Alloy*), com propriedades adequadas para a aplicação desejada (vide Tabela 1).

Tabela 1. Características e aplicações das diferentes séries de ligas de alumínio ⁽¹²⁾

Ligas Tratáveis	Designação AA	Características	Usos
Al > 99,0%	1XXX	Tratáveis termicamente Ótima resistência à corrosão Ótima soldabilidade e conformabilidade	Condutores elétricos; aeronáutica Equip. químicos e alimentares Embalagens; revestimentos; refletores Utensílios domésticos
Al-Cu	2XXX	Tratáveis termicamente Boa resistência e usinabilidade	Peças usinadas (ambiente não corrosivo) Aviões; automóveis; estruturas; Relojoaria
Al-Mn	3XXX	Tratáveis termicamente Boa ductilidade; Média resistência Excelente soldabilidade	Tubos soldados; caldeiraria Peças fabricadas por embutimento
Al-Si	4XXX	Tratáveis por encruamento ¹ Média soldabilidade Boa resistência mecânica	Peças forjadas (pouco usadas)
Al-Mg	5XXX	Tratáveis por encruamento Ótima resistência à corrosão salina Boa soldabilidade	Formas arquitetônicas e estruturais Equip. químicos, alimentares, têxteis e de mineração e depósitos de gás liquefeito Navios; ferragens
Al-Mg-Si	6XXX	Tratáveis termicamente Fácil fabricação Boa resistência mecânica e à corrosão Excelente conformabilidade	Formas aeronáuticas e estruturais Embalagens Equip. químicos, alimentares Indústria elétrica
Al-Zn-Mg	7XXX	Tratáveis termicamente Difícil produção (alto custo) Excelente resistência mecânica Boa conformabilidade Alta soldabilidade Boa usinabilidade Boa resistência a ambiente industrial menos os salinos	Automóveis Equipamentos têxteis e de mineração Componentes de alta resistência Aviões (concorre com aços de alta resistência devido ao baixo peso) Indústria bélica

¹ resulta do processo de deformação a frio

Como pode ser verificado na Tabela 1, o alumínio e suas ligas podem ser usadas numa ampla variedade de condições, por exemplo, desde condutores elétricos a utensílios domésticos passando por materiais para a indústria bélica e relojoaria. Entre as ligas de alumínio podemos citar a AA5052 que tem sido usada em embarcações e, inclusive, em ambientes agressivos como em mar profundo, bem como em ambientes ácidos ou alcalinos^(13,14). Considerando o tipo de aplicação, como na indústria marinha, o metal fica sujeito à corrosão microestrutural, a qual é manifestada pela forma de pite, intergranular ou corrosão galvânica, por exemplo⁽¹⁵⁾. Assim, o desempenho dessas ligas depende constituição da mesma (microestrutura), do ambiente onde ela é usada e também da camada passiva formada sobre o metal. A constituição da liga AA 5052 é apresentada na Tabela 2.

Tabela 2. Constituição da liga AA5052⁽¹⁶⁾

Constituinte	Mg	Fe	Cr	Si	Cu	Mn	Zn	Al
Teor, % (m)	2,20 – 2,80	0,40	0,15 – 0,35	0,25	0,10	0,10	0,10	Restante

Nesta liga, os intermetálicos Fe, Cu, Mn e Cr têm sido considerados mais nobres do que a matriz de alumínio puro enquanto que os intermetálicos Mg, Cu e Zn, são menos nobres que a matriz⁽¹⁵⁾.

O alumínio e suas ligas, assim como todos os metais, apresenta a tendência à oxidação. Contudo, tanto o alumínio, quanto suas ligas ao oxidar-se forma uma fina camada de óxido que dificulta o acesso dos agentes oxidantes à superfície do metal, passivando o mesmo e assim exercendo uma proteção natural. Esse filme protetor contribui nas propriedades responsáveis pela ampla gama de aplicações deste metal e suas ligas⁽¹⁷⁾. Porém, esse filme de óxido é permeável, seja devido à quebra desse filme, seja devido à porosidade que o mesmo apresenta ou pela degradação em ambiente hostil / corrosivo⁽¹⁸⁾. Assim, o acesso dos agentes oxidantes através de uma fissura na camada de óxido gera uma corrosão localizada que é a formação do pite. Desta forma, o pite tem sido reconhecido como um tipo característico de corrosão que acontece no alumínio e em suas ligas⁽²⁾.

Desta maneira, se de um lado é possível considerar que a extensa região costeira marítima e hidrográfica do Brasil favorece o desenvolvimento e uso do alumínio e suas ligas na indústria marítima e/ou naval, por outro lado se faz necessário considerar, com total prioridade, a manutenção da integridade mecânica das estruturas metálicas o que está diretamente relacionado com a proteção à corrosão, especialmente nos ambientes costeiro ou marinho.

2.3 A corrosão

No que tange à corrosão, é necessário levar em conta que uma importante parte do Produto Interno Bruto (PIB) dos países tem sido aplicada para combater a corrosão metálica⁽¹⁹⁾, uma vez que o não monitoramento ou controle da mesma tem levado a acidentes cujas consequências têm impacto financeiro, podendo, ainda contaminar o meio ambiente e/ou ter impacto sobre vidas, como o vazamento de óleo cru numa área de cerca de 540 km² na costa dos Estados Unidos (em Santa Barbara, na Califórnia) em 2015, devido à corrosão numa tubulação. Estes acidentes podem inclusive atingir proporção catastrófica, como o vazamento de gás numa planta da Union Carbide, em Bhopal (Índia), em 1984 quando oficialmente 2259 pessoas morreram (extraoficialmente cerca de 8000 pessoas)⁽²⁰⁾. Assim, é mandatário que os governos e indústrias invistam no constante desenvolvimento para melhorias nessa área. A proteção contra a corrosão de estruturas metálicas pode ser realizado pelo tratamento superficial e/ou aplicação de revestimentos com inibidores de corrosão, com o objetivo de aumentar o tempo de vida dessas estruturas e/ou equipamentos.

Assim, ainda que o alumínio e suas ligas apresentem como característica a resistência à corrosão, é necessário considerar que ocorre a quebra do filme passivo, formado sobre a superfície dos mesmos, tornando esse metal também exposto aos riscos advindos da corrosão. Portanto se faz necessário o uso de inibidores de corrosão também para dispositivos baseados em alumínio⁽¹⁴⁾.

2.4 Corrosão na liga de alumínio AA 5052

A avaliação da microestrutura das ligas metálicas tem mostrado que a corrosão das mesmas ocorre em função da presença dos intermetálicos presentes na liga e que a corrosão intermetálica pode ser catódica ou anódica em relação à matriz da liga⁽¹⁵⁾. Estudos, com o objetivo de verificar o comportamento corrosivo dos intermetálicos, tem mostrado a presença dos intermetálicos Al_3Fe , Al_2Cu , $Al_2Cu.Al_2Cu$ na liga de alumínio AA 5052, sendo que o teor de cerca de 0,4% de ferro nesta liga torna o intermetálico Al_3Fe o sítio preferencial para as reações catódicas⁽¹⁵⁾. Conforme literatura, o início da corrosão se dá no entorno deste intermetálico, com aumento de pH, o qual pode chegar a pH 11 levando, por consequência, a dissolução da matriz, gerando a corrosão localizada (pite), contudo tem sido observado que a partícula Al_3Fe permanece inerte⁽¹⁵⁾. Em relação à corrosão da liga AA 5052 também têm sido reportado que o aumento da concentração do NaCl leva ao aumento da dissolução da matriz alumínio⁽¹⁵⁾. Também a deposição de íons ferrosos na matriz, pode ocorrer⁽¹⁵⁾. Por outro lado tem sido observado que o intermetálico Al_3Fe apresenta uma região de passividade bem definida, antes do potencial de rompimento, sendo, portanto, possível manter um filme passivo sobre a superfície. Por outro lado, quando comparado com o intermetálico Al_2Cu , o Al_3Fe apresenta melhor eficiência catódica, quando em solução de NaCl. Os intermetálicos $Al_2Cu.Al_2Cu$ são partículas ricas em Cu e também devem apresentar comportamento catódico em relação à matriz alumínio⁽¹⁵⁾.

2.5 Inibidores de corrosão

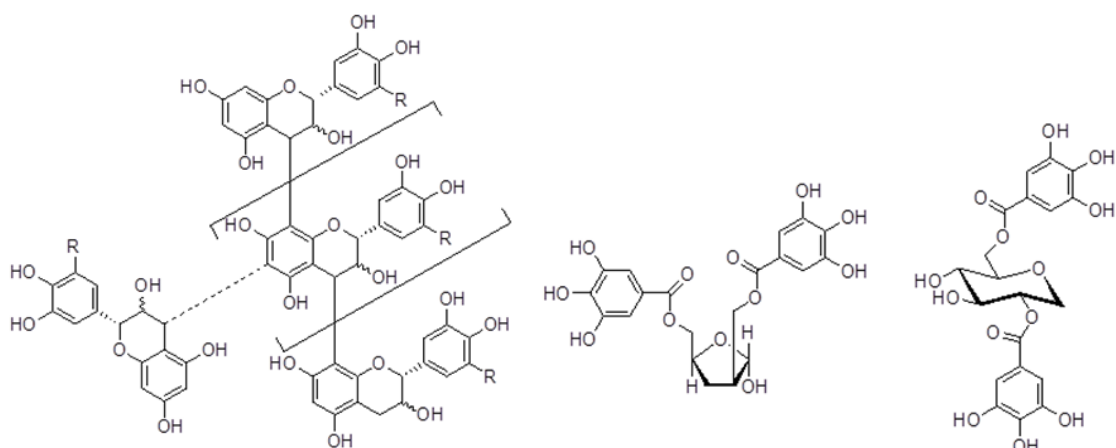
Cabe salientar que a natural resistência à corrosão do alumínio, a qual está relacionada com a formação de uma camada de óxido gerada sobre a superfície do mesmo, uma espécie de filme protetivo de óxido⁽¹⁷⁾, é degradada em ambiente hostil e/ou corrosivo⁽¹⁸⁾, demandando, desta forma, o uso de inibidores de corrosão. Através dos anos, muitos esforços têm sido aplicados buscando inibidores de corrosão. Os inibidores à base de cromo se mostraram tão eficientes na inibição à corrosão dos metais e suas ligas que seu uso tornou-se generalizado⁽²¹⁾. Contudo, devido aos efeitos negativos sobre o ambiente e ao ser humano vem sendo banido pelas legislações atuais e precisam ser substituídos por materiais mais seguros. Como exemplo podem ser citadas as tintas utilizadas em embarcações, em que o cromo foi substituído, primeiramente por estanho, que também apresentou elevada toxicidade ao meio

aquático⁽²²⁾ e, atualmente, por compostos contendo cobre ou zinco em suas formulações^(23,24). Contudo, o problema de toxicidade para algumas espécies marinhas ainda permanece⁽²⁵⁾, sendo, desta forma, necessário o desenvolvimento de soluções ambientalmente corretas.

Dessa forma, surge a demanda por inibidores de corrosão não onerosos e não tóxicos, de baixo ou nenhum impacto ambiental, inibidores considerados *eco-friendly*. Muitos materiais naturais como goma arábica⁽²⁶⁾, hidroxopropil metilcelulose⁽²⁷⁾, polissacarídeo como agarose⁽¹⁴⁾ e antocianinas de uvas⁽²⁸⁾ têm sido reportados como inibidores de corrosão para alumínio em diferentes meios (ácido, neutro ou alcalino). Entre os materiais naturais existe uma variedade de extratos de plantas que tem sido investigada como inibidores de corrosão para alumínio e suas ligas: extrato aquoso de Senna em solução alcalina⁽²⁹⁾; *Lawsonia inermis* em água do mar⁽³⁰⁾; curcumina em HCl 0,1 mol L⁻¹ ⁽³¹⁾; suco das folhas de Aloe Vera em 3,5 % NaCl⁽³²⁾; extrato da semente de *Areca chatechu* em 0,1 mol L⁻¹ de NaOH⁽³³⁾ e em HCl 0,5 mol L⁻¹ ⁽³⁴⁾, por exemplo. E, dentre os extratos de plantas, podem também ser citados os taninos, os quais têm sido extraídos de quebracho, mangue e de diferentes acácias⁽³⁵⁻³⁸⁾.

2.6 Os taninos

Entre os extratos naturais, os taninos representam uma importante classe de compostos químicos contendo frações fenólicas cujas propriedades antioxidantes tornam o tanino um potencial inibidor à corrosão metálica. Contudo, a utilização de taninos é histórica: primeiramente os taninos foram usados nos processos de curtimento; mais tarde, nos processos de tratamento de água⁽³⁹⁾ e atualmente como anticorrosivo, conforme anteriormente citado. Taninos são encontrados em grande quantidade nas cascas, raízes, sementes e madeira de plantas superiores como as acácias e pinheiros, entre outras^(40,41). Estas complexas moléculas podem ser divididas basicamente em: taninos hidrolisáveis e taninos condensados⁽⁴²⁾ (Esquema 1), os quais são diferenciados pela estrutura química.

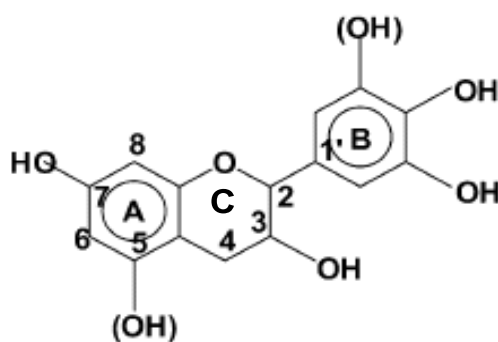


(a) taninos condensados

(b) taninos hidrolisáveis

Esquema 1. Representação da estrutura de um tanino condensado e um tanino hidrolisável⁽⁴²⁾

Os taninos hidrolisáveis são constituídos de ésteres de glicose e/ou outros açúcares e também de ácidos fenólicos, como o gálico e o hexahidroxidifênico e seus derivados, enquanto que os taninos condensados são oligômeros e polímeros formados a partir da policondensação de unidades de flavan-3-ol e flavan-3,4-diol. Os teores de cada um, nas plantas, dependem da origem do material. Por exemplo, os taninos condensados são os principais constituintes do tanino extraído de mangue e acácia negra^(42,43), os quais são constituídos de proantocianidinas, que são unidades monoméricas flavan-3-ol (Esquema 2) que são oligomerizadas / polimerizadas em vários graus de polimerização (PGs)⁽⁴⁴⁾.



Esquema 2. Unidade monomérica flavan-3-ol⁽⁴⁵⁾

As propriedades anticorrosivas do tanino condensado podem ser atribuídas aos monômeros flavonoides presentes no mesmo, que são: catequina, epicatequina, epigalocatequina e galato de epicatequina⁽⁴⁶⁾. Os grupos OH⁻ na posição *orto* dos anéis

aromáticos tornam os taninos capazes de formar quelatos com cátions metálicos. O mecanismo geralmente é atribuído à formação de ligação devido ao par de elétron do oxigênio do grupo OH⁻ do tanino e a superfície do metal⁽⁴⁷⁾. Cabe salientar que a reatividade do tanino tem sido atribuída à sua estrutura⁽⁴³⁾ e a estabilidade de alguns taninos condensados e polifenóis específicos, como a catequina e o ácido cafeico, mostraram ser dependente do pH⁽⁴⁸⁻⁵⁰⁾.

Aos grupos hidroxilas do tanino tem sido atribuída a capacidade de complexação do mesmo com os metais, formando tanatos⁽⁵¹⁾. Os tanatos oferecem boa proteção sobre as superfícies uma vez que os mesmos são considerados insolúveis. Ainda assim, o uso de taninos pode ser limitado pelo fato do mesmo ser solúvel antes da formação de tanatos e, portanto, ao ser exposto às intempéries ou até mesmo a um determinado meio ser liberado antes de atuar como inibidor. Contudo, o problema da liberação prematura pode ser contornado através do encapsulamento do tanino.

2.6.1 *A avaliação da toxicidade de extratos naturais*

O uso de materiais naturais, como extrato de plantas, ainda que realizado em diferentes áreas, sempre na busca de menor impacto ambiental, não significa ausência de impacto negativo sobre o meio ambiente, especialmente sobre a fauna. Dessa forma, é necessário considerar que o efeito desejado, ao usar um extrato de planta, por exemplo, é proveniente dos princípios ativos presentes nas plantas, os quais quando em altas concentrações podem ser tóxicos⁽⁵²⁾ e, desta forma apresentar efeito negativo sobre o meio ambiente. Considerando a preocupação com o meio ambiente, paralelo à busca de um inibidor de corrosão de fonte natural, buscou-se também um método para avaliação da toxicidade. Em acordo com a literatura, um método de ensaio simples e eficaz é o ensaio que usa o microcrustáceo *Artemia* spp.⁽⁵³⁾. Os ensaios usando *Artemia* spp. podem ser realizados via método de curto prazo (exposição dos microcrustáceos por 24 h ao meio de análise)^(54,55) ou de longo prazo (exposição dos microcrustáceos por 14 dias ao meio de análise)⁽⁵⁶⁾. O ensaio de curto prazo tem sido reportado como efetivo para verificar a toxicidade⁽⁵⁷⁾, não apenas do princípio ativo de plantas^(58,59) como também de poluentes outras substâncias tais como teor de cobre, cádmio e zinco⁽⁶⁰⁾ e produtos farmacêuticos⁽⁶¹⁾.

2.7 O encapsulamento do tanino

Existem vários métodos de encapsulamento, entre os quais podem ser citados o encapsulamento por múltipla emulsão⁽⁶²⁾, camada a camada⁽⁶³⁾ e em material inorgânico, como óxidos, por exemplo sílica⁽⁶⁴⁾.

Considerando os sistemas à base de sílica, verifica-se nas últimas décadas que diferentes métodos de encapsulamento têm sido propostos na literatura, tais como: filmes sol-gel híbridos do tipo epóxi-ormosil⁽⁶⁵⁾, híbridos reduzindo o teor de sais de cromo e adicionando taninos⁽⁶⁶⁾, híbridos do tipo amino-sulfur-silano⁽⁶⁷⁾ e sílica-colágeno⁽⁶⁸⁾; sistemas sol-gel a partir de diferentes precursores como tetraetoxisilano com trimetoxisilil-propil-metacrilato⁽⁶⁹⁾ e glicidiloxipropil-trietoxisilano com metil-trietoxisilano⁽⁶⁷⁾; e, mais recentemente, além do encapsulamento de inibidores em sistemas sol-gel⁽⁷⁰⁾, também em quitosana⁽⁷¹⁾, e em sistemas híbridos como colágeno-glicidiloxipropil-trietoxisilano com tetraetoxisilano⁽⁶⁸⁾ e nanotubos de carbono com fenil-trietoxisilano⁽⁷²⁾; camada-a-camada como KMnO_4 /fluoreto/glicerol⁽⁷³⁾ e Fe_3O_4 -polianilina+extrato de urtiga/acetato de Zn+tetraetoxisilano/trietoximetilsilano⁽⁷⁴⁾. Assim, mesmo que diferentes sistemas encapsulados para atuarem como inibidores de corrosão sejam propostos na literatura, ainda é verificado elevado uso de metais⁽⁶⁹⁾ (75-77) ou moléculas orgânicas com baixa biodegradabilidade⁽⁷⁸⁻⁸⁰⁾, os quais não são tóxicos como os sais de cromo. Todavia, o aumento da concentração desses metais e/ou moléculas em ambientes aquáticos também tem impacto negativo e seu efeito ainda não é totalmente conhecido⁽⁸¹⁻⁸³⁾.

Ao considerar a indústria de tintas e revestimentos, é possível verificar que na última década existe o desenvolvimento de sistemas de liberação controlada voltado para essa indústria, com boas perspectivas para novos materiais⁽⁸⁴⁾. Ainda assim, os sistemas de liberação controlada em literatura aberta apontam para algumas rotas dispendiosas e outros para o encapsulamento de sistemas que exigem etapas de preparo que tornam o processo menos viável economicamente⁽⁸⁵⁾.

Assim, considerando o encapsulamento do tanino pelo método sol-gel, cabe salientar que a sílica tem sido o óxido mais estudado para encapsulamento devido a características importantes como ser um material inerte e não tóxico^(86,87).

Uma vez encapsulado, a taxa de liberação do tanino é então diminuída, e depende da compatibilidade do material encapsulado com a matriz⁽⁸⁸⁻⁹⁰⁾, sendo que cabe salientar que a incorporação e interação deste material com a matriz usada no revestimento (tinta de fundo e/ou de acabamento) é de fundamental importância para uma boa proteção metálica^(91,92). Estes revestimentos podem ser classificados com base no mecanismo de proteção: proteção por barreira (quando o metal é coberto por densa camada do revestimento, a qual impede ou evita que as espécies corrosivas atinjam a superfície do metal) ou revestimentos inteligentes (considerados como um sistema de proteção anticorrosiva ativa, quando o revestimento tem a “habilidade” de autoreparar-se, sem a intervenção humana)^(91,93), como os nanoreservatórios contendo o inibidor de corrosão⁽⁹⁴⁾. Esse mecanismo de liberação controlada tem sido definido, na literatura, como *self-healing*⁽⁹⁵⁾, um termo inspirado nos sistemas biológicos.

2.7.1 A sílica formada no encapsulamento

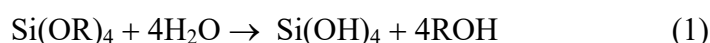
As duas principais rotas de encapsulamento com sílica utilizam o processo sol-gel, tendo como precursor um alcóxido (tetraetoxisilano, por exemplo), sendo uma das rotas preparadas em meio básico e a outra em meio ácido produzindo assim um material com partículas coloidais mais compactas, devido a hidrólise mais lenta e policondensação mais rápida, no primeiro caso, e um material mais ramificado, devido a hidrólise mais rápida, no segundo caso⁽⁹⁶⁾.

Na síntese, durante o encapsulamento do tanino, a sílica obtida é coloidal, sendo primeiramente obtido um sistema disperso, onde a sílica é a fase dispersa no estado coloidal de dispersão. Como um sistema coloidal, as partículas obtidas encontram-se num range de cerca de 1 nm até cerca de 1 µm. Nestes sistemas, as forças de interação são forças de curto alcance, do tipo forças de van der Waals. Esse processo de obtenção de sílica sol-gel é uma técnica relativamente simples e largamente utilizada, que permite a obtenção de materiais porosos com diferentes características⁽⁹⁷⁾, que pode ser realizado em base água atendendo ao apelo da Química Verde. Numa primeira etapa, obtém-se

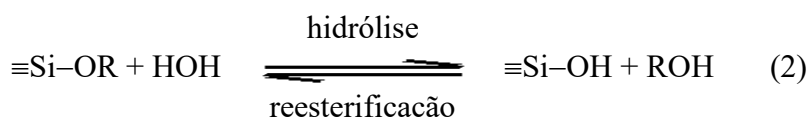
uma dispersão estável (não precipita e não forma agregados) das partículas coloidais, o que caracteriza o *sol*. Na segunda etapa ocorre a formação do polímero, como um sólido contínuo, que é o gel. Após este gel ser seco, quando em condições brandas de temperatura e pressão tem se a formação do material final que recebe o nome de xerogel.

As características da sílica coloidal estão relacionadas com a estrutura morfológica, bem como com a estrutura química da superfície da partícula. A sílica coloidal apresenta como característica, potencial zeta negativo em pH acima de 2, sendo que este potencial pode ser alterado quando realizada a adsorção de compostos ou íons positivos, modificando, dessa forma, a estabilidade do sistema preparado ⁽⁹⁸⁾.

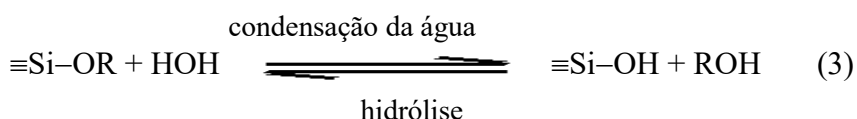
Entre os alcóxisilanos, Si(OR)_n, usados como precursor para obtenção da sílica, o mais comumente usado é TEOS (Si(OC₂H₅)₄), sendo R o grupo alquila C₂H₅.



Na reação citada, reação (1), primeiramente ocorre a hidrólise do alcóxisilano. A velocidade da reação depende da concentração do catalisador, sendo que os grupos OH⁻ atuam como nucleófilos. Assim, a reação (1) pode ser detalhada nas etapas a seguir:



Na reação de hidrólise, o grupo (-OR) é substituído por hidroxilas liberando o álcool correspondente, no caso do TEOS, o etanol. A fim de que ocorra a reação de hidrólise completa é necessário considerar a razão estequiométrica molar silano:água, que é 4 ⁽⁹⁷⁾, conforme reação (1).



É na etapa da condensação, que a partir dos grupos silanois inicia a formação da ligação siloxano (Si-O-Si) e, na sequência, de dímeros e oligômeros resultando na rede de sílica. Essa a etapa é influenciada pelo pH. Em pH ácido ocorre a formação de uma partícula mais densa com microporos, conforme literatura, inferior a 2 nm. Por outro

lado, em pH alcalino é obtido um material mesoporoso, com poros entre 2 nm e 50 nm⁽⁹⁷⁾.

Cabe salientar que, em função da hidrólise parcial, espécies intermediárias são formadas, conforme exemplo na reação (4)⁽⁹⁷⁾:



É necessário salientar que a cinética da síntese da sílica é dependente do pH e, portanto, do catalisador usado nessa reação. Assim, ao usar um catalisador ácido a reação de hidrólise é favorecida, porém ao usar uma base como catalisador, a reação de condensação passa a ser favorecida, afetando, dessa forma, a microestrutura do material sintetizado⁽⁹⁷⁾.

A formação da partícula de sílica ocorre pela agregação das partículas dispersas. Esse processo de agregação foi categorizado em: geleificação, coagulação, floculação e coaservação⁽⁹⁹⁾. Na etapa de formação do gel, as partículas de sílica se juntam para formar um empacotamento tridimensional. Nesta etapa, a massa “gelatinosa” ocupa todo o volume do sol e é chamada de sílica hidrogel. A água pode ser substituída por outros solventes. Uma vez evaporado o solvente é obtido o xerogel de sílica, o qual é constituído por grãos porosos. Cabe salientar que na etapa de secagem ocorre a redução do volume e também pode favorecer o colapso da estrutura globular das partículas. Assim, a Figura 2⁽⁹⁹⁾ permite entender que muito provavelmente o empacotamento tridimensional para a formação dos agregados também esteja relacionada com a polimerização da sílica que pode ocorrer de formas diferentes.

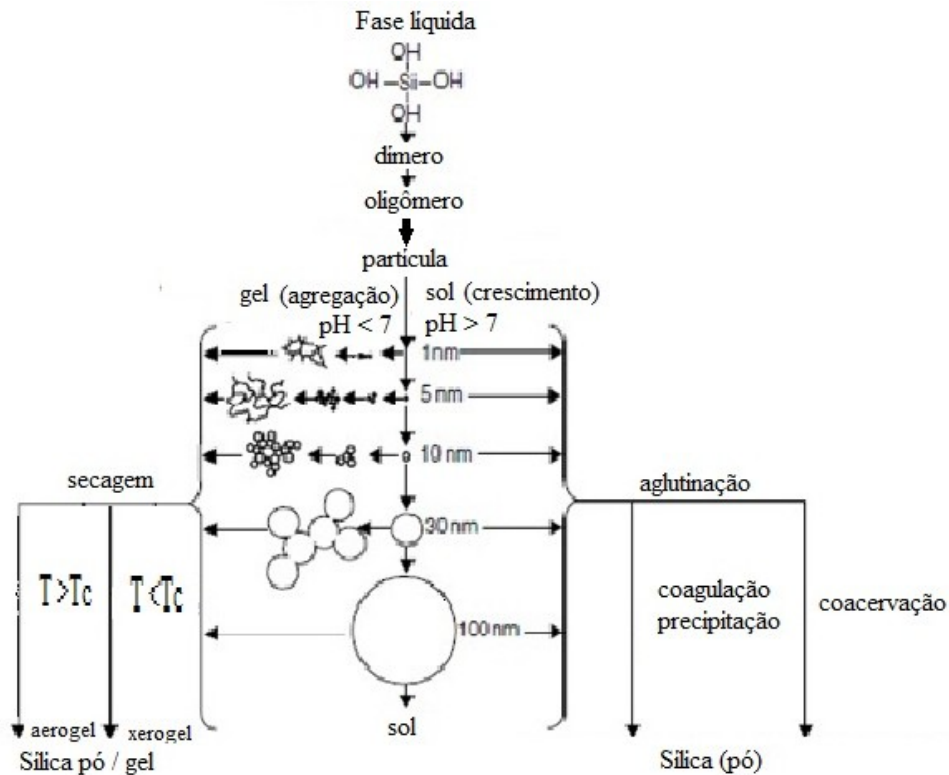


Figura 2. Características estruturais na formação da sílica conforme o pH e temperatura para secagem do gel (Figura adaptada da referência 99).

Os silicatos também têm sido usados como alternativa para precursor de sílica. O emprego de silicatos está relacionado a questões econômicas devido ao baixo custo e também por não ser tóxico. Contudo, a reatividade é bem mais difícil de ser controlada. A hidrólise do silicato ocorre em meio aquoso, em solução acidificada, sendo que a solução coloidal é formada por espécies ácidas de silício, tais como, por exemplo, H_2SiO_3 , $H_2Si_2O_5$, $H_4Si_3O_8 \cdot xH_2O$ ⁽¹⁰⁰⁾. Conforme literatura, enquanto no processo sol-gel usando alcóxido, ambas as etapas, hidrólise e condensação são importantes para definir as características da partícula, no processo usando silicatos, a etapa de condensação é a mais importante.

2.8 Tintas

As tintas, cuja produção brasileira referente a 2019 foi de 1,6 bilhão de litros⁽¹⁰¹⁾, têm seu uso estabelecido de longa data como nas inscrições rupestres. O Brasil está entre os cinco maiores mercados de tintas e revestimentos, conforme informação da Associação Brasileira de Fabricantes de Tintas⁽¹⁰¹⁾. O consumo de tintas e revestimentos

pode ser dividido em três grandes setores: setor arquitetônico, industrial e de aplicações especiais. Como exemplos da diversidade de aplicação de tintas e revestimentos é possível citar, além das mais tradicionais (mais alto consumo) como as tintas imobiliárias, automotivas e para eletrodomésticos, também aquelas aplicada na área das artes, têxteis, farmacêutica e decorativa entre outras. A diferenciação das tintas e revestimentos para atender os diferentes setores está relacionada com os constituintes da formulação das mesmas, que são, basicamente, quatro categorias de matéria-prima: resina, aditivos, pigmentos e solventes. Cada constituinte desempenha um papel fundamental na formulação de uma tinta. Os solventes facilitam a homogeneização dos componentes e também têm como objetivo auxiliar na aplicação sobre as superfícies, evaporando a seguir. Existe uma larga diversidade de pigmentos, podendo estes terem o objetivo, entre outros, o de coloração ou de aumentar a resistência. Em geral, os pigmentos são adicionados em maior quantidade do que os aditivos. Os aditivos são adicionados para modificar alguma propriedade, como a estática, ou atender a uma demanda específica, como a necessidade de inibidores de corrosão. Aditivos e pigmentos precisam ser compatíveis com a resina, uma vez que esta funciona como um agente ligante para os demais componentes da tinta, ao mesmo tempo tem a função de aderir às superfícies para efetuar o revestimento.

Ao considerar que aditivos, pigmentos e solventes são adicionados em uma resina, pode-se entender que a “identidade” de uma tinta ou revestimento é dada pela resina usada na produção da mesma, pois é ela que aglutina todos os componentes. A previsão de aumento na produção anual de resinas está estimada em 4,5 % ao ano para o período de 2020 até 2027 quando deve atingir, a nível global, um mercado de US\$ 52 bilhões⁽¹⁰²⁾, o que indica a importância deste mercado. As resinas podem ser classificadas em dois grandes grupos: as resinas conversíveis (aquelas que são parcialmente polimerizadas, e a etapa de polimerização é concluída durante a formação do filme do revestimento) e as resinas não conversíveis (resinas totalmente polimerizadas)⁽¹⁰³⁾. As resinas mais usadas são as conversíveis e entre estas podemos citar os sistemas poliuretânicos⁽¹⁰⁴⁾ que podem ser caracterizados pela formação de um filme protetor homogêneo e efetivo, com ótima resistência química. Esse filme também apresenta flexibilidade e resistência (dureza), cujas propriedades são atribuídas às ligações de hidrogênio dos grupos uretano o que torna essa resina interessante para

aplicação em automóveis e barcos entre outros. As tintas e revestimentos para estas aplicações são consideradas tintas industriais e é neste segmento que existe a maior preocupação com a corrosão.

O relatório de 2019 da Associação Mundial de Tintas e Revestimentos (WPCIA) indicou um crescimento de 29 % no ano para este mercado de tintas⁽¹⁰⁵⁾ sendo este o principal mercado que consome aditivos para inibição de corrosão. Essa demanda justifica o desenvolvimento de inibidores de corrosão não onerosos e não tóxicos, de baixo ou nenhum impacto ambiental, considerados ambientalmente corretos, uma vez que, conforme literatura existe uma imagem negativa do público em geral em relação às tintas⁽¹⁰⁴⁾. Isso tem sido atribuído principalmente à presença dos compostos orgânicos voláteis. Contudo, quando a tinta também precisa ter um aditivo com a propriedade de inibir a corrosão, o impacto negativo sobre o meio ambiente pode ser incrementado pela adição do mesmo.

O elevado consumo de tintas e a preocupação com a proteção ambiental como uma constante para a busca por processos e produtos que sejam ambientalmente seguros, oportunizam a pesquisa por inibidores e/ou aditivos de proteção à corrosão, que sejam ambientalmente corretos, como parte do processo de otimização das tintas usadas para revestimento de metais.

Assim, a fim de preservar os recursos naturais, bem como atender às normas e legislações ambientais, deve-se buscar alternativas para a obtenção de inibidores de corrosão que possam ser considerados ambientalmente seguros, ou seja, inibidores que não contenham metais pesados, que sejam de fontes naturais e biodegradáveis. Nesse sentido é possível citar inibidores com princípio ativo extraído de plantas para aplicação em diferentes metais⁽¹⁰⁶⁾, também materiais naturais como goma arábica⁽¹⁰⁷⁾ e antocianinas de uvas⁽¹⁰⁸⁾, entre outros, que têm sido reportados como inibidores de corrosão para alumínio em diferentes meios (ácido, neutro ou alcalino). E, entre os materiais naturais existe uma variedade de extratos de plantas⁽²⁹⁾⁽¹⁰⁹⁾ que tem sido investigada como inibidores de corrosão para alumínio e suas ligas, entre as quais, aparecem os taninos, que podem ser extraídos de quebracho, mangue e de diferentes acácias^(110,111).

Embora o tanino da casca da acácia negra (*Acacia mearnsii*) tenha sido estudado como um inibidor de corrosão do aço⁽⁴³⁾⁽¹¹²⁻¹¹⁴⁾, ainda são raros os trabalhos que investigam este tanino como inibidor de corrosão para o alumínio⁽¹¹⁵⁾, sendo possível citar, conforme busca realizada, o uso de tanino de acácia como inibidor da liga de alumínio AA 1200 em solução salina contendo 0,044 e 0,0044 mol L⁻¹ de tanino⁽¹¹⁶⁾ e como inibidor da liga de alumínio AA 7075 em 0,1 mol L⁻¹ de HCl⁽¹¹⁷⁾. Assim, de um lado se observa que muitos extratos de plantas têm sido estudados como inibidores de corrosão, mas na sua forma *in natura* e, de outro lado, muitos extratos de plantas têm sido usados em sistemas encapsulados, pelo processo sol-gel, para várias aplicações como antibacterianos e como carreador de medicamentos^{(64)(118,119)}, porém poucos trabalhos têm reportado tais extratos em material encapsulado como inibidor de corrosão⁽⁷⁰⁾⁽¹²⁰⁾.

Assim, considerando que: (i) os revestimentos anticorrosivos devem oferecer uma barreira de proteção ao metal; (ii) o encapsulamento pelo processo sol-gel é uma técnica promissora (rápida, não tóxica, eficiente e de baixo custo) para o desenvolvimento de inibidores de corrosão; (iii) diferentes tipos de moléculas podem ser encapsulados permitindo o controle da liberação destas e evitando a lixiviação; (iv) os taninos, além de ser um material de origem natural apresentam ótimas propriedades antioxidantes; (v) tradicionalmente a sílica já tem sido adicionada na formulação de revestimentos para aumentar o efeito de cobertura e a qualidade do filme formado⁽⁹⁶⁾, torna-se interessante estudar as potencialidades de um sistema preparado a partir da incorporação do tanino em sílica, através de rotas de encapsulamento em sílica pelo processo sol-gel, como inibidor de corrosão.

A hipótese desta tese é que a síntese de um material pela rota sol-gel com TEOS em presença de tanino de acácia da acácia negra resulte no encapsulamento do tanino permitindo a adição desse material em tinta e, desta forma, ao ser usado no revestimento diminua a corrosão de peças da liga de alumínio AA 5052 sem ter impacto negativo sobre o meio ambiente.

3 Objetivos

O objetivo geral da presente tese é investigar a viabilidade de proposição de um aditivo preparado a partir de tanino de *Acacia mearnsii*, encapsulado pelo processo sol-gel, como inibidor de corrosão ambientalmente correto, para inserção em tintas à base água, para ligas de alumínio AA5052, passíveis de serem empregados em meio salino e de água doce.

Os objetivos específicos são:

- a) Avaliar o efeito do pH do meio (ácido, neutro e alcalino) na eficiência do tanino de *Acacia mearnsii* como inibidor de corrosão para o alumínio 99 %;
- b) Verificar a toxicidade do tanino frente ao microcrustáceo *Artemia* sp. e o comportamento inibidor do tanino em relação à temperatura;
- c) Correlacionar o efeito inibidor de tanino da acácia com outras fontes (quebracho e tara) e também de diferentes taninos comerciais de acácia na corrosão da liga de alumínio AA 5052;
- d) Estudar o efeito inibidor do tanino quando encapsulado por diferentes rotas do processo sol-gel em relação à liga de alumínio AA5052;
- e) Determinar o desempenho do material preparado por encapsulamento do tanino de acácia, quando usado como aditivo de duas tintas (base água e base solvente), como inibidor de corrosão para a liga de alumínio AA 5052 em meio salino e em água doce em ensaios de longo termo.

4 Procedimento Experimental

Neste trabalho o tanino foi avaliado quanto ao efeito inibidor, primeiramente na forma livre (sem o encapsulamento) sendo realizada a avaliação do mesmo sozinho; após, o tanino com melhor resultado foi usado para o encapsulamento em sílica pelo método sol-gel hidrolítico e, finalmente o efeito inibidor do tanino encapsulado foi avaliado em dois tipos de revestimento (tinta base água e tinta base solvente). Neste capítulo estão descritos os materiais e toda a parte experimental utilizada nas três etapas em que o tanino foi avaliado.

4.1 Materiais

Ácido acético p.a. (Reagen); ácido bórico p.a. (Reagen); ácido clorídrico p.a. (Reagen); ácido fosfórico p.a. (Reagen); ácido tânico p.a. (Synth); água deionizada; alumínio 99 % (Alcoa); biftalato de potássio p.a. (Merck); cloreto de sódio p.a. (Reagen); dodeciltrietoxisilano (Merck); grafite de alta pureza (Fisher Scientific); hexadeciltrietoxisilano (Merck); hidróxido de amônio p.a. (Nuclear); hidróxido de sódio p.a. (Reagen); metassilicato de sódio p.a. (J.T.Baker); trimetoxivinilsilano (Merck); octiltrietoxisilano p.a. (Merck); tetraetoxisilano p.a. (Merck); liga de alumínio 5052 (AA 5052) (Alcoa Co.); tanino comercial de *Acacia mearnsii* De Wild (Tanac S.A.); tinta base água (Killing); tinta base solvente (Sherwin-Williams).

4.2 Preparo de soluções

4.2.1 Solução eletrolítica usada nos sistemas preparados com tanino livre

As soluções eletrolíticas aeradas, para esta etapa, foram preparadas com água deionizada, nas concentrações de 0,5 g L⁻¹; 1,0 g L⁻¹; 2,0 g L⁻¹; 4,0 g L⁻¹ e 6,0 g L⁻¹ de tanino, conforme segue:

- Para meio ácido (pH 1,8): usando solução de ácido clorídrico 0,1 mol L⁻¹;
- Para meio neutro (pH 6,5): em solução de cloreto de sódio 0,05 mol L⁻¹, sendo o pH ajustado com solução de HCl 0,1 mol L⁻¹ e/ou solução de hidróxido de sódio 0,1 mol L⁻¹;
- Para meio alcalino (pH 9,0): em solução de cloreto de sódio 0,05 mol L⁻¹, sendo o pH ajustado com solução de hidróxido de sódio 0,1 mol L⁻¹.

Todo o tanino usado foi previamente passado em peneira de 53 µm.

4.2.2 Solução eletrolítica usada nos sistemas encapsulados

As soluções eletrolíticas aeradas, dos sistemas encapsulados, foram preparadas com cada uma das rotas sintetizadas com quantidade de material suficiente para obter-se uma solução com concentração final de tanino de $1,0 \text{ g L}^{-1}$. Salienta-se que para a solução eletrolítica nenhum dos sólidos foi lavado após a síntese.

4.3 Encapsulamento do tanino

As amostras foram preparadas por diferentes rotas de síntese, tendo como base dois métodos de obtenção de sílica: hidrólise seguida de policondensação do tetraetoxisilano (TEOS) e hidrólise ácida de uma solução de silicato de sódio.

4.3.1 Hidrólise e policondensação do tetraetoxisilano

Num béquer de 100 mL contendo 10 mL de TEOS foi adicionado, na sequência e sob agitação, à temperatura ambiente, o catalisador e o tanino, conforme segue:

- Quando rota ácida, foram adicionados 5 mL de HCl $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ e 1 g de tanino;
- Na rota ácido-base ou *two steps* foram adicionados 2,5 mL de HCl $0,05 \text{ mol L}^{-1}$, 1 g de tanino e 2,5 mL de NaOH $0,05 \text{ mol L}^{-1}$;
- Na rota básica com NaOH (RBNa) foram adicionados 5 mL de NaOH $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ e 0,3 g de tanino;
- Para a rota básica com NH_4OH foram adicionados 5 mL de NH_4OH $0,05 \text{ mol L}^{-1}$.

No preparo das rotas com a adição de um segundo alcoxisilano, o volume de TEOS foi reduzido para 9 mL e adicionado 1 mL do segundo silano, diferenciando-se estes pelo tamanho da cadeia de carbonos, sendo estes: C1 (metiltriétoxissilano), C8 (octiltriétoxissilano), C12 (dodeciltriétoxissilano) e, C16 (hexadeciltriétoxissilano), os quais foram identificados pela adição de C2, C8, C12 ou C16 à nomenclatura de cada síntese (ex. RAC8). Os demais reagentes foram adicionados na mesma sequência e quantidade.

Todas as sínteses foram realizadas à temperatura ambiente e sob agitação magnética, em agitador magnético de múltiplas posições (Ika modelo R10).

4.3.2 Hidrólise ácida de uma solução de silicato de sódio

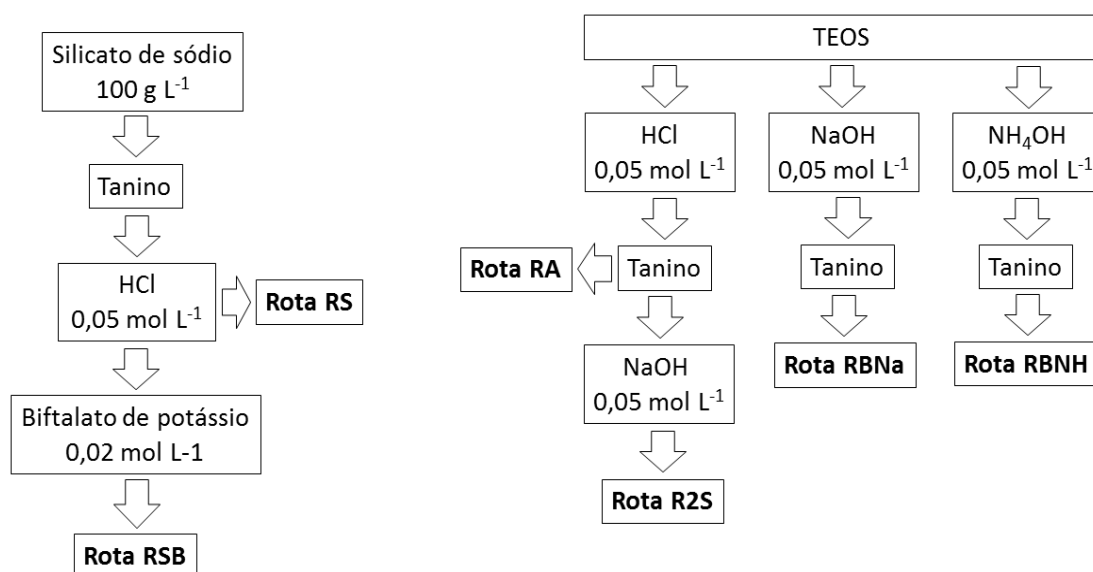
Num béquer de 150 mL contendo 20 mL de silicato de sódio 100 g L^{-1} , foi adicionado, conforme a rota:

- 5 mL de HCl $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ e 1 g de tanino, quando rota silicato (RS) e,
- 5 mL de HCl $0,05 \text{ mol L}^{-1}$, 1 g de tanino e 20 mL de biftalato ácido de potássio $0,02 \text{ mol L}^{-1}$, quando rota silicato-biftalato (RSB).

As sínteses realizadas por este método foram realizadas sob agitação magnética e temperatura controlada ($50 \text{ }^\circ\text{C}$) em agitador magnético com aquecimento (Velp Scientifica).

As amostras obtidas em ambos os métodos foram secas à temperatura ambiente, trituradas em gral com pistilo, e passadas por peneira com abertura de $53 \text{ }\mu\text{m}$. Quando as amostras foram lavadas, estas foram transferidas para um funil de Büchner adaptado a um Kitasato e à trompa de vácuo. Após, colocadas em estufa para secar à $50 \text{ }^\circ\text{C}$, por 18 h.

A metodologia aplicada no preparo das rotas de encapsulamento está ilustrada, de forma resumida, no Esquema 3.



Esquema 3. Metodologia aplicada para o encapsulamento do tanino e identificação das rotas.

4.3.3 Quantificação do tanino

O material obtido em cada uma das rotas de encapsulamento, cuja síntese está descrita no item 4.3, foi lavado, o lixiviado recolhido e o pH foi ajustado para 6,5. O conteúdo de lixiviado foi avolumado em balão volumétrico de 100 mL para ser analisado por espectrofotometria UV-Vis.

O teor de tanino encapsulado foi determinado a partir da quantidade de tanino lixiviado, após lavar o material de síntese. Na determinação do teor de tanino no encapsulado por UV-Vis, foi usado um fator para converter o resultado obtido, de concentração de ácido tânico para concentração de tanino, com base na medida da concentração de uma solução de tanino livre.

$$fc = \frac{\text{concentração tanino livre}}{\text{concentração medida}} \quad (5)$$

Onde,

Concentração tanino livre é a concentração da solução de tanino livre preparada.

Concentração medida é a concentração obtida no UV-Vis.

O teor de tanino no lixiviado foi obtido a partir das medidas no espectrofotômetro UV-Vis, considerando as diluições realizadas e convertendo para teor de tanino.

A massa de tanino encapsulado em cada rota de síntese foi obtida da subtração entre massa de tanino usada na síntese e a massa de tanino no lixiviado.

4.4 Preparo dos eletrodos de alumínio 99% e da liga de alumínio 5052 (AA 5052)

4.4.1 Para medidas de impedância sem o revestimento

Os eletrodos de trabalho, de alumínio 99% e também a liga de alumínio AA 5052, medindo 2 cm × 3 cm × 0,05 cm, foram polidos com lixas de carbetto de silício de granulometria 600 e 1200; lavados com água deionizada; secos com jato de ar quente e, revestidos com silicone deixando livre uma área de 1 cm² e imersos na solução eletrolítica por 1 h antes da análise. A análise foi realizada em triplicata.

4.4.2 Para medidas de impedância, lixiviação e névoa salina com revestimento

Os corpos-de-prova (cps) de 5 cm x 10 cm x 0,05 cm, da liga de alumínio AA 5052, foram polidos com o mesmo procedimento descrito acima. Após o polimento os cps foram pintados com o revestimento preparado conforme descrito abaixo.

Tanto o tanino livre quanto o tanino encapsulado foi adicionado lentamente à tinta sob 300 rpm de agitação (dispersor do tipo Cowles). Após a adição, a mistura foi agitada por mais 15 min a 300 rpm. Os corpos-de-prova (cps) foram pintados por imersão, numa velocidade de aproximadamente $1,25 \text{ cm s}^{-1}$, sendo a imersão dos cps realizada duas vezes na sequência. Depois de revestidos, os cps foram colocados para secar ao ar, em temperatura ambiente e sob exaustão, por 10 dias antes dos testes.

4.4.2.1 Tinta base solvente:

Como tinta base solvente foi utilizada uma tinta comercial específica para metais (resina poliuretana). A concentração de tanino foi de 10% (massa).

4.4.2.2 Tinta base água:

A tinta base água utilizada, também indicada para metais foi uma tinta cuja resina base é alquídica. Considerando o fato da adição do tanino (livre e encapsulado) direto à tinta pronta foi necessário trabalhar com 2,5% (massa) de tanino.

Estes corpos-de-prova (cps) foram usados nos testes de impedância eletroquímica, lixiviação e névoa salina, conforme segue:

- (i) Para as medidas eletroquímicas, a solução de NaCl 3,5 % foi colocada em contato com o corpo-de-prova tendo como suporte uma conexão de PVC com capacidade de cerca de 60 mL e área de contato de 2 cm^2 , fixada sobre a superfície do metal com adesivo de silicone, conforme Figura 3(a). Um risco na forma de X foi produzido a fim de expor o metal à solução eletrolítica (Figura 3(b)). Os cps com e sem risco foram analisados ao longo do tempo.

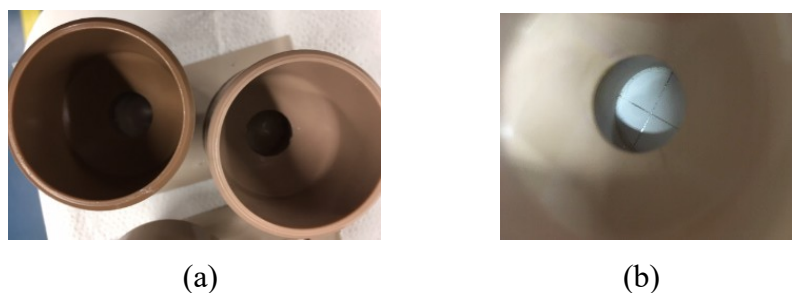


Figura 3. Sistema montado para medidas de impedância eletroquímica em corpos-de-prova revestidos, sendo (a) conexão de PVC fixada na placa metálica e (b) corpo-de-prova riscado.

- (ii) Para os testes de lixiviação, as placas pintadas foram colocadas em contato com um volume conhecido de água deionizada (cerca de 450 mL). As medidas foram realizadas ao longo do tempo.
- (iii) Para os testes de névoa salina, os cps pintados foram colocados expostos à névoa conforme a norma NBR 14905-07 sendo avaliadas diariamente quanto à presença de corrosão.

4.4.3 Identificação das amostras

Segue, na Tabela 3, a identificação usada nas amostras com revestimento.

Tabela 3. Códigos de identificação das placas da liga de alumínio AA 5052 pintadas.

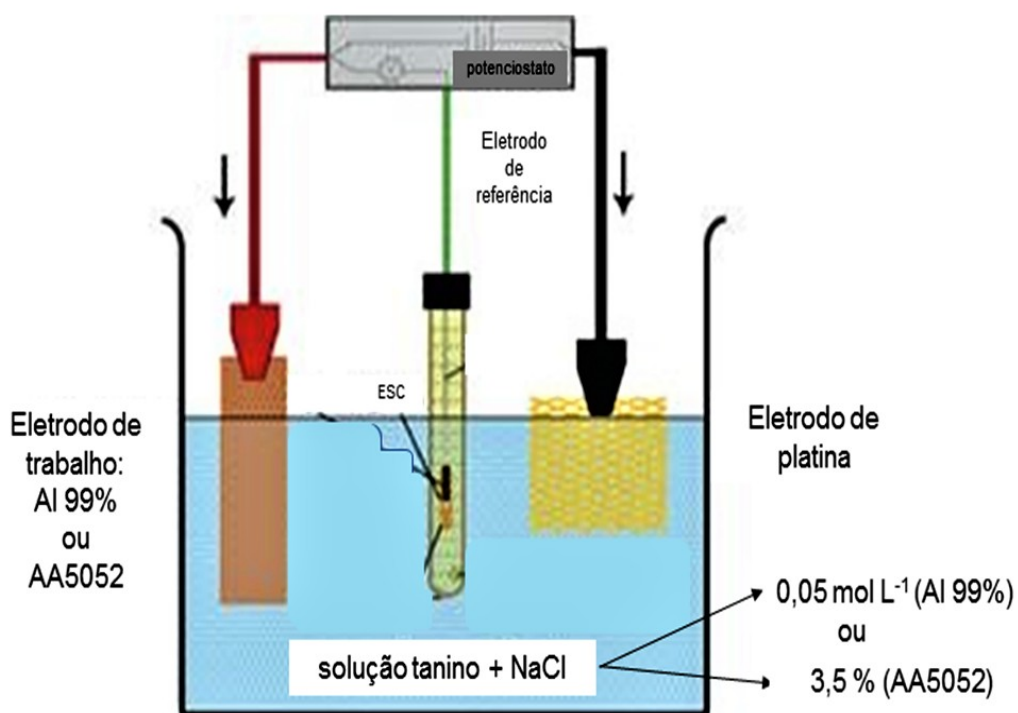
Tinta base solvente (BS)		Tinta base água (BA)	
Identificação	Condição	Identificação	Condição
BT	Branco (só a tinta BS)	T7	Branco (só a tinta BA)
BTX	Branco com corte em X	T7X	Branco com corte em X
T4	BS + tanino livre	T8	BA + tanino livre
T4X	Idem T4 com corte em X	T8X	Idem T8 com corte em X
T5	BS + encapsulado R2S	T9	BA + encapsulado R2S
T5X	Idem T5 com corte em X	T9X	Idem T9 com corte em X
T6	BS + encapsulado R2SC8	T10	BA + encapsulado R2SC8
T6X	Idem T6 com corte em X	T10X	Idem T10 com corte em X

4.5 Estudo eletroquímico

Medidas eletroquímicas foram usadas para avaliar a performance do tanino como inibidor de corrosão, tanto para alumínio 99%, quando tanino na forma livre, quanto para a liga AA 5052, na forma livre, quando encapsulado e também quando encapsulado e adicionado a um revestimento.

4.5.1 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica - EIE e curvas de polarização

As medidas foram realizadas em um potenciostato Autolab PGSTAT 30/FRA 2, empregando um sistema com 3 eletrodos (o alumínio 99% ou a liga de alumínio AA 5052, como eletrodo de trabalho; um eletrodo de calomelano saturado (ECS) como eletrodo de referência e, um eletrodo de platina, como contra eletrodo), conforme Esquema 4.



Esquema 4. Sistema de três eletrodos usado nas medidas eletroquímicas de impedância e polarização. (Fonte: Figura modificada do *TFM – thin film magnetism group, University of Cambridge*)

As medidas de impedância foram executadas em potencial de circuito aberto (OCP) no modo potenciostático com amplitude de perturbação de 10 mV, numa faixa de frequência de 10^5 Hz à 10^{-2} Hz. As curvas de polarização foram obtidas com velocidade de varredura de $1,0 \text{ mV s}^{-1}$ de -800 a 500 mV em relação ao ECS.

A eficiência de inibição foi calculada a partir dos dados de impedância (% EI), do circuito elétrico equivalente (CEE) (% EI_C) e/ou dos dados obtidos a partir das curvas de Tafel (%EI_T), mais especificamente a partir das seguintes equações:

Eficiência de inibição a partir dos dados de impedância e CEE

$$\% \text{ EI ou EI}_C = \frac{(R_t - R_{t0})}{R_t} \times 100 \quad (6)$$

Onde

R_{t0} é a resistência total sem o inibidor e R_t é a resistência total com o inibidor, sendo que R_t foi calculado conforme descrito abaixo:

$$R_t = R_f + R_{ct} \quad (\text{sistemas sem indutor}^{(121)}) \quad (7)$$

$$R_t = \frac{R_{ct} \times R_L}{R_{ct} + R_L} \quad (\text{sistemas com indutor}^{(122)}) \quad (8)$$

Onde R_f é a resistência relacionada ao filme formado sobre o metal; R_{ct} é a resistência relativa à transferência de carga e R_L é a resistência do indutor.

Eficiência de inibição a partir dos dados de densidades de corrosão da curva de Tafel (%EI_T):

$$\text{EI}_T (\%) = \frac{I_{corr} - (I_{corr})_{inh}}{I_{corr}} \times 100 \quad (9)$$

onde I_{corr} e (I_{corr})_{inh} representam densidade da corrente da corrosão na ausência e na presença do inibidor, respectivamente

Nas amostras que apresentam dois tempos de relaxação, a equação (10) foi usada com o objetivo de associar a constante de tempo à constante do elemento de fase da dupla camada (CPE_{dc}) ou à constante do elemento de fase do filme (CPE_f)⁽¹²¹⁾:

$$\tau = \text{CPE} \times R \quad (10)$$

Sendo que, o menor tempo de relaxação (τ) foi atribuído à constante de tempo da camada relativa ao filme (filme de óxido ou óxido + inibidor) formado sobre a superfície do alumínio⁽¹²³⁾, uma vez que a carga da dupla camada precisa de um tempo maior para relaxação ou seja, um maior tempo para alcançar o estado estacionário em comparação com o filme de óxido ou óxido/inibidor.

4.5.2 Voltametria diferencial de pulso (VDP)

A análise da voltametria diferencial de pulso (VDP) foi realizada em um potenciostato/galvanostato (PARC 273) num sistema contendo 3 eletrodos sob atmosfera de argônio. O eletrodo de trabalho, com área de 0,152 cm², se constituiu da amostra (tanino livre ou encapsulado) preparada em carbono vítreo (área de 0,082 cm²). Este eletrodo foi produzido em corpo de PVC contendo um disco de grafite, usado como suporte para a pasta de carbono. A pasta de carbono foi preparada pela combinação do grafite com o tanino (nas análises do tanino livre) ou com o material obtido no encapsulamento, na proporção de 6:1 (em massa) com algumas gotas de óleo. Como eletrodo de referência foi usado o Ag/AgCl e, um fio de platina, como eletrodo auxiliar. Todas as medidas foram realizadas sob argônio de alta pureza. As análises foram realizadas usando dois meios de suporte (eletrólitos). Soluções tampão Britton-Robinson (BR), com pH de 1 a 6, sendo estas soluções preparadas a partir da mistura de ácido acético (pKa = 4,75), ácido fosfórico (pKa 2,14, 7,20 e 12,15) e ácido bórico (pKa = 9,24, 12,74, 13,80), com concentração de 0,1 mol L⁻¹. O pH das soluções tampão BR foi ajustado e monitorado potenciométricamente adicionando solução de NaOH 1 mol L⁻¹. Os registros das curvas foram realizados na faixa de - 1 V a + 1 V vs Ag / AgCl com varreduras anódicas e catódicas.

Na avaliação dos dados da voltametria é possível relacionar o potencial com a variação de pH usando a equação de Nernst (Equação 11).

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \times \ln \left[\frac{\text{espécie oxidada}}{\text{espécie reduzida}} \right] \quad (11)$$

Considerando:

$R = 8,314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$; $T = 298,15^\circ\text{C}$; $F = 96487 \text{ C e}$, $\ln x = 2,303 \log x$, a Equação 11 pode ser reescrita como:

$$E = E^0 - 0,0592/n \log \left[\frac{\text{espécie oxidada}}{\text{espécie reduzida}} \right] \quad (12)$$

4.6 Espectrometria de massas com Ionização e dessorção a laser assistida por matriz e detector por tempo de voo (MALDI-TOF MS)

O tanino livre foi analisado por MALDI-TOF MS, em solução ácida, neutra e alcalina contendo de 4 g L⁻¹ de tanino. As soluções foram preparadas conforme descrito

no item soluções eletrolíticas, sendo que na solução ácida foi adicionado NaCl, obtendo-se uma concentração final de 0,05 mol L⁻¹ deste sal. O tanino encapsulado pelas rotas ácida (RA) e pela rota ácido-base (R2S) também foi analisado por MALDI-TOF MS, porém no preparo destas soluções foi considerada a concentração de 1 g L⁻¹ de tanino. O cloreto de sódio tem sido reportado como um dos melhores agentes de cationização para taninos, uma vez que aumenta a detecção dos adutos [MM + Na]⁺ (124).

A análise foi realizada em equipamento micro MX PSD da Micromass/Waters equipado com laser de nitrogênio de 337 nm, no modo linear positivo, com faixa de monitoramento de massas de 300 Da a 5000 Da. A solução matriz foi preparada com 1 µL de ácido 2,5-dihidróxibenzoico (Sigma–Aldrich) em acetona p.a. (Sigma–Aldrich). Uma alíquota contendo a mesma proporção da solução de tanino e da matriz foi colocada no suporte de aço inoxidável. Após esta alíquota secar à temperatura ambiente foram coletados os espectros, sendo que cada um representa a soma de 700 disparos de laser.

O número de unidades repetitivas (grau de polimerização) foi calculado conforme a equação⁽¹³⁾⁽¹²⁵⁾.

$$\text{MM} + \text{Na}^+ = 23,0 \text{ (sódio)} + 2 \text{ (hidrogênios)} + 272,3\text{FI (fisetinidol)} + 288,3\text{PRO (prorobinetinidina)} + 304,3\text{GAL (galocatequina)} \quad (13)$$

4.7 Potencial zeta

O potencial zeta do tanino livre foi medido à 25°C em meio ácido, neutro e alcalino usando o equipamento Zetasizer Nano Z (Malver Instruments) equipado com laser vermelho (633 nm) e com tecnologia M3-PALS. A cubeta da amostra foi do tipo capilar dobrado (baixo volume). A viscosidade e o índice de refração da solução foram ajustados para 0,8872 cp e 1,330, respectivamente. Todos os experimentos foram realizados usando água do tipo 1, com tempo de equilíbrio de 10 s e ângulo de medida de 90°. Cada medida coletada é o resultado de 20 medidas de 10 s, sendo realizadas 3 repetições por amostra.

4.8 Espectroscopia na região do ultravioleta e visível (UV-Vis)

As medidas foram realizadas num espectrofotômetro UV-Vis Varian Cary 100 com acessório de reflectância difusa acoplado em célula de quartzo. A metodologia aplicada na medição variou conforme o tipo de amostra (líquida ou sólida).

4.8.1 Amostra líquida

O teor de tanino lixiviado foi acompanhado por UV-Vis usando o método de varredura no range de 200 nm a 800 nm, sendo identificada a maior absorbância no comprimento de onda de 278-280 nm (região de absorção dos grupos fenólicos). Também foi monitorada a concentração de tanino lixiviado, tanto pelo método de varredura de 800 a 200 nm quanto pela medida da concentração do lixiviado à 278 nm.

4.8.1.1 Curva de calibração para medida de concentração no UV-Vis

A curva de absorbância \times concentração foi preparada a partir de uma solução de $1,70 \text{ g L}^{-1}$ de ácido tânico p.a. em água deionizada, sendo o pH ajustado para 6,5. Após diluir 4 vezes a solução concentrada, alíquotas de 2 mL, 4 mL, 6 mL, 8 mL e 10 mL foram transferidas para balão volumétrico de 50 mL, resultando nas concentrações de 17,01 ppm, 34,02 ppm, 51,04 ppm, 68,05 ppm e 85,06 ppm de ácido tânico, respectivamente.

Uma das soluções diluídas assim como a solução de uma das amostras do lixiviado foi analisada pelo método de varredura a fim de verificar o comprimento de onda de máxima absorbância, conforme Figura 4.

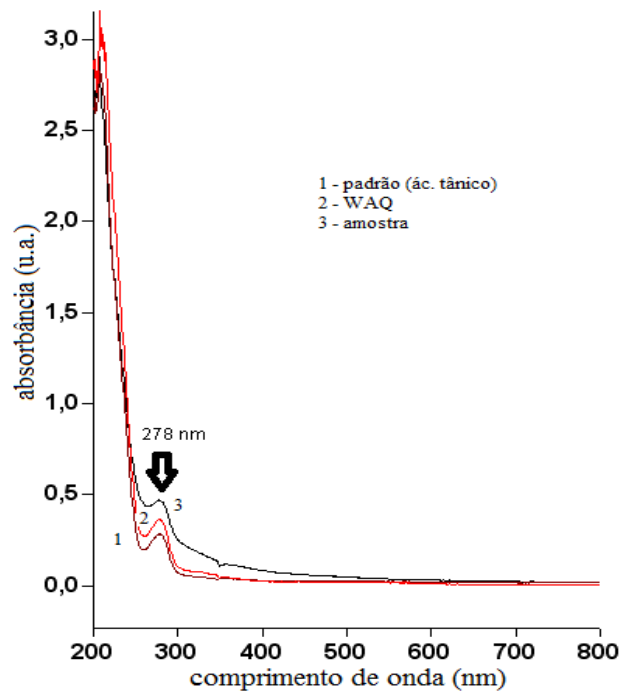


Figura 4. Espectro de absorção UV-vis indicando a absorbância máxima das soluções de (1) ácido tânico, (2) tanino livre (WAQ), (3) lixiviado de uma das amostras lavadas.

Conforme o gráfico da Figura 4 é possível observar que em 278 nm tanto a amostra de lixiviado, quanto o ácido tânico e a amostra diluída do tanino livre (WAQ) absorvem neste mesmo comprimento de onda, tornando possível a medida da concentração a partir da curva “absorbância \times concentração” preparada com ácido tânico p.a.

A partir das medidas das absorbâncias obtidas para as diluições de ácido tânico foi construída a curva de calibração (absorbância \times concentração), conforme Figura 5.

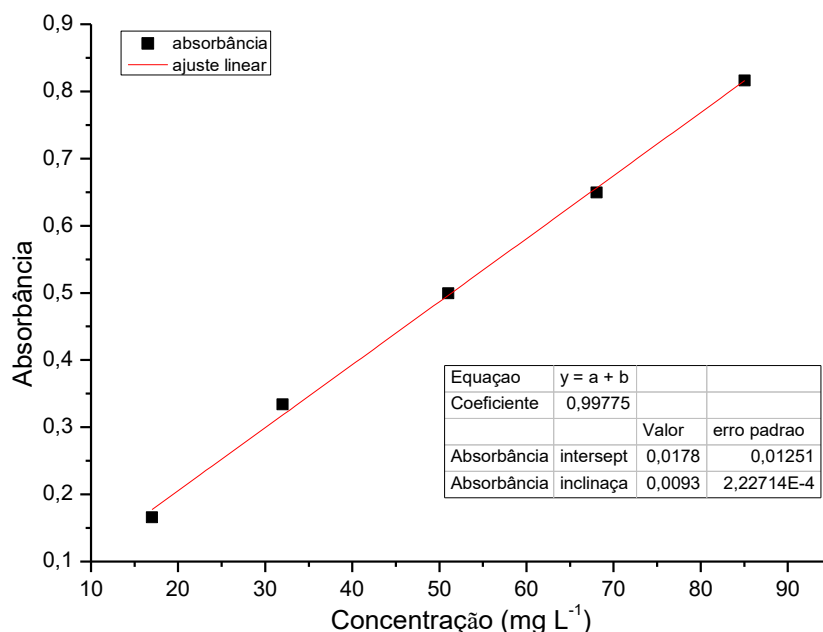


Figura 5. Curva concentração × absorbâncias obtida com as diluições da solução de referência e ajuste linear da mesma pelo método dos mínimos quadrados.

Salienta-se que uma nova curva absorbância × concentração foi preparada a cada preparo e de amostra para a determinação do teor do lixiviado.

O mesmo procedimento foi adotado para preparar a curva usada na determinação do teor de lixiviado das placas metálicas com revestimento. Sendo que, neste caso foram usados 6 diferentes concentrações entre 17,8 ppm e 178 ppm, a qual apresentou a equação $y = 0,00948x + 0,01984$ com $R^2=0,9997$.

4.8.2 Amostra sólida

As amostras de tanino encapsulado foram analisadas na janela espectral entre 200 nm a 800 nm, porém foi medida a refletância difusa (R). Neste método é considerado que, como os grãos da amostra (sólida) apresentam diâmetro muito superior ao comprimento de onda incidente, pode-se assumir que o coeficiente de espalhamento de luz (s) é constante em todo o espectro. Com base nesta consideração, foi utilizada a função de Kubelka-Munk⁽¹²⁶⁾, a qual permite atribuir as bandas observadas à absorção de luz do sistema a partir do coeficiente de extinção (k), conforme Equação (14):

$$k/s = (1 - R)^2/2R \quad (14)$$

4.9 Porosimetria de nitrogênio

As amostras de tanino encapsulado foram previamente submetidas a tratamento térmico a 120 °C sob vácuo (10^{-1} bar), por 48 h. A obtenção das isotermas de adsorção e dessorção de N₂ foi realizada na temperatura do nitrogênio líquido utilizando um equipamento Gemini 2350 da Micromeritics. A área superficial dos materiais foi determinada pelo método BET (Brunauer, Emmett e Teller) e as curvas de distribuição de tamanho de poros pelo método BJH (Barret, Joyner e Halenda) e para a curva de distribuição de microporos, utilizou-se o método DFT (Density Functional Theory)⁽¹²⁷⁾. Também foi utilizado o método NLDFIT (Non-Local Density Functional Theory), para analisar as distribuições de tamanho de poros, considerando que por este método são obtidos resultados mais realísticos em relação a métodos como o BJH.

4.10 Espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS)

As análises de XPS foram realizadas diretamente nas placas metálicas (eletrodos de trabalho) em equipamento Omicron-Sphera, usando radiação de Mg/Ka (1253,6 eV). Com ânodo operado a 225 W (15 kV, 15 mA). Os espectros foram registrados com energia de passagem de 50 eV. As regiões de interesse, no caso, as energias relativas ao O (1s) e ao Al (2p), foram registradas com uma resolução maior (energia de passagem de 10 eV). O ângulo de detecção dos fotoelétrons (Θ) em relação à amostra foi fixado a 0° para todas as medidas. O sinal do carbono adventício C (1s), em 285 eV, foi usado como referência interna para correção da energia de ligação., sendo usado o programa XPST_igor_7.0 para o tratamento dos dados. Todos os espectros foram ajustados assumindo a linha de base Shirley As linhas foram ajustadas, para essa análise, pelas funções Gaussianas de 80% e Lorentziana de 20%, com valores selecionados na largura à meia altura de cada linha.

4.11 Análise termogravimétrica (TGA)

As análises termogravimétricas foram realizadas num analisador DSC/TGA modelo Q600 (TA Instruments), na faixa de temperature de 0 a 1000 °C, com taxa de

aquecimento de $20^{\circ}\text{C min}^{-1}$ e sob ar atmosférico. A massa usada em cada experimento foi de cerca de 10 mg.

4.12 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)

Nas análises realizadas por FT-IR, os espectros do tanino encapsulado foram obtidos à temperatura ambiente, num espectrofotômetro Varian 640, acumulando 36 varreduras na resolução de 4 cm^{-1} . As medidas foram realizadas na janela espectral de 500 cm^{-1} a 4000 cm^{-1} no modo de transmissão. As amostras foram preparadas na forma de pastilhas pela diluição de cerca de 10 % das amostras em KBr seco e prensadas (prensa hidráulica, pressão de 5 t cm^{-2}) em um pastilhador adequado.

4.13 Espalhamento de raios X em baixo ângulo (SAXS)

A análise de SAXS do tanino encapsulado pelas diferentes rotas foi realizada no laboratório nacional de luz síncrotron (LNLS), em Campinas (SP). Na determinação do SAXS foi utilizado o raio X com comprimento de onda de 1,488 Å e razão detector /canal de 0,158. As imagens bidimensionais (2D) foram capturadas pelo detector de carga-acoplada (CCD) posicionado a 1500 mm da amostra, operando com resolução de 2048×2048 pixels. Os dados coletados foram corrigidos pelo arquivo de homogeneidade do detector e normalizados para considerar o decréscimo de intensidade do feixe de raios X durante a análise. As amostras foram analisadas diretamente, em um porta-amostra fechado com fita Kapton®. A fim de obter os gráficos de SAXS a partir das imagens 2D, foi usado um programa FIT-2D. Os dados foram então analisados utilizando o programa Irena aplicado à rotina de avaliações deste tipo⁽¹²⁸⁾, sendo então os dados implementados através do programa Wolfram. O ajuste unificado dos múltiplos níveis foi usado para descrever os níveis da estruturação (organização estrutural da mesma) os quais foram evidenciados no espalhamento da luz síncrotron⁽¹²⁹⁾. No modelo aplicado, entende-se que a fórmula exponencial de Guinier é a soma do espalhamento de cada nível de estrutural da partícula analisada. Assim, a equação geral, representando cada um dos níveis pode ser descrita da seguinte forma:

$$I(q) = \sum_{i=1}^n G_i \exp\left(\frac{-q^2 R_{gi}^2}{3}\right) + B_i \exp\left(\frac{-q^2 R_{g(i+1)}^2}{3}\right) \left[\frac{(\operatorname{erf}(q R_{gi}/\sqrt{6}))^3}{q}\right]^{P_i} \quad (15)$$

Sendo n = número de níveis estruturais observados; G = pré-fator de Guinier; R_g = raio de giro da partícula; B = pré-fator associado ao espalhamento correspondente à Lei das Potências (especificado como decaimento exponencial P).

Assim, a partir do gráfico gerado da intensidade do espalhamento ($I(q)$) em relação ao vetor do espalhamento das intensidades (q) no ângulo analisado, é possível identificar a região de Guinier, a qual fica mais próxima aos valores de q máximo e está relacionada à partícula primária. Estas partículas são formadas logo após o início da etapa de gelificação durante o processo sol-gel, e ao se agrupar formam a estrutura fractal. Um sistema monodisperso sugere que existe uma hierarquia de agregação. Com base no fator de Guinier é possível obter-se o raio de giro, o qual dá uma ideia do tamanho da partícula⁽¹³⁰⁾. À partir da Lei das potências (valor de Porod), por sua vez, é possível ter uma ideia do tamanho da partícula final, ou seja, do tamanho dos fractais.

4.14 Isotermas de Adsorção

A adsorção foi avaliada segundo a isoterma de adsorção de Langmuir, descrita pela equação (16). A partir da equação (16) foi possível obter o coeficiente de adsorção, que pode ser relacionado à energia livre padrão de adsorção (ΔG°_{ads}) na equação (17).

$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C \quad (16)$$

$$K_{ads} = \frac{1}{55,5} e^{\frac{-\Delta G^\circ_{ads}}{RT}} \quad (17)$$

θ é obtido do EI / 100, C é a concentração do inibidor, K_{ads} é o coeficiente de adsorção, 55,5 é a concentração de água na solução em mol L⁻¹, R é a constante de gás (8,1314 J K⁻¹ mol⁻¹) e T , a temperatura absoluta (298,15 K).

$$1/q_e = 1/q_{max} + 1/(q_{max} K C_{eq})$$

(q_e quantidade adsorvida no equilíbrio por massa de adsorvente; q_{max} quantidade adsorvida máxima por massa de adsorvente; K L constante de Langmuir, C_{eq} concentração no equilíbrio).

A tua constante (o inverso dela te dá a adsorção máxima e podes explorar essa informação posteriormente.

4.15 Perfilometria óptica

A análise da superfície foi realizada por perfilometria óptica (Wyko NT 1100 da Bruker). As medidas para determinar a rugosidade aritmética média (Ra) e o pico máximo ao vale (Rt) das superfícies foram realizadas com a Interferência de Deslocamento de Fase Alta Mag (PSI), objetiva 50×, campo de visão 0,5× e os dados foram coletados no software “Vision”.

4.16 Névoa Salina

As amostras pintadas, conforme descrito no item específico, foram submetidas ao ensaio de névoa salina, em acordo com a norma ASTM B117/11⁽¹³¹⁾. As mesmas foram avaliadas ao longo do tempo conforme a norma NBR 5841/15⁽¹³²⁾ em relação à formação de bolha de T0 a T5, sendo T0 = sem bolhas e de T1 a T5 corresponde ao aumento no tamanho das bolhas. Em relação a densidade de bolhas, de D0 a D5, sendo D0 isento de bolhas e, de D1 a D5 indicando o aumento na quantidade de bolhas. E, conforme a NBR ISO 4628-3/15⁽¹³³⁾, de R0 a R5. Esta norma trata da formação de “ferrugem”, porém neste trabalho esta norma foi usada para avaliar a lixiviação/formação de mancha nos corpos-de-prova. Assim, R0, quando a revestimento não apresenta mancha e R5 quando 40 a 50% da área é manchada.

5 Resultados e discussões

O presente capítulo encontra-se subdividido em três seções. O Capítulo 5.1 encontra-se dividido em duas partes. Na primeira parte é realizado um estudo preliminar do tanino e, outra parte se caracteriza pelo uso do metal alumínio 99%. Nele são apresentados os resultados obtidos no estudo exploratório, onde se verificou o efeito do tanino não encapsulado em relação ao alumínio 99%, ou seja, o metal puro e o inibidor na forma livre. No Capítulo 5.2, o metal em uso passa a ser a liga AA5052, objeto desta tese. Na primeira parte do capítulo discute-se a performance de taninos de diferentes fontes (plantas) quanto ao efeito inibidor de corrosão; numa segunda etapa são avaliados diferentes taninos comerciais provenientes de uma mesma fonte (acácia) e, numa terceira etapa um tanino comercial é avaliado por diferentes rotas de encapsulamento. Finalmente, no Capítulo 5.3 é descrita a avaliação da performance do tanino encapsulado e adicionado a uma tinta comercial e seu desempenho como inibidor de corrosão da liga AA 5052.

Capítulo 5.1 – Um estudo exploratório do tanino como inibidor de corrosão para alumínio

A primeira parte deste trabalho tem como foco estudar o efeito da concentração do tanino, do pH e da temperatura para o sistema proposto na condição mais simplificada, ou seja, o tanino da acácia antes do encapsulamento em relação à inibição da corrosão do alumínio 99%, em meio aquoso. Cabe salientar que, tendo este trabalho como proposta a busca de um inibidor ambientalmente correto, na etapa exploratória também foi inicialmente avaliada a toxicidade do tanino pelo bioensaio com *Artemia* spp.

5.1.1 A toxicidade do tanino

Considerando que a maioria dos princípios ativos das plantas apresenta toxicidade quando em altas concentrações⁽⁵²⁾, foi determinada a concentração letal para o tanino usado (CL50), a fim de se ter o conhecimento da concentração máxima de tanino, acima da qual não se deve deixar lixiviar no meio aquático.

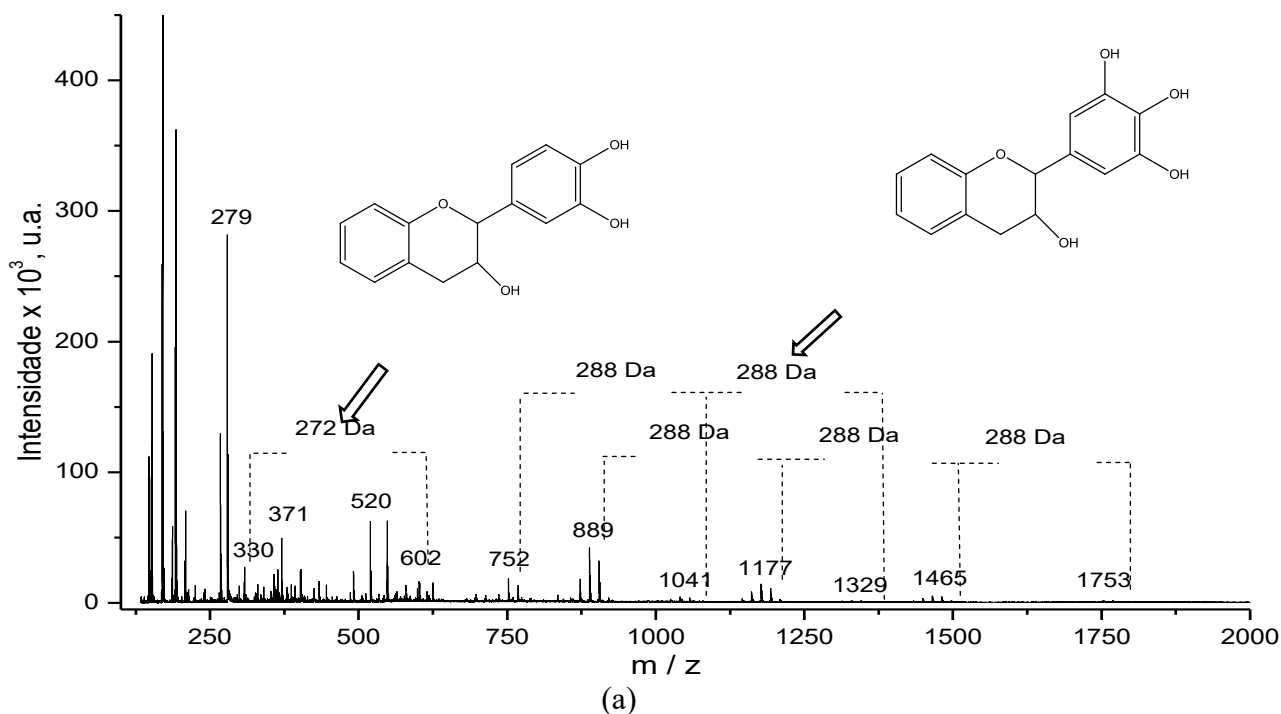
A concentração máxima de tanino foi determinada pelo bioensaio a partir de cistos de *Artemia spp* e calculada pelo método que usa o modelo estatístico *Probit* ⁽¹³⁴⁾. Nesta avaliação foi obtido o valor CL50 de $8,8 \pm 0,8 \text{ g L}^{-1}$ para o tanino usado. Assim, o bioensaio com *Artemia spp.* demonstrou que o tanino pode ser lixiviado sem impacto ao meio ambiente uma vez que, conforme o teste de toxicidade usado, uma substância pode ser considerada segura quando o valor de CL50 for superior a $1,0 \text{ g L}^{-1}$ ⁽¹³⁵⁾⁽⁵²⁾.

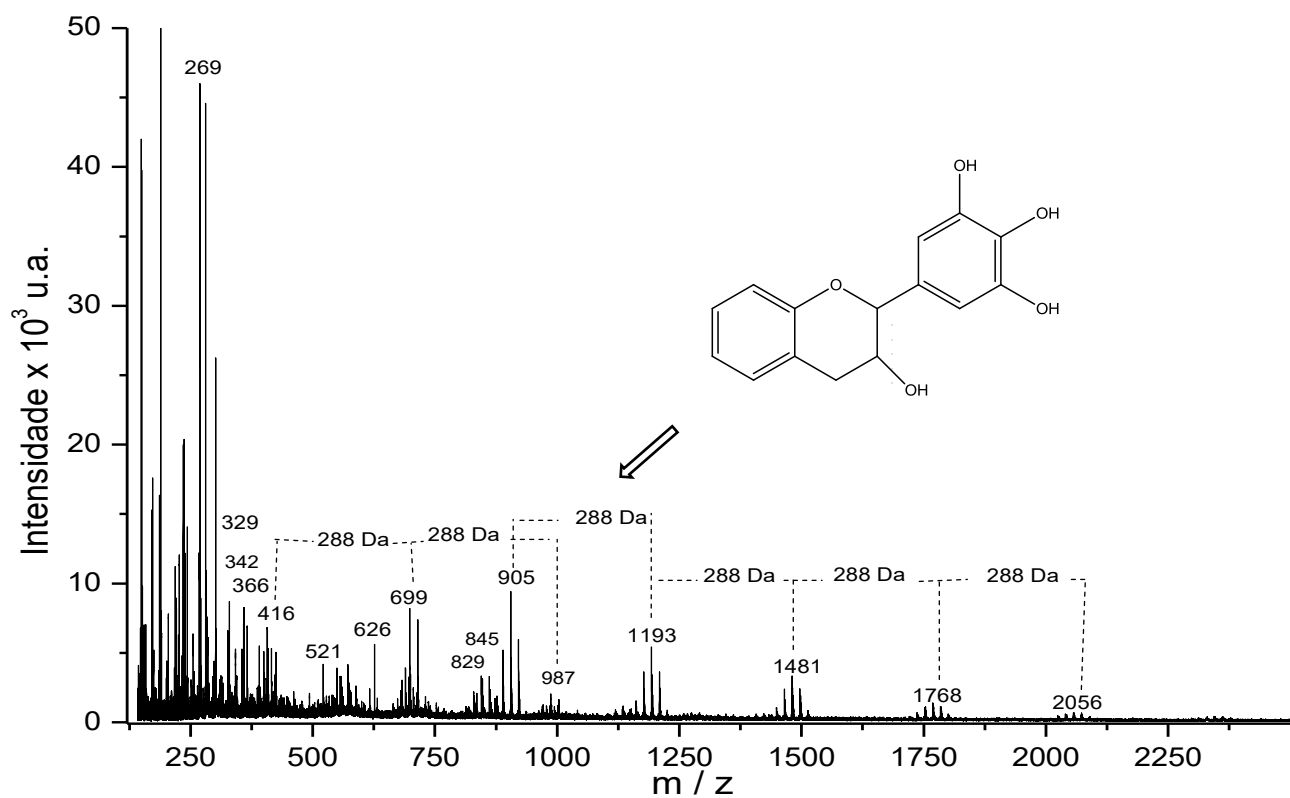
5.1.2 Avaliação da estrutura do tanino

5.1.2.1 Impacto dos meios ácido, neutro e básico na cadeia polimérica do tanino por MALDI-TOF MS

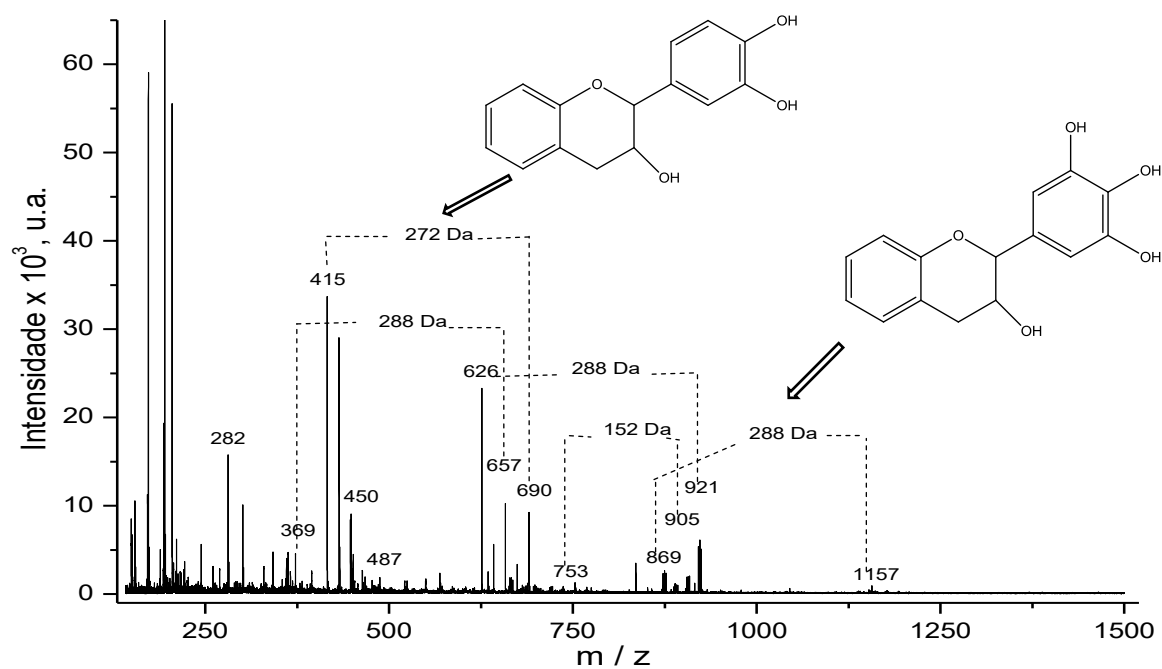
Estudos relativos às reações entre taninos condensados, provenientes de diferentes fontes, indicaram um comportamento diferente dos taninos condensados em relação ao pH⁽¹³⁶⁾. Assim, neste trabalho, a fim de verificar como as estruturas do tanino em estudo se modificam com a variação do pH, o tanino foi caracterizado por MALDI-TOF MS quando em meio ácido, neutro e alcalino.

A Figura 6 apresenta os espectros de massa resultantes após a exposição do tanino a cada um dos três meios (ácido, neutro e alcalino).





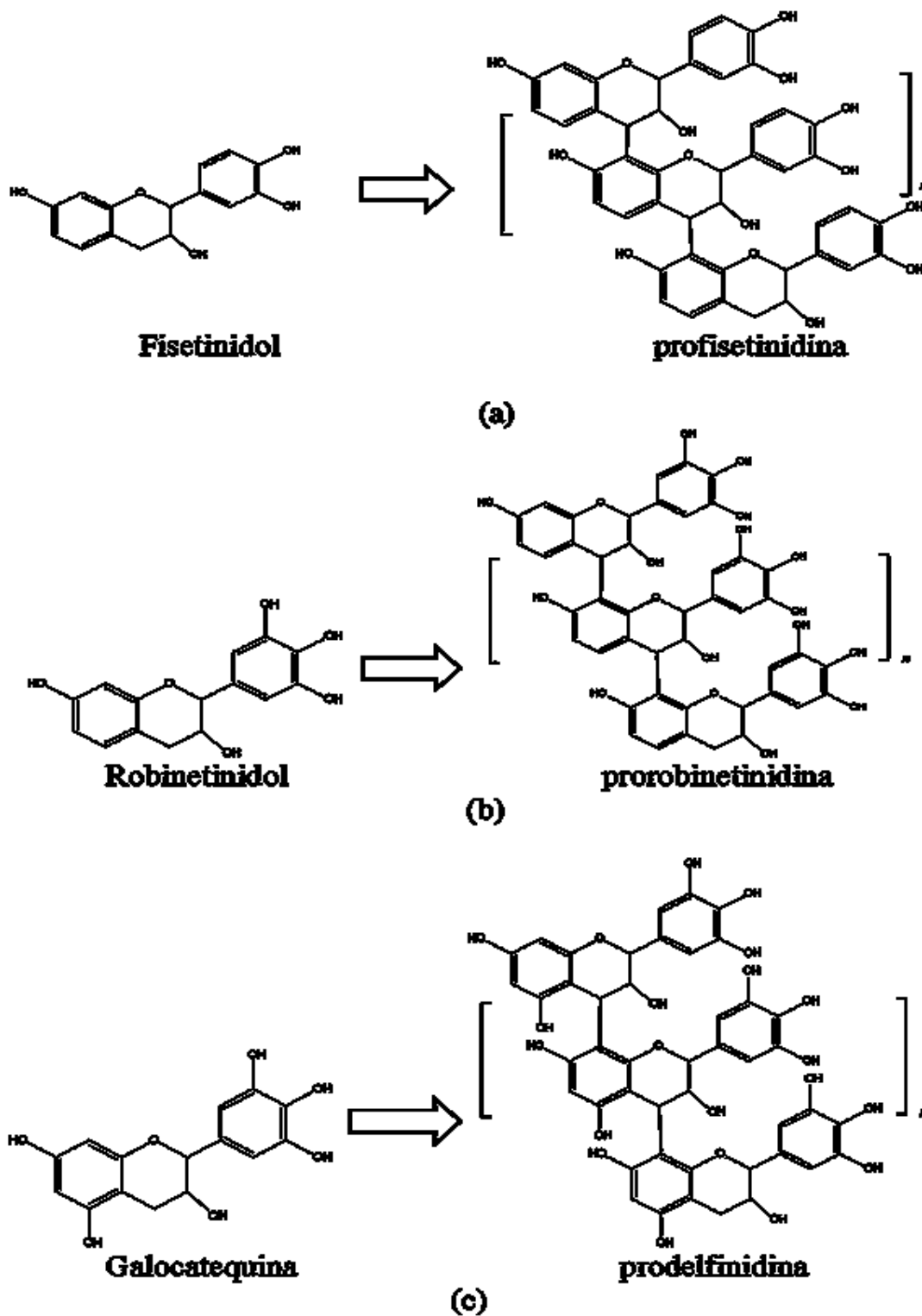
(b)



(c)

Figura 6. Espectro de massas MALDI-TOF do tanino em (a) meio neutro (pH 6,5), (b) ácido (pH 1,8) e (c) alcalino (pH 9,0).

Observando os espectros relativos a cada um dos três meios (Figura 6), verifica-se que existe semelhança entre os espectros dos meios ácido e neutro, devido à presença de alguns oligômeros que formam os taninos condensados, tais como profisetinidina, prorobinetinidina e prodelfinidina (Esquema 5). Contudo, ambos são levemente diferentes do espectro de massas do meio básico.



Esquema 5. Estrutura dos taninos condensados mais comuns presentes em extratos industriais de acácia e o correspondente monômero

Em relação ao Esquema 5 (exemplo da formação dos oligômeros/polímeros), cabe salientar que neste estudo não foi analisada a estrutura espacial dos polímeros formados, contudo, conforme a literatura, a partir da formação de trimeros, nos taninos condensados, o arranjo das unidades monoméricas pode ser organizado de diferentes maneiras^(137,138).

A maior massa molar observada, nesta análise, em meio ácido foi 2088 Da, enquanto que para os meios neutro e alcalino foi, respectivamente, 1769 Da e 1157 Da, o que corresponde ao grau de polimerização (GP) 7 (2088 Da), 6 (1769 Da) e 4 (1157 Da) dos monômeros de taninos condensados.

Cabe ainda salientar que nos meios ácido e neutro (Figura 6), os GP relativos à massa molar superior a 1000 Da apresentam subconjuntos de 16 Da, e às vezes de 32 Da, acima e abaixo do pico principal. Isso indica que existem cadeias poliméricas contendo monômeros com somente um grupo hidroxila em um ou ambos os anéis: A e B. Assim, estes incrementos de 16 Da podem ser relacionados com as espécies de profisetinidina e prodelfinidinas. Comportamento similar foi observado por Wei *et al.* ao analisar folhas, talos e casca da raiz da *Acacia confusa*⁽¹³⁹⁾ e por Zhang e Lin ao analisar o extrato de *Lithocarpus glaber* (Fagaceae), atribuindo tais incrementos a galocatequina/epigalocatequina⁽¹⁴⁰⁾. Ainda em relação à Figura 8, a unidade repetitiva predominante nos meios ácido e neutro é de 288 Da. Essa corresponde a unidades robinetinidol as quais estão presentes nas espécies poliméricas prorobinetinidina, e tem sido reportada como predominante em tanino da acácia mimosa⁽¹²⁵⁾. Uma outra estrutura que aparece foi identificada como catequina/galato epicatequina. Wei *et al.*⁽¹³⁹⁾ relataram a presença de grupos galoil na *Acacia confusa*, mencionando que este grupo pode estar ligado ao anel heterocíclico C. Nas Tabelas 4 e 5 são apresentadas as séries observadas nos meios neutro e ácido, respectivamente.

Tabela 4. Série de oligômeros observada na *Acacia mearnsii* pela análise de MALDI-TOF em meio neutro

Polímero	Tipo de Unidade					Massa + Na ⁺	
	(PFI-OH)	PFI	PRO	PDE	Galoil	Calculado	Experimental
Hexâmero			5	1		1770.8	1769
			6			1754.8	1753
		1	5			1738.8	1737
Pentâmero			4	1		1482.5	1481
			5			1466.5	1465
		1	4			1450.5	1449
Tetrâmero			4		1	1330.2	1329
			2	2		1210.2	1209
			3	1		1194.2	1193
			4			1178.2	1177
		1	3			1162.2	1161
		2	2			1146.2	1145
Trímero			2	1	1	1057.9	1057
			3		1	1041.9	1041
		1	2		1	1025.9	1025
			2	1		905.9	905
			3			889.9	889
		1	2			873.9	873
Dímero			1	1	1	769.6	768
			2		1	753.6	752
		1	1		1	737.6	736
			2			601.6	601
		1	1			553.6	551

PFI: profisetinidina; PRO: prorobinetinidina; PDE: prodelfinidina

Tabela 5. Série de oligômeros observada na *Acacia mearnsii* pela análise de MALDI-TOF MS do tanino em meio ácido

Polímero	Tipo de Unidade				Massa + Na ⁺		
	(PFI-OH)	PFI	PRO	PDE	(PDE+OH)	Calculado	Experimental
Heptâmero			5	1	1	2091.1	2088
			6		1	2075.1	2072
			6	1		2059.1	2056
			7			2043.1	2040
		1	6			2027.1	2024
Hexâmero			4	1	1	1802.8	1800
			5		1	1786.8	1784
			5	1		1770.8	1768
			6			1754.8	1752
		1	5			1738.8	1736
Pentâmero			3	1	1	1514.5	1513
			4		1	1498.5	1497
			4	1		1482.5	1481
			5			1466.5	1465
		1	4			1450.5	1449
Tetrâmero			2	1	1	1226.2	1225
			3		1	1210.2	1209
			3	1		1194.2	1193
			4			1178.2	1177
		1	3			1162.2	1161
Trímero			2		1	921.9	921
			2	1		905.2	905
			3			889.9	889
		1	2			873.9	873
		2	1			857.9	857
	1	1	1			841.9	845
	1	2				825.9	829

PFI: profisetinidina; PRO: prorobinetinidina; PDE: prodelfinidina

Além dos resultados citados na Tabela 5, na amostra preparada em meio ácido (Figura 6(b)) observaram-se incrementos de 304 Da, que podem estar relacionados à galocatequina/epigalocatequina presentes nas estruturas poliméricas prodelfinidina. Além disso, observam-se duas unidades repetidas de 288 Da no pico de 987 Da. Contudo não foi possível identificar a qual estrutura corresponde o pico de 416 Da. A diferença entre o pico de 829 Da e 521 Da pode ser explicada pela estrutura da

galocatequina/epigalocatequina e um incremento de 155 Da, o qual pode ser relacionado ao fragmento galato.

No espectro de MALDI-TOF MS do tanino em meio alcalino, o maior GP – pico de 1157 Da – pode ser relacionado a um tetrâmero que perdeu duas moléculas de água. O baixo grau de polimerização observado para o tanino em solução alcalina pode ser atribuído à provável despolimerização do mesmo devido ao pH, ou seja, provavelmente o pH elevado (pH=9) leva à clivagem dos oligômeros de tanino nas ligações interflavonoides. A despolimerização foi verificada ao submeter tanino extraído de quebracho e também das folhas de *L. glaber* a tratamento ácido e alcalino^{(125)(140,141)}. Já Liang *et al.*⁽¹⁴²⁾ observaram que as ligações de hidrogênio são altamente lábeis à temperatura e ao pH, ao conduzir estudo do ácido tânico em diferentes pH. Dessa forma, as menores estruturas, equivalentes a galoil, verificadas no presente trabalho, podem ser resultado de quebra das ligações como mencionado por Liang *et al.*⁽¹⁴²⁾ Outros picos podem ser ainda explicados pela fragmentação de moléculas menores como o pico de 836 Da, que, provavelmente seja o mesmo oligômero observado no pico de 753 Da, subtraído de uma molécula de água. Na Tabela 6 são relacionadas todas as séries observadas para este meio.

Tabela 6. Série de oligômeros observada na *Acacia mearnsii* pela análise de MALDI-TOF MS do tanino em meio alcalino

Polímero	Tipo de unidade				Massa + Na ⁺	
	PFI	PRO	PDE	Galoil	Calculado	Experimental
Tetrâmero	1	3			1162,2	1157
Dímero		1	1	2 ou	921,6	921
		1		4		
		2		2	905,6	903
	1	1		2	873,6	873
		2		1	753,6	753
	2			1	689,6	690
Monômero	1			1	569,6	569
		1		1	465,3	467

PFI: profisetinidina; PRO: prorobinetinidina; PDE: prodelfinidina

5.1.3 Estudo da performance do tanino como inibidor de corrosão nos meios ácido, neutro e básico em relação ao alumínio 99%

A avaliação da performance do tanino livre como inibidor foi realizada usando a técnica espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), sendo que primeiramente, a fim de determinar o tempo de estabilização do sistema de medição, foi realizada a determinação do potencial de corrosão em circuito aberto.

5.1.3.1 O potencial de circuito aberto do alumínio 99 % na presença do tanino

Considerando que as medidas eletroquímicas usadas neste trabalho estão relacionadas com a medida da corrente senoidal resultante da perturbação do sistema em uso, torna-se de fundamental importância a determinação do tempo necessário para alcançar a estabilidade deste sistema, a fim de evitar interferência indesejada nos resultados. O potencial medido nesta condição, quando a corrente é zero, é o potencial de circuito aberto, também denominado potencial de corrosão (E_{corr})⁽¹⁴³⁾. O tempo de estabilização do E_{corr} foi determinado para utilização nas medidas eletroquímicas posteriores como: curvas de polarização e espectroscopia de impedância eletroquímica, sendo o mesmo apresentado na Figura 7.

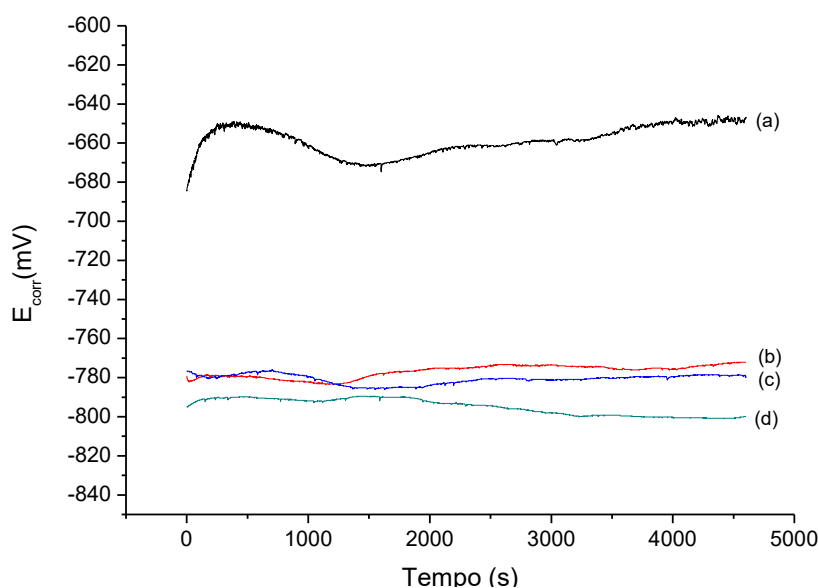


Figura 7. Curvas de potencial de corrosão (E_{corr}) ao longo do tempo de imersão em solução de NaCl 0,05 mol L⁻¹ em presença de diferentes concentrações de tanino: (a) 0,0 g L⁻¹; (b) 2,0 g L⁻¹; (c) 4,0 g L⁻¹; (d) 6,0 g L⁻¹. Potenciais *versus* eletrodo de referência (ECS).

Conforme pode ser verificado na Figura 7, o E_{corr} mudou para valores mais negativos, quando o eletrodo foi imerso nas soluções de tanino, em relação à solução sem tanino (-650 ± 1 mV). Após cerca de 40 min é possível observar que o E_{corr} da amostra de maior concentração apresenta uma leve diminuição às demais concentrações, o que pode ser verificado pelos valores de E_{corr} de -775 ± 1 mV, -772 ± 2 mV e -800 ± 1 mV quando os eletrodos de trabalho foram imerso em solução contendo $2,0 \text{ g L}^{-1}$, $4,0 \text{ g L}^{-1}$ e $6,0 \text{ g L}^{-1}$ de tanino, respectivamente. Assim, com 60 min de imersão todas as amostras alcançaram a estabilidade do E_{corr} indicando que este tempo é suficiente para ser usado nos estudos eletroquímicos com este sistema.

5.1.3.2 O comportamento do tanino conforme o meio por polarização potenciodinâmica

As amostras foram avaliadas quanto à polarização potenciodinâmica, em cada um dos meios (neutro, alcalino e ácido). As curvas de polarização potenciodinâmica do alumínio foram realizadas após uma hora de imersão em NaCl ($0,05 \text{ mol L}^{-1}$) na presença e ausência de tanino. Na Figura 12, são apresentadas, a título de ilustração, as curvas para a menor concentração usada na determinação do E_{corr} , a qual foi de $2,0 \text{ g L}^{-1}$ de tanino para cada um dos meios, juntamente com as amostras quando na ausência de tanino.

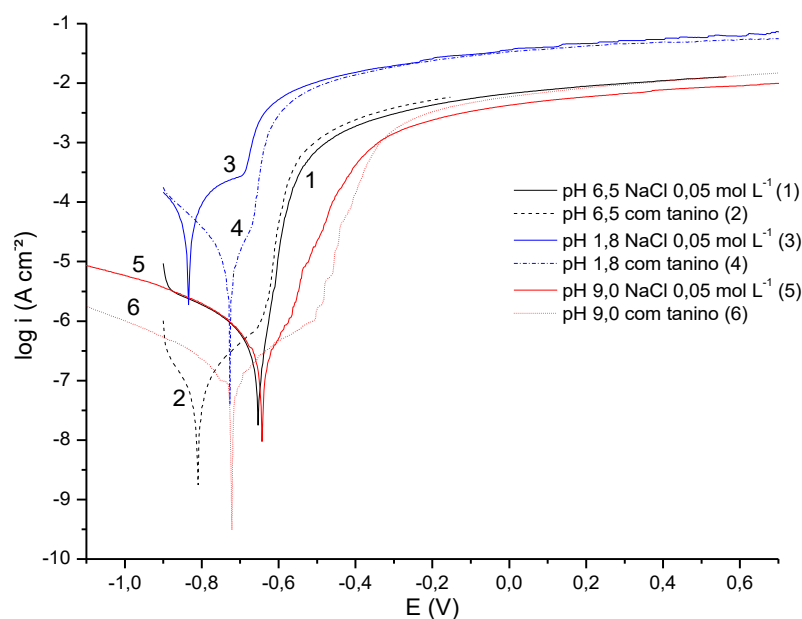


Figura 8. Curva de polarização potenciodinâmica do alumínio em meio ácido, neutro e alcalino em NaCl $0,05 \text{ mol L}^{-1}$, na ausência e presença de $2,0 \text{ g L}^{-1}$ de tanino.

Na Figura 8 verifica-se que quando a amostra foi colocada na presença de tanino, há uma tendência a deslocar as densidades de corrente catódicas para valores inferiores, em relação à amostra na ausência de tanino. O potencial de corrosão é coincidente com o potencial de pite para o alumínio em meio ácido. Contudo, não foi possível detectar influência do tanino no potencial de pite. Conforme a literatura⁽¹⁴⁴⁾, o potencial crítico para o rompimento do filme de óxido – camada passiva que se forma sobre a superfície do metal – está relacionado com a presença do íon cloreto (ânion agressivo) cuja concentração foi de 0,05 mol L⁻¹ nas amostras em meio neutro e alcalino, porém maior nas amostras em meio ácido (0,15 mol L⁻¹). Os parâmetros cinéticos, tais como densidade da corrente de corrosão (*i*_{corr}), potencial de corrosão (*E*_{corr}), inclinação das retas de Tafel, anódica (*ba*) e catódica (*bc*), e eficiência de inibição (%*EI*) do tanino em NaCl 0,05 mol L⁻¹ são apresentados na Tabela 7 para o alumínio, na ausência e presença de diferentes concentrações de tanino nos meios ácido, neutro e alcalino.

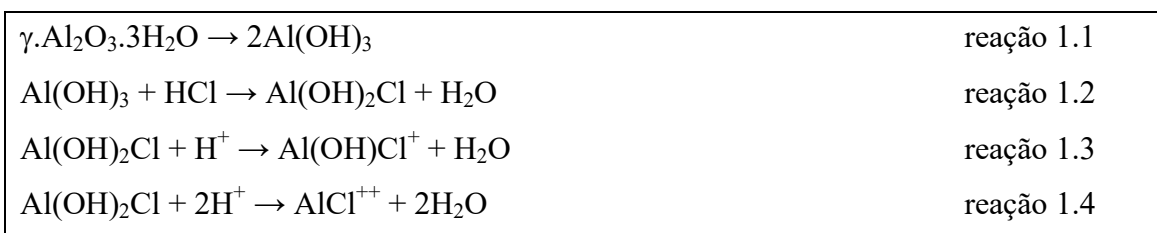
Tabela 7. Parâmetros da polarização potenciodinâmica da corrosão do alumínio em NaCl 0,05 mol L⁻¹ na ausência e presença de diferentes concentrações de tanino, em meio ácido, neutro e alcalino.

Meio	Inibitor (g L ⁻¹)	<i>E</i> _{corr} (mV x ECP)	<i>i</i> _{corr} (mA cm ⁻²)	<i>ba</i> (V dec ⁻¹)	<i>bc</i> (V dec ⁻¹)	<i>R</i> _p Ω cm ²	<i>EI</i> _T (%)
Neutro	0,0	- 650	1,59 x 10 ⁻⁷	0,037	0,067	1,83 x10 ³	-
	0,5	- 671	5,79 x 10 ⁻⁸	0,082	0,034	2,03 x10 ⁴	63,5
	1,0	- 673	5,66 x 10 ⁻⁸	0,060	0,058	2,67 x10 ⁴	64,3
	2,0	- 782	2,82 x 10 ⁻⁸	0,051	0,054	4,38 x10 ⁴	82,3
	4,0	- 825	2,61 x 10 ⁻⁸	0,041	0,055	3,76 x10 ⁴	83,6
	6,0	- 807	1,35 x 10 ⁻⁸	0,039	0,031	3,93 x10 ⁴	91,5
	Ácido	0,0	- 835	2,63 x 10 ⁻⁵	0,080	0,062	68,2
0,5		- 780	1,42 x 10 ⁻⁵	0,027	0,038	94,4	46,2
1,0		- 688	6,92 x 10 ⁻⁶	0,024	0,032	147,1	73,7
2,0		- 719	5,31 x 10 ⁻⁶	0,037	0,029	412,8	79,8
4,0		- 620	7,41 x 10 ⁻⁶	0,019	0,061	231,8	71,9
6,0		- 620	4,15 x 10 ⁻⁶	0,021	0,033	408,4	84,2
Alcalino		0,0	- 642	8,77 x 10 ⁻⁸	0,060	0,094	1,83 x10 ⁴
	0,5	- 863	2,50 x 10 ⁻⁸	0,047	0,085	3,71 x10 ⁴	43,9
	1,0	- 919	1,74 x 10 ⁻⁸	0,024	0,070	2,18 x10 ⁴	58,5
	2,0	- 835	1,96 x 10 ⁻⁸	0,060	0,040	3,35 x10 ⁴	69,3
	4,0	- 767	2,30 x 10 ⁻⁸	0,041	0,040	2,22 x10 ⁴	62,2
	6,0	- 712	2,00 x 10 ⁻⁸	0,055	0,070	3,95 x10 ⁴	46,5

Como pode ser visto na Tabela 7, conforme os dados das curvas da polarização potenciodinâmica, quando as amostras foram analisadas em meio neutro, o potencial de

corrosão (E_{corr}) alterou para valores mais baixos, oscilando de -825 mV a -671 mV quando na presença de tanino, enquanto que na ausência foi -650 mV. E_{corr} com semelhante variação tem sido observado em vários estudos para extratos naturais⁽¹⁴⁵⁾ e compostos orgânicos⁽¹⁴⁶⁾. É possível observar que a tendência nos resultados de I_{corr} foi de diminuir com o aumento da concentração de tanino. A amostra em concentração de $6,0$ g L⁻¹ apresentou o menor valor de I_{corr} . Os valores de b_a mudaram para valores mais altos e os b_c para valores menores na presença de tanino em comparação com a amostra na ausência do mesmo. Estes resultados implicam que inibidor tenha sido adsorvido nos sítios catódicos na superfície do metal⁽³⁷⁾. Assim, é possível entender que talvez o tanino tenha se adsorvido e inibido a reação catódica. Yahya *et al.* também apontaram, em seu estudo relativo à corrosão de ligas de alumínio, que o tanino inibiu as reações catódicas⁽³⁷⁾. Considerando as resistências de polarização (R_p), a maior R_p foi observada na concentração de $2,0$ g L⁻¹. E, com base nas densidades de corrosão, pode ser verificado na Tabela 7 que a E_{IT} aumenta com a concentração do tanino, quando em meio neutro.

Considerando os resultados da Tabela 7, em relação ao meio ácido, pode ser observado aumento do potencial de corrosão (E_{corr}) quando em presença de tanino, sendo que este variou de -780 mV a -620 mV, enquanto que na ausência de tanino foi -835 mV. Os dados da Tabela 7 indicam que na presença de tanino ocorre diminuição das densidades da corrente de corrosão (I_{corr}), em relação à amostra na ausência do mesmo. A maior queda foi observada para as amostras contendo $2,0$ g L⁻¹ e $6,0$ g L⁻¹. Praticamente para todas as concentrações de tanino, b_a e b_c alteraram para valores inferiores ao valor da amostra na ausência de tanino. Assim, é possível sugerir que a presença de tanino retarda o processo de dissolução do alumínio quando em meio de HCl $0,1$ mol L⁻¹. A dissolução da camada de óxido de alumínio no meio ácido foi reportada na literatura por Afzal e colaboradores⁽⁸⁾:



Esquema 6. Representação da sequência de reações que ocorrem na superfície do alumínio

De acordo com o Esquema 6, a dissolução do alumínio ocorre pela liberação de íons H^+ da superfície do mesmo. Assim, com base nos resultados reportados acima, pode-se sugerir que o processo de dissolução do alumínio foi retardado pela inibição das reações 1.3 e/ou 1.4 do Esquema 6. Al-Turkustani *et al.*, ao estudarem os extratos da planta Aloe como inibidor de corrosão para alumínio em meio ácido, sugeriram que ocorre a adsorção física das moléculas do extrato na superfície do alumínio via átomos de oxigênio atraídos pela carga positiva do metal e através de quimissorção pelos elétrons dos orbitais dos anéis do benzeno⁽¹⁴⁷⁾. A R_p , neste meio, variou de $94,4 \Omega \text{ cm}^{-2}$ a $412,8 \Omega \text{ cm}^{-2}$, enquanto na ausência de tanino foi de $68,2 \Omega \text{ cm}^{-2}$. Conforme os resultados, a eficiência de inibição aumenta com o aumento da concentração do tanino, exceto para a concentração de $4,0 \text{ g L}^{-1}$, alcançando um valor máximo de $84,2 \%$ para a concentração de tanino de $6,0 \text{ g L}^{-1}$.

Avaliando os dados da Tabela 7, quando as amostras foram colocadas em meio alcalino, observa-se que os valores de E_{corr} foram mais baixos na presença de tanino, variando de -919 mV até -712 mV , sendo que na ausência deste, foi de -642 mV . Yahya *et al.* observaram a mesma tendência para o tanino de mangue em pH 12, quando avaliado como inibidor para liga de alumínio⁽³⁷⁾. Diferente do que foi observado nos meios ácido e neutro, quando as amostras foram analisadas em meio alcalino, não se observa uma variação muito significativa nos valores de I_{corr} . Os valores de b_a e b_c alteraram, em sua maioria, para valores mais baixos na presença de tanino. Esse comportamento de redução da densidade de corrente pouco significativa pode ser relacionado ao pH 9, o qual é superior ao limite de passivação, conforme o diagrama de Pourbaix⁽¹⁴⁸⁾, indicando que o alumínio pode sofrer corrosão devido ao óxido formado na sua superfície ser solúvel em meio alcalino⁽³⁷⁾. Alguns estudos indicam, inclusive, que a taxa de dissolução do alumínio em meio alcalino é maior do que em HCl ^(149,150).

Quanto à R_p , não foi observada nenhuma variação significativa entre as amostras com tanino. Contudo, esses valores são superiores àqueles observados para o branco. Comparando-se a R_p em relação aos três meios (ácido, neutro e alcalino), verifica-se que os valores de R_p em meio alcalino são mais semelhantes àqueles observados em meio neutro do que quando comparados com o meio ácido. A eficiência de inibição, quando em meio alcalino, variou de $43,9\%$, quando em $0,5 \text{ g L}^{-1}$ de tanino

até 69,3% para a amostra de 2,0 g L⁻¹. Em outras palavras, o aumento da concentração de tanino não aumentou a eficiência de inibição além de 69,3 %.

5.1.3.3 O desempenho do tanino como inibidor de corrosão do alumínio 99%

O comportamento eletroquímico do alumínio após a imersão do eletrodo de trabalho por 1 h em cada meio (neutro, ácido e alcalino) na presença e na ausência de tanino pode ser verificado nos diagramas de Nyquist e Bode, conforme Figura 9.

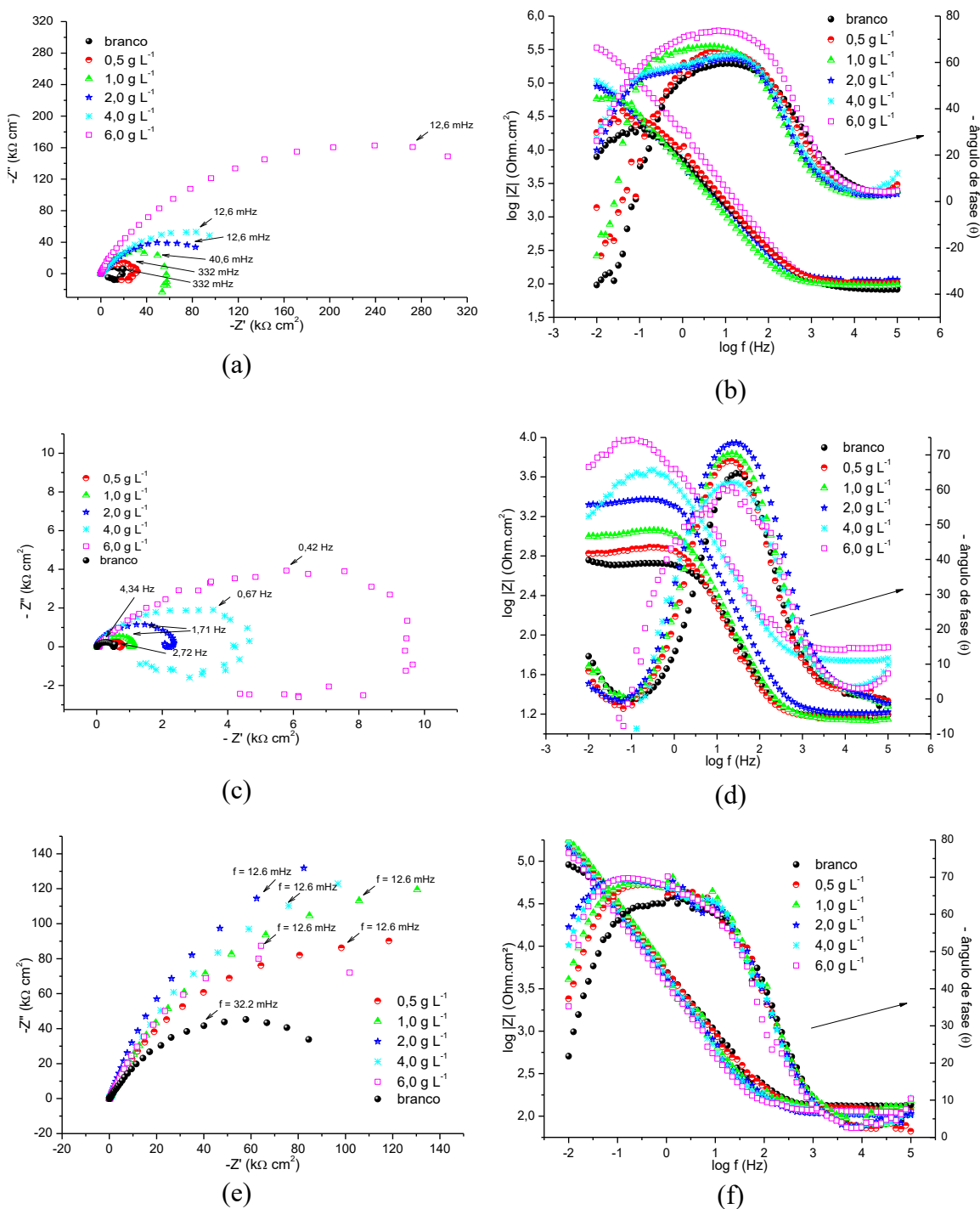


Figura 9. Diagramas de Nyquist (a,c,e) e Bode (b,d,f) para o alumínio após 1 h de imersão em NaCl 0,05 mol L⁻¹ em ausência (branco) e presença de 0,5 g L⁻¹, 1,0 g L⁻¹, 2,0 g L⁻¹, 4,0 g L⁻¹ e 6,0 g L⁻¹ de tanino em meio neutro (a, b), ácido (c, d) e alcalino (e, f).

Em meio neutro, as amostras na ausência e na presença de 0,5 g L⁻¹ e 1,0 g L⁻¹ de tanino apresentaram um arco capacitivo o qual é típico do processo de resistência por transferência de carga, seguido de pontos indutivos (Figura 9(a)) e, mais detalhadamente na Figura 10.

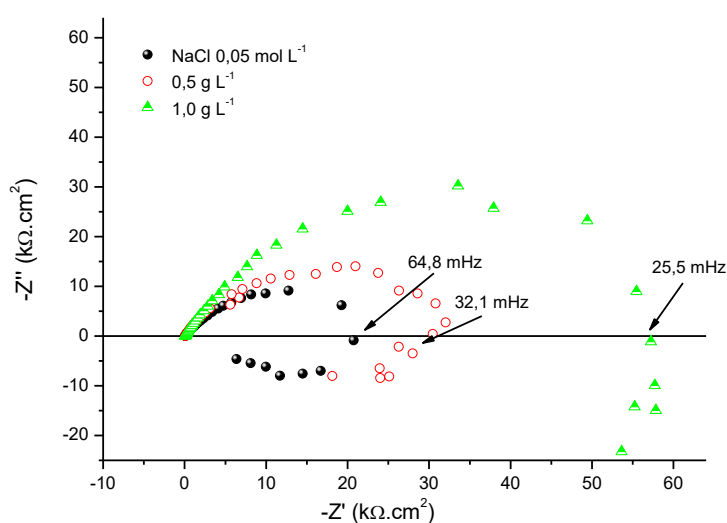


Figura 10. Diagramas de Nyquist para o alumínio após 1 h de imersão em NaCl 0,05 mol L⁻¹, em meio neutro, em ausência e presença de 0,5 g L⁻¹ e 1,0 g L⁻¹ de tanino, sendo apresentadas as frequências mínimas capacitivas (complemento da Figura 9(a)).

O comportamento indutivo do alumínio tem sido associado à adsorção específica do cloreto na superfície do óxido de alumínio^(151,152), e também relacionado à ocorrência de corrosão localizada^(153,154). Provavelmente, a concentração de 0,5 g L⁻¹ de tanino não é suficiente para ocorrer efeito inibidor, ou seja, com esta concentração não é possível evitar a adsorção dos íons Cl⁻ na superfície do óxido de alumínio formado na superfície do metal e desta forma evitar o comportamento indutivo do meio. Por outro lado, observa-se que em concentração superior a 1,0 g L⁻¹ de tanino, as amostras de alumínio apresentaram a sobreposição de duas constantes de tempo, sendo uma em média frequência e outra em baixa frequência, conforme o diagrama de

Bode (Figura 9(b)), cujos processos de relaxação apresentaram ângulo de fase máximo em cerca de 70° e 50° , sendo que o primeiro pode ser atribuído à interação tanino-superfície metálica, e o último pode ser associado ao óxido de alumínio. Além disso, o processo indutivo não é mais detectado, sugerindo que a superfície está menos ativa eletroquimicamente o que pode ser atribuído a formação de um filme de polifenóis sobre a superfície metal/óxido, o qual atua como uma barreira protetora que dificulta que íons agressivos Cl^- , presentes na solução, alcancem a superfície metálica⁽¹⁴⁶⁾.

Quando as amostras foram analisadas em meio ácido, observou-se uma constante de tempo à média frequência em cerca de $10^{1,5}$ Hz, cujo ângulo de fase atinge o máximo de 74° para a amostra com $2,0 \text{ g L}^{-1}$ (Figura 9(d)). Com o aumento da concentração de tanino há um aumento do arco capacitivo (Figura 9(c)), sugerindo que ocorre um aumento na resistência de transferência de carga o que pode estar relacionado com a formação de uma camada mais compacta sobre o metal⁽¹⁵⁵⁾. Os diagramas de Nyquist para as concentrações de $0,5 \text{ g L}^{-1}$ a $2,0 \text{ g L}^{-1}$ apresentam um pequeno arco indutivo nas baixas frequências, o qual pode ser atribuído a processos de corrosão localizados⁽¹⁵³⁾. Cabe salientar que o processo indutivo para a amostra na ausência de tanino e contendo $0,5 \text{ g L}^{-1}$ deste, inicia na mesma frequência. Já na presença de $2,0 \text{ g L}^{-1}$, os pontos indutivos são detectados em menores frequências, como pode ser verificado mais detalhadamente na Figura 11.

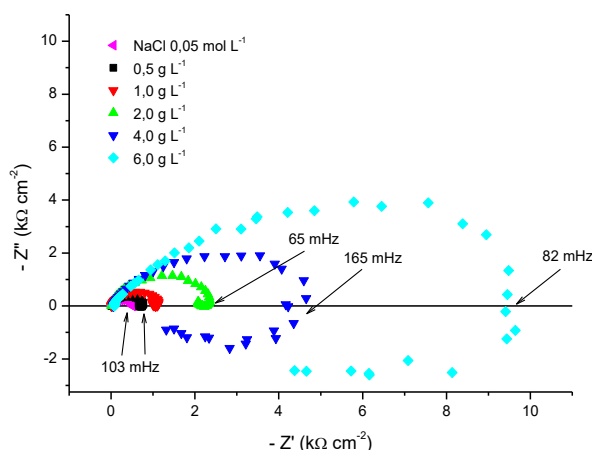


Figura 11. Diagramas de Nyquist para o alumínio após 1 h de imersão em meio ácido, em ausência e presença de diferentes concentrações de tanino, sendo apresentadas as frequências mínimas capacitivas (complemento da Figura 9 (c)).

É possível observar o início da formação de um segundo arco capacitivo para a amostra sem tanino. Este, conforme Singh *et al.*, pode ser atribuído à etapa rápida da reação redox $Al^+ - Al^{3+}$ ⁽¹⁵⁶⁾. Um diagrama de impedância com aparência similar, em relação ao formato dos arcos capacitivo (observado nas altas frequências) / indutivo (observado nas baixas frequências), para as concentrações de 4 g L^{-1} e 6 g L^{-1} foi reportado na literatura para amostra de alumínio em ácido clorídrico ⁽¹⁵⁷⁾.

Ao analisar o diagrama de Nyquist e de Bode (Figura 9 (e, f)) para todas as amostras em meio alcalino, verifica-se que apresentaram um comportamento bem similar, inclusive em relação à amostra na ausência de tanino. Este resultado sugere que o alargamento da curva $\log f \times \log Z$ em relação ao meio ácido, não pode ser atribuído à interação tanino-superfície do metal, mas provavelmente está relacionado com a formação de aluminatos do tipo $Al(OH)_4^-$. Comportamento semelhante foi reportado por Oguzie, que observou o efeito inibidor do corante violeta-cristal em liga AA1060, quando em meio alcalino foi inferior ao meio ácido ⁽⁴⁵⁾. A pequena diferença de resistência, quando na presença e na ausência de tanino, pode ser relacionada à presença dos grupos OH^- os quais podem estar sendo adsorvidos sobre a superfície do metal ⁽¹⁵⁸⁾ tendo, como efeito, a diminuição ou até mesmo a inibição da adsorção do tanino (este mecanismo de corrosão do alumínio ainda não tem sido claramente explicado) ⁽¹⁵⁰⁾. Por outro lado, a inibição observada pode estar relacionada com a adsorção do tanino resultando na redução da área superficial disponível para acesso dos íons OH^- presentes no meio alcalino ^(159,160). Assim, a eficiência do tanino como inibidor pode ser relacionada com a adsorção no metal e a interação na interface metal-solução, uma vez que a natural camada de óxido formada sobre o metal não protege o mesmo quando exposto a um pH elevado (ex. pH 9) ⁽¹⁶¹⁾.

A partir dos dados obtidos por EIE, quatro circuitos equivalentes (CE) foram propostos com o objetivo de melhor compreender o sistema de inibição do tanino em cada um dos meios. Na Figura 12 são apresentados os CE para cada um dos meios e os parâmetros extraídos dos CE são apresentados na Tabela 8.

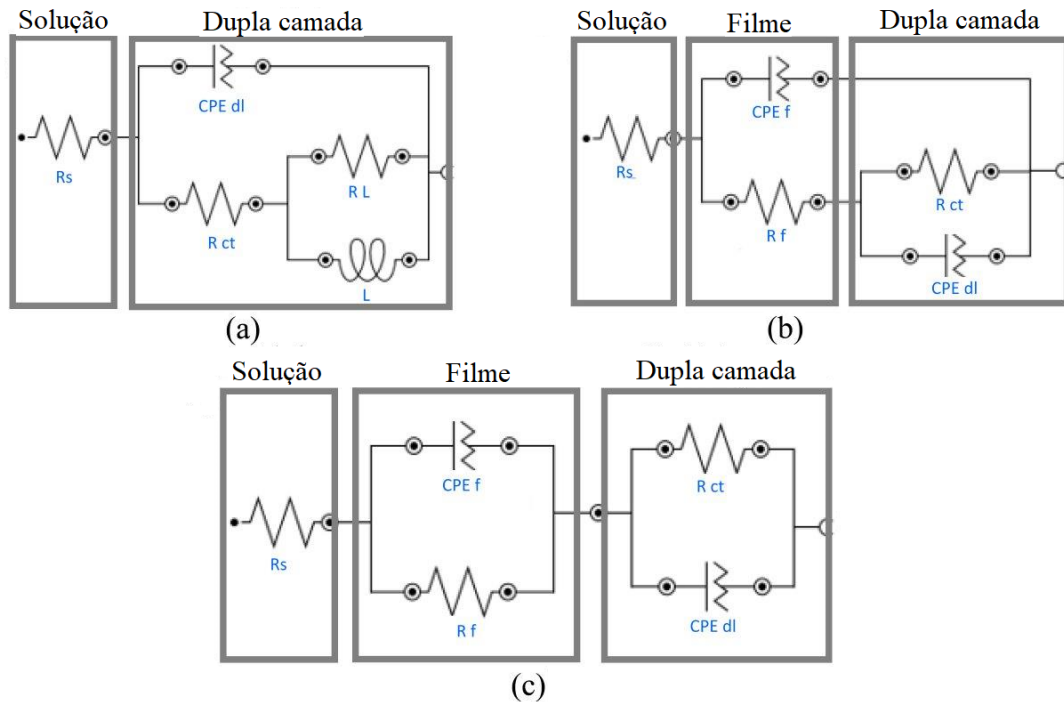


Figura 12. Circuito equivalente proposto a partir dos dados de impedância nos meios: (a) ácido; (b) neutro; (c) alcalino. R_s =resistência da solução; R_{ct} =resistência de transferência de carga; R_f =resistência do filme; L =indutor; CPE_f =constante do elemento de fase relativa ao filme de óxido; CPE_{dl} =capacitância da dupla camada.

Em relação ao CE, cabe salientar que CPE (constante do elemento de fase) é definido por:

$$Z_{CPE} = Y_0^{-1} (j\omega)^{-n} \quad (18)$$

Onde Y_0 é o módulo $j^2 = -1$, que é um número imaginário, ω é a frequência e n representa o desvio do CPE, sendo que: quando $n=1$, o CPE representa um capacitor puro; $n=0$, uma resistência pura; $n=-1$, um indutor puro.

Assim, considerando que o valor de n é inferior a 1, ou seja, não se tem um comportamento capacitivo ideal, os CE são apresentados com CPE. Os valores da capacitância da dupla camada podem ser afetadas pelas imperfeições na superfície do alumínio, assim o ajuste do modelo se torna mais preciso substituindo a capacitância da dupla camada pela constante do elemento de fase da dupla camada^{121)(162,163)}.

Tabela 8. Parâmetros de EIE obtido do CE após 1 h de imersão do alumínio 99% em NaCl 0,05 mol L⁻¹ contendo diferentes concentrações de tanino em meio neutro, ácido e alcalino.

Meio neutro ($\chi^2=0,007$)											
Tanino (g L ⁻¹)	Rs (Ω cm ²)	CPE _f , Yo ($\Omega^{-1} \mu s^n$ cm ⁻²)	n _f	Rf (k Ω cm ²)	CPE _{dl} , Yo ($\Omega^{-1} \mu s^n$ cm ⁻²)	n _{ct}	Rct (k Ω cm ²)	RL (k Ω cm ²)	L (kH)	Rt (k Ω cm ²)	IE _C (%)
0	80±3	-	-	-	36±1	0,71±0.01	21±4	9,1±0,7	20,4±0,3	6,4±1	-
0,5	99±3	-	-	-	24±0.8	0,77±0.01	33.±2	14±3	22,1±0,4	9,7±2	34
1	96±2	22±0.4	0,88±0.01	3,8±0.4	15±1	0,87±0.03	57.±2	-	-	61±3	90
2	108±1	30±0.3	0,77±0.00	23±1	26±1	0,88±0.03	86±3	-	-	109±3	94
4	99±1	26±1	0,79±0.04	19±1	22±2	0,77±0.00	134±11	-	-	153±7	96
6	92±1	11±0.1	0,85±0.00	163±5	8,7±0.5	0,82±0.03	272±9	-	-	432±9	99

Meio ácido ($\chi^2=0,007$)										
Tanino (g L ⁻¹)	Rs (Ω cm ²)	CPE _{dl} , Yo ($\Omega^{-1} \mu s^n$ cm ⁻²)	n _{ct}	Rct (k Ω cm ²)	RL (Ω cm ²)	L (H)	ω_{max} (Hz)	Rt (Ω cm ²)	IE _C (%)	
0	14,1±0,2	96±2	0,92±0,00	0,52±0,01	18±2	7±1	4,34	17±2	-	
0,5	13,7±0,3	107±2	0,92±0,00	0,68±0,01	104±10	103±10	2,72	90±12	81	
1	13,8±0,2	77±1	0,93±0,00	1,0±0,01	113±11	116±12	1,70	102±22	83	
2	16,4±0,1	48±0,3	0,92±0,00	2,2±0,01	185±15	231±23	1,70	171±17	90	
4	52±3	65±3	0,74±0,01	4,7±0,6	3421±188	3100±108	0,67	1980±257	99	
6	67±3	45±2	0,78±0,01	6,0±0,4	4961±347	6500±160	0,42	2715±540	99	

Meio alcalino ($\chi^2=0,02$)										
Tanino (g L ⁻¹)	Rs (Ω cm ²)	CPE _f , Yo ($\Omega^{-1} \mu s^n$ cm ⁻²)	n _f	Rf (Ω cm ²)	CPE _{dl} , Yo ($\Omega^{-1} \mu s^n$ cm ⁻²)	n _{ct}	Rct (k Ω cm ²)	Rt (k Ω cm ²)	IE _C (%)	
0	93±3	3±1	0,98±0,05	22±5	46±2	0,77±0,01	127±12	127±32	-	
0,5	98±3	142±40	0,65±0,03	30±7	45±1	0,80±0,01	259±27	259±59	51	
1	88±4	4±2	0,97±0,05	28±7	45±1	0,84±0,01	306±58	306±76	59	
2	116±1	537±93	0,58±0,05	46±9	60±1	0,85±0,00	427±26	427±90	70	
4	68±2	5±1	0,90±0,03	31±5	53±2	0,82±0,01	401±80	401±80	68	
6	76±3	4±1	0,97±0,04	27±5	63±2	0,83±0,01	248±40	248±40	49	

Os valores qui-quadrado foram considerados satisfatórios, ainda que no meio alcalino os valor de qui-quadrato tenha sido superior aqueles observados nos outros meios, uma vez que as eficiências de inibição calculadas a partir do CE apresentou boa relação com a EI calculada a partir da curva de Tafel. Conforme os resultados apresentados na Tabela 8, as amostras contendo tanino apresentaram considerável aumento na resistência com o aumento da concentração de tanino e com comportamento diferente para cada meio, confirmando os resultados obtidos na resistência de polarização observados na polarização potenciodinâmica. Considerando o meio neutro, a resistência total aumenta com o aumento da concentração de tanino a partir de $6,4 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ (sem tanino) até $432 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ para a concentração de $6,0 \text{ g L}^{-1}$ de tanino. Uma maior resistência total indica uma menor atividade eletroquímica, o que pode ser relacionado à formação de uma camada protetora sobre a superfície do metal que deve atuar como uma barreira para as transferências de carga ⁽¹⁶⁴⁾. Por outro lado, quando as amostras foram analisadas em meios ácido e alcalino, a maior eficiência de inibição foi observada nos sistemas contendo $4,0 \text{ g L}^{-1}$ e $2,0 \text{ g L}^{-1}$, cujos resultados de EI foram de 99 % e 70 %, respectivamente. Para os sistemas sem tanino, observa-se que a menor resistência de polarização foi verificada para o meio ácido ($17 \text{ }\Omega \text{ cm}^2$) e a maior, em meio alcalino ($127 \text{ }\Omega \text{ cm}^2$). Esse comportamento é esperado, uma vez que a camada de óxido, formada sobre a superfície do metal, dissolve-se tanto em meio ácido quanto em meio alcalino, sendo que, no meio alcalino, a resistência à polarização tem sido atribuída à formação do íon aluminato ($\text{Al}(\text{OH})_4^-$), formado durante a etapa de dissolução do óxido/metálico ^(158,150).

5.1.3.4 O efeito do meio (ácido, neutro e básico) no potencial zeta e na adsorção do tanino

O potencial eletrocinético do tanino foi avaliado pelo potencial zeta através da titulação isoelétrica de uma solução $3 \cdot 10^{-3} \text{ g L}^{-1}$ de tanino, com soluções de HCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e NaOH $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, cujo gráfico é apresentado na Figura 13.

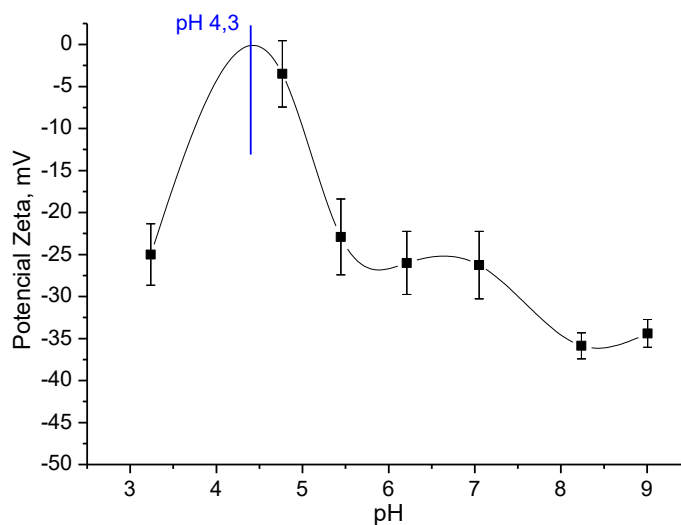


Figura 13. Curva da titulação isoelétrica do tanino de acácia, com destaque para o pH do ponto isoelétrico

Conforme pode ser verificado na Figura 13, o ponto isoelétrico, quando a carga líquida da molécula é igual zero, ou seja, o potencial zeta é zero, foi observado em pH igual a 4,3 para o tanino solubilizado em água deionizada. Cabe salientar que este também é o pH que se verifica ao dissolver o tanino em água deionizada. O perfil da curva da titulação isoelétrica difere de muitos materiais que apresentam apenas domínio de PZ positivo antes do ponto isoelétrico e PZ negativo após o ponto isoelétrico ^(165,166), contudo também se observa na literatura alguns perfis semelhantes com aquele obtido neste trabalho ⁽¹⁶⁷⁾.

Considerando o uso das soluções de tanino em diferentes meios (ácido, neutro e alcalino) e na presença de NaCl, foi determinado o potencial eletrocinético do tanino em cada meio e, na presença de $5 \times 10^{-3} \text{ g L}^{-1}$ de NaCl. O potencial eletrocinético pode ser entendido como a diferença de potencial entre a dupla camada elétrica da partícula, e a camada do dispersante, neste caso, uma solução salina. Assim, são apresentados, na Figura 14, os gráficos da distribuição do potencial zeta para cada meio.

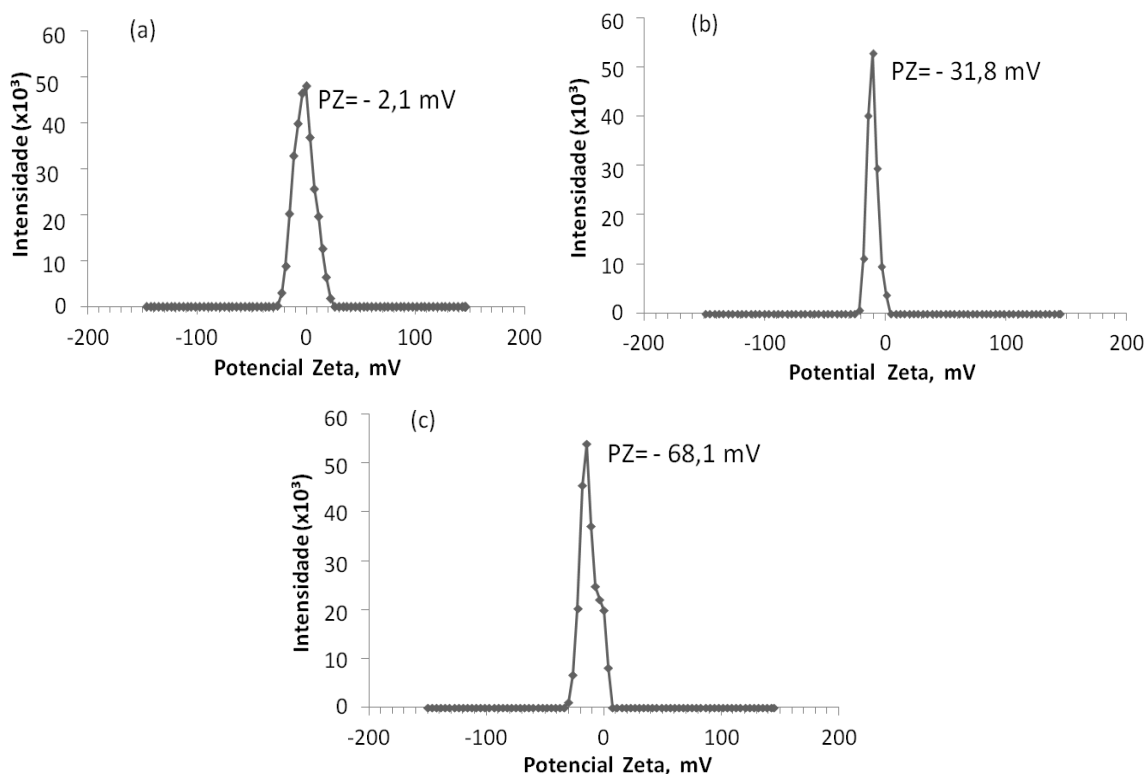


Figura 14. Distribuição do potencial zeta (PZ) determinado no meio ácido (a), meio neutro (b) e no meio básico (c)

Conforme Figura 14 (b), o potencial zeta, quando o tanino foi analisado em meio neutro foi aquele que apresentou distribuição de potencial mais estreita, contudo, o menor desvio padrão entre medidas foi verificado na amostra em meio ácido, como pode ser verificado abaixo.

- Meio ácido: $PZ = - 2,1 \pm 0,7$ mV;
- meio neutro: $PZ = - 32 \pm 5$ mV e,
- meio básico: $PZ = - 68 \pm 5$ mV.

Com base nos resultados do potencial zeta, as dispersões podem ser classificadas⁽¹⁶⁸⁾ em altamente instáveis (cerca de 0 – 10 mV), relativamente estável (cerca de 10 – 20 mV), moderadamente estável (cerca de 20 – 30 mV) e altamente estável (± 30 mV). Assim, observa-se que aumentando o pH da solução salina de tanino, a carga na superfície da amostra se torna mais negativa e, conseqüentemente, estável⁽¹⁶⁹⁾. Salienta-se que o aumento da carga negativa conforme o meio (ácido, neutro e alcalino) é observado no sentido da diminuição do GP, o que permite inferir que o maior número

de unidades de baixa massa molar, observado no meio alcalino, resulta num meio mais estável (carga mais negativa).

Avaliando a EI do tanino nos três meios (ácido, neutro e alcalino) e considerando os resultados obtidos por MALDI-TOF MS, o tamanho das moléculas do tanino parece afetar sua performance como inibidor de corrosão do alumínio, uma vez que a EI foi maior nos meios ácido e neutro (nos quais os maiores GP foram 7 e 6 e, 5 e 4, respectivamente), sendo inferior para o meio alcalino (cujo maior GP foi 4, porém a maioria dos picos teve GP igual a 2). Esse resultado é corroborado pelos estudos de Zhang, que ao analisar a reação de polifenóis com o alumínio, verificou que moléculas pequenas como galoil e galato, reagem com o alumínio formando compostos solúveis, enquanto os taninos – massa molar mais elevada – formam com o alumínio complexos insolúveis ⁽¹⁷⁰⁾. Assim, uma plausível explicação é que o maior número de espécies galoil e galato, observadas no tanino em meio alcalino, não fiquem adsorvidos sobre a superfície do metal por formarem compostos solúveis com o alumínio.

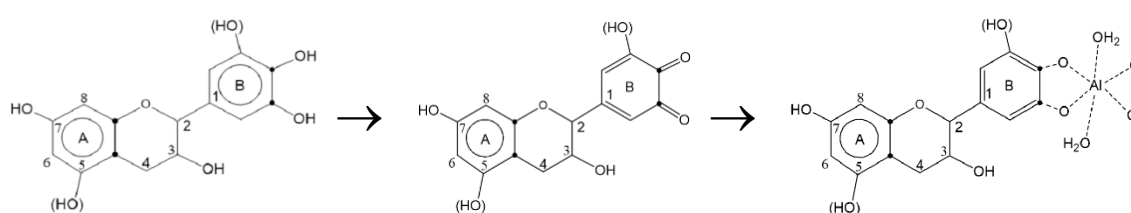
A EI também pode ser relacionada ao potencial zeta, uma vez que a carga superficial observada para o tanino nos meios ácido e neutro indica que as espécies são mais instáveis do que àquela observada no meio alcalino, o que pode favorecer as forças de atração entre a camada de óxido formada sobre o metal ou entre a superfície do metal e o tanino, resultando melhor adsorção do inibidor em relação ao meio alcalino. Também é necessário analisar a relação entre a carga do tanino, nos diferentes meios, e a carga do metal. Considerando o ponto isoelétrico do alumínio entre pH 6,7 e 9,2^(150,171,172), a superfície deste metal tem carga positiva em meio ácido, enquanto o tanino apresenta carga negativa neste meio. Esta diferença de cargas resulta em que o tanino pode ser adsorvido na superfície do alumínio pelos centros negativos, sendo que este mecanismo de adsorção, já citado por Obot e Obi-Egbedi⁽¹⁷²⁾, pode ser considerado também aqui para a molécula de tanino. A primeira etapa e segunda etapa da dissolução anódica do alumínio em HCl podem ser descritas pelas equações do Esquema 7:



Esquema 7. Etapas da dissolução anódica do alumínio ⁽¹⁷²⁾

Considerando a carga negativa observada no potencial zeta, presume-se que as moléculas de tanino encontram-se parcialmente desprotonadas, o que deve facilitar atração das mesmas à superfície metálica pelas cargas positivas, conforme reação 1.3 do Esquema 7.

Conforme Zhang *et al.*, para complexos polifenol-alumínio em pH 6, o tanino pode formar um complexo hexacoordenado, tendo duas ligações com o metal a partir de dois oxigênios desprotonados, provavelmente do anel B⁽¹⁷⁰⁾, conforme Esquema 8.



Esquema 8. Representação da ligação polifenol-alumínio, conforme Zhang *et al.*⁽¹⁷⁰⁾

Assim, considerando o Esquema 8, sugere-se que a dissolução do metal também pode ser interrompida na reação 1.2 do Esquema 7.

Por outro lado, Obot e Obi-Egbedi⁽¹⁷²⁾ citam que o inibidor pode, também, inibir a dissolução catódica, via reação, neste caso, do tanino carregado negativamente com o H⁺ formado na primeira etapa da dissolução catódica. Em meio alcalino, a superfície do alumínio adquire carga negativa devido à formação do íon aluminato⁽¹⁵⁹⁾. Assim, considerando a elevada carga negativa do tanino, potencial zeta para este meio, e o potencial negativo adquirido pelo alumínio quando em meio alcalino, muito provavelmente não ocorrerá atração eletrostática entre o tanino e a superfície metal.

A fim de entender melhor o efeito do pH em relação à adsorção do tanino e levando em consideração a relação entre os dados do EIE e a superfície coberta pelas moléculas adsorvidas (θ), uma representação gráfica da relação “C/ θ versus C” é apresentado na Figura 15.

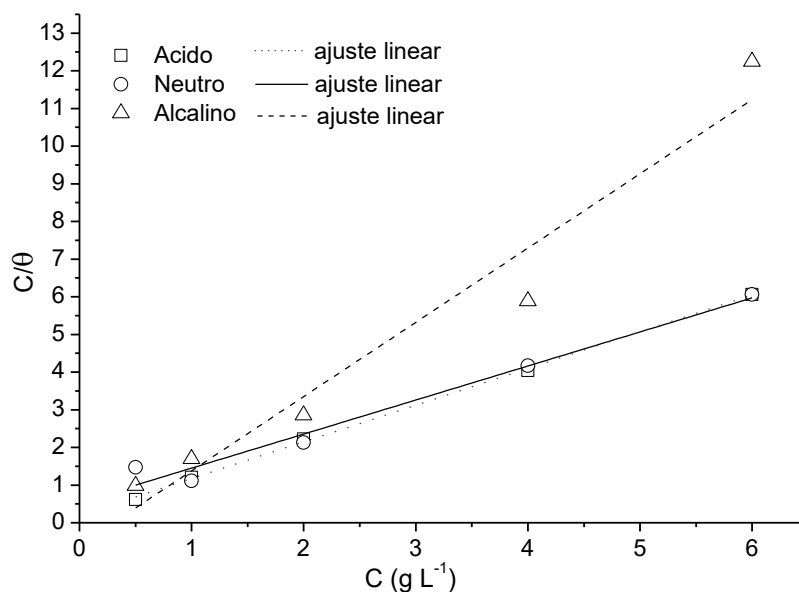


Figura 15. Gráfico de adsorção de Langmuir para alumínio 99% na presença de tanino em meio ácido, neutro e alcalino a 25°C.

Um ajuste linear foi obtido para cada meio de pH, revelando que a adsorção de tanino nos meios ácido, neutro e alcalino obedece à isoterma de adsorção de Langmuir. Esta isoterma sugere a adsorção em monocamada e nenhuma interação entre moléculas.

Tabela 9. Parâmetros calculados a partir da isoterma de adsorção de Langmuir

	Kads (L g ⁻¹)	qmáx.	ΔG°ads (kJ mol ⁻¹)
Ácido	12		-15,76
Neutro	8		-14,78
Alcalino	1		-9,97

Os valores de Kads pode-se inferir à eficiência da interação entre o inibidor e a superfície de metal / óxido, uma vez que altos Kads significam maior adsorção na superfície maior eficiência de inibição⁽¹⁷²⁾. Os valores de Kads relatados na Tabela 9 podem ser considerados baixos, o que significa uma interação fraca entre o inibidor e a superfície do metal / óxido. Caso contrário, os resultados podem ser comparados entre si, indicando uma interação mais alta em meio ácido do que em neutro e alcalino, uma vez que os Kads estavam assim: ácido > neutro > alcalino.

De maneira geral, os valores de ΔG°_{ads} de até -20 kJ mol^{-1} estão associados à interação eletrostática entre as moléculas e a superfície metal / óxido, característica da interação da fisissorção⁽¹⁷³⁾. Assim, de acordo com a Tabela 9, os valores negativos de ΔG°_{ads} observados nos meios ácido, neutro e alcalino indicam a espontaneidade do processo de adsorção. Esses valores também indicam que o mecanismo de adsorção do tanino na superfície do alumínio pode ser por fisissorção nas condições estudadas.

5.1.3.5 O comportamento eletrônico da molécula de tanino por VDP

Considerando os resultados de EI obtidos em meio ácido e o maior valor da constante de adsorção (k_{ads}) nesse meio, quando comparado com os meios neutro e alcalino, buscou-se entender o número de elétrons envolvidos nas reações do tanino, por meio das reações anódicas do tanino, em meio ácido, usando a Voltametria de pulso diferencial (VPD). Os voltamogramas obtidos na varredura anódica são apresentados na Figura 16.

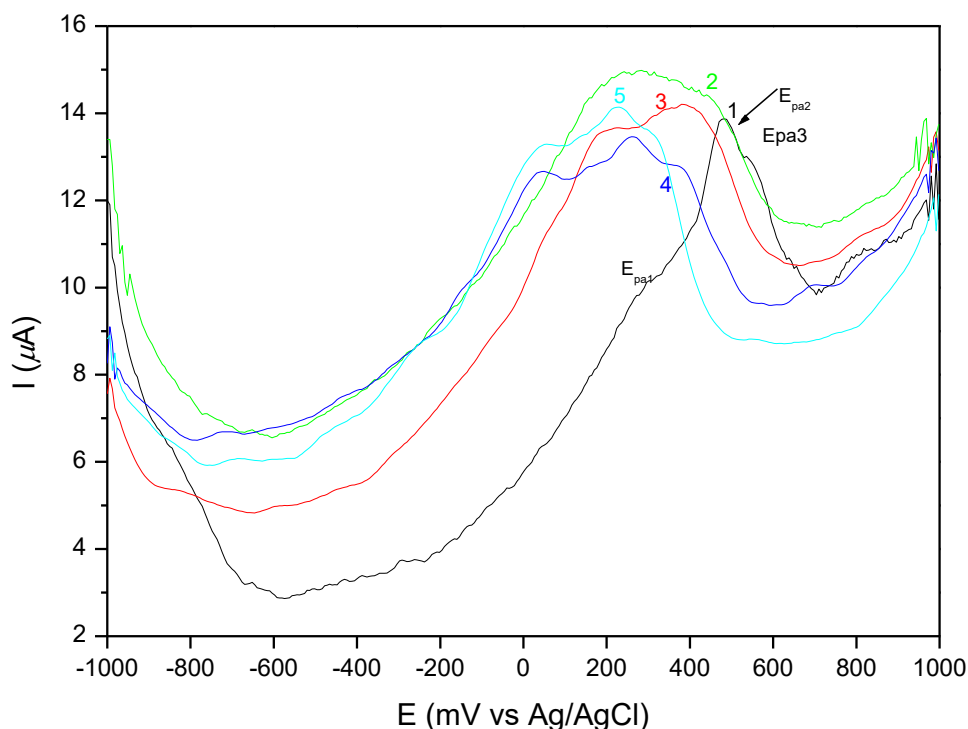
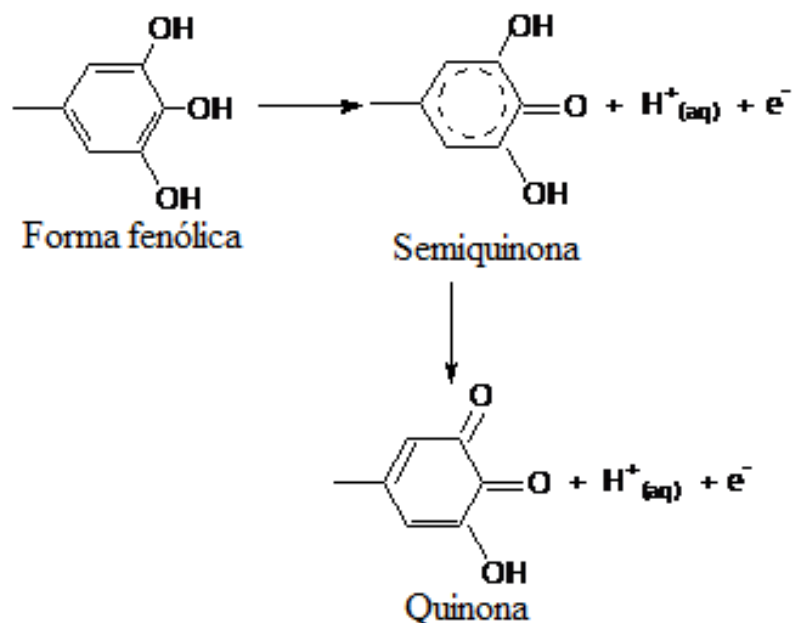


Figura 16. Voltamogramas de pulso diferencial (VPD) do tanino, $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em solução tampão BR, em diferentes pHs, de 1 a 5, obtidos com varredura anódica de 100 mV s^{-1} .

Na Figura 16, verifica-se o perfil das curvas “potencial *versus* corrente” para uma solução aquosa de tanino em pH variando de 1 a 5. Nos voltamogramas são verificados três diferentes potenciais de pico anódico os quais podem ser relacionados com a oxidação dos grupos OH presentes na molécula de tanino, mais provavelmente no anel B da galocatequina presente na molécula do robinetidinol, conforme Esquema 9.



Esquema 9.: Conversão da forma fenólica do tanino em semiquinona e quinona

No voltamograma no pH 1, observa-se que o Epa2, em 480 mV, tem maior intensidade do que os ombros em 295 mV (Epa1) e 549 mV (Epa3). Considerando a presença de mais de um pico anódico foi realizada deconvolução das curvas de cada pH a fim de avaliar com precisão o deslocamento dos sinais e a correlação matemática, conforme exemplo apresentado na Figura 17, exemplificado pela deconvolução do voltamograma referente ao pH 2.

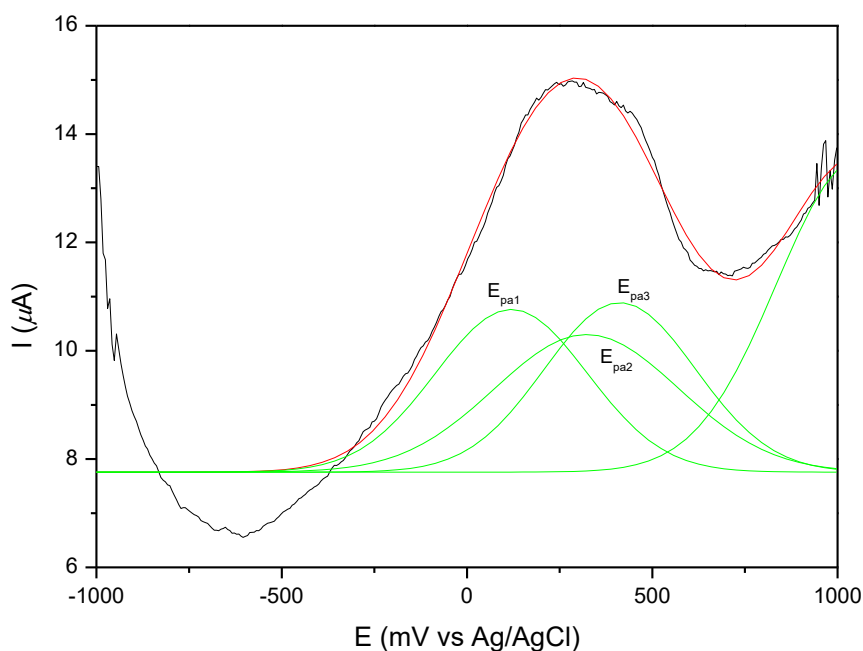


Figura 17. Exemplo da deconvolução de um dos voltamogramas (relativo ao pH 2) apresentado na Figura 16.

A Figura 17 apresenta o perfil da curva “potencial *versus* corrente” para o tanino em solução aquosa pH 2 na qual ilustra que o sinal largo na faixa de 655 a -460 mV é composto de três sinais com máximos em 127 mV (E_{pa1}), 320 mV(E_{pa2}) e 423 mV(E_{pa3}). A deconvolução dos demais voltamogramas (diferentes pHs) permitiu relacionar o pH com a variação do potencial, conforme o gráfico da Figura 18. Neste caso, foi escolhido o sinal que apresentou maior variação, o E_{pa2}, no caso do voltamograma do pH 1. Os valores de E_{pa} para cada pH está apresentado na Tabela 10.

Tabela 10. Valores do potencial do pico anódico (E_{pa} máximo) para cada pH

pH	1	2	3	4	5
E _{pa} (após deconvolução), mV	+480	+423	+369	+315	+266

Os potenciais de pico em +480 mV e + 266 mV relativos ao E_{pa2} em pH 1 e pH 5 apresentaram um deslocamento mais significativo em função do pH, em relação aos demais, conforme pode ser verificado na Figura 18.

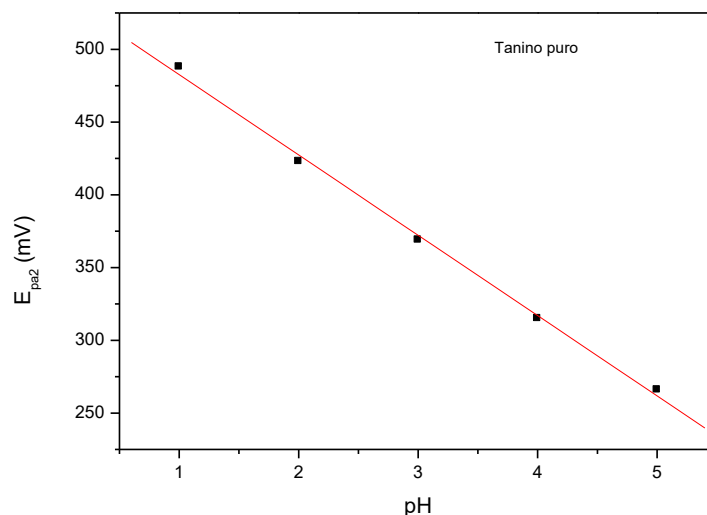


Figura 18. Relação do pH *versus* potencial (E_{pa2})

Conforme a Figura 18, no processo de oxidação em estudo a linearidade do E_{pa2} depende do pH e segue a expressão matemática dada pela Equação 19, cuja $tg\alpha$ da reta é de 55 mV.

$$E_p(\text{anódico}) = -0,055 \times \text{pH} + 0,537 \quad (19)$$

Através da análise da equação de Nernst simplificada, Equação 12 ($E = E^0 - 0,0592/n \log[\text{espécie oxidada}]/[\text{espécie reduzida}]$) e, considerando as concentrações entre as espécies oxidadas e reduzidas iguais, pode-se afirmar que E_p/pH é igual a razão $0,0592 \times n$ (em que n se refere ao número de íons H^+ e x ao número de elétrons) (estequiometria do processo de redução e oxidação do analito), os dados indicam que o processo envolve 1 íon H^+ e 1 elétron, o que é consistente com o valor da $tg\alpha$ de 55 mV.

Conforme Sinha *et al.*⁽¹⁷⁴⁾, na estrutura do ácido tânico, para a conversão da forma fenólica em quinona tem-se o envolvimento de dois íons H^+ e 2 elétrons para o processo de oxidação de um dos fragmentos do ácido gálico. Os autores, com aplicação da voltametria cíclica investigaram o comportamento deste ácido em tampão BR pH 2,5-6,5, verificando, tal como neste trabalho uma dependência do potencial de oxidação com o pH, com um deslocamento do sinal para valores menos positivo com o aumento do pH. Na correlação matemática entre o potencial de pico e o pH verificaram o envolvimento de 3 íons H^+ e 2 elétrons. A diferença entre a avaliação feita neste trabalho e aquele desenvolvido por Sinha *et al.*⁽¹⁷⁴⁾ se deve a maior sensibilidade da

técnica de voltametria de pulso, cujas curvas ilustram mais de um sinal anódico na faixa de potencial avaliada.

Assim, ainda que a avaliação de adsorção indique a tendência à fisissorção, observa-se por VPD que existe sim a participação de um elétron nessa reação. Salienta-se que, considerando a interação do tanino com a superfície metálica, muito provavelmente os resultados de EI para o pH ácido, onde se tem os maiores GP, com a oxidação que ocorre no anel B da molécula robinetinedina conforme apresentado de modo simplificado no Esquema 9, com envolvimento de 1 elétron pode levar a fragmentação da robinetinedina para quinona, conforme os dados de MALDI-TOF MS. O que leva a entender que o mecanismo de proteção à corrosão do tanino em pH neutro, sugerido pela tendência da formação de um complexo hexavalente, difere do tanino em meio ácido, quando provavelmente o mecanismo de adsorção ocorra a partir de grupo hidroxila do anel B da molécula robinetinedina.

5.1.4 Caracterização da superfície por perfilometria

A caracterização da superfície das amostras, nos três meios estudados (ácido, básico e neutro) foi realizada por perfilometria.

As amostras de alumínio após 24 h imersas na solução eletrolítica, na ausência e na presença de 2 g L^{-1} de tanino, foram analisadas por perfilometria óptica, a fim de avaliar o processo de corrosão na interface metal / solução. As imagens tridimensionais das amostras são representadas na Figura 19.

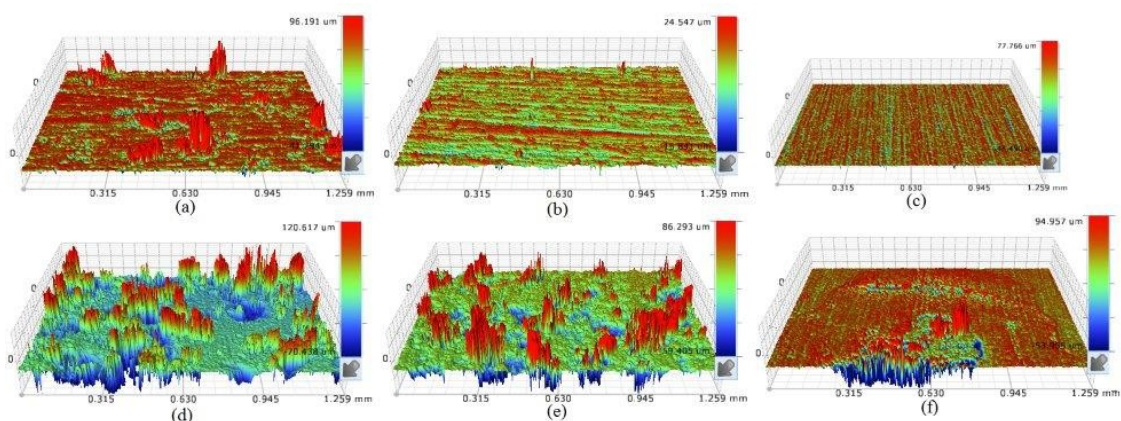


Figura 19. Imagens de perfilometria da superfície das amostras de alumínio 99 % após 24 h de imersão em meio ácido (a, d), meio neutro (b, e) e em meio alcalino (c, f). Na ausência (d, e, f) e presença (a, b, c) de 2 g L⁻¹ de tanino.

Na comparação entre as imagens, é possível observar que as amostras de alumínio em meios alcalinos apresentaram estrutura menos rugosa do que os outros meios. A rugosidade, na presença de tanino, foi de 0,8 µm em meio alcalino, embora de 1,1 µm e 3,4 µm para o meio neutro e ácido, respectivamente. Em relação à variação topográfica entre picos e vales (Tabela 11), foram observados resultados semelhantes para amostras em meio neutro e alcalino, na presença de taninos, 98 µm e 100 µm, respectivamente.

Tabela 11. Comparação dos dados de rugosidade entre meios ácido, neutro e alcalino

Meio:	Acido		Neutro		Alcalino	
Conc. tanino:	2 g L ⁻¹	Zero	2 g L ⁻¹	Zero	2 g L ⁻¹	Zero
Ra (µm)	3,4 ± 0,8	19,7 ± 2,1	1,1 ± 0,5	6,9 ± 2,0	0,8 ± 0,1	1,4 ± 0,7
Rt (µm)	156 ± 1,6	236 ± 40	62 ± 31	154 ± 10	100 ± 30	106 ± 61

Ra = rugosidade média Rt = máximo pico--vale

Considerando a presença e ausência de tanino, é possível observar na análise superficial o efeito do tanino como inibidor de corrosão, diminuindo os valores de Ra e Rt. Assim, os resultados sugerem que o processo de corrosão é minimizado na solução de tanino mais significativamente em neutro (cerca de 2,5 vezes para valores de Rt) e em ácido (1,5 vezes para valores de Rt) do que em meios alcalinos (cerca de 1,1 vezes) em comparação com o branco amostras. Esses resultados são análogos aos resultados de impedância em termos de tendência.

5.1.5 Estudo do efeito da temperatura na performance do tanino como inibidor de corrosão do alumínio 99 %

A fim de verificar a possibilidade do uso do tanino em temperaturas superiores a ambiente, buscou-se verificar a degradação do tanino e a performance do mesmo como inibidor à corrosão do alumínio em temperatura superior a temperatura ambiente.

5.1.5.1 Degradação do tanino por termogravimetria

A termogravimetria é uma análise rápida que permite conhecer o perfil de decomposição de uma amostra em termos de estabilidade térmica. Assim, o tanino livre foi analisado por termogravimetria (TGA), a fim de verificar a estabilidade do mesmo em relação à temperatura quando exposto a uma atmosfera oxidante. O termograma é apresentado na Figura 20.

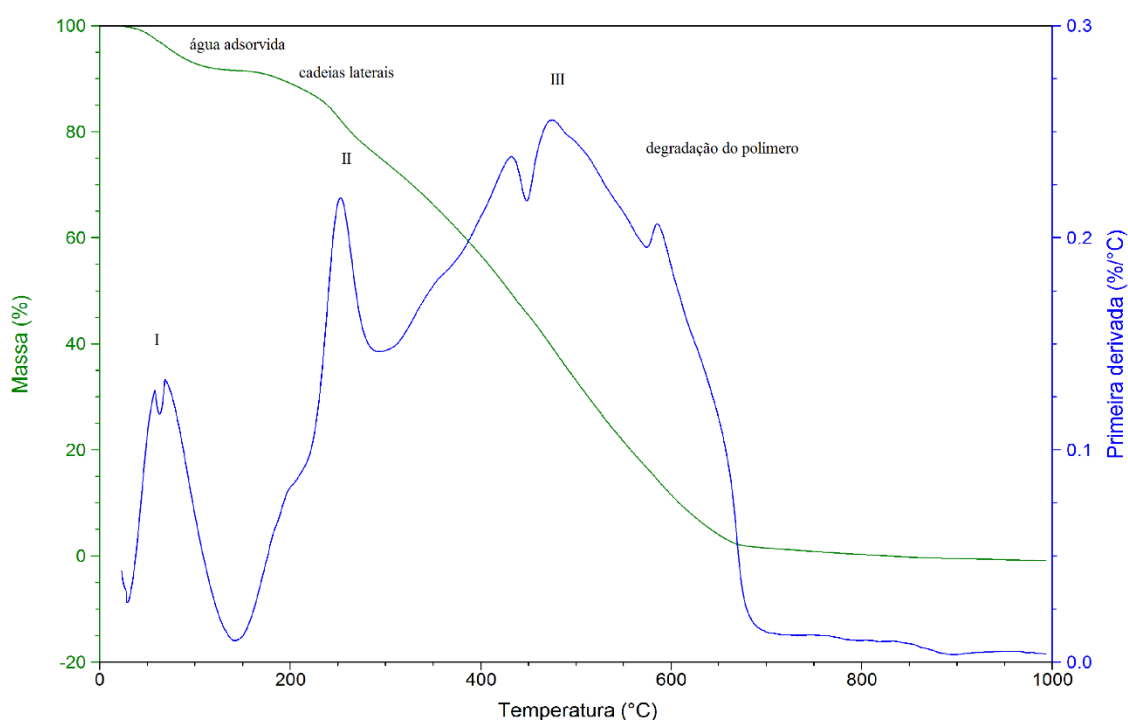


Figura 20. Termograma do tanino livre, com a respectiva primeira derivada.

É possível verificar, pela curva de TGA e, mais explicitamente, na DTG (primeira derivada), que a decomposição ocorreu em, pelo menos, 5 etapas, as quais podem ser descritas conforme Tabela 12.

Tabela 12. Dados determinados por TGA para o tanino de acácia

Evento	Temperatura	Massa perdida
I	51 - 116°C	8 %
II	175 - 289°C	15%
III (incluindo 3 eventos)	310 – 709°C	72%

Considerando que o primeiro evento de perda de massa pode ser relacionado à água adsorvida na amostra (umidade), e, iniciando o segundo evento em cerca de 175°C, pode-se afirmar que a amostra de tanino é estável até esta temperatura. Considerando ainda que, apenas cerca de 15% da amostra foi perdida na faixa de temperatura de 175 a 289°C, esta pode ser atribuída à degradação de açúcares presentes na amostra, uma vez que a temperatura de fusão do açúcar é em torno de 200°C ⁽¹⁷⁵⁾. Contudo, Zhang *et al.* em seu estudo relativo a taninos atribuiu a degradação, observada em faixa similar, com pico em torno de 255°C, à degradação das cadeias laterais presentes nos taninos. No evento denominado aqui como evento III, mas que no gráfico da DTG engloba três eventos, pode-se entender que a diferença de taxa de degradação entre os mesmos (2,4 % min⁻¹; 2,6 % min⁻¹ e 2,0 % min⁻¹) e temperatura de degradação (pico em 432°C; 466°C e 584°C, respectivamente) pode ser associada à composição polimérica do tanino, que pela diferença de tamanho e estrutura de cadeia podem apresentar diferentes, mas próximas, taxas de degradação. Observa-se ainda que na temperatura de 710 °C todo o material foi degradado.

5.1.5.2 Avaliação da performance do tanino como inibidor em relação à temperatura por EIE

Considerando que o tanino não degrada em temperatura abaixo de 100°C, a performance do tanino como inibidor foi avaliada em três temperaturas acima da temperatura ambiente, isto é, foi avaliada à 35°C, 45°C e 55°C, conforme diagramas Bode apresentados na Figura 21.

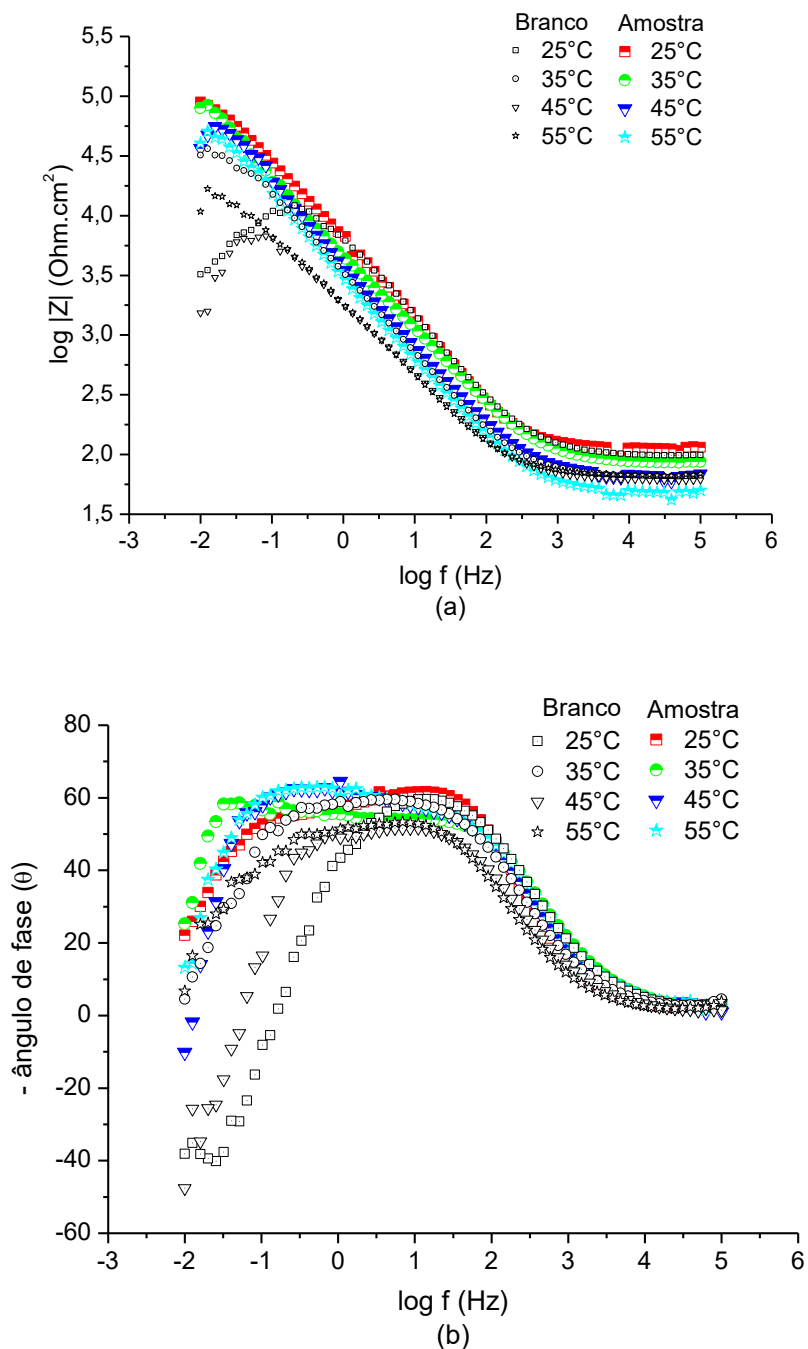


Figura 21. Diagramas de Bode para o alumínio em NaCl 0,05 mol L⁻¹, em meio neutro, em ausência e presença de 2,0 g L⁻¹ de tanino, em diferentes temperaturas.

Conforme pode ser verificado na Figura 21, o melhor desempenho do tanino como inibidor é observado nas temperaturas de 25°C e 35°C, diminuindo com o aumento da temperatura. Contudo, em todas as temperaturas, o resultado obtido para o eletrodo de alumínio imerso em tanino é superior àquele na ausência do tanino, como pode ser observado para as temperaturas de 45°C e 55°C. Em relação ao ângulo de fase,

como pode ser verificado na Figura 21 (b), observa-se que o aumento da temperatura levou ao aumento do tempo de relaxamento da constante de fase das médias às baixas frequências, o qual pode ser associado ao efeito da presença do tanino.

Com base nesta avaliação preliminar, foi possível observar que o tanino apresenta efeito inibidor à corrosão do alumínio nos três meios estudados e nas diferentes temperaturas avaliadas sendo que a performance é dependente da concentração de tanino e temperatura de uso. Assim, o melhor efeito inibidor para o meio neutro, ácido, e alcalino foi com 6,0; 6,0 e, 2,0 g L⁻¹ de tanino, respectivamente e à temperatura de até 35°C.

Capítulo 5.2 – Desenvolvimento de um sistema a base de tanino para ser usado como inibidor de corrosão para liga de alumínio AA 5052

Conforme apresentado no Capítulo 5.1, quando estudado o sistema mais simples (alumínio 99%), os melhores resultados obtidos quanto à proteção à corrosão, à temperatura ambiente, foram nos meios ácido e neutro, bem como em concentrações a partir de 2,0 g L⁻¹. Assim, com o objetivo de avaliar o desempenho do tanino como inibidor da liga de alumínio AA5052, foram avaliados taninos de diferentes fontes (plantas diferentes) e, após, diferentes taninos comerciais de acácia (neste caso a diferença entre os taninos está no direcionamento comercial dos mesmos), na concentração de 2,0 g L⁻¹ (menor concentração estudada com bom efeito inibidor) e em meio neutro, uma vez que um dos objetivos do sistema preparado é para uso em meio aquoso e à temperatura ambiente. Considerando ainda a aplicação em ambientes marinhos, o meio eletrolítico usados nos ensaios a partir deste capítulo foi uma solução de NaCl 3,5 %, uma vez que a liga AA5052 é usada em embarcações e equipamentos expostos à água do mar. Após essa etapa, o tanino com melhor desempenho foi encapsulado, sendo avaliadas diferentes rotas de encapsulamento a fim de produzir um aditivo inibidor para posterior uso em revestimentos.

5.2.1 Avaliação comparativa de taninos de diferentes fontes em relação à liga de alumínio AA 5052

Nesta etapa foram analisados taninos de tara (*Caesalpinia spinosa*), quebracho (*Schinopsis balansae*) e acácia (*Acacia mearnsii*), com o objetivo de verificar as diferenças entre os taninos dessas fontes, por MALDI-TOF MS, e o desempenho destes taninos como inibidor de corrosão para a liga de alumínio AA 5052, por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE).

A composição das amostras de tanino livre de tara e quebracho foram analisadas por MALDI-TOF MS, sendo os espectros de massas apresentados abaixo (Figura 22), e os resultados comparados com aqueles obtidos no tanino de acácia.

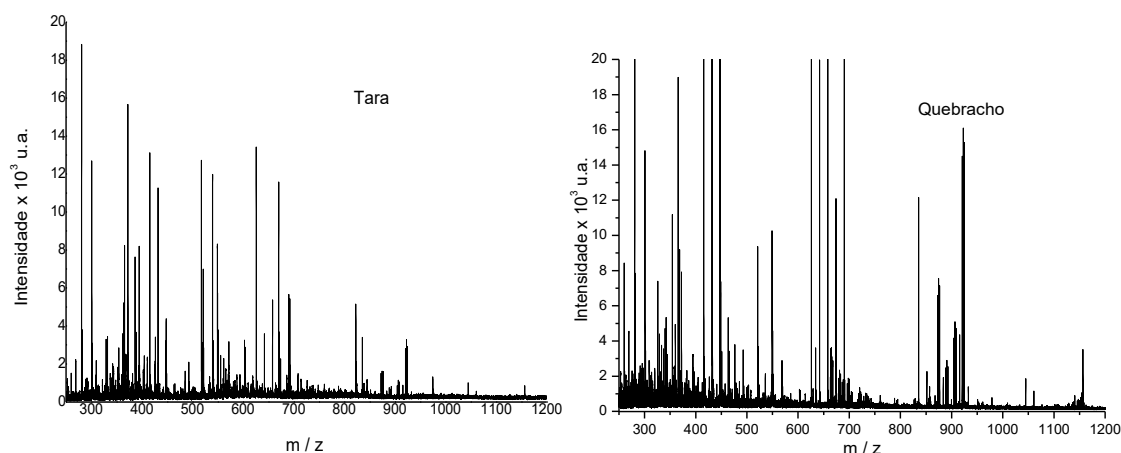


Figura 22. Espectro de massas MALDI-TOF do tanino da Tara e do Quebracho em meio neutro (pH 6,5).

Ao observar a distribuição de massas nos espectros da Figura 22 pode-se verificar que quebracho e tara apresentam distribuição de massas diferentes, o que basicamente pode ser explicado pelo fato do tanino de quebracho ser do tipo condensado, enquanto o tanino de tara ser do tipo hidrolisável. Ainda que o tanino de acácia e de quebracho sejam do tipo condensado, este último também apresenta diferença de distribuição de massas daquela observada para o tanino de acácia (Figura 6 (a)). E, inclusive apresentaram diferentes graus de polimerização, sendo que a maior massa molar foi observada na amostra de acácia (1769 Da) em relação ao quebracho (1388 Da). A maior massa molar observada na amostra do tanino de tara foi 1162 Da.

Ainda que a distribuição de massa molar e o GP dos taninos de acácia e quebracho sejam diferentes, observa-se a ocorrência de várias unidades de oligômeros semelhantes, as quais são reportadas na Tabela 13, juntamente com os oligômeros observados no tanino de tara. Cabe salientar que o grau de polimerização (GP) deve ser considerado apenas para quebracho e acácia. No caso de tara é especificada a composição em termos de oligômeros na massa molar correspondente.

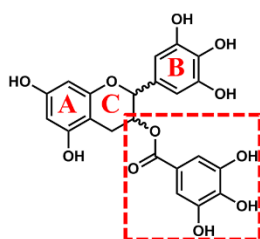
Tabela 13. Série de oligômeros observada nas amostras de tanino de quebracho, tara e acácia pela análise de MALDI-TOF MS

GP	Massa + Na ⁺		Tipo de unidade					Massa + Na ⁺		
	Calculado	(PFI-OH)	PFI	PRO	PDE	Galoil	Experimental			
							Quebracho	Acácia	Tara*	
6	1770,8			5	1				1769	
	1754,8			6					1753	
	1738,8		1	5					1737	
5	1482,5			4	1				1481	
	1466,5			5					1465	
	1450,5		1	4					1449	
	1386,5		5				1388			
	1370,5	1	4				1372			
4	1330,2			4		2			1329	
	1210,2			2	2				1209	
	1194,2			3	1				1193	
	1178,2			4					1177	
	1162,2		1	3			1157		1161	
	1146,2		2	2					1145	
	1066,2	3	1				1062			
	1050,2	4					1045			
3	1057,9			2	1	2			1057	
	1041,9			3		2			1041	
	1025,9		1	2		2			1025	
	976,9		3			2-2(OH)				1AQ+5AG
	921,9			1	2		922			
	918,9	3				2-2(C=O)	919			
	905,9			2	1		906	905		
	889,9			3				889		
	873,9		1	2			874	873		1CM+1AQ+2AG+1GM
2	846,6		2			2-C=O				2AQ+3AG
	835,6		1	1		2-2(C=O)	836			1QM+4AG
	825,9	1	2							1AQ+4AG
	769,6			1	1	1		768		
	753,6			2		1		752		
	737,6		1	1		1		736		
	689,6	2				1	691			2AQ+2AG
	672,3		1			3-3(C=O)	674			1AQ+3AG
	656,3	1				3-3(C=O)	658			1AQ+3AG-1OH
	633,6			1		3-2(OH)	634,6			
	601,6			2				601		
	569,6		2				570			2AQ+1AG
	553,6	1	1					551		
547,3		1			2-2(C=O)	549				

* no caso da Tara não estão especificadas as unidades oligoméricas observadas, mas não se aplica o GP.
PFI: profisetinidina; PRO: prorobinetinidina; PDE: prodelfinidina; AQ: ácido quínico; AG: ácido gálico;
QM: ácido quínico metilado; GM: ácido gálico metilado; OH: hidroxila.

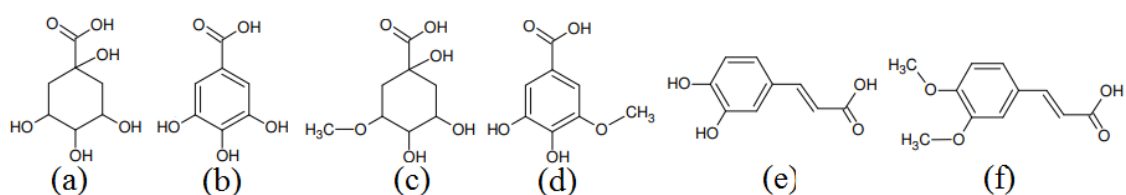
Como pode ser verificado, o tanino proveniente da planta quebracho é constituído majoritariamente dos fragmentos de massa 272 Da, que corresponde às

unidades da profisetinidina. A ocorrência de unidade 272 Da tem sido reportada na literatura para o quebracho^(44,125). Conforme estudos realizados por Venter, a formação do polímero no quebracho tem como unidade de partida a catequina e, conforme este pesquisador, inexistem unidades de robinetinidol no quebracho⁽⁴⁴⁾. Contudo, neste estudo verificou-se que além dos monômeros fisetinidol também ocorrem monômeros robinetinidol, como a massa de 922 Da. Observa-se também que este tanino apresenta um número mais elevado de estruturas do tipo galoil, em relação ao tanino da acácia. As unidades galoil, em princípio, estão ligadas ao anel C da unidade flavan-3-ol (Esquema 10)⁽¹⁷⁷⁾.



Esquema 10. Exemplo de como a unidade galoil deve estar ligada à unidade flavan-3-ol

No tanino de tara foram verificadas as unidades características de tanino hidrolisável, o que está em acordo com a literatura⁽¹⁷⁶⁾. Na formação dos taninos hidrolisáveis da tara, conforme Giovando *et al.*⁽¹⁷⁸⁾, tem sido observadas unidades de ácido gálico, ácido gálico metilado, ácido cafeico dimetilado e ácido quínico (vide Esquema 11), podendo estes formarem sequências entre si como no caso da massa de 876 Da, a qual provavelmente é uma sequência do ácido cafeico dimetilado-ácido gálico metilado-ácido gálico (2x)-ácido quínico.



Esquema 11. Representação das moléculas de ácido quínico (a), ácido gálico (b), ácido quínico metilado (c), ácido gálico metilado (d), ácido cafeico (e) e ácido cafeico dimetilado, observados no tanino de tara⁽¹⁷⁸⁾.

A comparação entre os taninos de diferentes fontes, em termos de performance, foi realizada por EIE e os resultados são apresentados a seguir.

Na Figura 23 é apresentado o diagrama de Bode obtido na análise dos taninos de diferentes fontes.

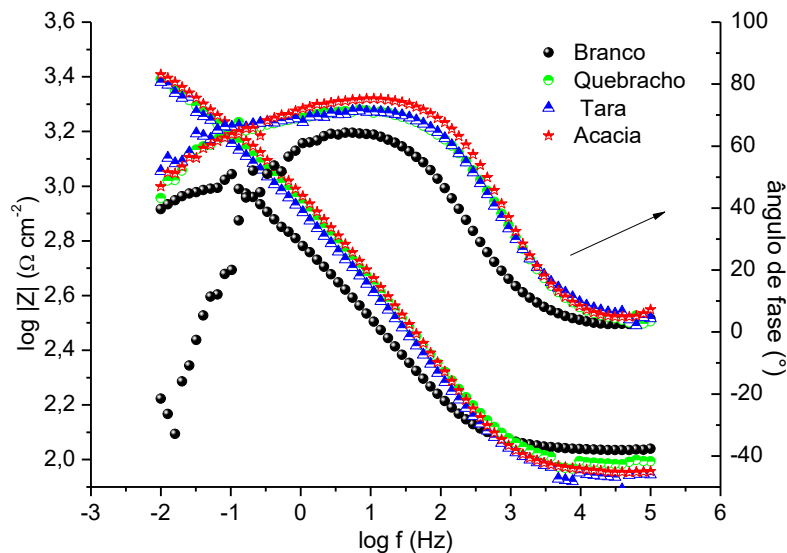


Figura 23. Diagrama de Bode da liga de alumínio AA 5052 após 1 hora de imersão em solução NaCl 0,05 mol L⁻¹ e contendo 2 g L⁻¹ de taninos de diferentes fontes.

Observa-se que o tanino proveniente das três diferentes fontes (acácia, tara e quebracho) apresentam bom desempenho como inibidor como pode ser verificado pelo valor de impedância ($\log |Z|$) de aproximadamente 3,4 enquanto que na amostra sem o inibidor foi de 2,9. Também é possível verificar um alargamento no ângulo de fase quando na presença do inibidor, proveniente das três fontes, e o processo indutivo desta liga em meio de cloreto e ausência de inibidor não é mais detectado. Estes dados podem ser observados de forma mais evidente no diagrama de Nyquist, apresentado na Figura 26, onde pode ser verificado que na menor frequência de análise (10 mHz) o valor da impedância real (Z') foi de 382 kΩ cm², 407 kΩ cm² e 470 kΩ cm² para o tanino do quebracho, tara e acácia, respectivamente.

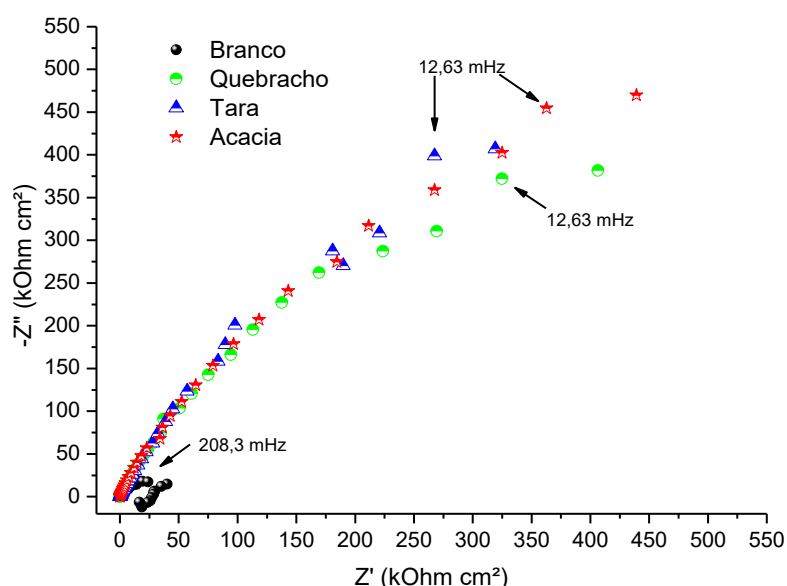


Figura 24. Diagrama de Nyquist da liga de alumínio AA 5052 após 1 hora de imersão em solução NaCl 0,05 mol L⁻¹ e contendo 2 g L⁻¹ de taninos de diferentes fontes.

Assim, com base no ensaio de MALDI-TOF MS, a melhor performance do tanino de acácia, como inibidor de corrosão para a liga de alumínio AA 5052, provavelmente está relacionada ao maior grau de polimerização bem como ao menor teor de unidades derivadas de taninos hidrolisáveis.

5.2.2 Avaliação comparativa de diferentes taninos comerciais em relação à liga de alumínio AA5052

Nesta etapa, considerando os diferentes taninos comerciais de *Acacia mearnsii* estes foram avaliados a fim de buscar identificar as diferença em termos de composição molecular, por MALDI-TOF MS, e a performance como inibidores de corrosão para a liga de alumínio AA 5052, por EIE. Os taninos comerciais, os quais têm diferentes aplicações, foram identificados como: WB, WR, WAQ, WC, WI, WEL, WM. Os taninos WAQ e WI são taninos considerados puros sendo diferenciados pela pureza e o fato de poder atender a indústria alimentícia. Os demais taninos, exceto o WB, recebem aditivos e/ou passam pelo processo de extração com sulfitação, variando, inclusive o teor deste, o qual pode ser direcionado para o mercado de calçados.

A comparação entre os diferentes taninos por MALDI-TOF MS são apresentados nos espectros de massas, obtidos para cada um dos taninos comerciais, na Figura 25.

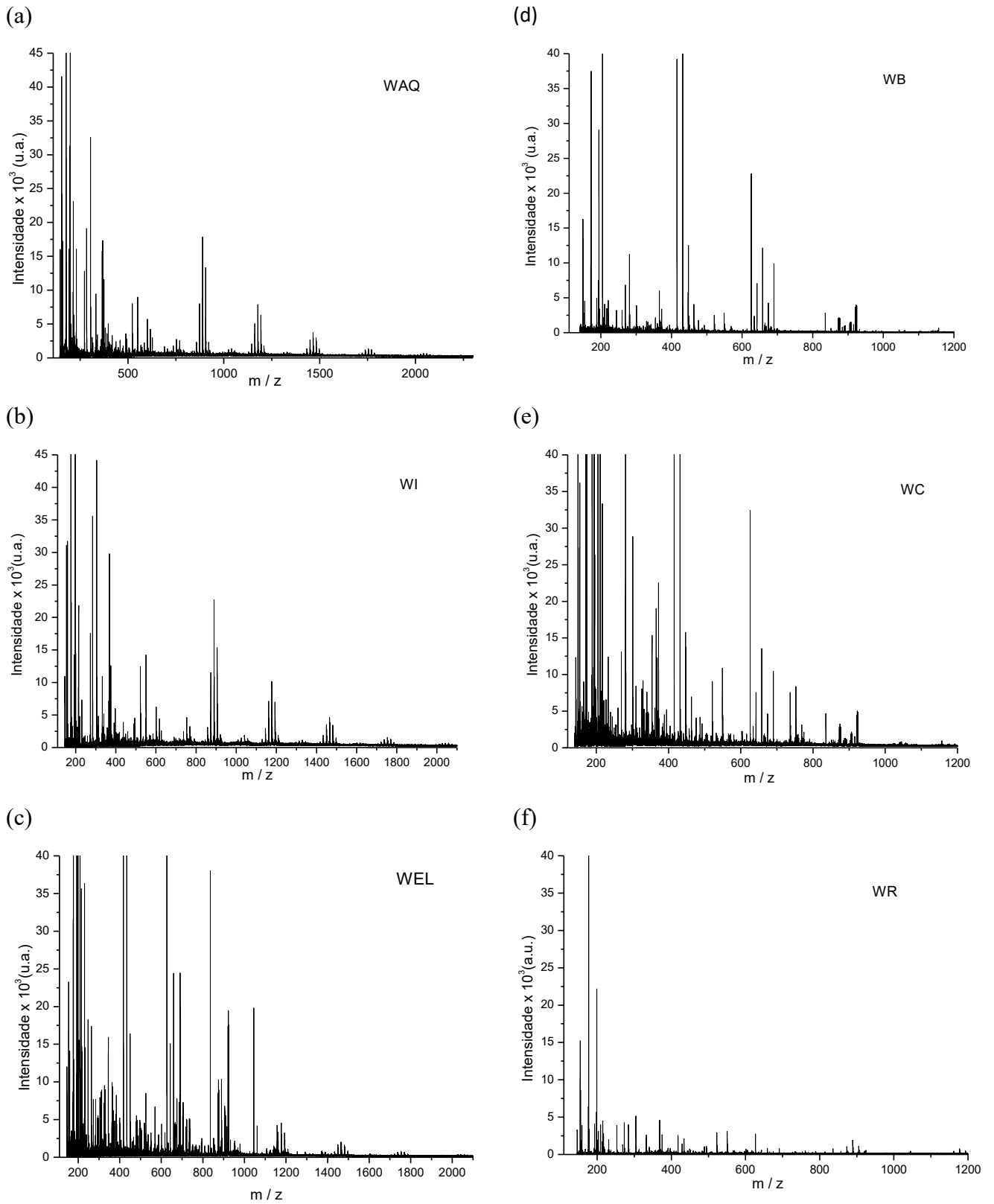


Figura 25. Espectro de massas dos taninos WAQ (a), WI (b), WEL (c), WB (d), WC (e) e, WR (f).

É possível verificar nos espectros da Figura 25 que as amostras WAQ, WI e WEL apresentaram sequência similar de monômeros bem como padrão de fragmentação semelhantes. Por outro lado, as amostras WC e WB apresentaram padrão de fragmentação mais semelhantes entre si do que com aquelas citadas anteriormente. Apesar da característica do espectro de massas da amostra WR não ser tão semelhante às amostras WC e WB, a mesma apresentou um padrão de fragmentação mais próximo destas quando comparado com a amostra WAQ. Foi calculado o GP (grau de polimerização) para cada uma das amostras, sendo os mesmos apresentados na Tabela 14.

Tabela 14. Grau de polimerização de diferentes taninos comerciais obtidos a partir da *Acacia mearnsii*.

Amostra	WAQ	WI	WEL	WC	WB	WR
Grau de polimerização	7	7	7	4	4	5

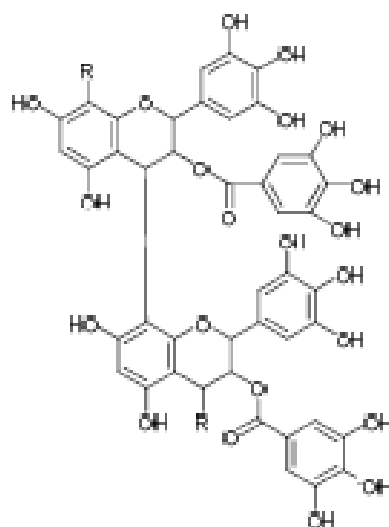
É possível observar que as amostras que apresentam espectros de massas semelhantes também apresentam o mesmo grau de polimerização. Assim, considerando estas semelhanças, na Tabela 14 são detalhadas as séries de oligômeros apenas para 3 grupos de amostras, sendo estas WAQ, WR e WC, uma vez que as demais amostras se assemelham a alguma destas.

Tabela 15. Série de oligômeros observada nos taninos comerciais proveniente da *Acacia mearnsii* pela análise de MALDI-TOF MS do tanino em meio neutro

GP	Massa + Na ⁺		Tipo de unidade				Massa + Na ⁺		
	Calculado	(PFI-OH)	PFI	PRO	PDE	Galoil	Experimental		
							WAQ	WR	WC
7	2059,1			6	1		2060	-	-
	2043,1		1	5	1		2043	-	-
	2027,1		1	6			2025	-	-
	2011,1	1		6			2013	-	-
6	1770,8			5	1		1771	-	-
	1754,8			6			1755	-	-
	1738,8		1	5			1737	-	-
	1722,8		2	4			1723	-	-
	1706,8		3	3			1708	-	-
5	1514,5			2	3		1516	-	-
	1482,5			4	1		1482	1481	-
	1466,5			5			1466	1466	-
	1450,5		1	4			1449	1450	-
	1434,5	1		4			1433	-	-
	1418,5	1	1	3			1417	-	-
4	1347,2				4	1	1345	-	-
	1331,2		1	3		1	1329	-	-
	1315,2		2	2		1	1313	-	-
	1210,2			2	2		1209	-	-
	1194,2			3	1		1194	1194	-
	1178,2			4			1177	1176	-
	1162,2		1	3			1161	1163	1157
	1146,2		2	2			1145	-	-
	1130,2		3	1			1129	-	-
	1050,2	4					-	1046	-
3	1058,9			3		1	1057	-	1059
	1042,9		1	2		1	1041	-	1045
	1026,9		2	1		1	1025	-	1025
	921,9			1	2		921	923	922
	905,9			2	1		906	905	906
	889,9			3			890	889	889
	873,9		1	2			873	874	874
2	857,9		2	1			857	858	858
	793,9	3					791	-	-
	769,6			1	1	1	769	-	768
	753,6			2		1	753	-	753
	737,6		1	1		1	738	733	737
	689,6	2				1	690	691	690
	672,3		1			3 - 3(C=O)	-	-	673
	656,3	1				3 - 3(C=O)	-	-	658
	633,6			1		2 - (OH)	633	633	634
	617,6		1	1			617	-	616
	601,6			2			601	603	603
	585,6		1	1			585	-	581
	569,6		2				567	-	569
	553,6	1	1				554	550	550
	537,6	2					537	-	535

PFI: profisetinidina; PRO: prorobinetinidina; PDE: prodelfinidina

A diferença entre as amostras listadas na Tabela 15 está relacionada com o processo de produção. Como alguns dos taninos comerciais usados neste trabalho são produzidos para aplicação no processamento do couro (agente tanante), a diferença entre os tipos de tanino para essa indústria pode ser relacionada com a coloração (obtenção de couros claros e/ou escuros). Assim, taninos que passam por um processo mais intenso de clarificação, a qual, tradicionalmente é realizada por meio da sulfitação, leva a diminuição da massa molar⁽¹⁷⁹⁾ como é o caso do tanino WC. Os taninos WB e WR não são sulfitados, porém, no caso do primeiro, este tanino é extraído de material envelhecido, portanto a menor massa molar pode estar relacionada com a oxidação e provavelmente degradação dos oligômeros de maior massa molar. No caso do tanino WR, a menor massa molar pode estar relacionada com o processamento no qual ocorre a adição de pigmentos/corantes que talvez tenham influência na massa molar. Cabe salientar que nos taninos com massa molar superior a 1400 Da não foi observada a presença de unidades do tipo galoil. Taninos condensados que apresentam unidades galoil em sua estrutura são denominados taninos complexos (vide Esquema 12), uma vez que unidades galoil são derivados dos taninos hidrolisáveis⁽¹⁸⁰⁾.



Esquema 12. Representação de um tanino complexo apresentando unidade flavan-3-ol típica de tanino condensado ligada a uma unidade de galoil (derivada do ácido gálico).

Complementando a avaliação dos diferentes taninos comerciais são apresentados, a seguir, os resultados da performance dos mesmos como inibidor de corrosão para a liga de alumínio AA 5052, nos diagramas de Bode (Figura 26) e de Nyquist (Figura 27):

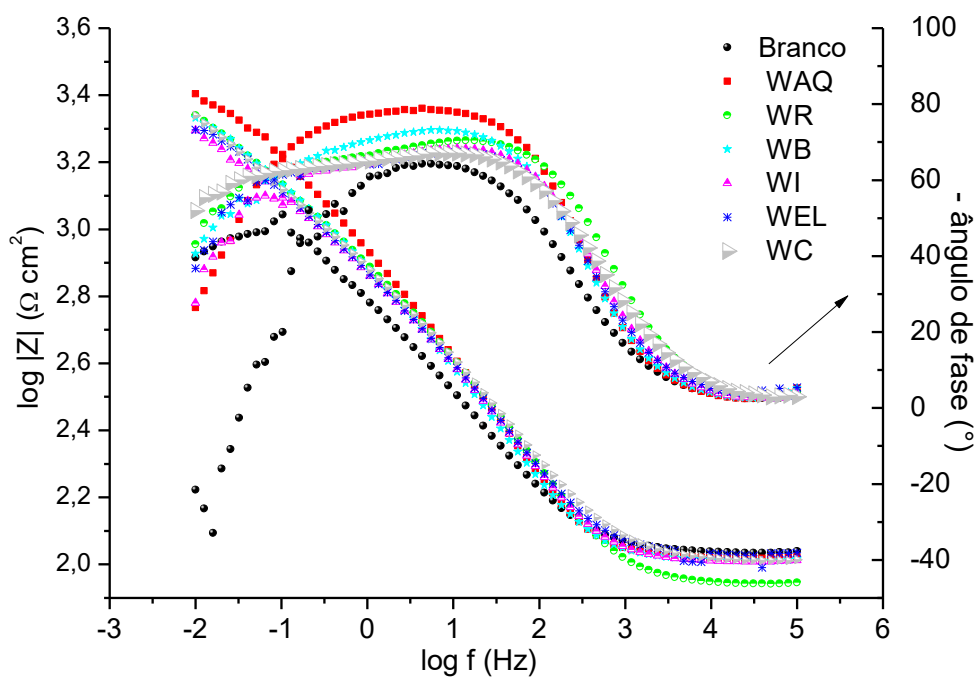


Figura 26. Diagrama de Bode da liga AA 5052 imersa em NaCl 3,5% em ausência (branco) e presença de $2,0 \text{ g L}^{-1}$ dos diferentes tipos de tanino comercial, após imersão de 1 h.

Conforme pode ser observado no diagrama de Bode (Figura 26), todas as amostras de tanino apresentaram boa performance como inibidor para a liga de alumínio AA 5052, como pode ser verificado na comparação com o branco (ausência de tanino). Sendo que o melhor desempenho foi observado para o tanino WAQ, o qual apresenta ângulo de fase de 79° enquanto que o branco é de 64° . Uma melhor diferenciação entre os diferentes taninos pode ser observada no diagrama de Nyquist (Figura 27).

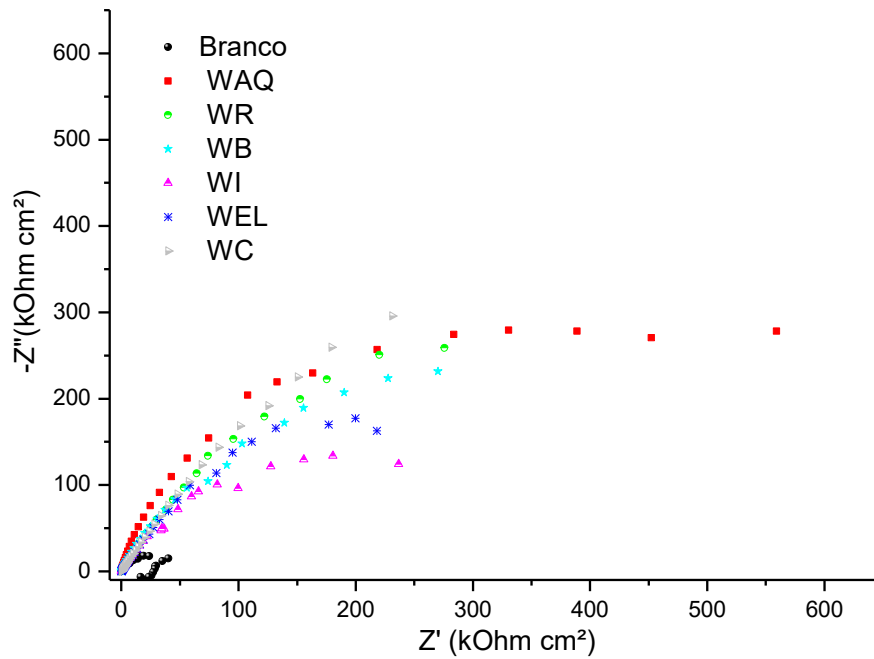


Figura 27. Diagrama de Nyquist da liga AA 5052 imersa em NaCl 3,5% em ausência (branco) e presença de $2,0 \text{ g L}^{-1}$ dos diferentes tipos de tanino comercial, após imersão de 1 h.

Conforme os resultados de impedância, o melhor efeito inibidor (maior valor de impedância real, Z') foi observado para a amostra WAQ, enquanto todas as demais amostras apresentaram performance muito semelhantes entre as mesmas. Assim, considerando o melhor resultado obtido com a amostra WAQ, o efeito inibidor desta amostra foi avaliado ao longo do tempo, sendo apresentados os resultados nos diagramas das Figuras 28 (Bode) e 29 (Nyquist).

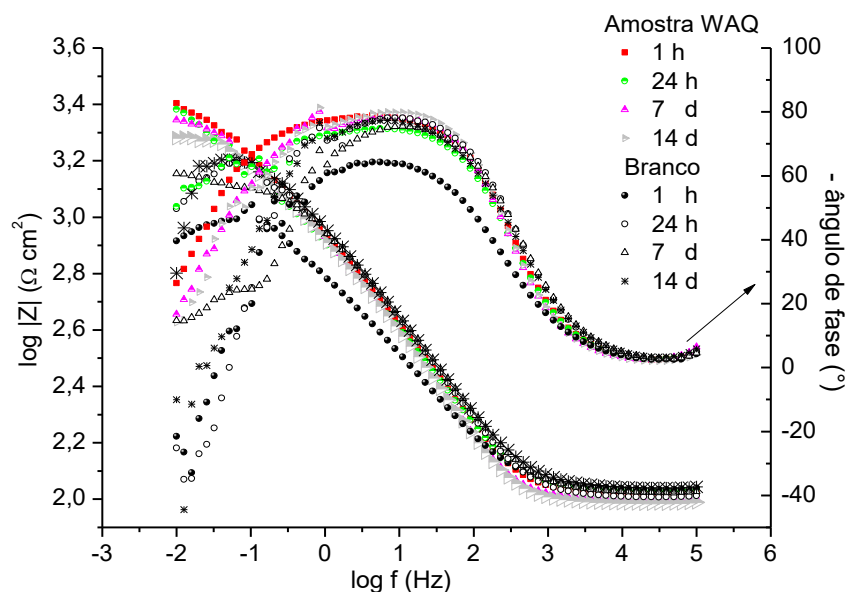


Figura 28. Diagrama de Bode da liga AA 5052 imersa em NaCl 3,5% em ausência (branco) e presença de $2,0 \text{ g L}^{-1}$ da amostras WAQ, após diferentes tempos de imersão.

É possível observar pelo diagrama de Bode que o efeito inibidor permanece até aos 14 dias, contudo este efeito diminui com o tempo de imersão. Estes resultados também são apresentados no diagrama de Nyquist, na Figura 29.

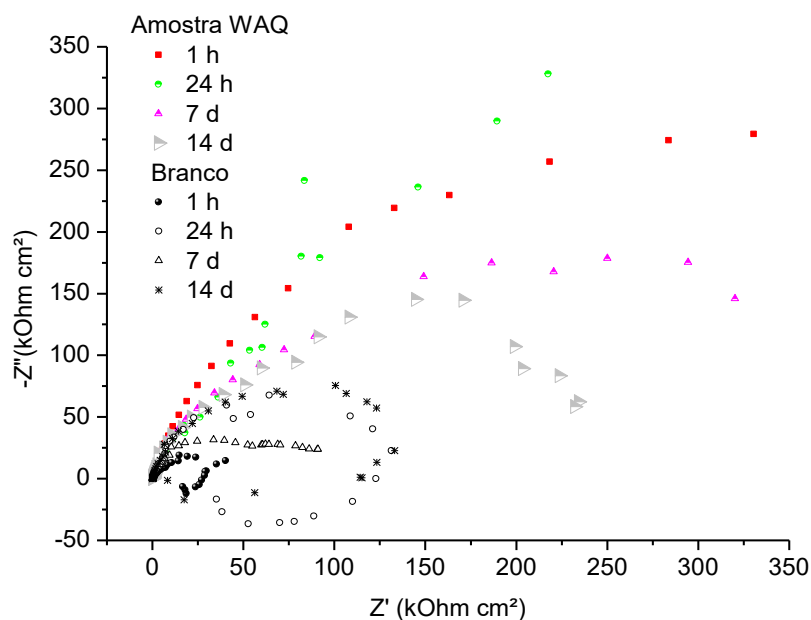


Figura 29. Diagrama de Nyquist da liga AA 5052 imersa em NaCl 3,5% em ausência (branco) e presença de $2,0 \text{ g L}^{-1}$ da amostras WAQ, após diferentes tempos de imersão.

Ainda que o efeito inibidor da amostra WAQ tenha diminuído com o tempo de imersão, o resultado de impedância após 14 dias segue sendo superior aquele observado quando para a liga AA 5052 imersa por 14 dias apenas em NaCl 3,5%.

Assim, verifica-se que o GP não foi determinante para a diferenciação entre os mesmo, mas, muito provavelmente, a diferença está relacionada com a pureza do tanino, sendo que a amostra WAQ não sofre a adição de pigmentos e/ou sulfitação.

Com base nos resultados observados nas análises descritas até aqui, neste capítulo, a saber: que o melhor efeito inibidor para a liga de alumínio 5052 é observado no tanino de acácia, quando comparado com tanino proveniente de tara e quebracho; e que, entre diferentes taninos comerciais, aquele que tem maior pureza é o tanino que apresenta melhor efeito inibidor, ou seja, o tanino WAQ, fica definido para a próxima etapa o uso do tanino da acácia, mais especificamente o WAQ, a ser utilizado nas rotas de encapsulamento.

5.2.3 Conhecendo o ambiente químico na superfície do metal quando na presença do tanino WAQ

A avaliação do ambiente químico na superfície do metal (AA 5052), após o mesmo ser imerso numa solução 2,0 g L⁻¹ de tanino WAQ, foi realizada por espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS), sendo os espectros exploratórios de XPS com tanino e sem tanino apresentados na Figura 30.

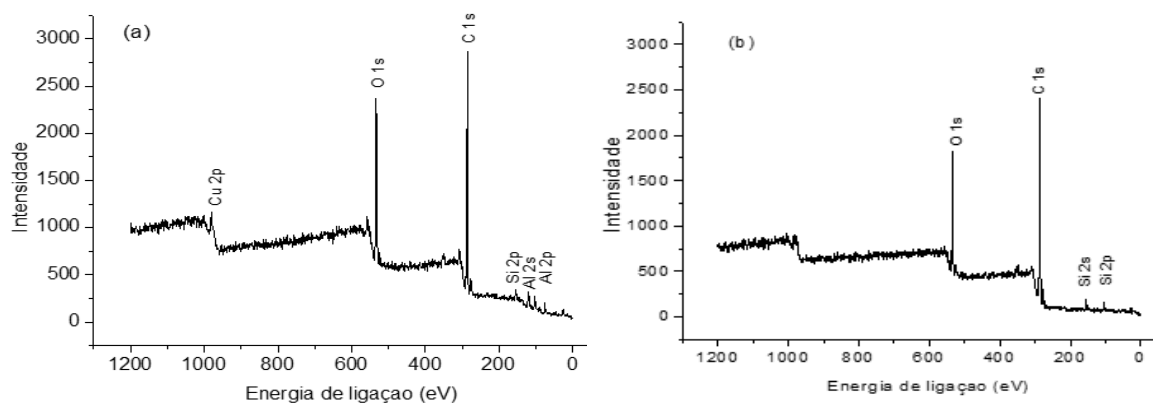


Figura 30. Espectro exploratório de XPS da liga de alumínio AA 5052 antes da imersão (a) em solução 2 g L⁻¹ de tanino e após imersão (b).

No espectro de XPS (Figura 30) antes e após a imersão em solução de tanino, pode-se verificar como principal diferença a ausência dos picos relativos ao Al 2p e Al 2s. Esta alteração sugere que o tanino ficou depositado sobre a superfície do metal. Cabe salientar que o XPS, em se tratando de uma análise de superfície, possui uma faixa de amostragem (da superfície), da ordem de 5-8 nm⁽¹⁸¹⁾. A não detecção posterior de Al pode sugerir que esse elemento encontra-se mais profundamente na amostra, no caso recoberto pelo tanino. É possível observar a presença do C 1s na amostra sem tanino (Figura 30 (a)) a qual está relacionada com o carbono adventício. Conforme literatura⁽¹⁸²⁾, o carbono aparece na maioria das superfícies de ligas metálicas pela exposição ao ar e, por ser advindo da exposição ao ar, é chamado de carbono adventício⁽¹⁸³⁾. O deslocamento do pico do C 1s na Figura 30 (b) pode ser explicada pela presença do carbono proveniente do tanino. O pico do O1s também foi deslocado com a presença do tanino, sendo inicialmente atribuído às ligações do O presente no Al₂O₃ formado naturalmente sobre a superfície do metal na ausência do inibidor e, após, na presença de tanino, podem ser relacionados às ligações do O da cadeia orgânica com o óxido de alumínio. A deconvolução dos espectros de XPS de alta resolução do O 1s é apresentada na Figura 31.

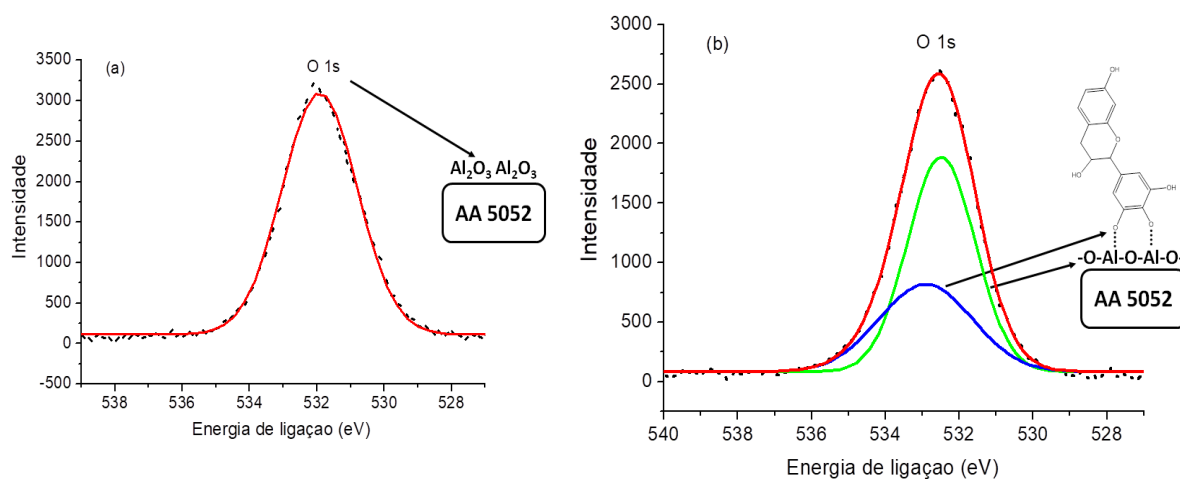


Figura 31. Espectro de XPS de alta resolução do O 1s da amostra AA 5052 sem tanino (a), com o pico O 1s: 532,1 eV; e, com tanino (b), com o pico mais intenso O 1s: 532,5 eV (Al-O-Al) e 532,9 eV (C-O-Al).

A presença do tanino levou a um deslocamento do pico O 1s do óxido de alumínio de 532,1 eV antes do tanino para 532,5 eV quando na presença de tanino. Este

deslocamento provavelmente está relacionado com a alteração do ambiente químico, sugerindo que o Al está fornecendo densidade eletrônica (aumento da energia de ligação) às espécies de tanino. Na deconvolução do espectro do O 1s a presença de um segundo pico só foi possível ser verificada pelo valor do r^2 indicando que o melhor ajuste ocorre com 2 picos. O segundo pico, com energia de ligação de 532,9 eV, pode ser atribuído ao oxigênio da cadeia polimérica ligado à superfície do metal, mais especificamente (provavelmente) ao óxido de alumínio, conforme representação na Figura 31 (b).

Também foi realizada a deconvolução dos espectros de XPS do C1s, os quais são apresentados na Figura 32.

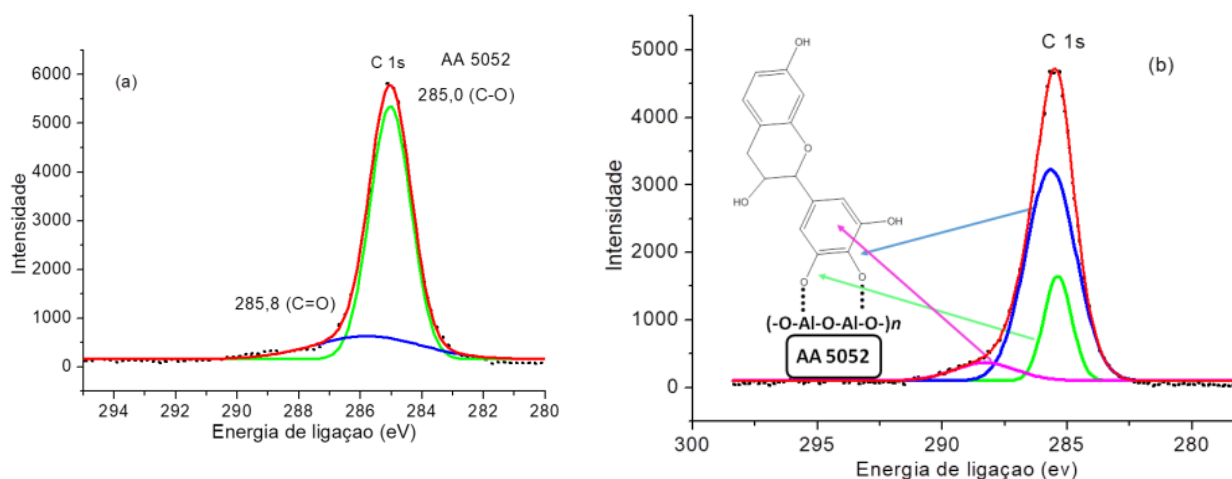


Figura 32. Espectro de XPS de alta resolução do C 1s da amostra AA 5052 sem tanino (a) com picos de C1s em 285,0 eV (C-O), de maior intensidade, e C1s em 285,8 eV (C=O); e, com tanino (b) com picos de C1s 285,4 eV e 285,7 eV (C-O-Al) e, 288,3 eV (C=C).

Conforme pode ser verificado na Figura 32 (a), foram observados picos de adventício em 285,0 eV e 285,8 eV, os quais têm sido atribuídos às ligações do C-O e C=O, respectivamente. Contudo, na amostra em presença de tanino, como a superfície já tem uma camada do material orgânico, foram observados picos de C 1s com diferentes energias de ligação sendo então estes atribuídos às ligações entre o tanino e a superfície metálica. É possível observar duas energias de ligação muito próximas às

quais foram atribuídas à ligação C-O do tanino com a superfície do óxido de alumínio, considerando aqui que a ligação ocorre a partir do anel B da robitinidina. A diferença de 285,4 eV para 285,7 eV muito provavelmente está relacionada com o ambiente eletrônico do meio, uma vez que os carbonos adjacentes são diferentes (com e sem a presença de uma hidroxila). A energia de ligação de 288,3 eV foi atribuída à presença do anel aromático em função das transições $\pi-\pi^*$ presentes no mesmo e que, muito provavelmente também sofrem interações com a superfície metálica, talvez alinhando-se paralelamente à superfície metálica e, por este motivo não sendo possível observar as energias de ligação do Al 2s e Al 2p. Conforme literatura⁽¹⁸⁴⁾ o C1s (C-O) e C1s (C=C), numa cadeia polimérica, tem energia de cerca de 284,4 eV e 285,0 eV, respectivamente. Assim, com base na literatura, podemos considerar, também aqui, que muito provavelmente é o Al que está fornecendo densidade eletrônica à cadeia de tanino.

5.2.4 Definição da melhor rota de encapsulamento para o tanino WAQ

5.2.4.1 Rendimento das sínteses de encapsulamento e concentração de tanino encapsulado

O teor de tanino encapsulado em cada uma das rotas foi determinado por espectrofotometria UV-Vis. Com base na concentração de tanino lixiviado, determinado com os valores de absorvância medidos no espectrofotômetro UV-Vis, foi possível calcular a massa de tanino encapsulada em cada rota sol-gel. Na Tabela 16 é apresentada a massa média obtida em cada rota de encapsulamento.

Tabela 16. Massa média de tanino obtida e teor de tanino encapsulado por rota de encapsulamento

Rota	MS (g)	% TE
RA	3,1 ± 0,3	68 ± 10
RBNa	1,3 ± 0,8	58 ± 7
RBNH	1,5 ± 0,6	56 ± 6
R2S	4,24 ± 0,04	36 ± 7
RS	2,0 ± 0,8	58 ± 8
RSB	1,0 ± 0,5	61 ± 6
RAC8	3,8 ± 0,1	99 ± 0,1
R2SC8	3,8 ± 0,1	99 ± 0,6

MS = massa de material obtido na síntese de cada rota
% TE = percentual de tanino encapsulado em cada rota

Como é possível observar, na Tabela 16, o teor de encapsulado varia com a rota usada, assim como varia a quantidade de material obtido na síntese. A menor quantidade de material foi obtida pelas rotas básica e silicato e, a maior massa foi obtida na rota *two steps*. Com exceção da rota R2S que o teor de encapsulado foi 36 %, nas demais rotas, sem o segundo siloxano, o teor de tanino encapsulado variou entre 56 e 68%. Por outro lado, a adição de C8 além de diminuir a diferença de massa obtida em cada síntese também permite atingir um teor de encapsulado de cerca de 99 %.

5.2.4.2 Avaliação da performance dos sistemas preparados por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)

Foi realizada a medida de EIE da liga de alumínio AA 5052 em solução eletrolítica contendo o material sintetizado por cada uma das rotas citadas no item 4.2, sendo que nenhum dos sólidos foi lavado após a síntese. A solução eletrolítica foi preparada com quantidade de material sintetizado suficiente para obter-se uma solução $1,0 \text{ g L}^{-1}$ de tanino. A comparação entre as rotas básica com NH_4OH (RBNH), ácido-base (R2S), básica com NaOH (RBNa), silicato-biftalato (RSB), silicato (RS), ácida (RA) e o branco (meio eletrolítico contendo apenas NaCl 3,5%) após o tempo de imersão de 1 h, pode ser visualizada no diagrama de Nyquist da Figura 33.

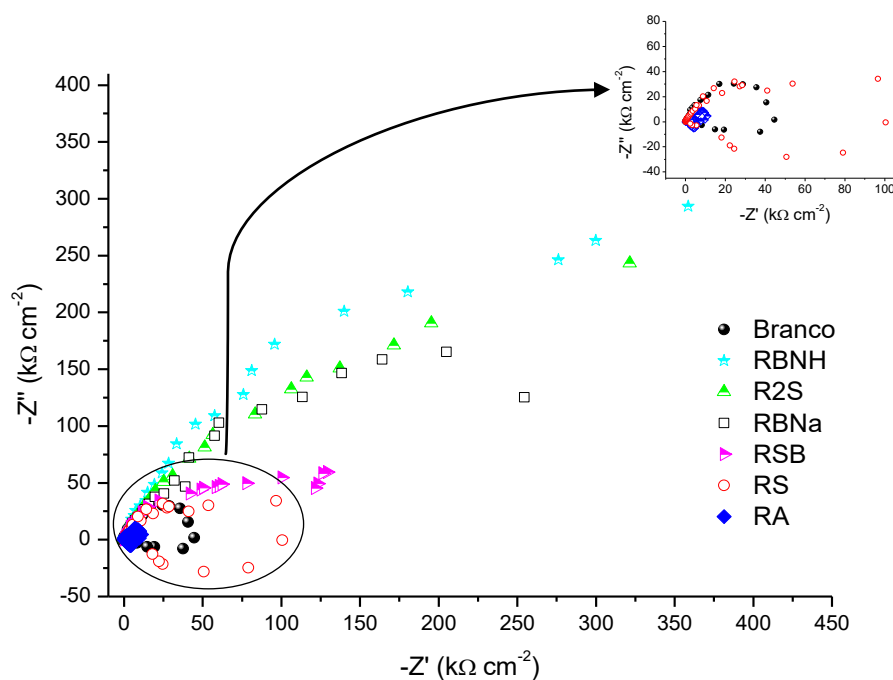


Figura 33. Gráfico de Nyquist para a liga AA5052 após 1 h de imersão em meio eletrolítico contendo o material sintetizado por diferentes rotas na concentração de $1,0 \text{ g}$

L^{-1} de tanino. No detalhe: Nyquist do branco (●), da rota ácida (◆) e da rota silicato (○)

Avaliando o diagrama de Nyquist, observa-se que todas as amostras apresentaram resultado de impedância superior ao branco (liga AA5052 em NaCl 3,5%), com exceção da amostra preparada com a síntese RA. Considerando que o material obtido nessas rotas não foi lavado após a síntese, poderia ter um excesso de ácido presente nesta rota, causando assim a corrosão do metal, quando na solução eletrolítica preparada com esta rota. Contudo, a solução eletrolítica foi neutralizada antes do uso, não tendo sido observado alteração no pH após as análises. Por outro lado, considerando que os íons cloretos facilitam a dissolução do alumínio, formando cloreto de alumínio⁽¹⁸⁵⁾, pode-se relacionar a diminuição do resultado de impedância com o aumento da concentração do íon cloreto, uma vez que esta síntese foi preparada com HCl e a solução eletrolítica foi preparada com NaCl 3,5%. Este íon, conforme reportado na literatura, é atraído pela superfície quer seja do metal ou do filme de óxido formado sobre o metal⁽¹⁵²⁾. A síntese preparada pela rota RS também apresentou comportamento diferente dos demais sistemas, porque após o arco capacitivo apresentou um arco indutivo, semelhante ao branco, porém ambos os arcos são superiores àqueles observados no branco, o que indica que ocorreu interação com a superfície metal/óxido. Com base nos resultados observados no diagrama de Nyquist (Figura 33), as rotas foram estudadas em relação à impedância ao longo do tempo, com exceção da rota RA.

Na Figura 34 são apresentados os gráficos de Bode para a liga AA 5052 em meio eletrolítico contendo o material sintetizado pela rota RBNH, após diferentes tempos de imersão.

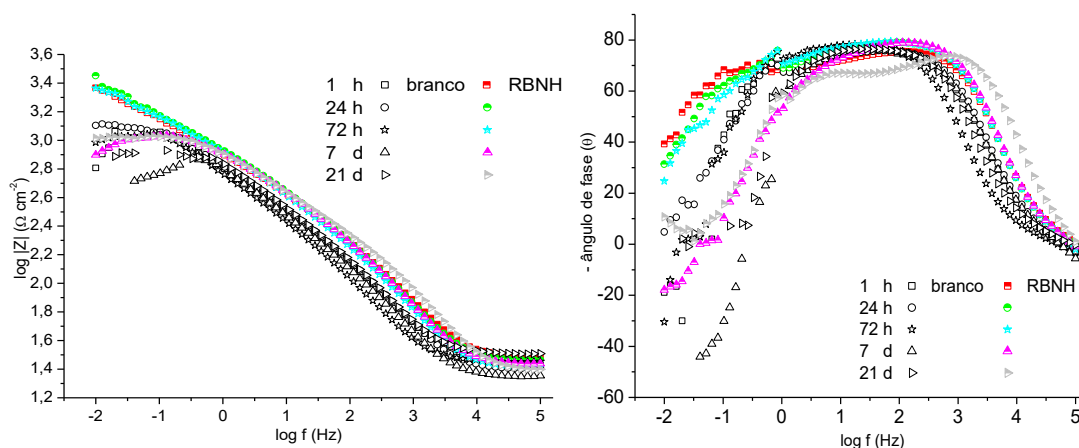


Figura 34. Diagrama de Bode da liga AA 5052 após diferentes tempos de imersão em meio eletrolítico contendo o material sintetizado pela rota RBNH na concentração de $1,0 \text{ g L}^{-1}$ de tanino.

De acordo com a Figura 34, observando o diagrama de Bode, verifica-se o efeito do inibidor nos sistemas preparados quando comparados com o branco, sendo que os melhores resultados foram obtidos em 72 h. O efeito inibidor é observado inclusive até no tempo de 21 dias. Observa-se que os perfis das curvas de ângulo de fase até 7 dias são bem semelhantes entre si e diferentes daqueles observados na ausência de tanino, tanto nas médias quanto nas baixas frequências, o que pode ser relacionado com a adsorção do material sintetizado sobre a superfície metálica. No diagrama de ângulo de fase ocorre um alargamento, com um máximo em 79° , quando as amostras foram colocadas na presença da rota RBNH, sendo que no tempo de imersão de 21 dias é possível distinguir 2 máximos, sendo um nas altas frequências (cerca de 74°) e outro nas médias frequências (cerca de 67°). Assim, o alargamento observado pode estar relacionado com o acoplamento de duas constantes de tempo, o que sugere a formação de uma camada compacta e estável do inibidor sobre a superfície do metal ⁽²⁹⁾, ou que há uma cinética de adsorção lenta.

Estudos cinéticos de inibidores de corrosão não são muito frequentes na literatura. Guiza *et al.* avaliaram a adsorção do ácido octadecilfosfônico sobre a superfície de alumínio usando micro balança de cristal de quartzo e constataram que 80% dos sítios de adsorção são ocupados nas primeiras horas seguindo uma cinética de primeira ordem. Eles verificaram uma rápida queda inicial da frequência seguida por uma diminuição mais lenta e propuseram que o processo de adsorção envolve duas etapas em diferentes taxas ou a existência de pelo menos dois tipos de locais de adsorção com diferentes energias de adsorção ⁽¹⁸⁶⁾.

Na Figura 35 é apresentado o diagrama de Bode com as curvas obtidas para a liga AA 5052 em diferentes tempos de imersão na solução eletrolítica contendo o material sintetizado pela rota RBNa.

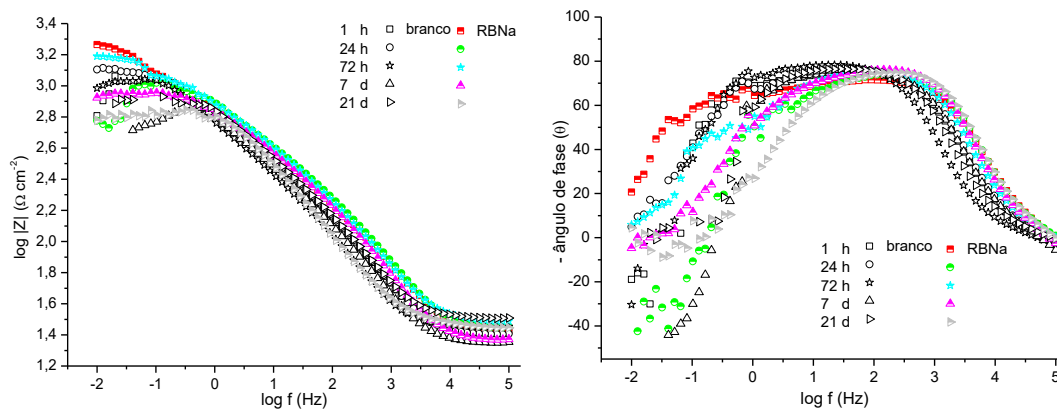


Figura 35. Diagrama de Bode da liga AA 5052 após diferentes tempos de imersão em meio eletrolítico contendo o material sintetizado pela rota RBNa na concentração de $1,0 \text{ g L}^{-1}$ de tanino.

Analisando o gráfico $\log |Z| \times \log f$ (Figura 35), verifica-se que quando as amostras foram imersas na solução eletrolítica contendo o material sintetizado pela rota RBNa, os melhores resultados de espectroscopia de impedância eletroquímica foram obtidos após 1 h de imersão. Observa-se pelos diagramas de ângulo de fase que ocorre um deslocamento no máximo do ângulo de fase nas médias frequências, no branco, para as altas frequências, quando na presença do inibidor, sendo, também, observada bastante dispersão nos resultados.

Na Figura 36 é apresentado o diagrama de Bode com as curvas obtidas para a liga AA 5052 em diferentes tempos de imersão na solução eletrolítica contendo o material sintetizado pela rota R2S.

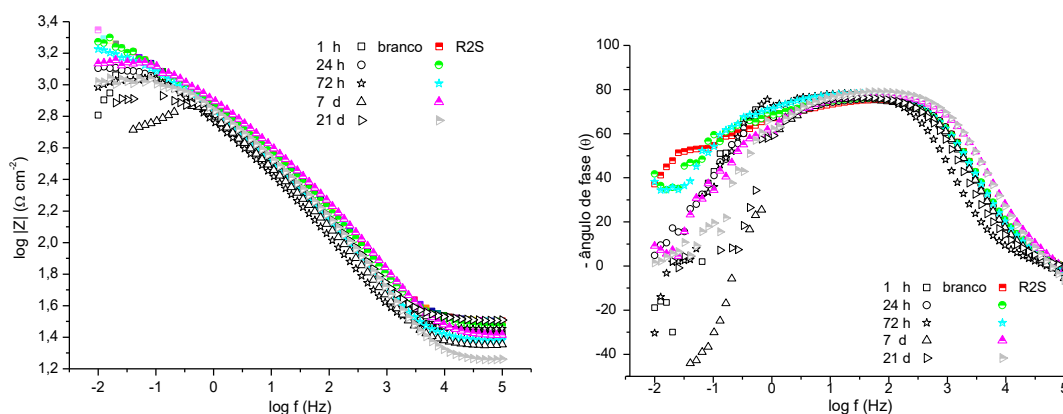


Figura 36. Diagrama de Bode da liga AA 5052 após diferentes tempos de imersão em meio eletrolítico contendo o material sintetizado pela rota R2S na concentração de 1,0 g L⁻¹ de tanino.

Com base no gráfico $\log |Z| \times \log f$ (Figura 36) pode-se verificar que, independentemente do tempo de imersão, foram obtidos melhores resultados de espectroscopia de impedância eletroquímica quando na presença do inibidor em relação ao branco. Os gráficos de ângulo de fase apresentam, de uma maneira geral, aspecto semelhante tanto na presença quanto na ausência do inibidor, com um discreto alargamento na região de médias e baixas frequências, quando na presença do inibidor. Com exceção da amostra com 21 dias de imersão, para as demais amostras imersas no meio eletrolítico contendo o material de síntese, observa-se a sobreposição de duas constantes de tempo. Diagramas de Bode com perfil semelhante a estes foram observados por Carneiro *et al.*⁽⁷¹⁾ quando avaliaram por EIE o encapsulamento de mercaptobenzotiazol em quitosana aplicado à liga de alumínio 2024, relacionando a constante de fase em altas frequências à camada de óxido que é formada naturalmente sobre a superfície do metal, a qual foi observada tanto quando a amostra foi exposta à quitosana sem mecaptobenzotiazol quanto na presença deste. A ocorrência de uma segunda constante de tempo foi atribuída aos processos de relaxação relacionados à resistência de transferência de carga. Salienta-se que não foram observados pontos indutivos neste diagrama, indicando que o material sintetizado pela rota R2S apresenta boa performance em termos de inibidor.

Na Figura 37 é apresentado o diagrama de Bode com as curvas obtidas para a liga AA 5052 em diferentes tempos de imersão na solução eletrolítica contendo o material sintetizado pela rota RS.

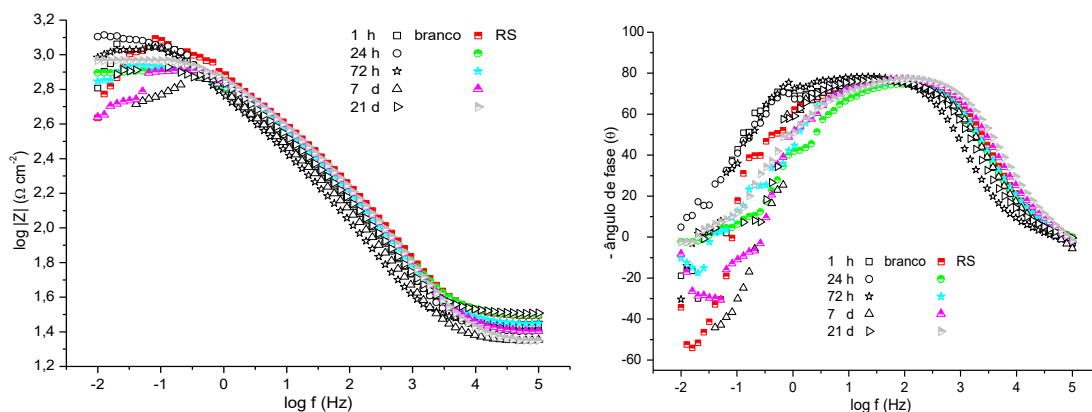


Figura 37. Diagrama de Bode da liga AA 5052 após diferentes tempos de imersão em meio eletrolítico contendo o material sintetizado pela rota RS na concentração de $1,0 \text{ g L}^{-1}$ de tanino.

A análise de EIE das amostras imersas na solução eletrolítica contendo o inibidor sintetizado pela rota RS apresentou resultados de espectroscopia de impedância eletroquímica inferiores àqueles observados no branco, conforme pode ser visto na Figura 37. Com base no diagrama do ângulo de fase, verifica-se que ocorreu um deslocamento do máximo ângulo de fase, das médias frequências, no branco, para frequências mais altas, quando na presença do material sintetizado. Também foi possível observar muita dispersão dos resultados nas baixas frequências.

Na Figura 38 é apresentado o diagrama de Bode com as curvas obtidas para a liga AA 5052 em diferentes tempos de imersão na solução eletrolítica contendo o material sintetizado pela rota RSB.

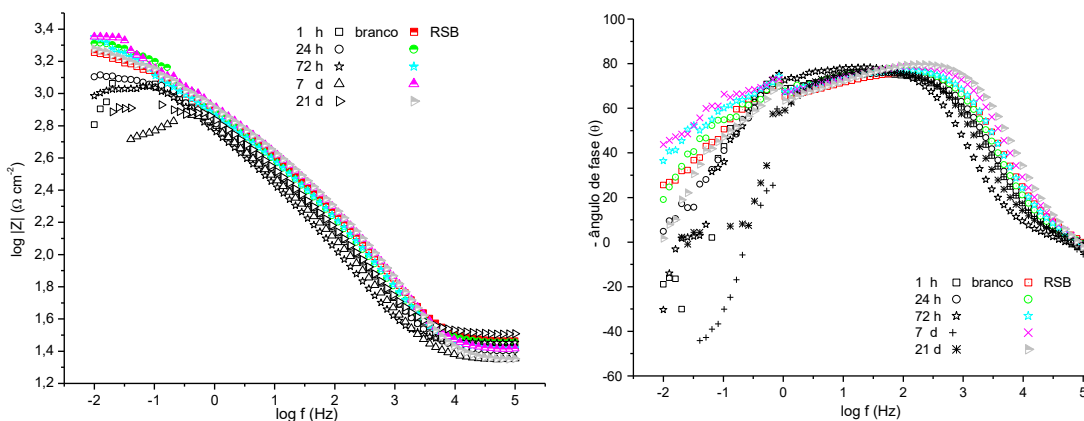


Figura 38. Diagrama de Bode da liga AA 5052 após diferentes tempos de imersão em meio eletrolítico contendo o material sintetizado pela rota RSB na concentração de 1,0 g L⁻¹ de tanino.

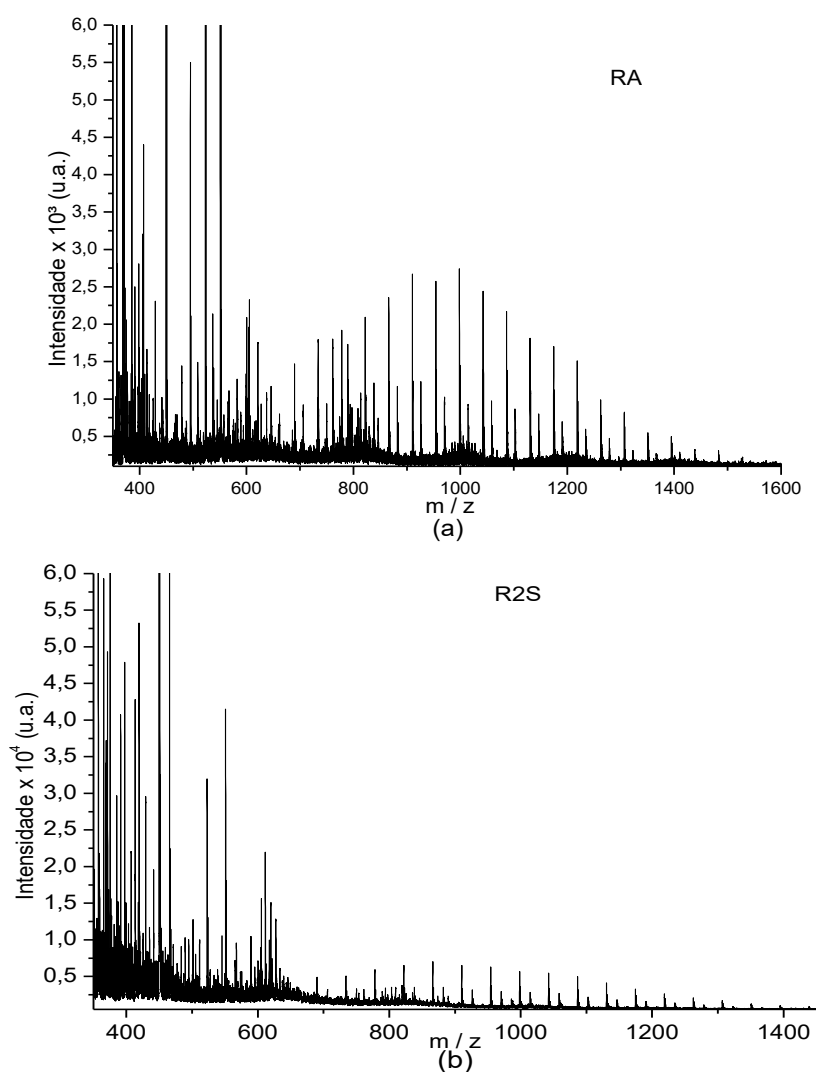
Conforme a Figura 38, observando o gráfico $\log |Z| \times \log f$, verifica-se que todas as amostras apresentaram resultados de espectroscopia de impedância eletroquímica superior aos resultados observados no branco, sendo que, apresentaram resultados muito semelhantes entre si. No diagrama de ângulo de fase, observa-se um alargamento do diagrama verificando-se que nas altas frequências os diagramas são semelhantes tanto para as amostras na presença quanto na ausência de tanino. Assim, o perfil de ângulo de fase mais alargado, no caso das amostras imersas no meio eletrolítico contendo o material sintetizado por esta rota, provavelmente esteja relacionado com o acoplamento de duas constantes de tempo. Avaliando o encapsulamento de extrato de *Urtica* combinado com acetato de zinco num sistema sol-gel obtido a partir de TEOS + TEMS, Izadi *et al.* também observaram um alargamento no diagrama de Bode, quando a liga de alumínio 2024 foi imersa num meio contendo NaCl 3,5% e o material sintetizado, sendo que os pesquisadores atribuíram o melhor efeito inibidor à combinação do extrato com o acetato de zinco, uma vez que na ausência do mesmo, observaram apenas um processo de relaxação⁽⁷⁰⁾. Ainda assim, no presente trabalho, foi obtida uma resistência à polarização por esta rota de síntese 11,8 vezes o valor do branco, o que é superior ao resultado obtido no trabalho citado o qual foi de 6,5 vezes, considerando o tempo de imersão de 24 h.

Também observa-se que com um maior tempo de imersão (21 dias), o perfil do diagrama se modifica, aumentando os valores de ângulo de fase nas altas frequências e diminuindo nas médias/baixas frequências, em relação ao perfil do diagrama do branco. Outra diferença observada foi de que o branco apresentou indução em todas as medidas ao longo do tempo, sendo que na presença do material sintetizado, apenas as amostras imersas por 21 dias apresentaram indução.

5.2.4.3 Caracterização dos sistemas encapsulados

Considerando a performance observada nas diferentes rotas, foram selecionadas as rotas que apresentaram a maior diferença de performance, ou seja, R2S (melhor performance) e RA (pior performance) para serem avaliadas por MALDI-TOF MS.

Na Figura 39 são apresentados os espectros de massas obtido na análise das rotas RA e R2S juntamente com o espectro de massas do tanino livre (WAQ), para fins de comparação.



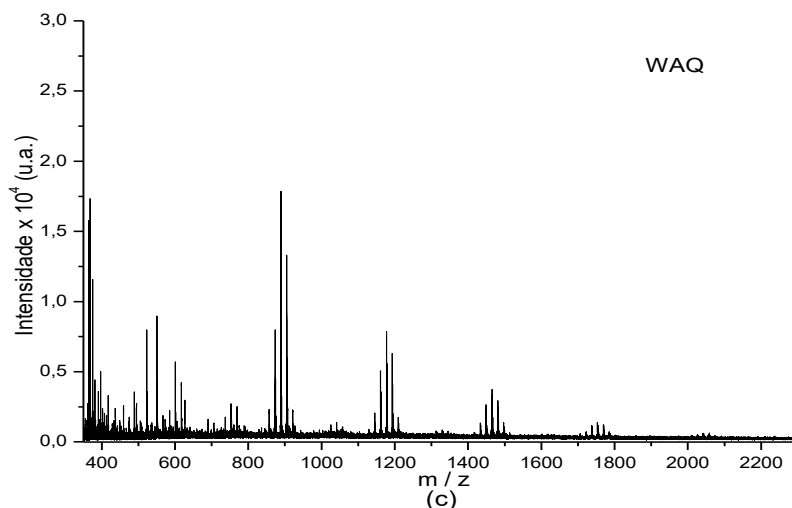


Figura 39. Espectro de massas do MALDI-TOF MS referente a rota RA (a), rota R2S (b) em comparação com o espectro obtido para o tanino livre WAQ (c).

Na Figura 39 é possível observar que existe diferença na distribuição das massas quando comparados os espectros obtidos para as rotas RA e R2S. Observa-se, comparando estes espectros com o espectro do tanino livre WAQ que houve uma diminuição do grau de polimerização do tanino. Esta diferença está relacionada com a presença do polímero de sílica, sendo que a rota ácida produziu uma maior concentração de polímero com maior massa molar em comparação com a rota R2S. É possível, também, observar 2 séries de picos com a mesma diferença de massa (44 Da) na rota RA, assim como para a rota R2S, sendo que nesta última há a ocorrência também de massas de 45 Da, sendo que ambas massas podem ser atribuídas aos monômeros da cadeia de sílica. A fim de melhorar a visualização destas séries assim como da presença dos oligômeros/monômero do tanino, parte dos espectros RA e R2S estão ampliados na Figura 40.

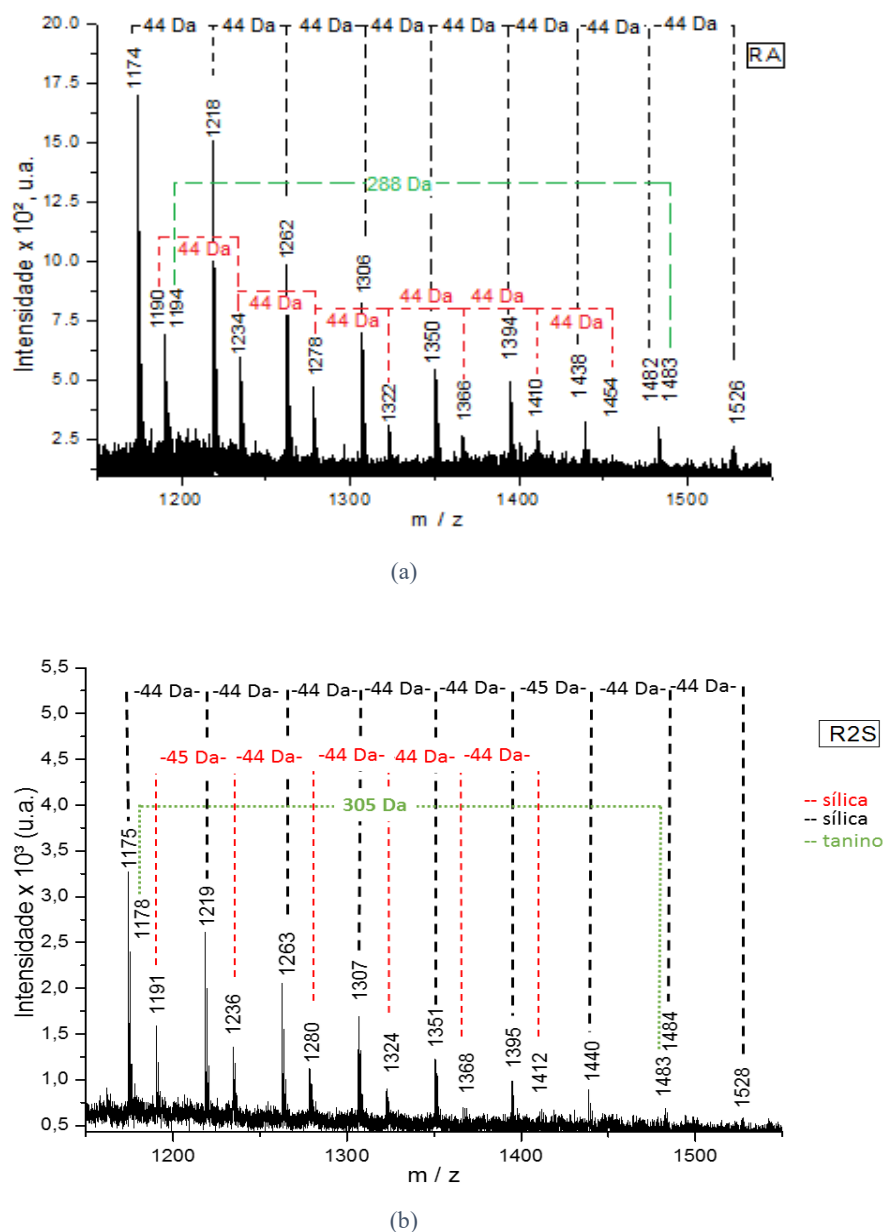


Figura 40. Espectro de massas das rotas RA (a) e R2S (b) ampliado com a identificação dos segmentos de SiO (44 Da) e SiOH (45 Da), de diferentes séries da cadeia da sílica, e do segmento de tanino referente a robinetinidol (288 Da) e galocatequina (305 Da), presentes na cadeia de tanino.

Em relação ao espectro de massas da rota RA, considerando as duas diferentes séries de picos da sílica, observa-se uma cadeia cuja maior massa molar foi de 1526 Da e outra de 1454 Da. No espectro da rota R2S, as séries relacionadas à sílica apresentaram massa molar de 1528 Da e de 1412 Da.

Considerado que a análise por MALDI-TOF MS pode auxiliar na elucidação da microestrutura da cadeia de sílica, foram propostas como estruturas de partida (a) e (b) e intermediárias, de (c) a (o) as listadas no Esquema 13.

(a) MM = 95,08 Da	(b) MM = 77,04 Da	(c) MM = 200,25 Da	(d) MM = 120,17 Da
(e) MM = 198,25 Da	(f) MM = 181,25 Da	(g) MM = 277,33 Da	(h) MM = 199,25 Da
(i) MM = 259,34 Da	(j) MM = 217,25 Da	(k) MM = 320,42 Da	(l) MM = 284,42 Da
(m) MM = 302,42	(n) MM = 260,34 Da	(o) MM = 356,42 Da	

Esquema 13. Possíveis estruturas que compõe a cadeia do polímero da sílica

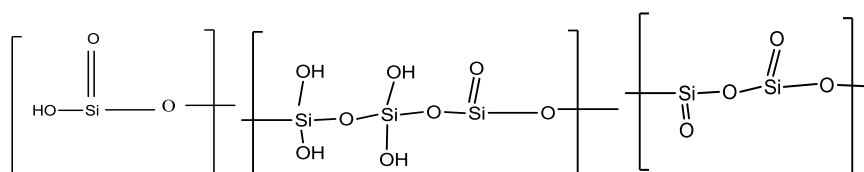
Considerando que a ionização ocorre a partir do cátion de sódio para formar um aduto com a molécula do polímero formando assim o íon molecular $[M+Na^+]$, a Equação 13, do item 4.6, da Parte Experimental, pode também ser representada, resumidamente, como segue:

$$m/z = [M+Na^+] = 23,0 + \text{grupos terminais} + \text{estruturas intermediárias}$$

Assim, considerando as diferentes séries observadas no espectro de MALDI-TOF MS e, identificando-as como série 1 (massa molar de 1526 Da, rota RA); série 2 (massa molar de 1454 Da, rota RA); série 3 (massa molar de 1528 Da, rota R2S) e, série 4 (massa molar de 1412, rota R2S), seguem abaixo as estruturas propostas para a cadeia polimérica de sílica conforme as séries.

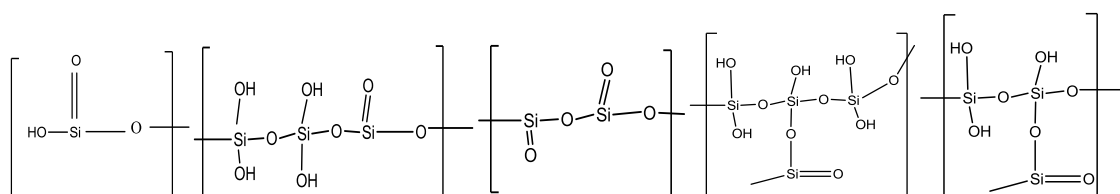
Série 1

Proposta 1:



$$m/z = 23,0 + (b) - 15,99 (\text{O}) + 3(c) + 7(d) = 1526,0 \text{ Da}$$

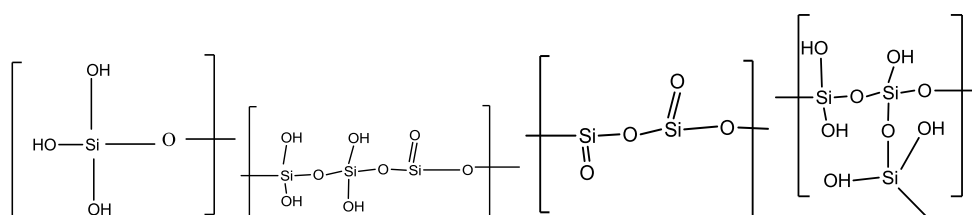
Proposta 2:



$$m/z = 23,0 + 5(b) - 15,99 (\text{O}) + (c) + (d) + 2(g) + (i) = 1526,8 \text{ Da}$$

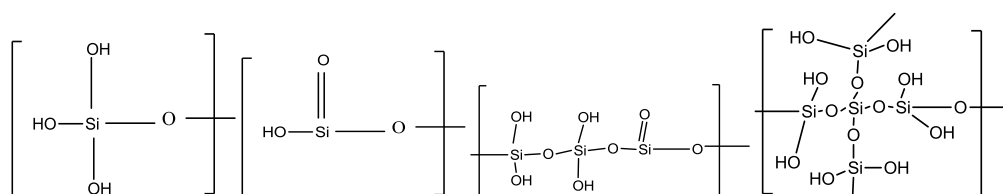
Série 2

Proposta 1:



$$m/z = 23,0 + 5(a) - 15,99 (\text{O}) + (c) + (d) + 3(j) = 1454,6 \text{ Da}$$

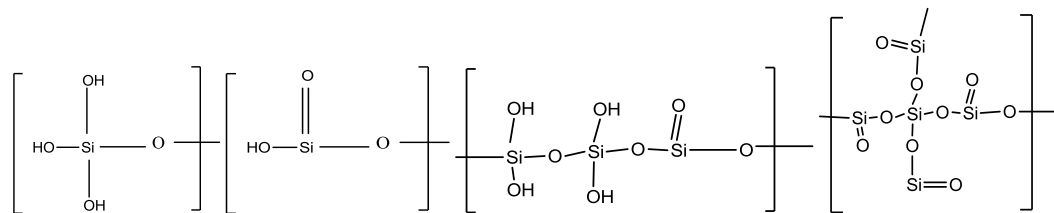
Proposta 2:



$$m/z = 23,0 + 4(a) + 2(b) - 15,99 (\text{O}) + (c) + 2(o) = 1454,5 \text{ Da}$$

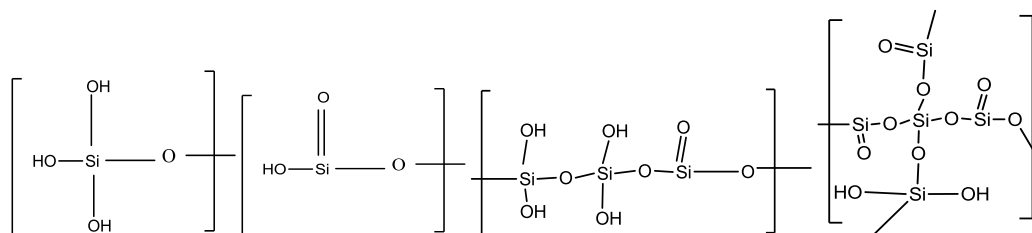
Série 3

Proposta 1:



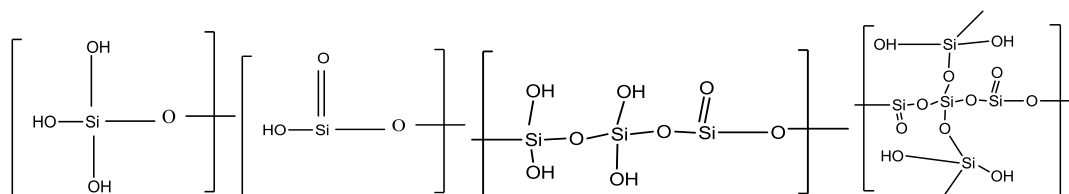
$$m/z = 23,0 + 5(a) + (b) - 15,99 (O) + 2(c) + 2(l) = 1528,8 \text{ Da}$$

Proposta 2:



$$m/z = 23,0 + 3(a) + 3(b) - 15,99 (O) + 2(c) + 2(m) = 1528,8 \text{ Da}$$

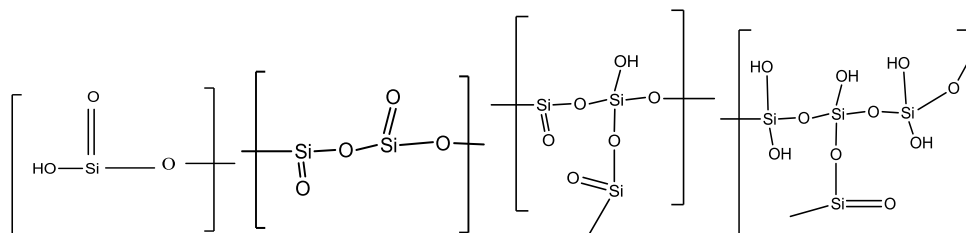
Proposta 3:



$$m/z = 23,0 + 1(a) + 5(b) - 15,99 (O) + 2(c) + 2(320) = 1528,8 \text{ Da}$$

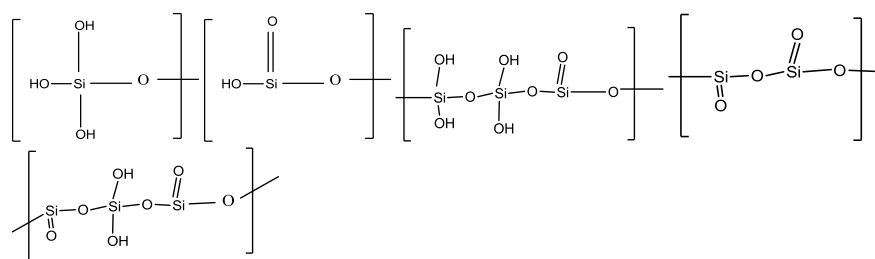
Série 4

Proposta 1:



$$m/z = 23,0 + 6(b) - 15,99 (O) + (d) + 3(f) + (g) = 1410,7 \text{ Da}$$

Proposta 2:



$$m/z = 23,0 + (a) + (b) - 15,99 + (c) + 2(d) + 4(e) = 1412,7 \text{ Da}$$

Além da sílica, também é possível observar a presença do tanino nos espectros de massa referentes as rotas RA e R2S, sendo que as s séries referentes ao tanino estão apresentadas na Tabela 17.

Tabela 17. Série de oligômeros, oriundos do tanino da *Acacia mearnsii*, observada no material de síntese pelas rotas RA e R2S pela análise de MALDI-TOF MS em meio neutro

GP	Massa + Na ⁺		Tipo de unidade				Massa + Na ⁺	
	Calculado	(PFI-OH)	PFI	PRO	PDE	Galoil	RA	R2S
5	1482,5			4	1		1483	1483
5	1418,5	1	1	3			-	1419
4	1220,2		1	3		0,5	1220	1220
3	1203,7		3			2,5	1204	1202
4	1194,2			3	1		1194	1195
4	1178,2			4			-	1178
4	1146,2		2	2			-	1146
4	1130,2		3	1			-	1130
3	1057,9			2	1	1	-	1058
3	1042,9		1	2			-	1044
3	931,9		1	2		0,5	932	922
3	928,9			2	1		905	906
3	889,9			3			-	889
3	873,9		1	2			-	874
3	857,9		2	1			-	858
2	689,6	2				1	691	690
2	659,6			2		0,5	660	658
2	645,6		2			0,5	646	634
2	617,6			1	1		618	

2	601,6		2		603	603
2	537,6	2			537	536
-	371,3		1	0,5	372	
-	357,3	1		0,5	357	

PFI: profisetinidina; PRO: prorobinetinidina; PDE: prodelfinidina

Desta forma, considerando que as microestruturas, tanto para o tanino quanto para a sílica foram identificadas em séries diferentes, pode-se entender que a não ocorrência de ligação química entre o tanino e a sílica durante a formação sol-gel, indicando assim que o tanino foi encapsulado pela sílica. Cabe salientar que nas duas rotas, pelo menos uma série da cadeia polimérica da sílica inicia antes da série referente ao tanino, o que também corrobora para o entendimento de que o tanino ficou encapsulado pela sílica.

Assim, pode ser verificado, pelos resultados provenientes do MALDI-TOF MS, além da distribuição dos íons moleculares relacionado à sílica, que é observado pelo espectro de massas das rotas RA e R2S. E, observa-se uma diferença significativa no impacto sobre a cadeia de tanino. O tanino WQA, foi para um GP menor quando encapsulado, passado de 7 para 5. Observa-se que, quando o tanino é encapsulado pela rota R2S, os íons moleculares relativos aos monômeros/oligômeros que formam o tanino são melhor preservados do que quando encapsulado pela rota RA. Esta diferença pode ser observada na Tabela 17, onde pode ser verificado que na rota RA existe um aumento de unidades galoil, o que provavelmente é proveniente da quebra dos monômeros robinetidinol (288 Da) e/ou galocatequina (305 Da).

As amostras obtidas nas sínteses pelas diferentes rotas também foram caracterizadas por espectrofotometria UV-Vis de sólido em comparação com o tanino puro, cujas absorvâncias na região do UV-Vis são apresentadas na Figura 41.

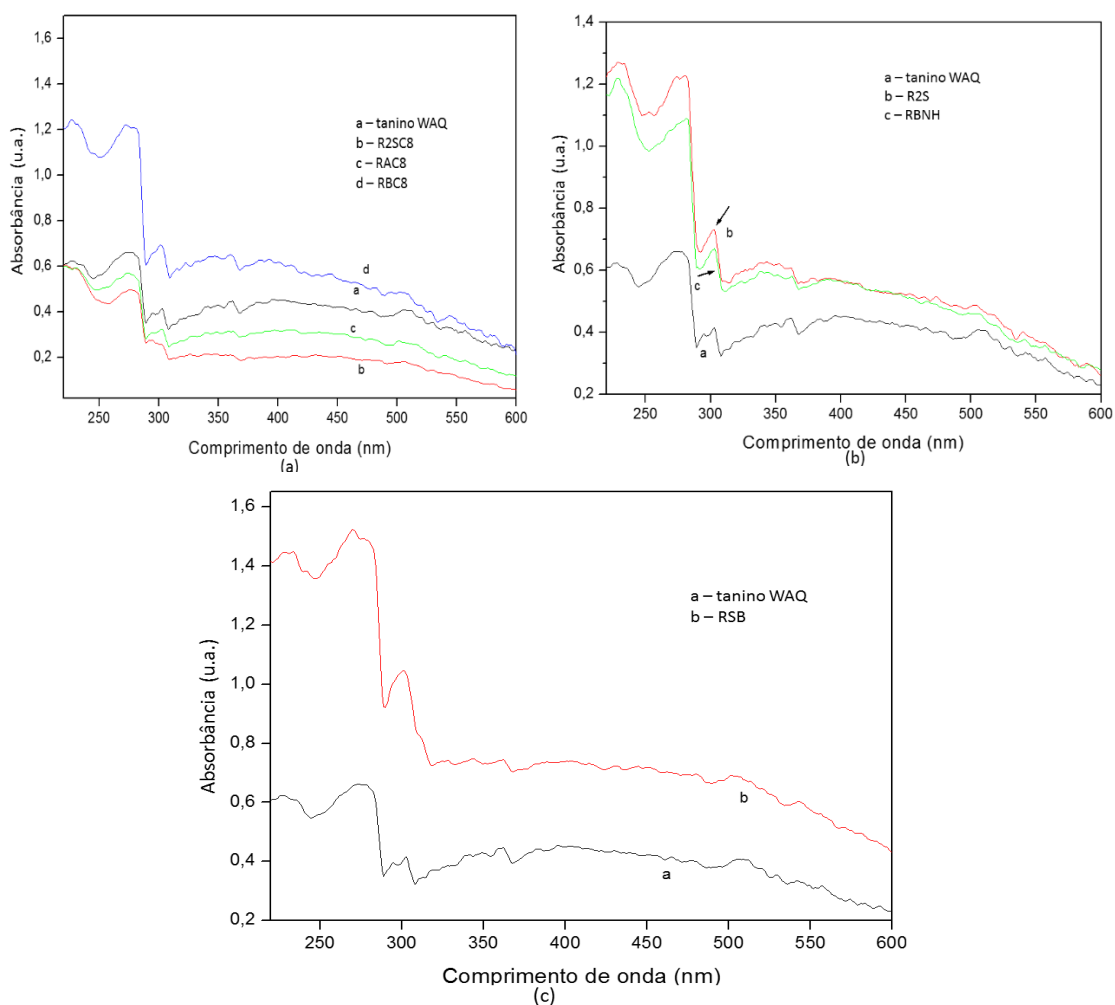


Figura 41. Espectros eletrônicos obtidos por espectroscopia UV-VIS das amostras na forma sólida (a) R2S, RA e RB com C8; (b) R2S e RBNH e, (c) RSB, todas em comparação com tanino puro

Os espectros UV-Vis, tanto do tanino puro quanto das amostras encapsuladas apresentaram bandas de absorção na região do ultravioleta, como observado no item 5.2.1 (amostras líquidas). Na amostra sólida, diferentemente da amostra líquida, foram observadas duas absorções máximas, uma ao redor de 300 nm – 293 nm e outra em torno de 275 nm, cujas transições estão centradas no anel aromático. Conforme Figura 41 (a), o perfil da curva obtida com a rota RBC8 (curva d) exibiu maior intensidade de absorção em toda faixa do espectro, quando comparada com as rotas R2SC8 (b) e RAC8(c). A intensidade maior na região de baixa energia, ao redor de 600-500 nm pode ser atribuída à transição eletrônica centrada na semiquinona, a qual é fundamentada na alteração do perfil do espectro eletrônico do ácido gálico em relação a diferentes pH⁽¹⁸⁷⁾. Nas curvas dos espectros eletrônicos apresentadas na Figura 24 (b) é possível observar

alterações no perfil e na energia da banda de absorção na faixa 270-280 nm, quando o material encapsulado é comparado com o tanino puro. Verifica-se que a banda de absorção relativamente larga no caso do tanino puro com máximo em 275 nm (curva a) é desdobrada em 2 sinais na rota R2S (curva b). Em relação à rota RBNH (curva c) verifica-se um deslocamento batocrômico da banda de absorção para 280 nm, essa alteração, em analogia ao perfil do espectro eletrônico do ácido gálico em solução aquosa pH 11 ⁽¹⁸⁸⁾, pode ser atribuída à desprotonação dos grupos OH do tanino. A alteração observada na faixa de 300 nm, quando comparada à curva de tanino livre WAQ com as rotas R2S e RBNH pode ser atribuída à presença da sílica do material encapsulado. Em relação à Figura 43 (c), na comparação do tanino livre WAQ com a rota RSB, observa-se uma pequena diferença na região de 300 – 250 nm, a qual pode ser atribuída à presença da sílica gerada pela rota silicato.

A rota R2S foi ainda caracterizada por espectroscopia de infravermelho (FTIR) em comparação com o tanino livre e a sílica pura obtida pela mesma rota de síntese, porém sem o tanino, a fim de verificar se a existência ou não de interações químicas entre o tanino e a sílica.

Os taninos são polifenóis apresentando uma estrutura rica em hidroxilas aromáticas as quais podem ser detectadas por espectroscopia, na região do infravermelho. Assim, a fim de verificar a ocorrência de alguma modificação na estrutura química após o tanino ser encapsulado foi realizada a análise de um dos sistemas encapsulados em comparação com o tanino livre, cujos espectros são apresentados abaixo (Figura 42).

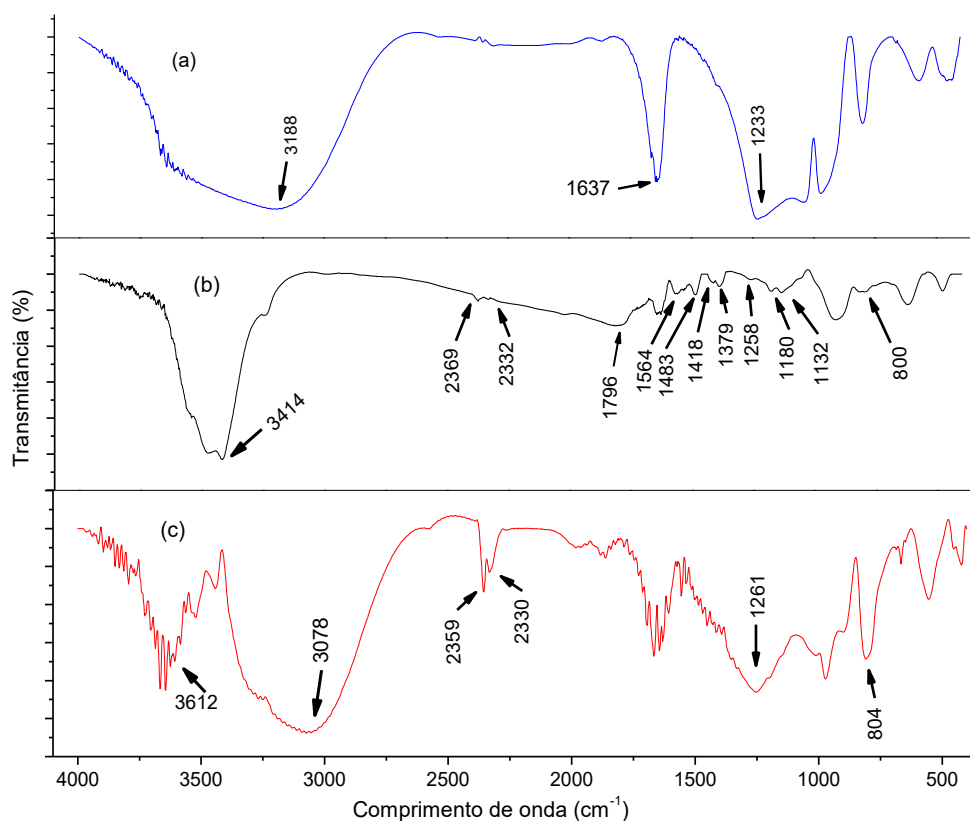


Figura 42. Espectro de FTIR da sílica pura (a), do tanino livre (b) e do tanino encapsulado (R2S).

Ao analisar o espectro de FTIR da amostra encapsulada (R2S), Figura 36, podemos verificar a formação de 2 bandas na região acima de 2650 cm^{-1} , sendo uma com máximo em 3612 cm^{-1} que pode ser atribuída às hidroxilas presentes nos anéis aromáticos do tanino, as quais apareceram no espectro do tanino livre em uma banda centrada em 3414 cm^{-1} e, a outra banda, mais larga observada na região de 2500 cm^{-1} até 3400 cm^{-1} pode ser atribuída aos grupos silanois presentes na sílica. A diminuição desta banda em relação à banda na região de 2600 cm^{-1} a 3930 cm^{-1} na sílica pura (com máximo em 3188 cm^{-1}) pode estar relacionada à diminuição dos grupos OH (geminal ou vicinal, uma vez que não foram observadas bandas de OH isolado), os quais provavelmente desapareceram durante a síntese da rota ou até mesmo devido à temperatura no preparo da amostra R2S.

As bandas da ligação C-C dos anéis aromáticos visto no tanino em 1132 cm^{-1} , 1180 cm^{-1} , 1263 cm^{-1} (provável triplete de um anel dissubstituído) e 1379 cm^{-1} , 1418 cm^{-1} , 1483 cm^{-1} e 1564 cm^{-1} (provável quadruplete proveniente de anel trissubstituído)

foram identificados parcialmente no espectro do encapsulado devido ao alargamento da banda da ligação Si-O-Si (estiramento assimétrico) bem como do Si-OH de grupos silanois presentes na sílica e por consequência no encapsulado. Cabe salientar que na região citada foi observada uma banda larga com presença de ombros, sendo o máximo em 1261 cm^{-1} . Essa banda, em 1261 cm^{-1} , algumas vezes tem sido atribuída à ligação da sílica com o material orgânico (Si-CH) ⁽¹⁸⁹⁾. Contudo, aqui não foi dada essa atribuição pela razão de que uma banda larga intensa, relativa às ligações Si-O-Si e Si-OH, foi observada com dois máximos sendo um em 1233 cm^{-1} e, também pelo fato de que na análise de MALDI-TOF MS não ter sido observada espécies constituídas de sílica-tanino, ligadas entre si. Ainda em relação ao alargamento proveniente das bandas características da sílica, este deve também ter tido impacto sobre outra banda característica dos taninos condensados (flavonoides) que aparece na região 1812 cm^{-1} até 1716 cm^{-1} ⁽¹⁹⁰⁾, a qual foi verificada no espectro de tanino livre em de 1796 cm^{-1} . Conforme reportado na literatura, algumas bandas sofrem deslocamento pelo efeito do grau de polimerização dos taninos, contudo algumas bandas como o alongamento – C = C – presente nos anéis aromáticos, dos taninos condensados, observados na região de 1450 cm^{-1} a 1500 cm^{-1} não são alteradas pelo grau de polimerização do tanino ⁽¹⁹⁰⁾.

A banda larga e pouco intensa, centrada em 800 cm^{-1} observada no espectro de tanino livre é característica de anéis aromáticos tetrassubstituídos. Essa banda desaparece no espectro do R2S devido à presença de bandas intensas características das ligações presentes na sílica.

Na Tabela 18 estão listadas as atribuições das bandas observadas no espectro da Figura 42.

Tabela18. Comprimento de onda (λ) e atribuições das bandas observadas no espectro de FTIR da sílica pura, do tanino livre e do encapsulado (R2S).

λ (cm ⁻¹)	Observação	Sílica	Tanino	R2S
3900 - 3000	v O-H ligação de hidrogênio (água adsorvida)	3630	3600	3605
			3753	3761
	v C-H presente em aromáticos		3557	3595
			3414,3476 3235	3445,3520 3254
	v O-H grupo silanol	3188		3078
3000 - 1600	δ C-H presente em aromáticos		2332	2330
			2369	2359
			1811,1716	1859,1884
	rede de SiO ₂ , vibração harmônica		2523	2571
			1870	1865
δ H ₂ O (H ₂ O adsorvida)		2004	2012	1988
		1637	1637	1639
1600 - 1300	v C-C aromáticos		1483,1526 1564	1454,1498 1506
				1333,1355
	δ O-H do fenol		1384,1410	
1300 - 900	δ C-H deformação do anel e substituição no anel		1258	1253
			1180,1132	1193,1138
	v _{as} Si-O-Si e Si-OH do silanol		1233	1253
			1034	1016
			964	964
v C-O presente em éter e acoplamento com δ O-H (aromático)		910	908	
900 - 650	v _s Si-O-Si	800		812s
	γ C-H deformação no anel		630	665
			800	804
650 - 400	γ Si-O-Si	567		557
	ϕ C-C terceiro tipo de deformação nos anéis aromáticos		478	453
	v _{as} Si-O-Si	447		430

v=estiramento; v_s=estiramento simétrico; v_{as}=estiramento assimétrico; δ =deformação angular (no plano); γ =deformação angular fora do plano; ϕ =deformação do anel aromático

Ao realizar a avaliação química da superfície da amostra R2S em comparação com os espectros de FTIR de uma amostra de sílica pura e de tanino livre não foi possível verificar a interação química da sílica com o tanino, na amostra R2S.

Com o objetivo de verificar se o encapsulamento do tanino pode também conferir mais robustez, permitindo, por consequência, o uso deste material em temperaturas mais elevadas que o tanino livre, foi realizada a avaliação da perda de

massa do material em relação à temperatura por termogravimetria (TGA). Entre as rotas silicatos, foi escolhida a rota RSB e, entre as rotas básicas, foi escolhida a rota RBNH para a análise gravimétrica, além das rotas R2S e RA. Os resultados são apresentados nas Figuras 43 e 44 sendo que os valores relativos à perda de massa estão na Tabela 19.

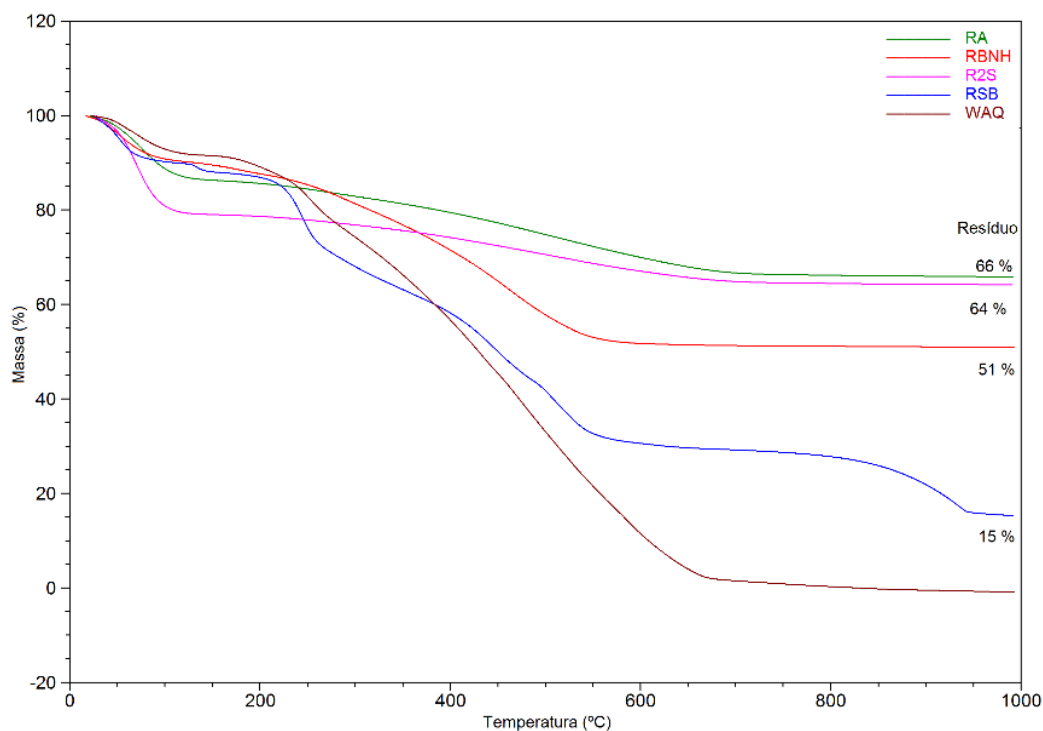


Figura 43. Curva de TGA do tanino encapsulado pelas rotas de síntese RA, RBNH, R2S, RSB e do tanino livre WAQ especificando o teor de resíduo obtido à 1000°C.

O resíduo observado em cada uma das rotas analisadas pode ser atribuído ao teor de sílica nas mesmas. Nestes termogramas é possível observar que a decomposição do tanino encapsulado modifica conforme a rota. No termograma da primeira derivada em relação à massa é possível observar mais claramente a modificação da decomposição das rotas em relação ao tanino livre (Figura 44).

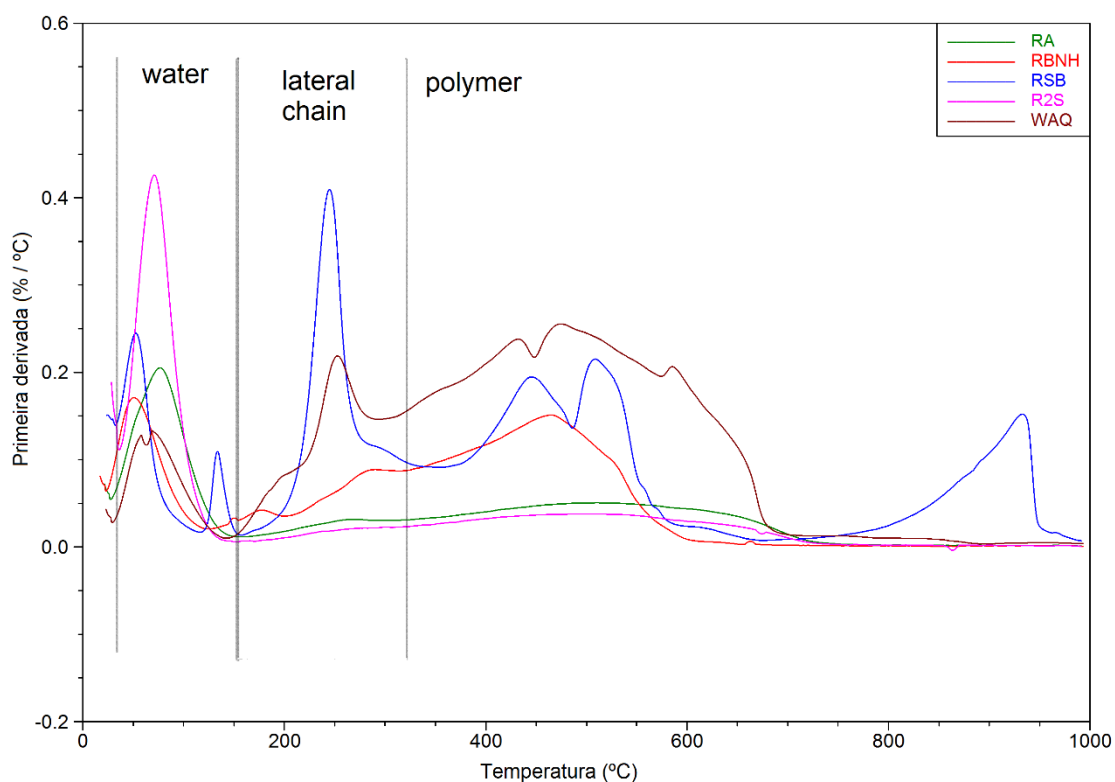


Figura 44. Primeira derivada (DTG) da curva de TGA das amostras RA, RBNH, R2S, RSB e do tanino livre WAQ.

Como pode ser observado na Figura 46, de uma forma geral, as amostras do encapsulado apresentaram maior teor de água adsorvida, o que pode estar relacionado à adsorção de água da sílica, além do tanino. Na rota RSB, observa-se a ocorrência de um segundo pico de decomposição na região da adsorção de água, assim como um perfil de decomposição diferente das demais rotas. Essa diferença pode estar relacionada com a reação de síntese, uma vez que na rota RSB obtém-se os sais NaCl e KCl, este último proveniente do biftalato de potássio. Assim, na adsorção de água, pode ser um pico relativo à adsorção de água na sílica/tanino e outro nos sais formados.

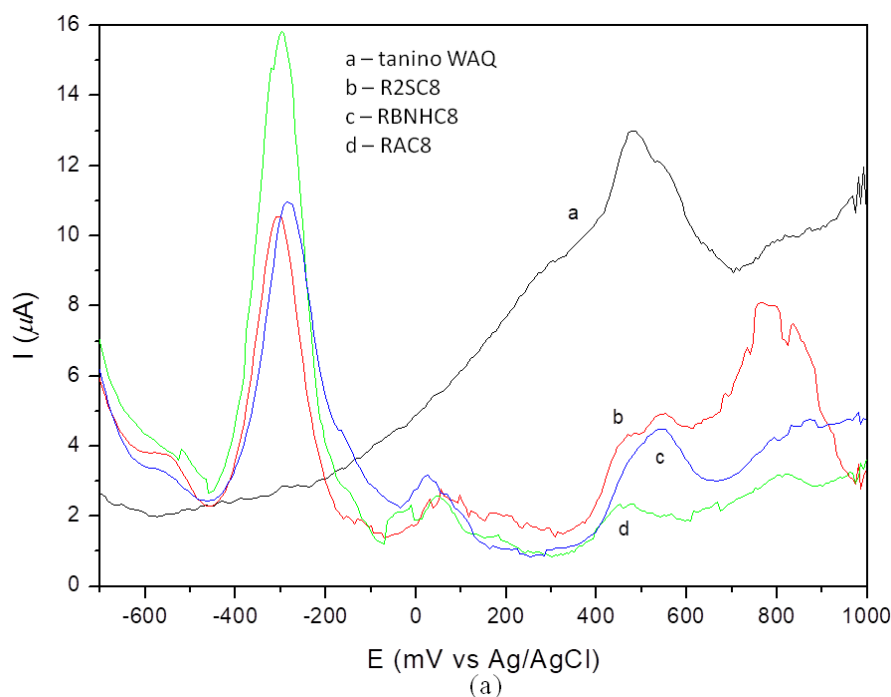
Tabela 19. Tabela gravimétrica comparativa do material encapsulado e tanino livre

Evento		WQA	RA	RBNH	R2S	RSB
Perda de água	Temp (°C)	< 135	< 80	< 120	< 100	< 132 (d)
	Massa	8 %	12 %	8 %	19 %	10 %
Cadeia lateral	Temp (°C)	150-285(a)	175 – 280	148 – 300 (c)	140 – 260	231-254
	Massa	15 %	3 % (encapsulado) 4,6 % (tanino)	7 % (encapsulado) 13 % (tanino)	1,8 % (encapsulado) 5,1 % (tanino)	13% (encapsulado) 22 % (tanino)
Polímero	Temp (°C)	310-709(b)	318 - 700	320 – 655	350 - 700	350-930(d)
	Massa	72 %				

(a) um pico; (b) três picos; (c) dois picos discretos (d) dois picos

A perda de massa relativa à água adsorvida, nas rotas RA, R2S e RSB, superior àquela observada no tanino livre pode ser devido a adsorção de água pela sílica, conforme salientado anteriormente. A temperatura de degradação relacionada à cadeia lateral teve alteração significativa apenas na rota RSB. Porém, cabe salientar que a massa de tanino degradado, no material encapsulado foi bem menor em relação ao tanino livre, exceto para o RSB. Assim, ainda que não tenha sido possível observar alteração na temperatura de degradação, o que pode ser explicado pelo fato do tanino não ter sofrido alteração na sua estrutura quando encapsulado, o encapsulamento protege a degradação do tanino, o que foi evidenciado pela massa de tanino degradada, com base na temperatura de degradação da cadeia lateral. Os melhores resultados foram observados para as rotas R2S e RA.

As amostras sintetizadas, tanto usando somente um silano (TEOS) quanto usando um segundo silano (C8) também foram avaliadas por voltametria de pulso diferencial (VPD), a fim de verificar alterações eletroquímicas no sistema encapsulado em relação ao tanino livre (WAQ), cujos resultados são apresentados na Figura 45.



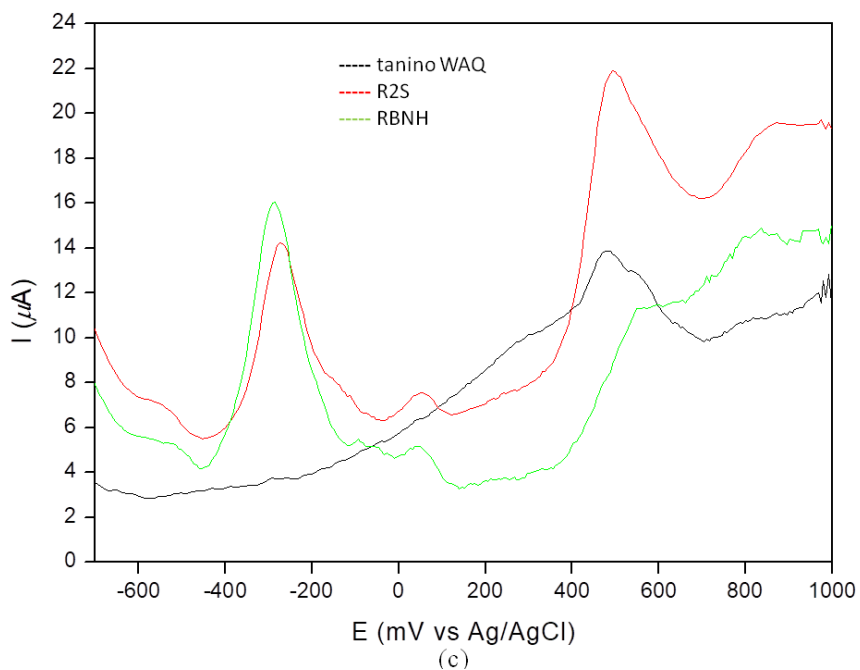
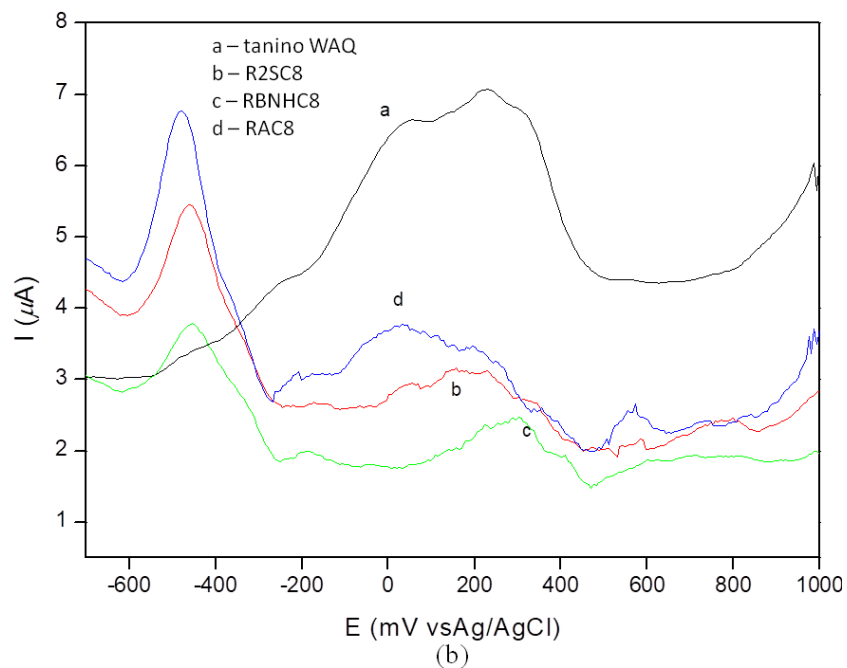


Figura 45. Voltamogramas de pulso diferencial do tanino livre WAQ e dos sistemas encapsulados R2SC8, RBNHC8 e RAC8 em pH = 1 (a) e pH = 5 (b), R2S e RBNH em pH 1 (c), em solução aquosa tampão BR e varredura anódica de 100 mV s^{-1} .

Na Figura 45 é possível observar os sinais anódicos correspondentes à oxidação da molécula do tanino, tanto nas amostras do tanino livre (WAQ) quanto nos encapsulados. É possível verificar ainda um sinal de alta intensidade de corrente em -310 mV inexistente na curva do tanino puro o qual pode corresponder a um processo de oxidação centrado no organosilano ou no tanino após oxidação de fragmento do mesmo.

É possível verificar nas curvas que há um pequeno deslocamento dos sinais anódicos nas diferentes matrizes apresentando um sinal em +465 mV e +547 mV *versus* Ag/AgCl para a matrizes obtidas através de hidrólise ácida (RAC8) e básica (RBNHC8), respectivamente, enquanto que a rota R2S apresenta os dois sinais anódicos citados (Figura 45(a)).

Investigação semelhante àquela realizada para o tanino livre WAQ, em relação à dependência do pico anódico (E_{pa}2), também foi efetuada para as diferentes rotas. Assim, na Figura 46 são apresentadas, como exemplo, as curvas obtidas para a rota RBNHC8 nos diferentes pHs.

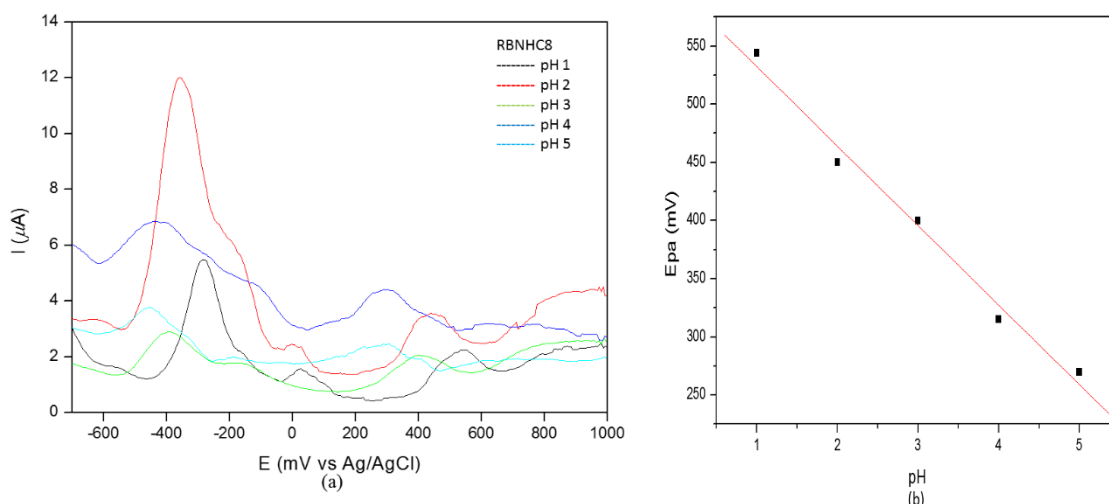


Figura 46. Voltamogramas de pulso diferencial para o eletrodo modificado com a rota RBNHC8, em solução aquosa tampão BR, com varredura anódica de 100 mV s⁻¹ e pH de 1 a 5 (a) e correlação entre E_{pa} versus pH (b).

Com base na Figura 46 (a) pode-se afirmar que se tem o tanino encapsulado pela rota RBNHC8 apresenta um deslocamento do sinal anódico de +544 mV em pH 1 para +270 mV em pH 5. O deslocamento do pico anódico tem uma correlação linear com o pH e, assim, com o envolvimento de 2 íons H₃O⁺ e 2 elétrons, o que pode ser atribuído à conversão do grupo fenólico em semiquinona/quinona, conforme a correlação matemática representada na Equação 20 e no gráfico da Figura 46(b).

$$E_p(\text{anódico}) = -0,068 \text{ pH} + 0,6 \quad (20)$$

O sinal anódico posicionado em -285 mV no pH 1 e em -453 no pH 5, se centrado no tanino oxidado, pode resultar na forma quinona proveniente de um dos fragmentos na forma semiquinona o que envolve um íon H_3O^+ e um elétron.

Analisando os voltamogramas da Figura 45(c), verifica-se que o tanino na rota R2S tem o potencial de pico anódico similar ao Epa2 do tanino puro, quando em pH 5. Por outro lado, com a rota RBNH, o potencial anódico tanino/semiquinona é mais positivo o que é indicativo de uma maior resistência à oxidação. Verifica-se um outro sinal anódico em potencial negativo em -270 mV para R2S e -285 mV para a rota RBNH, além de sinais anódicos na faixa de +100 à -100 mV com baixa intensidade de corrente. A dependência entre os sinais anódicos foi investigada e pode ser verificada na Figura 47 que há deslocamento para valores menos positivo para a oxidação do tanino encapsulado pela rota R2S estando posicionado em potencial positivo em pH mais alto e com um deslocamento para valores mais negativos do sinal anódico, apresentado em valores negativos.

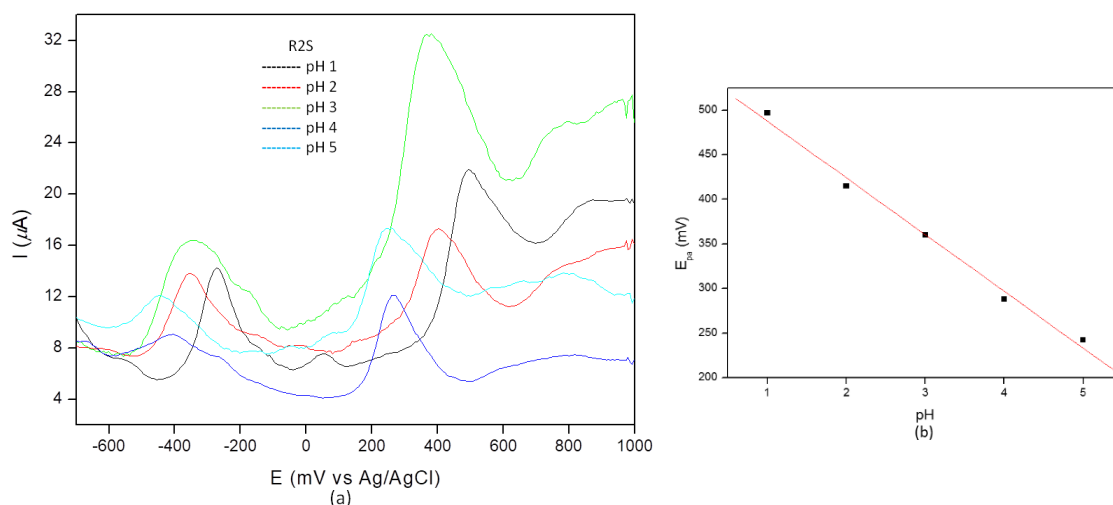


Figura 47. Voltamogramas de pulso diferencial para o eletrodo modificado com a rota R2S em solução aquosa tampão BR, varredura anódica de 100 mV s^{-1} e pH de 1 a 5.

Na Figura 47(a) é possível ver o efeito do pH sobre o sinal anódico para oxidação do tanino quando encapsulado pela rota R2S. Observa-se o deslocamento do sinal de valor de +497 mV, quando pH 1, para +242 mV, quando pH 5. A equação matemática obtida através da curva Epa versus pH (Figura 47(b)) é representada pela

Equação 21. Assim, com base no valor da $tg\alpha$ e o mecanismo proposto é possível propor o envolvimento de 2 íons H_3O^+ e 2 elétrons, também.

$$E_{pa} = -0,063 (\text{pH}) + 0,55 \quad (21)$$

A rota RSB também foi avaliada por voltametria em comparação com o tanino livre WAQ, conforme Figura 48.

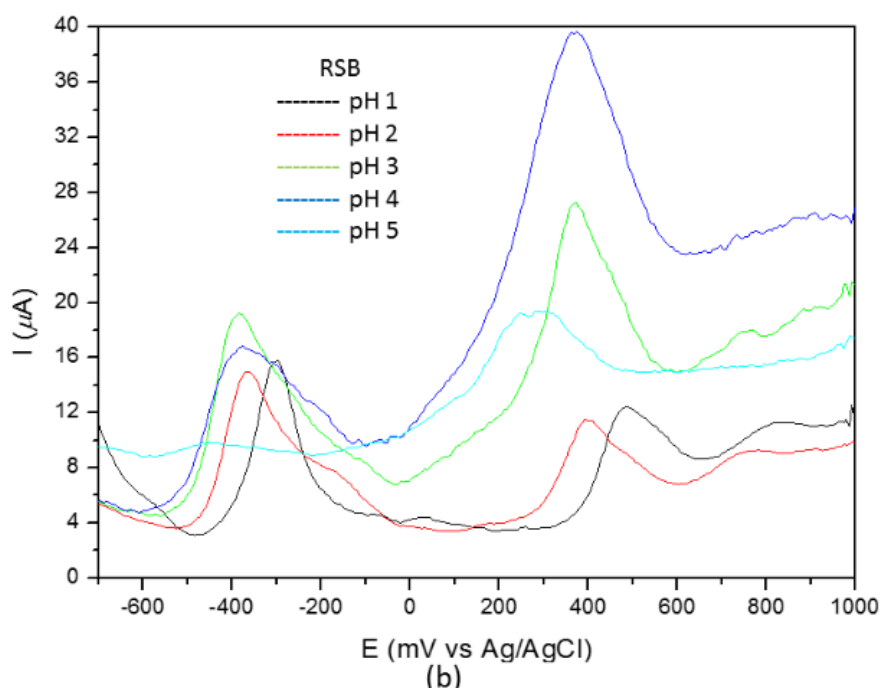
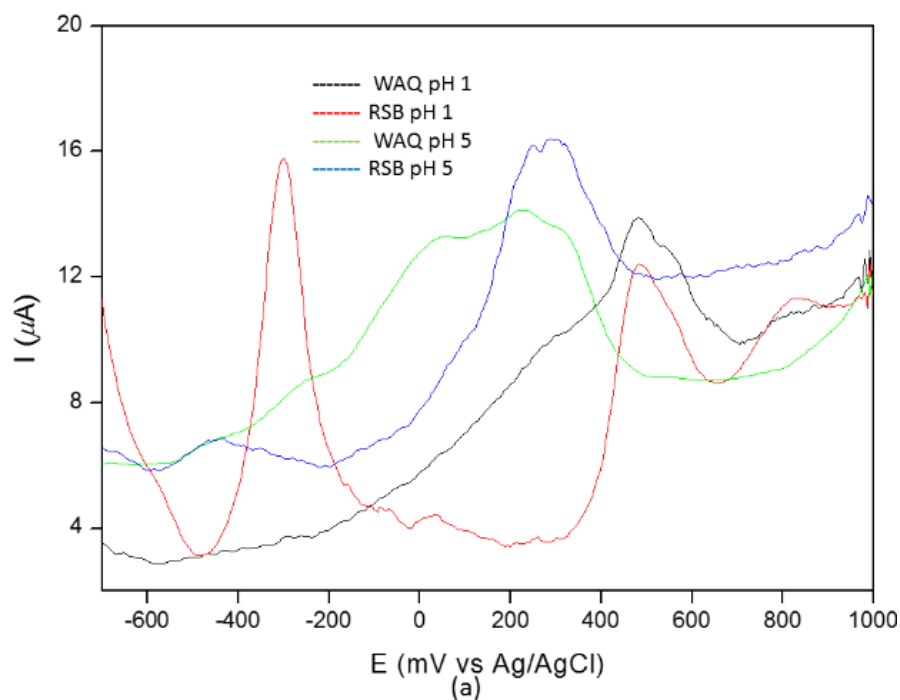
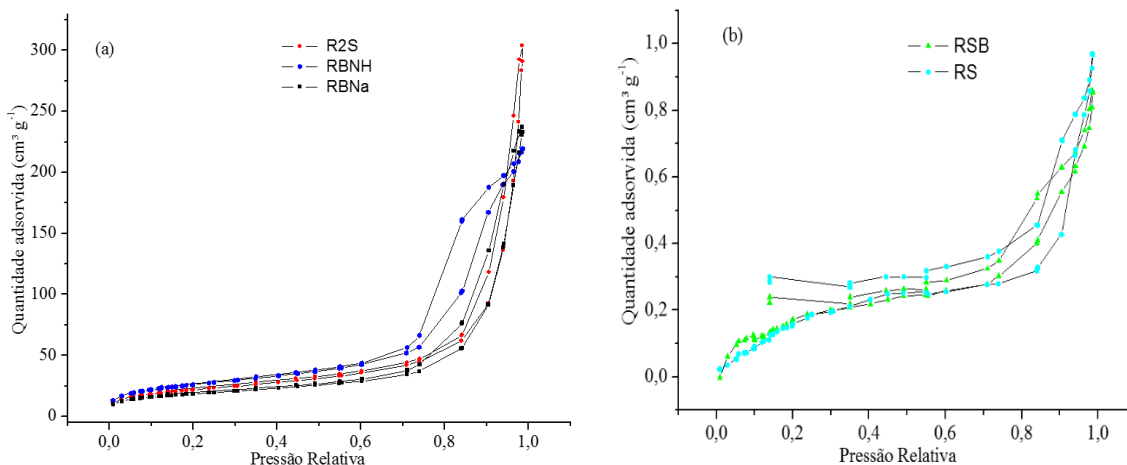


Figura 48. Voltamogramas de pulso diferencial tanino livre WAQ e do eletrodo modificado com a rota RSB em solução aquosa tampão BR, varredura anódica de 100 mV s^{-1} em pH 1 e 5 (a) e de pH 1 até 5 (b).

Conforme Figura 48 (a), a rota RSB apresenta processos de oxidação centrados na molécula do tanino, observáveis tanto em pH 1 quanto em pH 5. Nas curvas de corrente versus potencial para a rota RSB em diferentes pH (Figura 48 (b)) é possível observar um deslocamento de potencial de +477 mV, em pH 1, para +288 mV em pH 5. Verifica-se, após deconvolução das curvas de corrente *versus* potencial, uma correlação linear para Epa *versus* pH com uma $\text{tg}\alpha$ da curva de -50, e pode-se inferir uma razão de 1 para a relação íons H_3O^+ /número de elétrons e, conforme o mecanismo sugere, o envolvimento de 2 íons H_3O^+ e 2 elétrons.

Com o objetivo de entender da morfologia da partícula a fim de relacionar com a performance dos sistemas preparados, foi realizada análise de porosimetria de nitrogênio das diferentes das rotas cujos dados são apresentados a seguir. Na Figura 51 são apresentadas as isotermas, sendo que as mesmas, para melhor visualização, foram agregadas por tipo de síntese com base na capacidade de adsorção do nitrogênio.



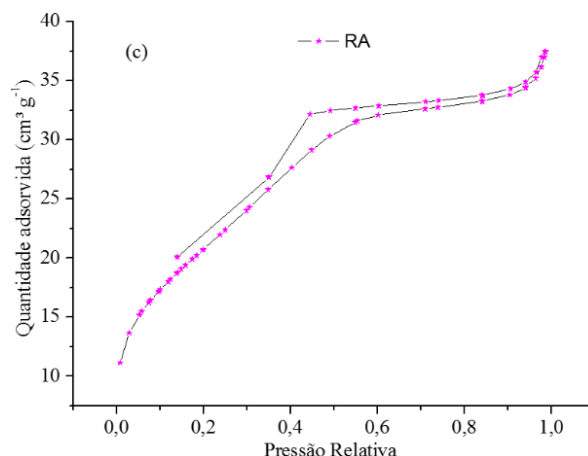


Figura 49. Isotermas de adsorção-dessorção de N₂ do material obtido pelas rotas: (a) *two steps* e básicas; (b) silicatos e, (c) ácida

Conforme pode ser verificado na Figura 49, as isotermas podem ser diferenciadas com base nas rotas de síntese, o que permite concluir que o material obtido pelas rotas básicas (RBNH e RBNa), assim como pela rota R2S se diferenciam em termos texturais do material obtido pelas rotas RS e RSB, bem como a rota RA se diferencia das demais. Cabe salientar que a rota R2S, cuja síntese tem a adição de ácido numa primeira etapa e, a adição da base somente na segunda etapa, tem sua síntese provavelmente controlada pela presença da base, uma vez que a isoterma se assemelha mais às rotas básicas. Examinando os resultados obtidos por MALDI-TOF, pode-se sugerir que provavelmente a síntese pela rota RA é formada predominantemente pela série 1 (proposta 1), citada na discussão de dados do MALDI-TOF uma vez que a isoterma desta rota se diferencia muito da isoterma pela rota R2S. Na comparação do formato da isoterma com a classificação da IUPAC (191) a isoterma da rota RBNH pode ser classificada como IVa, enquanto as demais isotermas encontram-se como uma combinação da IIb e IVa, o que permite identificá-las como isotermas de materiais mesoporosos. Contudo, verifica-se que o material obtido pelas rotas R2S, RBNH e RBNa apresentam maior capacidade de adsorção do que a rota RA e que as rotas RS e RSB, sendo que estas últimas apresentam a menor capacidade de adsorção (Figura 49 (a), (c) e (b), respectivamente). Em todas as isotermas é possível observar a presença de histerese, o que está relacionada com a condensação capilar, sendo que não se observa inflexão bem definida das mesmas além de que as retas de adsorção e dessorção não são paralelas, indicando heterogeneidade na porosidade destes materiais. Assim, na Figura

50 é possível verificar como se encontram distribuídos os poros das amostras em relação às rotas.

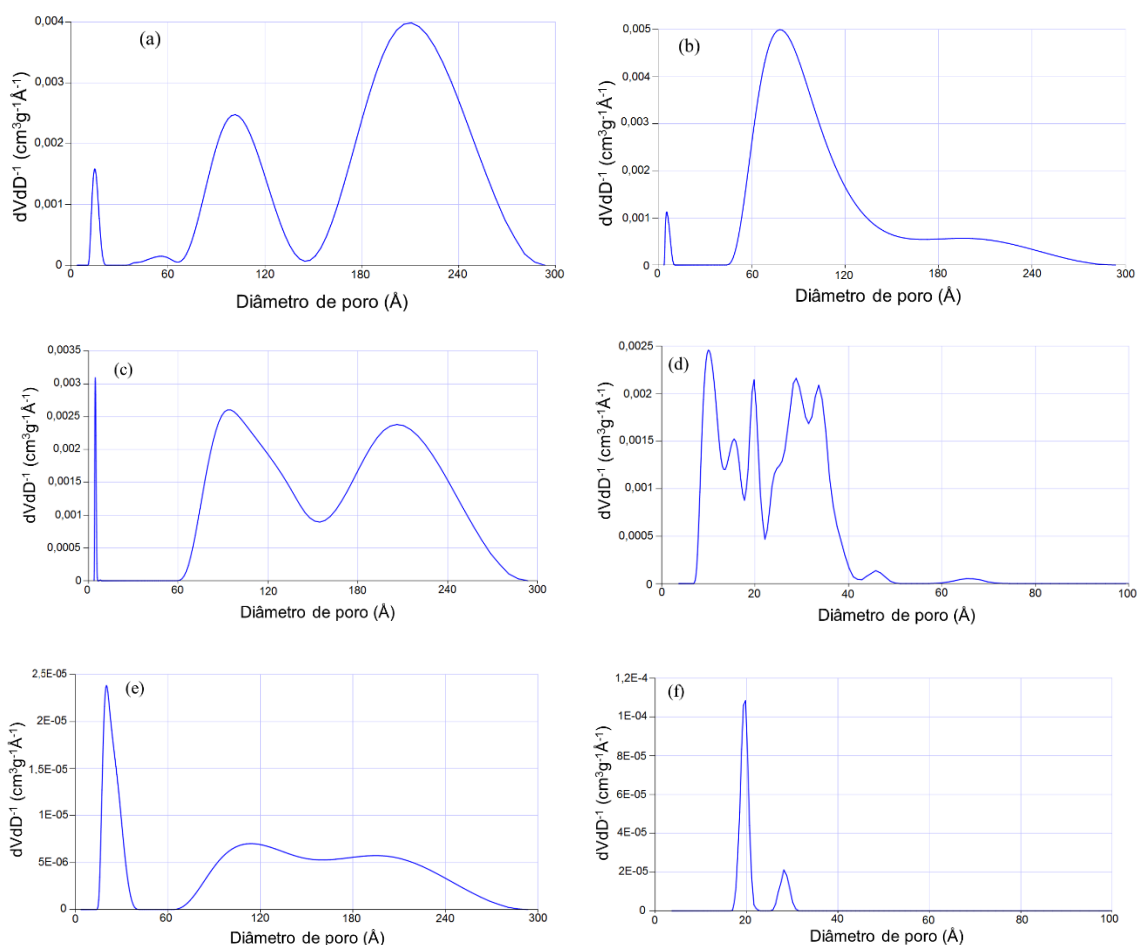


Figura 50. Análise textural das rotas R2S (a), RBNH (b), RBNa (c), RA (d), RS (e) e, RSB (f) pelo método *Non-Local Density Functional Theory* (NLDFT) (192) (193) (194)

Ao observar a distribuição do diâmetro de poros das diferentes rotas é possível constatar que existem microporos em todas as amostras sendo que a rota RSB, Figura 50 (f), apresenta a menor quantidade de microporos. Outra observação, conforme já foi mencionada na análise das isotermas é quanto à heterogeneidade na estrutura de poros, o que pode ser verificado em todas as rotas pela distribuição de poros (análise textural), sendo que a rota RSB apresenta menor heterogeneidade e a R2S o maior volume de poros com diferentes tamanhos, Figura (f) e (a), respectivamente. Conforme a Figura 50 (a), (b), (c) e (e), as rotas R2S, RBNH, RBNa e RS apresentam características semelhantes em termos de estrutura de poros, com um pico bem definido na região de microporos, sendo que o mais estreito se verifica na rota RBNa (b) e mais largo no RS

(e). Chama a atenção ainda que a rota R2S apresenta três regiões definidas de mesoporos, o que não é observado nas demais rotas. A rota RA (d) foi a rota que apresentou a maior diferença de estrutura de poros em comparação com as demais. As rotas RS (e) e RSB (f) são obtidas a partir do mesmo precursor, porém apresentam diferentes regiões de distribuição de poros, muito provavelmente a presença do biftalato de potássio, adicionado à rota RSB, conduziu à diminuição da heterogeneidade dos poros o que resultou em picos mais definidos e menor distribuição de tamanho de poros do que aqueles observados na rota RS, o que pode ter resultado em diferenças no encapsulamento e conseqüentemente na diferença de performance observada para estes dois sistemas.

Na tabela abaixo são apresentados, os diâmetros de poros de cada rota, tanto pelo método BJH quanto pelo método NLDFIT. Estes foram tabulados juntamente com os dados relativos à área e volume de poro de cada rota assim como os resultados obtidos para as rotas de síntese sem a adição do tanino (Pb), conforme Tabela 20.

Tabela 20. Resultados de área específica, diâmetro e volume de poro obtidos por porosimetria de nitrogênio (método BET)

Amostra	Área específica (m ² g ⁻¹)	Diâmetro de poro BJH (Å)	Diâmetro de poro NLDFIT (Å)	Volume de poro (cm ³ g ⁻¹)	Diâmetro médio da partícula (Å)
R2S	76	58 – 247	15 – 209	0,09– 0,47	777
R2S (branco)	467	16 – 21	-	0,21 – 0,23	
RBNH		65 – 143	5 - 205	0,24 – 0,34	647
RBNH (branco)	278	84 – 113	-	0,77 – 0,78	
RBNa	64	79 – 245	5 - 206	0,11 - 0,37	928
RBNa (branco)	208	72 – 158	-	0,84 – 0,85	
RA	74	29 – 32	10 - 34	0,04 – 0,05	800
RA (branco)	685	21 – 28	-	0,21 – 0,36	
RS ^a	0,74	67 - 132	19 - 200	0,0002 – 0,001	81097
RSB ^a	0,65	68 - 101	19 - 28	0,001	92996

a: rotas sem resultados de BET para o branco devido à problemas na determinação da porosimetria

Como pode ser verificado na Tabela 20, a adição de tanino às rotas de síntese leva à diminuição da área específica. O diâmetro de poro também alterou, sendo que a menor alteração foi na rota ácida (RA) enquanto nas demais rotas esta adição levou ao aumento do diâmetro de poro. O aumento mais significativo foi observado para a rota R2S. Assim, pode-se afirmar que, conforme esperado, a presença do tanino no meio reacional afeta a síntese de forma diferente, conforme a rota. Desta forma se observa

que houve um aumento na dispersão dos tamanhos de poros, o que pode ser melhor identificado pelo método NLDFIT, salientando, por este método, a similaridade existente entre as rotas R2S, RBNH e RBNa, já verificada anteriormente nas isotermas (Figura 43(a)). O volume de poro também alterou em todas as rotas para valores menores, com exceção à rota ácido-base (R2S) na qual foram obtidos tanto poros com volumes inferiores à Pb quanto com volumes superiores, diferenciando, por esta característica, este material ao material obtido pelas demais rotas. A área específica tem sido relacionada ao tempo e à temperatura de geleificação, sendo que a menor temperatura e o maior tempo de geleificação deve produzir sílicas com maior área específica ⁽¹⁹⁵⁾. Contudo, neste estudo, não foi possível observar esse efeito uma vez que as rotas mais lentas são aquelas com precursor silicato, as quais foram produzidas com temperatura superior às rotas com precursor TEOS, assim as rotas silicato apresentaram a menor área específica com a adição do tanino. Estas rotas (RS e RSB) apresentaram tamanho de partícula muito superior às demais rotas, bem como um volume de poro muito pequeno. Amud e colaboradores, ao encapsular ciclomaltodextrina usando processo sol-gel, em rota ácido-base com TEOS como precursor de sílica, observaram que a área específica foi reduzida, mas não observaram alteração significativa no diâmetro e no volume de poro ⁽¹⁹⁶⁾. Semelhantemente, a rota R2S, que apresentou um dos melhores resultados como inibidor de corrosão, também apresentou redução na área específica, e a menor alteração no volume de poro, contudo o diâmetro de poro foi maior com a adição do tanino.

O menor volume de poro verificado na rota RSB pode indicar o quando o tanino presente neste sistema fica exposto e, provavelmente por isso os valores de E_{pa} (+ 477 mV) e o valor de $tg\alpha$ (50 mV) foram inferiores àqueles observados inclusive para o tanino livre, cujo E_{pa} e $tg\alpha$ foram de +480 mV e 55 mV, respectivamente. Na rota R2S, a qual apresentou maior volume de poro, também apresentou maior resistência à transferência de elétrons, uma vez que estes valores (E_{pa} e $tg\alpha$) foram de +497 mV e 63 mV, respectivamente.

O material obtido nas sínteses foi também avaliado pelo espalhamento de raios X de baixo ângulo (SAXS) a fim de, caracterizando a microestrutura, observar a

diferença entre as diferentes rotas de síntese. Assim, os perfis de SAXS de cada rota são apresentados na Figura 51.

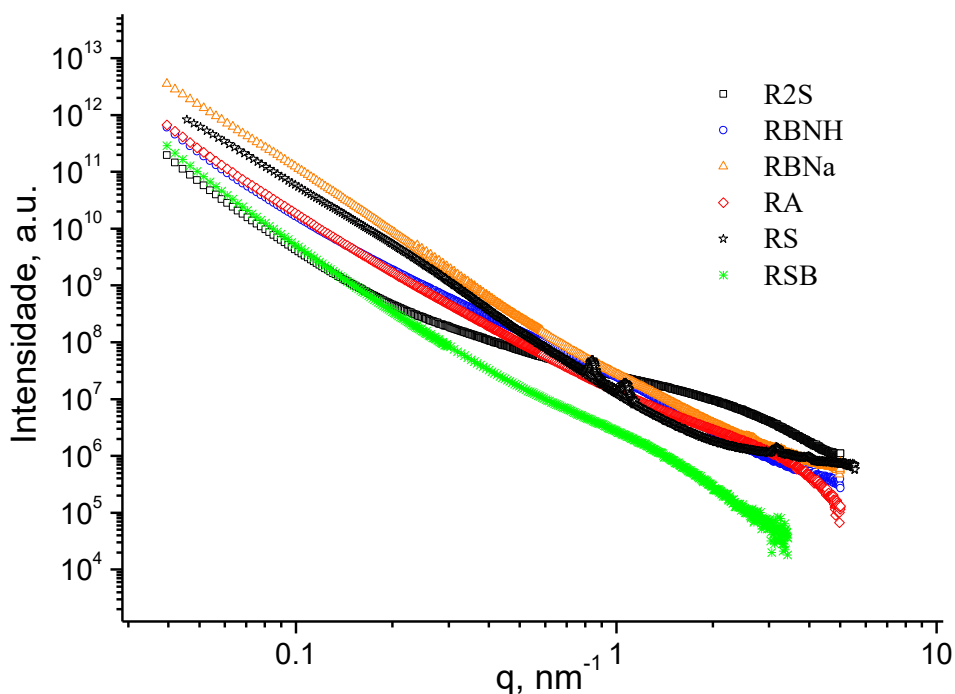


Figura 51. Curvas de intensidade de espalhamento de todas as rotas.

Conforme Figura 51 é possível verificar que as seis rotas de síntese apresentam curvas de intensidade de espalhamento com perfis diferentes. Conforme Wijen⁽¹⁹⁷⁾, as extremidades, tanto à esquerda quanto à direita, da região linear na curva de espalhamento do SAXS, são regiões indicativas do tamanho do agregado e da partícula primária, respectivamente. Assim, a região intermediária nos fornece uma ideia do crescimento da partícula e/ou formação dos fractais. Os perfis diferentes observados na Figura 45 evidencia que o crescimento da partícula/agregado ocorre de forma diferente entre as rotas. Assim, para melhor visualização da formação/estrutura dos fractais, as curvas de espalhamento da intensidade em relação ao vetor q são apresentadas individualmente para cada rota, juntamente com os respectivos ajustes, conforme Figura 52.

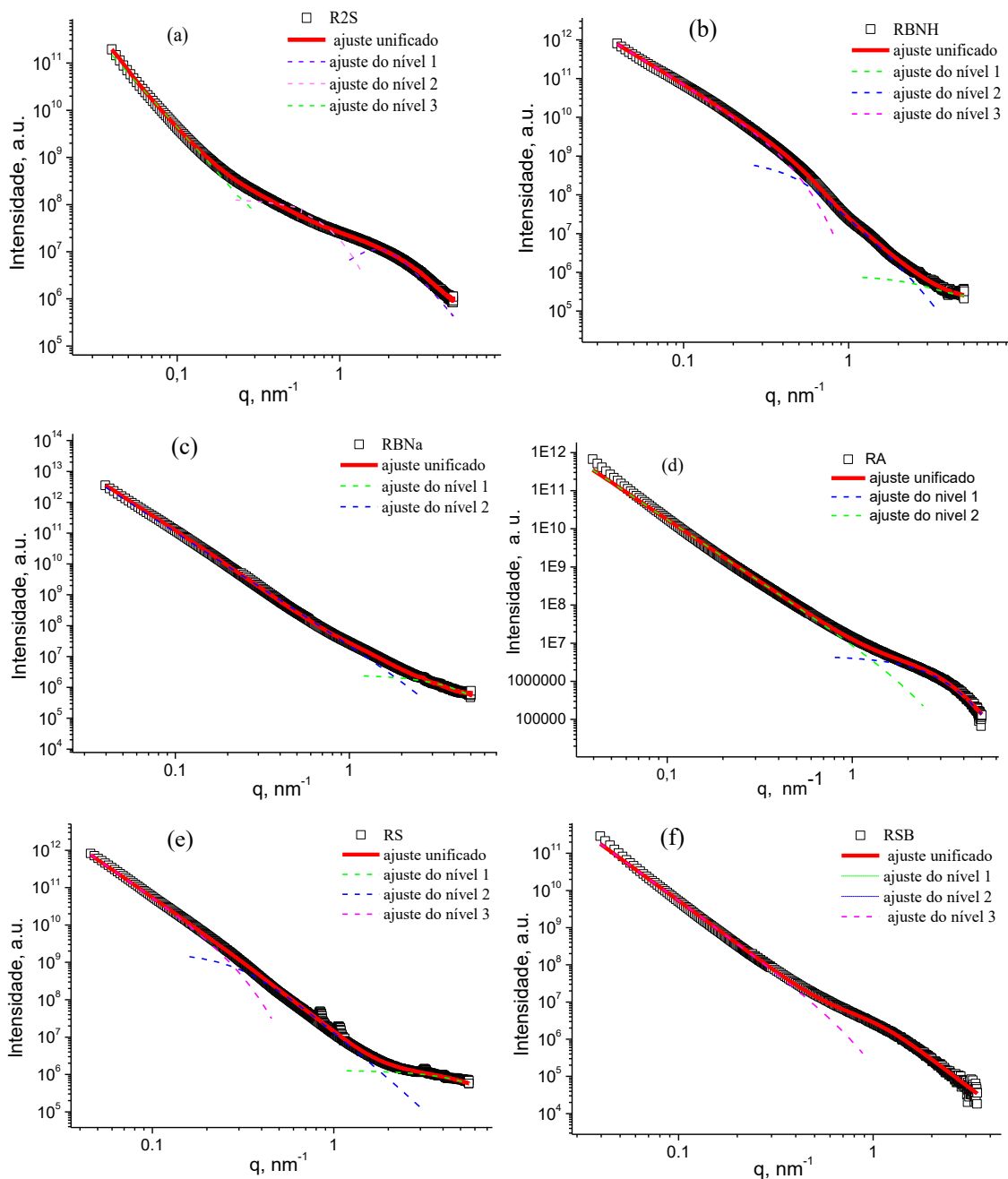


Figura 52. Curvas de intensidade de espalhamento das rotas R2S (a), RBNH (b), RA (c), RS (d) e RSB (e).

Na Figura 52 é possível verificar que as rotas RA e RBNa apresentaram apenas dois níveis de organização, sendo um deles próximo ao máximo valor de q , o qual está relacionado a Lei de Guinier e, portanto com a partícula primária. O segundo nível atende a Lei de Porod, ou lei das potências, o qual foi observado entre o nível relativo a Guinier em direção aos valores de q mínimo. As demais rotas apresentaram três níveis

de organização, existindo nestas duas regiões de Guinier, em direção aos valores máximos de q .

Nos sistemas preparados pelas rotas RBNa e RA, assim como RS, observa-se que o gráfico, na maior parte de sua extensão, em direção aos valores de q mínimo não apresentam desvio da dispersão da lei de potência, indicando que as partículas que formam os fractais são monômeros de pequenos oligômeros (partícula primária) se mantém constante durante a etapa de formação de agregados. Por outro lado, pela avaliação da Lei de Guinier observa-se mais claramente a existência de duas populações de nanomateriais, nas rotas R2S, RSB e RBNH. Com base nisto pode-se afirmar que entre as rotas preparadas estas três apresentaram maior dispersão.

Como no segundo nível (RA, RBNa) e no terceiro nível (demais rotas), em baixos valores de q , é possível observar que a lei das potências é atendida, foi realizado o cálculo da dimensão fractal dos agregados formados à partir das partículas primárias⁽¹⁹⁸⁾, os quais são apresentados na Tabela 21 e correlacionados com a performance obtida por EIE.

Tabela 21. Parâmetros dos perfis de SAXS das diferentes rotas de síntese correlacionadas com a eficiência de inibição.

Amostra	Capacitância ($\mu\text{F cm}^2$)	Rp1 (nm)	Dp (nm)	Rp2 (nm)	Porod ($q_{\text{máx}} - q_{\text{min}}$)
R2S	0,601	1,74	2,25	2,70	-2,8 – -3,8
RBNH	3,91	0,499	0,645	4,04	-2,9 – -2,5
RBNa	4,54	0,449	0,560	-	-3,7 – -3,7
RA	6,37	0,700	0,903	-	-3,2 – -3,2
RS	5,17	0,303	0,391	2,43	-3,4 – -3,4
RSB	6,02	1,36	1,75	2,16	-3,9 – -3,9

Rpn = Raio da partícula do n ésimo nível de agregação; Dp = diâmetro da partícula primária.

Apenas nos sistemas R2S e RBNH foram observadas modificação na Lei das potências (Porod), sendo que essa modificação é bem mais definida para a rota R2S que altera de -3,8 para -2,8, o que indica a presença de dois mecanismos de formação de cadeia. A superfície do material obtido pela rota RSB é aquela que mais se aproxima de uma superfície lisa, sendo que os demais materiais apresentaram superfície fractal rugosa⁽¹⁹⁹⁾ com valores de Porod que oscilam de 3,9 (RBS) até 2,5 (RBNH).

A dimensão fractal também tem sido relacionada com a densidade aparente, considerando que D_f relaciona r_0 (raio da partícula primaria), D (densidade) e E (distância), assim sendo uma maior dimensão fractal pode ser compreendida como uma menor densidade. Em sistemas obtidos com sílica pura a “densificação” (aumento da densidade) tem sido relacionado com a diminuição dos grupos hidroxilas e o aumento das ligações Si-O-Si, contudo, aqui também é necessário considerar a presença do tanino. Os resultados da Tabela 21 mostram que a rota RBNH produziu material com maior densidade e as demais rotas apresentam densidade menor. Considerando que as rotas silicato (RS e RSB) apresentaram o mesmo valor de D_f na avaliação de regiões distintas da curva de SAXS, enquanto que R2S e RBNH apresentaram valores diferente para as regiões diferentes, pode-se entender que no primeiro caso tem-se apenas um mecanismo de formação da partícula, e no segundo caso (para as rotas R2S e RBNH) o material produzido com densidades diferentes pode ser relacionado com mecanismos diferentes.

As duas rotas de síntese que apresentaram menor performance na EIE foram aquelas que apresentaram estrutura composta por apenas dois níveis de organização o que pode ser verificado pelos níveis de ajuste na curva de intensidade de espalhamento. Assim, os dois níveis de crescimento da partícula, observados na análise de SAXS, confirmam a proposta 1 da série 1 de estrutura citada e observada na análise de MALDI, para a rota RA.

5.2.4.4 Comparativo entre as rotas com melhor desempenho: R2S e RSB

Entre as rotas estudadas foi possível observar que as rotas R2S e RSB apresentaram performance superior às demais. As etapas abaixo descrevem a avaliação realizada para definir a rota a ser preparada para a próxima etapa de testes. Sendo que as rotas citadas foram comparadas com o tanino livre, como pode ser verificado no diagrama de Bode apresentado na Figura 53.

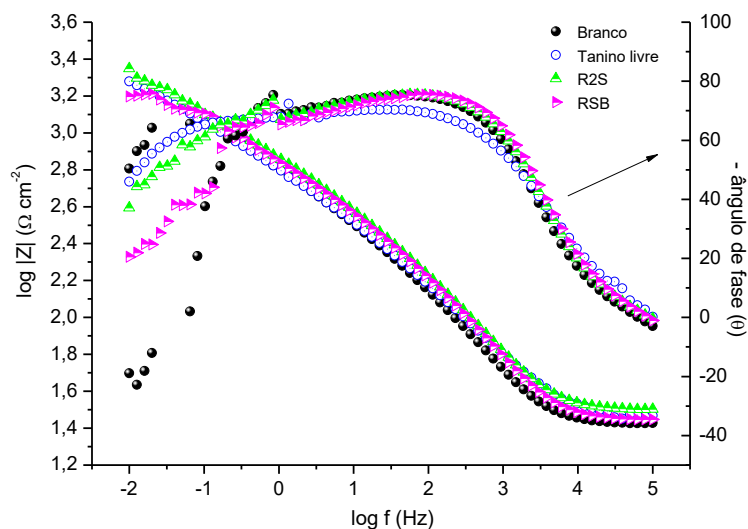


Figura 53. Diagrama de Bode da liga AA5052 em NaCl 3,5% (branco) e na presença de tanino livre e do material sintetizado pelas rotas R2S e RSB contendo $1,0 \text{ g L}^{-1}$ de tanino em 1 h de imersão.

Observando o gráfico $\log |Z| \times \log f$ (Figura 55), verifica-se que a performance de ambas as rotas (R2S e RSB) é semelhante àquela observada para a liga AA 5052 em tanino livre, sendo que a rota R2S apresentou performance levemente superior. Em relação ao diagrama de ângulo de fase, observa-se que as duas rotas apresentam o mesmo perfil nas altas frequências, sendo este superior àquele observado para o tanino livre. Já nas baixas frequências, a rota R2S é mais semelhante ao resultado obtido com tanino livre, quando comparado com a rota RSB. Assim, pode-se concluir que o tanino encapsulado por estas rotas não perde a propriedade como inibidor à corrosão da liga AA 5052.

A fim de melhor entender o mecanismo de inibição das rotas que apresentaram melhor resultado, foi feita a simulação do circuito equivalente (CE) para três diferentes tempos (1 h, 24 h e 7 dias de imersão dos corpos de prova na solução eletrolítica), Figura 54. Os parâmetros extraídos dos CE, tanto para o branco (Pb) quanto para as soluções contendo tanino estão reportados na Tabela 22.

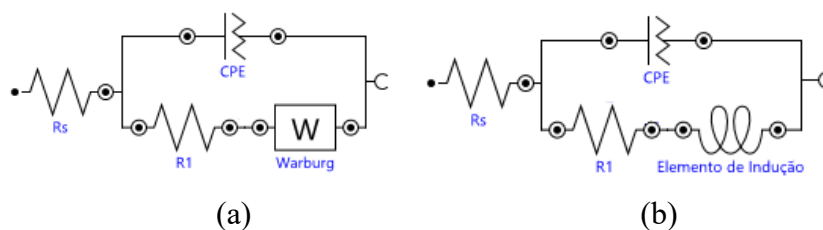


Figura 54. Circuito equivalente usado na simulação das rotas (a) R2S e RSB (com tanino encapsulado); (b) Pb NaCl (apenas NaCl 3,5 %), Pb R2S e Pb RSB (rotas sem tanino), vide Tabela 22.

Em relação ao CE, cabe salientar que CPE (constante do elemento de fase) é definido por:

$$Z_{CPE} = Y0^{-1} (j\omega)^{-n} \quad (22)$$

onde $Y0$ é o módulo $j^2 = -1$, que é um número imaginário, ω é a frequência e n representa o desvio do CPE, sendo que: quando $n=1$, o CPE representa um capacitor puro; $n=0$, uma resistência pura; $n= -1$, um indutor puro⁽²⁰⁰⁾.

Tabela 22. Parâmetros de EIE para as rotas RSB e R2S após 1 h, 24 h e 7 dias de imersão do metal na solução eletrolítica.

Amostra	Ecorr (V x ECS)	Rs ($\Omega \text{ cm}^2$)	CPE $\mu\text{F cm}^{-2} \text{s}^{n-1}$	n	R1 (k $\Omega \text{ cm}^2$)	Warburg (k $\Omega \text{ cm}^{-2}$)	L (H cm^2)
RSB	1 h	-0,77±0,01	10,8	0,83	182	7,14	-
	24 h	-0,77±0,04	11,0	0,87	363	0,13	-
	7 d	-0,77±0,04	11,0	0,85	134	0,14	-
Pb RSB	1 h	-0,74±0,01	10,7	0,80	17,5	-	120
	24 h	-0,74±0,01	10,4	0,85	30,8	-	250
	7 d	-0,75±0,02	9,1	0,82	10,4	-	450
R2S	1 h	-0,83±0,01	13,3	0,89	168	100	-
	24 h	-0,75±0,01	11,7	0,84	163	35,7	-
	7 d	-0,76±0,01	8,3	0,88	73,0	11,9	-
Pb R2S	1 h	-0,74±0,01	11,4	0,89	6,2	-	110
	24 h	-0,75±0,01	11,3	0,85	40,0	-	-
	7 d	-0,77±0,02	10,5	0,84	26,0	-	250
Pb NaCl	1 h	-0,75±0,01	10,2	0,86	18,2	-	4,81
	24 h	-0,74±0,05	9,3	0,86	66,6	-	-
	7 d	-0,75±0,02	11,9	0,88	10,7	-	1,73

Conforme pode ser verificado na Tabela 22, o valor de potencial de circuito aberto (Ecorr) se mostrou estável nos diferentes meios eletrolíticos, quer apenas em NaCl quer em presença do material sintetizado, com exceção da amostra R2S no tempo de 1 h, o qual apresentou o menor valor de Ecorr. Os valores de Ecorr em torno de -0,75

V são coerentes com aquele reportado pela National Association of Corrosion Engineers, ao diferenciar as ligas de alumínio ⁽²⁰¹⁾. Conforme o citado trabalho, a principal diferença no Ecorr está relacionada com a presença de outros elementos na liga de alumínio ⁽²⁰¹⁾. A resistência da solução (Rs) também não apresentou variação significativa, quando o inibidor foi adicionado ao meio eletrolítico, o que indica que esta resistência é majoritariamente proveniente do NaCl 3,5%. O valor de n em cerca de 0,8 indica que não se tem um capacitor ideal. Assim, o CPE foi atribuído à dupla camada, e estes valores podem ser relacionados com a adsorção do inibidor sobre a superfície metálica ⁽²⁰²⁾, sendo inversamente proporcional. Em seu trabalho, Abd-el-Naby *et al.* ⁽¹⁰⁶⁾, observaram que a capacitância do branco foi superior àquela observada nos sistemas contendo o inibidor. Neste trabalho também é observada esta tendência para os tempos de imersão de 1 h e 24 h, comparando o valor da CPE do branco (contendo apenas NaCl 3,5 %) com os resultados obtidos para as rotas tanto com inibidor quanto sem o mesmo, exceto para o branco da rota RSB em 1 h. Observando os valores de capacitância dos sistemas preparados com a síntese sem tanino, como no caso da amostra Pb R2S, pode-se entender que a própria sílica pode ser adsorvida sobre a superfície do metal. Nas amostras contendo tanino, além da resistência R1, a qual foi atribuída à resistência de transferência de carga, observa-se também resistência Warburg, a qual está relacionada a processos difusionais que ocorrem no sistema em estudo. Assim, pode-se entender que, quando na presença de tanino, o mecanismo de inibição não é controlado apenas pelo processo de transferência de carga, mas também por processos difusionais. Nas amostras sem tanino, não se observa outra resistência além de R1, ou seja, não se verifica um segundo arco capacitivo. Desse modo, comparando os resultados de R1 quando na presença do tanino e em relação ao branco, indicam claramente que o tanino está interagindo com a superfície do metal e provavelmente com a camada de óxido formada sobre o mesmo retardando o processo de oxidação do metal, sendo que, na rota RSB observa-se o maior valor de Warburg (σ) para 1 hora de imersão do corpo-de-prova, enquanto para a rota R2S, o valor de σ vai diminuindo lentamente, ao longo do tempo de imersão. Os resultados obtidos para ambas as rotas demonstram que a capacidade inibidora das mesmas se mantém ao longo do tempo medido (7 dias).

Ainda que a variação da EI com o pH não tenha sido o objeto de estudo do presente trabalho, pode ser que somada a rota de síntese com o pH de trabalho tenha resultado numa condição de ótima proteção e, por consequência, num alto valor de EI. A EI obtida pode ser relacionada com a formação de uma eficiente camada ou filme protetor de corrosão para a liga em estudo, uma vez que a resistência à polarização está relacionada à formação de uma camada ou filme inibidor sobre a superfície metálica.

Com base nos resultados obtidos neste capítulo, o material preparado pela rota R2S foi escolhido para ser aplicado como aditivo em tinta para preparar revestimento de placas metálicas (AA 5052) para verificar o desempenho em relação a corrosão.

Capítulo 5.3 – Avaliação da performance do revestimento preparado com tanino encapsulado incorporado à tinta

A adição do sistema preparado (tanino encapsulado) constitui uma possibilidade de aplicação tecnológica desses materiais. Os resultados de espectroscopia de UV-vis de lixiviação do inibidor presente nas cápsulas sintetizadas pela rota sol-gel apontam que a lixiviação do inibidor não é imediata, assim se espera que ao estar incorporado num revestimento, por exemplo, numa tinta, já encapsulado, a resposta como inibidor seja de longo termo. Assim, neste capítulo são apresentados os resultados obtidos ao longo do tempo, após revestir as placas da liga de alumínio AA 5052 com tinta base solvente e tinta base água, ambas com e sem o tanino, tanto na forma livre quanto encapsulado.

Segundo a avaliação apresentada no Capítulo 5.2 desta tese, a rota R2S apresentou melhor desempenho e assim foi escolhida para ser adicionada em tinta base solvente e em tinta base água. Também foi avaliada a rota R2SC8 (diferenciando da rota R2S pela adição de um segundo silano). A introdução deste sistema está relacionada com o fato de que a adição de um segundo silano (C8) na síntese sol-gel aumenta a de hidrofobicidade, o que pode ter impacto positivo na propriedade barreira do revestimento.

No estudo de revestimentos contendo inibidor, um parâmetro importante é verificar a atividade do mesmo quando na presença de defeitos ou de porosidade excessiva no revestimento, avaliando o retardo da corrosão pela ação do inibidor. Buscando simular uma condição crítica o que se faz é gerar um defeito artificial no corpo-de-prova em estudo ⁽²⁰³⁾. Considerando o tanino encapsulado, o defeito artificial, gerado no corpo-de-prova também é uma técnica utilizada para avaliar o caráter *self healing* desse tipo de inibidor de corrosão ^(204,205). Assim, o defeito gerado nas amostras em estudo foi feito com um risco no revestimento em formato de X, como citado na literatura ⁽¹⁴³⁾, expondo desta forma o metal.

5.3.1 Espessura do revestimento obtida com relógio comparador

A espessura da camada de revestimento foi medida com relógio comparador

Mitutoyo. A espessura da camada de revestimento variou conforme o tipo de tinta e do revestimento. A diferença de espessura, ainda que usada a mesma técnica para o revestimento, muito provavelmente está relacionada com a viscosidade da tinta, a qual não foi controlada neste trabalho.

5.3.1.1 Amostras revestidas com a tinta base solvente

As amostras pintadas com a tinta base solvente tanto sem tanino quanto com tanino livre ficaram com a mesma espessura que foi de $0,11 \pm 0,01$ mm. As amostras revestidas com o tanino encapsulado apresentaram $0,24 \pm 0,01$ mm e $0,34 \pm 0,08$ mm para R2S e R2SC8, respectivamente.

5.3.1.2 Amostras revestidas com a tinta base água

A espessura da camada de revestimento, nas amostras preparadas com a tinta base água, sem tanino (considerada como branco) foi de $0,14 \pm 0,04$ mm e quando preparada com tanino livre foi de $0,18 \pm 0,04$ mm. Nas amostras preparadas com a adição do material encapsulado à tinta base água, a espessura foi de $0,45 \pm 0,09$ mm e $0,67 \pm 0,09$ mm para R2S e R2SC8, respectivamente.

5.3.2 Determinação do potencial de circuito aberto

A estabilidade do sistema de medição, contendo os três eletrodos em ambiente salino, considerando o eletrodo de trabalho com o revestimento, foi verificada pela medida de potencial de circuito aberto (PCA) ou $E_{corr}^{(144)}$ e, apresentado no gráfico da Figura 55.

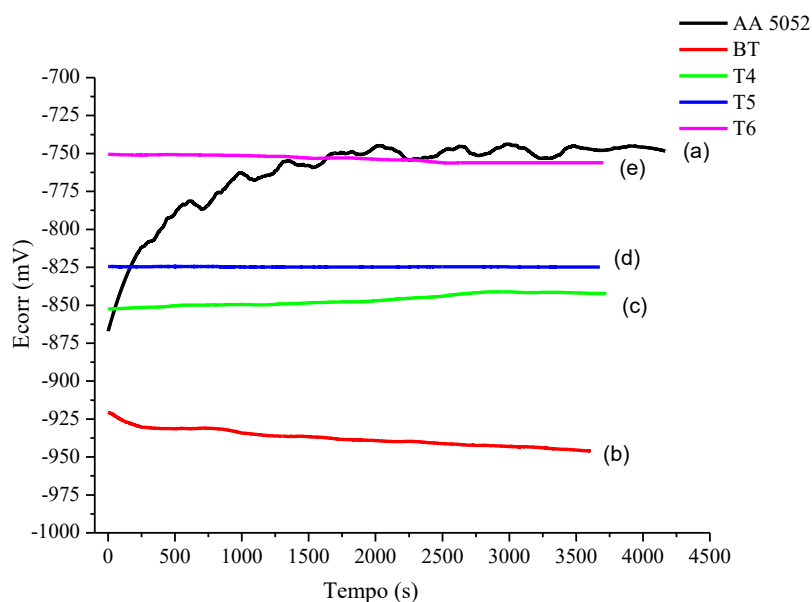


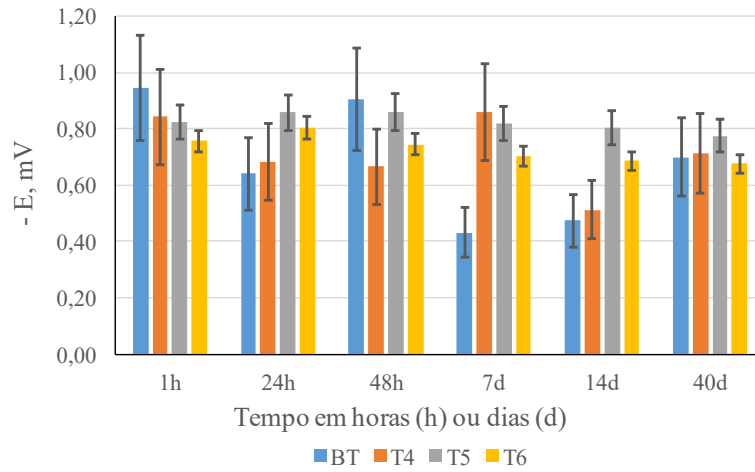
Figura 55. Curvas de potencial de corrosão (E_{corr}) dos eletrodos de trabalho em relação ao eletrodo de referência (ECS), ao longo do tempo de imersão, na presença de NaCl 3,5 % (m): sem revestimento (a) e com revestimento (b) BT; (c) T4; (d) T5 e (e) T6.

Com base na Figura 55, é possível verificar que a partir de cerca de 2700 s todas as amostras estão estabilizadas, sendo que, as amostras T5, revestimento contendo o inibidor R2S, e T6, revestimento contendo o inibidor R2SC8, amostras (d) e (e), respectivamente, não apresentaram variação significativa ao longo de todo o tempo de medição. Este comportamento pode ser relacionado com a característica do revestimento. Um revestimento menos poroso pode estar favorecendo a mais rápida estabilização do sistema, uma vez que a amostra T5 foi revestida com a tinta contendo tanino encapsulado e a amostra T6 com o tanino encapsulado em um sistema contendo um segundo silano. Assim, esta análise permite verificar que as análises de impedância podem ser realizadas a partir de 50 min de imersão. O aumento do E_{corr} da liga de alumínio AA 5052, quando sem revestimento, em cerca de 120 mV está relacionado com o filme passivo resultante da camada natural de óxido que se forma sobre a liga de alumínio⁽²⁰⁶⁾.

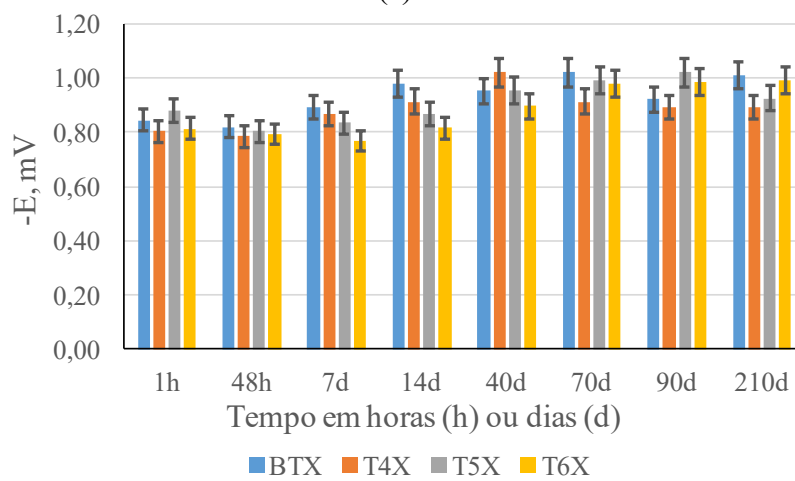
O potencial de circuito aberto tem sido considerado como um método simples e barato para avaliar a propriedade barreira de amostras com revestimento^(207,208). É possível verificar que o valor do potencial de circuito aberto obtido nestas medidas se

diferenciou conforme o tipo de revestimento aplicado aos mesmos. A amostra T6 apresentou E_{corr} semelhante à liga de alumínio sem revestimento (- 0,75 V e - 0,76 V, respectivamente). Na comparação entre as amostras com revestimento, a amostra BT (considerada como branco por ter apenas a tinta comercial) teve $E_{corr} = -0,95$ V, enquanto o potencial das demais amostras foi deslocado no sentido catódico em cerca de 100 mV, 120 mV e 190 mV para as amostras T4, T5 e T6, respectivamente. Este resultado entre os sistemas revestidos sugere que a presença do tanino torna o potencial menos ativo ⁽²⁰⁹⁾ diminuindo a tendência à corrosão do material após o revestimento. Como a diminuição do E_{corr} segue na seguinte ordem: revestimento com R2SC8 < R2S < tanino livre verifica-se que o aumento na complexidade do sistema diminuiu a tendência à corrosão. Esse comportamento sugere um mecanismo catódico de inibição ⁽²¹⁰⁾, sendo que o deslocamento no sentido catódico já havia sido observado na avaliação exploratória. Considerando que essa é uma medida da eficácia da propriedade barreira, pode-se afirmar que o aumento da complexidade do revestimento dificulta a permeação da água, ou do eletrólito, através do revestimento, dificultando o acesso do mesmo à superfície metálica. O maior deslocamento, observado para a amostra T6, pode estar relacionado com um efeito sinérgico relativo à presença do tanino encapsulado e também à funcionalização do sistema de encapsulado devido à adição do TEOS, do segundo silano. Assim como neste trabalho, Aroguz *et al.* observaram um deslocamento no sentido negativo do E_{corr} das amostras com revestimento, o qual foi a base de sol-gel, em relação à liga metálica sem revestimento ⁽²¹¹⁾.

O potencial de circuito aberto (PCA) também foi monitorado ao longo do tempo, tanto nos corpos-de-prova sem corte em X quanto naqueles com corte. Na Figura 56 são apresentados os resultados de potencial em relação ao eletrodo padrão de calomelano saturado (EPC) obtidos nas amostras com revestimento à base solvente com e sem o corte em X.



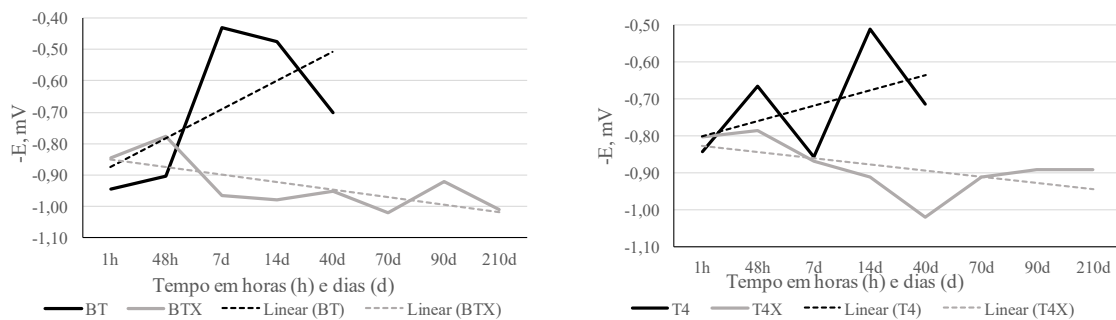
(a)



(b)

Figura 56. Potencial de circuito aberto (PCA) ao longo do tempo para as amostras com revestimento somente a tinta (BT), tinta mais tanino livre (T4), tinta mais R2S (T5) e, tinta mais R2SC8 (T6), sem corte em X (BT, T4, T5, T6) e com corte em X (BTX, T4X, T5X, T6X), indicando a variação entre medidas.

Na Figura 57 são apresentados os resultados de E_{corr} ao longo do tempo por amostra revestida, com o objetivo de verificar a tendência do mesmo.



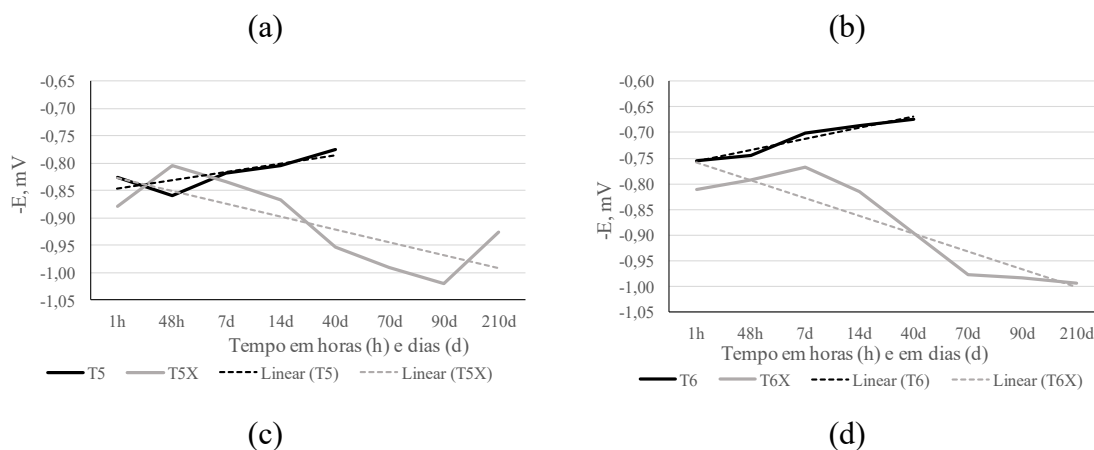


Figura 57. Potencial de circuito aberto (E_{corr}) ao longo do tempo para as amostras com revestimento somente a tinta (BT), tinta mais tanino livre (T4), tinta mais R2S (T5) e, tinta mais R2SC8 (T6), sem corte em X (BT, T4, T5, T6) e com corte em X (BTX, T4X, T5X, T6X), apresentado com a linha de tendência (linear).

O acompanhamento do potencial de circuito aberto, E_{corr} , ao longo do tempo evidencia que as amostras com o corte em X apresentaram menor dispersão na variação do potencial de circuito aberto, o que pode ser observado pela Figura 56(b) em comparação com a Figura 56(a). Dispersões em resultados obtidos nas medidas eletroquímicas têm sido relacionadas com a não homogeneidade da superfície, contudo, considerando que a dispersão dos resultados diminuiu para as amostras T5 e T6, as mesmas podem estar relacionadas com a porosidade da camada de revestimento (208). Conforme pode ser verificado pela variação entre resultados (barra de erro) nas Figuras 56(a) e 56(b), não é possível verificar uma diferença significativa entre as amostras, uma vez que os resultados estatisticamente são semelhantes.

Ao comparar o E_{corr} de cada amostra individualmente com e sem o corte, verifica-se tendência no sentido catódico para as amostras sem corte, enquanto que as amostras com corte apresentaram tendência para o sentido anódico, esta tendência já tem sido reportada na literatura⁽²¹²⁾. É possível observar que as amostras contendo material encapsulado no revestimento apresentaram menor variação do E_{corr} (amostras T5 e T6). Nas amostras com corte, apesar da diminuição do potencial ao longo do tempo, pode-se observar que essa queda diminuiu a partir de 90 dias, o que é mais evidente na amostra T5X. Esse comportamento pode estar relacionado com o início da liberação do inibidor que se encontra encapsulado no material. Contudo, para

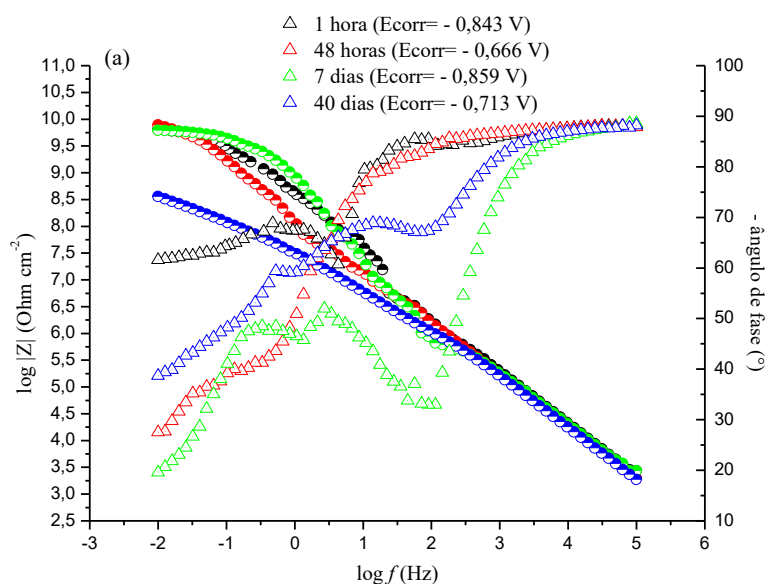
confirmação do mesmo se faz necessário testes com tempo de duração mais longo.

5.3.3 Avaliação da performance do revestimento por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)

As superfícies metálicas com revestimento apresentam, normalmente, uma maior complexidade para a avaliação dos diagramas resultantes da medida de impedância eletroquímica. Nestes casos, o diagrama de Bode se mostra mais sensível às alterações no sistema (metal/revestimento)⁽²¹³⁾, assim, são apresentados, a seguir, apenas estes diagramas.

5.3.3.1 Revestimento com tinta base solvente

A fim de verificar o comportamento eletroquímico a liga de alumínio AA5052 revestida com tinta à base solvente contendo ou não tanino, tanto livre quanto encapsulado, foram realizadas EIE ao longo de 40 dias, conforme apresentado na Figura 58.



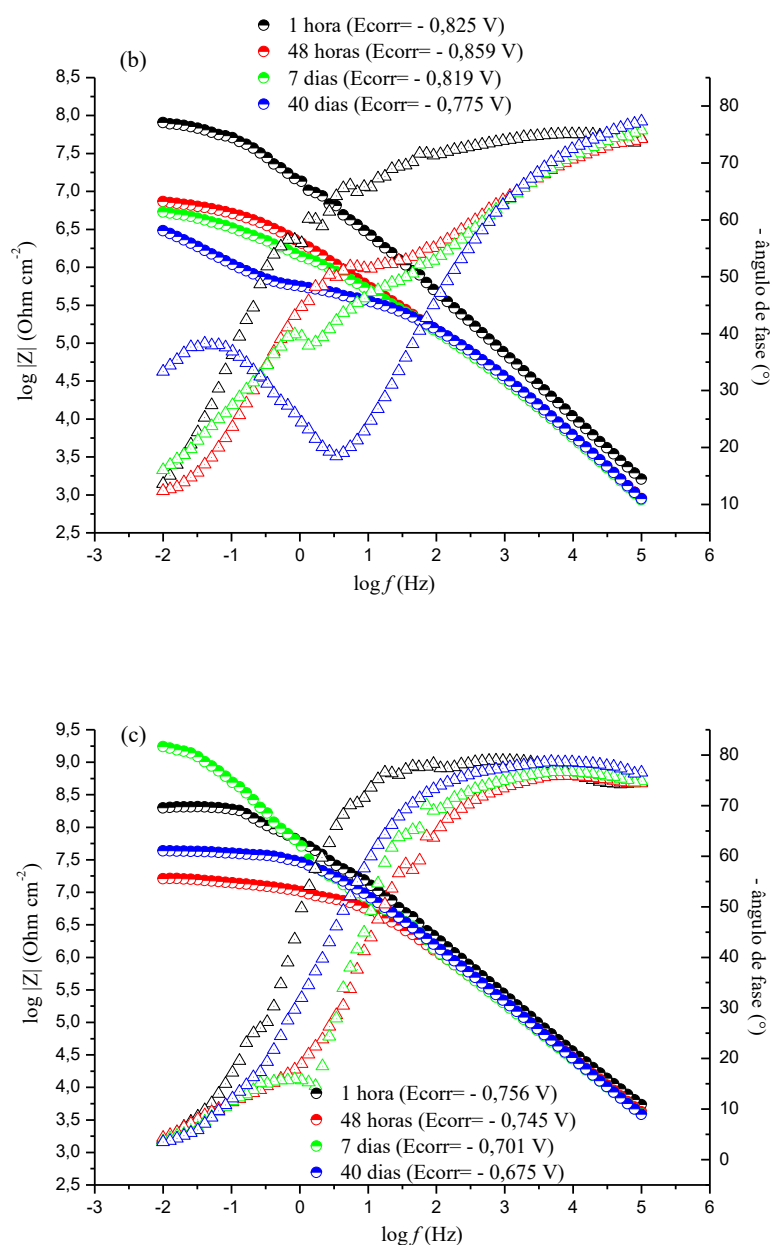


Figura 58. Diagramas de Bode para a liga AA5052 pintada com a tinta T4 (a), T5 (b) e T6 (c), em NaCl 3,5%, ao longo do tempo e os respectivos valores de E_{corr} .

As três amostras analisadas T4 (Figura 58a), T5 (Figura b), e T6 (Figura c), apresentaram diferenças entre si, sendo que em nenhum dos diagramas foram observados pontos indutivos. A melhor resposta capacitiva em alta frequência pode ser observada para a amostra T4 (Figura 58 a), sendo que a amostra T6 (Figura 58 c), para o tempo de 7 dias apresentou resposta capacitiva semelhante à T4, tendo sido obtido um valor próximo a 9,5 para o $\log |Z|$ na frequência de 10 mHz e ângulo de fase próximo a 90° e 80° , valores indicativos de um capacitor perfeito⁽²¹⁴⁾. Nas amostras T5 e T6,

observa-se queda nos valores de $\log |Z|$ ao longo do tempo, mais acentuadamente na amostra T5. A diminuição dos valores de impedância total ao longo do tempo podem ser relacionados à absorção ou permeação do eletrólito através do revestimento^(215,216). Contudo, cabe salientar que não ocorre diminuição no comportamento capacitivo, o que demonstra a boa eficiência do sistema preparado, como inibidor. Na amostra T4, a diminuição da impedância total no tempo de 40 dias, pode indicar que o tanino foi lixiviado após o tempo de 7 dias, uma vez que neste sistema não foi usado o material encapsulado. Na amostra T6, onde se verifica que a melhor impedância total foi obtida no tempo de 7 dias e, que no tempo de 40 dias, o resultado ainda está superior à 48 h, pode ser um indicativo de que no material encapsulado o tanino segue presente naquele sistema, tendo efeito inibidor mais prolongado. Cabe salientar que o aumento de impedância total após 7 dias foi verificado apenas nas amostras onde foi usado o tanino encapsulado.

Examinando o diagrama de fase e, considerando que valores de ângulo de fase mais próximos à 90° , e quanto mais largo o diagrama da constante de tempo, indicam melhor propriedade barreira do revestimento⁽²¹⁴⁾, assim pode ser verificado mais claramente esse comportamento na amostra T6, com ângulo de fase, ao longo do tempo, variando entre 70° e 80° . Na amostra T5, apesar da menor impedância total observada no gráfico $\log|Z| \times \log f$, é possível observar no gráfico do ângulo de fase o aparecimento de uma segunda constante de tempo nas baixas frequências, indicando um segundo processo de relaxamento, o que pode sugerir a liberação do inibidor e este atuando para evitar o processo corrosivo. Com base no gráfico de ângulo de fase, verifica-se que a amostra T6 apresentou resultados mais homogêneos ao longo do tempo, o que provavelmente é devido à maior interação que entre a rota R2SC8 e a tinta base solvente, devido à presença do segundo silano. E, na amostra T4, após 7 dias, é nítido um novo processo de relaxação na média frequência, possivelmente relacionada à camada de óxido de alumínio e atividade corrosiva, revelando que este revestimento perdeu suas propriedades barreira.

As amostras revestidas com tinta contendo tanino foram comparadas com as amostras pintadas sem adição de tanino (branco), cujos resultados são apresentados para o tempo inicial e tempo final de imersão (Figura 59).

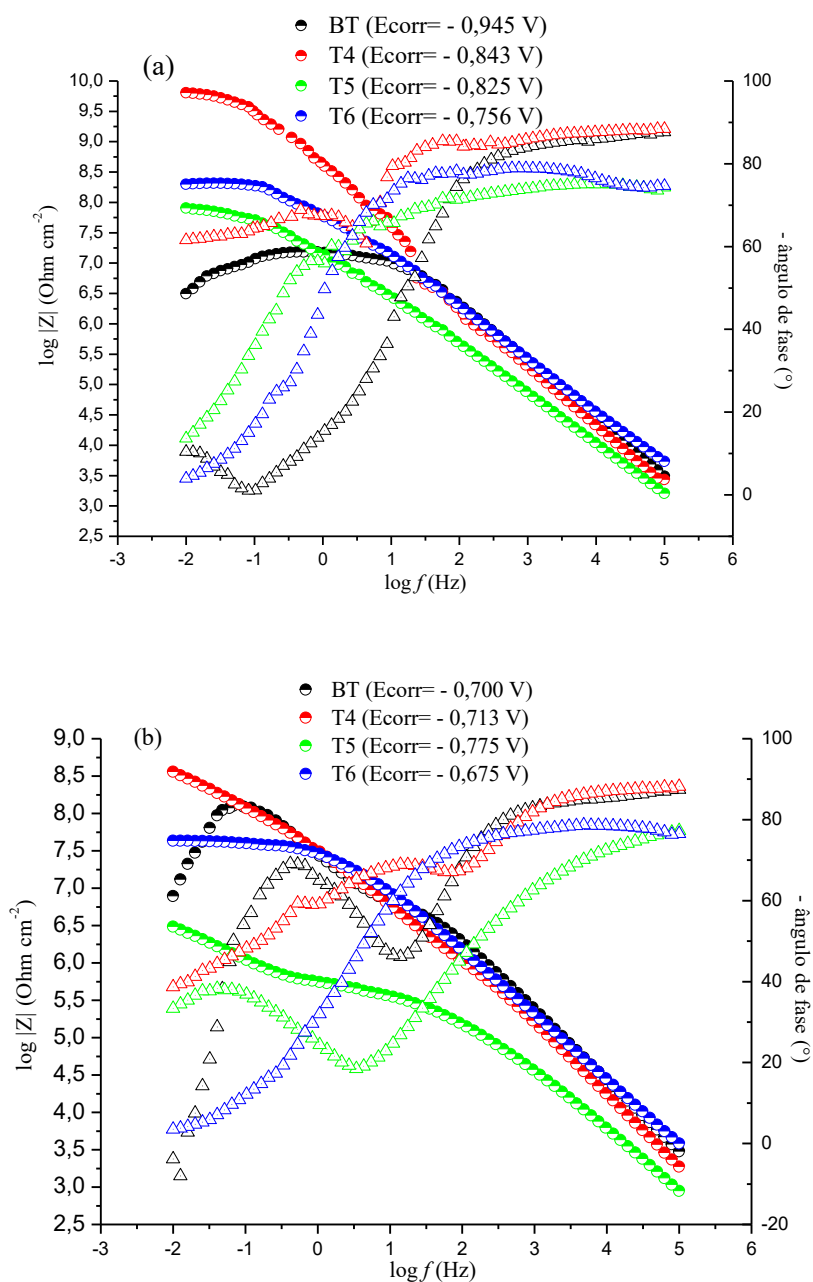


Figura 59. Diagramas de Bode para a liga AA5052 pintada com tinta à base solvente com adição de tanino livre (T4) e tanino encapsulado (T5 e T6) e sem adição de tanino (BT) após 1 h (a) e 40 dias (b) de imersão em NaCl 3,5%.

Na comparação entre as diferentes amostras, conforme Figura 59 (a) e (b), a amostra T4 foi aquela que apresentou melhor desempenho tanto em 1 h de imersão na solução eletrolítica, quanto após 40 dias de imersão. Após 40 dias de imersão é possível verificar que todos os sistemas apresentaram queda na impedância total. A amostra BT

(branco) também apresentou duas constantes de fase, porém esta surge nas médias frequências e sendo observado que perde totalmente o comportamento capacitivo nas baixas frequências.

Os dados de impedância total ($\log |Z|$) à 10 mHz têm sido reportados como àqueles que podem dar uma previsão de durabilidade (*lifetime*) do revestimento e/ou proteção do metal⁽²¹⁷⁾ e estão relacionados com a resistência da dupla camada. Considerando a complexidade de um sistema metal+revestimento-inibidor⁽¹⁴³⁾, nem sempre é possível identificar o número de constantes de fase no diagrama de Bode, o que pode levar à avaliação errada do revestimento ao fazê-lo pelo ajuste de circuito. Por este motivo, a avaliação cinética do comportamento do revestimento foi realizada pela medida da capacitância nas altas frequências^(120,213,218), onde fornece uma ideia de quão efetivo o revestimento está sendo na proteção do metal. Assim, estes dados, bem como as frequências de *breakpoint* (f_b) foram extraídos dos gráficos de bode e apresentados na Tabela 23, para uma melhor comparação entre amostras.

Tabela 23. Parâmetros eletroquímicos extraídos da análise EIE das amostras com revestimento base solvente, após 1 h e 40 dias de imersão em solução eletrolítica.

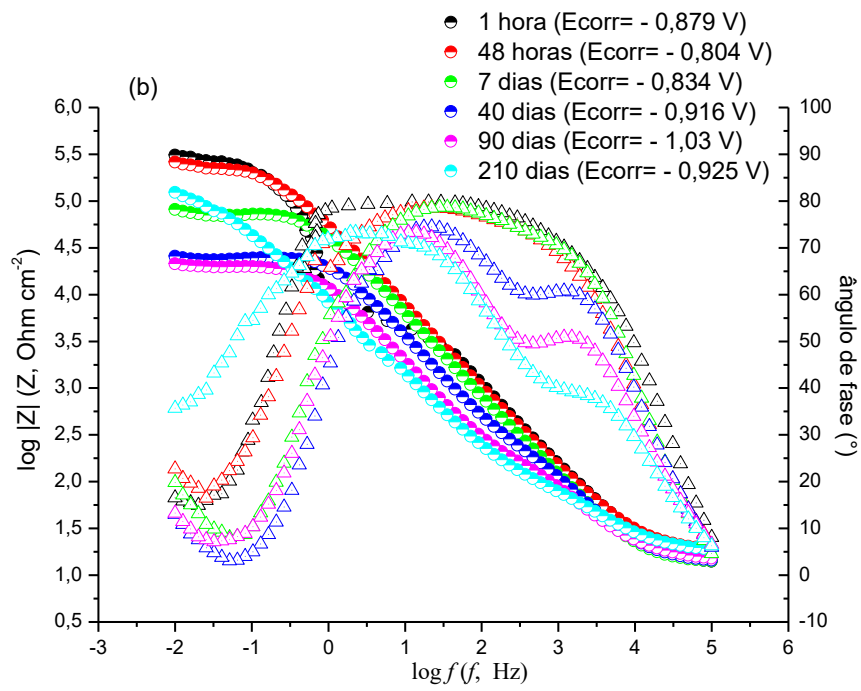
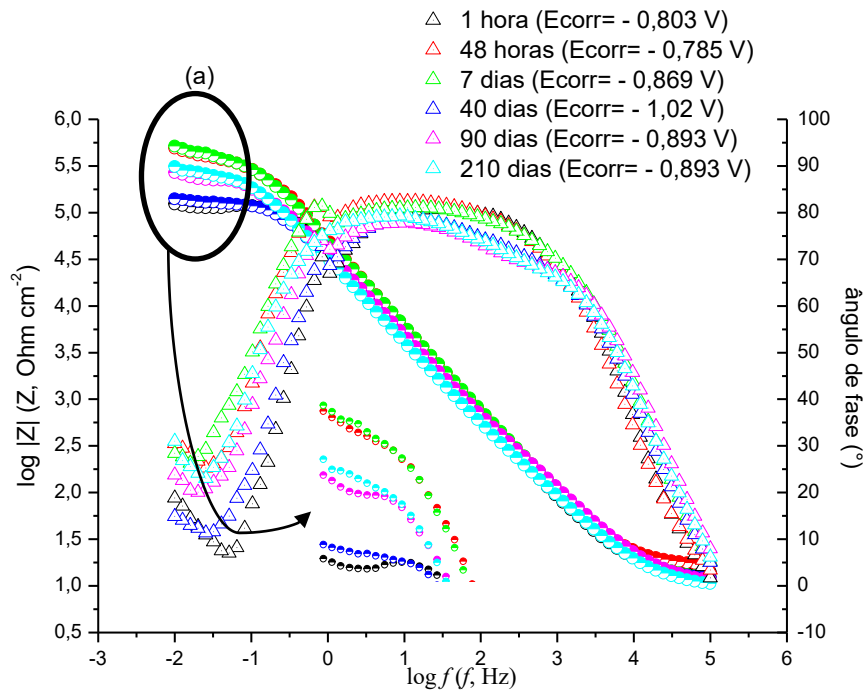
Amostras	Log $ Z _{0,01\text{Hz}}$		f_b (Hz)		$C_{10\text{kHz}}$ (nF cm ⁻²)	
	1 hora	40 dias	1 hora	40 dias	1 hora	40 dias
BT	6,5	6,9	5,5	28	0,55	0,65
T4	9,8	8,6	0,05	0,26	0,73	0,90
T5	7,9	6,5	0,10	28	1,45	2,52
T6	8,3	7,6	0,10	0,53	0,44	0,52

Com base nos resultados de impedância total das amostras, analisando os valores de $\log |Z|_{0,01\text{Hz}}$, no tempo de imersão de 1 h, todas as amostras apresentaram resultado superior àquele observado para o branco. Após 40 dias de imersão, todas as amostras, exceto a BT (branco), apresentaram diminuição nos resultados de impedância, sendo que as amostras T4 e T6 continuaram apresentando resultado superior ao branco (BT). Em relação à amostra T5, com 40 dias de imersão, apesar de apresentar $\log |Z|$ inferior àquele verificado no branco (BT), cabe salientar, conforme citado anteriormente, verifica-se pelo diagrama de Bode um comportamento capacitivo nesta região de baixa frequência, que sugere a ação do tanino para impedir o processo corrosivo na superfície do metal.

A frequência de *breakpoint* (f_b) indica o início da tendência à permeação do eletrólito através do revestimento, podendo indicar também o início do processo corrosivo⁽²¹⁶⁾. A f_b é identificada visualmente pela formação de um platô ou queda da impedância total na curva $\log |Z|$ versus $\log f$. Assim, após uma hora de imersão na solução eletrolítica, as amostras apresentaram a seguinte ordem de eficiência do revestimento: T4>T6=T5>BT, sendo esta ordem alterada para T4>T6>T5=BT, indicando que ao longo do tempo de imersão inicia a permeação do eletrólito através dos poros, contudo o diagrama de Bode demonstra que existe diferença de comportamento da amostra T5 e BT (branco), uma vez que, provavelmente na primeira amostra inicia a liberação/atuação do inibidor levando a um novo comportamento capacitivo o que também pode ser verificado pela segunda constante de tempo, que aparece nas baixas frequências com ângulo de fase próximo à 40°.

Comparando as capacitâncias ($C_{10\text{kHz}}$)⁽¹²⁰⁾ em uma hora e 40 dias, observa-se, primeiro, o aumento desses valores, o que é esperado devido à imersão e que apenas a amostra T6 apresentou melhor capacitância em relação ao branco. Cabem algumas considerações, a adição do tanino (amostra T4), bem como dos sistemas R2S (amostra T5) e R2SC8 (amostra T6) na tinta comercial pronta pode ter gerado defeitos no revestimento justificando o aumento da capacitância de 1 h para 40 dias. Por outro lado, o tempo de 40 dias pode não ter sido suficiente para o tanino e/ou sistemas preparados atuarem para auxiliar na propriedade barreira no revestimento.

As amostras citadas acima, preparadas com tinta base solvente, também foram analisadas após ter sido gerado um defeito (corte em X) nas amostras, a fim de estudar a performance como *self healing* do revestimento. Na Figura 60 é possível verificar os diagramas de Bode obtidos para as amostras ao longo do tempo.



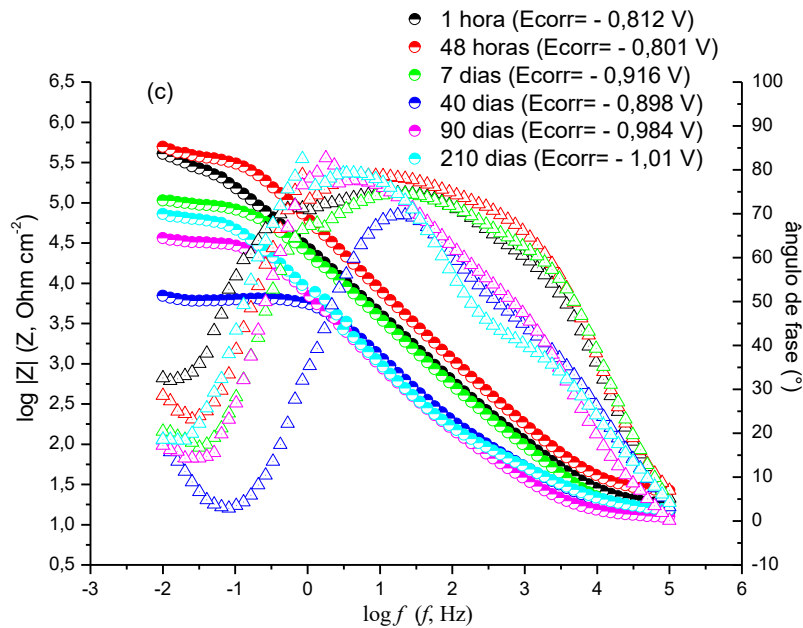


Figura 60. Diagramas de Bode para a liga AA5052 pintada com tinta à base solvente e com corte em X, com adição de tanino livre (T4X) (a) e tanino encapsulado pela rota R2S (T5X) (b) e pela rota R2SC8 (T6X) (c) após imersão em NaCl 3,5%.

Os resultados de impedância, assim como o diagrama de ângulo de fase das amostras com corte em X são diferentes daqueles observados para as amostras sem o corte. Estes valores são inferiores pelo fato de que, com o corte em X, a solução eletrolítica entra em contato direto com a liga AA5052, sem a camada de revestimento, resultando em menores impedâncias. Conforme McAfferty, a impedância absoluta ($|Z|$) na baixa frequência, $|Z_{0,01 \text{ Hz}}|$, pode ser um parâmetro para avaliar a performance do revestimento⁽¹⁴³⁾. Assim, cabe salientar que os valores obtidos indicam a presença de inibidor, uma vez que a superfície metálica é considerada sem proteção, ou com revestimento não protetivo, quando os valores de impedância total, nas baixas frequências, diminuem para valores iguais ou menores de cerca de 10^3 Ohm cm^2 ou $\log |Z_{0,01 \text{ Hz}}| = 3$, após 20-30 dias de imersão em solução eletrolítica⁽¹⁴³⁾, o que não foi observado aqui.

As amostras com tanino encapsulado apresentaram maior variação de impedância total nas baixas frequências em relação à amostra T4X (tinta com tanino livre). É possível observar que os valores mais altos de impedância total nas amostras T5X e T6X foram verificados em 1 h e 48 h de imersão, enquanto que para a amostra

T4X após uma hora de imersão foi observada a menor impedância total aumentando ao longo do tempo de imersão. Este comportamento pode estar relacionado com o fato que o tanino é liberado da tinta, protegendo a superfície metálica, a partir de 1 h, uma vez que na amostra T4X o inibidor não está encapsulado. O aumento dos resultados de impedância total nos tempos de 70 para 210 dias (Figuras 61 e 60) e de 40 para 210 dias (ver Figura 60) para T5X e T6X, respectivamente, pode estar relacionado com a liberação do tanino encapsulado. Considerando que o ângulo de fase é uma relação entre os componentes capacitivo e resistivo, então um ângulo de fase de 90° nos indica um sistema puramente capacitivo⁽²¹⁹⁾ o que não é esperado aqui em função do corte realizado no revestimento. Ainda assim podem ser verificados valores próximos a -80° inclusive para amostras após 210 dias de imersão como T4X (nas altas e médias frequências) e T6X nas médias frequências, o que é indicativo de uma ótima proteção. Observa-se ainda a tendência ao desacoplamento dos ângulos de fase com o tempo, o que é mais nítido na Figura 60 (b), não sendo possível observar o início da formação de uma terceira constante de tempo, nas baixas frequências, indicando, no caso do tempo de 210 dias de imersão, que o processo está deixando de ser puramente resistivo. Isso pode ser relacionado com um comportamento *self-healing*⁽⁹⁵⁾, quando o revestimento diminui sua capacidade de barreira (quanto a isolar a superfície metálica do ambiente em que está imerso), então o eletrólito atinge a superfície do metal e o tanino liberado está disponível para atuar como inibidor, podendo aumentar a vida útil do material.

Na Figura 61 é apresentado o diagrama de Nyquist referente à amostra T5X, ao longo do tempo.

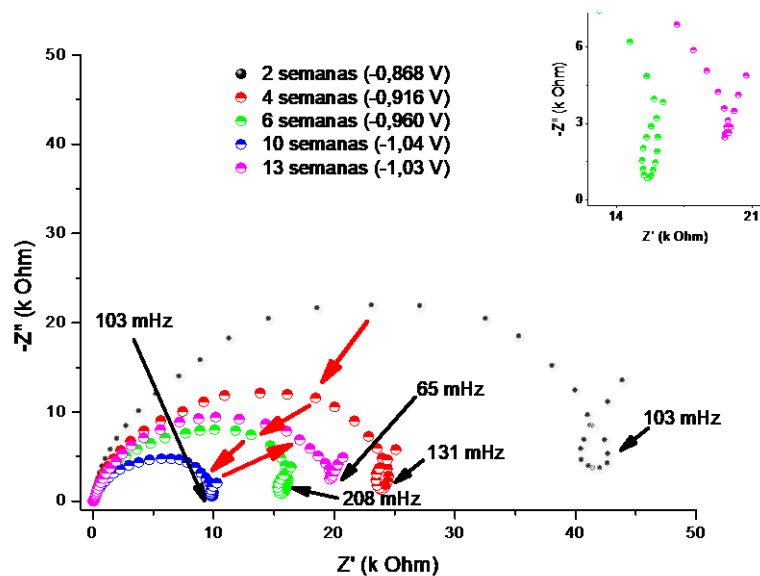


Figura 61. Diagramas de Nyquist para a amostra T5X após imersão em NaCl 3,5% ao longo do tempo.

O diagrama de Nyquist da amostra T5X permite verificar mais claramente que o arco capacitivo diminuiu ao longo do tempo de imersão até a 10^a semana, sendo que após esse tempo observa-se o aumento do arco capacitivo, sugerindo a ação *self healing* do tanino.

As amostras preparadas com tanino e analisadas com o corte, também foram comparadas com o desempenho da tinta sem adição de tanino (branco) com o mesmo tipo de corte e os resultados são apresentados para o tempo inicial e tempo final de imersão, na Figura 62.

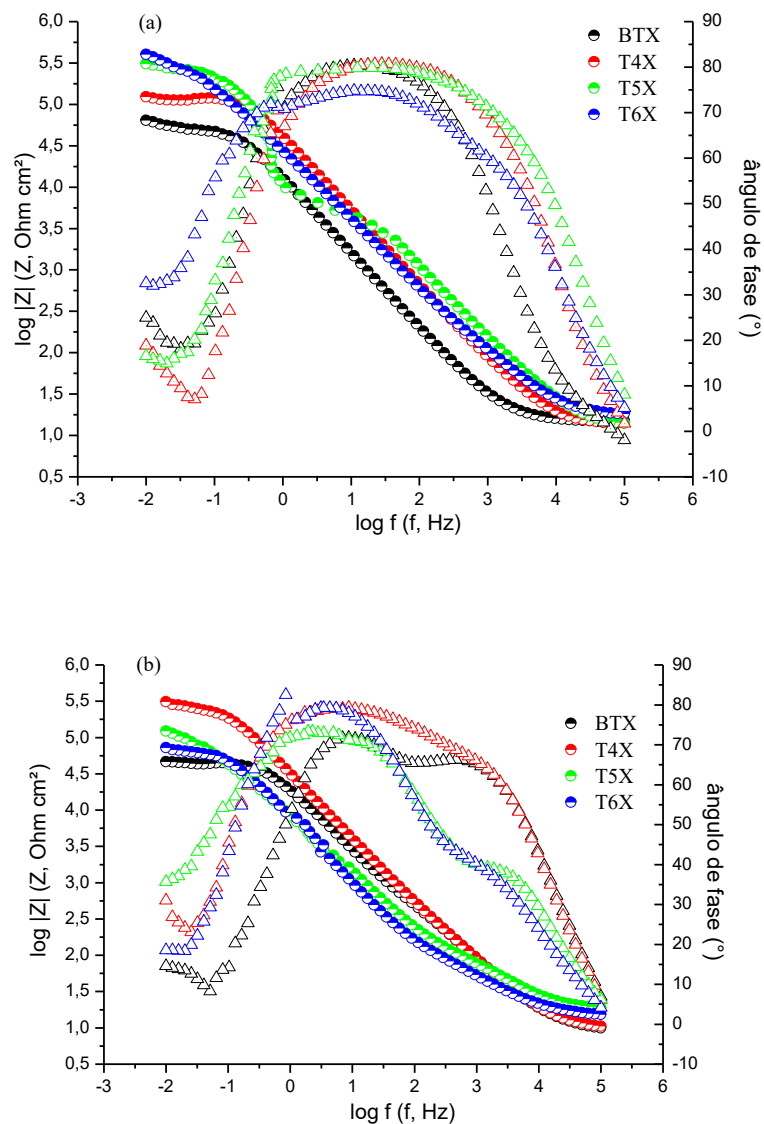


Figura 62. Diagramas de Bode para a liga AA5052 pintada com tinta à base solvente, com corte em X e com adição de tanino livre (T4X) e tanino encapsulado (T5X e T6X) e sem adição de tanino (BTX) após 1 h (a) e 210 dias (b) de imersão em NaCl 3,5%. $E_{corr(BTX\ 1h)} = -0,845\ V$ e $E_{corr(BTX\ 210\ dias)} = -1,013\ V$.

Nos diagramas de Bode apresentados na Figura 62(a) verifica-se que após 1 hora de imersão as amostras preparadas com tanino encapsulado apresentaram os valores mais altos de impedância. Esse melhor desempenho muito provavelmente está relacionado com a interação – material de encapsulamento (sílica gel)/tanino/tinta comercial, que deve ter auxiliado para uma melhor eficiência anticorrosiva. Após 210 dias de imersão, verifica-se o tanino livre apresentou maior impedância. Esse resultado

sugere que o tanino não lixiviou por completo, mas, provavelmente, tenha reagido com a tinta comercial, melhorando a performance da mesma ao longo do tempo.

Os dados de ângulo de fase bem como as capacitâncias calculadas nas baixas frequências podem auxiliar na avaliação do quanto o inibidor preparado é ativo, ou seja, capaz de proteger uma região com defeito, na superfície do metal, defeito esse representado aqui pelo corte em X. Assim, esses dados são apresentados na tabela abaixo.

Tabela 24. Parâmetros eletroquímicos extraídos da análise EIE das amostras com revestimento base solvente e com o corte em X, após 1 h e 210 dias de imersão em solução eletrolítica.

Amostras	Ângulo de fase _{0,01Hz} (°)		C _{0,01Hz} (mF cm ⁻²)	
	1 hora	210 dias	1 hora	210 dias
BTX	-16	-10	0,49	0,82
T4X	-19	-31	0,20	0,088
T5X	-18	-36	0,091	0,11
T6X	-33	-19	0,037	0,25

Conforme pode ser verificado na Tabela 24, em termos de ângulo de fase, observa-se que no tempo de 1 hora a amostra T6X apresentou o melhor resultado. Contudo, esse valor diminuiu após 210 dias de imersão de 33° para 19°, porém segue sendo superior ao valor observado para o branco (10°). É possível verificar que num menor tempo de imersão, o valor da capacitância aumenta à medida que aumenta a complexidade do sistema preparado indicando a liberação de inibidor do revestimento para a região do defeito. No tempo de 1 h de imersão, a amostra T6X apresentou o melhor resultado de capacitância, o que indica que provavelmente é a amostra que apresenta a formação de um filme protetor, no defeito, mais eficiente. Na avaliação em tempos de imersão mais longos, as amostras T4X e T5X são aquelas que apresentaram melhores resultados, tanto relativos à constante de tempo quanto à capacitância.

5.3.3.2 Revestimento com tinta base água

A mesma avaliação foi realizada em uma tinta a base água, pela adição de tanino livre e encapsulado pelas rotas R2S e R2SC8 em tinta base água. Os diagramas de Bode obtidos são mostrados na Figura 63.

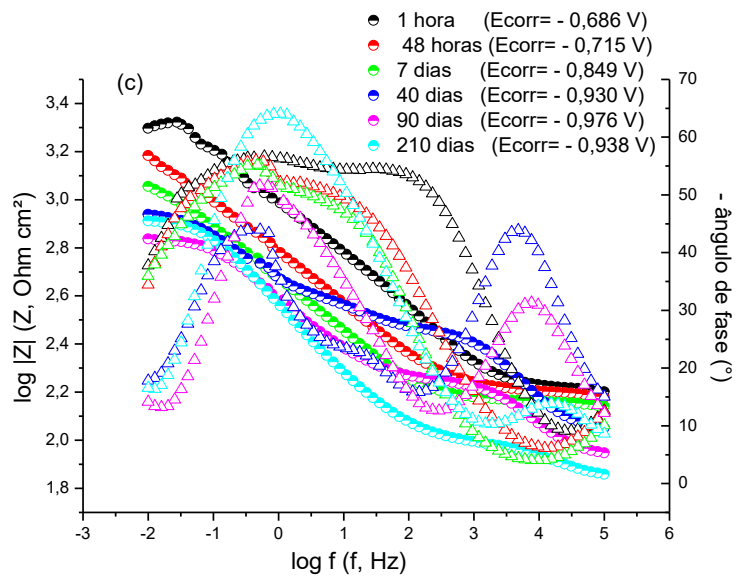
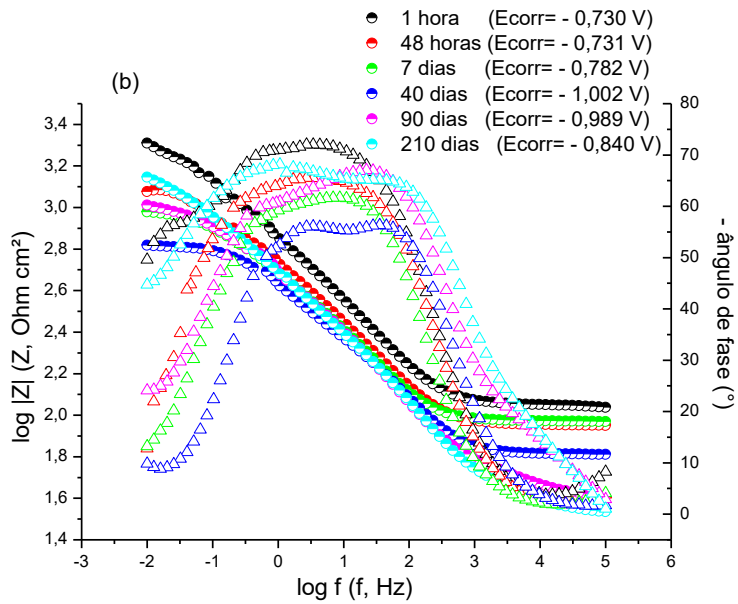
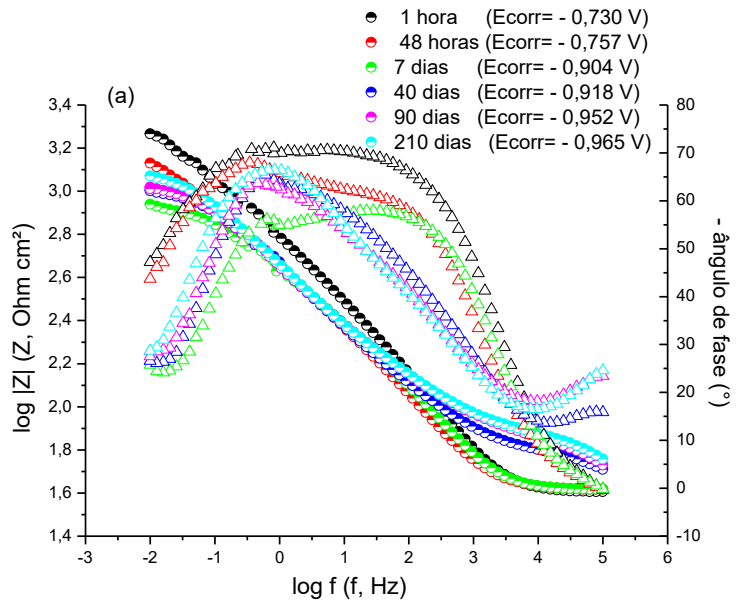


Figura 63. Diagramas de Bode para a liga AA5052 pintada com tinta à base água, com adição de tanino livre (T8) (a) e tanino encapsulado pela rota R2S (T9) (b) e pela rota R2SC8 (T10) após imersão em NaCl 3,5%.

Foi realizado o acompanhamento do potencial de circuito aberto, ou seja, do E_{corr} , ao longo do tempo de imersão para cada uma das amostras, demonstrando que não existe uma alteração significativa dos mesmos. Contudo, com exceção da amostra T9, é possível verificar uma leve tendência dos valores se deslocarem para o sentido catódico.

Conforme podem ser verificados na Figura 63 (a), (b) e (c), os revestimentos T8 e T9 apresentaram comportamento diferente de T10 quando aplicados sobre a liga AA5052 e avaliados ao longo do tempo, sendo que os três tipos de revestimentos apresentam comportamento bem diferente daquele observado na tinta comercial base solvente orgânico, especialmente em relação à ausência do ângulo de fase na região das altas frequências. A ausência do ângulo de fase próximo a 90° , em 10^5 Hz, é um indicativo de um comportamento que não é puramente capacitivo, provavelmente devido ao revestimento não estar atuando como uma barreira efetiva para isolar o metal do meio eletrolítico. A ausência do comportamento capacitivo ou, a perda da propriedade barreira normalmente está associada à absorção da água/eletrólito através dos poros do revestimento⁽²¹⁸⁾. Contudo, aqui é preciso fazer duas considerações: os revestimentos (T8, T9 e T10) foram preparados com tinta comercial base água, assim pode ser que a água presente nos interstícios do revestimento ainda não havia sido completamente evaporada quando os testes foram iniciados, servindo então como um carreador do eletrólito; a penetração do eletrólito também pode ser associada à presença de defeitos no revestimento⁽²¹⁸⁾, o que inclusive pode ser estar ocorrendo aqui, uma vez que o gráfico de Bode da amostra T8 apresenta maior região capacitiva em relação àquela observada na amostra T9 e, na amostra T10, se observa variação aleatória dos resultados ao longo do tempo.

Assim, quando os sistemas R2S e R2SC8, bem como o tanino livre, são adicionados à tinta comercial base água e comparados entre si, verifica-se que tanto o diagrama de Bode, quanto o gráfico de ângulo de fase, apresentaram perfis diferentes

entre os tipos de revestimento, o que indica diferente interação entre o tanino ou tanino encapsulado/tinta e/ou entre o metal e o revestimento. Com base no diagrama de Bode, é possível ver que a maior impedância total foi obtida após 1 h de imersão, para as três amostras. Após, os valores de impedância total diminuem ao longo do tempo de imersão, voltando a aumentar após 7 dias (T8), 40 dias (T9) e 90 dias (T10).

O comportamento de cada sistema preparado pode também ser analisado pelo perfil de ângulo de fase, sendo possível verificar, no caso da amostra T8, no resultado após 1 hora de imersão que existe o acoplamento de mais de um tempo de relaxamento verificado pelo ângulo de fase próximo a 70° nas médias e das médias para baixas frequências. Ao longo do tempo de imersão verifica-se a diminuição do ângulo de fase especialmente na região de médias frequências. Na amostra T9, pode-se observar o ângulo de fase na região das médias para baixas frequências é superior a 70° , após 1 h de imersão, o que indica uma melhor eficiência do revestimento em termos de barreira, quando comparado com as amostras T8 e T10. Os resultados observados para a amostra T9 ao longo do tempo de imersão são mais homogêneos, também é possível observar que existe o acoplamento de duas constantes de relaxamento, sendo que após 210 dias de imersão observa-se um ângulo de fase próximo a 70° nas baixas frequências, o que pode ser atribuído à presença do tanino atuando como inibidor de corrosão. A amostra T10, ao longo do tempo de imersão apresentou processos com distintos comportamentos: após 1 h de imersão apresentou acoplamento das constantes de fase das médias frequências e das baixas frequências; nos tempos de 48 h e 7 dias, ocorreu a diminuição do ângulo de fase nas médias frequências indicando a diminuição da propriedade barreira do revestimento; nos tempos de 40, 90 e 210 dias surge uma constante de fase na região das altas frequências que diminuiu ao longo do tempo. Um tempo de relaxamento nas altas frequências, normalmente está associado à propriedade barreira do revestimento quanto a isolar o substrato metálico do meio eletrolítico. Esta barreira surgindo após 40 dias sugere alguma reação, como, por exemplo, de *crosslink*, na camada de revestimento, o que pode ter sido resultado da liberação do tanino ou até mesmo da reação do sistema sílica-tanino com o revestimento. Contudo, a diminuição sugere a degradação da capacidade de cobertura com o tempo ou a presença de poros no revestimento.

As amostras com uma hora e 210 dias de imersão foram comparadas com as amostras preparadas com a tinta base água sem adição de tanino (amostra T7), conforme Figura 64.

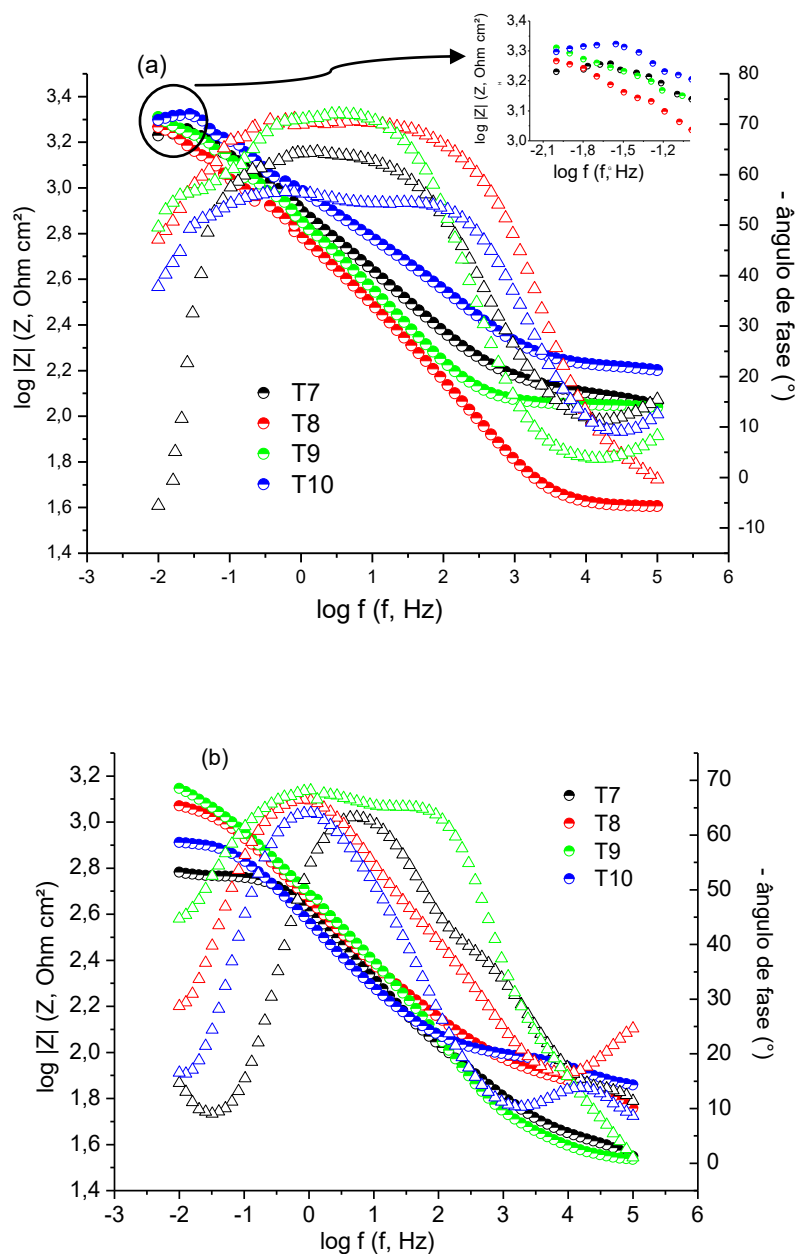


Figura 64. Diagramas de Bode para a liga AA5052 pintada com tinta à base água com adição de tanino livre (T8) e tanino encapsulado (T9 e T10) e sem adição de tanino (T7) após 1 h (a) e 210 dias (b) de imersão em NaCl 3,5%. $E_{\text{corr}(T7\ 1h)} = -0,690\text{ V}$ e $E_{\text{corr}(T7\ 210\ \text{dias})} = -1,02\text{ V}$.

Após 1 hora de imersão, verifica-se pelo diagrama de bode que as amostras apresentaram pouca diferença em termos de impedância total nas baixas frequências e que todas, nas médias frequências apresentam uma reta ($\log |Z| \times \log f$) com inclinação -1, indicando um comportamento capacitivo nestas frequências. Após 210 dias de imersão o comportamento das amostras frente ao meio corrosivo se torna diferente. As amostras T7 (branco) e T10 apresentaram baixos resultados de impedância o que indica a ausência da capacidade de inibição à corrosão, nas baixas frequências. Sendo observado que a amostra T9 foi àquela que apresentou melhor resultado de impedância total após 210 dias, o que pode ser confirmado pelo maior ângulo de fase, o qual é resultante de acoplamento de mais de uma constante de tempo (tanto nas médias frequências quanto na região das médias para baixas frequências).

Os dados de impedância total ($\log |Z|$) à 10 mHz, assim como as frequências de *breakpoint* (f_b) e a capacitância nas altas frequências foram extraídos dos gráficos de bode e apresentados na Tabela 25, para uma melhor comparação entre amostras.

Tabela 25. Parâmetros eletroquímicos extraídos da análise EIE das amostras com revestimento base água, após 1 h e 210 dias de imersão em solução eletrolítica.

Amostra	Log $ Z _{0,01 \text{ Hz}}$		f_b (mHz)		$C_{10\text{kHz}}$ ($\mu\text{F cm}^2$)	
	1 hora	210 dias	1 hora	210 dias	1 hora	210 dias
T7	3,23	2,78	40	263	0,11	0,30
T8	3,27	3,07	16	26	0,31	0,18
T9	3,31	3,15	26	20	0,12	0,33
T10	3,30	2,91	28	51	0,077	0,15

Os resultados de impedância, verificados na Tabela 25, demonstram que, nos tempos de imersão de 1 h e 210 dias, todas as amostras apresentaram valores de $\log |Z|_{0,01\text{Hz}}$ superiores àqueles observados para o branco (T7). Após 210 dias de imersão houve a diminuição dos valores de impedância, em relação ao tempo de 1 h, para todas as amostras, sendo que a menor diminuição ocorreu na amostra T9, que apresentou a melhor resistência nas baixas frequências, o que pode ser devido à presença do tanino levando ao aumento na resistência de transferência de carga.

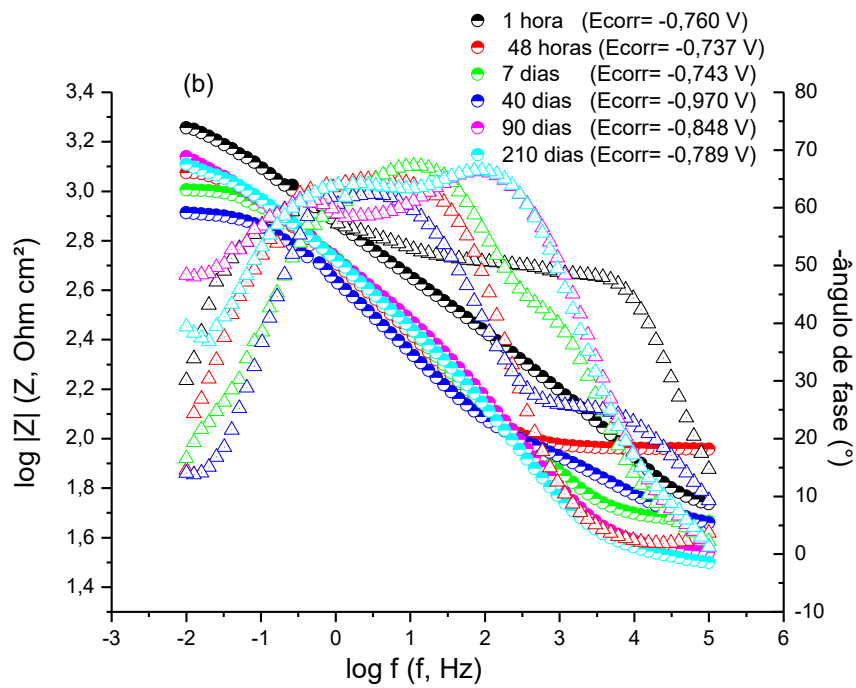
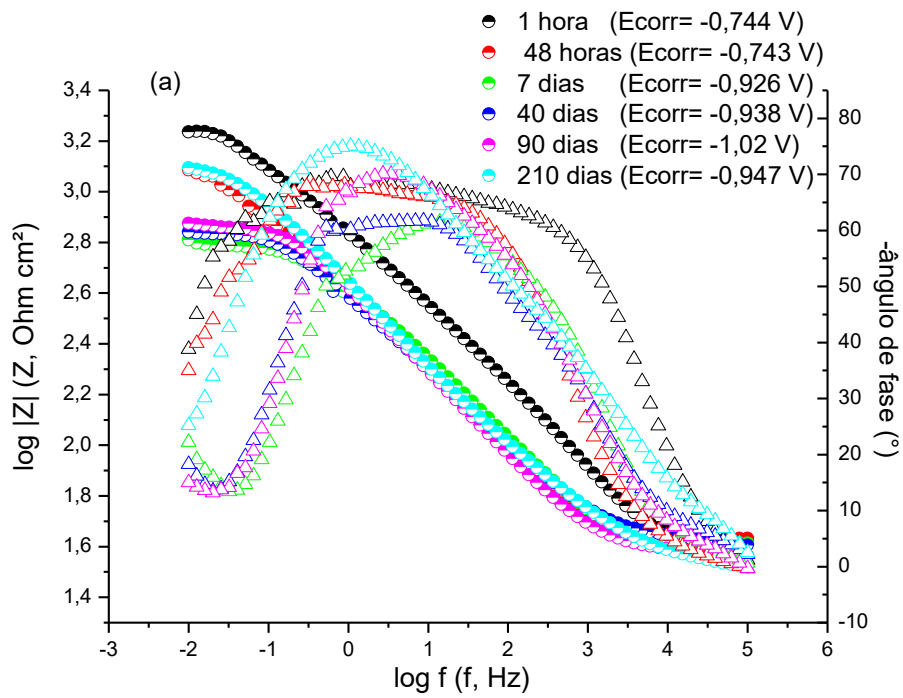
Em relação à frequência de *breakpoint* (f_b), em ambos os tempos de imersão todas as amostras apresentaram o *breakpoint* em frequência inferior ao branco. O

aumento no *breakpoint* ao longo do tempo é esperado, devido à amostra estar imersa no meio eletrolítico. Contudo foi observado que na amostra T9 ocorreu uma diminuição no valor de f_b , o que pode estar relacionado com a liberação do tanino e/ou interação do sistema tanino-sílica com a tinta base água levando ao aumento da propriedade barreira do revestimento. A diferença no aumento da f_b de 210 dias para 1 h de imersão foi bem significativa, quando as amostras T8, T9 e T10 são comparadas com o branco. Essa diferença sugere que a tinta comercial está interagindo com o tanino (T8) e/ou com o sistema tanino-silica, no caso das amostras T9 e T10.

Os resultados de capacitância ($C_{10\text{kHz}}$), descritos na Tabela 25, sinalizam que o revestimento não foi efetivo para isolar fisicamente o metal do meio eletrolítico, mostrando uma tendência diferente entre as amostras após 1 h e 210 dias de imersão, sendo $T10 < T7 \cong T9 < T8$ e $T10 < T8 < T7 < T9$, respectivamente. O melhor resultado (menor capacitância) observado na amostra T10 pode estar relacionado ao fato do material usado para preparar esse revestimento ter maior ângulo de contato em relação aos demais, o que provavelmente favorece a propriedade de barreira.

Com o objetivo de verificar se existe um comportamento *self-healing* quando o revestimento é preparado com tinta base água, esses sistemas também foram analisados quando com defeito (corte em X).

Na Figura 65 são apresentados os diagramas de Bode das amostras com corte em X quando analisadas ao longo do tempo.



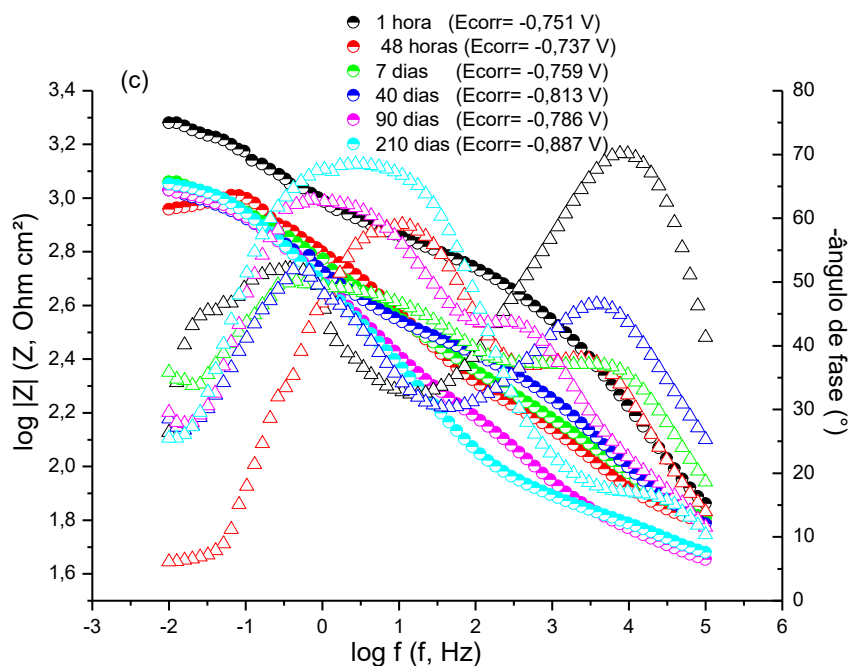


Figura 65. Diagramas de Bode para a liga AA5052 pintada com tinta à base água e com corte em X, com adição de tanino livre (T8X) (a) e tanino encapsulado pela rota R2S (T9X) (b) e pela rota R2SC8 (T10X) após imersão em NaCl 3,5%.

Como pode ser observado, nos gráficos de Bode (Figura 65), as amostras com o corte apresentaram comportamento semelhante àquele sem o corte, tendo como diferença a menor impedância. O maior valor de impedância total foi observado após 1 h de imersão, para as três amostras T8, T9 e T10. A queda na impedância total ao longo do tempo é mais acentuada na amostra T8, contudo nas três amostras pode ser verificado que após 90 dias, 40 dias e 48 horas, os valores de impedância total tornam a aumentar para as amostras T8X, T9X e T10X, respectivamente. O alargamento do ângulo de fase nas regiões de média e de média para baixas frequências, observado na amostra T9X após 210 dias, sugere a atuação do inibidor melhorando a proteção anticorrosiva do metal.

Realizada a comparação de performance com um branco (tinta à base água sem adição do tanino) após 1 h e também após 210 dias de imersão das amostras com revestimento e com defeito (corte em X), conforme Figura 66.

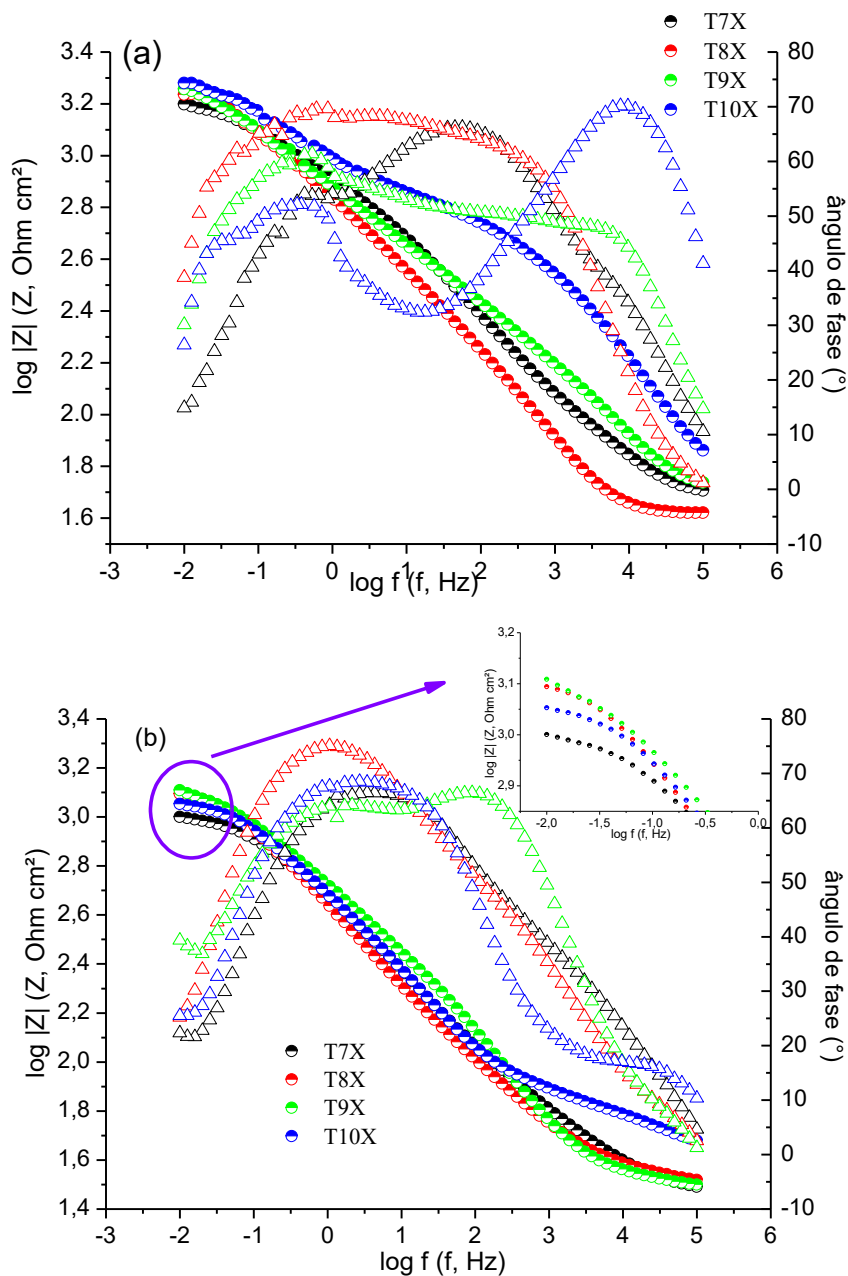


Figura 66. Diagramas de Bode para a liga AA5052 pintada com tinta à base água, com corte em X e com adição de tanino livre (T8X) e tanino encapsulado (T9X e T10X) e sem adição de tanino (T7X) após 1 h (a) e 90 dias (b) de imersão em NaCl 3,5%. $E_{corr(T7X\ 1h)} = -0,768\ V$ e $E_{corr(T7X\ 210\ dias)} = -0,909\ V$.

O comportamento das amostras, em termos de impedância nas baixas frequências é semelhante entre amostras, para ambos os tempos de comparação. Tanto após 1 hora de imersão quanto após 210 dias, a performance das amostras T8X, T9X e T10X foi superior à T7X (branco). As impedâncias, de todas as amostras, nas baixas

frequências, diminuíram ao longo do tempo. As amostras com revestimento contendo tanino apresentaram alargamento no ângulo de fase em relação ao branco, quando após 1 h de imersão. Apesar de, após 210 dias de imersão, a amostra T8X ter apresentado o maior ângulo de fase (próximo à 80° na região das médias para baixas frequências), foi a amostra T9X que apresentou o maior alargamento no ângulo de fase, o que indica uma melhor proteção, a qual provavelmente está relacionada com a liberação do tanino e/ou interação do sistema tanino-sílica com o metal e/ou com a tinta comercial.

Os valores de ângulo de fase a 10 mHz, bem como as capacitâncias nas baixas frequências para as amostras preparadas usando a tinta comercial base água são apresentados na Tabela 26.

Tabela 26. Parâmetros eletroquímicos extraídos da análise EIE das amostras com revestimento base água e com o corte em X, após 1 h e 210 dias de imersão em solução eletrolítica.

Amostras	Ângulo de fase _{0,01Hz} (°)		C _{0,01Hz} (mF cm ⁻²)	
	1 hora	210 dias	1 hora	210 dias
T7X	-15	-22	0,24	0,73
T8X	-39	-25	0,073	0,30
T9X	-30	-39	0,073	0,18
T10X	-26	-26	0,059	0,39

Na avaliação às baixas frequências, observa-se que as amostras com revestimento contendo tanino apresentaram melhor desempenho em relação à amostra onde foi aplicada somente a tinta comercial base água, tanto após 1 hora quanto após 210 dias de imersão. Cabe salientar que o melhor resultado, após 210 dias de imersão foi obtido para a amostra T9X.

Numa avaliação global dos revestimentos, tanto preparados à base solvente quanto à base água, com base nas impedâncias obtidas para todos os sistemas, foi possível observar que a presença do tanino melhora o desempenho do revestimento. A adição do sistema R2S foi aquele que apresentou melhor resultado quanto à ação self-healing nos sistemas BS quando comparamos à impedância total da amostra com defeito (corte em X) após 210 dias com aquela obtida para a amostra sem defeito, que foi medida em 40 dias, e esse resultado foi confirmado pelo maior ângulo de fase. A

adição do sistema R2S também resultou em melhores resultados quanto à impedância total e f_b nos revestimentos BA, onde é possível verificar que tanto o sistemas R2S quanto R2SC8 apresentaram efeito self-healing.

5.3.4 Avaliação da resistência do revestimento quanto à exposição à névoa salina

As amostras também foram analisadas em banho de névoa salina. São apresentadas na Figura 67 as fotos das amostras preparadas, antes de submeter ao ensaio de névoa salina, tanto as amostras com revestimento base solvente (T4, T5 e T6), quanto aquelas com revestimento à base água (T8, T9 e T10).

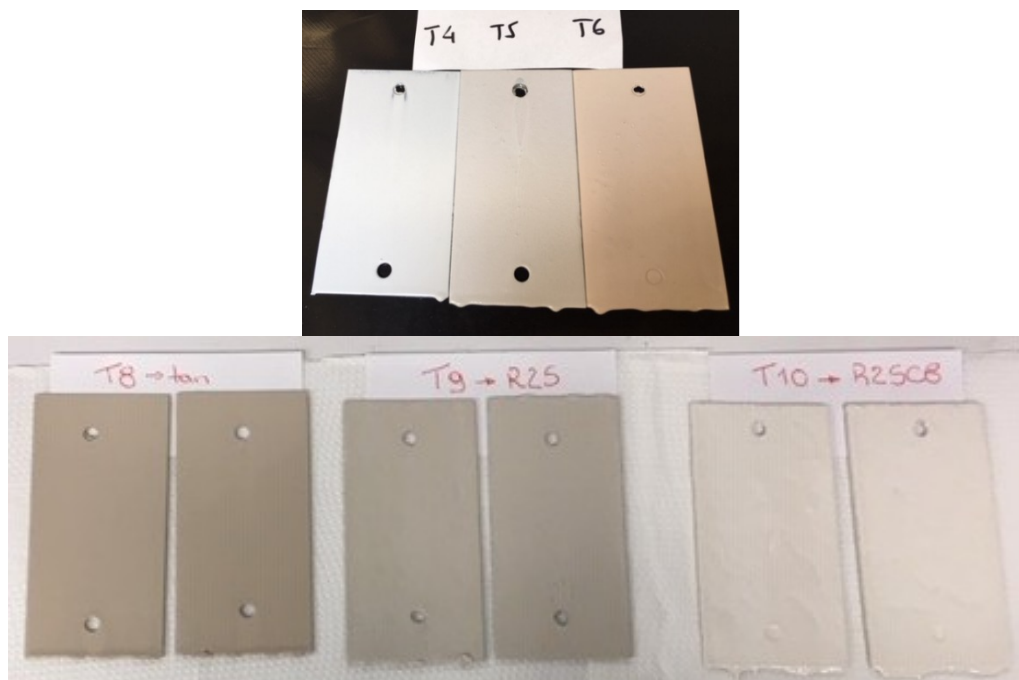


Figura 67. Placas de alumínio da liga AA 5052 pintadas com tinta base solvente (T4, T5, T6) e com tinta base água (T8, T9, T10), antes da exposição ao ambiente salino.

Cabe salientar que apesar das amostras T8 e T9 apresentarem tonalidade mais forte que àquela observada nas amostras T4 e T5, com adição de tanino livre e da rota R2S, respectivamente, a concentração de tanino nas amostras T8, T9 e T10 é inferior às amostras base solvente. A diferença de tonalidade provavelmente está relacionada com a interação entre a tinta com o tanino e do tanino encapsulado com a tinta. Esta interação é mais nítida em relação à amostra T6 quando comparada com a amostra T5, uma vez que ambas têm a mesma concentração de tanino, e a diferença está na presença

de um segundo silano adicionado durante a síntese da amostra T6.

O ensaio de névoa salina foi realizado durante 3120 h, com inspeção das peças duas a três vezes por semana. Após 1320 h no banho de névoa salina, novas fotos foram realizadas as quais são apresentadas na Figura 68.



Figura 68. Placas de alumínio da liga AA 5052 pintadas com tinta base solvente (BT, T4, T5, T6) e com tinta base água (T7, T8, T9, T10), após 1320 h de exposição ao ambiente salino.

Conforme pode ser verificado nas imagens da Figura 68, o ensaio de névoa salina evidenciou problemas de adesão do revestimento com a superfície do metal o que levou à formação de bolhas para as amostras com tinta base água. Nas amostras

preparadas com tinta base solvente somente a amostra T5 apresentou bolhas, com 1320 h. Outra diferença observada foi em relação à migração do tanino quando as amostras foram submetidas ao ensaio da névoa salina, uma vez que as amostras preparadas com tinta base solvente não apresentaram migração do tanino, enquanto que as amostras base água, especialmente T8 e T9 apresentaram, o que pode ser verificado pelas manchas nas amostras, conforme Figura 68.

As amostras foram avaliadas ao longo do tempo do ensaio de névoa salina, sendo os dados apresentados na Tabela 27.

Tabela 27. Resultados da avaliação obtida no ensaio de névoa salina das placas de alumínio da liga AA 5052, pintadas com tinta base água e tinta base solvente com e sem tanino (tanino livre e encapsulado).

Base Solvente			Base Água		
	Tempo	Avaliação		Tempo	Avaliação
Branco	3120 h	Bolhas T0 (densidade D0) Migração R0	Branco	576 h 744 h 3120 h	Bolhas T2 (densidade D3) Densidade D5 Migração R0
Tanino Livre	3120 h	Bolhas T0 (densidade D0) Migração R0	Tanino Livre	24 h 48 h 1848 h	Bolhas T5 (densidade D3) Migração R3 Densidade D5
R2S	672 h 1008 h 3120 h	Bolhas (densidade D2) Densidade D5 Migração R0	R2S	24 h 672 h	Bolhas T3 (densidade D5) Migração R1
R2SC8	2544 h 3120 h	Bolhas T4 (densidade D2) Migração R0	R2SC8	24 h 744 h 840 h	Bolhas T2 (densidade D3) Densidade D5 Migração R1

Conforme orientação na ASTM B117/11 ⁽¹³¹⁾, que trata sobre o ensaio de névoa salina, essa metodologia deve ser utilizada para ensaios de pesquisa somente para avaliar a qualidade do acabamento do revestimento, sem relação direta com a resistência à corrosão do material. A avaliação da qualidade do revestimento está apresentada na Tabela 27. Como verificado na Figura 68, não ocorreu migração do tanino em nenhuma das amostras base solvente (T4, T5, T6), quando sob nevoa salina, sendo que se verifica o início de bolhas, na amostra T5 com 672 h no banho de névoa e com 2544 h no caso da amostra T6. Nas amostras à base água observa-se que houve surgimento de bolhas com 24 h. Em termos de migração do inibidor, verifica-se que, nas amostras à base

água, o melhor resultado em termos de migração foi observado na amostra T10, cujo início de migração foi após 840 h.

A menor performance observada nas amostras com o encapsulado, em relação às amostras do branco (considerando os dois tipos de tinta) pode ser atribuída ao preparo do revestimento, uma vez que a adição de material a uma tinta pronta pode causar a desestabilização da emulsão resultando em uma fraca adesão do revestimento ao metal, permitindo a formação de bolhas⁽¹⁰⁴⁾, como verificado no primeiro dia de avaliação, no caso das amostras em tinta base água. Conforme literatura, a formulação de uma tinta consiste na adição de pigmentos, cargas e aditivos e solventes à resina base⁽¹⁰⁴⁾. Assim, o tanino encapsulado pode ser adicionado junto com as cargas, devido à sílica presente ou ainda na etapa de adição de pigmentos ou na etapa de adição de aditivo. E, assim, ajustadas as concentrações a fim de estabilizar a emulsão. A formação de bolha pode levar à delaminação da tinta, o que foi observado nas amostras T5 e T6 após 1968 e 2544 h, respectivamente. Vega observou que uma maior concentração de pigmentos leva à maior delaminação, tendo observado que a adição de 15% do pigmento inorgânico contendo inibidor de corrosão delaminou com 120 h, no ambiente de névoa salina⁽²²⁰⁾. Assim, a delaminação das amostras T5 e T6, contendo 10 % de encapsulado, podem realmente ser resultado da adição deste material à tinta pronta.

5.3.5 Avaliação da lixiviação ao longo do tempo

A lixiviação do tanino, após a incorporação na tinta foi estudada ao longo do tempo, em água deionizada, pH 6,5. As medidas foram realizadas em espectrofotômetro UV-Vis sendo o teor de lixiviado apresentado na Tabela 28.

Tabela 28. Resultados da lixiviação do tanino ao longo do tempo por Espectroscopia UV-Vis, medida após imersão das placas de alumínio da liga AA 5052, pintadas com tinta base água e tinta base solvente após a adição do tanino livre e encapsulado.

Concentração de tanino lixiviado com o tempo, mg L ⁻¹						
Amostras:	Base água			Base solvente		
	Tanino livre	R2S	R2SC8	Tanino livre	R2S	R2SC8
1 h	8	0	0	48	9	2
24 h	16	0	0	86	31	14
1 semana	24	0,2	0	97	49	19
1 mês	24	0,3	0	97	55	23
2 meses	25	0,4	0	102	57	25
3 meses	25	0,8	0	102	62	26
4 meses	28	0,9	0	-	-	-
5 meses	29	1,2	0	-	-	-

Conforme pode ser verificado na Tabela 28, os sistemas encapsulados e o tanino livre lixiviam mais quando em tinta base água. Também pode ser verificado que o encapsulamento diminui a lixiviação. Nas primeiras 24 horas de imersão ocorreu a maior lixiviação. A amostra T5 não lixiviou no primeiro dia e a T6 não lixiviou dentro do tempo de acompanhamento (5 meses) e, foram as amostras que apresentaram as melhores performances quando avaliadas após 1 hora de imersão. Assim, cabe salientar que a proteção do metal tanto acontece pelas propriedades de barreira do revestimento quanto pela presença do inibidor, assim, esse resultado é um indicativo de que os sistemas nos quais o revestimento melhor funcionou como barreira à permeação do eletrólito foi com o revestimento das amostras T9 e T10. Considerando a concentração de tanino presente, tanto nas amostras base solvente (10 % em massa) e base água (2,5 % em massa), o percentual, em massa, lixiviado em 24 h foi calculado em: T4 = 0,02; T8 = 0,3; T9 = 0,1 e T10 = 0,06. Ao avaliar a maior lixiviação observada nos sistemas base água é preciso considerar as interações sílica-água, as quais, apesar de complexas e difíceis de explicar⁽²²¹⁾, devem ser levadas em conta uma vez que existem grupos de hidroxilas presentes na superfície da sílica, assim, a água presente na tinta base água durante a preparação dos revestimentos e aplicação dos mesmos, pode ter favorecido a hidroxilação das hidroxilas⁽²²¹⁾, favorecendo ou fornecendo um caminho mais fácil para a lixiviação do tanino encapsulado. Cabe ainda salientar que, observando a performance dos sistemas após 210 dias de imersão, das amostras com corte, pode-se entender que a lenta e baixa migração do tanino nestes sistema resulta num efeito inibidor para a liga de alumínio AA 5052, o qual foi constatado pelos ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica.

Capítulo 5.4 – Os sistemas R2S e R2SC8 sob a perspectiva da sustentabilidade

Tendo em conta a Agenda 2030 das Nações Unidas para o desenvolvimento sustentável, que explicita a urgência para mudar o mundo para um caminho sustentável ⁽²²²⁾, essa pesquisa foi avaliada em termos de sustentabilidade. O significado de sustentabilidade para a humanidade, com certeza, vai além do impacto ambiental, econômico e social. Talvez implique na permanência e/ou forma de permanência do homem na terra. Rockström ⁽²²³⁾ escreveu sobre o fato de que “aquilo” que fizemos nos próximos 50 anos vai determinar os próximos 10 mil anos de nossa existência.

Na Figura 69 é apresentada a magnitude do efeito dos indicadores socioeconômicos ao longo dos anos.

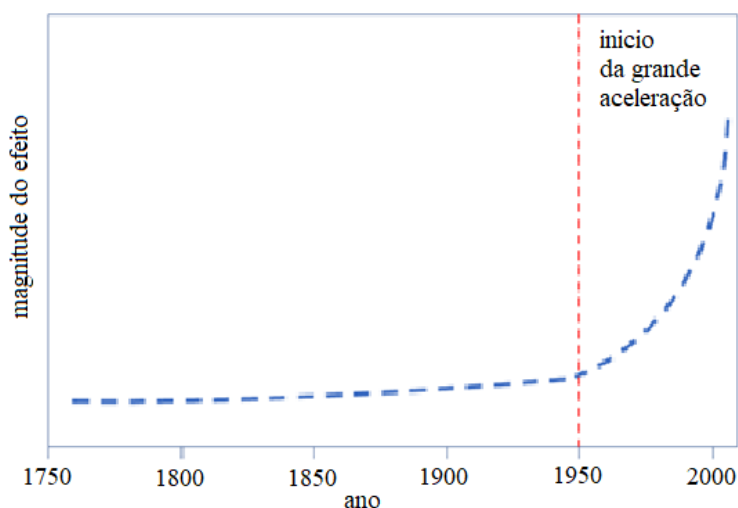


Figura 69⁽²²⁴⁾. Magnitude do efeito do desenvolvimento sobre o planeta ao longo dos anos (a figura original foi modificada em termos de tradução).

No gráfico apresentado na Figura 69, o autor ⁽²²⁴⁾ representa os indicadores sócio-econômicos como o crescimento da população, o produto interno bruto, investimento em reflorestamento, crescimento da população urbana, o consumo de fertilizantes, as grandes barragens, o consumo de água, a produção de papel, transporte e telecomunicações. O patamar que temos alcançado dentro da zona de “grande aceleração” demonstra muito claramente que estamos muito próximo de uma crise ou emergência ambiental.

Assim, considerando também o que tem sido preconizado pela Organização

Internacional para o Desenvolvimento das Ciências Químicas em que a ciência química pode ser considerada como um ponto central para alcançarmos a sustentabilidade, cabe salientar aqui os objetivos desta pesquisa quanto ao desenvolvimento de um material ambientalmente correto para aplicação como inibidor de corrosão para a liga de alumínio AA 5052. A seguir, de forma resumida, são apresentadas as avaliações econômica, ambiental e técnica do material desenvolvido.

5.4.1 Avaliação econômica

A fim de realizar a avaliação econômica, o material desenvolvido para ser usado como um aditivo inibidor de corrosão foi comparado com o aditivo Z Active da Borchers, o qual é usado como aditivo para tintas com aplicação em superfícies metálicas de alumínio e suas ligas. Assim, os dados usados no cálculo são apresentados na Tabela 29.

Tabela 29. Tabela de custo da obtenção do aditivo desenvolvido em comparação com o custo de um aditivo comercial.

Formulação de referência		Formulação proposta	
10% de aditivo inibidor de corrosão		10 % do inibidor proposto	
Bayoxide Z Active (Borchers Co.)		R2S	R2SC8
1 kg de tinta → 100 g de aditivo			
Valor (R\$): 4,35 ⁽²²⁵⁾ /100 g		1,30/100 g	2,26/100 g
<i>Detalhamento</i>			
Insumos para 100 g	Quantidade	R2S Custo (R\$)	R2SC8 Custo (R\$)
Silano TEOS (KBR Chem)	222 mL	0,58	0,52
Silano C8 (Miliken)	22 mL	-	1,02
NaOH (Nox)	0,11 g	0,004	0,004
HCl (Quimica Moderna)	0,22 mL	0,005	0,005
Tanino (Tanac)	22 g	0,71	0,71

Considerando que o apelo deste projeto é o impacto ambiental e a importância da proteção do meio ambiente, muitas vezes o desenvolvimento de soluções ambientalmente corretas não se demonstra em significativos ganhos financeiros num primeiro momento. Contudo, cabe ressaltar, que o aumento do consumo dos insumos com consequente aumento de produção é a condição necessária para um aumento da competitividade o que leva à diminuição do custo ao longo do tempo. O levantamento do custo apresentado considera apenas os insumos, uma vez que os equipamentos usados são de uso comum na produção de sílica e, apresentado de forma resumida na

Tabela 29, demonstra que o custo de 100 g da amostra R2S é de R\$ 1,30 e da amostra R2SC8 é de R\$ 2,36, o que é inferior a 100 g do aditivo comercial, cujo custo foi de R\$ 4,35 para 100 g.

Ainda em termos econômicos cabe salientar que o tanino usado neste trabalho é obtido de uma planta proveniente de reflorestamento, sendo que as atividades de produção, cultivo e coleta da mesma a fim de abastecer a indústria de extração do tanino gera emprego e renda para muitas famílias locais uma vez que essa é uma planta cultivada no próprio país e região. Assim sendo, o material obtido neste trabalho também tem significância econômico-social para o Brasil.

5.4.2 Avaliação Ambiental

Em relação ao impacto ambiental, este é o apelo deste projeto que tem o objetivo de diminuir a quantidade de substâncias agressivas ao meio ambiente, propondo assim o uso de um aditivo inibidor de corrosão, seguro ao meio ambiente, conforme demonstrado na avaliação de toxicidade e, que, portanto pode ser considerado ambientalmente seguro, além de que, uma vez encapsulado e incorporado ao revestimento tem sua lixiviação reduzida significativamente.

5.4.3 Avaliação técnica

Com base nos ensaios realizados, o inibidor de corrosão desenvolvido neste trabalho atende premissas necessárias para um aditivo de proteção à corrosão⁽¹⁰⁴⁾, tais como interação com a tinta e baixa solubilidade na água. Conforme os resultados obtidos nesse trabalho, o tanino encapsulado pode ser incorporado à tinta como um aditivo de proteção à corrosão seguro ao meio ambiente além de realizar proteção a longo termo, como demonstrado nos ensaios de longa duração. Na avaliação da estrutura e da microestrutura do sistema sintetizado observa-se que o tanino foi encapsulado, e os ensaios tanto em ambiente agressivo (com NaCl 3,5 %) quanto em água deionizada pH 6,5 demonstraram que o tanino assim encapsulado, tanto pela rota R2S quanto R2SC8, tem sua lixiviação significativamente diminuída.

6 Conclusões

Neste trabalho foi possível verificar, com base nos resultados da análise por Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE), que o tanino extraído da *Acacia mearnsii* pode ser usado como inibidor de corrosão para o alumínio 99%. Esse composto apresenta um incremento no potencial de inibição, conforme polarização potenciodinâmica, na seguinte ordem: em meio neutro > meio ácido > meio alcalino, sendo a eficiência de inibição de 91,5%, 84,2% e 69,3%, respectivamente, em temperatura ambiente.

Também foi possível observar que a performance inibidora do tanino está relacionada com a temperatura de uso, sendo o melhor desempenho observado nas temperaturas de 25°C e 35°C; e, também com a concentração, sendo que, em meio neutro observou-se eficiência de inibição superior a 80% já a partir de 2 g L⁻¹ de tanino.

Na avaliação frente ao microcrustáceo *Artemia sp.*, o tanino extraído da *Acacia mearnsii* apresentou resultado que o classifica como seguro ao meio ambiente, uma vez que a concentração letal (CL50) foi de 8,8 ± 0,8 g L⁻¹, sendo uma substância classificada como segura ao meio ambiente com valor de CL50 acima de 1,0 g L⁻¹.

Na avaliação comparativa do tanino extraído de diferentes fontes foi possível observar que o tanino de acácia apresenta melhor efeito inibidor, quando avaliado na concentração de 2 g L⁻¹ em relação à liga de alumínio AA 5052, em NaCl 0,05 mol L⁻¹. Entre diferentes taninos comerciais provenientes de acácia foi constatado que o tanino identificado como WAQ (tanino considerado sem aditivos) apresentou melhor resultado como inibidor de corrosão para a liga citada acima.

No estudo dos taninos encapsulados, a EIE se mostrou uma técnica potencial para diferenciar as rotas sintetizadas em termos de propriedade eletroquímica, permitindo identificar que a síntese pelas rotas básica com NH₄OH, rota ácido-base (*two-step*) e, pela rota silicato-biftalato, conforme executada neste trabalho, produz material com propriedade inibidora para a liga de alumínio AA 5052. A melhor performance inibidora foi obtida pela rota *two-step*, identificada aqui como R2S.

Verificou-se que, após 1 h de imersão dos corpos-de-prova na solução eletrolítica, o efeito inibidor do material R2S é comparável com o tanino livre (sem encapsulamento), apresentando efeito inibidor, inclusive, ao longo do tempo.

Com base nos ensaios de EIE foi possível verificar que a presença do tanino encapsulado pela rota *two-steps* melhora o desempenho dos revestimentos base solvente e base água, como inibidor de corrosão para a liga de alumínio AA 5052 em solução salina. A menor lixiviação do tanino encapsulado, em meio neutro (água doce), quando monitorado em ensaios de longa duração permitiu compreender a ação *self-healing* observada nos ensaios EIE.

Finalmente, a presente tese demonstra que foi possível obter um aditivo para ser usado como inibidor de corrosão, para a liga de alumínio AA 5052, preparado a partir de tanino de *Acacia mearnsii*, encapsulado pelo processo sol-gel e rota *two-steps*, para inserção em tintas à base água e solvente, sendo a performance inibidora avaliada em meio salino e o potencial de lixiviação avaliado em meio neutro, representando aqui a água doce.

7 Referências bibliográficas

1. Greenberg, A. Uma breve história da química: da alquimia às ciências moleculares modernas. São Paulo: Blucher, 2009.
2. Reardon, A. C. Discovering Metals — A Historical Overview. Metallurgy for the Non-Metallurgist. 2. ed. Ohio: ASM International, 2011, p 73.
3. Altenpohl, D. G. Aluminum: technology, applications, and environment. A profile of a modern metal; Kaufman, J. B. and Das, S. K. (Edt.); 6. ed. Washington : Aluminium Association Minerals, Metals & Materials Society, 1999.
4. Nappi, C. The Global Aluminium Industry 40 years from 1972. London : International Aluminium Institute, 2013.
5. Sharma, M. and Sharma, V. Chemical, mechanical, and thermal expansion properties of a carbon nanotube-reinforced aluminum nanocomposite. *Int. J. Miner. Metall. Mater.*, **2016**, 23(2), p 222.
6. Tiringir, U.; Milosev, I.; Duran, A.; Castro, Y. Hybrid sol-gel coatings based on GPTMS/TEOS containing colloidal SiO₂ and cerium nitrate for increasing corrosion protection of aluminium alloy 7075-T6. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **2018**, p 1.
7. Zhang, F. D.; Liu, H.; Suebka, C.; Liu, Y. X.; Guo, W.; Cheng, Y. M.; Zhang, S. L.; Li, L. Corrosion behaviour of laser-cleaned AA7024 aluminium alloy. *Appl. Surf. Sci.*, **2018**, 435, p 452.
8. Afzal, S. N.; Shaikh, M. A. A.; Mustafa, C. M.; Nabi, M.; Ehsan, M. Q.; Khan, A. H. Study of Aluminum Corrosion in Chloride and Nitrate Media and its Inhibition by Nitrite. *J. Nepal Chem. Soc.*, **2007**, 22, p 26.
9. Adamus, K., Adamus, J. and Lacki, J. Ultrasonic testing of thin walled components made of aluminum based laminates. *Composite Structures* **2018**, 202, p 95.
10. Banhart, J. Aluminium foams for lighter vehicles. *Int. J. Vehicle Design* **2005**, 37, (2/3), p 114.
11. Li, S. and Church, B. C. Effects of sulfate and nitrate anions on aluminum corrosion in slightly alkaline solution. *Appl. Surf. Sci.*, **2018**, 440, p 861.
12. Helmenstine, A. M. Aluminum or Aluminium Alloys. ThoughtCo. Acesso em: Junho 13, 2018. [Cited: Janeiro 30, 2018.] <https://www.thoughtco.com/aluminum-or-aluminium-alloys.603707>.

13. Canepa, E.; Stifanese, R.; Merotto, L.; Traverso, P. Corrosion behaviour of aluminium alloys in deep-sea environment: A review and the KM₃NeT test results. *Marine Structures* **2018**, *59*, p 271.
14. Nathiya, R. S.; Perumal, S.; Murugesan, V.; Anbarasan, P. M.; Raj, V. Agarose as an Efficient Inhibitor for Aluminium Corrosion in Acidic Medium: An Experimental and Theoretical Study. *J. Bio Tribo Corros.*, **2017**, p 1.
15. Krawiec, H., Szklarz, Z. and Vignal, V. Influence of applied strain on the microstructural corrosion of AlMg₂ as cast aluminium alloy in sodium chloride solution. *Corros. Sci.*, **2012**, *65*, p 387.
16. Totten, G. E., Tiryakioglu, M. and Kessler, O. Encyclopedia of Aluminum and Its Alloys. Boca Raton : CRC Press, 2019.
17. Zhang, J., Klasky, M. and Letellier, B. C. The aluminum chemistry and corrosion in alkaline solutions. *J. Nucl. Mater.*, **2009**, *384*, p 175.
18. Lashgari, M. and Malek, A. M. Fundamental studies of aluminum corrosion in acidic and basic environments. *Electrochim. Acta* **2010**, *55*, p 5253.
19. Umoren, S. and Solomon, M. M. Application of Polymer Composites and Nanocomposites as Corrosion Inhibitors. New York: Nova Science Publishers Inc., 2017, p 27.
20. Petrović, Z. C. Catastrophes caused by corrosion. *Military Technical Courier* **2016**, *54 (4)*, p 1048.
21. Hughes, A. E.; Cole, I. S.; Muster, T. H.; Varley, R. J. Designing green, self-healing coatings for metal protection. *NPG Asia Mater.*, **2010**, *4*, p 143.
22. Bao, V.W.W.; Leung, K.M.Y.; Qiu, J.W.; Lam, M.H.W. Acute toxicities of five commonly used antifouling booster biocides to selected subtropical and cosmopolitan marine species. *Marine Pollution Bulletin* **2011**, *62*, p 1147.
23. Guardiola, F.A.; Cuesta, A.C.; Meseguer, J.; Esteban, M.A. Risks of Using Antifouling Biocides in Aquaculture. *Int. J. Mol. Sci.*, **2012**, *13*, p 1541.
24. Konstantinou, I.K. and Alabanis, T.A. Worldwide occurrence and effects of antifouling paint booster biocides in the aquatic environment: a review. *Environ. Int.*, **2004**, *30*, p 235.
25. Amara, I.; Miled, W.; Slama, R.B.S.; Ladhari, N. Antifouling processes and toxicity effects of antifouling paints on marine environment. A review. *Environ. Toxicol. Pharmacol.*, **2018**, *57*, p 115.

26. Umoren, S. A. Inhibition of aluminium and mild steel corrosion in acidic medium using Gum Arabic. *Cellulose* **2008**, *15(5)*, p 751.
27. Arukalam, I. O.; C., Madufor, I.; Ogbode, O.; Oguzie, E. E. Hydroxypropyl methylcellulose as a polymeric corrosion inhibitor for aluminium. *Pigment Resin Tech.*, **2014**, *43(3)*, p 151.
28. Peterson, A.; Rodrigues, S. R.; Dalmoro, V.; Falcade, T.; Tamborim, S. M. Anthocyanins as a corrosion inhibitor for 2024-T3 aluminum alloys: a study of electrochemical behavior. *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, **2017**, *6*, p 291.
29. Noor, E. A., Al-Moubaraki, A. H. and Alghanmi, R. M. Anti-Corrosive Behavior of Senna Aqueous Extract to Aluminum in Alkaline. *Der Pharma Chemica* **2017**, *9(2)*, p 51.
30. Zulkifli, F.; Ali, N.; Sukeri, M.; Yusof, M.; Khairul, W.; Rahamathullah, R.; Isa, M. I. N.; Nik, W. B. N. The Effect of Concentration of Lawsonia inermis as a Corrosion Inhibitor for Aluminum Alloy in Seawater. *Adv Phys Org Chem.*, **2017**, p 1.
31. Gupta, N. K.; Quraishi, M. A.; Singh, P.; Srivastava, V.; Srivastava, K.; Verma, C.; Mukherjee, A. K. Curcumine Longa: Green and Sustainable Corrosion Inhibitor for Aluminum in HCl Medium. *Anal. Bioanal. Electrochem.*, **2017**, *9(2)*, p 245.
32. Biklć, F.; Kasapović, D.; Delijić, K.; Radonjić, D. Application of Aloe Vera as Green Corrosion Inhibitor for Aluminum Alloy Types AA8011 and AA8006 in 3.5% NaCl. *Bulletin of the Chemists and Technologists of Bosnia and Herzegovina* **2017**, *48*, p 35.
33. Raghavendra, N. and Bhat, I. Anticorrosive property of arecanut seed extracts on 63400 type Al in 0,1 M NaOH solution. *J. Chem. Environ.*, **2018**, p 1.
34. Raghavendra, N. and Bhat, I. J. Green approach to inhibition of corrosion of aluminum in 0.5 M HCl medium by tender arecanut seed extract: insight from gravimetric and electrochemical studies. *Res. Chem. Intermed.*, **2016**, p 6351.
35. Rani, B. E. A. and Basu, B. B. J. Green Inhibitors for Corrosion Protection of Metals and Alloys: An Overview. *Int. J. Corros.*, **2012**, p 1.
36. Ameh, P. O. and Eddy, N. O. Characterization of Acacia Sieberiana (AS) Gum and Their Corrosion Inhibition Potentials for Zinc in Sulphuric Acid Medium. *Intern. J. Novel Res. Phys. Chem. Math.*, **2014**, *1*, p 25.

37. Yahya, S.; Rahim, A. A.; Shah, A. M.; Adnan, R. Inhibitive Behaviour of Corrosion of Aluminium Alloy in NaCl by Mangrove Tannin. *Sains Malaysiana* **2011**, *40*(9), p 953.
38. D'Alessandro, O., *et al.* Formulation and Assessment of a Wash-Primer Containing Lanthanum “Tannate” for Steel Temporary Protection. *Journal of Materials Engineering and Performance*, **2018**, *27*, p 687.
39. Sieniawska, E. and Baj, T. Tannins. In *Pharmacognosy: Fundamentals, Applications and Strategies*. S. Badal and R. Delgoda, (Edt.) Medical University of Lublin. Lublin: Academic Press, 2017, p 199.
40. Rahim, A. A., Kassim, J. Recent development of vegetal tannins in corrosion protection of iron and steel. *Recent Patents on Materials Science* **2008**, *1*(3), p 223.
41. Rahim, A. A., Rocca, E., Steinmetz, J., Kassim, M., Adnan, R., Ibrahim, S. Mangrove tannins and their flavanoid monomers as alternative steel corrosion inhibitors in acidic medium. *Corros. Sci.*, **2007**, *49*(2), p 402.
42. Pizzi, A. Tannins: Major Sources, Properties and Applications. In *Monomers, polymers and composites from renewable resources*. Belgacem, M. and Gandini, A., (Edt.) Amsterdam : Elsevier Science, 2008, p 179.
43. Zhao, B., *et al.* Corrosion inhibition performance of tannins for mild steel in hydrochloric acid solution. *Res. Chem. Intermed.*, **2018**, *44*, p. 407.
44. Venter, P. B., *et al.* Analysis of commercial proanthocyanidins. Part 3: The chemical composition of wattle (*Acacia mearnsii*) bark extract. *Phytochemistry* **2012**, *83*, p 153.
45. Oguzie, E. Inhibiting Effect of Crystal Violet Dye on Aluminum Corrosion in Acidic and Alkaline Media. *Chem. Eng. Comm.*, **2009**, *196*, p 591.
46. Idora, M. S. N., *et al.* Evaluation of tannin from *Rhizophora apiculata* as natural antifouling agents in epoxy paint for marine application. *Progress in Organic Coatings*, **2015**, *81*, p 125.
47. Mabrou, J., *et al.* Effect of vegetal tannin on anodic copper dissolution in chloride solutions. *Corros. Sci.*, **2004**, *46*, p 1833.
48. Zeng, L., *et al.* Stability of tea polyphenols solution with different pH at different temperatures. *International Journal of Food Properties* **2017**, *20*, p 1.
49. Dentinho, M. T. P. and Bessa, R. J. B. Effect of tannin source and pH on stability of tannin-protein and fibre complexes. *Revista de Ciências Agrárias* **2016**, p 114.

50. Friedman, M. and Jurgens, H. S. Effect of pH on the stability of plant phenolic compounds. *J. Agric. Food Chem.*, **2000**, p 2101.
51. Gust, J. and Suwalski, J. Use of Mössbauer Spectroscopy to Study Reaction Products of Polyphenols and Iron Compounds. *Corros.*, **1994**, *50*, p 355.
52. Meyer, B. N., *et al.* Brine Shrimp: A Convenient General Bioassay for Active Plant Constituents. *Journal of Medicinal Plant Research* **1982**, *45*, p 31.
53. Libralato, G., *et al.* A review of toxicity testing protocols and endpoints with *Artemia* spp. *Ecological Indicators* **2016**, *69*, p 35.
54. Vanhaecke, P., *et al.* Proposal for a short-term toxicity test with *Artemia* nauplii. *Ecotoxicology Environmental Safety* **1981**, *5(3)*, p 382.
55. Morgana, S., *et al.* A short-term swimming speed alteration test with nauplii of *Artemia franciscana*. *Ecotoxicology and Environmental Safety* **2018**, *147*, p 558.
56. Manfra, L., *et al.* Long-term Lethal Toxicity Test with the Crustacean *Artemia franciscana*. *Journal of Visualized Experiments* **2012**, *62*, p 1.
57. Rotini, A., *et al.* Can *Artemia* Hatching Assay Be a (Sensitive) Alternative Tool to Acute Toxicity Test? *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* **2015**, p 1.
58. Hamidi, M. R., Jovanova, B. and Panovska, T. K. Toxicological evaluation of the plant products using Brine Shrimp (*Artemia salina* L.) model. *Macedonian Pharmaceutical Bulletin* **2014**, *1(60)*, p 9.
59. Nascimento, J.E., *et al.* Estudo fitoquímico e bioensaio toxicológico frente a larvas de *Artemia salina* Leach. de três espécies medicinais do gênero *Phyllanthus* (Phyllanthaceae). *Journal of Basic and Applied Pharmaceutical Sciences* **2008**, *29(2)*, p 145.
60. Brix, K. V., *et al.* Effect of copper, cadmium, and zinc on the hatching success of brine shrimp (*Artemia franciscana*). *Archive of Environmental Contamination and Toxicology* **2006**, *51*, p 580.
61. Xu, X., *et al.* Toxic Assessment of Triclosan and Triclocarban on *Artemia salina*. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* **2015**, p 1.
62. Vlasenkova, M. I., Dolinina, E. S. and Parfenyuk, E. V. Preparation of mesoporous silica microparticles by sol-gel/emulsion route for protein release, *Pharmaceutical Development and Technology* **2018**, p 1.

63. Oki, M., *et al.* Development and performance of hybrid coatings on aluminium alloy. *J. Electrochem. Sci. Eng.*, **2017**, p 131.
64. Santos, C., *et al.* Structural, textural and morphological characteristics of tannins from *Acacia mearnsii* encapsulated using sol-gel methods: Applications as antimicrobial agents. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* **2017**, *151*, p 26.
65. Parkhill, R.L., Knobbe, E.T. and Donley, M.S. Application and evaluation of environmentally compliant spray-coated ormosil films as corrosion resistant treatments for aluminum 2024-T3. *Progress in Organic Coatings* **2001**, *41*, p 261.
66. Oki, M. Hybrid Manganate-based Conversion Coating on Aluminium. *European Journal of Engineering and Technology* **2015**, *3*, p 1.
67. Bera, S., *et al.* Comparative Study of Corrosion Protection of Sol–Gel Coatings with Different Organic Functionality on Al-2024 substrate. *Progress in Organic Coatings* **2015**, *88*, p 293.
68. Gobara, M., *et al.* Corrosion behaviour of AA2024 coated with an acid-soluble collagen/hybrid silica sol–gel matrix. *Progress in Organic Coatings* **2015**, *89*, p 57.
69. Kunst, S. R., *et al.* Corrosion Mechanism Suggested Based on Electrochemical Analysis and SVET for Uncoated Tinplate and Post Coated With a Hybrid Film. *Materials Research* **2017**, p 1.
70. Izadi, M., Sharabi, T. and Ramezanzadeh, B. Electrochemical investigations of the corrosion resistance of a hybrid sol–gel film containing green corrosion inhibitor-encapsulated nanocontainers. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* **2017**, *81*, p 356.
71. Carneiro, J., *et al.* Chitosan as a Smart Coating for Controlled Release of Corrosion Inhibitor 2-Mercaptobenzothiazole. *ECS Electrochemistry Letters* **2013**, *2(6)*, p C19.
72. Nezamdoust, S., Seifzadeh, D. and Rajabalizadeh, Z. PTMS/OH-MWCNT sol-gel nanocomposite for corrosion protection of magnesium alloy. *Surface & Coatings Technology* **2018**, p 228.
73. Oki, M., *et al.* Development and performance of hybrid coatings on aluminium alloy. *J. Electrochem. Sci. Eng.*, **2017**, p 131.
74. Izadi, M., Shahrabi, T. and Ramezanzadeh, B. Active corrosion protection performance of an epoxy coating applied on the mild steel modified with an eco-

friendly sol-gel film impregnated with green corrosion inhibitor loaded nanocontainers. *Applied Surface Science* **2018**, *440*, p 491.

75. Zhou, M., *et al.* Design and fabrication of enhanced corrosion resistance Zn-Al layered double hydroxides films based anion-exchange mechanism on magnesium alloys. *Applied Surface Science* **2017**, *404*, p 246.

76. Zea, C., *et al.* Hollow mesoporous silica nanoparticles loaded with phosphomolybdate as smart anticorrosive pigment. *J. Coat. Technol. Res.*, **2017**, p 869.

77. Leal, D. A., Riegel-Vidotti, I. C. and Ferreira, M. G. S. Smart coating based on double stimuli-responsive microcapsules containing linseed oil and benzotriazole for active corrosion protection. *Corros. Sci.*, **2018**, *130*, p 56.

78. Chen, T. and Fu, J. An intelligent anticorrosion coating based on pH-responsive supramolecular nanocontainers. *Nanotechnology* **2012**, *23*, p 1.

79. He, Y., *et al.* pH-Responsive nanovalves based on encapsulated halloysite for the controlled release of a corrosion inhibitor in epoxy coating. *RSC Advances*, **2015**, *5*, p 90609.

80. Thanawala, K., *et al.* Smart anti-corrosive self-healing coatings using halloysite nanotubes as host for entrapment of corrosion inhibitors. *Corrosion & Prevention* **2015**, *17*, p 1.

81. Giger, W., Schaffner, C. and Kohler, H. P. E. Benzotriazole and Tolyltriazole as Aquatic Contaminants. 1. Input and Occurrence in Rivers and Lakes. *Environ. Sci. Technol.*, **2006**, *40*, p 7186.

82. Bartzatt, R. Neurological Impact of Zinc Excess and Deficiency In Vivo. *European Journal of Nutrition & Food Safety* **2017**, *3*, p 155.

83. Smedley, P. L. and Kinniburgh, D. G. Molybdenum in natural waters: A review of occurrence, distributions and controls. *Applied Geochemistry* **2017**, *84*, p 387.

84. Makhlof, A. S. H. Handbook of Smart Coatings for Materials Protection. Cambridge : Woodhead Publishing, 2014.

85. Calle, L.M. and Li, W. Microencapsulated indicators and inhibitors for corrosion detection and control. In Handbook of Smart Coating for Materials Protection. Makhlof, A. S. H., (Edt.) Cambridge: Woodhead Publishing, 2014, p 370.

86. Tracton, Arthur A. Coating materials and surface coatings. Boca Raton : Taylor & Francis Group, 2007.

87. Baccile, N., *et al.* Introducing ecodesign in silica sol–gel materials. *J. Mater. Chem.*, **2009**, *19*, p 8537.
88. Trojer, M. A., Nordstierna, L., Bergek, J., Blanck, H., Holmberg, K., Nydén, M. Use of microcapsules as controlled release devices for coatings. *Advances in Colloids and Interface Science* **2015**, *222*, p 18.
89. Nordstena, I., Abdalla, A.A., Masuda, M., Skarnemark, G., Nyden, M. Molecular release from painted surfaces: Free and encapsulated biocides. *Progress in Organic Coatings* **2010**, *69*, p 45.
90. Bergek, J., Trojer, A. M., Mok, A., Nordstierna, I. Controlled release of microencapsulated 2-n-octyl-4-isothiazolin-3-one from coatings: Effect of microscopic and macroscopic pores. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2014**, p 155.
91. Taghavikish, M., Dutta, N. K. and Choudhury, N. R. Emerging Corrosion Inhibitors for Interfacial Coating. *Coatings* **2017**, *217*, p 1.
92. Dalmoro, V., Santos, C. and dos Santos, J. H. Z. Smart Coatings for Corrosion Protection. In *Industrial Applications for Intelligent Polymers and Coatings*. Makhoulouf M., and Hosseini, A. S. H., (Edt.) New York: Springer International Publishing, 2016, p 417.
93. Snihirova, D., Lamaka, S. V. and Montemor, M. F. Smart composite coatings for corrosion protection of aluminium alloys in aerospace applications. In *Smart Composite Coatings and Membranes*. Montemor, M. F., (Edt.). Lisboa : Elsevier Ltd, 2016, p 85.
94. Falcón, J.M., Batista, F.F. and Aokia, I.V. Encapsulation of dodecylamine corrosion inhibitor on silica nanoparticles. *Electrochimica Acta* **2014**, *124*, p 109.
95. Zhang, F., *et al.* Self-healing mechanisms in smart protective coatings: A review. *Corros. Sci.*, **2018**, *144*, p 74.
96. Zou, H., Wu, S. and Shen, J. Polymer/Silica Nanocomposites: Preparation, Characterization, Properties, and Applications. *Chem. Rev.*, **2008**, *108*, p 3893.
97. Milea, C. A., Bogatu, C. and Dută, A. The influence of parameters in silica sol-gel process. *Bulletin of the Transilvania University of Braşov Engineering Sciences* **2011**, *4(1)*, p 1.
98. van Blaaderen, A. and Vrij, A. Synthesis and Characterization of Colloidal Model Particles Made from Organoalkoxysilanes. In *Colloidal Silica: fundamentals and*

- applications. Hubbard, A. T., (Edt.). California : Taylor & Francis Group, LLC, 2006, p 65.
99. Bergna, H. E. Colloid Chemistry of Silica: an overview. In Colloidal Silica: Fundamentals and Applications. Bergna, H. E. and Roberts, W. O., (Edt.). California : Taylor & Francis Group, 2006, Vol. 131.
100. Sinkó, K. Influence of Chemical Conditions on the Nanoporous Structure of Silicate Aerogels. *Materials* **2010**, 3, p 704.
101. ABRAFATI. O setor de tintas no Brasil. ABRAFATI. <https://abrafati.com.br>. (Acesso em: Outubro, 2020).
102. Coatings, World. Coating Resins Market to Reach \$52 Billion By 2027: Forencis Research. Coatings World. <https://www.coatingsworld.com>. (Acesso em: Outubro, 2020).
103. Talbert, R. Paints Technology Handbook. Boca Raton : Taylor & Francis Group, 2008.
104. Müller, B. and Poth, U. Coatings Formulation. 2. ed. Hanover : Vincentz Network.
105. Association, World Paint & Coatings Industry. World's Top ten Paints Companies 2019 Annual Report. Washington: WPCIA, 2020. www.wpcia.org.
106. Abd-El-Naby, B.A., *et al.* Anionic Effect on the Acidic Corrosion of Aluminum and its Inhibition by Lupine Extract. *Portugaliae Electrochimica Acta* **2015**, 33(5), p 265.
107. Umoren, S. A. Inhibition of aluminium and mild steel corrosion in acidic medium using Gum Arabic. *Cellulose* **2008**, 15(5), p 751.
108. Peterson, A., *et al.* Anthocyanins as a corrosion inhibitor for 2024-T3 aluminum alloys: a study of electrochemical behavior. *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, **2017**, 6, p 291.
109. Bikić F., Kasapović D., Delijić K., Radonjić D. Application of Aloe Vera as Green Corrosion Inhibitor for Aluminum Alloy Types AA8011 and AA8006 in 3.5% NaCl. *Bulletin of the Chemists and Technologists* **2017**, 48, p 35.
110. Rani, B. E. A. and Basu, B. B. J. Green Inhibitors for Corrosion Protection of Metals and Alloys: An Overview. *International Journal of Corrosion* **2012**, p 1.
111. Rodrigues, S. R. S., Dalmoro, V. and Santos, J. H. Z. An evaluation of Acacia mearnsii tannin as an aluminum corrosion inhibitor in acid, alkaline, and neutral media. *Materials and Corrosion* **2020**, p 1.

112. Peres, R. S., Cassel, E. and Azambuja, D. S. Black Wattle Tannin As Steel Corrosion Inhibitor. *International Scholarly Research Network* **2012**, p 1.
113. Peres, R. S., *et al.* Black wattle tannin as a zinc phosphating coating sealer. *Surf. Interface Anal.* **2014**, 46, p 1.
114. Zmozinski, A. V., *et al.* Zinc tannate and magnesium tannate as anticorrosion pigments in epoxy paint formulations. *Progress in Organic Coatings* **2018**, 121, p. 23.
115. Raghavendra, N. Green Compounds to Attenuate Aluminum Corrosion in HCl Activation: A Necessity Review. *Chemistry Africa* **2020**, 3, p 21.
- 116 Nardeli, J. V., *et al.* Tannin: A natural corrosion inhibitor for aluminum alloys. *Progress in Organic Coatings* **2019**, 135, p 368.
117. Guedes, L. A. L., *et al.* Tannin of *Acacia mearnsii* as green corrosion inhibitor for AA7075-T6 alluminum alloy in acidic medium. *Materials and Corrosion* **2019**, p 1.
118. Chen, Z.; Lv, X.; Zhao, M.; Zhang, P.; Ren, X.; Mei, X. Encapsulation of green tea polyphenol by pH responsive, antibacterial, alginate microgels used for minimally invasive treatment of bone infection. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* **2018**, 170, p 648.
119. Çömlekçi, G. K. and Ulutan, S. Encapsulation of linseed oil and linseed oil based alkyd resin by urea formaldehyde shell for self-healing systems. *Progress in Organic Coatings* **2018**, 121, p 190.
120. Peres, R. S., *et al.* Multifunctional coatings based on silicone matrix and propolis extract. *Progress in Organic Coatings* **2018**, 123, p 223.
121. Popova, A. and Christov, M. Evaluation of impedance measurements on mild steel corrosion in acid media in the presence of heterocyclic compounds. *Corros. Sci.*, **2006**, 48, p 3208.
122. Li, X. and Deng, S. Inhibition effect of *Dendrocalamus brandisii* leaves extract on aluminum in HCl, H₃PO₄ solutions. *Corros. Sci.*, **2012**, 65, p 199.
123. Coelho, L. B., Cossement, D. and Olivier, M. G. Benzotriazole and cerium chloride as corrosion inhibitors for AA2024-T3: An IES investigation supported by SVET and ToF-SIMS analysis. *Corros. Sci.*, **2018**, 130, p 177.
124. Pash, H. and Schrepp, W. MALDI-TOF Mass Spectrometry of Synthetic Polymers. New York : Springer, 2003.
125. Pasch, H., Pizzi, A. and Rode, K. MALDI-TOF mass spectrometry of polyflavonoid tannins. *Polymer* **2001**, 42, p 7531.

126. Wendlandt, Wesley W. Modern Aspects of Reflectance Spectroscopy. Nova York : Interscience, 1966.
127. Rouquerol, F., *et al.* Adsorption by Powders and Porous Solids. 2. ed. Oxford: Academic Press, 2014.
128. Ilavsky, J. and Jemian, P. R. Irena: tool suite for modeling and analysis of small-angle scattering. *J. Appl. Cryst.*, **2009**, *42*, p 347.
129. Beaucage, G. Approximations Leading to a Unified Exponential/Power-Law Approach to Small-Angle Scattering. *J. Appl. Cryst.*, **1995**, *28*, p 717.
130. Kamiyaman, T., Yoshida, N. and Suzuki, K. A SAXS Characterization of Particle Aggregation in TiO₂ Sol-Gel System. *Bull. Inst. Chem. Res.*, **1994**, *72*, p 225.
131. ASTM B117/11. Standard Practice for Operating Salt Spray (Fog) Apparatus. 2011.
132. ABNT NBR 5841/15. Determinação do grau de empolamento de superfícies pintadas. 2015.
133. ABNT NBR ISO 4628/15. Tintas e vernizes: Avaliação da degradação do revestimento (Parte 3). 2015.
134. Arambasic, M. B., Randhawa, M. A. and Arandelović, V. M. Detailed algorithms of interactive computer programs in MATLAB for the calculation of LD₅₀ and other LD values using methods of Finney, Miller-Tainter and comparison with OECD modifications. *Asian Journal of Pharmacology and Toxicology* **2015**, *3(12)*, p 10.
135. Hamidi, M. R., Jovanova, B. and Panovska, T. K. Toxicological evaluation of the plant products using Brine Shrimp (*Artemia salina* L.) model. *Macedonian Pharmaceutical Bulletin* **2014**, *60(1)*, p 9.
136. Dentinho, M. T. P. and Bessa, R. J. B. Effect of tannin source and pH on stability of tannin-protein and fibre complexes. *Revista de Ciências Agrárias* **2016**, *39*, p 114.
137. Venter, P. B., *et al.* Analysis of commercial proanthocyanidins. Part 1: The chemical composition of quebracho (*Schinopsis lorentzii* and *Schinopsis balansae*) heartwood extract. *Phytochemistry* **2012**, *2012*, p 95.
138. Silva, I. F., *et al.* Atividade antimicrobiana do extrato etanólico da *Commiphora leptophloeos* (Mart.) J. B. Gillett frente a *Staphylococcus* spp. isolados de casos de mastite em ruminantes. *Ciência Animal Brasileira* **2019**, *20*, p 1.

139. Wei, S.D., *et al.* MALDI-TOF MS Analysis of Condensed Tannins with Potent Antioxidant Activity from the Leaf, Stem Bark and Root Bark of *Acacia confusa*. *Molecules* **2010**, *15*, p 4369.
140. Zhang, L.L. and Lin, Y.M. HPLC, NMR and MALDI-TOF MS Analysis of Condensed Tannins from *Lithocarpus glaber* Leaves with Potent Free Radical Scavenging Activity. *Molecules* **2008**, *13*, p 2986.
141. Torres, J. L. and Lozano, C. Chromatographic characterization of proanthocyanidins after thiolysis with cysteamine. *Chromatographia* **2001**, *54*, p 523.
142. Liang, H., *et al.* pH-Degradable antioxidant nanoparticles based on hydrogen-bonded tannic acid assembly. *RSC Adv.*, **2016**, *6*, p 31374.
143. McCafferty, E. Introduction to Corrosion Science. Alexandria : Springer Science, 2010.
144. McCafferty, E. Introduction to Corrosion Science. Washington : Springer, 2009.
145. Shalabi, K., *et al.* Adsorption and Inhibitive Properties of *Phoenix dactylifera* L. Extract as a Green Inhibitor for Aluminum and Aluminum-Silicon Alloy in HCl. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces* **2014**, *50(3)*, p 420.
146. Sherif, E-S. Electrochemical investigations on the corrosion inhibition of aluminum by 3-amino-1,2,4-triazole-5-thiol in naturally aerated stagnant seawater. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **2013**, p 1884.
147. Al-Turkustani, A. M., Arab, S. T. and Al-Dahiri, R. H. Aloe Plant Extract as Environmentally Friendly Inhibitor on the Corrosion of Aluminum in Hydrochloric Acid in Absence and Presence of Iodide Ions. *Modern Applied Science* **2010**, *4(5)*, p 105.
148. Pourbaix, M. Atlas d'equilibres electrochimiques. Paris : Gauthier-Villars & Cie Éditeur-Imprimeur-Libraire, 1963. p. 168.
149. Garcia-Garcia, F. J., *et al.* The effect of nickel on alloy microstructure and electrochemical behaviour of AA1050 aluminium alloy in acid and alkaline solutions. *Electrochim. Acta* **2012**, *75*, p 229.
150. Boukerche, I., *et al.* Degradability of aluminum in acidic and alkaline solutions. *Corros. Sci.* **2014**, *78*, p 343.
151. Chavarin, J.U. Electrochemical investigations of the activation mechanism of aluminum. *Corros.* **1991**, *47(6)*, p 472.

152. Natishan, P.M. and O'Gradi, W.E. Chloride Ion Interactions with Oxide-Covered Aluminum Leading to Pitting Corrosion: A Review. *Journal of The Electrochemical Society* **2014**, *161(9)*, p C421.
153. Metikos-Hukovic, M., *et al.* Impedance spectroscopic study of aluminium and Al-alloys in acid solution inhibitory action of nitrogen containing compounds. *Journal of Applied Electrochemistry* **1994**, p 772.
154. Mazhar, A. A, Arab, S.T and Noor, E.A. The role of chloride ions and pH in the corrosion and pitting of Al-Si alloys. *J. Appl. Electrochem.*, **2001**, *31*, p 1131.
155. Zhao, Q., *et al.* The Corrosion Inhibition Effect of Triazinedithiol Inhibitors for Aluminum Alloy in a 1M HCl Solution. *Metals* **2017**, *44(7)*, p 1.
156. Singh, A., Ebenso, E. E. and Quraisahi, M. A. AmStem Extract of Brahmi (*Bacopa monnieri*) as Green Corrosion Inhibitor for Aluminum in NaOH Solution. *Int. J. Electrochem. Sci.*, **2012**, *7*, p 3409.
157. Metikos-Hukovic, M., Babic, R. and Grubac, Z. The study of aluminium corrosion in acidic solution with nontoxic inhibitors. *J. Appl. Electrochem.*, **2002**, *32*, p 35.
158. Oguzie, E. E., *et al.* Corrosion Inhibition and Adsorption Behavior of Malachite Green Dye on Aluminum Corrosion. *Chem. Eng. Comm.* **2011**, *198*, p 46.
159. Abiola, O. K., Otaigbe, J. O. E. and Kio, O. J. Gossipium hirsutum L. extracts as green corrosion inhibitor for aluminum in NaOH solution. *Corros. Sci.* **2009**, *51*, p 1879.
160. Martinez, S., Valek, L. and Oslaković, I. S. Adsorption of Organic Anions on Low-Carbon Steel in Saturated Ca(OH)₂ and the HSAB Principle. *J. Electrochem. Soc.* **2007**, *154*, p C671.
161. Edrah, S. and Hasan, S. K. Studies on Thiourea Derivatives as Corrosion Inhibitor for Aluminum in Sodium Hydroxide Solution. *J. Appl. Sci. Res.*, **2010**, *6*, p 1045.
162. Tan, K. W., Kassim, M. J. and Oo, C. W. Possible improvement of catechin as corrosion inhibitor in acidic medium. *Corros. Sci.*, **2012**, *65*, p 152.
163. Gerendi, H., *et al.* Evaluation of corrosion inhibition of brass-118 in artificial seawater by benzotriazole using Dynamic EIS. *Corros. Sci.* **2009**, *51*, p. 2573.
164. Rosliza, R. Improvement of Corrosion Resistance of Aluminium Alloy by Natural Products. In Corrosion Resistance. Shih, (Edt.). Rijeka, Croatia : InTech, 2012, p 377.
- 165 Salis, A., *et al.* Measurements and Theoretical Interpretation of Points of Zero Charge/Potential of BSA Protein. *Langmuir* **2011**, *27*, p 11597.

166. Murugananthan, M., Raju, G. B. and Prabhakar, S. Removal of tannins and polyhydroxy phenols by electro-chemical techniques. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* **2005**, *80(10)*, p 1.
167. Lerche, D. and Sobisch, T. Evaluation of particle interactions by in situ visualization of separation behaviour. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **2014**, *440*, p 122.
168. Patel, V. R. and Agrawal, Y. K. Nanosuspension: An approach to enhance solubility of drugs. *J Adv Pharm Technol Res.*, **2011**, *2*, p 81.
169. Lu, G. W. and Gao, P. Emulsions and Microemulsions for Topical and Transdermal Drug Delivery. In Handbook of Non-Invasive Drug Delivery Systems. Kulkarni, V. S., (Ed.). Oxford: William Andrew Applied Science Publisher, 2010, p 59.
170. Zhang, L., *et al.* Polyphenol–Aluminum Complex Formation: Implications for Aluminum Tolerance in Plants. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **2016**, *64*, p 3025.
171. Fares, M. M., Maayta, A. K. and Al-Mustafa, J. A. Corrosion inhibition of iota-carrageenan natural polymer on aluminum in presence of zwitterion mediator in HCl media. *Corros. Sci.*, **2012**, *65*, p 223.
172. Obot, I. B. and Obi-Egbedi, N. O. Fluconazole as an inhibitor for aluminium corrosion in 0.1M HCl. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **2008**, *330*, p 207.
173. Zhang, Q., *et al.* Adsorption and corrosion inhibitive properties of gemini surfactants in the series of hexanediyl-1,6-bis-(diethyl alkyl ammonium bromide) on aluminium in hydrochloric acid solution. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **2011**, *380*, p 191.
174. Sinha, A., *et al.* Electrochemical Oxidation of Tannic Acid at ZIF-8 Induced Nitrogen Doped Porous Carbon Nanoframework Modified Electrode. *J. Electrochem. Soc.*, **2018**, *165(14)*, p H1004.
175. Wagner, M. Thermal Analysis in Practice. München : Carl Hanser Verlag, 2017. p. 178.
176. Bellotti, N., *et al.* "Quebracho" tannin derivative and boosters biocides for new antifouling formulations. *J. Coat. Technol. Res.*, **2012**, *9(5)*, p 551.

177. Takahashi, T., *et al.* Thermodynamic and computational analyses reveal the functional roles of the galloyl group of tea catechins in molecular recognition. *PLoS ONE* **2018**, *10(13)*, p 1.
178. Giovando, S., *et al.* Synthetic Tannins Structure by MALDI-TOF Mass Spectroscopy. *Journal of Applied Polymer Science* **2009**, *114*, p 1339.
179. Hoonga, Y. B., *et al.* Fortification of sulfited tannin from the bark of *Acacia mangium* with phenol–formaldehyde for use as plywood adhesive. *Industrial Crops and Products* **2009**, *30*, p 416.
180. Bartzoka, E. D.; Langea, H.; Mosesso, P.; Crestini, C. Synthesis of nano and microstructures from proanthocyanidins, tannic acid and epigallocatechin-3-o-gallate for active delivery. *Green Chem.*, **2017**, p 1.
181. Strohmeier, B. R. An ESCA Method for Determining the Oxide Thickness on Aluminum Alloy. *Surface and Interface Analysis* **1990**, *15*, p 51.
182. Nascente, P.A.P. Materials characterization by X-ray photoelectron spectroscopy. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2005**, *228*, p 145.
183. Moffitt, C.E., Wieliczka, D.M. and Yasuda, H.K. An XPS study of the elemental enrichment on aluminum alloy surfaces from chemical cleaning. *Surface and Coatings Technology* **2001**, *137*, p 188.
184. Beamson, G. and Briggs, D. High Resolution XPS of Organic Polymers: The Scienta ESCA300 Database. 1. ed. Chichester : Wiley Interscience, 1992.
185. Xhanari, K. and Finsgar, M. Organic corrosion inhibitors for aluminum and its alloys in chloride and alkaline solutions: A review. *Arabian Journal of Chemistry* **2016**, p 1.
186. Giza, M., Thissen, P. and Grundmeier, G. Adsorption Kinetics of Organophosphonic Acids on Plasma-Modified Oxide-Covered Aluminum Surfaces. *Langmuir* **2008**, *24*, p 8688..
187. Melo, R., *et al.* Radiolytic degradation of gallic acid and its derivatives in aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials* **2009**, *172*, p 1185.
188. Melo, R.; Leal, J. P.; Takács, E.; Wojnárovits, L. Radiolytic degradation of gallic acid and its derivatives in aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials* **2009**, *172*, p 1185.
189. Oh, T. and Choy, C. K. Comparison between SiOC Thin Films Fabricated by Using Plasma Enhance Chemical Vapor Deposition and SiO₂ Thin Films by Using

Fourier Transform Infrared Spectroscopy. *Journal of the Korean Physical Society*. **2010**, *56(4)*, p 1150.

190. Ricci, A., *et al.* Application of Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy in the Characterization of Tannins. *Applied Spectroscopy Reviews*, **2015**, *50(5)*, p 407.

191. Thommes, M., *et al.* Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.*, **2015**, *9-10(87)*, p 1051.

192. Jagiello, J. Stable Numerical Solution of the Adsorption Integral Equation Using Splines. *Langmuir* **1994**, *10*, p 2778.

193. Jagiello, J., *et al.* Using a New Finite Slit Pore Model for NLDFT Analysis of Carbon Pore Structure. *Adsorption Science & Technology* **2011**, *29(8)*, p 769.

194. Jagiello, J. and Kenvin, J. Consistency of carbon nanopore characteristics derived from adsorption of simple gases and 2D-NLDFT models. Advantages of using adsorption isotherms of oxygen (O₂) at 77 K. *Journal of Colloid and Interface Science* **2019**, *542*, p 151.

195. Arenas, L. T., *et al.* Synthesis of Silica Xerogels with High Surface Area using Acetic Acid as Catalyst. *J. Braz. Chem. Soc.*, **2007**, *18*, p 886.

196. Amud, A. E., *et al.* Methods and supports for immobilization and stabilization of cyclomalto-dextrin glucanotransferase from *Thermoanaerobacter*. *Appl Biochem Biotechnol.*, **2008**, *146*, p 189.

197. Wijnen, P. W. J. G., *et al.* Silica Gel from Water Glass: a SAXS Study of the Formation and Ageing of Fractal Aggregates. *J. Appl. Cryst.*, **1991**, *24*, p 759.

198. Morais, E. C., *et al.* Imprinted silicas for paracetamol preconcentration prepared by the sol-gel process. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **2017**, *83*, p 90.

199. Schaefer, D. W., *et al.* Origin of porosity in synthetic materials: Physics and chemistry of porous media. In AIP Conference Proceedings 154, Vol. II, Lerner, R., (Edt.). Ridgefield: American Institute of Physics, 1987, p. 63.

200. Barsoukov, E. and Macdonald, J. R. Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Applications. New Jersey : Wiley-Interscience, 2005.

201. Burleigh, T. D., Rennick, R. C. and Bovard, F. S. Corrosion Potential for Aluminum Alloys Measured by ASTM G69. NACE International (Technical Note). *Corros.* **1993**, *49(8)*, p 683.

202. Musa, A. Y., *et al.* Inhibition of aluminum corrosion by phthalazinone and synergistic effect of halide ion in 1.0 M HCl. *Current Applied Physics* **2012**, *12*, p 325.
203. Mansfeld, F., Huet, F. and Mattos, O. R. *New Trends in Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) and Electrochemical Noise Analysis (ENA)*. New Jersey: The Electrochemical Society, Inc., 2001.
204. Ataei, S., *et al.* Self-healing performance of an epoxy coating containing microencapsulated alkyd resin based on coconut oil. *Progress in Organic Coatings*. **2018**, *120*, p 160.
205. Alibakhshia, E., *et al.* A comparative study on corrosion inhibitive effect of nitrate and phosphate intercalated Zn-Al- layered double hydroxides (LDHs) nanocontainers incorporated into a hybrid silane layer and their effect on cathodic delamination of epoxy topcoat. *Corros. Sci.*, **2017**, *115*, p 159.
206. Arellanes-Lozada, P., *et al.* The Inhibition of Aluminum Corrosion in Sulfuric Acid by Poly(1-vinyl-3-alkyl-imidazolium Hexafluorophosphate). *Materials* **2014**, *7*, p 5711.
207. Gupta, G., *et al.* Polyaniline-lignosulfonate/epoxy coating for corrosion protection of AA2024-T3. *Corros. Sci.*, **2013**, *67*, p 256.
208. Meng, F. and Liu, L. *Electrochemical Evaluation Technologies of Organic Coatings*. In *Coatings and Thin-Film Technologies*. Bernal, J. A. and Perez-Taborda, A. G. A. (Edt.); IntechOpen: London, 2019, p 49.
209. Avila-Gonzalez, C., *et al.* Use of Silica Tubes as Nanocontainers for Corrosion Inhibitor Storage. *Journal of Nanotechnology* **2011**, *2011*, p. 9.
210. Vasconcelos, L.W., *et al.* Inhibitory properties of calcium exchanged silica epoxy paintings. *Corros. Sci.*, **2001**, *43*, p 2291.
211. Aroguz, A. Z., *et al.* Corrosion Protection of Aluminum Alloy AA7020 in NaCl Solution by Hybrid Sol–Gel Coatings. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces* **2020**, p 1.
212. Alibakhshia, E., *et al.* A comparative study on corrosion inhibitive effect of nitrate and phosphate intercalated Zn-Al- layered double hydroxides (LDHs) nanocontainers incorporated into a hybrid silane layer and their effect on cathodic delamination of epoxy topcoat. *Corros. Sci.*, **2017**, *115*, p 159.
213. Walter, G.W. A review of impedance plot methods used for corrosion performance analysis of painted metals. *Corros. Sci.*, **1986**, *26*, p 681.

214. Sari, M.G., *et al.* Influence of nanoclay particles modification by polyester-amide hyperbranched polymer on the corrosion protective performance of the epoxy nanocomposite. *Corros. Sci.*, **2015**, *92*, p 162.
215. Meng, F. and Liu, L. Electrochemical Evaluation Technologies of Organic Coatings. *Coatings and Thin-Film Technologies* **2018**, p 49.
216. Feng, Z. and Frankel, G.S. Evaluation of Coated Al Alloy Using the Breakpoint Frequency Method. *Electrochimica Acta* **2016**, *187*, p 605.
217. Sorensen, P.A., *et al.* Anticorrosive coatings: a review. *J. Coat. Technol. Res.*, **2009**, *6(2)*, p 135.
218. Olivier, M.G. and Poelman, M. Use of Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) for the Evaluation of Electrocoatings Performances. In *Recent Researches in Corrosion Evaluation and Protection*. Razavi, R. S. (Edt.). London: IntechOpen, 2012.
219. Bard, J. A. and Faulkner, L. R. *Electrochemical methods: fundamentals and applications*. 2. ed. New York: John Wiley & Sons Inc., 2001.
220. Vega, J.M., *et al.* Corrosion inhibition of aluminum by coatings formulated with Al–Zn–vanadate. *Progress in Organic Coatings* **2011**, *70*, p 213.
221. Iler, R. K. *The Chemistry of Silica Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties, and Biochemistry*. Chichester: John Wiley & Sons, 1979.
222. A/RES/70/1. United Nations: September 25, 2015. https://www.unfpa.org/sites/default/files/resource-pdf/resolution_A_RES_70_1en. (Acesso em: Janeiro, 2021).
223. Rockström, J. World development within planetary boundaries. University of Surrey, Brighton.: November 2, 2017. <http://www.surrey.ac.uk/sites/default/files/2018-03/johan-rockstrom-presentation.pdf>. (Acesso em: Janeiro, 2020).
224. Matlin, S. A. The 2020s: A critical decade for sustainability. . International Organization for Chemical Sciences in Development: March, 2020. <http://www.iocd.org/perspectives>. (Acesso em: Janeiro, 2021).
225. Espinosa, J. P. Fornecedor: Altima International Group LLC. OMG Borchers GmbH.