

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

LETÍCIA DANIELLI COELHO NUNES

**AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DO REVESTIMENTO ANTICORROSIVO À BASE DE
DIACETATO DE CELULOSE PARA AÇO API 5L X65**

**UBERLÂNDIA - MG
2023**

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

LETÍCIA DANIELLI COELHO NUNES

**AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DO REVESTIMENTO ANTICORROSIVO À BASE DE
DIACETATO DE CELULOSE PARA AÇO API 5L X65**

Dissertação de Mestrado apresentada à Universidade Federal de Uberlândia, como parte das exigências do Programa de Pós-graduação em Química – Mestrado, área de concentração em Eletroquímica Aplicada.

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Sheila Cristina Canobre

Coorientador: Prof. Dr. Fábio Augusto Amaral

**UBERLÂNDIA - MG
2023**

Ficha Catalográfica Online do Sistema de Bibliotecas da UFU
com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).

N972 2023	<p>Nunes, Leticia Danielli Coelho, 1991- AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DO REVESTIMENTO ANTICORROSIVO À BASE DE DIACETATO DE CELULOSE PARA AÇO API 5L X65 [recurso eletrônico] / Leticia Danielli Coelho Nunes. - 2023.</p> <p>Orientadora: SHEILA CRISTINA CANOBRE. Coorientador: FABIO AUGUSTO DO AMARAL. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia, Pós-graduação em Química. Modo de acesso: Internet. Disponível em: http://doi.org/10.14393/ufu.di.2023.508 Inclui bibliografia. Inclui ilustrações.</p> <p>1. Química. I. CANOBRE, SHEILA CRISTINA, 1975- (Orient.). II. AMARAL, FABIO AUGUSTO DO, 1974- (Coorient.). III. Universidade Federal de Uberlândia. Pós-graduação em Química. IV. Título.</p> <p style="text-align: right;">CDU: 54</p>
--------------	--

Bibliotecários responsáveis pela estrutura de acordo com o AACR2:
Gizele Cristine Nunes do Couto - CRB6/2091
Nelson Marcos Ferreira - CRB6/3074

LETÍCIA DANIELLI COELHO NUNES

**AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DO REVESTIMENTO ANTICORROSIVO À BASE DE
DIACETATO DE CELULOSE PARA AÇO API 5L X65**

Dissertação de Mestrado apresentada à Universidade Federal de Uberlândia, como parte das exigências do Programa de Pós-graduação em Química – Mestrado, área de concentração em Eletroquímica Aplicada.

BANCA EXAMINADORA

Prof^a. Dr^a. Sheila Cristina Canobre
IQ-UFU

Prof^a. Dr^a. Elaine Kikuti
UFU

Prof. Dr. Elivelton Alves Ferreira
UFF



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
 Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Química
 Av. João Naves de Ávila, 2121, Bloco 5I - Bairro Santa Mônica, Uberlândia-MG, CEP 38400-902
 Telefone: (34) 3239-4385 - www.cpgquimica.iq.ufu.br - cpgquimica@ufu.br



ATA

Programa de Pós-Graduação em:	Química				
Defesa de:	Dissertação de Mestrado Acadêmico, 368, PPGQUI				
Data:	Vinte e nove de março de dois mil e vinte e três	Hora de início:	14:00	Hora de encerramento:	18:15
Matrícula do Discente:	12022QMI007				
Nome do Discente:	Letícia Danielli Coelho Nunes				
Título do Trabalho:	"Avaliação da eficiência do revestimento anticorrosivo à base de diacetato de celulose para aço API 5L X65"				
Área de concentração:	Química				
Linha de pesquisa:	Eletroquímica aplicada				
Projeto de Pesquisa de vinculação:	Síntese de inibidores verdes e avaliação como películas protetivas à corrosão do aço API X65 em 3,5% NaCl				

Reuniu-se, a Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-graduação em Química, assim composta: Professores Doutores: Elaine Kikuti, da Universidade Federal de Uberlândia (UFU); Elivelton Alves Ferreira, da Universidade Federal Fluminense (UFF) e Sheila Cristina Canobre, orientadora da candidata.

Iniciando os trabalhos o presidente da mesa, Dra. Sheila Cristina Canobre, apresentou a Comissão Examinadora e a candidata, agradeceu a presença do público, e concedeu ao Discente a palavra para a exposição do seu trabalho. A duração da apresentação do Discente e o tempo de arguição e resposta foram conforme as normas do Programa.

A seguir o senhor(a) presidente concedeu a palavra, pela ordem sucessivamente, aos(às) examinadores(as), que passaram a arguir o(a) candidato(a). Ultimada a arguição, que se desenvolveu dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu o resultado final, considerando o(a) candidato(a):

Aprovado.

Esta defesa faz parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre.

O competente diploma será expedido após cumprimento dos demais requisitos, conforme as normas do Programa, a legislação pertinente e a regulamentação interna da UFU.



Documento assinado eletronicamente por **Sheila Cristina Canobre, Professor(a) do Magistério Superior**, em 29/03/2023, às 18:22, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Elaine Kikuti, Professor(a) do Magistério Superior**, em 29/03/2023, às 18:23, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Elivelton Alves Ferreira, Usuário Externo**, em 29/03/2023, às 18:23, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://www.sei.ufu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **4315054** e o código CRC **95A37670**.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus e à família – meus pais Ângela de Fátima e José Eustáquio, minha irmã Máira Vanessa e meu esposo Lucas Mota - pelo amor e pelo apoio a mim dedicados.

Agradeço também à professora, orientadora e amiga Sheila Canobre por toda paciência e tempo despendidos nessa jornada.

Ao coorientador Fábio Augusto pelo auxílio com os materiais e incentivo na execução desse projeto.

Às amigas Letícia Poggere, Mariani Resende e Naila Collins, não somente pelo auxílio com os experimentos e com gráficos, mas pela amizade construída ao longo do mestrado.

Aos discentes e docentes do LAETE, companheiros de trabalho.

Vocês foram essenciais. Obrigada por acreditarem no meu potencial.

RESUMO

Um das principais causas de acidentes que culminam em derramamento de petróleo é a corrosão dos dutos, tanto no transporte quanto no armazenamento. A maneira mais utilizada para conter a corrosão desses tubos é o emprego de revestimentos anticorrosivos. Essa escolha se deve por serem econômicos e não necessitarem de manutenção frequente. Porém, os revestimentos disponíveis no mercado são, geralmente, tóxicos e agressivos aos humanos e ao meio ambiente. O uso de revestimentos orgânicos tornou-se de alta relevância, pois leva à tona a discussão do uso de revestimentos ambientalmente amigáveis, preparados a partir de matérias-primas vindas de fontes renováveis, mais seguros, compatíveis com o ecossistema natural e mais acessíveis. O objetivo deste trabalho foi preparar e avaliar a eficácia à proteção à corrosão dos aços API X65 revestidos pelos filmes poliméricos de diacetato de celulose (DAC), polimetacrilato de metila (PMMA) e do copolímero de poliacrilonitrila (PAN) e poliácetato de vinila (PVA) em meio de solução aquosa 3,5% de NaCl. Os aços revestidos pelos diferentes polímeros foram caracterizados eletroquimicamente pelo gráfico de Potencial em Circuito Aberto (OCP) estabilizado, curvas de polarização (CPP) e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). Além dessas, foram realizadas caracterizações estruturais por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e caracterizações morfológicas por microscopia eletrônica de varredura (MEV). As imagens de MEV mostraram que o revestimento anticorrosivo à base de co-polímero PAN-PVA apresentou a morfologia mais compacta dentre os filmes poliméricos investigados. As caracterizações eletroquímicas mostraram que os revestimentos poliméricos estudados provocam um deslocamento do potencial de corrosão do aço para valores mais positivos e uma diminuição significativa nos valores de densidade de corrente de corrosão, principalmente para aqueles contendo 3 camadas de PMMA e 3 camadas do co-polímero PAN-PVA e 4 camadas de DAC. Dentre os filmes poliméricos investigados como revestimentos anticorrosivos, o de diacetato de celulose é o biodegradável e o mais ecologicamente correto então, este foi analisado por EIE ao longo do tempo de imersão em NaCl 3,5%. Os aços revestidos com quatro camadas de DAC tiveram altos percentuais de eficiência à corrosão nos diversos tempos de imersão. A perda de eficiência à proteção à corrosão ao longo do tempo de imersão de 2304 horas não foi significativa, mantendo um valor em torno de 99% no meio salino. Então, revestimentos anticorrosivos à base de diacetato de celulose são promissores e mais compatíveis com o ecossistema natural.

Palavras-chave: Aço; Revestimento anticorrosivo; Filmes poliméricos; Diacetato de celulose; PAN-PVA, PMMA.

ABSTRACT

One of the main causes of accidents that culminate in oil spills is the corrosion of pipelines, both during transport and storage. The most used way to contain the corrosion of these tubes is the use of anticorrosive coatings. This choice is due to the fact that they are economical and do not require frequent maintenance. However, the coatings available on the market are generally toxic and aggressive to humans and the environment. The use of organic coatings has become highly relevant, as it leads to the discussion of the use of environmentally friendly coatings, prepared from raw materials from renewable sources, safer, compatible with the natural ecosystem and more accessible. The objective of this work was to prepare and evaluate the corrosion protection effectiveness of API X65 steels coated with polymeric films of cellulose diacetate, methyl polymethacrylate and PAN-PVA co-polymer in a 3.5% NaCl aqueous solution. The steels coated with different polymers were electrochemically characterized by the graph of stabilized Open Circuit Potential (OCP), polarization curves and electrochemical impedance spectroscopy. In addition to these, structural characterizations by Fourier transformed infrared spectroscopy (FTIR) and morphological characterizations by Scanning Electron Microscopy (SEM) were performed. The SEM images showed that the anticorrosive coating based on PAN-PVA co-polymer presented the most compact morphology among the investigated polymeric films. The electrochemical characterizations showed that the studied coatings provoke a displacement of the corrosion potential of the steel towards more positive values and a significant decrease in the values of the corrosion current density, mainly for the steels containing the films of PMMA and of the co-polymer PAN- PVA. Among the polymeric films investigated as anticorrosive coatings, cellulose diacetate is the biodegradable and the most ecologically correct, so this was analyzed by EIE over the immersion time in NaCl 3.5%. Steels coated with four layers of DAC had high percentages of anticorrosion efficiency in different immersion times. The loss of corrosion protection efficiency over the immersion time of 2304 hours was not significant, maintaining a value around 99% in the saline medium. So, anticorrosive coatings based on cellulose diacetate are promising and more compatible with the natural ecosystem.

Keywords: Steel; Anti-corrosion coating; Polymeric films; Cellulose diacetate; PAN-PVA, PMMA.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1: Estrutura química da celulose	25
FIGURA 2: Reação de acetilação da celulose	26
FIGURA 3: Fórmula estrutural do PMMA	28
FIGURA 4: Equações de obtenção do PMMA por meio de PTG utilizando um silano como iniciador e o íon bifluoreto como catalisador	29
FIGURA 5: Fórmulas estruturais do monômero acetato de vinila e do respectivo polímero poliacetato de vinila	30
FIGURA 6: Equação de polimerização por adição do PVA a partir do monômero acetato de vinila	31
FIGURA 7: Fórmula estrutural poliacrilonitrila	31
FIGURA 8: Equações de duas formas possíveis de polimerização da acrilonitrila na formação da PAN.....	32
FIGURA 9: Esquema de ciclização da PAN	32
FIGURA 10: Fórmula estrutural do homopolímero de poliacrilonitrila	33
FIGURA 11: Fórmula estrutural do co-polímero PAN-PVA	33
FIGURA 12: Típica curva de polarização de um metal passivado	36
FIGURA 13: Extrapolação das curvas de Tafel para determinação da corrente e do potencial de corrosão	37
FIGURA 14: Representação do Diagrama de Nyquist	41
FIGURA 15: Circuito equivalente e representação de Nyquist da interação entre o metal e eletrólito	41
FIGURA 16: Representação de um circuito equivalente de um metal contendo um revestimento	42
FIGURA 17: Representação do diagrama de Nyquist de um metal contendo um revestimento poroso	42
FIGURA 18: Metal uniformizador	46
FIGURA 19: Aços API 5L X65 revestido com filme polimérico à base de DAC	46
FIGURA 20: Aço API 5L X65 revestido com filme polimérico à base de PMMA	47
FIGURA 21: Aços API 5L X65 revestidos pelo filme polimérico à base de PAN-PVA	47

FIGURA 22: Célula eletroquímica convencional de três eletrodos, eletrodo de trabalho (aço API 5L X65), contra eletrodo (grafite) e o eletrodo de referência ($Ag_{(s)}/AgCl_{(s)}/Cl^{-}_{(aq)}$).	48
FIGURA 23: Composição dos elementos presentes no aço API X65	51
FIGURA 24: Fotos metalográficas das amostras coletadas do mesmo aço de baixo carbono em regiões diferentes após ataque com nital, a) amostra da região 1 (lateral da amostra) de aço-carbono e b) amostra da região 2 (central da amostra) de aço	53
FIGURA 25: Micrografias SEM para amostras de aço API 5L X65: (A) sem revestimento anticorrosivo (20kx); (B) com quatro camadas DAC (20kx); (C) com três camadas PAN-PVA (25kx); e (D) com três camadas PMMA (25kx)	54
FIGURA 26: Espectros de FTIR para os filmes de PAN-PVA, DAC e PMMA	56
FIGURA 27: Gráfico potencial em circuito aberto para amostra de aço-carbono API 5L X65 na ausência ou presença do revestimento anticorrosivo, com quatro camadas DAC, três camadas de PMMA e três camadas de PAN-PVA em solução NaCl de 3,5%	57
FIGURA 28: Curvas de polarização para amostra de aço-carbono API 5L X65 na ausência ou presença do revestimento anticorrosivo, com quatro camadas DAC, três camadas de PMMA e três camadas de PAN-PVA em solução NaCl de 3,5 %.....	59
FIGURA 29: Diagramas de Nyquist para aço de baixo carbono API 5L X65 na ausência e na presença de revestimento anticorrosivo com uma e quatro camadas de diacetato de celulose em solução de NaCl 3,5%	63
FIGURA 30: Diagrama de Nyquist para aço API 5L X65 revestido por quatro camadas de DAC, ao longo do tempo de imersão em solução de NaCl 3,5%	65
FIGURA 31: Resistência a transferência de carga (R_{ct}) (obtida a partir do ajuste dos dados experimentais) e valores da eficiência da proteção à corrosão para aço API 5L X65 com quatro camadas de DAC em diferentes tempos de imersão em NaCl 3,5%	66

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Reagentes utilizados para realizar o experimento com a descrição da marca e fórmula molecular	44
Tabela 2. A influência nos elementos químicos nas propriedades dos aços	52
Tabela 3. Valores potenciais do circuito aberto para amostra de aço-carbono API 5L X65 na ausência ou presença do revestimento anticorrosivo, com quatro camadas DAC, três camadas de PMMA e três camadas de PAN-PVA em solução NaCl de 3,5 %	58
Tabela 4. Potenciais de corrosão e densidades de corrosão para amostra de aço-carbono API 5L X65 na ausência ou presença do revestimento anticorrosivo, com quatro camadas DAC, três camadas de PMMA e três camadas de PAN-PVA em solução NaCl de 3,5 %	60
Tabela 5. Resistência a transferência de carga (R_{ct}) (obtida a partir do ajuste dos dados experimentais) e valores da eficiência da proteção à corrosão para aço API 5L X65 sem revestimento e com uma e quatro camadas de DAC após 24 horas em NaCl 3,5 %	62

LISTA DE ABREVIATURAS

API – Instituto Americano de Petróleo

ASLE - *Acanthopanax senticosus*

CPP – Curvas de polarização potenciodinâmica

DAC – Diacetato de celulose

DAD-GO - Diaminododecano

DADD-GO – Diaminododecano

DMC - Carbonato de dimetileno

Ecorr – Potencial de corrosão

EC – Carbonato de etileno

ECS – Eletrodo de calomelano saturado

EIE – Espectroscopia de impedância eletroquímica

GO – Óxido de grafeno

GSL - *Gliricidia sepium*

HCTS - Quitosana hiperramificada

Icorr – Densidade de corrente de corrosão

IFLE - *Ixora finlaysoniana*

IUPAC – União Internacional de química pura e aplicada

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

MMA – Metil metacrilato

OCP – Potencial em circuito aberto

PAN - Poliacrilonitrila

PMMA – Polimetacrilato de metila

PPD – Polarização potenciodinâmica

PTG - Polimerização por transferência de grupo

PVA – Poliacetato de vinila

Rct – Resistência à transferência de carga

SGMB - Serviço Geológico e Mineralógico do Brasil

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	13
1.1 HISTÓRICO DA ORIGEM DO PETRÓLEO E OS ACIDENTES OCORRIDOS	15
1.2 MEDIDAS ALTERNATIVAS DE PREVENÇÃO À CORROSÃO	15
1.3 TIPOS DE REVESTIMENTOS ANTICORROSIVOS.....	19
1.4 OS PRINCÍPIOS DA QUÍMICA VERDE.....	21
1.5 CELULOSE.....	23
1.6 PMMA – POLI(METACRILATO DE METILA)	27
1.7 PAN-PVA – POLIACETATO DE VINILA E POLIACRILONITRILA	29
1.8 AÇO API 5L X65: PRINCIPAL COMPONENTE DOS DUTOS DE PETRÓLEO E GÁS .	33
1.9 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO.....	33
1.9.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	33
1.9.2 Potencial em Circuito Aberto (OCP).....	34
1.9.3 Curvas de polarização potenciodinâmica (CPP)	35
1.9.4 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE).....	39
2. OBJETIVOS	44
2.1 OBJETIVO GERAL.....	44
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	44
3. MATERIAIS E MÉTODOS	45
3.1 MATERIAIS	45
3.2 METODOLOGIA EXPERIMENTAL	45
3.2.1 Determinação da estrutura da amostra de aço por metalografia.....	45
3.2.2 Preparação dos corpos de prova	46
3.2.3 Preparação do revestimento anticorrosivo à base do diacetato de celulose	46
3.2.4 Preparação do revestimento anticorrosivo à base de PMMA.....	47
3.2.5 Preparação do revestimento anticorrosivo à base de PAN-PVA.....	48
4. CARACTERIZAÇÕES ELETROQUÍMICAS.....	49
4.1 DETERMINAÇÃO DO POTENCIAL DE CORROSÃO (ECORR) POR CRONOPOTENCIOMETRIA.....	49

4.2 DETERMINAÇÃO DOS VALORES DE RESISTÊNCIA À TRANSFERÊNCIA DE CARGA (RCT) POR ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA	50
4.3 DETERMINAÇÃO DE POTENCIAL DE CORROSÃO (ECORR) POR POLARIZAÇÃO POTENCIODINÂMICA	50
5. CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	51
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO	52
6.1 DETERMINAÇÃO DA COMPOSIÇÃO DA AMOSTRA DE AÇO API X65	52
6.2 CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA DOS REVESTIMENTOS ANTICORROSIVOS POR MEV	54
6.3 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DOS REVESTIMENTOS ANTICORROSIVOS POR IV-TF	56
6.4 CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA	58
6.4.1. Determinação do potencial em circuito aberto (OCP) dos aços sem e com revestimentos anticorrosivos	58
6.4.2 Determinação dos valores de resistência à transferência de carga dos aços sem e com revestimentos anticorrosivos por espectroscopia de impedância eletroquímica	63
7. CONCLUSÕES.....	69
REFERÊNCIAS	70

1. INTRODUÇÃO

1.1 HISTÓRICO DA ORIGEM DO PETRÓLEO E OS ACIDENTES OCORRIDOS

A palavra petróleo tem origem latina e significa óleo de pedra. O petróleo é, geralmente, encontrado no estado líquido e é o produto da transformação de milhares de anos da matéria orgânica, além de oxigênio e produtos nitrogenados e sulfurados. Estima-se que o petróleo seja amplamente utilizado desde a antiguidade. Em diversas regiões do Oriente Médio, formavam-se poças de um líquido preto que foi denominado betume e era utilizado para unir pontas feitas de rochas às flechas, selar tanques de água ou colar potes quebrados. Os egípcios utilizavam o betume no processo de mumificação. Populações que viviam em pântanos, na região hoje chamada Iraque, aprenderam a colocar betume nos tijolos e argamassas a fim de impermeabilizá-los e proteger as casas nos períodos das cheias. [1] Em 1271, o petróleo já era produzido em escala comercial em Baku, no Azerbaijão, local em que teve o primeiro poço de petróleo perfurado no mundo, no ano de 1847. Baku ficou conhecida como a Cidade Negra e produzia 90% do petróleo mundial. Em 1850, na Escócia, James Young descobriu que era possível extrair petróleo do carvão e do xisto betuminoso. Pouco depois, em 1853, o químico polonês Ignacy Lukasiewicz descobriu uma forma de produzir querosene a partir do petróleo e, em 1856, a primeira refinaria de petróleo foi montada em Ulazowice, na Polônia. Com isso, o querosene passou a substituir o óleo de baleia como combustível das lamparinas, sendo necessário buscar novas fontes de petróleo, especialmente nos Estados Unidos, onde a demanda era maior. Em 1859, o americano Edwin Laurentine Drake perfurou, na Pensilvânia, aquele que é considerado o primeiro poço de petrolífero dos Estados Unidos. Os Estados Unidos dominaram a indústria do Petróleo até o final do século XIX, principalmente pela criação da petrolífera Standard Oil Company por John D. Rockefeller, em 1870. Já no início do século XX, a primeira guerra mundial demonstrou a importância do domínio sobre o petróleo, pois foram criados submarinos movidos a diesel, e o petróleo se transformava em material de guerra, tornando-se questão de interesse mundial. Nesse contexto, a indústria automobilística começava a se desenvolver. [1]

No Brasil, em 1919, era perfurado o primeiro poço de petróleo, que chegou a 84 metros de profundidade. A perfuração foi feita pelo Serviço Geológico e Mineralógico do Brasil (SGMB), no município de Mallet (PR). No entanto, o poço foi desativado no ano seguinte. [2]

Em 3 de outubro de 1953, foi criada a Petróleo Brasileiro – Petrobras – com sede no Rio de Janeiro. A Petrobras ainda hoje atua na extração e refino do petróleo, além de produção, transporte e comercialização do gás natural, do petróleo e de seus derivados. Em 1968, foi construída a primeira plataforma de petróleo da Petrobras em Niterói, Rio de Janeiro. Atualmente, o Brasil conta com 155 plataformas marítimas em operação. [2]

Para que o petróleo extraído do fundo do mar chegue até as pessoas, a principal forma é por meio de oleodutos e gasodutos. Esses dutos estão sujeitos a ações que provocam o desgaste por corrosão, pois são constituídos por aços, essencialmente ligas de ferro-carbono. O percentual - em massa - de carbono da liga é o que interfere no nível de resistência mecânica e varia de 0,008% a 2,11%. Além do carbono, existem outros elementos que conferem dureza ao ferro, como níquel, molibdênio, cobre, titânio e alumínio. No entanto, o carbono é o principal deles. De acordo com a quantidade de carbono, o aço é classificado em baixo, médio e alto carbono. O aço de baixo carbono possui até 0,30% de carbono na composição. Esse aço é usinável e soldável, pois possui baixa dureza, alta tenacidade (capacidade do material de absorver energia até a fratura) e alta ductilidade (grau de deformação de um material até o rompimento completo da sua estrutura). Porém, o aço de baixo carbono possui baixa resistência, não sendo tratado termicamente. O aço de médio carbono contém entre 0,30% e 0,60% e é um dos aços mais utilizados por possuir melhor tratamento térmico e maior dureza quando comparado ao baixo carbono. A tenacidade e a ductilidade desse aço são menores que do anteriormente citado. O aço de alto carbono possui acima de 0,60% de carbono na liga e garante maior resistência ao desgaste e maior dureza, porém, é menos dúctil quando comparado aos demais. A escolha da composição química do aço é importante na indústria do petróleo e gás porque esses dutos estarão em ambientes extremamente agressivos. Para tanto, é necessário que tenham alta tenacidade e elevada resistência à corrosão. Porém, o aço-carbono possui limitações, entre elas a baixa resistência à corrosão, o que gera falhas na operação devido ao desgaste, podendo acarretar outros problemas envolvendo a indústria do petróleo. [3]

Já foram registrados diversos acidentes no Brasil devido à corrosão e que culminaram em derramamento de petróleo. Em 2000, por exemplo, o oleoduto da Refinaria Duque de Caxias rompeu devido à corrosão. Na ocasião, foram derramados 1300 m³ de óleo que atingiu ilhas, praias, costões rochosos, manguezais, além de ter provocado a morte de dezenas de aves aquáticas. [4] Em 2006, diversos derramamentos de petróleo ocorreram na região da encosta

norte do Alasca. Esses derramamentos aconteceram devido aos problemas de corrosão nos dutos de plataformas pertencentes à British Petroleum.

A corrosão pode ser definida como a deterioração de materiais por ação química, interações eletroquímicas e metalúrgicas com o meio ambiente. É uma forma dos compostos retornarem ao seu estado de menor energia. Processos corrosivos e suas consequências são um grande problema para indústria, afinal, podem ocasionar diversos prejuízos financeiros para companhia e perdas materiais significativas, além de graves danos ao meio ambiente e potencial risco à integridade das pessoas [5]. Na indústria de petróleo e gás, os processos corrosivos podem ser desencadeados por substâncias corrosivas presentes no petróleo bruto. O dióxido de carbono, por exemplo, é liberado como gás natural no processo de exploração do petróleo. Ao se dissolver na água, forma uma solução ácida, o que leva à corrosão das tubulações. Além da acidez típica dos ambientes de poços petrolíferos, altas temperaturas, pressão e alto teor de sal também colaboram com a corrosão da tubulação e podem, até mesmo, provocar a fratura desses dutos e das hastes de sucção. Nesses casos, as hastes podem ser substituídas facilmente. O mesmo não ocorre com os dutos: uma vez deformados e corroídos, os dutos têm a vida útil reduzida, e para serem substituídos, é necessário interromper o processo de extração de petróleo por completo, o que resulta em perdas econômicas substanciais. [6]

Além disso, a corrosão pode ser agravada pelo processo de acidificação que é feito nos dutos de petróleo. No caso de dutos antigos, ácidos a altas temperaturas são injetados na tubulação para que escombros sejam removidos e a produção de petróleo seja otimizada. Caso sejam poços recém-perfurados, a acidificação é utilizada a fim de remover a lama e outras impurezas que possam comprometer a produção do petróleo. Geralmente, são utilizados os ácidos fluorídrico, clorídrico, acético, dentre outros, a depender da finalidade do procedimento. Essa técnica expõe os dutos de petróleo e de gás a um ambiente severo e propício à corrosão do aço-carbono, que, em geral, é o principal componente desses dutos. [5]

1.2 MEDIDAS ALTERNATIVAS DE PREVENÇÃO À CORROSÃO

Existem algumas maneiras de minimizar a corrosão dos dutos, podendo destacar o uso de inibidores à corrosão, a proteção catódica, escolha de materiais mais resistentes à corrosão e uso de revestimentos anticorrosivos. [7]

O uso de inibidores à corrosão é um dos métodos mais utilizados pela indústria. Esses inibidores podem ser compostos orgânicos ou inorgânicos e são adicionados ao meio para que minimizem os efeitos causados pela corrosão. A problemática do uso de inibidores é a composição deles. Os inibidores disponíveis no mercado são compostos principalmente por enxofre, nitrogênio, amônio, aminas alifáticas e etoxiladas, que são tóxicos aos seres humanos e ao meio ambiente.[7] Existem diversas maneiras de se adicionar o inibidor à corrosão aos dutos de petróleo. A mais comum delas é o uso de inibidores líquidos. Porém, o inibidor líquido não se difunde facilmente para a bomba de produção. Outro método é a injeção por gotejamento, no qual os inibidores são adicionados ao poço na forma de gotículas. No entanto, essas gotículas podem não cobrir totalmente o poço. Outro método é a injeção capilar. Contudo, para ambientes semelhantes aos de extração de petróleo, com altas temperaturas e pressão, é preciso utilizar bombas de alta pressão para transportar o inibidor às regiões mais profundas do poço. Ademais, o capilar se deforma e fratura com facilidade nessas condições. [6]

Sun et. al (2023) investigaram o uso da quitosana hiperramificada (HCTS) como inibidor à corrosão ecologicamente correto para aço-carbono N80 em ambiente oceânico simulado. O aço utilizado era composto por 0,45% C, 0,32% Si, 1,70% Mn, 0,014% P, 0,013% S, 0,03% Cr, 0,12% Cu, 0,04% Ni, 0,20% Mo e o restante de Fe. Para avaliação eletroquímica, utilizaram Polarização Potenciodinâmica (PPD) e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS). A célula eletroquímica utilizada era composta por três eletrodos, sendo uma placa do aço N80 o eletrodo de trabalho, Ag(s)/AgCl(s)/Cl⁻(aq) o eletrodo de referência, e platina como contra eletrodo. As medições de EIS foram realizadas com uma amplitude de perturbação de 10 mV, na faixa de frequência de 100 kHz a 0,01 Hz. Foram avaliados os inibidores de corrosão nas concentrações 50, 100, 300 e 500 mg L⁻¹ de quitosana hiperramificada. Os pesquisadores concluíram que a eficiência de inibição à corrosão aumenta com o aumento da concentração de HCTS. Ao avaliar somente o aço, foram encontradas densidade de corrente de corrosão (I_{corr}) igual a 137,70 $\mu\text{A cm}^{-2}$, potencial de corrosão (E_{corr}) de -710 mV, e resistência à transferência de carga (R_{ct}) de 196,52 Ωcm^2 . Os resultados encontrados utilizando 50 mg L⁻¹ de inibidor foram: I_{corr} de 68,78 $\mu\text{A cm}^{-2}$, E_{corr} de -719 mV e R_{ct} de 349,90 Ωcm^2 . Para essa concentração, houve uma eficiência de inibição à corrosão de 43,84%. Já para concentração de 100 mg L⁻¹, os valores encontrados foram melhores, se comparados à concentração anterior, sendo 26,91 $\mu\text{A cm}^{-2}$ para I_{corr} , 758 mV para E_{corr} , 1225,94 Ωcm^2 R_{ct} e eficiência de inibição igual a 83,97%. Na concentração de 300 mg L⁻¹, foram encontrados -833 mV, 1400 $\mu\text{A cm}^{-2}$ e 1910,06 Ωcm^2 para I_{corr} , E_{corr} e R_{ct} , respectivamente, sendo

eficiência de inibição de 89,71%. Os melhores resultados obtidos foram para concentração máxima avaliada: 500 mg L⁻¹. Nessa concentração, o valor de I_{corr} melhorou consideravelmente, alcançando valores de 7685 $\mu\text{A cm}^{-2}$. O potencial de corrosão não alcançou valores tão promissores, permanecendo -833 mV. Porém, a resistência à transferência de carga foi igual a 2546,80 Ωcm^2 e o percentual de eficiência de inibição foi de 92,28%. Diante dos resultados, os pesquisadores concluíram que é possível preparar inibidores à corrosão ecologicamente corretos e com uma eficiência à proteção à corrosão semelhante aos inibidores atualmente disponíveis no mercado. [6]

Tawfik et. al (2023) estudaram o uso do óxido de grafeno (GO) funcionalizado por diaminoalcanos como inibidores de corrosão para aço carbono X60 em ambiente simulado de acidificação de poços de petróleo e gás (15% HCl). A amostra de aço carbono utilizada era composta por (%): C (0,125), Ni (0,091), Cr (0,121), Mn (1,830), Nb (0,053), Cu (0,296), Mo (0,079), Si (0,520), Al (0,043), V (0,078) e Fe (restante). Foram utilizadas EIS e PPD como técnicas eletroquímicas para caracterização do inibidor. Para essas técnicas, foi montada uma célula eletroquímica convencional composta por três eletrodos: uma amostra do aço carbono como eletrodo de trabalho, Ag(s)/AgCl(s)/Cl⁻(aq) como eletrodo de referência, e uma placa de grafite como contra eletrodo. Para EIS, foi ajustada a faixa de frequência de 10 mHz a 100 kHz, e amplitude de 10 mV. Para o PDP, foi registrada taxa de varredura de 0,25 mV s⁻¹ com uma faixa de potencial de ± 250 mV de um circuito aberto. Para esses estudos, foram preparados inibidores à corrosão de óxido de grafeno funcionalizado com diaminodecano (DAD-GO) e óxido de grafeno funcionalizado com diaminododecano (DADD-GO) nas concentrações de 1, 2, 3, 4, 5 e 6 ppm. Para amostra em branco, foram encontrados os valores de 636,3 $\mu\text{A cm}^{-2}$ para I_{corr} , -395,10 mV para E_{corr} e 34,4 Ωcm^2 para Rct. Quanto aos estudos das amostras com inibidores, os melhores resultados foram obtidos para DAD-GO e DADD-GO na concentração de 5 ppm. Para a amostra contendo 5 ppm de DAD-GO, os valores encontrados foram 119,1 $\mu\text{A cm}^{-2}$ para I_{corr} , -414,19 mV para E_{corr} e 140,6 Ωcm^2 para Rct. Essa amostra apresentou, ainda, eficiência à inibição de 81,24 %. Já a amostra contendo 5 ppm de DADD-GO, os valores obtidos foram 148,6 $\mu\text{A cm}^{-2}$, -395,8 mV e 109,10 Ωcm^2 , para I_{corr} , E_{corr} e Rct, respectivamente. Essa amostra apresentou, ainda, eficiência de inibição de 71,65%. Diante desses resultados, os pesquisadores concluíram que esses inibidores ambientalmente amigáveis são promissores para uso em larga escala no futuro. [8]

Na proteção catódica, as instalações são energizadas suavemente para que todos os processos corrosivos sejam eliminados. Para que ocorra a energização, a técnica pode ser de

proteção catódica galvânica ou proteção catódica de corrente impressa. [9] Na proteção catódica de corrente impressa, uma corrente contínua fornece a diferença de potencial e, enquanto a fonte estiver funcionando, a estrutura metálica estará protegida. Podem ser fontes de corrente impressa geradores, baterias ou retificadores, sendo o último mais comumente utilizado. Na proteção catódica galvânica, são utilizados ânodos galvânicos de magnésio, alumínio ou zinco. A força eletromotriz presente entre o material a ser protegido e um outro material – que será o ânodo – é que gera a corrente elétrica. Apesar da técnica de proteção catódica ser confiável, o ânodo necessita de reposição periódica, o que pode encarecer o procedimento. Além disso, a técnica não é recomendada para proteger estruturas metálicas que estão próximas de fortes correntes de interferência. [10] Xu e Cheng, 2013, investigaram o efeito da corrente alternada na proteção catódica de um aço dutoviário composto, em massa, por 0,16 % carbono, 1,4 % manganês, 0,025% enxofre, 0,009% fósforo, 0,36 % de silício e o restante por ferro. Concluíram que o aço fica totalmente protegido da corrosão quando a densidade de corrente alternada é menor que 100 A/m² em um potencial de -0,85 V vs. eletrodo de calomelano saturado. Nesse caso, a taxa de corrosão é menor que 0,1 mm/ano. Concluíram, ainda, que ao deslocar o potencial de proteção catódica para -1 V vs. ECS (eletrodo de calomelano saturado), a taxa de corrosão do aço em todas as densidades de corrente alternadas testadas permaneceu menor que 0,1 mm/ano. [11] Li et. al, 2019, avaliou o efeito da densidade de corrente de proteção catódica na taxa de corrosão de fios de aço de alta resistência para cabos instalados em ambientes marinhos. As medidas eletroquímicas foram feitas a cada 5 dias durante 20 dias. Por medições de curva de polarização, os pesquisadores concluíram que os valores de densidade de corrente dos aços desprotegidos foram maiores que dos fios de aço com proteção catódica de corrente impressa. Antes de iniciarem os testes, os valores de densidade de corrente de todas as amostras eram menores que $0,8 \times 10^{-5} \text{ A cm}^{-2}$, e os valores aumentaram em graus variados à medida que o teste progredia. Os pesquisadores observaram que os valores de densidade de corrente permaneceram relativamente estáveis para os fios com proteção catódica por corrente impressa e foram inferiores a $2 \times 10^{-5} \text{ A cm}^{-2}$ no vigésimo dia. Sendo assim, concluíram que a proteção catódica por corrente impressa teve um efeito inibitório significativo na corrosão do aço. [12]

A escolha do material do qual os dutos serão compostos é umas das fases mais importantes do projeto. Porém, pode ser que o material mais resistente à corrosão seja também o mais caro. Atualmente, o aço-carbono é o material mais utilizado na fabricação de dutos de

petróleo e gás por ter baixo custo de fabricação e ser altamente moldável. Ao substituir o aço-carbono por aço inoxidável, por exemplo, os custos aumentam consideravelmente pois, enquanto o aço-carbono é uma liga de ferro e carbono, o aço inoxidável é uma liga de ferro e cromo. [13]

1.3 TIPOS DE REVESTIMENTOS ANTICORROSIVOS

Os revestimentos anticorrosivos são amplamente utilizados na indústria de petróleo e gás, tanto nos dutos quanto nos caminhões que fazem o transporte. Os dutos e caminhões estão suscetíveis às ações naturais, à influência do calor e dos raios ultravioletas, que podem alterar as propriedades dos materiais transportados e deixá-los sujeitos a corrosão. Os revestimentos anticorrosivos são econômicos pois não necessitam de manutenção frequente, possuem resistência química elevada, o que aumenta a durabilidade quando expostos a agentes químicos agressivos. Além disso, são impermeáveis, o que evita acidentes que podem trazer danos irreversíveis ao meio ambiente. [14] Uma opção para proteção contra corrosão de materiais metálicos é a utilização de revestimentos orgânicos. Revestimentos orgânicos anticorrosivos tornou-se um tema de alta relevância, pois leva à tona a discussão do uso de revestimentos ambientalmente amigáveis, que diminuem a emissão de produtos voláteis tóxicos e provêm de materiais de fontes renováveis. [15]

Krishnapriya et. al (2022) utilizaram folhas de *Gliricidia sepium* (GSL) para sintetizar revestimento anticorrosivo. Os pesquisadores escolheram GSL para produção do revestimento devido a serem abundantes e ambientalmente benignas. A amostra de aço carbono utilizada era composto por 0,24% C, 0,92% Mn, 0,03% Al, 0,14% Si, 0,04% Cr, 0,17% Ca, 0,10% V, 0,08% P, 0,06% Cu e o restante de Fe. Os revestimentos foram analisados nas concentrações de 50 ppm, 100 ppm e 200 ppm de extrato bruto da planta, em meio salino (3,5% NaCl) Pelo método de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier, verificaram grupo funcional -OH que está presente na estrutura e colabora formando uma camada protetora entre o filme e o metal, evitando, assim, os ataques corrosivos. Além disso, as porções funcionais mais polares -OH, -NH e -COOH contribuem para melhor aderência do filme de revestimento ao aço carbono. Os pesquisadores verificaram as propriedades eletroquímicas desse revestimento por métodos de Polarização potenciodinâmica (PPD) e Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS). A EIS foi realizada a uma faixa de frequência de 10^{-2} a 10^{-5} Hz, e amplitude de perturbação de 5 mV.

Foram utilizados eletrodo de calomelano saturado como eletrodo de referência, grafite como contra eletrodo, e placa do aço como eletrodo de trabalho. Observou-se nas curvas de polarização melhores resultados de densidade de corrente de corrosão (I_{corr}) e potencial de corrosão (E_{corr}), quando comparados ao estudo do aço sem revestimento. Para aço sem revestimento, foram encontrados I_{corr} e E_{corr} de $8,8 \mu\text{Acm}^{-2}$ e $-0,67 \text{ V}$, respectivamente. Ao utilizar o revestimento anticorrosivo na concentração de 50 ppm, a densidade de corrente de corrosão diminuiu drasticamente para $3,3 \mu\text{Acm}^{-2}$, e o potencial de corrosão foi deslocado para $-0,66 \text{ V}$. Os melhores resultados foram verificados para concentração de 100 ppm de revestimento, sendo que I_{corr} diminuiu para $2,4 \mu\text{Acm}^{-2}$ e o potencial de corrosão alcançou o valor de $-0,65 \text{ V}$. Para concentração de 200 ppm, o valor de E_{corr} foi deslocado positivamente para $-0,66 \text{ V}$, e o valor de I_{corr} encontrado foi de $2,6 \mu\text{Acm}^{-2}$. O revestimento alcançou o máximo de resistência à corrosão na concentração de 100 ppm, sendo a R_{ct} igual a $9010 \Omega\text{cm}^2$ e 90% de eficiência à inibição. Com esses resultados, os pesquisadores concluíram que é possível obter, tendo como base extrato de plantas, revestimentos anticorrosivos do tipo misto, isto é, que protegem tanto da oxidação anódica quanto das reações de reduções catódicas, em meio marinho. [16]

Krishnapriya et. al (2022) estudaram, ainda, revestimentos anticorrosivos formados por uma fase inorgânica à base de resina epóxi e uma fase orgânica à base de *Ixora finlaysoniana* (IFLE). Foram feitos revestimentos anticorrosivos para aço carbono que continha a seguinte composição em porcentagem: C=0,24; Mn=0,92; Al=0,03; Si=0,14; Cr=0,04; Ca=0,17; V=0,10; P=0,08; Cu=0,06 e o restante de Fe. A avaliação foi feita em ambiente oceânico simulado, com 3,5% NaCl. O revestimento híbrido foi preparado utilizando 10% em massa de sílica amorfa (PAS) - em relação à resina epóxi -, e variadas concentrações de extratos de folha (1, 2 e 3% com relação à PAS). Estudos da superfície do revestimento anticorrosivo revelaram que os pares de elétrons livres presentes na hidroxila (-OH) e no grupo metóxi (-OCH₃) podem formar ligações com o orbital d vazio do Fe. Essas ligações resultam na adsorção na superfície e formam uma camada passiva, o que evita os ataques corrosivos. Para avaliar os efeitos de resistência à corrosão, a equipe utilizou o método de OCP e EIS. Nas medições eletroquímicas, foi utilizada placa do aço como eletrodo de trabalho, grafite como contra eletrodo, e calomelano saturado como eletrodo de referência. A EIS foi realizada em uma faixa de frequência de 0,01 a 10^5 Hz , e amplitude de 5 mV. Para o aço sem revestimento, os valores de I_{corr} e E_{corr} encontrados foram de $8,8 \mu\text{Acm}^{-2}$ e $-0,67 \text{ V}$ respectivamente, e a R_{ct} foi de $1393 \Omega\text{cm}^2$. Para o aço revestido somente

com a fase orgânica, foram avaliadas as concentrações de 100, 200 e 300 ppm, sendo que os melhores resultados foram para 200 ppm. Nessa concentração, foram encontrados $2,5 \mu\text{Acm}^{-2}$ para I_{corr} e $-0,71 \text{ V}$ para E_{corr} , sendo R_{ct} igual a $6912 \Omega\text{cm}^2$. A eficiência de inibição à corrosão foi de 80%. Diante dos resultados promissores para IFLE puro, o componente mais ativo da planta foi isolado, a fim de ser acrescentado a ele a fase inorgânica. Estudos mais aprofundados foram feitos acrescentando-se 1% de extrato de planta a 10% de PAS. Nessas proporções, houve melhora significativa nos valores de resistência à transferência de carga, sendo ele $3,7 \times 10^9 \Omega \text{cm}^2$ para o 1º dia de imersão, e, após 50 dias, alcançou a ordem de $10^5 \Omega \text{cm}^2$. Com esses resultados, concluíram que é possível sintetizar revestimentos anticorrosivos ambientalmente amigáveis a partir de extrato de plantas. [17]

Bokai et. al (2023) investigaram o desempenho anticorrosivo do extrato de folha *Acanthopanax senticosus* (ASLE) como revestimento anticorrosivo ecologicamente correto para aço carbono Q235 em meio ácido ($1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HCl}$). O aço carbono utilizado era composto por 0,22% C, 14% Mn, 0,35% Si, 0,045% S, e o restante de ferro. Avaliaram o aço sem revestimento e revestido nas concentrações de 25, 50, 100 e 150 mg de ASLE. Para as avaliações, utilizaram medidas de perda de massa, PPD e EIS. Para isso, utilizaram o aço carbono como eletrodo de trabalho, eletrodo de calomelano saturado como eletrodo de referência, e placa de platina como contra eletrodo. A EIS foi feita, utilizando uma amplitude de perturbação de 5mV versus OCP, na faixa de 10^4 a 10^2 Hz . No teste de PPD, a faixa ajustada foi de $-0,25$ a $0,25 \text{ V}$ versus OCP, com taxa de $0,5 \text{ mV s}^{-1}$. Para aço sem revestimento, os valores encontrados foram de $25,2 \text{ mA cm}^{-2}$ para I_{corr} e $-0,45 \text{ V}$ para E_{corr} , e R_{ct} de $9,2 \Omega \text{cm}^2$. Os melhores resultados foram obtidos a uma concentração de 150 mg de ASLE, sendo $7,27 \times 10^{-2} \text{ mA cm}^{-2}$ para I_{corr} e $-0,44 \text{ V}$ para E_{corr} , respectivamente. Nessa concentração, houve R_{ct} de $201,8 \Omega \text{cm}^2$, e o percentual de inibição à corrosão foi de 97,1 %. Com essas informações, os pesquisadores concluíram que o extrato da folha ASLE pode ser promissor para o uso como revestimento anticorrosivo em meio ácido, além de se tratar de um revestimento verde e de fontes renováveis. [18]

1.4 OS PRINCÍPIOS DA QUÍMICA VERDE

A Química Verde, ou *green chemistry* (nome adotado pela IUPAC) pode ser definida como a implementação de processos que possam minimizar ou excluir totalmente o uso e a geração de resíduos tóxicos à saúde humana e ao meio ambiente. Esse conceito incorpora a ideia de que os

procedimentos que trazem impactos ambientais negativos podem ser substituídos por alternativas não poluentes, que tendem a eliminar as substâncias nocivas. As indústrias modernas e que têm rigorosos protocolos de emissão de poluentes já fazem uso da tecnologia limpa e do desenvolvimento químico sustentável. Aos poucos, esses conceitos são implementados também ao meio acadêmico. [19,20]

O tema desenvolvimento sustentável ganhou destaque na mídia e nas conferências entre chefes de Estado, a exemplo da Estocolmo+50 e Rio+20. Em que pese as ações humanas contribuam para diversas mudanças ambientais, os produtos químicos são bastante relacionados aos desastres ambientais e acidentes em indústrias. Com isso, as preocupações se voltaram não somente para o tratamento de resíduos no fim da linha de produção, e sim na busca de alternativas para eliminar o uso de reagentes e outras substâncias tóxicas. Para isso, os processos da química verde podem ser desenvolvidos em três grandes categorias. [19,20]

- O uso de matéria-prima reciclada ou de fontes renováveis
- A utilização de menos energia, ou aumento da eficiência energética
- Minimizar o uso de substâncias bioacumulativas, tóxicas e persistentes

Nesse sentido, alguns autores incorporaram aos seus trabalhos 12 princípios da química verde nas diversas áreas de aplicação, como Outili_Nawel (2023), Waleed Alahmad (2023) e Jaspreet_Singh (2023) na química, Bhaskar Jyoti Sarkar (2023), Wasilewska (2023) e Maria Mondéjar-López (2023) na bioquímica, Kamaraj Nithya (2023) na farmacologia. Esses princípios podem ser utilizados tanto em indústrias, como nas pesquisas. São eles:[19,20]

- 1) Prevenção: é melhor para o ambiente e mais barato para as indústrias evitar o uso de substâncias tóxicas do que ter de tratá-las ao final do processo.
- 2) Eficiência atômica: as metodologias das sínteses químicas devem ser desenvolvidas de modo a incorporar o máximo de substâncias reagentes ao produto final.
- 3) Síntese de produtos menos perigosos: as sínteses devem ser realizadas de modo que sejam utilizadas ou geradas substâncias com mínima ou, preferencialmente, nenhuma toxicidade aos humanos e ao meio ambiente.

- 4) Desenvolvimento de produtos seguros: os produtos devem ser desenvolvidos de forma que alcancem o resultado desejado sem causar riscos e prejuízos ambientais.
- 5) Solventes e auxiliares mais seguros: o uso de substâncias como solventes, secantes e agentes de separação devem, sempre que possível, ser eliminado. Caso não possa eliminá-lo, tais substâncias precisam ser inócuas ou facilmente reutilizadas.
- 6) Busca pela eficiência de energia: é preciso considerar o uso da energia nos processos químicos. Assim, é melhor desenvolver procedimentos que possam ser executados à temperatura e pressão ambientes.
- 7) Uso de matéria-prima de fontes renováveis: deve-se priorizar o uso de matéria-prima de fonte renovável, a exemplo das biomassas.
- 8) Evitar a formação de derivados: os processos que envolvem intermediários, como bloqueadores, proteção/desproteção ou outras modificações temporárias por processos físicos e químicos, devem ser evitados pois necessitam de etapas adicionais que geram resíduos.
- 9) Catálise: os reagentes estequiométricos devem ser substituídos por catalisadores – tão eficientes quanto possível.
- 10) Produtos degradáveis: os produtos químicos utilizados devem ser biocompatíveis, se degradando em agentes inócuos após a utilização.
- 11) Análise em tempo real para prevenção da poluição: é preciso desenvolver o acompanhamento e controle do processo em tempo real, a fim de que a possível formação de substâncias nocivas seja detectada antes mesmo da geração.
- 12) Química intrinsecamente segura para prevenção de acidentes: tanto a escolha das substâncias como o desenvolvimento do processo devem ser pensados de maneira a eliminar o risco de acidentes com vazamentos, explosões, incêndios e outros.

Além da aplicabilidade nas indústrias químicas, esses princípios estão sendo aplicados no meio acadêmico e contribuem com a formação de químicos capazes de resolver e evitar problemas relacionados ao meio ambiente. [19,20]

1.5 CELULOSE

A celulose é um biopolímero atóxico, biodegradável e proveniente de fonte renovável. É o polissacarídeo mais abundante na natureza. A celulose é composta por unidades de D-glicose

que estão ligadas por ligações glicosídicas $\beta(1-4)$ [21] Essa unidade de repetição é composta por seis grupos hidroxila livres. São esses grupos hidroxila da superfície que permitem que forme ligações de hidrogênio fortes dentro da mesma cadeia ou com cadeias vizinhas. Como consequência dessas ligações de hidrogênio, a estrutura da celulose é estável termicamente (200 a 300 °C), bastante ordenada, de cadeia firme, com alta resistência à tração e insolúvel na maioria dos solventes. A Figura 1 mostra a estrutura da celulose.[21]

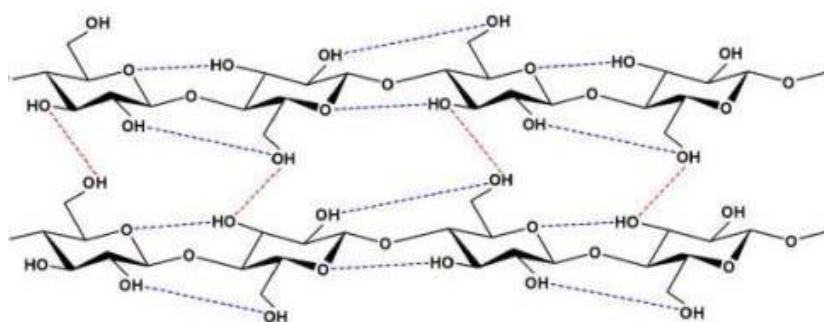


Figura 1: Estrutura química da celulose [29]

Uma molécula de celulose possui em sua estrutura áreas cristalinas e amorfas. A região de celulose cristalina é rígida, inflexível e mais ordenada. Já a região de celulose amorfa é mais flexível e a absorção de água pela molécula está limitada a essa região. [22]

Produzido a partir da celulose, o acetato de celulose é um composto orgânico sintético, cuja fabricação é por meio reação da celulose com o anidrido acético em meio de ácido sulfúrico. O polímero obtido da degradação da celulose pode conter de 200 a 300 unidades de glicose por cadeia. Os grupos hidroxila da celulose são, então, substituídos por grupos acetato, formando acetato, diacetato ou triacetato de celulose, a depender do grau de acetilação. A reação de acetilação consiste em reagir a celulose com uma mistura de ácido acético e anidrido acético. A Figura 2 mostra a reação de acetilação da celulose para formar o diacetato de celulose. [22]

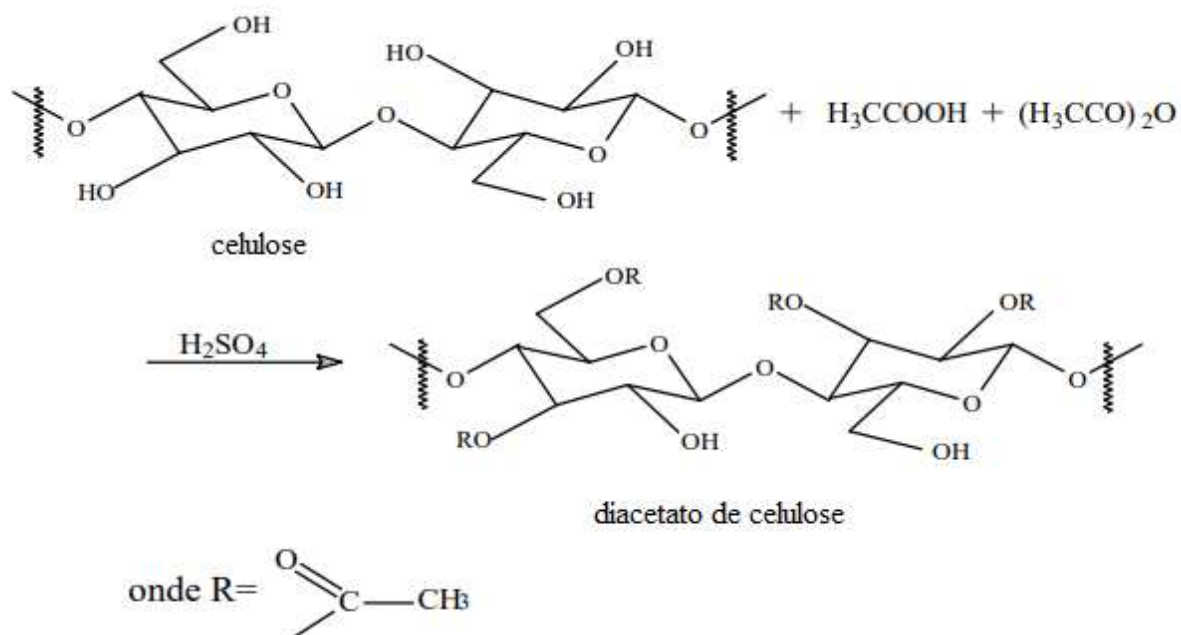


Figura 2: Reação de acetilação da celulose para formar o diacetato de celulose. [23 – Adaptado]

O ponto de fusão do acetato de celulose é 306 °C e a densidade varia entre 1,27 e 1,34 g/cm³. O acetato de celulose é amplamente aplicado na fabricação de objetos de plástico, na produção de filmes finos, na indústria têxtil e na fabricação de filtros porosos, como suporte para membranas de acetato de celulose para eletroforese ou troca osmótica. [22]

Qahtani et. al, 2022, preparam uma tinta luminescente com eficiência anticorrosiva a partir de nanocristais de celulose extraídos da palha de arroz. Os pesquisadores produziram tintas de nanocristais de acrílico/celulose/aluminato de estrôncio dopado com lantanídeo (LdSA) e as aplicaram em diferentes superfícies de concreto asfáltico. Utilizaram nanocristais de celulose (CNCs) como material de reforço do revestimento anticorrosivo devido à celulose ser biocompatível, biodegradável e renovável. As tintas foram preparadas com 0,5% m/m de CNCs e LdSA foi adicionado em diferentes proporções (0, 1, 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14 e 16% m/m). As tintas ficaram submersas em NaCl (aq) 3,5 % e as propriedades anticorrosivas foram investigadas utilizando espectroscopia de impedância eletroquímica. As medidas EIE a partir dos diagramas de Bode do revestimento puro e do revestimento com CNCs e LdSA, foram realizadas entre 1 e 30 dias de imersão. Após um dia de imersão, o revestimento puro, sem adição de CNC e LdSA, teve drástica diminuição na resistência à transferência de carga. Após trinta dias, as tintas

produzidas sem CNCs e LdSA apresentaram menores valores de impedância, demonstrando pouca capacidade de resistência a ambientes altamente corrosivos. Já as tintas reforçadas com nanocristais de celulose (CNC) apresentaram uma maior resistência à corrosão por até trinta dias. [25]

Yabuki et. al, 2021, investigaram a liberação efetiva de inibidor de corrosão por nanofibras de celulose e partículas de zeólita em revestimentos anticorrosivos para proteção de aço-carbono. O inibidor de corrosão utilizado foi o oleato de sódio. Os pesquisadores investigaram o uso das nanofibras de celulose em processos autorrecuperáveis, isto é, a o sistema continua protegendo o substrato adjacente mesmo com o revestimento danificado. Uma das formas mais comuns de liberação do inibidor nesse processo de autocura é com a mudança de pH do meio. Nesse contexto, as nanofibras de celulose foram essenciais na liberação do inibidor, pois essas nanofibras são sensíveis a qualquer mudança de pH. Assim, o revestimento pode ser liberado tanto em pH alto quanto em pH baixo. As nanofibras utilizadas foram sintetizadas com 10% de massa dispersa em água. A liberação do inibidor foi medida pelas variações de massa no polímero e as propriedades de autocura foram validadas por meio de espectroscopia de impedância eletroquímica. Após realizado o experimento, os pesquisadores concluíram que, ao adicionar 1% em massa de nanofibras de celulose com 8% em massa de oleato de sódio e 0,5% em massa de partículas de zeólita com 0,4% em massa de oleato de sódio, houve melhora significativa na resistência à polarização. Nessa proporção, o revestimento apresentou resistência à polarização acima de $10.000 \Omega \text{ cm}^2$ após 24 horas, enquanto o revestimento sem os aditivos obteve resistência à polarização igual a aproximadamente $500 \Omega \text{ cm}^2$. A liberação de inibidor de corrosão manteve-se a uma taxa de liberação cumulativa de 9% após 24 horas, enquanto o revestimento contendo apenas 1% de celulose e 8% de oleato de sódio liberou cerca de 2% de inibidor após 24 horas [26]

Não há estudos na literatura referentes ao uso do diacetato de celulose como revestimento anticorrosivo. Nesse sentido, o presente trabalho é inovador. O acetato de celulose é um material promissor como revestimento anticorrosivo devido a algumas propriedades como baixa toxicidade, boa estabilidade, elevada permeação a água, elevada temperatura de transição vítrea. Além disso, é proveniente de fonte renovável, biodegradável e biocompatível.

1.6 POLI(METACRILATO DE METILA) - PMMA

O PMMA é um polímero da família dos poli(acrílico éster). Considerado uma alternativa ao vidro, o PMMA é um polímero termoplástico, rígido, com alto grau de transparência óptica, grande resistência ao impacto, fácil coloração, baixa reatividade – resistentes a muitos reagentes inorgânicos, hidrocarbonetos alifáticos e solventes não polares - e excelente estabilidade dimensional. É um material resistente ao risco, sendo utilizado em revestimentos especiais. Possui alta resistência à tração, compressão e flexão, além de resistência à hidrólise tanto em meio ácido quanto em meio básico. Essas características físico-químicas se devem à massa molecular média do PMMA, estrutura de cadeia e distribuição. A Figura 3 mostra a fórmula estrutural do PMMA. [27]

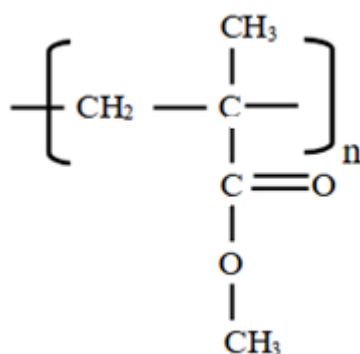


Figura 3: Fórmula estrutural do PMMA. (A autora)

A temperatura de transição vítrea do PMMA é em torno de 100 °C. É um polímero totalmente amorfo, constituído de cadeias lineares, com densidade de aproximadamente 1,2 g/cm³. Esse polímero é obtido pela polimerização dos radicais livres do monômero metil metacrilato (MMA).[28] O processo, denominado polimerização por transferência de grupo (PTG), resulta em diferentes terminações nas cadeias poliméricas, contendo ligações do tipo cabeça-cauda e cabeça-cabeça. No processo de PTG, um composto é utilizado para iniciar a polimerização, na presença de um catalizador. No caso do PMMA, o iniciador pode ser um silano

e o catalizador é o íon bifluoreto. Um grupo trimetilsilício é transferido para o oxigênio da carbonila do monômero em cada etapa da propagação, conforme visto na Figura 4. [29]

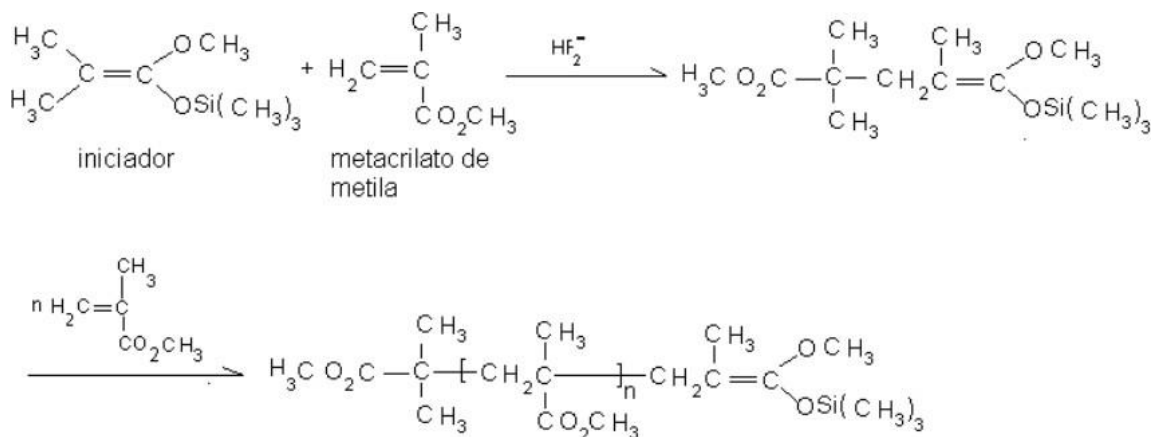


Figura 4: Equações de obtenção do PMMA por meio de PTG utilizando um silano como iniciador e o íon bifluoreto como catalisador.[29]

O PMMA possui diversas aplicações, sendo empregado em reposições de vidro, em lentes intraoculares e próteses dentárias. Recentemente, o PMMA vem sendo empregado no desenvolvimento de biomateriais. Harb et. al, 2020, estudaram a eficácia da proteção anticorrosiva por revestimentos ecologicamente corretos à base de poli(metacrilato de metila) e óxido de cério. Os autores utilizaram agente de acoplamento 2-hidroxietil metacrilato (HEMA) e diferentes proporções do monômero de metilmetacrilato (MMA). O aço utilizado foi aço-carbono A1020 constituído, em massa, por 0,210% de carbono, 0,480% de manganês, 0,140% de silício, 0,013% de fósforo, 0,015% de enxofre, e o restante de ferro. Os pesquisadores concluíram a partir da EIE que a amostra contendo 1Ce2HEMA25MMA obteve os melhores resultados de proteção contra corrosão. O valor de resistência à transferência de carga foi de $290 \text{ G}\Omega \text{ cm}^2$ a uma amplitude de perturbação de 5 mHz, que se manteve praticamente constante por até 189 dias. [29] Trentin et. al, 2020, investigaram as propriedades do revestimento híbrido orgânico-inorgânico à base de PMMA e sílica para aço-carbono em ambiente salino. Os pesquisadores prepararam revestimentos finos (2–10 μm), transparentes (80–90% de transparência na faixa espectral visível) e aderentes (9–26 MPa) variando a razão do iniciador térmico de peróxido de benzoíla (BPO) e metacrilato (BPO/MMA) entre 0,01 e 0,10. A fase inorgânica adicionada à matriz de PMMA aumenta a estabilidade térmica e mecânica, além de promover a melhor aderência ao substrato metálico. Com as caracterizações eletroquímicas, o valor de potencial em

circuito aberto encontrado para o aço sem revestimento foi de -718 mV vs. Ag(s)/AgCl(s)/Cl⁻ (aq) após 3 horas de imersão em NaCl 3,5%. Para os aços revestidos, os valores de OCP encontrados foram 155 mV, 107 mV e 375 mV vs. Ag(s)/AgCl(s)/Cl⁻ para as razões molares de BPO/MMA iguais a 0,01, 0,05 e 0,10, respectivamente. Baseado nos dados de espectroscopia de impedância eletroquímica, os revestimentos com fração molar BPO/MMA de 0,10 apresentaram os melhores resultados: o módulo de impedância de 10 GΩ cm², que permaneceu praticamente inalterado após 580 dias de imersão em solução de NaCl a 3,5%. [31]

1.7 POLIACETATO DE VINILA E POLIACRILONITRILA - PAN-PVA

O poliacetato de vinila é um polímero termoplástico, neutro, insípido, inodoro, não-tóxico e amorfo. Possui grupos laterais distribuídos de maneira aleatória em decorrência das reações de transferência que ocorrem durante a polimerização. A fórmula estrutural do PVA pode ser vista na Figura 5.[32]

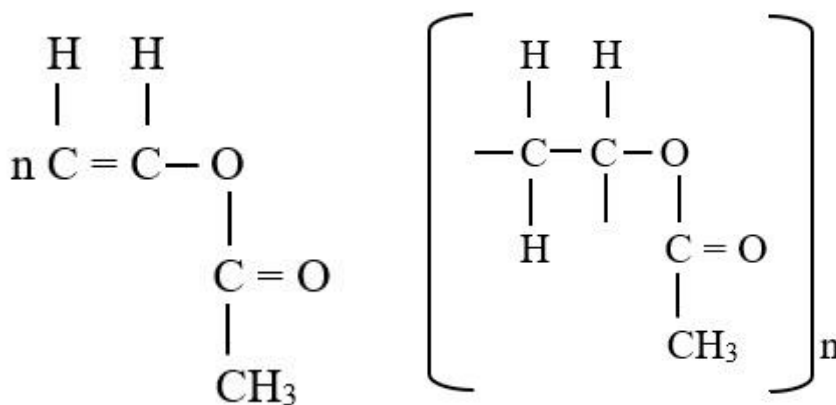


Figura 5: Fórmulas estruturais do monômero acetato de vinila e do respectivo polímero poliacetato de vinila [33]

As propriedades do PVA variam de acordo com a massa molar, podendo ser viscosos em altas temperaturas ou sólidos à temperatura ambiente. O índice de refração do PVA é 1,47, a densidade à 20 °C é 1,19 g/cm³, a temperatura de transição vítrea é em torno de 30 °C e o ponto de amolecimento está entre 35 e 50 °C. Quanto à solubilidade, é possível solubilizar o PVA em hidrocarbonetos clorados, ésteres, cetonas e solventes aromáticos. É insolúvel em hidrocarbonetos alifáticos, etanol anidro e alguns álcoois. A polimerização por adição do PVA é

a mais importante reação química do monômero acetato de vinila e está mostrada na Figura 6. [32]

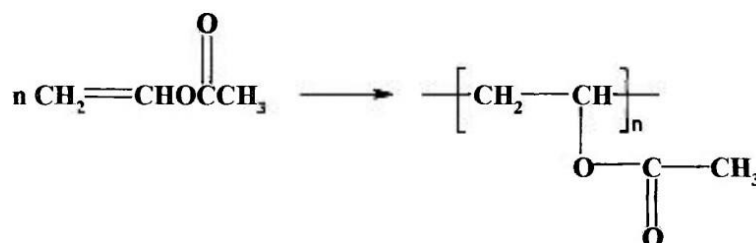


Figura 6: Equação de polimerização por adição do PVA a partir do monômero acetato de vinila. [32]

Dentre as diversas aplicações, o PVA pode ser empregado na confecção de adesivos, tintas, papéis, tecidos, materiais de construção. É também o intermediário para a produção de álcool polivinílico e outros poliacetais. [32]

A poliácridonitrila (PAN) é um polímero termoplástico industrializado na forma de resina ou fibra. É amplamente utilizada na indústria têxtil e na produção de diversos materiais como nanotubos, nanofibras, semicondutores, filmes, sensores e fibra de carbono. Tem alta resistência à degradação pelos raios ultravioleta, forma fibras orientadas, é resistente à quebra e mantém a estrutura morfológica quando fundidas. Por essa razão, é aproveitada para a produção de fibras de carbono, fibras anti-chama e fibras isolantes. A temperatura de transição vítrea da PAN fica próxima dos 95 °C. A densidade é 1,184 g/cm³. Esse polímero é insolúvel em água e solúvel em solventes polares como dimetilformamida, dimetilacetamida, carbonato de etileno, carbonato de propileno, tiocianato de sódio, cloreto de zinco e ácido nítrico. A Figura 7 mostra a fórmula estrutural da PAN. [33]

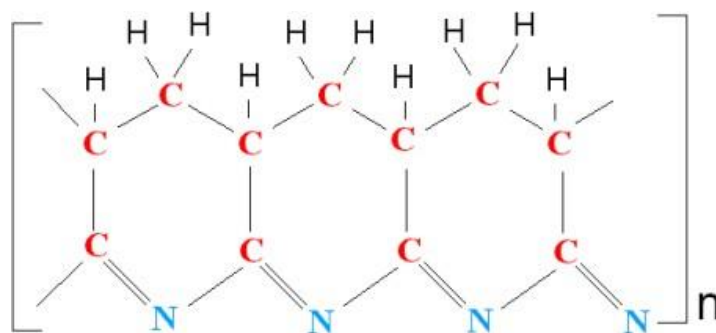


Figura 7: Fórmula estrutural poliácridonitrila. [33]

A PAN é produzida a partir da polimerização do monômero acrilonitrila, conforme Figura 8.

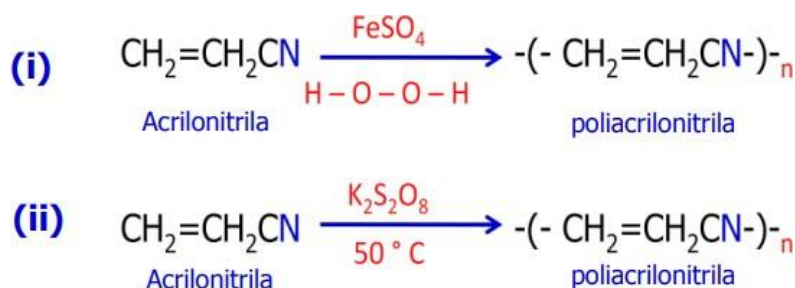


Figura 8: Equações de duas formas possíveis de polimerização da acrilonitrila na formação da PAN. [33]

Esse polímero não sofre fusão em condições normais, se degrada antes de ser fundido. Por meio da calorimetria DSC é possível verificar um pico de fusão em torno dos 300 °C. Ao ser aquecido acima de 180 °C, sofre o processo denominado ciclização (Figura 9), no qual se torna uma estrutura rígida e libera energia. Mediante aquecimento lento, a PAN mantém a estrutura das fibras, que são transformadas em fibras de carbono quando aquecidas acima de 1000 °C.[33]

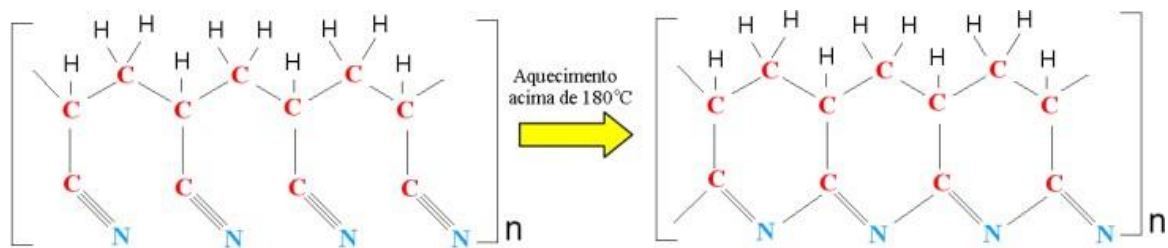


Figura 9: Esquema de ciclização da PAN. [33]

Os diversos grupos CN presentes na estrutura da PAN fazem com que esse polímero sofra modificações facilmente, afinal, o grupo CN facilita que a PAN seja oxidada ou que reaja com outros grupos, sendo utilizada na produção de novos materiais.[34]

O co-polímero PAN-PVA é fabricado industrialmente na proporção de 94% PAN e 6% PVA. É um polímero poliacrílico (produto da polimerização do ácido acrílico), biocompatível e com alta estabilidade química. Quando degradado origina ácido cianídrico, gás amoníaco, acrilonitrila e outras nitrilas alifáticas. É insolúvel em água e a densidade é $1,17 \text{ g/cm}^3$. O valor da resistividade desse co-polímero fica entre 80.000 e $20.000 \Omega \text{ cm}^{-2}$ e a viscosidade específica é em torno de $0,310 \text{ Sol } 2 \text{ gL}^{-1} 20 \text{ }^\circ\text{C}$. A Figura 9 mostra a estrutura química do homopolímero PAN, e a Figura 10 do co-polímero PAN-PVA.

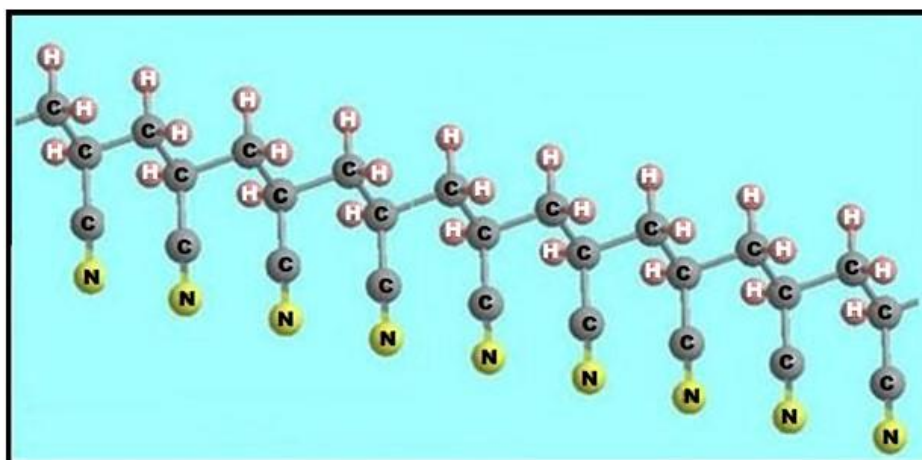


Figura 10: Fórmula estrutural do homopolímero de poliácrlonitrila (PAN). [35]

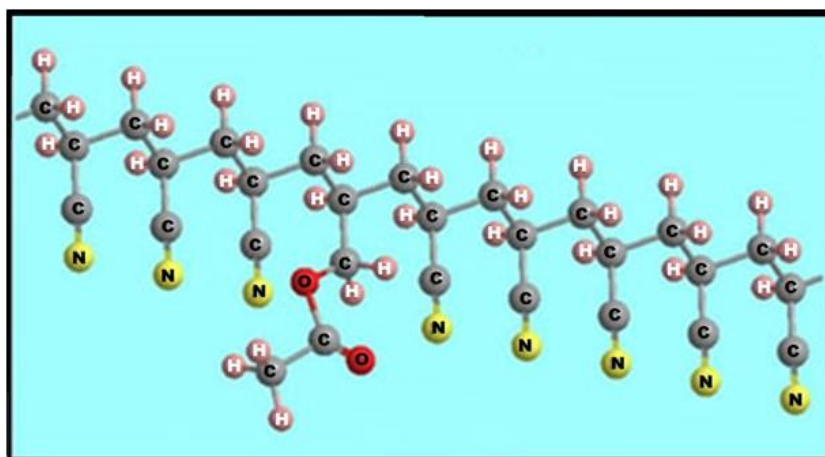


Figura 11: Fórmula estrutural do co-polímero PANPVA. [35]

Não há na literatura relatos de experimentos com o co-polímero PAN-PVA para aplicação em revestimentos anticorrosivos. Nesse sentido, a proposta deste trabalho é inovadora no campo de aplicação.

1.8 AÇO API 5L X65: PRINCIPAL COMPONENTE DOS DUTOS DE PETRÓLEO E GÁS

A indústria do petróleo e gás exige determinadas especificações para produção de tubos a serem utilizados em oleodutos e gasodutos. A American Petroleum Institute (API) apresenta uma série de normas, dentre elas que os aços sejam microligas contendo pequenas proporções de nióbio, alumínio, vanádio, boro, titânio e baixo teor de carbono. Na aplicação em tubulações a especificação API utilizada é API 5L (“Specification for Line Pipe”). As principais características dos aços API da classe 5L são boa conformabilidade, boa tenacidade, boa soldabilidade e boa resistência a trincas induzidas por hidrogênio. De acordo com o grau do tubo, ele pode ser classificado quanto ao limite de escoamento como grau A25, A, B e X, em que os graus A e B são para sistemas de baixas pressões e os X são para altas pressões. O aço API 5L X65 é abrangido pela norma e atende aos diversos requisitos como composição química – principalmente quanto ao teor de carbono-, limite de escoamento, limite de resistência, boa ductibilidade, resistência à fratura, soldabilidade. É importante ressaltar que o grau do aço mostra a tensão mínima de escoamento do material em [ksi]. Logo, o aço API 5L X65 possui tensão mínima de escoamento de 65 ksi. [36]

O aço API 5L X65 é utilizado na fabricação de trechos suspensos das tubulações que interligam as linhas de produção submarinas às plataformas. Esses trechos são chamados “risers” rígidos e é o meio pelo qual o petróleo e o gás são transportados do fundo do oceano até a superfície. Outras características importantes que fazem desse aço um dos mais utilizados na indústria são alta resistência à fadiga, resistência aos efeitos do ambiente, resistência aos efeitos danosos do fluido transportado. [36]

1.9 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

1.9.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Em análises químicas, o MEV é comumente utilizado para fornecer informações referentes a morfologia. Além de ser um instrumento versátil, o MEV proporciona imagens em alta resolução e comparência tridimensional. [37]

O MEV utiliza feixes de elétrons de pequeno diâmetro que possibilita explorar ponto a ponto a superfície da amostra. O sinal é transmitido para uma tela catódica através de um detector. Um sistema de bobinas de deflexão pode ser utilizado com a finalidade de guiar o feixe e varrer a superfície da amostra segundo uma malha retangular. A interação do feixe incidente com a superfície da amostra oferece o sinal da imagem, que é recolhido pelo detector, permitindo a observação. A amostra pode emitir sinais variados, sendo um dos mais utilizados os originários de elétrons secundários, que são resultados da interação do material da amostra com o feixe eletrônico. Tais elétrons formam imagens com alta resolução, que podem ser entre 3 e 5 nm, e são de baixa energia. Os MEV comerciais possuem configuração na qual podem ser detectados apenas os elétrons secundários produzidos próximos à superfície, pois eles têm um livre caminho médio de 2 a 20 nm. O relevo da amostra é o que gera o contraste na imagem, sendo o responsável pela formação da imagem no MEV. Na detecção por elétrons secundários, há a atração desses para o interior do detector. Essa atração se deve à voltagem positiva da grade que está localizada na frente do detector. Já na parte interna do detector, ocorre a aceleração desses elétrons até 10 kV, que provoca a emissão de fótons os quais atravessam o guia de luz até o fotomultiplicador, o que produz uma corrente de elétrons. A amplificação do pulso gera um ponto na tela de tubos de raios catódicos. [37]

1.9.2 Potencial em Circuito Aberto (OCP)

Dá-se o nome de potencial em circuito aberto ao potencial de um eletrodo medido em relação a um eletrodo de referência. Este potencial pode corresponder, sob condições de idealidade, a um potencial de equilíbrio termodinâmico, obedecendo à equação de Nernst. A eficiência do revestimento anticorrosivo, bem como o potencial de corrosão, podem ser interpretados utilizando a técnica de OCP. Quando se pretende determinar o potencial de estabilização do revestimento, é importante a investigação de como o potencial varia com o tempo. Espera-se o deslocamento do potencial de estabilização para valores mais positivos,

quando comparado com o do aço sem e com revestimento. Esse deslocamento indica que algum fator está impedindo a dissolução do metal, ou seja, é indicativo do crescimento do filme de revestimento sobre o aço. O potencial de estabilização também é conhecido como potencial de corrosão. [38]

1.9.3 Curvas de polarização potenciodinâmica (CPP)

Com esta técnica é possível obter as curvas de polarização do metal em um eletrólito ao se aplicar um potencial ao eletrodo de trabalho e registrar a corrente em função desse potencial. A partir das curvas de polarização é possível deduzir o comportamento ativo ou passivo de um material, se está ocorrendo uma oxidação do aço, passivação ou uma transpassivação (Figura 12).

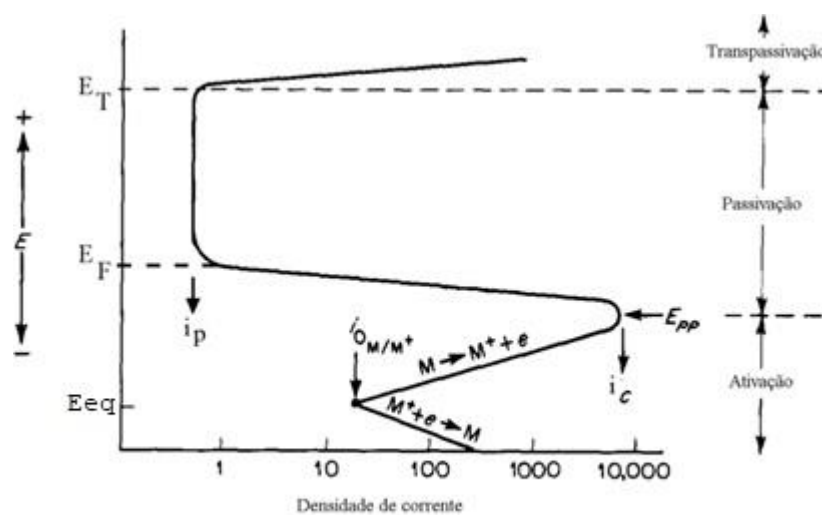


Figura 12 – Típica curva de polarização de um metal passivado. [39 - adaptado]

Na Figura 12, está representada a polarização típica de um metal que se passiva.

Polarizando mais anodicamente o metal, a densidade de corrente fica praticamente independente do potencial numa faixa extensa de potencial, caracterizando a região passiva. Com polarização ainda mais anódica, pode ocorrer um aumento da densidade de corrente. Este

aumento pode ter várias razões (como formação de O_2 , oxidação do óxido chamada transpassivação, formação de pites). [39]

Analisando-se as curvas de Tafel, Figura 13, extrapolando as retas ao encontro dos eixos das abcissas e das ordenadas, encontra-se uma determinada taxa de corrosão (I) para o potencial de corrosão (E). Esse é o princípio do método de extrapolação de Tafel. Com esse método, é possível também determinar os parâmetros b_a e b_c . Dessa forma, se o ângulo de inclinação da curva anódica for θ , então b_a será a tangente de θ . E, para o ângulo de inclinação γ da curva catódica, o valor de b_c será equivalente à tangente de γ . Por meio dessa técnica é possível determinar a taxa de corrosão extrapolando-se as retas anódicas e catódicas. [40]

Pela Equação 1 é possível calcular a taxa de corrosão:

$$TC = \frac{\text{Perda de massa} \times 365 \times 1000}{S \times t \times d} \text{ Eq. 1}$$

Onde TC é a taxa de corrosão, S é a área exposta do corpo de prova (mm^2), t é o tempo (dias) e d é a densidade do corpo de prova (g/cm^3). A corrente de corrosão pode ser calculada pela equação 2, presente na norma ASTM G102-89 (2015).

$$i_{corr} = \frac{b_a \times b_c}{2,303 \times (b_a + b_c)} \times \frac{1}{Rp} \text{ Eq. 2}$$

Nesta fórmula, i_{corr} é a densidade de corrente de corrosão ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$); b_a é a inclinação anódica de Tafel; b_c é a inclinação catódica de Tafel; R_p é a resistência à corrosão de um determinado material exposto ao meio aquoso. [41]

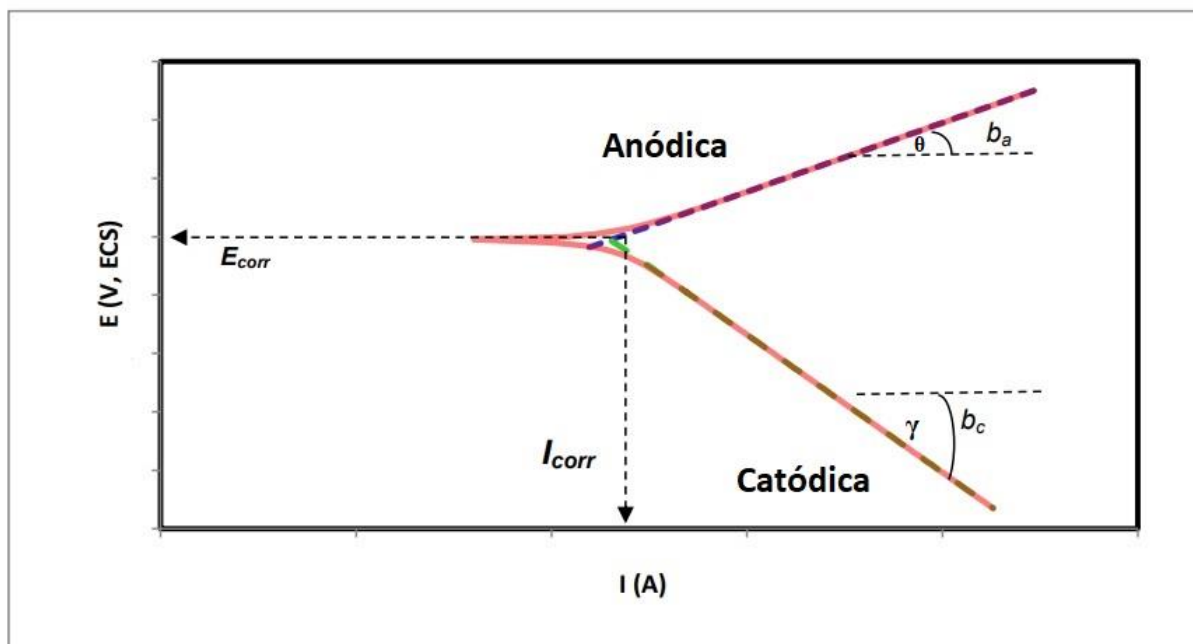


Figura 13 – Extrapolação das curvas de Tafel para determinação da corrente e do potencial de corrosão [42- adaptado].

A relação entre corrente e tensão na equação 2 pode ser substituída pela relação da equação 3.

$$\frac{\Delta i}{\Delta E} = \frac{1}{R_p} \text{Eq. 3}$$

A resistência linear de polarização (R_p) é definida como sendo a resistência em que um material, exposto a um meio, oferece à oxidação durante a aplicação de um potencial externo. Esta resistência, inversamente proporcional à taxa de corrosão, é obtida pela inclinação da reta do gráfico do potencial-densidade de corrente próxima ao potencial de corrosão (SILVA, 2008).

A densidade de corrente também pode ser definida pela expressão mostrada na equação 4.

$$i_{corr} = \frac{B}{R_p} \text{Eq. 4}$$

A constante B é chamada de Constante de Stern-Geary, cuja definição é mostrada na equação 5 e depende dos valores das inclinações anódica e catódica da curva de Tafel, conforme já mostrado na Figura 13.

$$B = \frac{b_a \times b_c}{2,303 \times (b_a + b_c)} \text{ Eq. 5}$$

Na Figura 12, tem-se um esquema típico de uma curva de polarização de um metal em solução desaeurada, onde podem ser observadas as regiões denominadas catódicas e anódicas. Em soluções desaeuradas, acontece a redução do hidrogênio na região catódica e, na região anódica, ocorre a oxidação do metal. Com o aumento do potencial de corrosão, inicia-se a região anódica da curva de polarização. A relação entre a densidade de corrente e o potencial de corrosão no eletrodo catódico e anódico sob aplicação de carga é dada pela Equação 6 – equação de Butler-Volmer. [39] Quanto mais positivo for o potencial de corrosão e menor a magnitude da densidade de corrente de corrosão, menos suscetível à corrosão estará esse aço.

$$i = i_0 \left\{ \exp \left[\frac{\alpha z F \eta}{RT} \right] - \exp \left[\frac{-(1 - \alpha) z F \eta}{RT} \right] \right\} \text{ Eq. 6}$$

Em que:

i = corrente total do sistema

i_0 = densidade de corrente de troca

α = coeficiente de transferência

z = número de elétrons que participam da reação

F = constante de Faraday

η = sobrepotencial (potencial aplicado – potencial de equilíbrio)

T = temperatura

Com a equação de Butler-Volmer, é possível relacionar a corrente resultante da polarização da interface metal/solução. Na equação, considera-se que somente os reagentes ou produtos que possuam energia igual ou maior que a energia de ativação participam da reação de transferência de cargas.

1.9.4 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

A aplicação da técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS) compreende em perturbar um sistema eletroquímico aplicando um sinal alternado de pequena amplitude (5 a 20 mV) em uma faixa de frequência determinada, sendo considerada uma técnica não-destrutiva e no estado estacionário. A equação 7 descreve a corrente alternada e a equação 8 corresponde à equação para tensão. [42,43]

$$I(t) = I_0 \cos(\omega t + \varphi) \quad \text{Eq. 7}$$

$$E(t) = E_0 \cos(\omega t) \quad \text{Eq. 8}$$

Em que t é o tempo, I_0 e E_0 são as amplitudes para a corrente e para potencial, ω é a frequência angular em radianos e pode ser expressa por $2\pi f$, f é a frequência de oscilação do sinal em Hertz.

Por meio da 1ª Lei de Ohm, é possível encontrar a resistência (R) dividindo a diferença de potencial (U) pela corrente (I). De maneira análoga, a impedância (Z) pode ser calculada de acordo com a Equação 9. [42,43]. Z é definido como impedância, correspondente à resistência à passagem de corrente em um sistema de corrente alternada *ac*, e seus valores também são medidos em ohms. Além disso, os componentes do circuito elétrico, como resistores, capacitores e indutores, impedem o fluxo de elétrons em um circuito. Neste caso, a impedância varia de acordo com a frequência. A corrente alternada e o potencial alternado estarão em fase se for um resistor e não estarão em fase se for um capacitor (o potencial está atrasado em 90° em relação à corrente) ou um indutor (o

potencial está adiantado em 90° em relação à corrente). A diferença de fase apresentada pelos capacitores e indutores é denominada de φ . [42,43]

$$Z = \frac{U(t)}{I(t)} = \frac{U_0 \cos(\omega t)}{I_0 \cos(\omega t + \varphi)} \quad \text{Eq. 9}$$

A impedância pode ser representada no plano complexo como uma parte real e uma imaginária, conforme equação 10.

$$Z(\omega) = Z' + jZ'' \quad \text{Eq. 10}$$

Em que Z' é o componente real e corresponde à contribuição da resistência do sistema. O componente imaginário é representado por Z'' é o componente imaginário e está associado às contribuições capacitiva e indutiva de impedância. O símbolo j é igual $\sqrt{-1}$ e se refere à unidade imaginária. As equações 11 e 12 representam as expressões para um capacitor e para um indutor, respectivamente. [42,43]

$$Z_{\text{capacitor}} = \frac{1}{j\omega C} \quad \text{Eq. 11}$$

$$Z_{\text{indutor}} = j \omega L \quad \text{Eq. 12}$$

Em que C é o valor da capacitância medida em farad (F) e L é a indutância medida em henry (H).

Já nos circuitos puramente resistivos, a corrente e a tensão aplicadas estão em fase. A tensão varia de forma senoidal com o tempo, de forma que a corrente é dada pela Equação 13 e não possui alteração de fase. [46]

$$v = V_m \sin(\omega t) \quad \text{Eq. 13}$$

Em que:

v é a tensão;

V_m é o valor máximo da tensão;

ω é a frequência.

O diagrama de Nyquist é uma das formas utilizadas para interpretar os dados da impedância. Nesses gráficos, o eixo das abscissas equivale à parte real e corresponde às contribuições das resistências. A intersecção do arco com o eixo das abscissas corresponde ao valor da resistência da solução (R_s) em região de altas frequências. A parte imaginária está no eixo das ordenadas e está relacionada às contribuições capacitivas e indutivas. A intersecção com o eixo das ordenadas, em região de baixas frequências, equivale à resistência da solução somada com a resistência à polarização (R_p) e está associada à resistência ao processo de transferência de carga faradaica. A Figura 14 mostra um Diagrama de Nyquist.[42,43]

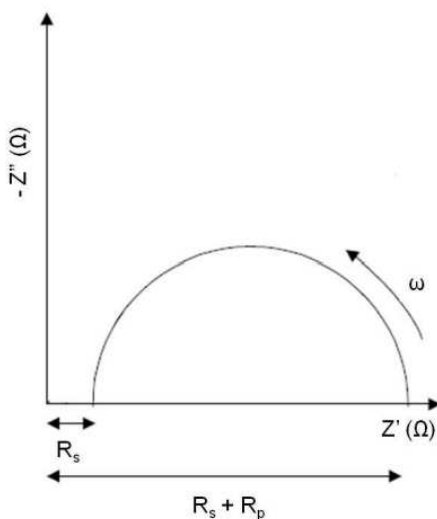


Figura 14: Representação do Diagrama de Nyquist. [38]

Os sistemas eletroquímicos investigados podem ser representados por modelos de circuitos elétricos, em série ou em paralelo, conforme mostrado na Figura 15, na qual R_s é a resistência da solução, R_p a resistência de polarização e C_{dc} é a capacitância correspondente à dupla camada elétrica. [42,43]

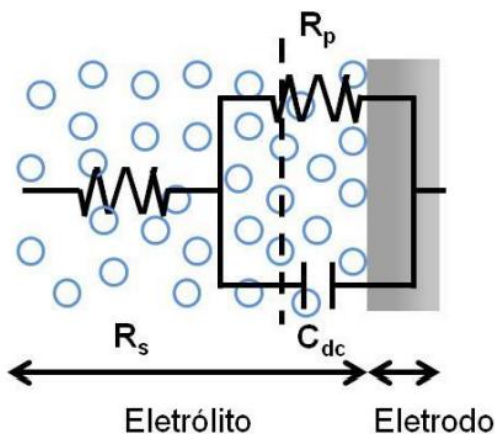


Figura 15: Circuito equivalente e representação de Nyquist da interação entre o metal e eletrolito.

Um circuito equivalente típico (Figura 16) para aços com revestimentos que apresentam o espectro de Nyquist mostrado na Figura 17. No diagrama de Nyquist (Figura 17) nota-se a presença de dois semi-círculos, um de diâmetro maior correspondente à interface revestimento/eletrolito e outro de diâmetro menor atribuído à interface metal/eletrolito. Esse comportamento é característico de revestimentos com morfologia porosa, a qual favorece o intumescimento do eletrolito ao longo do tempo de imersão.

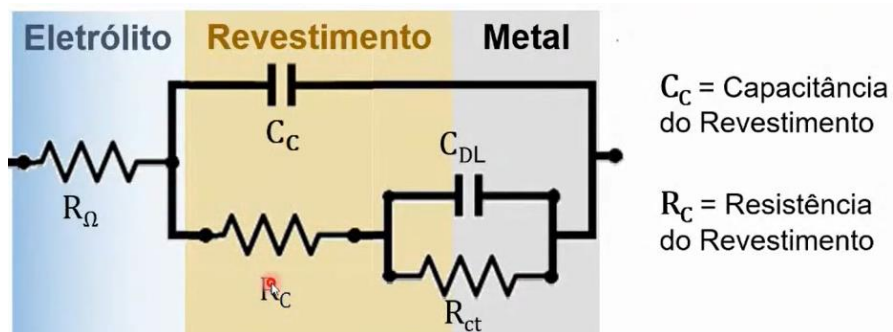


Figura 16: Representação de um circuito equivalente de um metal contendo um revestimento. [42,43]

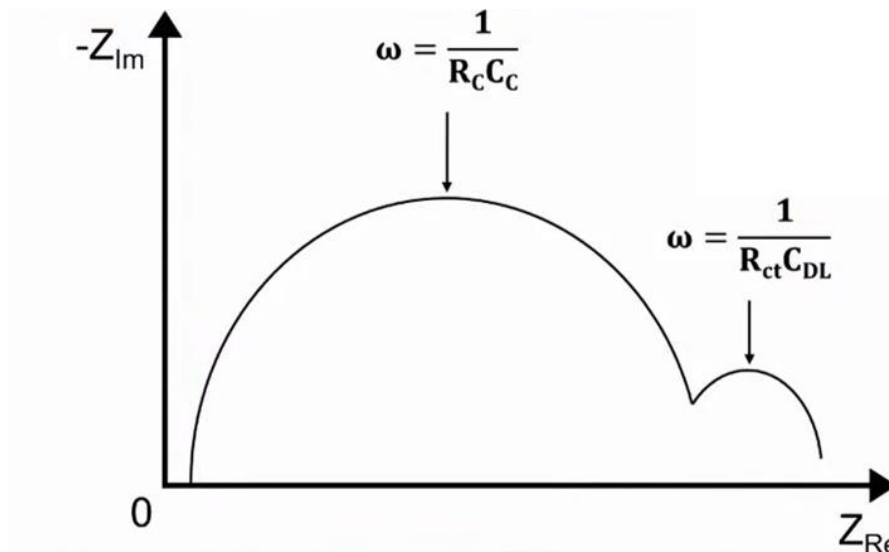


Figura 17: Representação do diagrama de Nyquist de um metal contendo um revestimento poroso. [42,43]

1.9.5 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier é uma metodologia analítica amplamente utilizada na indústria, nas análises forenses e nos laboratórios acadêmicos. Com essa técnica é possível determinar qualitativamente a composição de uma amostra, verificar se há contaminantes, ou se os produtos obtidos estão em conformidade com as referências. [44,45,46]

Essa técnica se baseia no fato de que, a maioria das moléculas, quando em contato com a luz infravermelha, pode absorvê-la ou transmiti-la. A transformação de Fourier gera um espectro interpretável característico de cada grupo funcional presente na amostra. [44,45,46]

Algumas amostras dependem de preparação antes de ser analisada. Uma amostra sólida, por exemplo, é moída com brometo de potássio transparente. Já os líquidos podem ser diluídos em um solvente transparente, como o tetracloreto de carbono. Porém, se a amostra for bastante fina (<15 μm), pode ser analisada sem utilizar o solvente. [44,45,46]

Com esse método, é possível coletar os dados espectrais de diferentes comprimentos de onda em uma única passagem. A luz infravermelha passa por um interferômetro, é direcionada para amostra e, em seguida, convertido em um espectro de infravermelho, que é a impressão digital molecular utilizada para identificar amostras orgânicas e inorgânicas. [44,45,46]

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo deste trabalho é preparar revestimentos anticorrosivos a base de diacetato de celulose pelo método dip-coating, e avaliar a eficiência à proteção à corrosão do aço API 5L X65 em meio de solução aquosa 3,5% de NaCl.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar e caracterizar diferentes filmes poliméricos à base de diacetato de celulose, poli(metacrilato de metila) (PMMA), poliacrilonitrila (PAN) e poliacetato de vinila (PVA) que serão testados como revestimentos anticorrosivos para o aço API 5L X65;
- Caracterizar os aços API 5L X65 sem e com os revestimentos anticorrosivos usando técnicas eletroquímicas como a evolução do potencial em circuito aberto, curvas de polarização, espectroscopia de impedância eletroquímica, microscopia eletrônica de varredura e metalografia.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

Os reagentes necessários para realizar o experimento com a descrição da marca e fórmula molecular estão detalhados na Tabela 1. Também é utilizada água deionizada obtida por osmose reversa.

Tabela 1. Reagentes utilizados para realizar o experimento com a descrição da marca e fórmula molecular.

REAGENTE	FÓRMULA MOLECULAR	FABRICANTE
Ácido Acético Glacial	CH ₃ COOH	Êxodo Científica
Ácido Sulfúrico Concentrado	H ₂ SO ₄	Alphatec
Anidrido Acético	(CH ₃ CO) ₂ O	Merck Millipore
Carbonato de Dimetila	(CH ₃ O) ₂ CO	Sigma-Aldrich
Carbonato de Etileno	C ₃ H ₄ O ₃	Sigma-Aldrich
Diacetato de celulose	(CH ₃ CO-O-COCH ₃) _n	Sigma-Aldrich
Diclorometano	CH ₂ Cl ₂	Neon
Co-polímero Poliacrilonitrila/ Poliacetato de Vinila	(CH ₂ CHCN) _n /(C ₅ O ₂ H ₈) _n	Empresa Crylor Radici.
	(C ₅ O ₂ H ₈) _n	Merck Millipore
Polimetacrilato de metila		

3.2 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

3.2.1 Determinação da estrutura da amostra de aço por metalografia

Para realização das metalografias, as amostras de aço foram lixadas com granulometrias de #320, #400, #600 e #1200 µm. Após o lixamento, as amostras de aço foram lavadas com água deionizada e secas por jato de ar comprimido. Foram polidas utilizando pasta de diamante como abrasivo com granulometrias de 3 µm e 1 µm e panos de polimento contendo a mesma granulometria. As amostras de aço já polidas foram colocadas em acetona P.A e submetidas a banho ultras-

sônico por 3 minutos para remoção de resíduos de lubrificantes. Para realizar as imagens metalográficas, as amostras de aço sofreram ataque químico utilizando o nital 2% como reagente por 15 segundos. O nital é constituído de ácido nítrico (HNO_3) em etanol (2% v/v). As imagens metalográficas foram geradas por microscópio óptico Olympus BX 41.

3.2.2 Preparação dos corpos de prova

Os aços foram previamente lixados com lixas de granulometrias #400, #600 e #1200, nessa ordem. Depois, foram lavados com água deionizada e colocados em banho ultrassônico com álcool isopropílico por 15 minutos. Após a preparação de cada revestimento anticorrosivo, os aços foram mergulhados nos filmes em um processo semelhante ao dip-coating, que consiste em mergulhar o aço na solução e retirá-lo a uma velocidade controlada e constante de maneira que não ocorram vibrações ou qualquer outra interferência entre o filme e a solução. [43]

3.2.3 Preparação do revestimento anticorrosivo à base do diacetato de celulose

Para preparação dos revestimentos de DAC, foram utilizados 94% de acetona e 6% de diacetato de celulose adquirido comercialmente. A mistura foi agitada por 2 horas utilizando-se agitador magnético em velocidade 3, a fim de que ocorresse total homogeneização. O final da preparação do filme pôde ser detectada visualmente, observando-se a formação de um gel espesso, com aspecto gelificado. Depois, a placa de aço foi imersa na solução em um procedimento semelhante ao dip-coating. Os aços foram revestidos com 3 camadas de PMMA ou 3 camadas do co-polímero PAN-PVA ou 4 camadas do filme de DAC. Essas camadas são necessárias para padronizar a espessura dos diferentes filmes poliméricos em 22 μm . Ao serem produzidos os filmes poliméricos anticorrosivos, foi utilizado um aparelho de metal conforme mostrado na Figura 18. O valor médio obtido da espessura dos filmes finos foi de 22 μm .

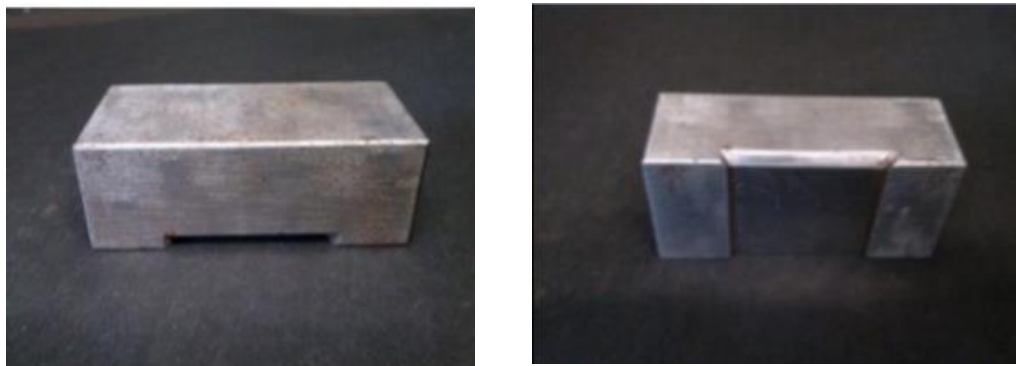


Figura 18: Metal uniformizador. Fonte: A autora (2022)



Figura 19: Aço API 5L X65 revestido com filme polimérico à base de DAC. Fonte: A autora (2022)

3.2.4 Preparação do revestimento anticorrosivo à base de PMMA

O revestimento sólido à base de PMMA foi preparado com 1,2240 gramas de polimetacrilato de metila adquirido comercialmente, e 20 mL de diclorometano. Para pesagem do material foi utilizada a balança Analítica Bel com 4 casas decimais. Os reagentes foram misturados e colocados sob agitação magnética durante 1 hora, em velocidade 3, à temperatura de 160 °C, para que o filme espesso com consistência de gel fosse formado. O final da preparação do filme pôde ser detectada visualmente, observando-se a formação de um gel espesso, com aspecto gelificado. Depois, a placa de aço foi imersa na solução em um procedimento semelhante ao dip-coating. Os aços foram revestidos com 1, 2 e 3 camadas do filme. Foi utilizado o metal uniformizador para garantir espessura média de 22 μm .

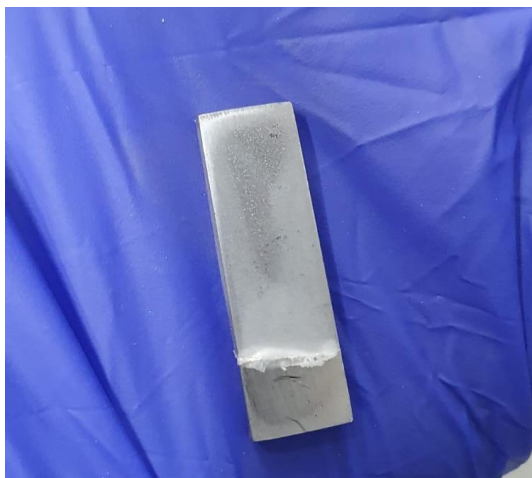


Figura 20: Aço API 5L X65 revestido com filme polimérico à base de PMMA. Fonte: A autora (2022).

3.2.5 Preparação do revestimento anticorrosivo à base de PAN-PVA

O revestimento sólido à base de PAN-PVA foi preparado com 0,2408 gramas de PAN-PVA e 2,00 mL de EC:DMC (50% v/v). Os reagentes foram misturados e colocados sob agitação magnética em velocidade 3 à temperatura de 95°C, por 1 hora, até que um filme espesso com consistência de gel fosse formado. O final da preparação do filme pôde ser detectada visualmente, observando-se a formação de um gel espesso, com aspecto gelificado. Depois, a placa de aço foi imersa na solução em um procedimento semelhante ao dip-coating. Os aços foram revestidos com 1, 2 e 3 camadas do filme. Foi utilizado o metal uniformizador para garantir espessura média de 22 μm .



Figura 21: Aços API 5L X65 revestidos pelo filme polimérico à base de PAN-PVA. Fonte: A autora (2022)

4. CARACTERIZAÇÕES ELETROQUÍMICAS

As caracterizações eletroquímicas foram realizadas em um potenciostato/galvanostato AUTOLAB PGSTAT30 acoplado a uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos com capacidade de volume de 60 mL, eletrodo de trabalho constituído da amostra de aço API 5L X65, eletrodo de referência de Ag(s)/AgCl(s)/Cl⁻(sat) e o contra eletrodo de grafite. As amostras de aço-carbono foram pré-polidas com lixas de granulometria de #320, #400, #600 e #1200 µm, em seguida colocadas em banho de ultrassom em álcool isopropílico.

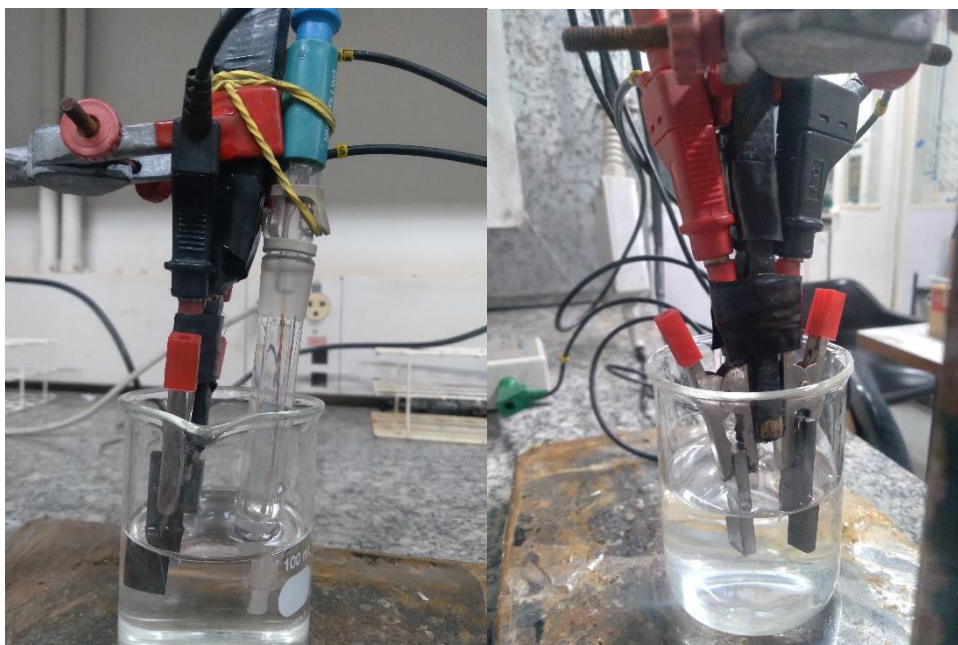


Figura 22: Célula eletroquímica convencional de três eletrodos, eletrodo de trabalho (aço API 5L X65), contra eletrodo (grafite) e o eletrodo de referência (Ag(s)/AgCl(s)/Cl⁻(sat)). Fonte: A autora (2022).

4.1 DETERMINAÇÃO DO POTENCIAL DE CORROSÃO (ECORR) POR CRONOPOTENCIOMETRIA

As medidas de potencial em circuito aberto (OCP) dos aços com e sem revestimentos anti-corrosivos foram realizadas por métodos cronopotenciométricos (intervalo de tempo > 1 s e corrente zero) utilizando-se o software NOVA 2.1.4. A medida de OCP foi realizada pelo período de tempo de 3.500 s.

4.2 DETERMINAÇÃO DOS VALORES DE RESISTÊNCIA À TRANSFERÊNCIA DE CARGA (RCT) POR ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA

As medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica foram realizadas em potencial de OCP aplicando-se uma amplitude de perturbação de ± 10 mV com intervalo de frequência de 10 kHz a 10 mHz. A medida de EIE dos aços API 5L X65 foi realizada em meio de 3,5% NaCl, na presença e na ausência do filme de inibidor.

4.3 DETERMINAÇÃO DE POTENCIAL DE CORROSÃO (ECORR) POR POLARIZAÇÃO POTENCIODINÂMICA

As curvas de polarização foram obtidas pela técnica de Polarização Potenciodinâmica (PPD) e foram registradas no intervalo de potencial no entorno do OCP de -0,1 a 0,1 V vs. Ag(s)/AgCl(s)/Cl⁻(sat) a uma velocidade de varredura de $1,0 \text{ mV s}^{-1}$. As amostras foram polarizadas em seu potencial inicial por 60 s antes da realização da medida.

5. CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

As micrografias foram registradas utilizando um microscópio eletrônico de varredura Shimadzu SSX-550 SuperScan, operado a 10 kV. As amostras foram suportadas no porta-amostra pela dispersão do pó sobre fita adesiva dupla face condutora. Uma cobertura de ouro foi aplicada sobre as amostras antes das medidas. As ampliações utilizadas para avaliação da morfologia foram de 20000x e 80000x.

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 DETERMINAÇÃO DA COMPOSIÇÃO DA AMOSTRA DE AÇO API X65

A determinação da composição da amostra de aço a ser utilizada foi realizada pela técnica de espectrômetro de emissão óptica de queima em argônio. Verificou-se a porcentagem de 0,07% de carbono e também a presença de outros elementos como: cromo, molibdênio, manganês, enxofre e silício em porcentagens muito baixas, conforme observado na Figura 23. Segundo Callister e Rethwisch (2012), uma concentração 11 % de Cr na liga é a concentração mínima necessária para torná-lo resistente à corrosão [43]. Além disso, o cromo proporciona um aumento de temperabilidade e da resistência à abrasão. Neste aço há uma quantidade majoritária de manganês quando comparado com os demais elementos. O manganês promove um aumento da resistência, dureza e ação desoxidante, assim como a presença de silício. A presença dos elementos carbono, fósforo e enxofre reduz a ductilidade do aço, conforme mostrado na Tabela 2 [38].

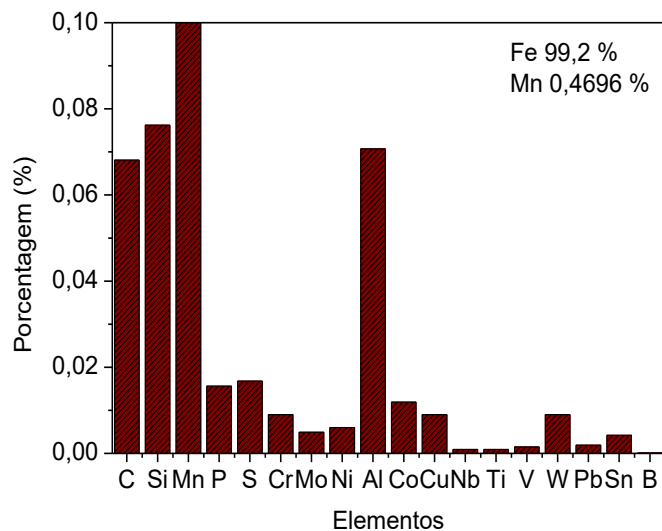


Figura 23: Composição dos elementos presentes no aço API X65.

Influência na propriedade	Elemento									
	C	Mn	P	S	Si	Ni	Cr	Mo	V	Al
Aumento da dureza	●	●	●		●					
Aumento da resistência ao impacto						●				
Redução da ductilidade	●		●	●						
Aumento da resistência em altas temperaturas								●		
Aumento da temperabilidade							●	●		
Ação desoxidante		●			●					●
Aumento da resistência à corrosão						●	●			
Aumento da resistência à abrasão							●			
Redução da soldabilidade	●									

Tabela 2: A influência nos elementos químicos nas propriedades dos aços [47 - adaptada]

A metalografia foi realizada visando complementar o resultado obtido pela espectrometria de emissão óptica a respeito da estrutura do aço investigada. Foram coletadas duas amostras do mesmo aço-carbono, porém de regiões diferentes e realizou-se a técnica de metalografia, conforme mostrado na Figura 24.

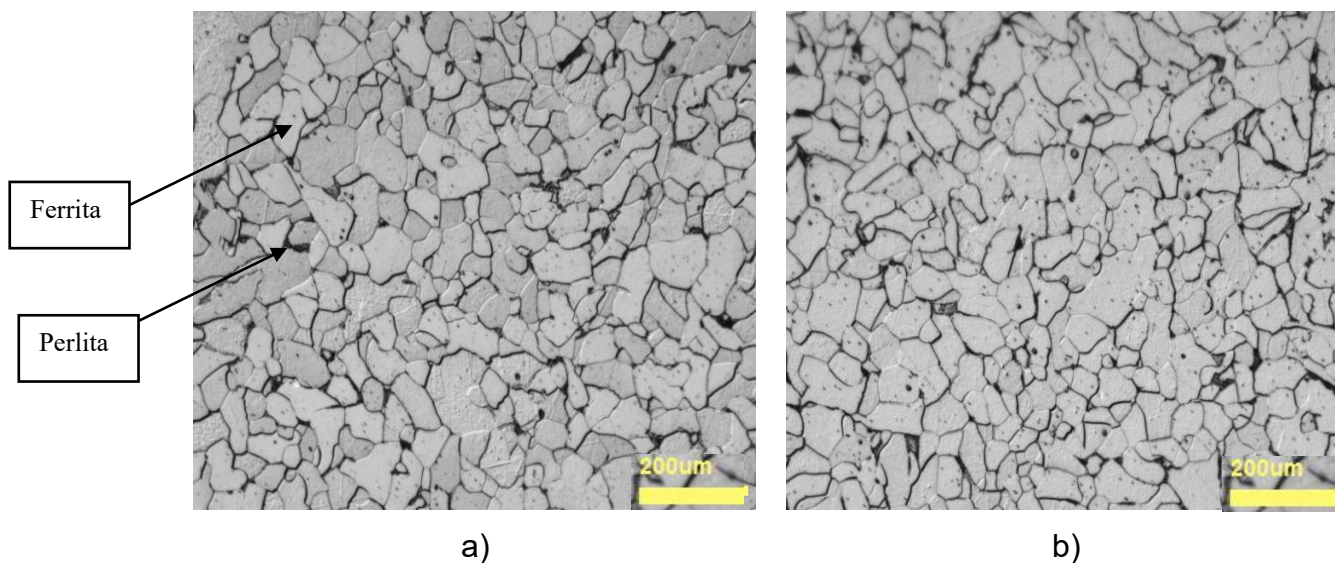


Figura 24: Fotos metalográficas das amostras coletadas do mesmo aço de baixo carbono em regiões diferentes após ataque com nital, **a)** amostra da região 1 (lateral da amostra) de aço-carbono e **b)** amostra da região 2 (central da amostra) de aço.

O ataque com nital possibilitou a distinção das regiões, em cinza e preto e a visualização da homogeneidade da liga. A região cinza é denominada de ferrita e a região preta de perlita que são características de aços de baixo carbono [50]. A ferrita, também chamada de fase α , corresponde quando o ferro presente no aço passa do empacotamento cúbico de face centrada para cúbico de corpo centrado. Essa mudança ocorre à temperatura de 912 °C. Essa fase é estável até a temperatura ambiente, e apresenta alta ductilidade e alta conformabilidade. A mistura da ferrita com cementita (carboneto de ferro), forma mistura eutética denominada perlita, a 723 °C. A perlita apresenta maior dureza que a ferrita, sendo a dureza da perlita 230 HV e da ferrita 90 HV. Essa mistura ferrita-perlita é comum em aços com 0,8% de carbono.

6.2 CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA DOS REVESTIMENTOS ANTICORROSIVOS POR MEV

Para melhor visualização da morfologia dos revestimentos anticorrosivos à base de diacetato de celulose (DAC), poli(metacrilato de metila) (PMMA) e poliacrilonitrila com poliace-tato de vinila (PAN-PVA) foi utilizada a microscopia eletrônica de varredura. A técnica de MEV auxilia na fundamentação dos resultados obtidos por meio de técnicas eletroquímicas. Na Figura

25A, são mostradas as imagens de amostras de aço sem revestimento anticorrosivo. Na Figura 25B, aço com quatro camadas de revestimento de diacetato de celulose. Nas Figuras 25C e 25D, aços com três camadas de revestimento à base de co-polímero PAN-PVA e PMMA, respectivamente.

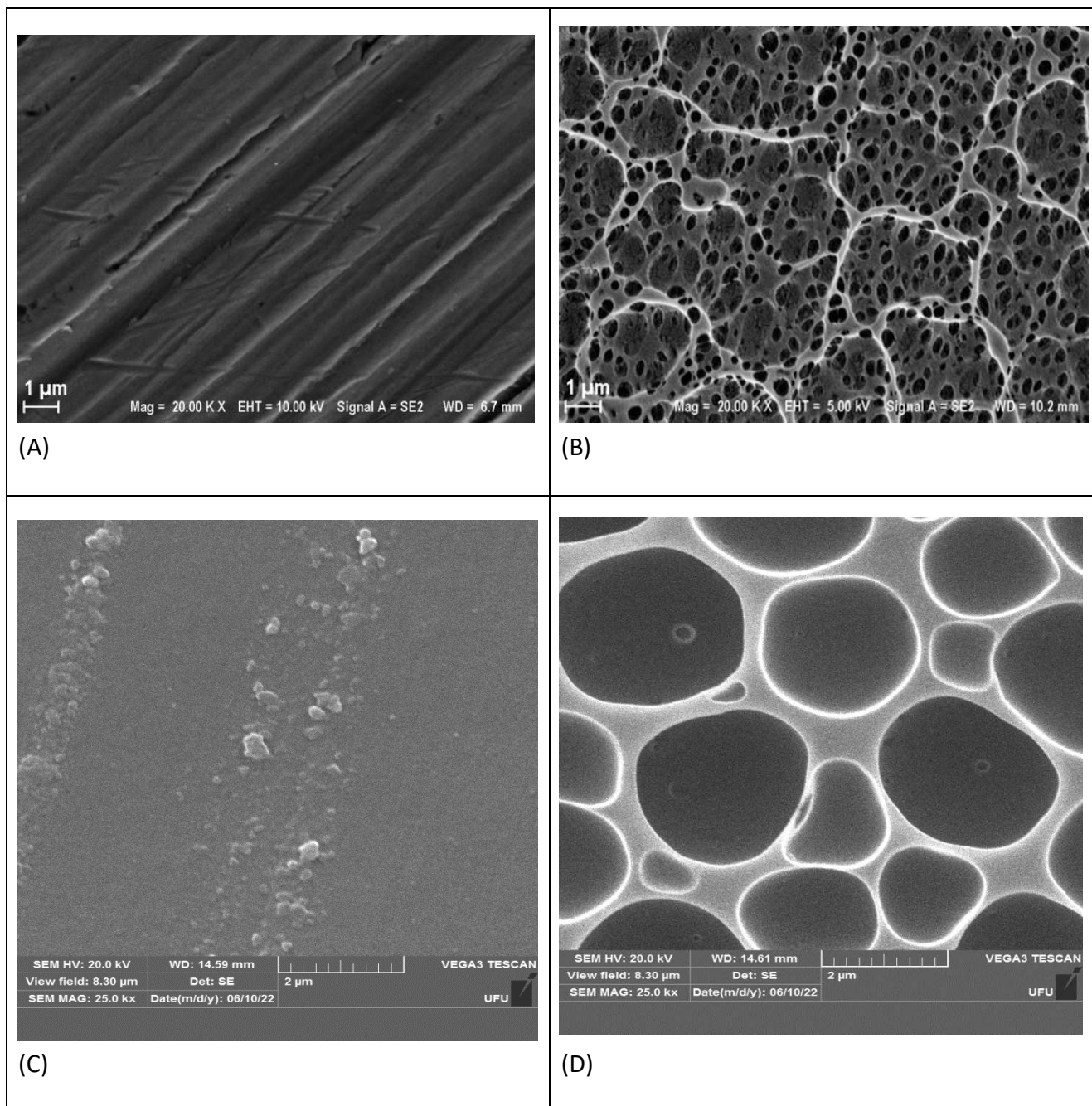


Figura 25: Micrografias SEM para amostras de aço API 5L X65: (A) sem revestimento anticorrosivo (20kx); (B) com quatro camadas DAC (20kx); (C) com três camadas PAN-PVA (25kx); e (D) com três camadas PMMA (25kx).

É importante destacar que a IUPAC recomenda uma classificação para os poros de acordo com a faixa de tamanho, sendo microporos (< 2 nm), mesoporos (2 nm a 50 nm) e macroporos (> 50 nm). Para o revestimento anticorrosivo à base de DAC, os poros são classificados como macroporos, pois o tamanho médio deles é de 0,5 μm , o que equivale a 500 nm.

A morfologia do aço API 5L X65 sem o revestimento anticorrosivo é compacta. Além disso, é possível notar que o aço possui arranhões em decorrência do lixamento da superfície do aço. Os aços com revestimento anticorrosivo à base de DAC possuem morfologia contendo macroporos, típica de compostos derivados de celulose. Porém, a porosidade desses filmes pode ser diminuída com o aumento do número de camadas de revestimento. Essas morfologias descritas possuem propriedades semelhantes às de membranas classificadas como assimétricas e, assim, podem ser explicadas pelos processos de formação desse tipo de membrana utilizando o método de evaporação do solvente [51]. A adição de qualquer substância à solução de preparação da membrana pode levar a alterações morfológicas significativas.

Uma morfologia porosa também pode ser observada no filme à base de PMMA, o que está de acordo com os resultados encontrados na literatura. Reddy et. al, 2016, demonstraram, por meio da microscopia eletrônica de varredura, que o filme polimérico à base de PMMA possui superfície áspera e com microporos[52] Trentin et. al, 2020, estudaram PMMA como revestimento anticorrosivo para o aço-carbono e observaram na imagem de MEV que o PMMA possui morfologia porosa. [53] O revestimento à base de co-polímero PAN-PVA possui morfologia compacta e demonstra que o aço foi revestido de maneira homogênea pelo co-polímero.

6.3 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DOS REVESTIMENTOS ANTICORROSIVOS POR IV-TF

Na Figura 26, observa-se que, no espectro de IV-TF do filme do co-polímero PAN-PVA, há bandas em 2246 cm^{-1} associada à deformação axial do grupo $\text{C}\equiv\text{N}$ da unidade monomérica de acrilonitrila, em 2940 cm^{-1} ($\nu\text{C-H}$ em CH_2), em 1452 cm^{-1} ($\delta\text{C-H}$ em CH_2) e em 1367 cm^{-1} ($\delta\text{C-H}$ em CH), sendo essas três últimas bandas características dos grupos CH das cadeias acíclicas alifáticas ao longo da cadeia principal [55-58]. A intensa banda que aparece em 1735 cm^{-1} é uma banda característica de estiramento do grupo carbonila ($\text{C}=\text{O}$). Essas bandas aparecem devido ao monômero éster ou ácido, ambos utilizados durante a polimerização da PAN. Além da banda da

carbonila, ocorre uma intensa banda em 1235 cm^{-1} ($\nu\text{C-O}$), banda característica de grupos acetatos, comprovando a existência da unidade de acetato de vinila no copolímero de PAN. [55-58]

No espectro no espectro de IV-TF do filme de diacetato de celulose as principais características dos materiais acetilados são o aumento da intensidade da banda de 1749 cm^{-1} atribuído ao estiramento C=O dos grupos carbonila dos ésteres, 1243 cm^{-1} atribuído ao estiramento do C-C-O ligação de acetatos, e 1048 cm^{-1} que é atribuído às bandas C-O características de materiais acetilados [58-60].

O espectro de IV-TF do filme de PMMA exibe uma vibração muito forte de estiramento de C=O a 1720 cm^{-1} . Duas vibrações de alongamento C-H em 2950 e 2991 cm^{-1} , duas bandas fortes em 1434 e 1450 cm^{-1} originárias das vibrações de flexão de O-CH_3 , uma absorção muito forte a 1141 cm^{-1} associada ao alongamento de C-O e também são observadas duas bandas de adsorção em 1376 e 1482 cm^{-1} atribuídas às vibrações de flexão em C-H . A banda que vai de 1260 cm^{-1} a 1040 cm^{-1} é referente ao estiramento da ligação simples C-O-C , já a banda em 880 cm^{-1} a 960 cm^{-1} é referente à deformação da ligação simples C-O-C [60].

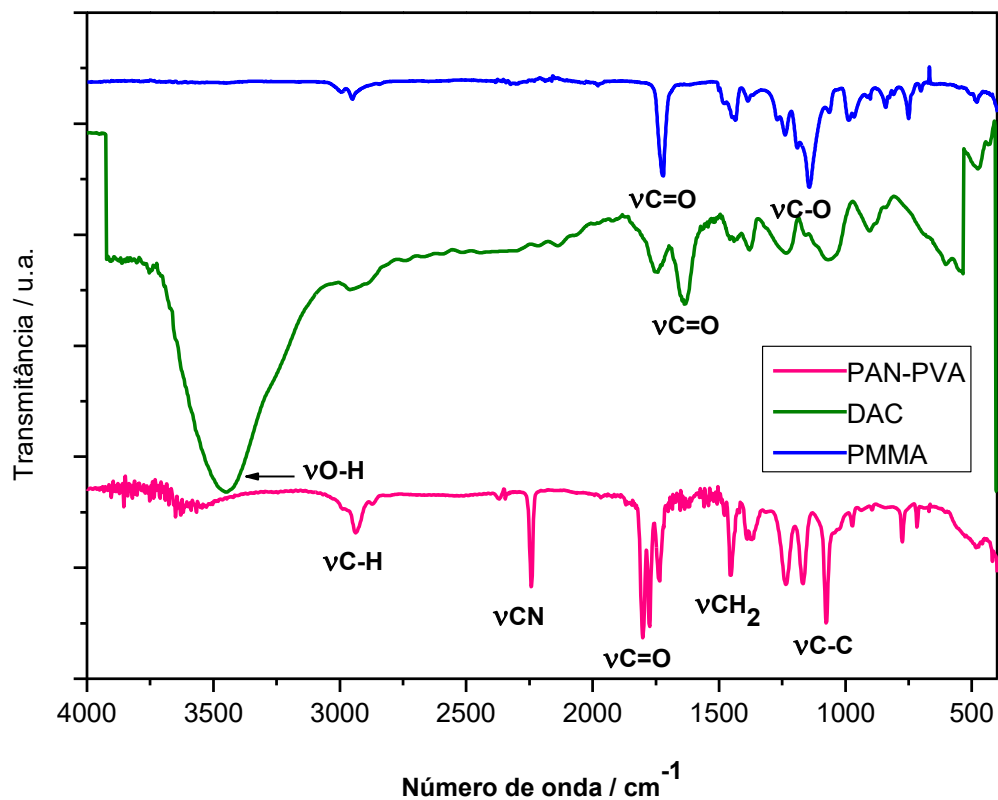


FIGURA 26: Espectros de FTIR para os filmes de PAN-PVA, DAC e PMMA.

6.4 CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA

6.4.1. Determinação do potencial em circuito aberto (OCP) dos aços sem e com revestimentos anticorrosivos

Os valores de potencial em circuito aberto estacionário, é uma medida do comportamento da corrosão “natural” do sistema em estudo na ausência de efeitos de corrosão induzida, ou seja, sem indução de potencial ou corrente externos. Valores mais positivos do OCP sugerem uma maior resistência à corrosão do metal, se confirmada por outras técnicas [62].

O potencial em circuito aberto (OCP) das amostras de aço API 5L X65 sem revestimento, com quatro camadas de DAC, três camadas de PAN-PVA e três camadas de PMMA, pode ser visto na Figura 27.

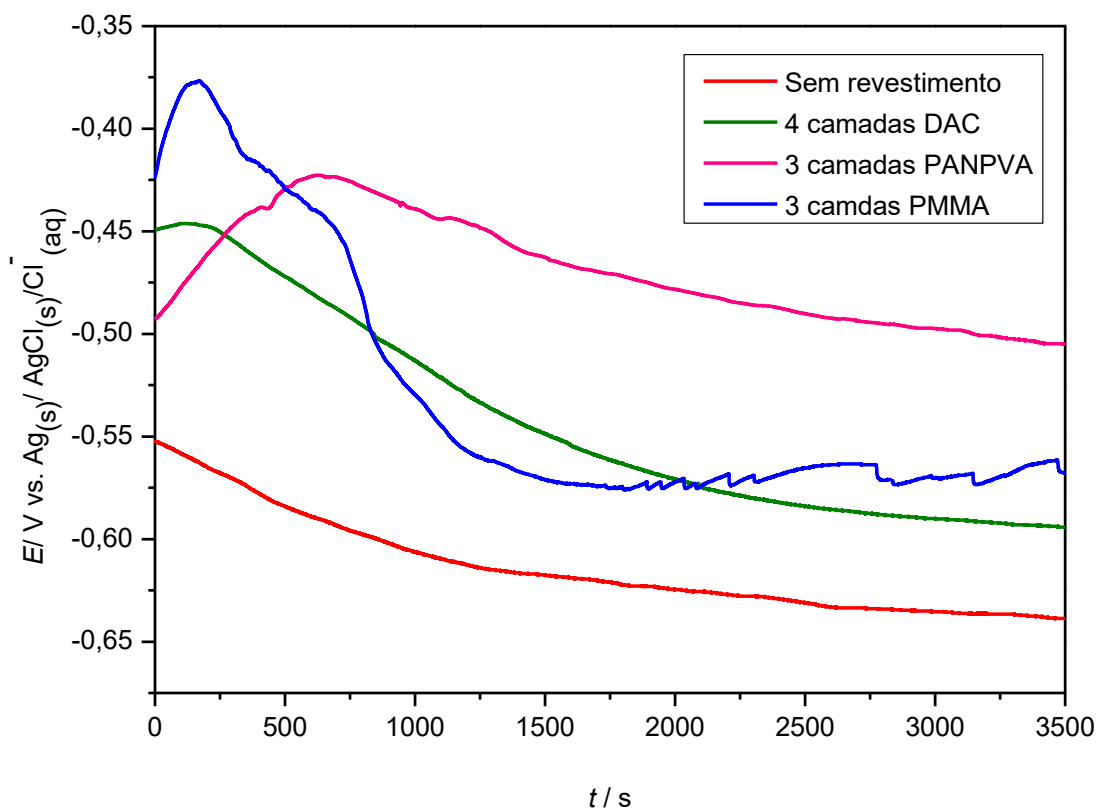


Figura 27: Gráfico potencial em circuito aberto para amostra de aço-carbono API 5L X65 na ausência ou presença do revestimento anticorrosivo, com quatro camadas DAC, três camadas de PMMA e três camadas de PAN-PVA em solução NaCl de 3,5 %.

Na Tabela 3 estão os valores dos potenciais de circuito aberto para aço-carbono API 5L X65 sem revestimento anticorrosivo, com quatro camadas DAC, três camadas de PMMA e três camadas de PAN-PVA.

Tabela 3. Valores potenciais do circuito aberto para amostra de aço-carbono API 5L X65 na ausência ou presença do revestimento anticorrosivo, com quatro camadas DAC, três camadas de PMMA e três camadas de PAN-PVA em solução NaCl de 3,5 %.

Revestimento	Potencial Circuito Aberto /V
Sem revestimento	-0,63
Quatro camadas DAC	-0,59
Três camadas PMMA	-0,54
Três camadas PAN-PVA	-0,49

Nota-se na Tabela 3, que o valor de OCP estabilizado do aço API 5L X65 revestido se deslocou para valores mais positivos quando comparado ao aço sem revestimento. Essa mudança está associada à formação de uma barreira física pelos filmes, que impede a dissolução do metal, protegendo-o contra a corrosão em meio rico em íons cloreto e em oxigênio. O revestimento polimérico de PAN/PVA apresentou o maior valor de OCP estabilizado, de -0,50 V, sugerindo uma maior eficácia na proteção à corrosão do aço, devido, provavelmente, à sua morfologia extremamente compacta (Figura 24C). No geral, o potencial de corrosão do aço sem revestimento era de -0,62 V vs. Ag(s)/AgCl(s)/Cl⁻ (sat), e se manteve em valores de aproximadamente -0,57 V utilizando 4 camadas de DAC e de -0,55 V com 3 camadas de PMMA.

Na Figura 28, foi possível determinar o potencial e a densidade de corrente de corrosão pela extrapolação das curvas de polarização. O potencial de corrosão do aço na presença dos filmes poliméricos se deslocou para valores mais positivos, conforme mostrado na Tabela 3. O potencial de corrosão do aço sem revestimento era de -0,62 V vs. Ag(s)/AgCl(s)/Cl⁻(aq) e se deslocou para -0,605 V para aço com quatro camadas de DAC, -0,55 V para aço com três camadas de PMMA, e -0,507 V para três camadas do filme de co-polímero PAN-PVA. Os filmes de PMMA e de PAN/PVA foram os que apresentaram os menores valores de densidade de corrente de corrosão ($4,19 \times 10^{-6}$ A cm⁻² e $1,96 \times 10^{-6}$ A cm⁻², respectivamente) (Tabela 4), em relação ao do aço sem revestimento ($4,78 \times 10^{-5}$ A cm⁻²).

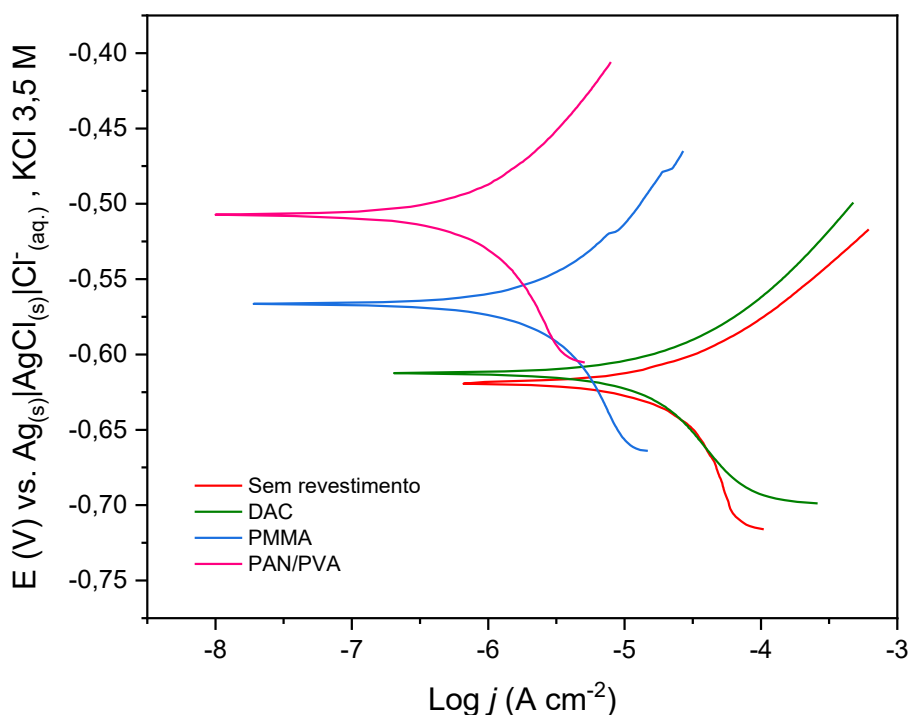


Figura 28: Curvas de polarização para amostra de aço-carbono API 5L X65 na ausência ou presença do revestimento anticorrosivo, com quatro camadas DAC, três camadas de PMMA e três camadas de PAN-PVA em solução NaCl de 3,5 %, após 3500 s de OCP.

A partir da Tabela 4, é possível observar os resultados de ajuste obtidos pela extrapolação de Tafel das curvas de polarização do aço com e sem revestimento. A taxa de corrosão para o aço sem revestimento foi de $0,55407 \text{ mm ano}^{-1}$. Ao revestir o aço com quatro camadas de filme à base de diacetato de celulose, os valores para I_{corr} e E_{corr} encontrados não foram tão abaixo dos encontrados para o aço sem revestimento, sendo $4,01 \times 10^{-6} \text{ A cm}^{-2}$ para I_{corr} e $-0,605 \text{ V}$ para E_{corr} . Porém, revestimento apresentou eficiência à corrosão de 91,59% e taxa de corrosão de $0,049823 \text{ mm ano}^{-1}$. Já para o revestimento contendo 3 camadas de PMMA, os valores de I_{corr} e E_{corr} foram $4,19 \times 10^{-6} \text{ A cm}^{-2}$ e $0,566 \text{ V}$, respectivamente, tendo eficiência à corrosão de 91,21%. Para este revestimento, a taxa de corrosão encontrada foi de $0,048642 \text{ mm ano}^{-1}$. Os melhores resultados de potencial de corrosão e de densidade de corrente de corrosão encontrados foram para o revestimento de três camadas de PAN-PVA, sendo I_{corr} igual a $1,96 \times 10^{-6} \text{ A cm}^{-2}$ e E_{corr} igual a $-0,507 \text{ V}$. Esse revestimento apresentou taxa de corrosão bastante abaixo dos valores obtidos para

o aço sem revestimento, $0,02283 \text{ mm ano}^{-1}$, sendo o percentual de eficiência à corrosão encontrado para esse revestimento de 95,89%.

Ao estudar o desempenho anticorrosivo dos derivados de celulose para aço carbono em meio ácido, Kiey et al. sintetizaram o Tretazol de celulose (CTZ) e caracterizaram por meio de técnicas eletroquímicas. Por meio da curva de polarização potenciodinâmica, os pesquisadores verificaram que a densidade de corrente de corrosão diminuiu quando compararam o revestimento anticorrosivo sem a presença de CTZ com o revestimento contendo 100 ppm de CTZ. O valor de i_{corr} encontrado para o revestimento puro foi de $3,48 \times 10^{-4} \text{ A cm}^{-2}$ e, para concentração de 100 ppm de CTZ, o valor encontrado foi $2,25 \times 10^{-5} \text{ A cm}^{-2}$. Para essa mesma concentração, foi encontrado percentual de resistência à corrosão de 93,3%. [61] Comparando os resultados encontrados pelos pesquisadores com os deste trabalho para os revestimentos a base de diacetato de celulose, ambos diminuíram a densidade de corrente na ordem de 10^{-1} e, o percentual de resistência a corrosão estão bem próximos. Portanto, os valores encontrados de eficiência à proteção à corrosão e de resistência à transferência de carga para o revestimento anticorrosivo com quatro camadas de DAC estão coerentes com os valores encontrados na literatura para outros derivados de celulose.

Tabela 4. Potenciais de corrosão e densidades de corrosão para amostra de aço-carbono API 5L X65 na ausência ou presença do revestimento anticorrosivo, com quatro camadas DAC, três camadas de PMMA e três camadas de PAN-PVA em solução NaCl de 3,5 %.

Revestimento	$E_{\text{corr}}/ \text{V}$	$i_{\text{corr}}/ \text{A cm}^{-2}$	$ b_a / \text{V dec}^{-1}$	$ b_c / \text{V dec}^{-1}$	TC/mm ano ⁻¹	IE%
Sem revestimento	-0.63	$4,78 \times 10^{-5}$	0,062923	0,15332	0,55407	-
Quatro camadas DAC	-0.59	$4,01 \times 10^{-6}$	0,069951	0,089521	0,049823	91,00
Três camadas PMMA	-0.54	$4,19 \times 10^{-6}$	0,073319	0,095911	0,048642	91,21
Três camadas PAN-PVA	-0.49	$1,96 \times 10^{-6}$	0,098317	0,14169	0,02283	95,89

Não há pesquisas com esses revestimentos anticorrosivos para aço carbono API X65 a fim de compararmos os resultados. Porém, na literatura consta que Harb et al., 2020, investigaram

possíveis combinações para produzir um revestimento anticorrosivo híbrido orgânico-inorgânico para liga de titânio Ti6Al4V. O intuito desse trabalho era encontrar um revestimento biocompatível para ser utilizado em implantes ortopédicos. Os pesquisadores revestiram o metal com três camadas de PMMA puro para comparar com metais revestidos com 3 camadas de PMMA-sílica. Por meio da CPP, encontraram valores de densidade de corrente de corrosão para PMMA sem o substrato e para o filme PMMA-sílica iguais a $4,1 \times 10^{-10} \text{ A cm}^{-2}$ e $2,8 \times 10^{-12} \text{ A cm}^{-2}$, respectivamente. Os valores de potenciais de corrosão encontrados para PMMA sem o substrato foi de -0,530 V e para o filme PMMA-sílica foi -0,277 V. [63] Os dados obtidos neste trabalho estão bem divergentes deste da literatura, pois a liga de titânio tem maior resistência à corrosão do que o aço carbono, conforme verificado pela comparação entre os valores de densidade de corrente de corrosão dos diferentes materiais testados. A densidade de corrente de corrosão para o aço API X65 sem revestimento foi de $4,78 \times 10^{-5} \text{ A cm}^{-2}$, enquanto a liga Ti6Al4V apresentou I_{corr} de $4,90 \times 10^{-8} \text{ A cm}^{-2}$. Além disso, o aço de carbono foi testado em meio salino, o qual é bem mais agressivo do que a solução de pH neutro (simulação dos fluidos corporais) testado por Harb et al., 2020.

O valor de densidade de corrente do aço contendo o filme de diacetato de celulose com quatro camadas não diminuiu significativamente em relação ao valor da densidade de corrente obtido somente para o aço API X65 devido provavelmente à sua morfologia porosa. Essa morfologia porosa do revestimento anticorrosivo a base de diacetato de celulose favorece o entumescimento do eletrólito e a permeabilidade de oxigênio dissolvido com o aumento do tempo de exposição em meio salino, o que acaba resultando em valores de densidade de corrente de corrosão próximas ao do aço sem revestimento.

Dentre os revestimentos anticorrosivos investigados, resolveu-se estudar as propriedades eletroquímicas do revestimento anticorrosivo a base de diacetato de celulose com o aumento do número de camadas pela espectroscopia de impedância eletroquímica. O filme de diacetato de celulose é o mais ecologicamente correto, apresentam baixa solubilidade no petróleo e possuem vários sítios de adsorção que devem torná-los facilmente adsorvíveis ao aço de baixo carbono.

6.4.2 Determinação dos valores de resistência à transferência de carga dos aços sem e com revestimentos anticorrosivos por espectroscopia de impedância eletroquímica

As medições de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS) foram realizadas em aço API 5L X65 revestido pelo filme diacetato de celulose com uma e quatro camadas, para avaliar os valores de resistência à transferência de carga (R_{ct}). Na Figura 27, os diagramas de Nyquist mostraram que o diâmetro do semicírculo aumenta com a presença do revestimento anticorrosivo a base de diacetato de celulose na amostra de aço API X65, principalmente com o aumento do número de camadas de revestimento. Após o tempo de exposição de 24 horas, o revestimento à base de diacetato de celulose promoveu um aumento nos valores de resistências à transferência de carga do aço API X65, atingindo o valor de $26.603 \Omega \text{ cm}^2$ (para uma camada de DAC) e de $105.790 \Omega \text{ cm}^2$ (para quatro camadas de DAC) conforme mostrado na Tabela 5. [62]

Tabela 5: Resistência a transferência de carga (R_{ct}) (obtida a partir do ajuste dos dados experimentais) e valores da eficiência da proteção à corrosão para aço API 5L X65 sem revestimento e com uma e quatro camadas de DAC após 24 horas em NaCl 3,5 %.

Número de camadas	$R_{ct}/ \Omega \text{ cm}^2$	IE%
Sem revestimento	259,3	-
Uma camada DAC	26.603	99.0
Quatro camadas DAC	105.790	99.8

No diagrama de Nyquist (Figura 28) o aço revestido com uma camada de filme de diacetato de celulose após 24 horas de exposição apresentou em baixas frequências um arco capacitivo negativo, que pode aparentar não ter um significado físico. No entanto, há a possibilidade de que um ou mais elementos do circuito elétrico apresentarem uma dependência sistemática da corrente ou tensão que progride mais lentamente do que a constante de tempo intrínseca do processo. Tal relação pode ser entendida como uma capacitância diferencial, indicando a formação de uma camada de óxido que passiva a superfície de aço [58]. A presença da camada de óxido no aço deve-se à morfologia porosa do revestimento anticorrosivo (principalmente do filme a base de diacetato de celulose constituído por apenas uma camada) que favorece o entumescimento do eletrólito e a permeabilidade de oxigênio dissolvido com o aumento do tempo de exposição (24 horas) em meio salino. No diagrama de Nyquist o aço revestido com quatro camadas do filme de diacetato mostrou os maiores valores de resistência à transferência de carga e de impedância. Isso ocorreu devido à presença de 4 camadas do filme diacetato de celulose que devido à sua morfologia mais densa, acaba dificultando a permeabilidade dos gases, desfavorecendo o processo corrosivo do aço.

Assim, a camada de filme de diacetato de celulose cria uma barreira física contra os íons cloreto, levando a uma camada de difusão estendida, e um bloqueio nos caminhos iônicos entre ânodos locais e cátodos, juntamente com a interface metal/polímero, resultando em uma maior resistência à transferência de carga de aço revestido com as quatro camadas de diacetato de celulose. Em geral, os revestimentos anticorrosivos poliméricos atuam como uma barreira física, protegendo o aço de acordo com dois mecanismos principais: a) inibição pela resistência - o revestimento age como um filtro iônico com resistência elétrica suficientemente alta para mitigar a transferência de carga entre sítios anódicos e catódicos; b) privação de oxigênio - revestimentos devidamente formulados podem impedir a difusão de oxigênio, impedindo assim a ocorrência da reação catódica. [60]

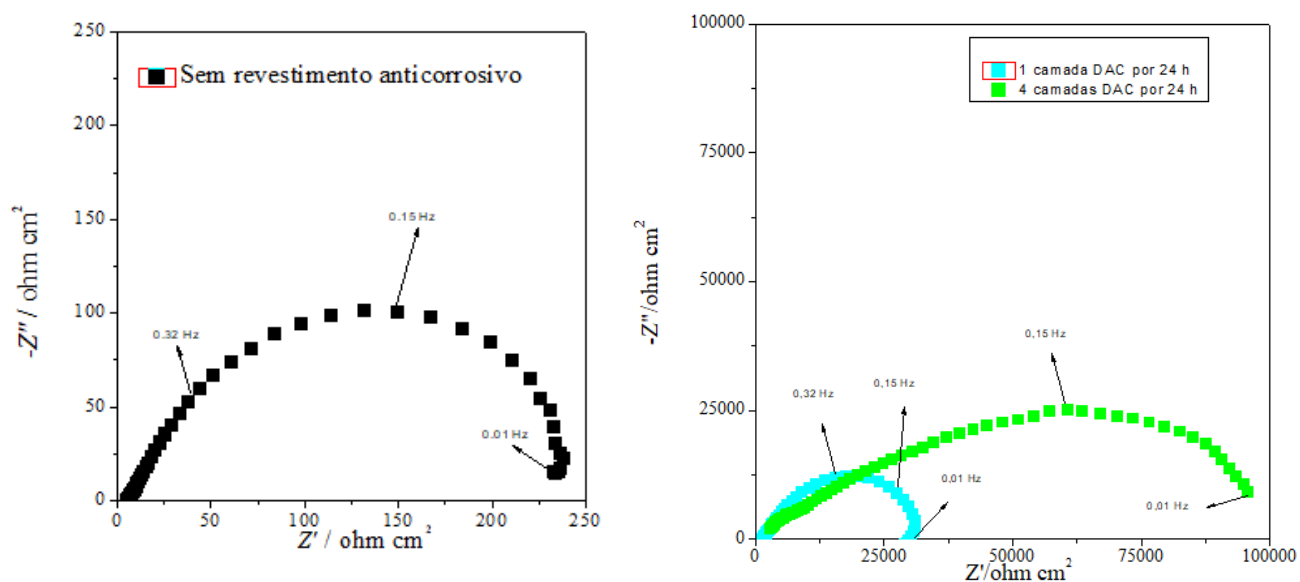


Figura 29: Diagramas de Nyquist para aço de baixo carbono API 5L X65 na ausência e na presença de revestimento anticorrosivo com uma e quatro camadas de diacetato de celulose em solução de NaCl 3,5%

O diagrama de Nyquist mostra uma diminuição acentuada do diâmetro do semi-círculo da região de altas a baixas frequências e conseqüentemente do valor da resistência à transferência de carga do aço revestido com 4 camadas de filme de diacetato de celulose durante o tempo de exposição investigado em meio salino. Isto ocorreu pois devido ao longo tempo de imersão no eletrólito, a morfologia porosa do filme polimérico (mesmo com 4 camadas) favorece a difusão dos íons e gases para o interior da membrana polimérica, entrando em contato com a superfície do aço. Esse comportamento também foi observado por Andarany, 2017, ao avaliar a eficiência do acetato de celulose como revestimento anticorrosivo em meio ácido. Nesse estudo, o revestimento resistiu até a concentração de 3M de HCl após 5 minutos de imersão. A alta concentração de ácido,

porém, afetou substancialmente a adesividade do revestimento, devido a superfície porosa da celulose.

Segundo Bo Chen, 2020, o uso da goma Eucommia (borracha de biomassa natural extraída da casca de folhas de Eucommia Ulmoides) sintetizada com resina epóxi, melhorou significativamente os resultados da resina epóxi quanto à resistência à corrosão. A resistência à transferência de carga manteve-se praticamente constante em um intervalo de 30 dias de imersão em meio de NaCl 3,5%, sendo $5 \times 10^9 \Omega \text{ cm}^2$ nos primeiros 6 dias, aproximadamente $1,5 \times 10^9 \Omega \text{ cm}^2$ após 12 dias, mantendo-se em $1,0 \times 10^9 \Omega \text{ cm}^2$ até o trigésimo dia. [67]

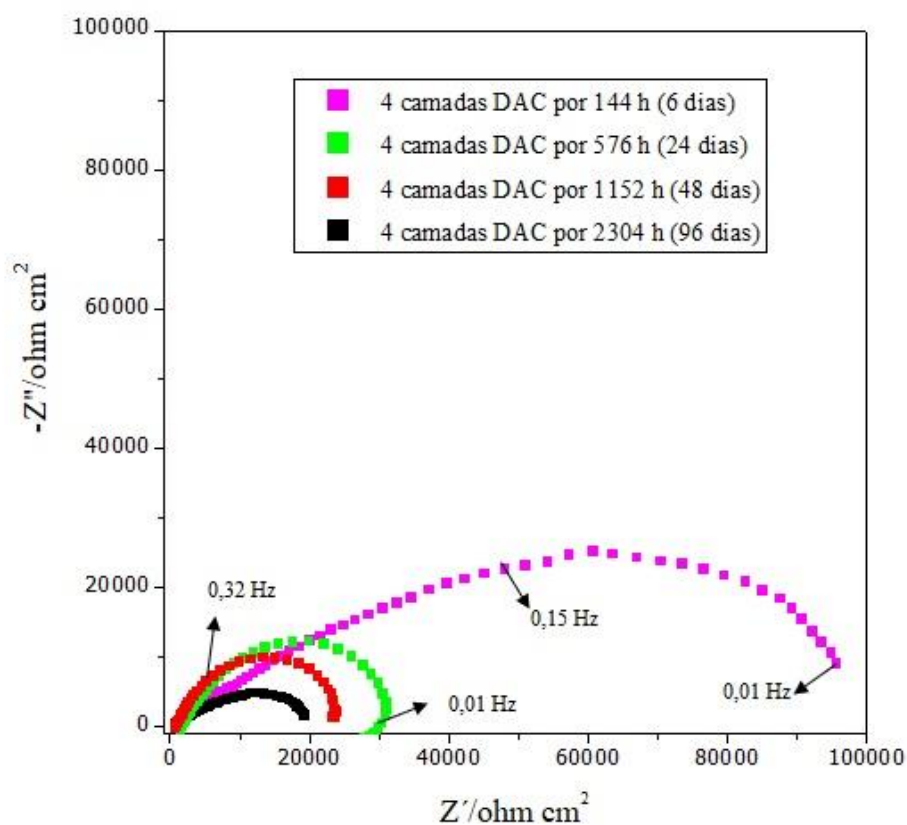


Figura 30: Diagrama de Nyquist para aço API 5L X65 revestido por quatro camadas de DAC, ao longo do tempo de imersão em solução de NaCl 3,5%.

Os valores de resistência à transferência de carga (R_{ct}) e de eficiência à proteção à corrosão estão mostrados na Figura 31. A eficiência à proteção à corrosão para o aço foi calculada de acordo com a equação 13.

$$IE\% = \left(\frac{R_{ct,i} - R_{ct,0}}{R_{ct,i}} \right) \times 100 \quad \text{Eq. 13}$$

Onde $R_{ct,i}$ e $R_{ct,0}$ são resistência à transferência de carga na presença e ausência de revestimento anticorrosivo, respectivamente. O valor de $R_{ct,0}$ encontrado para o aço sem revestimento e utilizado para os cálculos foi $259,3 \Omega \text{ cm}^2$.

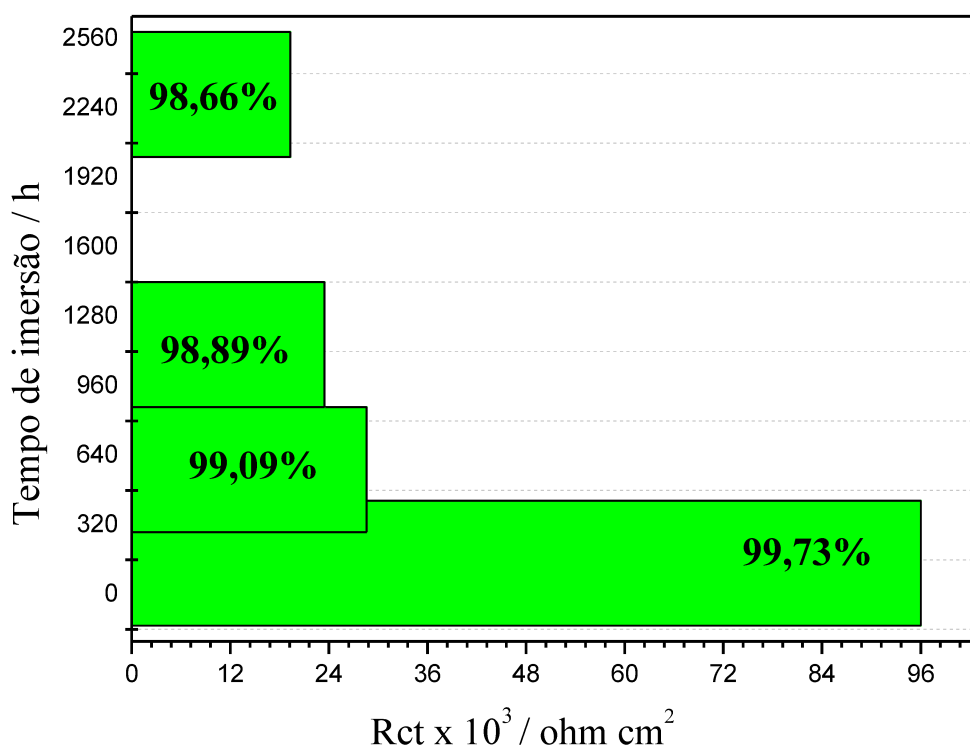


Figura 31: Resistência a transferência de carga (R_{ct}) (obtida a partir do ajuste dos dados experimentais) e valores da eficiência da proteção à corrosão para aço API 5L X65 com quatro camadas de DAC em diferentes tempos de imersão em NaCl 3,5 %.

Os dados da Figura 31 demonstram que os aços revestidos com quatro camadas de DAC tiveram altos percentuais de eficiência à corrosão nos diversos tempos de imersão e a perda de eficiência à proteção à corrosão ao longo do tempo de imersão investigado de 2304 horas não foi significativa, mantendo um valor em torno de 99%, apesar da diminuição do valor de resistência à transferência de carga do aço revestido ao longo do tempo de imersão de 2304 horas no meio salino.

Na Figura 30, é possível observar que o diâmetro do semicírculo aumenta consideravelmente quando as análises foram feitas na presença do revestimento anticorrosivo à base de DAC. Ao comparar os resultados de uma camada do revestimento com os contendo quatro camadas, há um aumento significativo nos valores de resistência à transferência de carga, o que indica que a eficiência do revestimento é aumentada com o número de camadas empregado, sugerindo melhor proteção do aço em ambientes salinos.

Posteriormente, serão realizados os gráficos de Nyquist para os aços revestidos com o copolímero de PAN-PVA que também mostraram resultados promissores nas curvas de polarização realizadas. Como não há estudos que relatam o uso desses materiais como revestimentos anticorrosivos, a proposta de tê-los como possíveis revestimentos é inovadora, apesar desses polímeros não serem biodegradáveis.

7. CONCLUSÕES

As imagens de MEV mostraram que o revestimento anticorrosivo à base de co-polímero PAN-PVA apresentou a morfologia mais compacta dentre os filmes investigados. Esse resultado corrobora com os obtidos pelos gráficos de OCP e CPP obtidos para o aço revestido com este co-polímero. Observou-se nos gráficos de OCP estabilizado para os aços API 5L X65 revestidos com os filmes poliméricos, um deslocamento para valores mais positivos quando comparado com o valor do OCP do aço sem revestimento anticorrosivo. As curvas de polarização para o aço na presença dos revestimentos anticorrosivos mostraram um deslocamento do potencial de corrosão para valores mais positivos e uma diminuição significativa nos valores de densidade de corrente de corrosão, principalmente para os filmes de PMMA e do co-polímero PAN-PVA.

Os aços revestidos com quatro camadas de DAC tiveram altos percentuais de eficiência à corrosão nos diversos tempos de imersão. A perda de eficiência à proteção à corrosão ao longo do tempo de imersão investigado de 2304 horas não foi significativa, mantendo um valor em torno de 99%, apesar da diminuição do valor de resistência à transferência de carga do aço revestido ao longo do tempo de imersão de 2304 horas no meio salino. Então, revestimentos anticorrosivos à base de diacetato de celulose são promissores, mais seguros, compatíveis com o ecossistema natural, mais acessíveis e com matéria prima renovável.

REFERÊNCIAS

- 1 - GAUTO, MARCELO. O PETRÓLEO. *In*: GAUTO, Marcelo. **PETRÓLEO E GÁS**. [S. l.: s. n.], 2016. cap. 1, p. 1-24.
- 2- LINHA DO TEMPO PETROBRAS. [S. l.].
- 3- GERVÁSIO, JOÃO. PROTEÇÃO CATÓDICA: EFETIVO COMBATE À CORROSÃO ELETROQUÍMICA. *In*: **PROTEÇÃO CATÓDICA: EFETIVO COMBATE À CORROSÃO ELETROQUÍMICA**. [S. l.].
- 4- EMERGÊNCIAS QUÍMICAS. Principais acidentes: Síntese dos principais acidentes atendidos pela CETESB. **EMERGÊNCIAS QUÍMICAS**, [S. l.]. Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/emergencias-quimicas/tipos-de-acidentes/dutos/principais-acidentes/>. Acesso em: 7 maio 2022.
- 5- PRIMEIRO ENCONTRO DE PÓS GRADUAÇÃO DA UNISANTA, 1., 2012, São Paulo. Anais. Santos: Faculdade de Engenharia, 2012, 191 p. Tema: **Aplicação de inibidores de corrosão na indústria de petróleo e gás**.
- 6 - SUN, A.; CUI, G.; LIU, Q. Capsule corrosion inhibitor loaded with hyperbranched chitosan: Carbon dioxide corrosion protection for downhole pipelines in oil fields. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 664, p. 131106, 5 maio 2023. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2023.131106>
- 7- CARDOSO, LEONARDO. INIBIDORES DE CORROSÃO. *In*: CARDOSO, LEONARDO. **PROPOSTA DE MÉTODO E SISTEMA PARA OTIMIZAR O CONTROLE DA TAXA DE CORROSÃO EM TUBULAÇÕES DA INDÚSTRIA PETROLÍFERA**. 2020. TESE (DOUTORADO ENGENHARIA E CIÊNCIA DE MATERIAIS) - UENF, [S. l.], 2020.
- 8 - SALEH, T. A.; HARUNA, K.; ALHARBI, B. Diaminoalkanes functionalized graphene oxide as corrosion inhibitors against carbon steel corrosion in simulated oil/gas well acidizing environment. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 630, p. 591–610, 15 jan. 2023. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2022.10.054>
- 9- GOMES, LUIZ. **Proteção catódica protege tubulações contra corrosão e oferece segurança**. [S. l.]
- 10- GENERALIDADES SOBRE A PROTEÇÃO CATÓDICA. [S. l.], 19 abr. 2022. Disponível em: <https://www.engenheirosassociados.com.br/generalidades-sobre-protecao-catodica/#:~:text=Como%20desvantagem%20desse%20tipo%20de,a%20regulagem%20da%20corrente%20injetada>. Acesso em: 10 maio 2022.
- 11- XU, L. *et al.* Effect of alternating current on cathodic protection on pipelines. **Corrosion Science**, [s. l.], 5 out. 2012.

- 12- SHENGLI, Li *et al.* Effect of cathodic protection current density on corrosion rate of high-strength steel wires for stay cable in simulated dynamic marine atmospheric rainwater. **Structures**, [s. l.], 13 jan. 2021.
- 13- DARGAINS, PEDRO. **Como ocorre a corrosão de um equipamento?** [S. l.], 2019. Disponível em: <https://fluxoconsultoria.poli.ufrj.br/blog/como-ocorre-corrosao-equipamento/>. Acesso em: 12 maio 2022.
- 14- CONHEÇA OS BENEFÍCIOS DOS REVESTIMENTOS ANTICORROSIVOS. [S. l.], 24 nov. 2020. Disponível em: <https://miaki.com.br/beneficios-dos-revestimentos-anticorrosivos/>. Acesso em: 13 maio 2022.
- 15- WOLLMANN, T. I. **Efeito da Adição de inibidores de corrosão em filmes a base de TEOS/Acetato de celulose sobre o comportamento eletroquímico da liga de Alumínio AA2024-T3.** 2017. 113 f. Dissertação (Mestrado em Ciências de Materiais) – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2017.
- 16 - KARATTU VEEDU, K. et al. Green approach in anticorrosive coating for steel protection by *Gliricidia sepium* leaf extract and silica hybrid. **Journal of Molecular Liquids**, v. 369, p. 120967, 1 jan. 2023. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.120967>
- 17 - VEEDU, K. K. et al. Eco-friendly anticorrosive epoxy coating from *Ixora* leaf extract: A promising solution for steel protection in marine environment. **Journal of Cleaner Production**, v. 340, p. 130750, mar. 2022. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.130750>
- 18 - LIAO, B. et al. Insight into the anti-corrosion performance of *Acanthopanax senticosus* leaf extract as eco-friendly corrosion inhibitor for carbon steel in acidic medium. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 117, p. 238–246, 25 jan. 2023. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2022.10.010>
- 19 – **Os 12 Princípios da Química Verde.** Disponível em: <<https://wp.ufpel.edu.br/wwverde/os-doze-principios-da-quimica-verde/>>. Acesso em: mar. 2023.
- 20 – LENARDÃO, E. J. et al. “Green chemistry”: os 12 princípios da química verde e sua inserção nas atividades de ensino e pesquisa. **Química Nova**, v. 26, p. 123–129, 1 jan. 2003. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422003000100020>
- 21- ISCUISSATI, VITOR. CELULOSE. *In*: ISCUISSATI, VITOR. **ESTUDO DAS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DE NANOCRISTAIS DE CELULOSE APÓS REAÇÃO DE OXIDAÇÃO UTILIZANDO N-OXIL-2,2,6,6- TETRAMETILPIPERIDINA (TEMPO).** 2020. TCC (GRADUAÇÃO ENGENHARIA DE MATERIAIS) - UNILA, [S. l.], 2020.
- 22- CASTRO, Heizir. PAPEL E CELULOSE. *In*: CASTRO, HEIZIR. **PAPEL E CELULOSE.** [S. l.: s. n.], 2009.

- 23 - MEIRELLES, C. **Síntese e caracterização de membranas assimétricas de acetato de celulose obtido a partir da celulose de caroço de manga e do jornal**. UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA: [s.n.].
- 24- CAB: ÉSTERES DE CELULOSE DE ALTA QUALIDADE NA POCHTECA COREMAL. [S. l.], 16 jul. 2021. Disponível em: <https://brasil.pochteca.net/cab-esteres-de-celulose-de-alta-qualidade-na-pochteca-coremal>. Acesso em: 19 jul. 2022.
- 25- QAHTANI, SALHAH *et al.* Simple preparation of long-persistent luminescent paint with superhydrophobic anticorrosion efficiency from cellulose nanocrystals and an acrylic emulsion. **Ceramics International**, [s. l.], 1 mar. 2022.
- 26- YABUKI, AKIHIRO *et al.* Effective release of corrosion inhibitor by cellulose nanofibers and zeolite particles in self-healing coatings for corrosion protection. **Progress in Organic Coatings**, [s. l.], 21 fev. 2021. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2021.106194>
- 27- CORRÊA, SILVIANA. PMMA – Poli(Metil Metacrilato). *In:* CORRÊA, SILVIANA. **SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E PROPRIEDADES TÉRMICAS DO MATERIAL HÍBRIDO POLI (METILMETACRILATO)/FERROXITA: UM ESTUDO EXPERIMENTAL E TEÓRICO**. 2016. DISSERTAÇÃO (MESTRADO AGROQUÍMICA) - UNIVERSIDADE FEDERAL DE LAVRAS, [S. l.], 2016.
- 28- CAMILA, FERREIRA *et al.* Aspectos estruturais e propriedades de materiais híbridos a base de Cloisite 15A: abordagem experimental. *In:* CAMILA, FERREIRA *et al.* **ESTUDO DE PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DE HÍBRIDOS ARGILA-PMMA: ABORDAGEM EXPERIMENTAL POR MÉTODO GRAFTING E ABORDAGEM TEÓRICA POR CÁLCULOS AB INITIO**. 2017. DISSERTAÇÃO (MESTRADO QUÍMICA) - UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA, [S. l.], 2017.
- 29- AQUINO, KATIA. POLIMERIZAÇÃO DO PMMA. *In:* AQUINO, KATIA. **ESTABILIZAÇÃO RADIOLÍTICA DO POLI(METACRILATO DE METILA) INDUSTRIAL**. 2005. TESE (DOUTORADO CIÊNCIAS) - UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO, [S. l.], 2005
- 30- HARB, SAMARAH *et al.* Effective corrosion protection by eco-friendly self-healing PMMA-cerium oxide coatings. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], 1 mar. 2020. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123219>
- 31- TRENTIN, ANDRESSA. Structure and electrochemical properties of PMMA-silica hybrid coatings modified with cerium and lithium ions. **Structure and electrochemical properties of PMMA-silica hybrid coatings modified with cerium and lithium ions**, [s. l.], 8 out. 2019.

32- MESQUITA, ANDREA. ESTUDO DA POLIMERIZAÇÃO DO ACETATO DE VINILA UTILIZANDO A RADIAÇÃO IONIZANTE. *In*: MESQUITA, ANDREA. **POLI(ACETATO DE VINILA)**. 2002. DISSERTAÇÃO (MESTRADO CIÊNCIAS) - IPEN, [S. l.], 2002.

33- PVA. [S. l.], 20 jul. 2022. Disponível em: <https://www.preparaenem.com/quimica/pva.htm>. Acesso em: 19 jul. 2022

34- SANTOS, VALDISON. PROPRIEDADES FÍSICAS E QUÍMICAS DOS MATERIAIS POLIMÉRICOS. *In*: SANTOS, VALDISON. **ESTUDO DOS FILMES DE POLIACRILONITRILA MODIFICADOS PELA ADIÇÃO DE CLOROFILAS, CITOCROMO C, Fe (II) E Fe (III)**. 2019. DISSERTAÇÃO (MESTRADO QUÍMICA) - UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPIRITO SANTO, [S. l.], 2019.

35 - **Quimlab Soluções em Química**. Disponível em: <<http://www.quimlab.com.br/pesquisa.htm>>. Acesso em: 10 mar. 2023.

36- SILVA, SAMARA. INTRODUÇÃO. *In*: SILVA, SAMARA. **FRAGILIZAÇÃO PELO HIDROGÊNIO EM AÇO API 5L X65 EM AMBIENTE SALINO SATURADO COM CO₂ E CO₂ COM BAIXO TEOR DE H₂S**. 2019. TESE (DOUTORADO Engenharia Metalúrgica e de Materiais) - UFRJ, [S. l.], 2019.

37- DECAVID, BERENICE *et al.* **MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA: APLICAÇÕES E PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS**. [S. l.]: EDPUCRS, 2007.

38- SOUZA, DIEGO. CARACTERIZAÇÕES ELETROQUÍMICAS. *In*: SOUZA, DIEGO. **Avaliação em Comparação da Eficiência dos Inibidores (comercial e DMcT) para Aço Carbono 1007 em meio de Água do Mar Sintética**. Orientador: Sheila Cristina Canobre. 2013. DISSERTAÇÃO (MESTRADO QUÍMICA) - UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA, [S. l.], 2013.

39- WOLYNEC, S. Técnicas eletroquímicas em corrosão, São Paulo, Ed. da Universidade de São Paulo, 2003.

40- Moodle USP: e-Disciplinas. Disponível em: <https://edisciplinas.usp.br/pluginfile.php/5885235/mod_resource/content/1/PQI%203406%20Aula%203%20%20apostila%20cinetica_curvaspolariza%C3%A7%C3%A3o.pdf>. Acesso em: 10 mar. 2023

41 HINCAPIÉ-LADINO, D.; CALDERÓN-HERNÁNDEZ, J. W.; ALONSO-FALLEIROS, N. DETERMINAÇÃO DA VELOCIDADE DE CORROSÃO DE AÇO MICROLIGADO EM MEIO CONTENDO H₂S: DETERMINATION OF CORROSION RATE OF MICROALLOYED STEEL IN AN AQUEOUS SOLUTION CONTAINING H₂S. **68º Congresso da ABM**, v. 68, n. 68, p. 2793–2805, 2013.

- 42 – PANOSSIAN, Z. et al. **Interpretação de curvas de polarização**. [s.l: s.n.]. Disponível em: <https://abraco.org.br/src/uploads/intercorr/2014/INTERCORR2014_309.pdf>. Acesso em: mar. 2023.
- 41 - SILVA, RAFAEL. ANÁLISE POR ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA. *In*: SILVA, RAFAEL. **PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE MEMBRANAS NANOESTRUTURADAS ELETROFIADAS DE Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95} COM/SEM CuO PARA APLICAÇÕES ELETROQUÍMICAS**. Orientador: Carlos Pérez Bergmann. 2020. DISSERTAÇÃO (MESTRADO Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais.) - UFRS, [S. l.], 2020.
- 42- M. V. Ferreira, L. A. Pradela Filho, A. L. dos Santos, R. M. Takeuchia, R. M. N. de Assunção, *Quim. Nova*, 42, 8, (2019).
- 43 - CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. Ciências e engenharia de materiais: uma introdução. 8 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012. p. 336-340, 590-595.
- 44 – RESERVED, M.-T. I. I. ALL RIGHTS. **Espectroscopia FTIR**. Disponível em: <https://www.mt.com/br/pt/home/applications/L1_AutoChem_Applications/ftir-spectroscopy.html>.
- 45 - **Conceitos básicos de FTIR - BR**. Disponível em: <<https://www.thermofisher.com/br/en/home/industrial/spectroscopy-elemental-isotope-analysis/spectroscopy-elemental-isotope-analysis-learning-center/molecular-spectroscopy-information/ftir-information/ftir-basics.html>>.
- 46 - **Guia para Espectroscopia FT-IR**. Disponível em: <<https://www.bruker.com/pt/products-and-solutions/infrared-and-raman/ft-ir-routine-spectrometer/what-is-ft-ir-spectroscopy.html>>.
- 47 - DIGIMETA.COM.BR, D. I. M. -. **Elementos de liga: a influência dos elementos químicos no aço» Aços Nobre em Sorocaba**. Disponível em: <<https://acosnobre.com.br/blog/elementos-de-liga-no-aco/>>.
- 48 - **AULA 4 - Circuitos 2 - Engenharia - Wiki do IF-SC**. Disponível em: <https://wiki.ifsc.edu.br/mediawiki/index.php/AULA_4_-_Circuitos_2_-_Engenharia>. Acesso em: 10 mar. 2023.
- 49 - MAGALHÃES, LUCIANO. Resultados da caracterização do Aço VMEC 134AP. *In*: MAGALHÃES, LUCIANO. **CONTRIBUIÇÃO AO ESTUDO DA EROSÃO-CORROSÃO DE UM AÇO DE BAIXO CARBONO NA PRESENÇA DE ÁGUA COM 3,5% DE SAL, AREIA E INIBIDOR DE CORROSÃO**. 2018. TESE (DOUTORADO ENGENHARIA MECÂNICA) - UFU, [S. l.], 2018.
- 50 - Zimer, A. M., Estudo da corrosão de Aço Carbono em Meio de Sulfeto, 2010, 241F. Tese (Doutorado em Ciências) Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2010.

- 51 - Altinkaya, S. A.; Ozbas, B.; J. Membr. 2004, 230, 71.
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2003.10.034>
- 52 - REDDY, M. *et al.* X-RD, SEM, FT-IR, DSC Estudos de Filmes de Mistura de Polímeros de PMMA e PEO. MATERIALS TODAY, [s. l.], 1 dez. 2016.
- 53 - TRENTIN, ANDRESSA *et al.* Barrier properties of high performance PMMA-silica anticorrosion coatings. Progress in Organic Coatings, [s. l.], 30 dez. 2019.
<https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2019.105398>
- 54 - HARB, SAMARAH. Propriedade de self-healing do híbrido PMMA-CeO₂ sobre aço carbono..... *In*: HARB, SAMARAH. Desenvolvimento de híbridos PMMA-(TiO₂, ZrO₂ e CeO₂) multifuncionais. 2019. TESE (DOUTORADO QUÍMICA) - Universidade Estadual Paulista, [S. l.], 2019.
- 55 - KANG, J. S., LEE, Y. M. “Effects of Molecular Weight of Polyvinylpyrrolidone on Precipitation Kinetics During the Formation of Asymmetric Polyacrylonitrile Membrane”, Wiley Periodicals, Inc. Journal of Applied Polymer Science, v. 85, n. 1, pp. 57–68, Julio 2002.
<https://doi.org/10.1002/app.10569>
- 56 - MATHUR, R. B., BAHL, O. P., SIRVAN, P. “Thermal degradation of polyacrylonitrile fibers”, Current Science, v. 62, n. 10, pp. 662-669, Maio 1992.
- 57 - FLEMING, R. R. Caracterização de Fibras e Filmes de Poliácrlonitrila Extrudada, Dissertação M.Sc, ITA, São José dos Campos, SJC, Brasil, Maio 2010.
- 58 - J. E. Mark, Polymer data handbook. Oxford University Press, Oxford, 1999.
- 59 - E. A. M. Ribeiro, G. Rodrigues Filho, J. G. Vieira, R. M. F. Sousa, R. M. N. A., C. S. Meireles, J. Duarte, M. Zenid, Caracterização de membranas assimétricas de acetato de celulose produzidas a partir do aproveitamento do resíduo da palha de milho para uso em ultrafiltração, Quim. Nova 37-3, (2014) 385-391. <https://doi.org/10.5935/0100-4042.20140070>
- 60- J-X. He, M. Zhang, S-Z. Cui, S-Y. Wang, High-quality cellulose triacetate prepared from bamboo dissolving pulp, J. App. Poly. Sci. 113-1 (2009) 456–465.
<https://doi.org/10.1002/app.30008>
- 61 - ZHANG F., LEE D., *et al.* PMMA–mesocellular foam silica nanocomposites prepared through batch emulsion polymerization and compression molding. Polymer. v. 50, p. 4768-4774, 2009.
<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2009.08.007>
- 62 - D. Klotz, *Electrochemis. Comm.* 98 (2019).
<https://doi.org/10.1016/j.elecom.2018.11.017>
- 63 - HARB, SAMARAH *et al.* Revestimento nanocompósito de PMMA-sílica: proteção eficaz contra corrosão e biocompatibilidade para uma liga Ti6Al4V. Materials Science & Engineering C journal homepage: www.elsevier.com/locate/msec PMMA-silica nanocomposite coating: alloy

Samarah Vargas Harba, Mayara Carla Uvidaa, Andressa Trentina, Anderson Oliveira Lobob, Thomas Jay Websterc, Sandra Helena Pulcinellia, Celso Valentim Santillia, Peter Hammera,*, [s. l.], 31 jan. 2020.

64 - A. F. Suzana, E. A. Ferreira, A. V. Benedetti, H. W.P. Carvalho, C. V. Santilli, S. H. Pulcinelli, Surf. Coat. Tech. 299 (2016).

<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.04.075>

65 - R.W. Revie, Uhlig's *Corrosion Handbook*, second ed., John Wiley & Sons Inc., New York. (2000).

66 - KIEY, SHERIEF *et al.* Potential anticorrosive performance of green and sustainable inhibitor based on cellulose derivatives for carbon steel. *Journal of Molecular Liquids*, [s. l.], 29 maio 2021.

67 - CHEN, BO *et al.* A novel and green method to synthesize a epoxidized biomass eucommia gum as the nanofiller in the epoxy composite coating with excellent anticorrosive performance. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], 1 jan. 2020.

<https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122323>