

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PAMPA**

**VALESKA RODRIGUES ROQUE**

**DESENVOLVIMENTO DE RECOBRIMENTO ORGÂNICO CONTENDO *Solidago chilensis* COMO INIBIDOR NATURAL DE CORROSÃO PARA APLICAÇÃO EM EMBALAGENS DE ALIMENTOS**

**BAGÉ  
2015**

**VALESKA RODRIGUES ROQUE**

**DESENVOLVIMENTO DE RECOBRIMENTOS ORGÂNICOS CONTENDO *Solidago chilensis* COMO INIBIDOR NATURAL DE CORROSÃO PARA APLICAÇÃO EM EMBALAGENS DE ALIMENTOS**

Dissertação apresentada ao programa de Pós-graduação *Stricto sensu* em Engenharia da Universidade Federal do Pampa, como requisito parcial para obtenção do Título de Mestre em Engenharia.

Orientador: Prof. Dr. Alexandre Ferreira Galio

**Bagé  
2015**

**VALESKA RODRIGUES ROQUE**

**DESENVOLVIMENTO DE RECOBRIMENTOS ORGÂNICOS CONTENDO *Solidago chilensis* COMO INIBIDOR NATURAL DE CORROSÃO PARA APLICAÇÃO EM EMBALAGENS DE ALIMENTOS**

Dissertação apresentada ao programa de Pós-graduação *Stricto sensu* em Engenharia da Universidade Federal do Pampa, como requisito parcial para obtenção do Título de Mestre em Engenharia.

Área de concentração: Tecnologia de Materiais

Dissertação defendida e aprovada em: 24 de março de 2015.  
Banca examinadora:

---

Prof. Dr. Alexandre Ferreira Galio  
Orientador  
UNIPAMPA

---

Prof. Dr. Flávio André Pavan  
UNIPAMPA

---

Prof. Dr. César Antonio Oropesa Avellaneda  
UFPEL

Dedico esta dissertação à minha família, louca, porém única, que sempre me apoiou e apoiará onde eu estiver.

## AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar gostaria de agradecer à minha mãe, Maria Inês, que sempre me apoiou e esteve ao meu lado diariamente, aguentou minhas loucuras, estresses e crises de ansiedade e nervosismo mais do que qualquer pessoa, e mesmo assim nunca perdeu a paciência e o carinho, me aconselhando e tentando ajudar.

Agradeço ao meu pai por acreditar em mim, por todo suporte e apoio, mesmo que esteja ansioso para me ver trabalhar.

Agradeço às minhas irmãs: Caroline, que me motiva a cada dia por mostrar o quanto acredita e se espelha em mim; Gabriela, pelos momentos descontraídos e deboches; e por último mas não menos importante, à caçula Tainá, que foi minha maior fonte de carinho, quem me inspira a ser o melhor de mim a cada dia.

Agradeço à minha avó Elisa por simplesmente estar presente e poder acompanhar a trajetória que sigo, pois não tenho palavras para descrever o quanto sou grata a ela por tudo.

Agradeço ao meu amor Artur que nunca duvidou do meu potencial, sacrificou finais de semana para me ajudar ou pelo menos me fazer companhia, me incentivou, me alegrou, me distraiu, me apoiou sempre, e me levantou nos momentos em que eu pensei em desistir.

Agradeço à todos os meus amigos, tanto aos que estavam perto a maior parte do tempo quanto aos que estavam mais longe, por simplesmente existirem na minha vida e me permitirem compartilhar ela com vocês. Mas não posso deixar de citar alguns nomes especiais: amiga Laura Fonseca, que não tenho nem palavras pra descrever o quanto esta amizade significou pra mim, esteve diariamente compartilhando minha rotina e todos os sentimentos possíveis existentes durante esses dois anos; amiga Camila Jaskulski que me fez rir demais mas também foi meu melhor ombro, meu melhor ouvido e meu melhor conselho muitas vezes, até mesmo sem se dar conta; amiga Ana Paula Ferreira que posso resumir em “está sempre lá”, minha primeira ligação, minha companheira; Nayana Simon que dedicou um final de semana inteirinho pra me ajudar (inesquecível amiga) e minha maior conselheira profissional; super Chaiane Caneda pelos conselhos muito loucos e pela parceria de sempre, além do apoio à continuação da carreira acadêmica; Lidiani Lenz que mesmo longe está sempre a par de tudo e quando perto faz valer o tempo longe. Ao meu cunhado Mateus Goettems pelo apoio técnico no notebook e momentos de descontração. Ao Paulo Inácio e sua família pela amizade. E à todos os outros que tenho no coração.

Agradeço imensamente à minha madrinha Magale pela confiança no meu trabalho e pela ajuda financeira na compra do notebook, indispensável na realização deste trabalho. Agradeço o carinho e o suporte desta pessoa muito importante, especial e presente na minha vida.

Aos colegas de mestrado, pela parceria na ida até Alegrete toda quinta-feira, pelos argumentos nas aulas, pelos almoços no Capri ou no Pampa Grill, pelo café da manhã ou pela cerveja de quinta pra sexta no Quióskue e pelo pastel antes de pegar a estrada de volta. Pela união na briga intitulada “Introdução à Ciência dos Materiais” e pelo apelido do colega que rendeu muitas risadas: Mama África! Mas em especial, agradeço à minha querida colega e amiga, meu braço direito: Ana Paula Roquete! Impossível descrever aqui tudo que vivemos juntas nesses dois anos. Aprendi muito contigo e te levo no coração sempre. Muitas risadas no laboratório, músicas, histórias, comilanças, mates, brigas e discussões, mas no fim éramos sempre nós! Sempre nós discutindo resultados, inventando teorias e probabilidades e praticamente dormindo no 1104, finais de semana, sem férias, nós e o pessoal da portaria. Companheira de viagem, Cuiabá nos fez passar calor juntas (sem palavras)!! Sempre que pensar no mestrado com certeza me lembrarei de ti.

Às queridas Angélica Henks, Carla Luis, Anelise Mossman e Lorena Viana por terem entrado na iniciação científica, me ajudado infinitamente, alegrado mais o laboratório e pela dedicação exemplar. Gurias, vocês vão longe, e espero que perto de mim.

Ao meu orientador Prof. Dr. Alexandre Galio por ter aceito me orientar, por todo conhecimento transmitido durante o curso de mestrado e pelas oportunidades de construir e aprimorar minha carreira profissional.

Aos professores que me ajudaram com seus conhecimentos à desvendar certos resultados: Prof. Dr. André Almeida e Prof. Dra. Gabriela Rosa pela ajuda na parte estatística, Prof. Dr. Wladimir Flores pela incansável dedicação nos ensaios e resultados de DRX, Prof. Dr. André Gündel pelas análises de MFA, Prof. Dr. Flávio Pavan e Prof. Dr. Cristiano Ferreira pelo suporte no exame de qualificação, Prof. Dr. Wang Chong pelos incansáveis emails, pela dedicação exemplar e por todo apoio dado. Aos técnicos Jakson Kamphorst, Enilton Goulart, Rodrigo Costa, Cíntia Boldt, Leandro Peter, Renato Dias, Anderson Cagliari, Mozer Cardoso, Rui Moraes, Cássio Lopes, Aline Arim, João Barcellos pela disposição e atenção. À Graciela Maldaner pela extração do *Solidago chilensis*.

Ao pessoal da portaria, sempre com muito bom humor nos recebendo. Ao pessoal da limpeza. À Indústria de Embalagens Ibirité por ter concedido o verniz. Ao apoio financeiro concedido pela FAPERGS/CAPES. Por fim, à todos que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho, o meu muito obrigada!

“...é possível seguir em frente, não importa quanto pareça impossível.”

Nicholas Sparks

## RESUMO

Um processo corrosivo em embalagens metálicas para alimentos pode ser iniciado durante a fabricação destas, bem como em todo o período no qual o alimento está em contato com a mesma. O uso de extratos de plantas como inibidores naturais em recobrimentos protetores para o alumínio podem auxiliar na redução da corrosão, além de diminuir a preocupação com o risco de toxicidade causada por inibidores sintéticos industrialmente utilizados. Extratos da espécie *Solidago chilensis*, conhecida como arnica-brasileira, abundante em todo o Brasil e em maior concentração na região Sul do país, ainda não foram relatados na literatura no uso como inibidores naturais de corrosão, porém, possuem propriedades e compostos que já foram apresentados que indicam capacidade anticorrosiva. O presente estudo busca desenvolver um recobrimento contendo *Solidago chilensis* como inibidor natural de corrosão para aplicação em embalagens de ligas de alumínio para alimentos. Para avaliar estes recobrimentos foram realizados ensaios de Polarização Potenciostática (PP), Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE), Microscopia de Força Atômica (MFA), Espectroscopia na região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR) e Difração de Raios-X (DRX). Considerando a possibilidade de alteração da resistência à corrosão devido a algum dano mecânico foi avaliada a adesão do recobrimento através de ensaios de resistência mecânica por Análise Mecânico-Dinâmica (AMD). Para o desenvolvimento da superfície foram realizadas: anodizações, com objetivo de proteção contra a corrosão e aderência do inibidor e do recobrimento; e aplicados o inibidor natural (*Solidago chilensis*) e o recobrimento de verniz, com o objetivo de proteção contra a corrosão. As anodizações foram realizadas em três diferentes tempos 15, 20 e 30 minutos, após as amostras foram imersas em solução inibidora contendo três diferentes concentrações de inibidor (2,5, 5 e 15 g/L de metanol) e por fim foram recobertas com verniz. A resistência à corrosão e a eficiência do inibidor foram avaliadas através de ensaios eletroquímicos. O módulo de elasticidade das amostras foram avaliadas através do AMD. A morfologia das amostras foram determinadas através de MFA. A composição do inibidor e a interação entre as ligações químicas de compostos do inibidor, do verniz, da anodização e do alumínio foram determinadas por FT-IR. A estrutura cristalina das amostras foram determinadas por DRX. Os resultados apontaram que o melhor tempo de anodização quanto a resistência à corrosão e a resistência mecânica do sistema foi de 15 min. As amostras anodizadas nesse tempo foram escolhidas para serem imersas em solução contendo o inibidor natural. Os resultados eletroquímicos indicaram que a maior concentração de inibidor de corrosão (15 g de extrato de *Solidago chilensis* por L de solvente) obteve maior eficiência à corrosão, 92,5 %. O uso do inibidor de corrosão natural junto a anodização e ao recobrimento de verniz diminuiu a degradação da amostra ao longo do tempo, aumentou o potencial de corrosão e a resistência de polarização. A rigidez do sistema diminuiu com a aplicação do verniz mas não foi influenciada significativamente,  $p \leq 0,05$  pela anodização. Estes resultados indicaram que o Al anodizado contendo extrato de *Solidago chilensis* como inibidor de corrosão recoberto com verniz pode ser uma alternativa interessante na indústria de alimentos na utilização em embalagens metálicas.

Palavras-chave: Embalagens de alumínio. Anodização. Recobrimento. Verniz. Inibidor Natural de Corrosão. Extrato de planta. *Solidago chilensis*.



## ABSTRACT

A corrosion process in metallic food packing can be started during the manufacturing of these, as well as throughout the period in which the food is in contact with it. The use of plant extracts as green inhibitors in protective coatings for aluminum can help reduce corrosion, and reduce concern about the risk of toxicity caused by synthetic inhibitors used industrially. Extracts of the species *Solidago chilensis*, known as arnica-Brazilian, abundant in Brazil and in greater concentration in the southern region of the country, have not yet been reported in the literature used as natural corrosion inhibitors, however, have properties and compounds that have been presented indicating corrosion efficiency. This study aims to develop a coating containing solidated chilensis as green corrosion inhibitor for use in packaging of aluminum alloys for food. To evaluate these coatings were conducted Potentiostatic Polarization tests (PP), Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS), Atomic Force Microscopy (AFM), Infrared Spectroscopy in the region Fourier Transform (FT-IR) and X-Ray Diffraction (XRD). Considering the possibility of change in resistance to corrosion due to some mechanical damage was assessed the adhesion of coating by mechanical strength tests for Dynamic-Mechanical Analysis (DMA). For the development of the surface were carried out anodizing, in order to corrosion protection and adhesion inhibitor and coating; and applied the natural inhibitor (*Solidago chilensis*) and the varnish coating, in order to protect against corrosion. The anodizing was performed in three different times 15, 20 and 30 minutes after the samples were immersed in inhibitor solution containing three different inhibitor concentrations (2.5, 5 and 15 g/L methanol) and finally were coated with varnish. The corrosion resistance and the efficiency of the inhibitor were evaluated by electrochemical tests. The modulus of elasticity of the samples were evaluated by DMA. The morphology of the samples were determined by AFM. The inhibitor composition and interaction between the chemical bonding inhibitor compounds, varnish, and anodization of aluminum are determined by FT-IR. The crystal structure of the samples were determined by XRD. The results showed that the best time of anodization as the corrosion resistance and the mechanical strength of the system was 15 min. The anodized samples at this time were chosen to be immersed in a solution containing the natural inhibitor. The electrochemical results indicated that the highest concentration of corrosion inhibitor (15 g of *Solidago chilensis* extract per L of solvent) had higher efficiency corrosion, 92.5%. The use of natural corrosion inhibitor with anodization and varnish coating reduced the degradation of the sample over time, potential increased corrosion resistance and polarization. The system stiffness decreased with the application of varnish but was not significantly influenced by  $p \leq 0,05$  anodizing. These results indicated that the anodized Al containing *Solidago chilensis* extract as a corrosion inhibitor coated with varnish can be an interesting alternative in the food industry in use in metal packaging.

Keywords: Aluminum packaging. Anodizing. Coating. Varnish. Green Corrosion Inhibitor. Plant extract. *Solidago chilensis*.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1.1 - Esquema do sistema formado no estudo.....	20
Figura 1.2 - Sistema compósito formado.....	22
Figura 1.3 - Tipos de impactos sofridos em uma embalagem indicando linhas de tendência de ruptura do recobrimento. ....	23
Figura 2.1 - Diagrama de Ellingham para óxidos selecionados. ....	27
Figura 2.2 - Diagrama de Pourbaix de E versus pH do Al. ....	28
Figura 2.3 - Esquema de célula eletrolítica para a realização do processo de anodização em que o ânodo é o metal a ser anodizado e o cátodo é o material de referência. ....	31
Figura 2.4 – Planta <i>Solidago chilensis</i> Meyen ( <i>Solidago chilensis</i> ). ....	38
Figura 2.5 - Esquema de montagem da célula eletroquímica à três eletrodos.....	40
Figura 2.6 - Impedâncias associadas em série e em paralelo. ....	47
Figura 2.7 - Representação de elementos de circuito. ....	48
Figura 2.8 - Gráfico de Nyquist com o vetor de Módulo de Impedância.....	48
Figura 2.9 - Gráfico de Bode.....	49
Figura 2.10 - Gráficos de Nyquist e Bode para um circuito com um resistor. ....	50
Figura 2.11 - Gráficos de (a) Nyquist e (b) Bode para um circuito com um capacitor. ....	51
Figura 2.12 - Gráficos de Nyquist e Bode para um circuito com um resistor e um capacitor em série.....	51
Figura 2.13 - Diagrama de Nyquist e Bode para um circuito com um resistor e um capacitor em paralelo. ....	52
Figura 2.14 - Esquema de funcionamento do ensaio de flexão simples.....	53
Figura 2.15 - Princípio de funcionamento de um MFA. ....	55
Figura 2.16 - Esquemática dos planos de difração e a relação de Bragg para o espaçamento entre planos.....	57
Figura 3.1 - Fluxograma de metodologia de preparação das amostras. ....	58
Figura 3.2 - Amostra fixada com resina acrílica (Poxipol) em placas de policarbonato.....	59
Figura 3.3 – Fluxograma sucinto de metodologia do processo de anodização. ....	60
Figura 3.4 - Ilustrações das etapas do processo de anodização. ....	60
Figura 3.5 - Imersão de uma amostra no recobrimento de verniz. ....	62
Figura 3.6 - Obtenção de extrato bruto de <i>Solidago chilensis</i> Meyen em rotaevaporador.....	63

Figura 3.7 – Montagem da aparelhagem utilizada para realização das técnicas eletroquímicas. .....	64
Figura 3.8 - Tubos de seringa de 20 mL fixados com solda plástica nas amostras de alumínio. .....	65
Figura 3.9 - Célula eletroquímica utilizada nos ensaios eletroquímicos. ....	66
Figura 3.10 - Equipamento Q800 da TA Instruments de ADM. ....	68
Figura 3.11 - Microscópio de Força Atômica utilizado para a análise morfológica das amostras. ....	68
Figura 3.12 - Espectrofotômetro de infravermelho utilizado na caracterização química das amostras. ....	70
Figura 3.13 - Difratorômetro de Raio X utilizado na caracterização da estrutura cristalina das amostras. ....	71
Figura 4.1 – Perfis de curvas de PP para amostras anodizadas por 15, 20 e 30 minutos e a amostra branco. ....	73
Figura 4.2 – Perfis de curvas de PP para amostras imersas em solução contendo diferentes concentrações de inibidor (2,5, 5 e 15 g/L de metanol) em comparação com a amostra branco. ....	75
Figura 4.3 – Perfis de curvas de PP comparando amostras anodizadas com inibidor com a amostra branco e os tratamentos em separado. ....	76
Figura 4.4 - Diagrama de Bode para 0,5h de imersão em solução de NaCl 3 % p. das amostras anodizadas em 15, 20 e 30 minutos em comparação com a amostra branco. ....	78
Figura 4.5 - Diagrama de Nyquist para amostras imersas em solução contendo diferentes concentrações de inibidor (2,5, 5 e 15 g/L de metanol) em comparação com a amostra branco. ....	79
Figura 4.6 - Diagrama de Bode para 0,5h de imersão em solução de NaCl 3 %p comparando amostras anodizadas com inibidor com a amostra branco e os tratamentos em separado. ....	80
Figura 4.7 - Modelo de circuito elétrico equivalente usado para ajustar os dados experimentais dos espectros de impedância para diferentes diagramas de Bode. ....	81
Figura 4.8 - Comportamento dos valores calculados de $R_p$ ao longo das 216 horas de imersão em solução corrosiva. ....	83
Figura 4.9 - Diagrama de Nyquist para placas de Al recobertas com verniz e seus respectivos modelos de circuito equivalente. ....	84
Figura 4.10 - Resistência elétrica do recobrimento de verniz nas 216 h de imersão em solução de NaCl 3 %p. ....	85

Figura 4.11 - Curvas típicas de ensaios de flexão simples em amostras não anodizadas, anodizadas 15, 20 e 30 minutos.....	86
Figura 4.12 - Curvas típicas de ensaios de flexão simples para as amostras branco, anodizada e com adição de verniz. ....	87
Figura 4.13 – Topografia de uma amostra típica de amostra branco obtida por MFA antes da imersão em solução de NaCl 3 % p.....	88
Figura 4.14 - Topografia típica com ampliação de 5,0 x 5,0 µm de uma amostra anodizada obtida por MFA antes da imersão em solução de NaCl 3 % p.....	89
Figura 4.15 - Topografia típica com aplicação de 2,0 x 2,0 µm de uma amostra anodizada obtida por MFA antes da imersão em solução de NaCl 3 % p.....	89
Figura 4.16 – Topografia típica de uma amostra com inibidor de corrosão obtida por MFA depois de 216 h em imersão em solução de NaCl 3 % p.....	90
Figura 4.17 - Topografia de uma amostra com recobrimento de verniz obtida por MFA antes da imersão em solução de NaCl 3 % p.....	91
Figura 4.18 - Micrografias representativas do efeito de bolha ocorrido em uma amostra com verniz antes da imersão em solução de NaCl 3 % p.....	92
Figura 4.19 - Topografia de uma amostra com inibidor e recobrimento de verniz obtida por MFA antes da imersão em solução de NaCl 3 % p.....	92
Figura 4.20 - Topografia de uma amostra anodizada, com inibidor e com recobrimento de verniz obtida por MFA antes da imersão em solução de NaCl 3 % p.....	93
Figura 4.21 - Espectro no infravermelho obtido pela técnica de FT-IR para o extrato da planta <i>Solidago chilenses</i> Meyen. ....	95
Figura 4.22 - Espectro no infravermelho obtido para o extrato de <i>Solidago chilensis</i> .....	96
Figura 4.23 – Difractogramas típicos obtidos por análises de DRX para as amostras branco e anodizadas. ....	97
Figura 4.24 - Difractogramas típicos obtidos por análises de DRX para as amostras com inibidor, com verniz, com inibidor e verniz e anodizada imersas no inibidor e no verniz.....	98

## **LISTA DE TABELAS**

Tabela 2.1 - Relação de vantagens e desvantagens das propriedades de inibidores de corrosão naturais e sintéticos.....	37
Tabela 4.1 - Módulo de Elasticidade para as triplicatas do ensaio de flexão simples, com as respectivas médias, desvios-padrão e erros das amostras.....	87

## **LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS**

- AMD - Análise Mecânico-Dinâmica
- CA - Corrente Alternada
- CC - Corrente Contínua
- EIE - Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
- FT-IR - Espectroscopia na região do Infravermelho com Transformada de Fourier
- MFA - Microscopia de Força Atômica
- PP - Polarização potenciodinâmica
- DRX - Difração de Raio X

## LISTA DE SÍMBOLOS

<b>Símbolo</b>	<b>Significado</b>	<b>[Unidade]</b>
$\Delta^{\circ}G$	Energia Livre de Gibbs	[J]
$T$	Temperatura	[°C]
$\gamma$	Peso específico	[g/cm <sup>3</sup> ]
$V$	Tensão	[V]
$I$	Corrente	[A]
$i$	Densidade de corrente	[A/cm <sup>2</sup> ]
$\varepsilon$	Potencial	[V]
$\varepsilon_e$	Potencial de equilíbrio	[V]
$\varepsilon_{ca}$	Potencial de circuito aberto	[V]
$I_{corr}$	Corrente de corrosão	[A/cm <sup>2</sup> ]
$\eta$	Eficiência	[%]
$Z$	Impedância	[ $\Omega$ ]
$Z_{eq}$	Impedância equivalente	[ $\Omega$ ]
$t$	Tempo	[s]
$f$	Frequência	[Hz]
$\omega$	Frequência angular	[rad/s]
$\phi$	Ângulo de fase	[°]
$R$	Resistência	[ $\Omega$ ]
$R_s$	Resistência da solução	[ $\Omega$ ]
$R_{tc}$	Resistência de transferência de carga	[ $\Omega$ ]
$R_p$	Resistência do recobrimento	[ $\Omega$ ]
$R_o$	Resistência da camada de óxido	[ $\Omega$ ]
$C$	Capacitância	[F]
$C_{dl}$	Capacitância da dupla camada	[F]
$C_R$	Capacitância do recobrimento	[F]
CPE	Elemento de fase constante	[F]
$L$	Indutância	[H]
$\sigma$	Tensão	[N/m]

$\epsilon$	Deformação	[%]
$E$	Módulo de Elasticidade	[GPa]
$k$	Rigidez	[N/m]
$k_n$	Rigidez complexa	[N/m]
$k_o$	Rigidez de armazenamento	[N/m]
$k''$	Rigidez de perda	[N/m]
$l$	Comprimento	[mm]
$A$	Área da seção transversal	[mm <sup>2</sup> ]
$GF$	Fator de geometria	[-]



## SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO .....	19
1.1 Justificativa .....	20
1.2 Objetivos .....	23
1.2.1 Objetivo Geral .....	23
1.2.2 Objetivos Específicos .....	24
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	25
2.1 Alumínio .....	25
2.2 Embalagens de Alumínio .....	29
2.3 Anodização .....	30
2.4 Recobrimentos em Embalagens de Alimentos .....	33
2.5 Corrosão em Embalagens Metálicas .....	35
2.5.1 Inibidores de Corrosão .....	36
2.5.1.1 Inibidores Naturais .....	37
2.5.1.1.1 <i>Solidago chilensis</i> Meyen ( <i>Solidago chilensis</i> ) .....	38
2.6 Técnicas Eletroquímicas .....	39
2.6.1 Polarização Potenciostática (PP) .....	40
2.6.2 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) .....	42
2.7 Técnicas de Caracterização .....	53
2.7.1 Análise Mecânico-Dinâmica (AMD) .....	53
2.7.2 Microscopia de Força Atômica (MFA) .....	55
3 METODOLOGIA .....	58
3.1 Preparação das amostras .....	58
3.2 Anodização .....	59
3.3 Aplicação do recobrimento .....	61
3.4 Etapas para obtenção do extrato de <i>Solidago chilensis</i> Meyen .....	62

3.4.1 Escolha da espécie de planta .....	62
3.4.2 Preparação do extrato de <i>Soligado chilensis</i> Meyen.....	62
3.4 Preparação da solução inibidora e sua aplicação .....	63
3.5 Técnicas Eletroquímicas .....	64
3.5.1 PP .....	67
3.5.2 EIE.....	67
3.6 Técnicas de caracterização.....	67
3.6.1 AMD.....	67
3.6.2 MFA .....	68
3.6.3 FT-IR.....	69
3.6.4 DR-X.....	70
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	72
4.1 PP .....	72
4.2 EIE .....	77
4.3 AMD .....	86
4.4 MFA.....	88
4.5 FT-IR .....	94
4.6 D-RX.....	96
5 CONCLUSÃO.....	99
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	100
TRABALHOS PUBLICADOS .....	101
REFERÊNCIAS .....	102

## 1 INTRODUÇÃO

As embalagens garantem a proteção e a conservação dos alimentos, podem ser fabricadas a partir de diferentes materiais como, por exemplo, papel, polímeros, vidros e metais, devendo cumprir todos os requisitos da legislação relevantes para a higiene alimentar. As embalagens metálicas por sua vez, são amplamente utilizadas na indústria alimentícia por possuírem vantagens como reciclagem, maior tempo de prateleira e facilidade de esterilização em autoclave [1][2].

São exemplos de materiais utilizados em embalagens metálicas folhas-de-flandres e de alumínio [2][3]. O alumínio (Al) é um elemento abundante, leve, atóxico, maleável e possui boa resistência à corrosão, por isso é muito utilizado em utensílios domésticos e embalagens de alimentos – como por exemplo, as embalagens de refrigerantes [1][2][4]. No entanto, este material pode sofrer degradação quando exposto a ambientes agressivos, como os que contêm cloreto em sua composição [2][3][4][5], por exemplo, nos alimentos enlatados. Tal degradação pode ser minimizada pelo processo de anodização [6] e o contato do alimento com a embalagem metálica pelo uso de um recobrimento de verniz [1][4].

Outro método de controle da corrosão é a utilização de inibidores de corrosão. O uso destes compostos inibidores está presente em diversos setores da indústria como, por exemplo, em caldeiras, sistemas de refrigeração, unidades de refinaria, banhos de decapagem ácida, dentre outros. Para a indústria alimentícia seria interessante o uso de inibidores naturais, em que pode-se citar os extratos de plantas como fontes de ingredientes que possuem elevada eficiência na inibição à corrosão para atuarem como inibidores de corrosão naturais [7][8][9].

Este trabalho pioneiriza o estudo da viabilidade de utilizar, como inibidor natural de corrosão em embalagens de alimentos, o extrato de *Solidago chilensis*, aliando sua aplicação ao processo de anodização e à aplicação de recobrimento de verniz, de forma a potencializar a ação anticorrosiva de cada um e obedecer as exigências ambientais, toxicológicas e econômicas.

A Seção 1.1 mostra a justificativa para a escolha do tema e do uso de determinadas técnicas para a avaliação do sistema.

A Seção 1.2 mostra os objetivos gerais e específicos deste estudo.

O trabalho divide-se em cinco Capítulos:

No Capítulo 1 consta a introdução do trabalho, trazendo a definição do tema em linhas gerais.

No Capítulo 2 está apresentado o levantamento da literatura a respeito do substrato utilizado, dos tratamentos realizados, bem como das técnicas utilizadas no trabalho.

No Capítulo 3 está descrita a metodologia utilizada.

O Capítulo 4 apresenta os resultados encontrados com suas discussões.

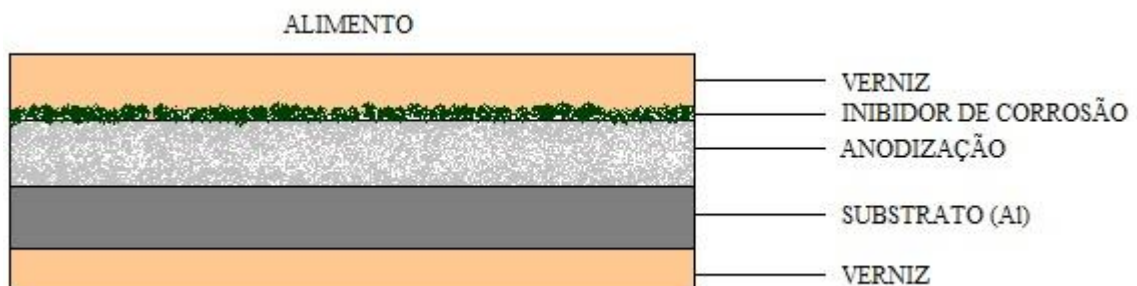
O Capítulo 5 é composto pela conclusão do trabalho.

## 1.1 Justificativa

A corrosão está presente na indústria de alimentos enlatados por resultado de algumas etapas do processamento desses produtos. Um exemplo seria a etapa de lavagem anterior e posterior ao envase do produto, em que o contato da embalagem com a água quente ( $\sim 120\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) nessas etapas pode levar à indução da corrosão. Outro fator que pode dar origem a corrosão das embalagens é o contato com um meio ácido (alimento). As embalagens também estão suscetíveis a sofrer algum tipo de impacto durante a estocagem e distribuição do produto, podendo ocorrer o rompimento do recobrimento protetivo e o metal entrar em contato com o alimento ocorrendo provavelmente a corrosão. O produto de corrosão formado pode contaminar o alimento e causar prejuízos à saúde de quem consumí-lo [1][4][10].

Levando em consideração esta grande problemática da indústria de alimentos enlatados: a corrosão das embalagens e a conseqüente deterioração do produto, o presente estudo busca desenvolver um recobrimento anticorrosivo. Para isto utilizou-se o processo de anodização seguido pela imersão em solução contendo extrato de *Solidago chilensis* e um recobrimento de verniz, este sistema formado está representado pela Figura 1.1.

Figura 1.1 - Esquema do sistema formado no estudo.



Fonte: O autor 2015.

O processo de anodização consiste no crescimento de um filme de óxido superficial que pode aumentar a resistência à corrosão e auxiliar na aderência do recobrimento protetor utilizado [6][11], neste caso o inibidor de corrosão e o verniz. O recobrimento de verniz, por sua vez, busca minimizar o contato do alimento com a embalagem metálica a fim de evitar a corrosão [1][4]. Já os inibidores de corrosão dependendo da sua função atuam retardando ou impedindo as reações que causam a corrosão ou funcionam como formadores de películas protetoras interferindo nas reações eletroquímicas [12].

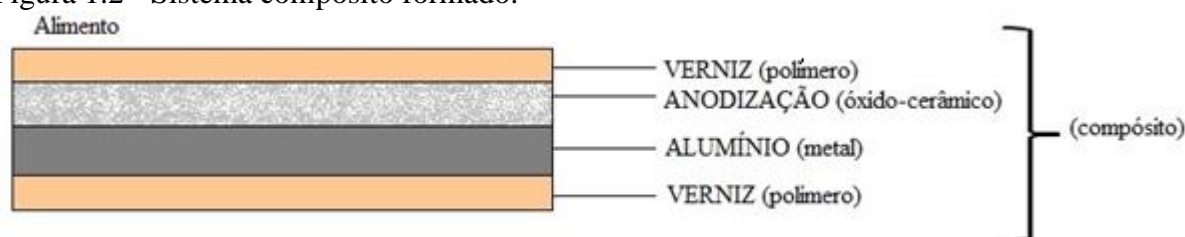
Apesar dos inibidores de corrosão sintéticos mostrarem-se com boa atividade anticorrosiva, a maior parte deles são altamente tóxicos para o meio ambiente e para os seres humanos, inviabilizando sua utilização pela indústria de alimentos. Assim, o uso de inibidores orgânicos naturais que não contenham metais pesados e/ou outros compostos tóxicos [13][14] torna-se uma opção interessante para este setor. Diante desta possibilidade pode-se citar os extratos de plantas como fontes de ingredientes que possuem elevada eficiência na inibição à corrosão. São ambientalmente aceitáveis, prontamente disponíveis, renováveis e de baixo custo, podendo trazer à indústria de alimentos consciência ecológica, cumprindo a demanda social e ambiental [13]. A *Solidago chilensis* Meyen é uma espécie de planta conhecida popularmente como arnica-brasileira e está presente em todo o território brasileiro, com abundância na região Sul do país. O extrato de *Solidago chilensis* foi o estudo de muitos pesquisadores para fins fitoterápicos, nunca sendo antes estudado na aplicação de inibidor de corrosão [15][16][17].

Além de avaliar a resistência à corrosão desses recobrimentos é importante também avaliá-los quanto a resistência mecânica já que ocorre deformação do alumínio no processo de fabricação das embalagens e também porque as embalagens são suscetíveis a sofrer algum tipo de impacto durante a estocagem e distribuição do produto levando à deformação. Estas deformações provavelmente poderiam causar a ruptura dos recobrimentos gerando o contato do alimento com o metal, podendo assim levar à corrosão do metal e/ou contaminar o alimento. O uso da anodização e do verniz pode vir a minimizar o contato do alimento com o metal por provavelmente alterar a rigidez do material.

Sendo assim, tendo em vista que os materiais compósitos são a união de dois ou mais tipos diferentes de materiais [18][19][20] e considerando que o processo de anodização do alumínio produz provavelmente um material cerâmico, o sistema resultante metal/óxido pode ser considerado por hipótese um material compósito para avaliação mecânica. E neste caso tem-se três diferentes resistências mecânicas envolvidas: a do metal, a da cerâmica e a do compósito, que é uma composição das duas anteriores. Considerando-se que a resistência

mecânica do alumínio (metal) é menor que a resistência mecânica do provável óxido de alumínio formado quando este é anodizado (cerâmico) e que ambos formam a resistência mecânica do compósito (metal + cerâmico), considera-se a hipótese de que a anodização aumente a resistência mecânica do sistema. Além disso, um outro sistema será formado quando adicionado o recobrimento de verniz, material polimérico, o qual possui uma resistência mecânica mais baixa. Este sistema, metal+cerâmico+polímero formado está representado na Figura 1.2.

Figura 1.2 - Sistema compósito formado.



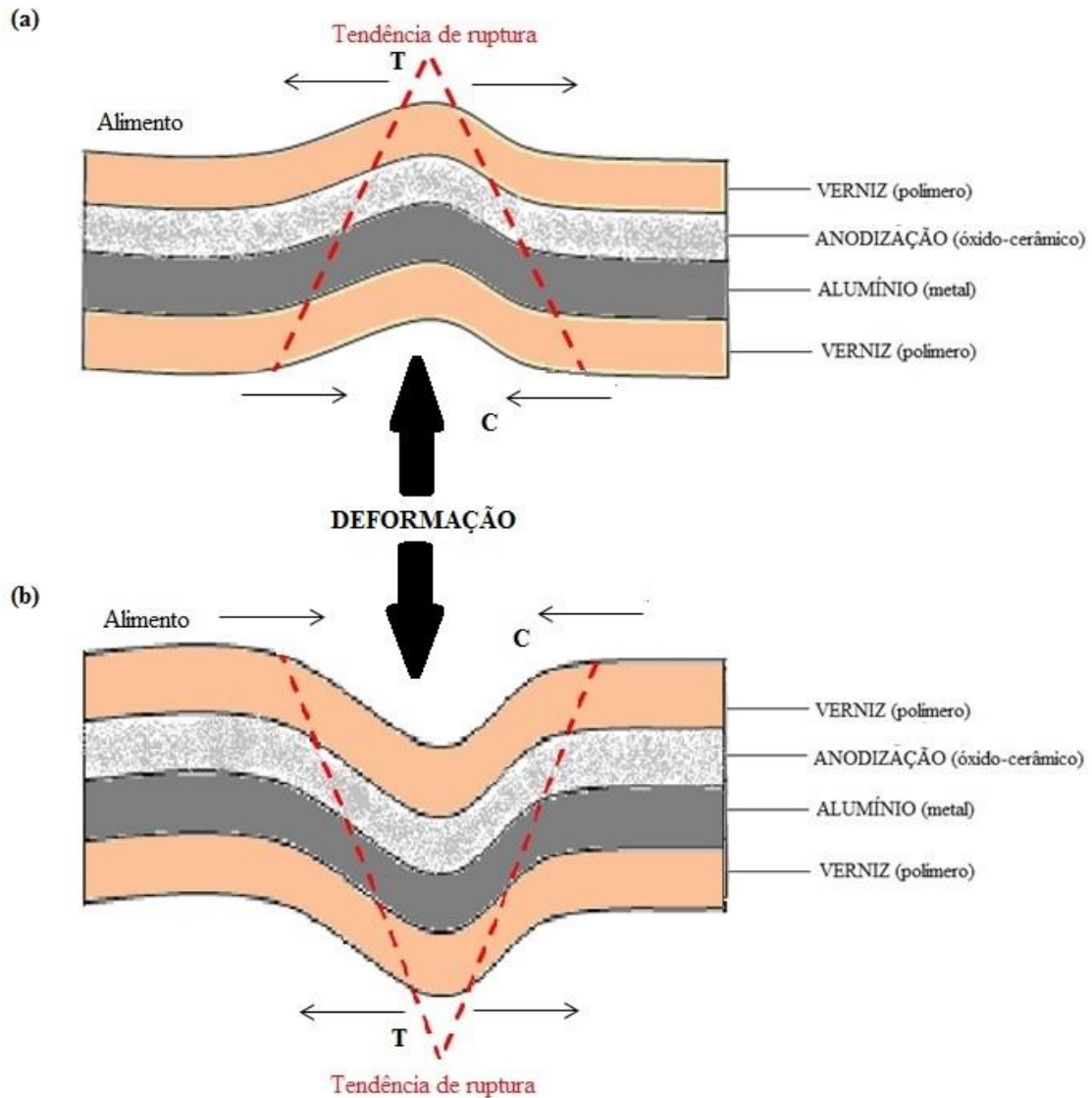
Fonte: O autor, 2015.

O processo de anodização foi realizado somente em uma face do metal para utilização na parte interna da embalagem, o que provavelmente dificultaria o contato do metal com o alimento caso a embalagem sofra deformação por impacto como é apresentado na Figura 1.3 (a). O contato entre o alimento e o metal seria dificultado por haver uma camada protetora extra entre o metal e o alimento que também auxiliaria na deposição do verniz. Além disso, levando-se em consideração que a resistência mecânica à compressão é maior que à tração [19], na produção da embalagem sua moldagem iria provavelmente causar uma deformação por compressão e não por tração da parte interna da embalagem, podendo reduzir as chances de ruptura. No ensaio de flexão simples realizado pela técnica de AMD a amostra é flexionada, podendo simular as deformações que as embalagens possam sofrer.

Comparando-se a AMD com outras técnicas de medições de resistência mecânica de materiais, tem-se a vantagem de deformações na ordem de nanômetros serem medidas, bem como a possibilidade de variação de temperatura, sendo possível simular as condições de processamento das embalagens de alimentos na realização dos experimentos.

Outras técnicas foram utilizadas para a caracterização dos tratamentos, como MFA para determinação da morfologia superficial, FT-IR para a determinação da composição química do inibidor e DRX para a determinação das estruturas cristalinas do sistema.

Figura 1.3 - Tipos de impactos sofridos em uma embalagem indicando linhas de tendência de ruptura do recobrimento.



Fonte: O autor, 2015.

## 1.2 Objetivos

### 1.2.1 Objetivo Geral

O presente estudo busca desenvolver novas formulações de recobrimento que contenham componentes naturais em sua composição química e que atuem como inibidores de corrosão.

### 1.2.2 Objetivos Específicos

O trabalho teve como objetivos específicos, os seguintes:

- Avaliar o melhor tempo de anodização (15, 20 e 30 minutos) do alumínio frente à resistência à corrosão por meio de estudos eletroquímicos de PP e EIE;
- Avaliar se os tempos de anodização (15, 20 e 30 minutos) do alumínio influenciaram a resistência mecânica do material significativamente, por meio de estudos de caracterização de AMD;
- Avaliar qual a melhor concentração (2,5, 5 e 15 g/L de metanol) de inibidor de corrosão (extrato de *Solidado chilensis*) utilizada na solução de contato com o alumínio, frente à resistência à corrosão por meio de estudos eletroquímicos de PP e EIE;
- Adicionar o inibidor sobre o alumínio anodizado e avaliar o comportamento do sistema frente à corrosão por meio de estudos eletroquímicos de PP e EIE;
- Aplicar o recobrimento de verniz nas amostras anodizadas e imersas na solução de *Solidado chilensise* e avaliar o comportamento frente à corrosão através de EIE e frente à resistência mecânica através de AMD;
- Avaliar a morfologia das amostras através de MFA;
- Determinar a composição química do inibidor por meio de FT-IR;
- Determinar a estrutura cristalina formada por DRX.



## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo são abordados os temas relacionados à corrosão de embalagens de alumínio, aos tratamentos de superfície, com ênfase em anodização, recobrimentos e inibidores naturais, bem como as técnicas utilizadas para avaliação da eficiência dos mesmos.

### 2.1 Alumínio

O alumínio (Al) é o terceiro elemento mais abundante na crosta terrestre. Desde as civilizações mais antigas, o metal dá um tom de modernidade e sofisticação aos mais diferentes artefatos [21]. Em 1886, o metal puro foi obtido por Charles Martin Hall, nos Estados Unidos, e Louis Toussaint Héroult, na França por dissolução eletrolítica de alumina (óxido de alumínio) em banho de criolita, foi o que deu a possibilidade da produção de alumínio em escala industrial. O processo eletroquímico denominado Hall-Héroult é ainda o único processo industrial usado para produzir mais de 40 milhões de toneladas do metal puro por ano [5][21]. A fabricação de alumínio no Brasil teve início com a instalação da Companhia Paulista de Artefatos de Alumínio em 1917, ano em que foi produzido o primeiro milhão de toneladas de alumínio no mundo. Já a instalação das primeiras indústrias de alumínio primário no país se deu a partir do ano de 1950 [21].

Este material possui baixa tensão e deformação na ruptura, possui ponto de fusão a 660 °C e é um elemento leve, de peso específico de cerca de 2,70 g/cm<sup>3</sup>. Devido a estas propriedades este metal pode ser transformado com facilidade, podendo ser laminado em qualquer espessura e extrudado numa infinidade de perfis de seção transversal, além de poder ser forjado ou puncionado. Podemos citar como outras características marcantes deste material: a boa condutibilidade térmica e elétrica; a reflexibilidade; ser amagnético e, ser infinitamente reciclável, o que o torna um dos materiais mais versáteis utilizados na engenharia, arquitetura e indústria em geral [5][21][22].

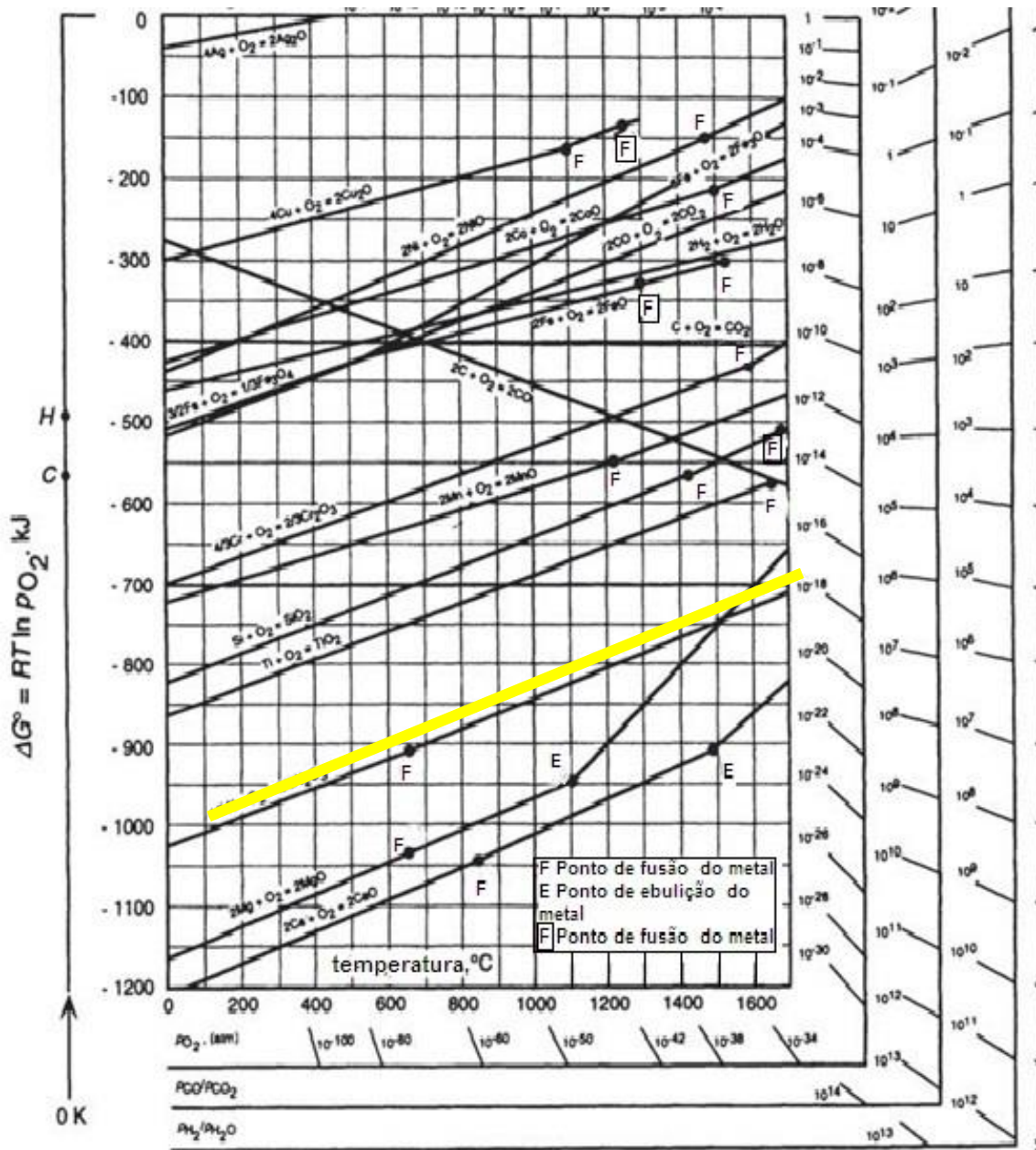
A resistência mecânica do alumínio puro é baixa, mas depois de passar por alguns tratamentos térmicos ou mecânicos pode ser aumentada [23]. Podendo ser utilizado sob forma de ligas, combinado principalmente com elementos como manganês (Mn), magnésio (Mg), silício (Si), cobre (Cu), cromo (Cr) [1][2][24] para adequar sua resistência mecânica às condições necessárias. A grande aplicação do alumínio e suas ligas deve-se ao fato deste material possuir propriedades físicas e mecânicas vantajosas para as mais diferentes aplicações [25].

O Al possui grande resistência à corrosão, apesar de ser bastante reativo [26][27]. Um possível motivo é a formação de um filme protetor passivo, fino e compacto, de óxido de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) também chamado de alumina na superfície do metal [5][6][12][24][25][26][27][28][29][30].

A maioria dos metais e suas ligas tendem a sofrer corrosão e oxidação se forem expostos a algum tipo de ambiente contendo agentes oxidantes, como enxofre, dióxido de enxofre, oxigênio, entre outros [31]. Esta tendência de um metal reagir com oxigênio na formação de um óxido é definida pelo valor da energia livre de Gibbs ( $\Delta^\circ G$ ). Em um processo espontâneo este valor de energia é normalmente negativo para a maioria dos metais. Quanto mais negativo o valor desta energia livre, maior é a preferência deste metal em oxidar. Quanto à afinidade dos elementos da liga, normalmente a maior afinidade frente ao oxigênio é do elemento mais oxidável [32][33].

A variação da energia livre, em função da temperatura para a oxidação do Al e de diversos metais é mostrada no diagrama de Ellingham da Figura 2.1 [33].

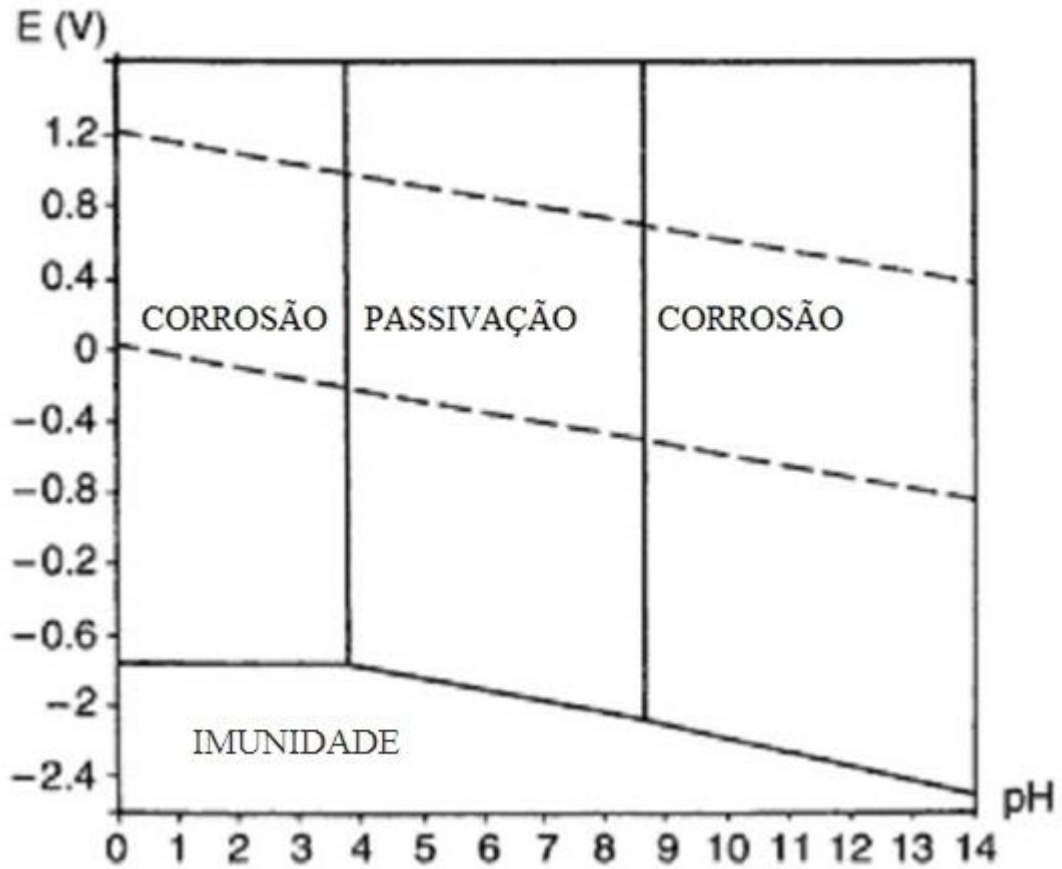
Figura 2.1 - Diagrama de Ellingham para óxidos selecionados.



Fonte: [33].

Em soluções aquosas o comportamento do  $\text{Al}^{3+}$  pode ser observado no Diagrama de Pourbaix, na Figura 2.2. Verifica-se que nesses casos, na região de passivação (pH entre 4 e 8) ocorre a formação do óxido estável, na região de corrosão o Al é instável, se dissolve e forma produtos de corrosão. E a região de imunidade é aquela em que o Al é termodinamicamente estável, ou seja, não ocorre corrosão (em potenciais onde a água não é estável) [34].

Figura 2.2 - Diagrama de Pourbaix de E versus pH do Al.



Fonte: [34].

A corrosão aquosa consiste na dissolução de um metal em um ambiente aquoso. Os átomos do metal se dissolvem como íons. Para o metal Al, a oxidação é representada como demonstrado na Equação 2.1 [28].



Os elétrons gerados devem ser transferidos para outra espécie química. Para metais que sofrem corrosão ácida tem-se a Equação 2.2.



Em solução ácida contendo O<sub>2</sub> dissolvido a reação é, provavelmente, como mostra a Equação 2.3.



Em soluções neutras ou básicas nas quais há também  $\text{O}_2$  dissolvido, tem-se a Equação 2.4.



A camada de óxido superficial pode ser modificada através de processos de anodização (abordado a seguir na seção 2.3), podendo vir a alterar suas propriedades físicas e mecânicas [27][28].

## 2.2 Embalagens de Alumínio

O Al é um material considerado nobre quando comparado a outros materiais metálicos para aplicação em embalagens de alimentos, sendo mais leve e flexível que o aço, e menos suscetível ao processo de corrosão, além de facilmente reciclável. Entretanto, possui baixa rigidez podendo ser um problema quando se deseja maior resistência mecânica [35].

O Al pode ser utilizado como embalagens para proteção de alimentos em geral: embalagens flexíveis, semi-rígidas ou rígidas. As latas, embalagens rígidas, apresentam algumas vantagens, como por exemplo: menor peso, boa resistência à oxidação atmosférica, boa resistência à sulfuração, ductibilidade, facilidade de moldagem, elevada condutividade térmica, fácil aplicação de verniz, entre outras. Porém, apresenta uma baixa resistência mecânica, requer tratamento de esterilização controlado e possui baixa resistência à corrosão com alimentos ácidos [1][2].

O método de produção de embalagens de Al para alimentos e bebidas pode ser classificado em latas de duas ou de três peças. Para a produção de embalagens rígidas utiliza-se o método de duas peças, já que a soldagem não é permitida pelos métodos convencionais [1][2]. O método de duas peças tem o corpo e a extremidade de fundo em uma única peça e uma extremidade de topo com costura [1][2][36][37].

Existe um longo processo para fabricação de uma lata de Al. O primeiro passo é a formação do corpo, em que uma prensa corta a chapa em vários discos e em seguida os transforma em copos com diâmetro e altura bem diferentes das latas finais. Após, os copos seguem para outra prensa onde suas paredes externas, submetidas a uma grande pressão, serão estiradas para formar o corpo da lata. O passo seguinte é a lavagem da lata, por dentro e por

fora. Na lavadora, as latas passam por seis banhos consecutivos para lavagem e esterilização com água quente (~ 120°C) e depois seguem para um forno de secagem [38].

Os rótulos são feitos por um sistema de impressão - *dry offset*, do inglês, que é o processo de impressão do rótulo diretamente na embalagem. O próximo passo é o revestimento interno, em que as latas recebem uma camada de verniz. Então, é feita a moldagem do perfil da boca da lata, para que a tampa, após envase possa ser encaixada. Por fim, com o corpo da lata pronto, é feito o controle de qualidade [37].

Para atender plenamente aos requisitos de proteção dos alimentos e bebidas, a embalagem de Al deve atender a características específicas como: a garantia de integridade, a resistência mecânica, a não transmissão de luz e a impermeabilidade a gases, ao vapor d'água e a odores. Entretanto, desde as linhas de processamento até as etapas de empilhamento, estocagem e distribuição, as embalagens exercem uma força vertical/horizontal de impacto uma sobre as outras, apesar deste material possuir uma boa resistência mecânica e flexibilidade, estas podem não ser suficientes para evitar danos [39], como deformações. Estes podem dar origem a trincas no verniz, desenvolvendo a corrosão interna pela interação do produto com o metal, tornando o alimento impróprio para o consumo [40][41].

No envase de produtos ácidos, a interação lata/alimento ocorre pela dissolução dos metais que constituem a embalagem, podendo levar a uma alteração das características sensoriais do produto, limitando sua vida de prateleira [42].

### **2.3 Anodização**

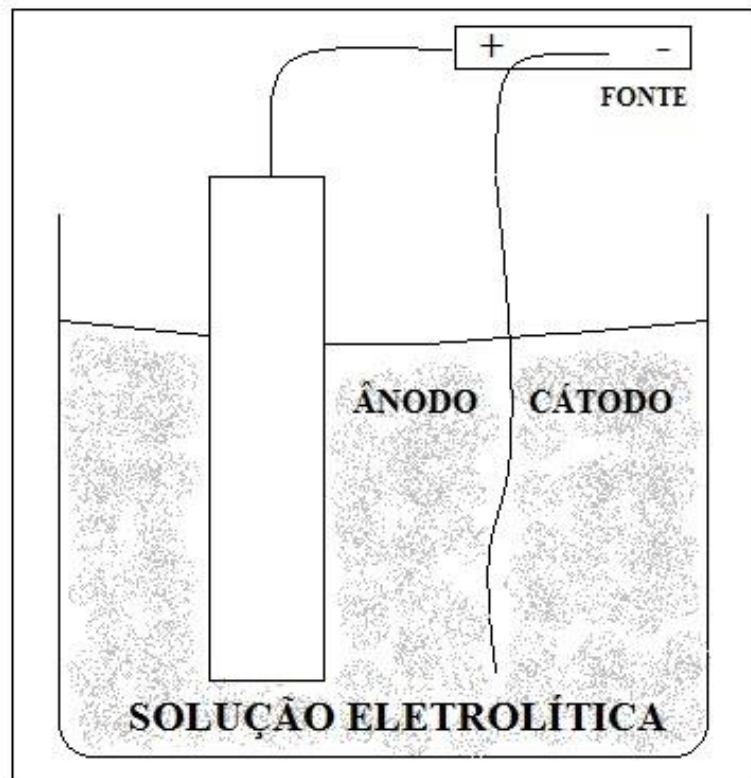
Atualmente, muitos estudos sobre tratamentos de proteção de superfície em materiais metálicos que impedem ou reduzem a sua corrosão vêm sendo relatados. Pode-se citar como exemplo, passivação química, revestimento de polímero e revestimento anodizado [30][43][44].

Como citou-se na Seção 2.1, o Al possui naturalmente resistência à corrosão devido a sua afinidade com o oxigênio. Assim, ocorre o crescimento espontâneo de óxido nativo na superfície do metal quando este é exposto ao meio ambiente [26][32]. Ao entrar em equilíbrio termodinâmico, essa camada serve como proteção impedindo que a oxidação continue [5][6][12][18][27][29]. Este óxido de estrutura densa e fina é formado rapidamente, não sendo possível identificar os parâmetros de sua formação. Portanto, para se obter uma camada de óxido protetora e de maior espessura, emprega-se a técnica de anodização de forma controlada [5][11][30][46][47].

A anodização ou oxidação anódica é um processo eletroquímico amplamente estudado e utilizado na indústria, tem como objetivo proteger o metal contra a corrosão e a abrasão, melhorar a aderência de recobrimentos e fornecer uma alteração na aparência para decoração. Consiste na homogeneização da superfície pelo rompimento do óxido nativo e, posterior aplicação de uma corrente externa em uma célula eletroquímica na presença de uma solução eletrolítica (eletrólito ácido), para formar uma camada anódica de óxido de Al ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) [5][11][30][46][47][48].

A Figura 2.3 representa uma célula eletroquímica com uma solução eletrolítica (eletrólito) onde são imersos os eletrodos. Estes eletrodos são ligados a uma fonte de corrente ou de tensão. De um lado tem-se o polo positivo, ânodo, onde é colocado o metal que sofre a anodização, no outro lado tem-se o polo negativo, cátodo, onde é posto o material de referência, normalmente um fio de platina [44][49][50].

Figura 2.3 - Esquema de célula eletrolítica para a realização do processo de anodização em que o ânodo é o metal a ser anodizado e o cátodo é o material de referência.



Fonte: O autor, 2014.

Uma reação é produzida na superfície do metal que está sofrendo anodização, por causa de uma tensão aplicada entre os eletrodos que geram um campo elétrico no óxido. Íons

de oxigênio da solução eletrolítica migram para a superfície do ânodo ocorrendo consequentemente a formação do óxido [44][49][50]. A reação pode acontecer no interior do óxido e/ou na interface óxido-solução. A movimentação dos íons na solução eletrolítica é dada devido ao potencial elétrico aplicado. Esse potencial é maior em regiões onde o óxido é mais fino, conseguindo-se uma camada bem uniforme. É este fenômeno que torna o processo de anodização auto-regenerador [49].

A anodização do  $Al^{3+}$  pode ser efetuada numa grande variedade de soluções eletrolíticas, empregando diferentes condições de funcionamento, incluindo a concentração e composição do eletrólito, a presença de qualquer aditivo, a temperatura, a tensão e a corrente [48][49]. Por exemplo, para aumentar a aderência de recobrimentos, a anodização é produzida em banhos de ácido sulfúrico e a fim de conseguir uma resistência à corrosão ótima, o óxido de Al amorfo produzido por anodização é selado por tratamento em água deionizada fervente [48].

O óxido de Al formado possui duas camadas, uma camada barreira próxima ao metal e outra camada porosa que fica em contato com a solução. A camada barreira compacta e constituída por alumina tem características cristalinas, enquanto que a camada porosa, hidratada, formada por oxi-hidróxido é mais amorfa. Devido às diferenças nas densidades dessas camadas, podem ocorrer rachaduras e vacâncias desestabilizando-as [27].

Considerando que o óxido de Al ( $Al_2O_3$ ) é um material cerâmico que tem resistência mecânica diferente do metal [18][51][19][20], neste trabalho iremos associar o conjunto metal/óxido como um material compósito que será explicado no capítulo 2.8.

A técnica de anodização está consolidada na indústria devido ao seu baixo custo, simplicidade na realização, e eficiência [30]. Porém, se há formação irregular do óxido durante a anodização, surgem defeitos na superfície do metal ocasionando o contato direto do Al com o meio. Se este meio for agressivo, contendo, por exemplo, ácidos e/ou cloretos, o óxido pode se deteriorar, provocando uma corrosão localizada, podendo modificar as propriedades mecânicas que causam tensões residuais na interface metal/óxido, fragilizando a superfície e tornando-a suscetível a fadiga [51]. Esta irregularidade no crescimento do óxido (caso ocorra) pode ser minimizada com a aplicação de recobrimentos não-metálicos orgânicos, como polímeros (verniz) [18][42][43][44].



## 2.4 Recobrimentos em Embalagens de Alimentos

As embalagens de alimentos metálicas são protegidas na maioria das vezes por um recobrimento orgânico de verniz. Cerca de 80% das latas utilizadas para envazar alimentos são envernizadas. A função básica deste verniz é minimizar as interações dos metais da embalagem com os produtos acondicionados no seu interior [2], formando uma barreira entre o metal e o alimento.

As principais características que os revestimentos orgânicos devem ter são:

- a) Fácil aplicação e secagem;
- b) Boa aderência;
- c) Resistência à abrasão;
- d) Flexibilidade;
- e) Resistência a tratamentos térmicos;
- f) Resistência química;
- g) Não apresentar qualquer risco de toxicidade;
- h) Não transmitir sabor ou odor ao produto;
- i) Baixo custo.

As resinas de maior utilização são as que pertencem à família das oleorresinosas, fenólicas, epoxianidridos, organossóis, poliésteres, vinílicos, acrílicos e epoxifenólicas. As resinas epoxifenólicas associam duas resinas complementares e com características diferentes (resina fenólica e resina epoxídica). As resinas fenólicas são resistentes à sulfuração e devido ao seu elevado grau de reticulação, confere impermeabilidade, resistência química e é responsável pela cor dourada, mas é pouco flexível. A resina epoxídica melhora a flexibilidade. Podem ser pigmentadas com Al ou óxido de zinco, que são barreira à sulfuração física ou química, respectivamente. O mercado tem sido dominado pelas resinas epoxifenólicas nos últimos anos tendo uma vasta aplicação. Outros vernizes foram desenvolvidos recentemente, como por exemplo, epoxiamidas, acrílicos, poliésteres e organossóis com o objetivo de dar resposta a problemas específicos, que surgiram com as novas tecnologias de fabricação de latas e com as exigências de qualidade do mercado [2].

A estabilidade do sistema alimento/embalagem metálica é determinada por diversos fatores com papéis extremamente importantes, tais como:

- a) A migração de compostos da embalagem para o produto;
- b) O material da embalagem;
- c) A natureza e as propriedades do recobrimento;

- d) A natureza do meio;
- e) A composição do produto contido [2][39][40].

Eventualmente, podem ocorrer migrações de componentes de vernizes à base de resinas orgânicas dispersas em solvente, dos quais as embalagens de Al normalmente são revestidas, para o alimento [2][35]. Havendo poros ou riscos no verniz da superfície interna da embalagem, o alimento pode interagir com os metais da mesma, havendo a possibilidade de se desenvolverem processos de corrosão ou de sulfuração [35].

O Al é geralmente considerado seguro para contato alimentar, o problema está na quantidade ingerida na dieta humana devido à possibilidade de estar relacionado com distúrbios neurológicos quando ingerido em excesso. Porém, como nas embalagens de alimentos metálicas são utilizadas ligas de Al com ferro, cobre, zinco, cromo ou magnésio, pode ocorrer migração não só do Al como dos demais constituintes da liga para o alimento [2].

Os revestimentos de embalagens metálicas, como o verniz, tem como objetivo impedir a reação do metal com o alimento, evitando assim sua contaminação e, proteger as superfícies metálicas contra a corrosão [2][39][40][53]. O verniz possui propriedades de barreira, resistência mecânica e química que age de forma anticorrosiva [2][52].

Outro fator que enfatiza a aplicação do verniz nas embalagens metálicas é o pH do alimento, pois quando estes contém acidulantes em sua formulação, como os refrigerantes, apresentam um pH ácido, entre 2,7 e 3,5 [54]. Meios ácidos são considerados agressivos ao material metálico, tornando-se necessário a aplicação de recobrimentos como verniz, o qual não deve apresentar qualquer risco de toxicidade ou transmitir sabor ao alimento [54], além disso, devem resistir à deformação mecânica garantindo sua vida de prateleira e alcançando objetivos estéticos e comerciais [55].

Para que o verniz atue de forma eficiente deve-se evitar sua degradação, causada por falha de um ou vários dos seus mecanismos de proteção, que pode ocorrer devido a vários processos simultâneos, como: a penetração de água; de vapor de água; de oxigênio ou de íons através do revestimento; a ação da radiação ultravioleta com destruição de cadeias do polímero; a perda de cor e brilho; a perda de aderência; ataque de agentes químicos (solventes, ácidos, bases); agressões mecânicas; dilatações e contrações do verniz ou do metal [52].

Uma das maiores preocupações do setor de controle de qualidade nas indústrias de produtos alimentícios enlatados é com a corrosão. Esta ocorrência decorrente de exposição do material a meios agressivos será aprofundada na próxima seção.

## 2.5 Corrosão em Embalagens Metálicas

Em linhas gerais a corrosão é a degradação de um material por ação química ou eletroquímica do meio onde este se encontra, aliado ou não à esforços mecânicos. A formação de produtos de corrosão pode contaminar o alimento através da alteração do seu valor nutricional e salubridade, podendo produzir graves distúrbios digestivos a quem consumí-lo [24][55][56].

A corrosão é o resultado de uma reação eletroquímica de oxidação-redução entre os metais e os componentes do meio envolvente, na presença de umidade e oxigênio. A oxidação corresponde a uma perda de elétrons e a redução a um ganho de elétrons. O metal que cede elétrons (ânodo) deixa a rede cristalina sob a forma de íon positivo passando para o meio, degradando-se. O cátodo recebe os elétrons e em sua superfície ocorre a reação de redução [2].

A corrosão pode ocorrer sob diversas formas, considerando-se a morfologia, as causas e mecanismos, os fatores mecânicos, o meio corrosivo e a localização do ataque [57]. No caso das embalagens de alimentos feitas de Al, a corrosão ocorre devido a degradação da camada protetora deste metal [58].

A intensidade da corrosão é influenciada pela composição do eletrólito e do meio onde o Al está exposto, bem como pela presença e distribuição de micro defeitos (vacâncias, discordâncias, etc) e macro defeitos (inclusões e partículas de segunda fase) [58].

A corrosão neste tipo de material ocorre principalmente por pite, pois se dá pela separação local do filme passivo resultando na dissolução subsequente do substrato do material e conduzindo à iniciação e crescimento de cavidades de corrosão que podem até mesmo levar a perfuração da embalagem. A detecção da corrosão por pite é normalmente difícil devido às suas reduzidas dimensões e ao fato de que muitas vezes se encontra coberta por produtos de corrosão. Este tipo de corrosão é auto-catalítica, pois a rápida dissolução do metal dentro das localidades e a sua posterior hidrólise produzem uma elevada acidez e um excesso de cargas positivas nessa zona, que estimulam ainda mais a dissolução metálica, acelerando assim, continuamente o processo de corrosão [59].

A corrosão pode ser minimizada por estratégias adequadas que por sua vez evitam, retardam ou param completamente as reações químicas ou eletroquímicas [31][34][55][56][53]. De forma a evitar processos corrosivos em embalagens e potencializar a ação anticorrosiva dos recobrimentos têm sido utilizados inibidores de corrosão [59].

### 2.5.1 Inibidores de Corrosão

Entre os vários métodos de controle e prevenção de corrosão, a utilização de inibidores apresenta-se como uma boa alternativa, pois quando presente em concentrações adequadas no meio corrosivo diminuem ou previnem a reação do metal com o meio onde ele se encontra [11][7][14][11][21][22][23][24][25][26][27][28][29][45][30][31][32][39][40][41][60][61][62] [63][64][17][65][66].

Na seleção do inibidor a ser utilizado, deve-se levar em consideração vários aspectos, como: a causa da corrosão, para identificar o problema a ser solucionado; o custo do inibidor, para que este não ultrapasse o custo da perda pela corrosão; as propriedades e os mecanismos de ação do inibidor a ser utilizado, para verificar sua compatibilidade com o processo em operação e com os materiais envolvidos; e as condições adequadas de adição e controle, para evitar possíveis inconvenientes [14][31].

Os inibidores de corrosão, ao serem adicionados ao sistema, modificam a velocidade do processo corrosivo, atuando: na redução da velocidade das reações anódicas ou catódicas; na redução da velocidade de difusão dos reagentes até a superfície metálica; ou na diminuição da resistência elétrica da superfície do metal. O modo com que o inibidor atua depende do tipo e da natureza dos inibidores [7].

Sendo assim, os inibidores são classificados quanto a composição e ao comportamento. Quanto a sua composição, podem ser orgânicos e inorgânicos. E, quanto ao comportamento: oxidantes, não-oxidantes, anódicos, catódicos e de adsorção [9][31].

Os inibidores orgânicos possuem constituintes heterocíclicos como alcaloides e flavonóides, estes compostos são grupos fortemente polares que dão lugar à formação de películas protetoras por adsorção física ou química [31]. Tais películas reduzem a taxa de corrosão aumentando ou diminuindo a reação anódica e/ou catódica, reduzindo a taxa de difusão dos reagentes para a superfície do metal [14]. O uso destes inibidores é ideal em ambientes ácidos em que eles se adsorvem sobre a superfície metálica, a partir de processos físicos em que ocorrem interações eletrostáticas, forças de Van der Waals (reversíveis), ou mediante processos químicos através da formação de ligações covalentes (irreversíveis) [7].

Inibidores orgânicos são amplamente utilizados na indústria, mas alguns destes inibidores são tóxicos, caros e não-biodegradáveis. Consequentemente, o foco tem sido em inibidores de corrosão naturais alternativos, chamados de “inibidores verdes” como substitutos a esses inibidores com características indesejadas [67].

### 2.5.1.1 Inibidores Naturais

Os inibidores naturais podem ser desenvolvidos desde extratos de plantas de uso fitoterápico à óleos essenciais originários de diversas regiões do planeta. Os extratos a partir de folhas, galhos, caules, raízes e frutos de plantas possuem eficiência de inibição de corrosão normalmente por causa da presença, em sua composição, de espécies orgânicas complexas como taninos, alcalóides e bases nitrogenadas, carboidratos e proteínas, bem como seus produtos de hidrólise ácida [8].

A Tabela 2.1 relaciona vantagens e desvantagens de propriedades de inibidores de corrosão naturais e sintéticos.

Tabela 2.1 - Relação de vantagens e desvantagens das propriedades de inibidores de corrosão naturais e sintéticos.

PROPRIEDADE DOS INIBIDORES	NATURAIS	SINTÉTICOS
Ecoamigável	Vantagem	Desvantagem
Custo	Vantagem	Desvantagem
Proveniente de recurso natural renovável	Vantagem	Desvantagem
Biodegradável	Vantagem	Desvantagem
Não conter metais pesados	Vantagem	Desvantagem
Praticidade de aplicação	Vantagem	Desvantagem
Disponibilidade	Vantagem	Desvantagem
Toxicidade	Vantagem	Desvantagem
Uso diversificado em setores industriais	Vantagem	Desvantagem
Estabilidade química	Desvantagem	Vantagem
Período de colheita	Desvantagem	Vantagem
Fotosensibilidade	Desvantagem	Vantagem

Fonte:[7][8][9][14][13][60][64][67][68][69][70].

Como pode ser visto na Tabela 2.1, existem inúmeras vantagens dos inibidores de corrosão naturais em relação aos sintéticos, os quais têm incentivado as pesquisas, principalmente quanto à sua eficiência anticorrosiva e o uso de produtos naturais como agentes contra a corrosão.

Por causa da grande disponibilidade e variedade de plantas, diversos trabalhos têm sido devotados à investigação de extratos de plantas oriundas de diversas regiões brasileiras, incluindo as do sul do país [69][71].

#### 2.5.1.1.1 *Solidago chilensis* Meyen (*Solidago chilensis*)

*Solidago chilensis* Meyen (*Solidago chilensis*) é uma planta nativa da América do Sul (Figura 2.4) e é popularmente conhecida no Brasil como "arnica" com algumas variações: Arnica-brasileira; Arnica-do-campo; Lanceta; entre outras [15][17]. É mais utilizado como antisséptico e analgésico. Plantas do gênero *Solidago* contêm ácidos fenólicos, glicosídeos fenólicos, terpenóides, saponinas e quantidades elevadas de flavonóides principalmente quercetina, kaempferol e rutina [16]. A quercetina flavonóide tem estado presente em investigações químicas para atuar como componente de inibição a corrosão [9]. No entanto, na literatura não há relatos de estudos sobre os efeitos de inibição da corrosão utilizando extrato de *Solidago chilensis* sobre corrosão de Al, Al anodizado ou em embalagens de Al para alimentos.

Figura 2.4 – Planta *Solidago chilensis* Meyen (*Solidago chilensis*).



Fonte: [72]

Para avaliar a eficiência de inibidores de corrosão junto ao material compósito mencionado nas seções anteriores, se faz necessário o uso das técnicas que serão descritas nas próximas seções.

## 2.6 Técnicas Eletroquímicas

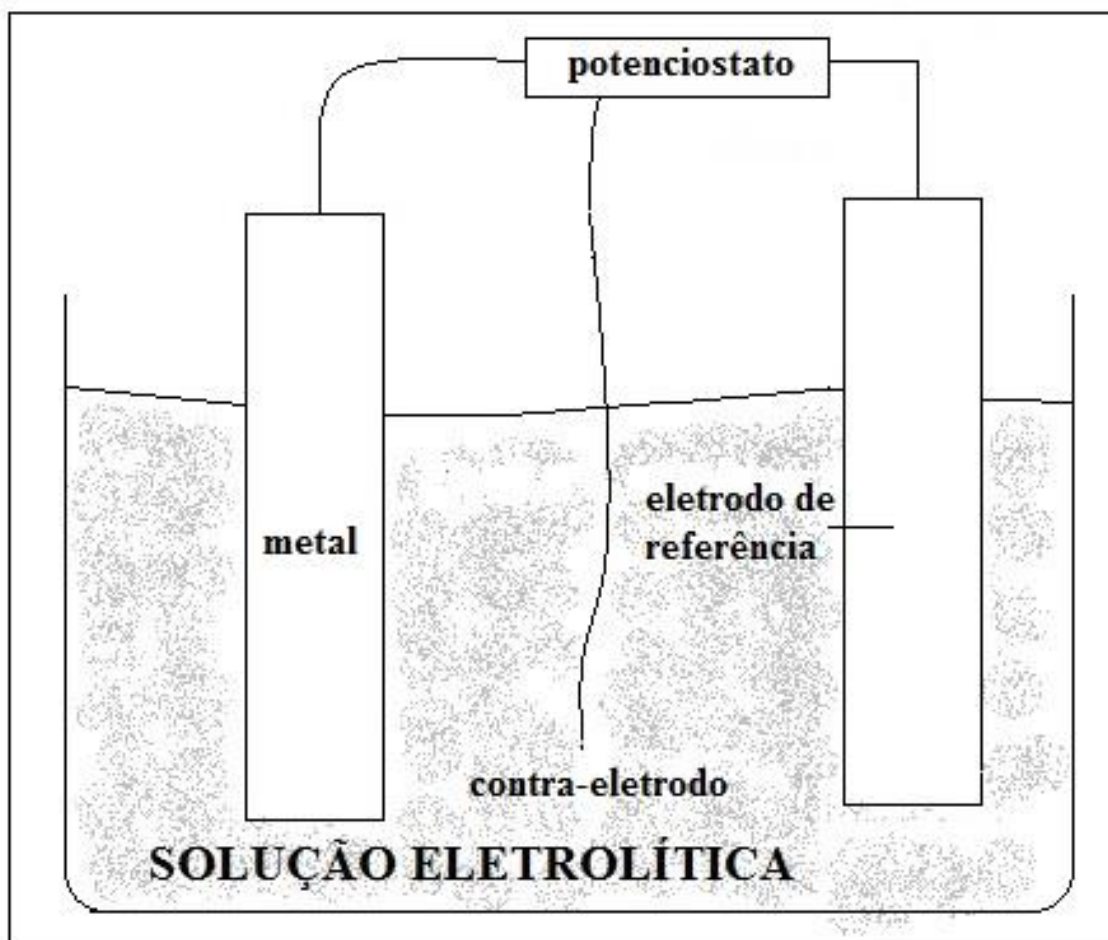
Devido a corrosão de metais ser um processo eletroquímico, medições eletroquímicas são especialmente adequadas para isso. A reação de corrosão ocorre entre as partes catódicas e anódicas de um sistema de corrosão, resultando numa corrente elétrica no metal e uma corrente iônica na solução eletrolítica, na interface metal-solução. A quantidade de corrente produzida é uma medida da reação de oxidação ou redução, de modo que fornece informações sobre a velocidade do processo de corrosão [48][73].

Para o conhecimento e compreensão do processo de corrosão em materiais metálicos, técnicas eletroquímicas são fundamentais, as quais podem ser divididas em dois grupos, envolvendo correntes contínuas (CC), como as técnicas de polarização, e as que envolvem correntes alternadas (CA), como a espectroscopia de impedância eletroquímica [74].

Tanto nas medidas de polarização como nas medidas de impedância estão envolvidos três eletrodos: um eletrodo de trabalho, um eletrodo de referência e um contra-eletrodo. Neste sistema, a amostra representa o eletrodo de trabalho e é colocada em contato com a solução eletrolítica (eletrólito), formando juntamente com o contra-eletrodo e o eletrodo de referência uma célula eletroquímica, a qual simulará as condições encontradas na prática e serão conectadas a um potenciostato [31][48][67].

A Figura 2.5 apresenta os constituintes da célula das medidas de polarização e impedância.

Figura 2.5 - Esquema de montagem da célula eletroquímica à três eletrodos.



Fonte: O autor, 2014.

### 2.6.1 Polarização Potenciostática (PP)

É de interesse teórico e prático o conhecimento do comportamento eletroquímico de um metal num potencial diferente do de corrosão (ou de equilíbrio) [31][75][76][77][78][79]. Na prática, entretanto, a velocidade de corrosão é que desperta o maior interesse [80]. Para impor experimentalmente a um eletrodo um potencial diferente do de corrosão, é necessário a utilização de fontes externas de potencial [31][76][77][78]. Medidas de polarização baseiam-se na aplicação de uma carga elétrica externa. Os diferentes métodos são distinguidos pela memorização de um potencial ou corrente, que são controlados por um potenciostato [48].

A técnica de polarização assume grande importância no estudo da corrosão eletroquímica e consiste em realizar uma eletrólise utilizando como eletrodo e eletrólito, o metal e o meio cuja interação se deseja estudar. A polarização ocorre quando aplica-se o potencial em um metal e este não se mantém igual ao valor original (variando em função da



corrente circulante) por causa de reações que ocorrem em sua superfície. Esta diferença de potencial é denominada sobretensão ou sobrepotencial. Se o potencial obtido for menor que o potencial de equilíbrio considera-se a polarização catódica, se for maior, a polarização é dita anódica [47][62][63][67][76][77].

Quando o potencial de um eletrodo está deslocado em relação a seu potencial de equilíbrio, diz-se que o mesmo está polarizado. Em função das causas do fenômeno, a polarização de um metal pode ser de três tipos: por concentração, por ativação e ôhmica [31][67][76][80][81][82]. A polarização por concentração envolve a variação de concentração na área do eletrólito em contato com o eletrodo e o restante do eletrólito, e ocorre em processos em que há transferência de massa. A polarização por ativação ocorre por causa de uma barreira energética que resulta na transferência de elétrons, se dá principalmente quando há baixas magnitudes de perturbação. A polarização ôhmica resulta de uma redução do produto, da multiplicação da densidade de corrente que circula uma célula eletroquímica em função da resistência entre o eletrodo de referência e o de trabalho. Pode ocorrer, também, em um metal polarizado, a influência desses três tipos de polarização, em que a diferença dos potenciais total será o somatório de cada diferença de potencial [31][67][80].

O ensaio de polarização pode ser conduzido de duas formas: medindo-se os valores de corrente em função do potencial aplicado ou medindo-se os valores de potencial em função da corrente [47][62][77]. Por meio do potenciostato pode-se impor ao eletrodo o potencial desejado em relação ao eletrodo de referência onde há moderada ou alta condutividade, e medir a corrente de polarização em função do potencial. Obtêm-se, assim, as curvas de polarização experimentais. A curva de polarização representa o efeito global de todas as reações que ocorrem simultaneamente sobre o eletrodo [31][76][77][78][79] e parâmetros como a velocidade de varredura, a composição da solução, o tempo de imersão anterior a varredura de potencial e a temperatura de ensaio, podem influenciar a forma das curvas de polarização [78]. As curvas de polarização que são apresentadas, são curvas de potencial ( $\epsilon$ ) em função da razão da corrente pela área de material exposta às reações,  $i$ . Esta razão, (corrente/área de material exposto) é denominada densidade de corrente [78].

As curvas de polarização se classificam quanto ao parâmetro a ser controlado, podendo ser do tipo galvanocinética ou galvanostática, quando se controla a corrente, e potenciodinâmica (potenciocinética) ou potenciostática quando se controla o potencial aplicado [48][47][62][73][77]. A variação dos valores de potencial ou de corrente pode ser realizada de modo contínuo ou em forma gradual. Nos métodos estáticos, as medidas precisam ser tomadas por um período longo o suficiente para alcançar condições de estado

estacionário. Nas medições dinâmicas, os parâmetros podem ser alterados, tais como taxa de varredura ou forma de função de varredura [48][73].

A variação do potencial irá alterar o ponto de equilíbrio fazendo com que o potencial anódico desloque no sentido catódico e vice-versa. A corrente flui apenas entre o eletrodo de trabalho e o contra-eletrodo. O potencial do eletrodo de trabalho é mantido constante ou é definitivamente variado e é medido utilizando-se o eletrodo de referência [31][48].

A polarização influencia diretamente na taxa de corrosão de um material em um determinado meio e não depende somente da natureza do metal e do eletrólito, mas também da área exposta no eletrodo. A cinética de uma reação eletroquímica é essencial para determinar a taxa da corrosão de um metal exposto a um meio corrosivo. Já a termodinâmica prediz a possibilidade de corrosão, mas não fornece a informação se o processo de corrosão ocorre de forma lenta ou rápida [82].

Os métodos de polarização permitem obter parâmetros importantes para avaliação do comportamento de diferentes materiais frente à corrosão e, podem ser aplicados à avaliações de ligas, de revestimentos e de pesquisas de inibidores, por exemplo [31][83]. Por meio da extrapolação das retas de Tafel é possível determinar o valor da densidade de corrente de corrosão,  $i_{corr}$ , e o valor da eficiência do inibidor pode ser calculada pela Equação 2.5.

$$\eta\% = \frac{i_{0corr} - i_{corr}}{i_{0corr}} \cdot 100 \quad (2.5)$$

Faz-se importante a complementação desta com a técnica de EIE para avançar no estudo da corrosão do material [31].

### 2.6.2 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

A EIE é uma ferramenta importante no estudo dos processos de corrosão de metais, sendo utilizada para explicar aspectos da corrosão e do comportamento eletroquímico do Al e do Al anodizado, por exemplo, em uma ampla variedade de meios [24][28][73][67][76][77][82][83][84][85][86][87][88][89]. A impedância constitui uma das grandezas mais completas que se pode medir num sistema eletroquímico, visto que, se for medida ao longo de uma gama de frequências infinita, contém toda a informação que se pode obter sobre um sistema por meios puramente elétricos [24][83].

A EIE é utilizada para caracterizar a interface entre um metal e uma solução condutiva [67][77][83][86][88][90] em que a maioria dos experimentos são realizados utilizando um

potenciostato com um analisador de resposta em frequência. Este equipamento é usado para aplicar um potencial de corrente alternada com diferentes valores de frequência no sistema e a resposta é a corrente na mesma frequência, porém amplitude e ângulos de fase diferentes [71][76][82][89][90][91].

O equipamento requer dois eletrodos imersos na mesma solução, em que o primeiro eletrodo fornece corrente e o segundo é usado para medir o potencial eletroquímico da amostra. A solução e os três eletrodos em conjunto são chamados de célula eletroquímica [67][76][86] a mesma mostrada na Figura 2.5.

A interface eletroquímica, na qual a impedância é medida, é geralmente localizada entre a solução eletrolítica e o eletrodo de trabalho. Um contra-eletrodo (auxiliar ou secundário) é usado para permitir que uma corrente flua através da célula, este é um eletrodo de larga área superficial (fio longo), geralmente feito de platina, por ter uma impedância muito baixa [67][76][77][86].

É necessário utilizar um eletrodo de referência pois a diferença de potencial através da interface precisa ser muito bem definida. O eletrodo de referência tem um potencial constante e reproduzível quando nenhuma corrente flui através dele. A escolha do eletrodo de referência a ser utilizado depende da solução eletrolítica. Existem vários tipos de eletrodos de referência, como por exemplo, o eletrodo de calomelano saturado, o sulfato saturado e o prata/cloreto de prata ( $\text{Ag}/\text{AgCl}_2$ ) saturado [67][76].

A EIE pode trazer informações que não são possíveis de analisar através de outra técnica eletroquímica, além disso, é utilizada principalmente em avaliações de recobrimentos [62][63][74][75][76][77][78][79][80][81][82][83][84][85][86][87][88][89][90][91][92][93][94].

Os resultados obtidos em EIE podem ser analisados utilizando o conceito de circuito elétrico equivalente. Onde qualquer célula eletroquímica pode ser representada por um modelo elétrico. Uma interface (eletrodo/solução eletrolítica), na qual ocorra uma determinada reação eletroquímica, será análoga a um circuito elétrico formado por um conjunto de resistências, capacitores e indutores [24][76][77][83][86].

Sabendo-se que a resistência elétrica é a capacidade que um elemento de circuito tem de resistir ao fluxo de corrente elétrica. A Lei de Ohm define resistência em termos da relação entre a tensão  $V$  e a corrente  $I$ . Esta relação tem uso limitado a apenas um elemento do circuito - o resistor ideal. Já a impedância é um parâmetro de circuito mais geral e como a resistência, é uma medida da capacidade de um circuito para resistir ao fluxo de corrente elétrica, porém

não é limitada [76][83][95]. Quando um sistema é percorrido por uma corrente alternada, é necessário considerar a impedância do sistema [24][76].

A impedância eletroquímica ( $Z$ ) é geralmente obtida aplicando-se um potencial de corrente alternada ( $\varepsilon$ ) em uma célula eletroquímica e medindo-se a corrente ( $I$ ) através da célula, e é expressa pela Equação 2.6 [24][76][77][82][83][89][95].

$$Z = \frac{\varepsilon(t)}{I(t)} \quad (2.6)$$

Supondo que fosse aplicada uma excitação potencial senoidal, a resposta a esse potencial é um sinal de corrente com uma frequência de excitação. Este sinal de corrente pode ser analisado como uma soma de funções senoidais. Num sistema linear (ou pseudo-linear), a resposta para um potencial senoidal será uma senóide com a mesma frequência, mas deslocada em fase. O sinal de excitação, expresso como uma função de tempo tem a forma da Equação 2.7 [24][27][67][76][82][84][88][95].

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 \text{sen}(\omega t) \quad (2.7)$$

Em que  $\varepsilon(t)$  é o potencial no tempo  $t$ ,  $\varepsilon_0$  é a amplitude do sinal, e  $\omega$  é a frequência angular. A relação entre a frequência angular ( $\omega$ ) (expressa em rad/s) e a frequência ( $f$ ) (expressa em Hz) é descrita pela Equação 2.8 [24][67][76][82][84][88][95].

$$\omega = 2\pi f \quad (2.8)$$

Em um sistema linear, o sinal de resposta é deslocado em um ângulo de fase ( $\phi$ ) e tem uma amplitude,  $I_0$  diferente, como mostra a Equação 2.9 [24][67][76][82][84][88][95].

$$I(t) = I_0 \text{sen}(\omega t + \phi) \quad (2.9)$$

Através do monitoramento das relações entre o potencial aplicado e a corrente, é obtida a impedância ( $Z$ ) do sistema e o ângulo de fase [24][67][76][78][84][88][89]. Então, uma expressão análoga à Lei de Ohm permite-nos calcular a impedância do sistema como descreve a Equação 2.10 [24][67][76][84][88][95].

$$Z = \left( \frac{\varepsilon(t)}{I(t)} \right) = \frac{\varepsilon_0 \text{sen}(\omega t)}{I_0 \text{sen}(\omega t + \phi)} = Z_0 \left( \frac{\text{sen}(\omega t)}{\text{sen}(\omega t + \phi)} \right) \quad (2.10)$$

Utilizando a relação de Euler descrita na Equação 2.11, é possível expressar a impedância como uma função complexa [67][76][84][88][95].

$$\exp(j\phi) = \cos \phi + j \text{sen} \phi \quad (2.11)$$

O potencial é descrito como a Equação 2.12 [67][76][95].

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 \exp(j\omega t) \quad (2.12)$$

E a corrente equivalente como a Equação 2.13.

$$I(t) = I_0 \exp(j\omega t + j\phi) \quad (2.13)$$

A impedância é então representada como função complexa da Equação 2.14 [67][76][95].

$$Z = \left( \frac{\varepsilon(t)}{I(t)} \right) = \frac{\varepsilon_0 \exp(j\omega t)}{I_0 \exp(j\omega t + j\phi)} = Z_0(\exp(j\phi)) = Z_0(\cos \phi + j \text{sen} \phi) \quad (2.14)$$

Quando a resposta da corrente não estiver em fase com o potencial aplicado, a impedância terá um componente imaginário e o sistema apresentará características capacitivas ou indutivas, caso contrário terá apenas o componente real e apresentará características resistivas [88].

EIE é comumente analisada através da montagem de um modelo de circuito elétrico equivalente. A maioria dos elementos do circuito no modelo são elementos elétricos comuns, tais como resistores, capacitores e indutores. Para serem úteis, os elementos no modelo deverão ter uma base na eletroquímica física do sistema. Como por exemplo, a maioria dos modelos deve conter uma resistência equivalente à resistência da célula eletroquímica [24][67][85][89][90].

A impedância do sistema poderá ser caracterizada pela resistência ôhmica (ou a resistência à solução  $R_s$ ), pela capacitância da dupla camada,  $C_{dl}$  e pela resistência de

transferência de carga,  $R_{tc}$ . A  $R_s$  pode ser definida como a soma da resistência da solução eletrolítica, da resistência dos fios elétricos e da resistência interna dos eletrodos, porém, geralmente estas duas últimas resistências são desprezíveis.  $C_{dl}$  é formada devido à separação das cargas nos dois lados da interface eletrodo/eletrólito; comporta-se como um capacitor de placas paralelas, permitindo, através de sucessivas cargas e descargas, a passagem de corrente de uma forma contínua. A  $R_{tc}$ , traduz a componente reacional do sistema e pode ser definida como a resistência à adição ou à remoção de elétrons, podendo ser relacionada com a constante cinética [24].

O conhecimento das relações entre potencial  $\mathcal{E}$  e a corrente  $I$  para um resistor ( $R$ ), um indutor ( $L$ ) e um capacitor ( $C$ ) são mostrados através das Equações 2.15, 2.16 e 2.17, respectivamente, e suas impedâncias, conforme as Equações 2.18, 2.19 e 2.20, é bastante útil [24][76][84][88][89][95].

$$\mathcal{E} = I R \quad (2.15)$$

$$\mathcal{E} = L \frac{di}{dt} \quad (2.16)$$

$$I = C \frac{d\mathcal{E}}{dt} \quad (2.17)$$

$$Z = R \quad (2.18)$$

$$Z = j\omega L \quad (2.19)$$

$$Z = \frac{1}{j\omega C} \quad (2.20)$$

Sendo assim, a impedância de uma resistência é independente da frequência e tem apenas um componente real, por não haver impedância imaginária, a corrente através de uma resistência é sempre em fase com a tensão. A impedância de um indutor aumenta à medida que a frequência aumenta, indutores tem apenas um componente de impedância imaginária, então a corrente de um indutor está deslocada  $90^\circ$  em relação à tensão. O comportamento da impedância *versus* a frequência de um capacitor é oposto à de um indutor. A impedância de um capacitor diminui à medida que a frequência é gerada e, também, tem apenas um

componente de impedância imaginária. A corrente através de um capacitor é deslocada  $-90^\circ$  em relação à tensão [84][95].

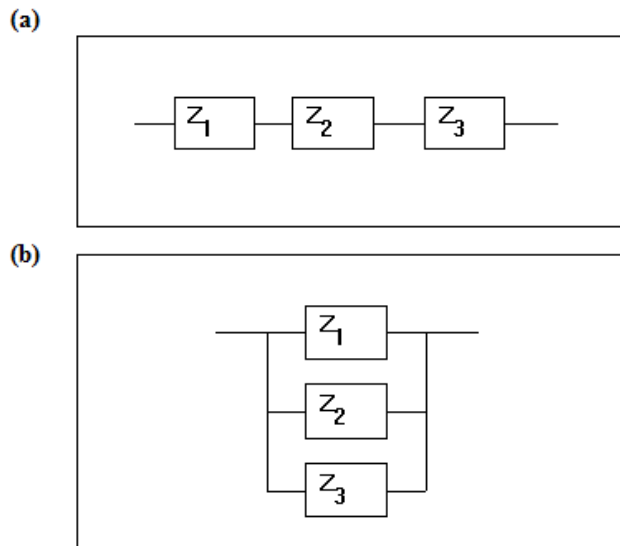
Poucas células eletroquímicas podem ser modeladas utilizando um único elemento de circuito equivalente. Os modelos de EIE consistem normalmente de um número de elementos de uma rede e combinações de elementos de circuitos em série e paralelo. A impedância dos elementos do circuito em combinações em série e em paralelo podem ser descritas através das impedâncias equivalentes pelas Equações 2.21 e 2.22, respectivamente, para os elementos de impedância lineares em séries e para os elementos de impedância lineares em paralelo, respectivamente [84][95].

$$Z_{eq} = Z_1 + Z_2 + Z_3 \quad (2.21)$$

$$\frac{1}{Z_{eq}} = \frac{1}{Z_1} + \frac{1}{Z_2} + \frac{1}{Z_3} \quad (2.22)$$

A Figura 2.6 (a) representa as impedâncias associadas em série e a Figura 2.6 (b) associadas em paralelo [76][95].

Figura 2.6 - Impedâncias associadas em série e em paralelo.

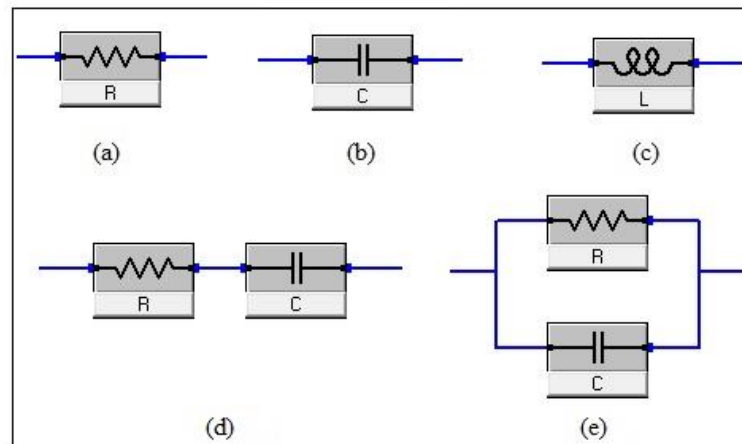


Fonte: [95].

Legenda: (a) impedância associada em série; (b) impedância associada em paralelo.

A Figura 2.7 mostra a representação de uma resistência (a), de uma capacitância (b), de uma indutância (c), de um circuito RC simples conectado em série (d) e de um circuito RC simples conectado em paralelo com uma constante de tempo (e) [76][95].

Figura 2.7 - Representação de elementos de circuito.

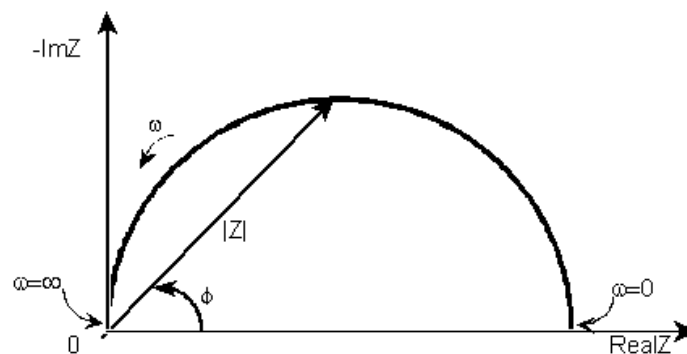


Fonte: O autor, 2014.

Legenda: (a) Representação de uma resistência; (b) representação de uma capacitância; (c) representação de uma indutância; (d) representação de um circuito RC simples conectado em série; (e) representação de um circuito RC simples conectado em paralelo com uma constante de tempo.

A expressão de impedância  $Z(\omega)$  é composta por uma parte real e uma imaginária. Se a parte real é representada pelo eixo  $x$  ( $\text{Real}Z$ ) e a imaginária pelo eixo  $y$  de um gráfico ( $-\text{Im}Z$ ), temos um gráfico de Nyquist. Através da Figura 2.8 pode-se observar que o eixo  $y$  é negativo e que cada ponto na linha é a impedância em uma frequência [24][27][76][77][82][83][88][95].

Figura 2.8 - Gráfico de Nyquist com o vetor de Módulo de Impedância.



Fonte: [24], [83] e [95].

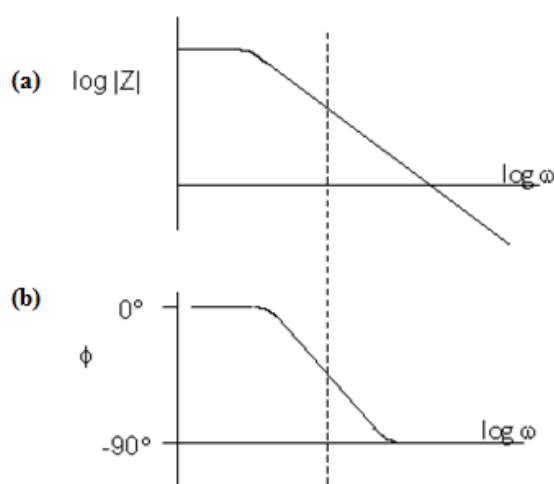


O gráfico de Nyquist mostrado na Figura 2.8 é resultante de um circuito elétrico RC simples, o mesmo mostrado na Figura 2.7 (d). O semicírculo é característico de uma única "constante de tempo" e a impedância eletroquímica muitas vezes contém várias constantes de tempo [24][76][83][95].

Na representação do gráfico de Nyquist, as frequências baixas estão no lado direito do gráfico e as frequências mais altas estão à esquerda, satisfazendo a técnica de EIE, onde a impedância geralmente diminui com o aumento de frequência. A impedância pode ser representada como um vetor de comprimento  $|Z|$  [24][76][83][95].

Porém, na apresentação pelo gráfico de Nyquist não está implícito visivelmente a variação da impedância com a frequência [24]. Quando ocorrer um sistema mais complexo, onde os valores da impedância se distribuem por várias ordens de grandeza, o diagrama de Nyquist pode não ser útil e acabar dificultando na identificação de todas as contribuições individuais para a impedância, tornando-se mais útil a sua representação em coordenadas polares,  $\log |Z|$  e ângulo de fase  $\phi$  em função de  $\log \omega$  (Figura 2.9). Esta representação, normalmente é denominada por diagrama de Bode, permite identificar mais facilmente as várias contribuições do sistema e as frequências a que elas se manifestam. Sendo muito utilizado na representação dos resultados obtidos em estudos de corrosão em revestimentos híbridos, o gráfico de Bode é outro método de apresentação das medidas de impedância [24][27][76][83][95].

Figura 2.9 - Gráfico de Bode.



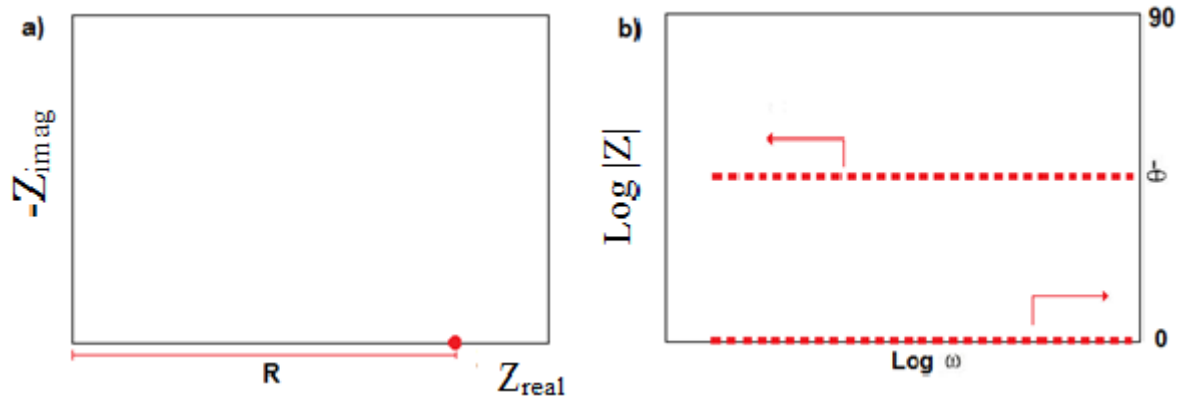
Fonte: [83] e [95].

Legenda: (a) representação do gráfico de Bode em coordenadas polares,  $\log |Z|$ ; (b) representação do gráfico de Bode em ângulo de fase  $\phi$  em função de  $\log \omega$ .

O gráfico de Bode mostrado na Figura 2.10 para um circuito elétrico RC simples mostra explicitamente informações de frequência, ao contrário do gráfico de Nyquist [95].

Um comportamento típico para os gráficos de Nyquist e Bode para um circuito com apenas um resistor é mostrado na Figura 2.10 [24][84][83][96].

Figura 2.10 - Gráficos de Nyquist e Bode para um circuito com um resistor.



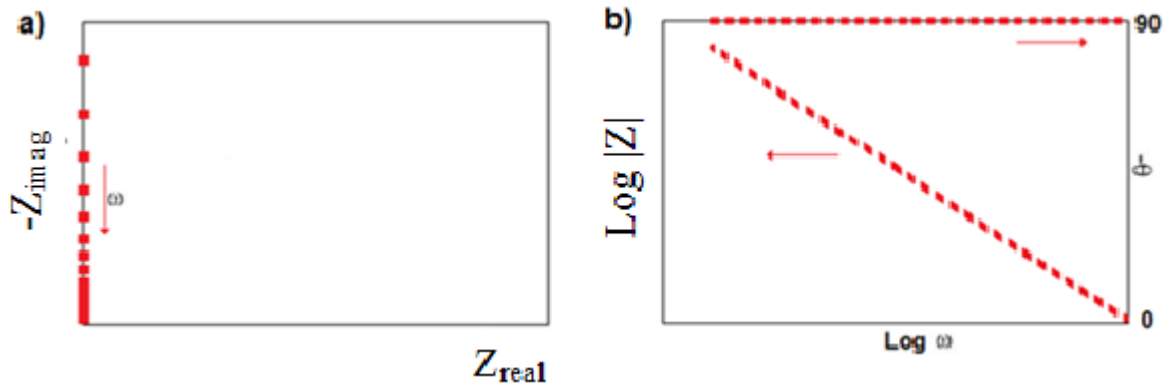
Fonte:[16],[84] e [96].

Legenda: (a) gráfico de Nyquist para um circuito com um resistor; (b) gráfico de Bode para um circuito com um resistor.

Na Figura 2.10 (a) a distância da origem ao ponto da impedância do resistor corresponde ao valor real de impedância, que também é o valor da resistência. Na Figura 2.10 (b) observa-se o ângulo da curva de fase no eixo direito de  $0^\circ$ , tratando-se de um resistor; e com a curva da impedância, observa-se no eixo esquerdo o valor do módulo da impedância para este resistor [24][84][96].

O comportamento típico para os gráficos de Nyquist e Bode para um circuito com apenas um capacitor é mostrado na Figura 2.11 [24][84][96].

Figura 2.11 - Gráficos de (a) Nyquist e (b) Bode para um circuito com um capacitor.



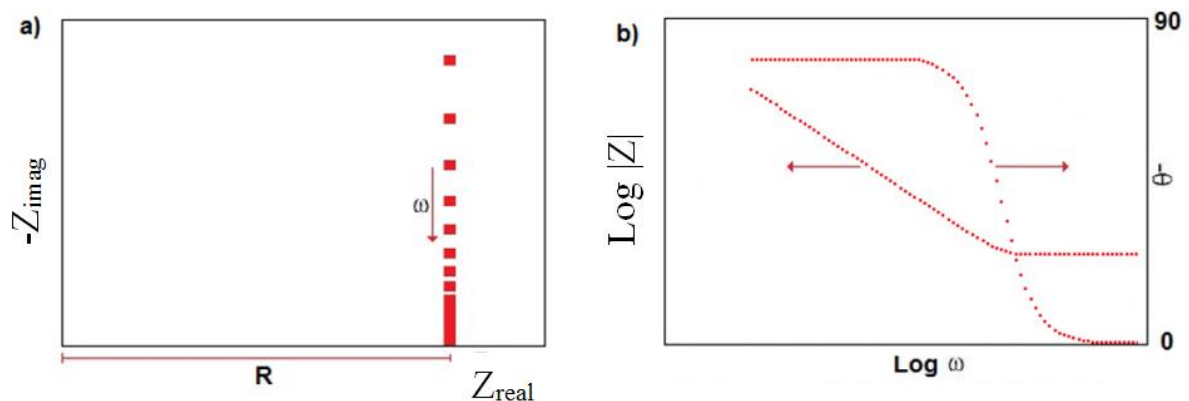
Fonte: [24], [84] e [96].

Legenda: (a) gráfico de Nyquist para um circuito com um capacitor; (b) gráfico de Bode para um circuito com um capacitor.

Na Figura 2.11 (a) não há um deslocamento da curva sobre o eixo  $x$  pois não existe um valor de resistência para este circuito. Na Figura 2.11 (b) nota-se o deslocamento da curva em  $-90^\circ$ , tratando-se de um capacitor [24][84][96].

O comportamento das curvas para os gráficos de Nyquist e Bode para circuitos RC (Figura 2.6) é representado nas Figuras 2.12 e 2.13, série e paralelo respectivamente [24][84][96].

Figura 2.12 - Gráficos de Nyquist e Bode para um circuito com um resistor e um capacitor em série.



Fonte: [24], [84] e [96].

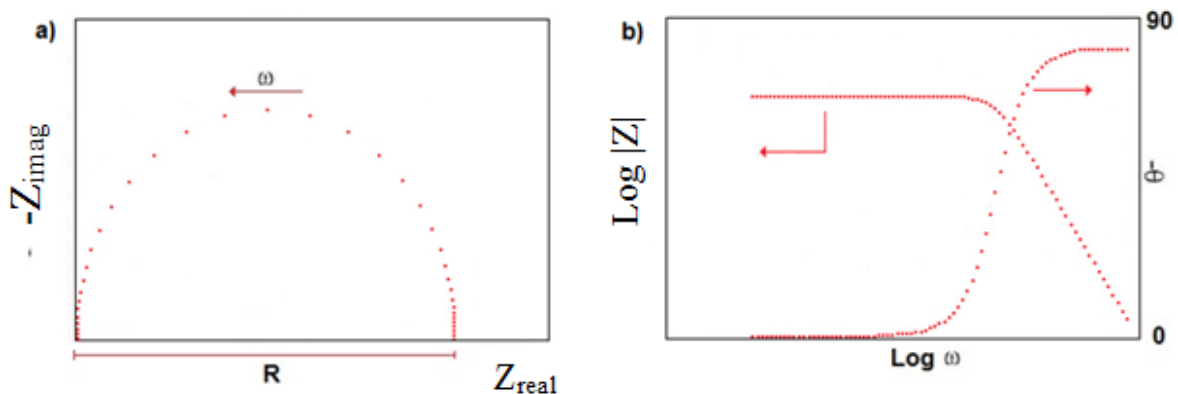
Legenda: (a) gráfico de Nyquist para um circuito com um resistor e um capacitor em série; (b) gráfico de Bode para um circuito com um resistor e um capacitor em série.

É possível observar nos gráficos de (a) Nyquist 2.12 e (b) Bode 2.12 que agora ocorre união das partes. Na Figura 2.12 (a) a resistência é representada pela distância da origem até um determinado ponto no eixo  $x$ , e a curva representa a característica de um capacitor. Na

Figura 2.12 (b), a curva de ângulo de fase apresenta um valor inicial de  $0^\circ$ , o que indica a presença de um resistor, e um valor de  $-90^\circ$ , referente a um capacitor [24][84][96].

É possível observar nos gráficos de Nyquist (a) e Bode (b) a associação em paralelo do resistor e capacitor. Na Figura 2.13 (a) tem-se um semicírculo, onde a distância entre os pontos no eixo  $x$  representa o valor da resistência, já no de Bode, Figura 2.13 (b) a curva do ângulo de fase apresenta inicialmente um ângulo de  $-90$ , indicando um capacitor, e após a inflexão um ângulo zero indicando a resistência [24][84][96].

Figura 2.13 - Diagrama de Nyquist e Bode para um circuito com um resistor e um capacitor em paralelo.



Fonte: [16], [84] e [96].

Legenda: (a) gráfico de Nyquist para um circuito com um resistor e um capacitor em paralelo; (b) gráfico de Bode para um circuito com um resistor e um capacitor em paralelo.

Os circuitos mostrados até aqui, são circuitos simples que dificilmente são apresentados na prática. Para sistemas eletroquímicos mais complexos, como os metais revestidos, são necessários circuitos equivalentes mais completos em que a impedância do sistema é caracterizada pela capacitância e resistência do recobrimento [24][83].

A capacitância do recobrimento,  $C_R$ , determina a permeabilidade de água no recobrimento. Quando os sistemas eletroquímicos reais não apresentarem um comportamento ideal, nos respectivos circuitos equivalentes é utilizado um elemento de fase constante (CPE) para representar a capacitância de um capacitor não ideal. A resistência do recobrimento,  $R_v$ , é considerada como a resistência à penetração da solução eletrolítica contendo os agentes corrosivos, através dos poros e defeitos do recobrimento e varia com o tempo de exposição à solução eletrolítica. Resistência da camada de óxido,  $R_o$ , é a resistência à penetração da solução eletrolítica na camada de óxido existente entre a liga e o recobrimento, e caracteriza a estabilidade da liga à corrosão [24][76][84][88].

Neste trabalho, temos o sistema eletroquímico de uma liga de Al anodizado, com aplicação do inibidor de corrosão revestido de verniz. Serão utilizados circuitos equivalentes que melhor se adequem a estes sistemas com base na literatura existente, para modelar e interpretar os dados obtidos através de EIE ao longo da exposição das amostras de Al na solução eletrolítica corrosiva.

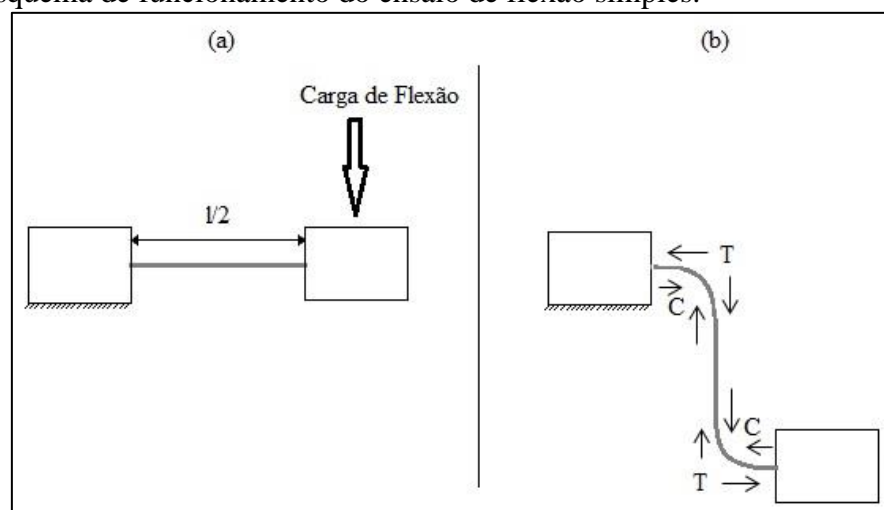
## 2.7 Técnicas de Caracterização

### 2.7.1 Análise Mecânico-Dinâmica (AMD)

AMD é uma técnica utilizada para medir as propriedades mecânicas de uma vasta gama de materiais em função do tempo, temperatura e frequência, à medida que são deformadas sob tensão periódica [97].

Um dos ensaios que é realizado na AMD é o ensaio de flexão simples (mostrado na Figura 2.13), que consiste em fixar o corpo de prova com uma garra de suporte fixo à uma distância  $\frac{l}{2}$  (Figura 2.14 (a)), sendo que a carga de flexão é elevada lentamente deformando o corpo de prova, a qual é aplicada na outra extremidade do corpo pelo suporte móvel (Figura 2.14 (b)). Neste ensaio, parte da amostra é tracionada e parte é comprimida. O módulo de elasticidade é obtido por meio deste ensaio e caracteriza a rigidez do material [20].

Figura 2.14 - Esquema de funcionamento do ensaio de flexão simples.



Fonte: O autor, 2015.

No modo Multi-Tensão/Deformação, a frequência e a temperatura são mantidas constantes, e as propriedades elásticas são monitorizadas conforme a tensão ou a deformação

é variada. Este modo é utilizado principalmente para identificar a gama elástica linear. No modo Força Controlada/Taxa de Deformação, a temperatura é mantida constante enquanto a força ou tensão formam uma rampa, em uma taxa constante. Este modo é utilizado para gerar gráficos de tensão/deformação para obter o Módulo de Young (módulo de elasticidade) do material. Alternativamente, a tensão pode ser mantida constante com uma rampa de temperatura enquanto a deformação é monitorizada [20].

O teste mecânico-dinâmico proporciona um método de ensaio sensível para determinar as características de baixa exigência termomecânicas dos materiais como uma função da frequência, da temperatura ou do tempo. O ensaio detecta as propriedades anelásticas do material aplicando uma pequena oscilação de deformação ( $\epsilon$ ), na amostra e mede o resultado que é a tensão ( $\sigma$ ), ou aplica uma tensão periódica e mede a deformação resultante [97][98][99].

O módulo de elasticidade representa a rigidez de um material não elástico e mostra a quantidade de energia armazenada na mesma. A rigidez ( $k$ ) de uma amostra é definida pela força aplicada dividida pela amplitude de deformação. A rigidez de um material é uma propriedade extrínseca que depende da sua geometria e relaciona-se com o módulo de elasticidade, através da Equação 2.23 [97][98][99].

$$E = k(GF) = k \left( \frac{l}{A} \right) \quad (2.23)$$

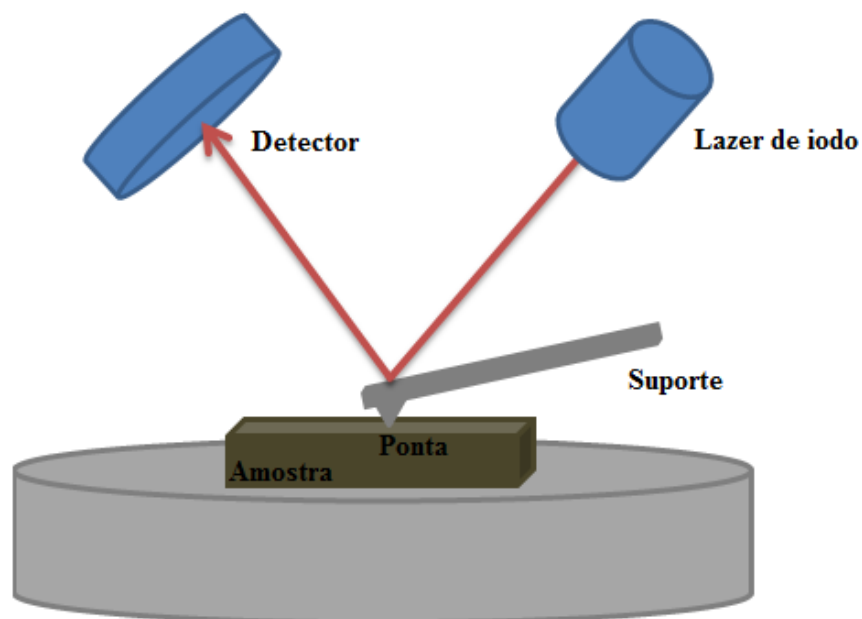
Onde  $E$  é o módulo de elasticidade,  $GF$ , fator de geometria, é relatado para amostras retangulares como sendo o comprimento ( $l$ ) dividido pela área da seção transversal ( $A$ ) da amostra. Durante os ensaios experimentais, o instrumento mede os sinais brutos de força, amplitude de deformação, e ângulo de fase ( $\phi$ ). A força motriz para este aparelho varia entre 0.0001N e 18N. Os testes usam as amplitudes de deformação para calcular a rigidez complexa  $k_n$  que em conjunto com o ângulo de fase ( $\phi$ ) será usada para calcular a rigidez de armazenamento,  $k_0$  e a rigidez de perda,  $k''$ . O instrumento calcula os módulos de elasticidade e de perda, que mostram a energia dissipada durante os ciclos de carga em forma de calor, multiplicando-se as medidas de rigidez pelo  $GF$  apropriado [98].

### 2.7.2 Microscopia de Força Atômica (MFA)

A MFA é capaz de fazer imagens de topografia de superfície com alta resolução em uma ampla gama de materiais, e opera através do posicionamento de uma ponta próxima à superfície. Um sensor de ponta muito fina montada sobre um suporte móvel (do inglês *cantilever*), o qual se movimenta ao longo da superfície da amostra, interage com ela através dos princípios de repulsão atômica. Um feixe de laser é emitido sobre a parte superior do sensor, que é espelhada, refletindo e ampliando o sinal, que é detectado por um fotodetector, relatando os desvios do sensor. A intensidade da força de interação sensor-superfície varia de acordo com a morfologia da superfície, variando a deflexão do sensor e, conseqüentemente, a região a ser atingida no fotodetector [56][96][100].

Através do sinal de deflexão, o suporte piezoelétrico da amostra é acionado deslocando verticalmente a amostra, de modo a manter a intensidade da força de interação sensor-superfície constante com o valor de referência. Quando o sensor é colocado em contato com a superfície da amostra a sua deflexão é monitorada pelo movimento do suporte piezoelétrico. Esta deflexão pode ser usada para calcular as forças de interação entre a sonda e a amostra [96][100]. A Figura 2.15 ilustra o mecanismo de atuação de um MFA.

Figura 2.15 - Princípio de funcionamento de um MFA.



Fonte: O autor, 2015.

### 2.7.3 FT-IR

FT-IR é usada para identificar compostos químicos, principalmente grupos orgânicos, na amostra a ser utilizada. Os compostos são identificados através dos níveis vibracionais de cada ligação química. Quando uma molécula recebe radiação eletromagnética com a mesma energia de seu estado vibracional ou rotacional, esta luz é absorvida. A técnica consiste na emissão de um feixe de radiação infravermelho pela amostra a ser analisada, onde a quantidade de energia transmitida é registrada. O comprimento de onda do feixe é variado ao longo da faixa de interesse (geralmente entre 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ ) [96].

### 2.7.4 DRX

A difração de raios X (DRX) é uma técnica usual analítica não destrutiva que permite obter informações sobre a estrutura cristalina de pó ou de sólidos. Identifica e determina quantitativamente as fases cristalinas presentes nas amostras [44][50][56][96][101].

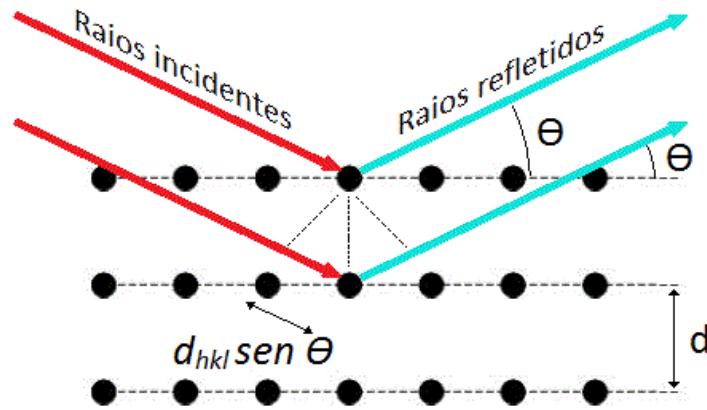
A DRX consiste basicamente na interação de um feixe de raios X com os átomos de uma célula cristalina. O feixe é refletido sem modificação considerável de seu comprimento de onda com uma diferença de fase associada ao espaçamento dos átomos. Planos de difração existem em diferentes orientações, cada uma com espaçamento  $d$ . Quando um feixe com comprimento de onda ( $\lambda$ ) incide nos planos de um cristal em um ângulo  $\theta$ , a difração construtiva ocorre quando a distância percorrida pelos raios refletidos por sucessivos planos difere de um número de comprimentos de onda  $n$  [44][50][96][101]. Essa condição de interferência construtiva é chamada de Lei de Bragg definida pela Equação 2.24 e representada pelo esquema da Figura 2.16 [44][50][56][96][101].

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (2.24)$$

Onde  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação,  $d$  é o espaçamento dos átomos (distância entre os planos atômicos) e  $\theta$  o ângulo de difração de Bragg.



Figura 2.16 - Esquemática dos planos de difração e a relação de Bragg para o espaçamento entre planos.



Fonte: O autor, 2015.

A partir da lei de Bragg é possível determinar a posição do pico de difração e parâmetros como a distância entre as camadas, o tamanho dos cristais e o grau de cristalização [56].

A técnica de DRX possui grande aplicação em diversos campos da engenharia. Além da sua característica principal, obtenção de informações a respeito do arranjo cristalino estabelecido entre os átomos do material analisado, existem inúmeras outras aplicações que podem ser derivadas desta, como a determinação de texturas no material (orientação de cristalitos), grau de encruamento, determinação de espessura de filmes, entre outros [101].

### 3 METODOLOGIA

Este Capítulo descreve a metodologia empregada no decorrer do trabalho. Todos os ensaios foram realizados em diferentes laboratórios de dependência da Universidade Federal do Pampa Campus Bagé, localizado na Avenida Maria Anunciação Gomes de Godoy, nº1650 - Bairro Malafaia - Bagé - RS.

#### 3.1 Preparação das amostras

Esta etapa foi realizada no Laboratório de Engenharia de Energias (Lab 1104).

Embalagens de Al de refrigerantes do mesmo lote (40506P110314 569) foram compradas em um supermercado da região, esvaziadas e lavadas com água corrente à temperatura ambiente. Em seguida essas embalagens foram cortadas de modo que ficassem em formato de folhas e lixadas com lixas d'água de granulometria de 120 até 600 mesh e com água destilada removendo a camada de recobrimento existente. As folhas foram secas com papel absorvente e cortadas em amostras retangulares. Amostras cortadas em dimensões de 4,0 x 3,0 cm foram destinadas para os ensaios eletroquímicos (PP e EIE) e as cortadas em dimensões 3,5 x 1,3 cm foram destinadas para os ensaios mecânicos (AMD).

A Figura 3.1 mostra um fluxograma sucinto de metodologia de preparação das amostras para realização das anodizações, aplicação do inibidor natural de corrosão e do recobrimento.

Figura 3.1 - Fluxograma de metodologia de preparação das amostras.



Fonte: O autor, 2015.

### 3.2 Anodização

Esta etapa foi realizada no Lab 1104.

Para anodização de um único lado da placa, todas as amostras que foram anodizadas foram fixadas com resina acrílica (Poxipol) em placas de policarbonato nas dimensões de 4,0 x 4,0 cm (Figura 3.2), sendo que 0,5 cm das amostras de Al ficaram fora da colagem, já que um contato elétrico para realização da anodização é necessário.

Figura 3.2 - Amostra fixada com resina acrílica (Poxipol) em placas de policarbonato.



Fonte: O autor, 2015.

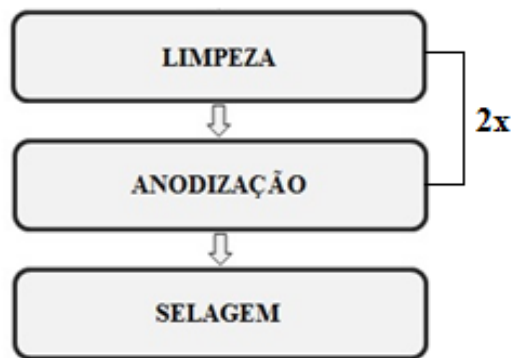
As amostras foram limpas, para remover o óxido formado espontaneamente na liga de Al, utilizando ataque alcalino com uma solução de hidróxido de sódio NaOH 0,5% (CAS 1310-73-2) (Proquímicos) à 50 °C por 2 minutos (Figura 3.4 (a)) e ativação ácida com uma solução de ácido nítrico, HNO<sub>3</sub> 2,5% (CAS 7697-37-2) (Aldrich) à temperatura ambiente por 2 min (Figura 3.4 (b)).

As amostras foram anodizadas utilizando uma fonte elétrica ajustada à densidade de corrente de 0,015 A/cm<sup>2</sup>, com aplicação de uma tensão de 18,5 V à temperatura ambiente (Figura 3.4 (c)). A solução eletrolítica utilizada foi uma solução de ácido sulfúrico, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1,5% (CAS 9664-93-9) (Aldrich) com adição de Al metálico em pó (15 g/L) (Synth). O metal

a ser anodizado (ânodo) foi uma liga de Al comercialmente utilizada na produção de latas de refrigerante devidamente tratada conforme fluxograma representado na Figura 3.1. O contra-eletrodo foi um fio de platina. O metal e o fio de platina são mostrados na Figura 3.4 (d), em que no polo positivo da fonte será conectado o metal e no polo negativo o fio de platina.

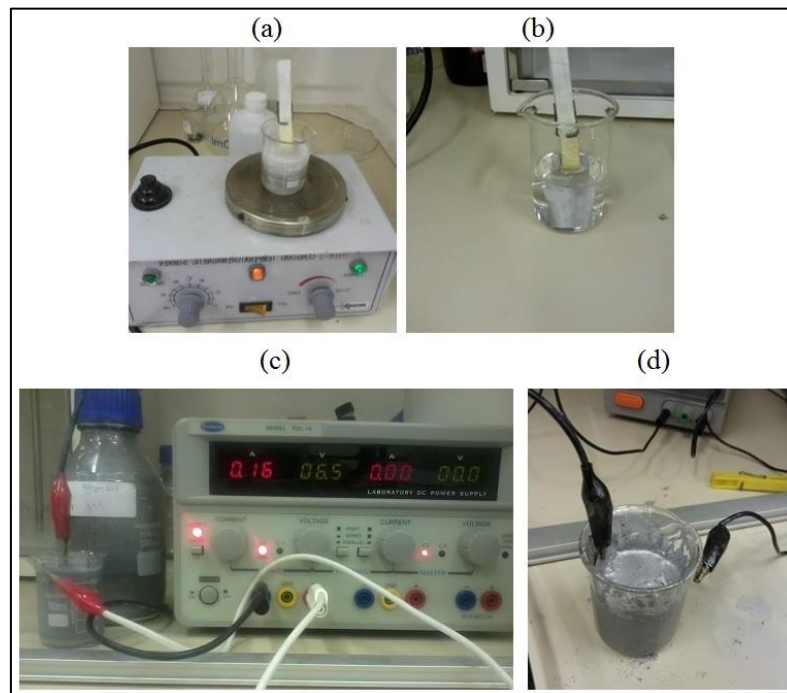
A Figura 3.3 mostra o fluxograma sucinto de metodologia do processo de anodização e, em seguida, a Figura 3.4 mostra as ilustrações correspondentes às etapas do processo.

Figura 3.3 – Fluxograma sucinto de metodologia do processo de anodização.



Fonte: O autor, 2014.

Figura 3.4 - Ilustrações das etapas do processo de anodização.



Fonte: O autor, 2015.

Legenda: (a) primeira etapa da limpeza: ataque alcalino; (b) segunda etapa da limpeza: ativação ácida; (c) anodização com fonte elétrica; (d) imersão do ânodo e do eletrodo de referência na solução eletrolítica.

Variou-se o tempo de anodização em 15, 20 e 30 minutos. Os processos de limpeza e anodização foram realizados duas vezes consecutivas para cada placa, com intuito de formar um óxido o mais uniforme possível. Subsequentemente, as placas foram seladas em água fervente por 5 minutos.

Para que se obtenha um crescimento do óxido o mais uniforme possível, a anodização foi realizada variando-se a tensão e mantendo-se a corrente constante durante todo o processo, já que a taxa de crescimento do óxido é dependente da corrente e deseja-se que essa taxa seja constante [49].

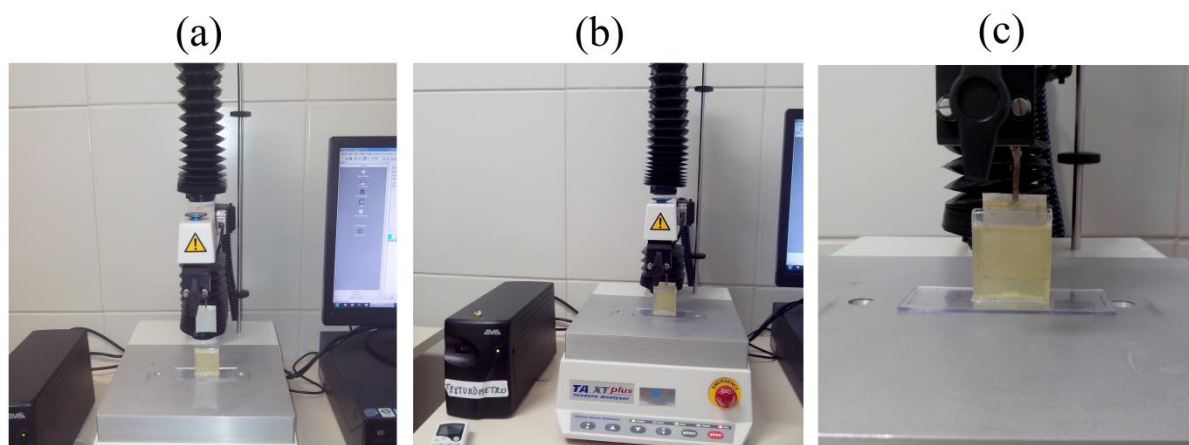
### **3.3 Aplicação do recobrimento**

A aplicação do recobrimento de verniz foi realizada em dois Laboratórios do campus. A etapa de imersão foi realizada no Laboratório de Engenharia de Alimentos (Lab 1110) e a etapa de cura no Laboratório de Engenharia de Alimentos (Lab 1109). O verniz utilizado foi uma resina epoxifenólica (IS 020 epoxifenólico) como recobrimento e foi fornecido pela Indústria de Embalagens Ibirité, produtora de embalagens metálicas para alimentos. Para sua aplicação, primeiramente as amostras anodizadas foram cuidadosamente descoladas da placa de policarbonato de modo que reste a menor quantidade possível de solda plástica na amostra de Al, pois a cura do verniz é feita em alta temperatura causando o amolecimento da mesma e interferindo na aplicação do recobrimento de verniz.

O recobrimento de verniz foi aplicado sobre as amostras anodizadas. O método de aplicação do verniz nas amostras foi realizado por imersão. A técnica de imersão foi feita utilizando um texturômetro (Extralab Brasil TA.XT.plus Texture analyser, EUA). Sendo a taxa de imersão e emersão de 50 mm/min com período de imersão de 1 min. A cura do revestimento foi efetuada em três etapas, obedecendo a seguinte sequência: 60 minutos a temperatura ambiente, 10 minutos a 190 °C e 10 minutos a 210 °C [102], [103] em forno mufla marca Quimis®.

A Figura 3.5 mostra a imersão de uma amostra no recobrimento de verniz, em que (a) mostra a amostra preparada para imersão, (b) a amostra imersa e (c) a ampliação da fotografia mostrando a amostra imersa.

Figura 3.5 - Imersão de uma amostra no recobrimento de verniz.



Fonte: O autor, 2015.

Legenda: (a) mostra a amostra preparada para imersão, (b) a amostra imersa e (c) ampliação mostrando a amostra imersa.

### 3.4 Etapas para obtenção do extrato de *Solidago chilensis* Meyen

Nesta seção são apresentadas as etapas realizadas para obtenção do extrato da planta *Solidago chilensis*, desde a escolha da espécie utilizada até a metodologia de preparação do extrato bruto da mesma.

#### 3.4.1 Escolha da espécie de planta

Em um estudo preliminar desenvolvido por nosso grupo de pesquisa verificou-se a eficiência anticorrosiva de diferentes extratos de plantas como inibidores de corrosão. Estudou-se extratos provindos de plantas como *Baccharis trimera* (carqueja), *Sideroxylon obtusifolium* (caronilha) e *Solidago chilensis* Meyen (arnica), os quais foram analisados em amostras de diferentes materiais (Al, Mg e Fe) através da técnica de PP. A seleção do inibidor natural para este trabalho foi feita de acordo com a melhor eficiência anticorrosiva obtida em Al. O extrato de *Solidago chilensis* atuou melhor como inibidor de corrosão em Al e foi selecionado para uso neste trabalho.

#### 3.4.2 Preparação do extrato de *Solidago chilensis* Meyen

Esta etapa foi realizada no Laboratório de Química (Lab 1103). A planta de *Solidago chilensis* Meyen foi coletada no Campus Rural da Universidade da Região da Campanha (URCAMP), na cidade de Bagé, Rio Grande do Sul, Brasil, em agosto de 2012. A planta foi

seca e moída, de acordo com suas respectivas espécies, em temperatura ambiente em um moinho analítico (FISATOM / 801). O extrato foi preparado por maceração com metanol em temperatura ambiente durante quatro vezes consecutivas e cada extração foi efetuada durante um período de quatro dias. Este extrato concentrado foi submetido a um rotaevaporador para obtenção do extrato bruto de sua espécie, como pode ser visto na Figura 3.6.

Figura 3.6 - Obtenção de extrato bruto de *Solidago chilensis* Meyen em rotaevaporador.



Fonte: O autor, 2015.

### 3.4 Preparação da solução inibidora e sua aplicação

Esta preparação foi realizada no Lab1104.

Diferentes quantidades de extrato de *Solidago chilensis* foram dissolvidas em metanol P.A. (CAS 67-56-1) (FMAIA) formando a solução utilizada para imersão. As concentrações das soluções foram de 2,5 g/L, 5,0 g/L e 15,0 g/L.

A aplicação do inibidor nas amostras de Al foi feita da mesma maneira em amostras que passaram por três diferentes tratamentos:

- a) anodização;
- b) anodização com aplicação de recobrimento;
- c) somente aplicação de recobrimento.

Na etapa de anodização, a amostra passou desta etapa para a imersão na solução inibidora durante 4 minutos e permaneceu em repouso no ar ambiente por aproximadamente 2 minutos para evaporação de parte do metanol. Por fim, a amostra foi selada em água fervente por 5 minutos. Quando houve aplicação do recobrimento, a amostra passou para a aplicação do recobrimento conforme descrito na seção 3.3.

Quando houve somente aplicação de recobrimento, a amostra passou somente pelas etapas de lavagem e selagem (descritas na seção da anodização 3.2) para a imersão na solução inibidora feita da mesma forma descrita no parágrafo anterior e então foi para a etapa de aplicação do recobrimento (seção 3.3).

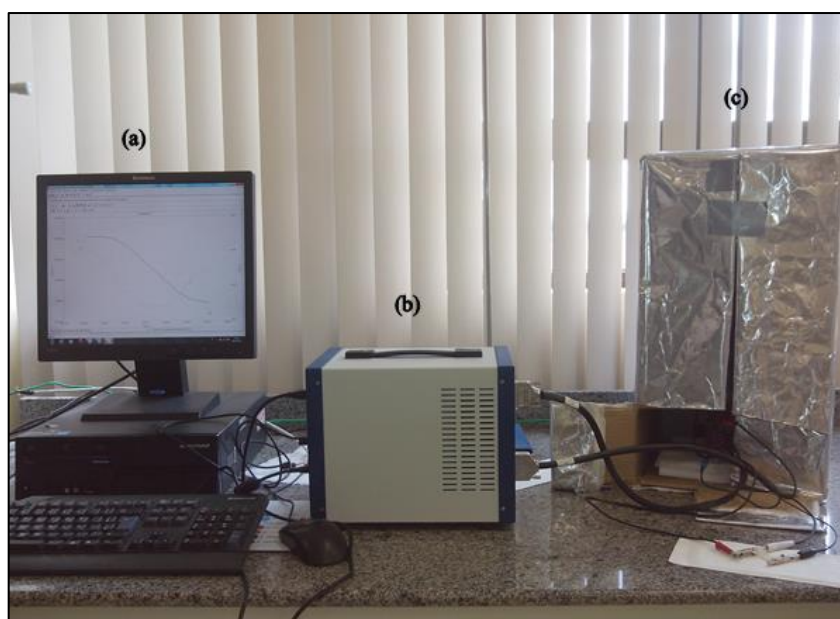
### 3.5 Técnicas Eletroquímicas

As técnicas eletroquímicas foram realizadas no Lab 1104.

Foram realizadas duas técnicas eletroquímicas: PP e EIE.

Os ensaios foram realizados à temperatura ambiente no Potenciostato Gamry Instruments 3000<sup>TM</sup>, EUA (Figura 3.7 (b)). A Figura 3.7 mostra a montagem da aparelhagem utilizada para realização das medidas eletroquímicas, em que utiliza-se além do potenciostato, um computador, para recebimento de dados (a) e uma gaiola de Faraday, para redução de ruídos (c).

Figura 3.7 – Montagem da aparelhagem utilizada para realização das técnicas eletroquímicas.



Fonte: O autor, 2015.

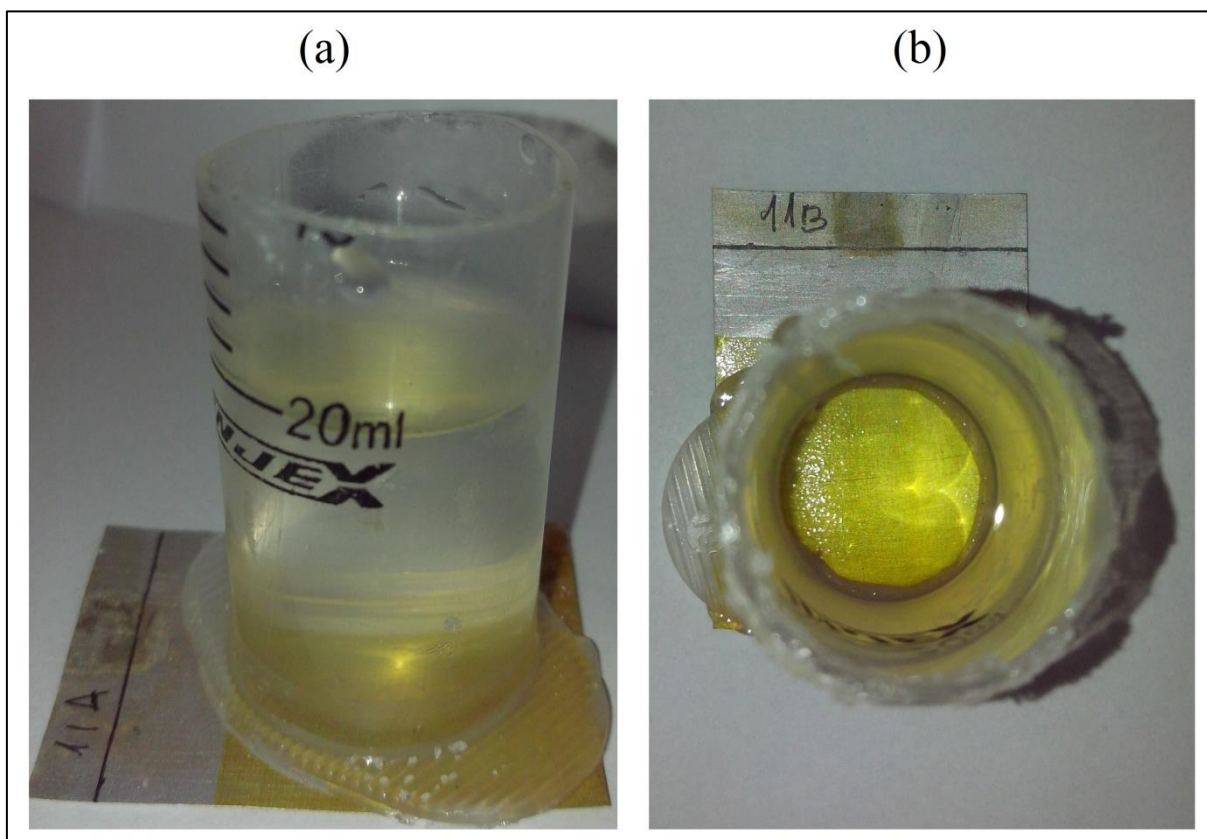
Legenda: (a) computador utilizado para recebimento de dados; (b) Potenciostato Gamry Instruments 3000<sup>TM</sup>, EUA; (c) gaiola de Faraday com célula eletroquímica em seu interior.



Neste trabalho foi utilizado um meio de cloreto de sódio, NaCl 3%p. (CAS 7647-14-5) (Aldrich) acidificado até pH 2,7 para simular o ambiente corrosivo encontrados nos alimentos.

Para a padronização da área exposta à solução eletrolítica foram fixados tubos de seringa de 20 mL (Figura 3.8 (a)) com resina epoxi (Poxipol), delimitando assim uma área de  $3,49\text{cm}^2$  (Figura 3.8 (b)).

Figura 3.8 - Tubos de seringa de 20 mL fixados com solda plástica nas amostras de alumínio.

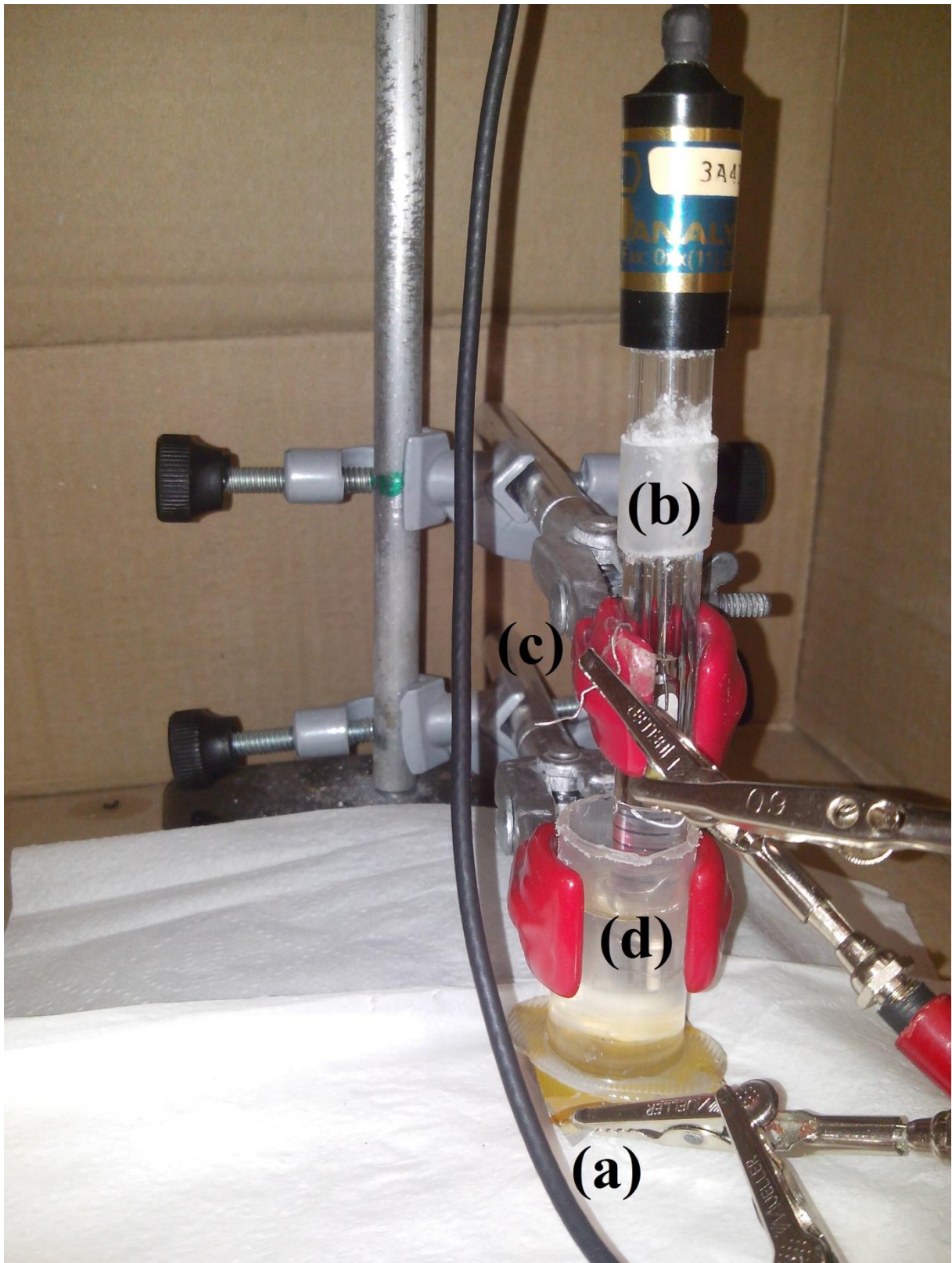


Fonte: O autor, 2015.

Legenda: (a) tubos de seringa de 20 mL fixados em uma amostra; (b) delimitação da área exposta à solução.

A célula eletroquímica utilizada está ilustrada na Figura 3.9, a mesma foi formada por três eletrodos: eletrodo de trabalho (amostra) (Figura 3.9 (a)); eletrodo de referência (prata/cloreto de prata ( $\text{Ag}/\text{AgCl}_2$ ) saturado) (Figura 3.9 (b)) e contra-eletrodo (fio de platina em espiral) (Figura 3.9 (c)). A solução eletrolítica utilizada foi uma solução de cloreto de sódio (CAS 7647-14-5 (Aldrich) (Figura 3.9 (d)) e foi utilizada para preencher 10 mL dos tubos de seringa entrando em contato com a amostra de Al. O eletrodo de referência juntamente com o fio de platina foram mergulhados nessa solução. Por fim, foram feitos os contatos elétricos dos eletrodos com o equipamento.

Figura 3.9 - Célula eletroquímica utilizada nos ensaios eletroquímicos.



Fonte: O autor, 2015.

Legenda: (a) eletrodo de trabalho; (b) eletrodo de referência; (c) contra-eletrodo; (d) solução eletrolítica utilizada.

### **3.5.1 PP**

O teste realizado foi o de varredura potencioestática, com um potencial inicial de -0,4 mV/s e final de 1,4 mV/s, estes valores foram escolhidos a partir do diagrama de Pourbaix para o Al, considerando o pH do eletrodo de referência. A taxa de varredura foi de 10 mV/s, o período de amostragem foi de 1s. O teste foi realizado em triplicata.

### **3.5.2 EIE**

Os testes de EIE foram concluídos ao longo de 216 horas e medidos a cada aproximadamente 24 horas. A frequência inicial foi de 100 kHz e a frequência final de 0,05 Hz. O potencial de circuito aberto foi 30 mV/ms. O teste foi realizado em triplicata.

## **3.6 Técnicas de caracterização**

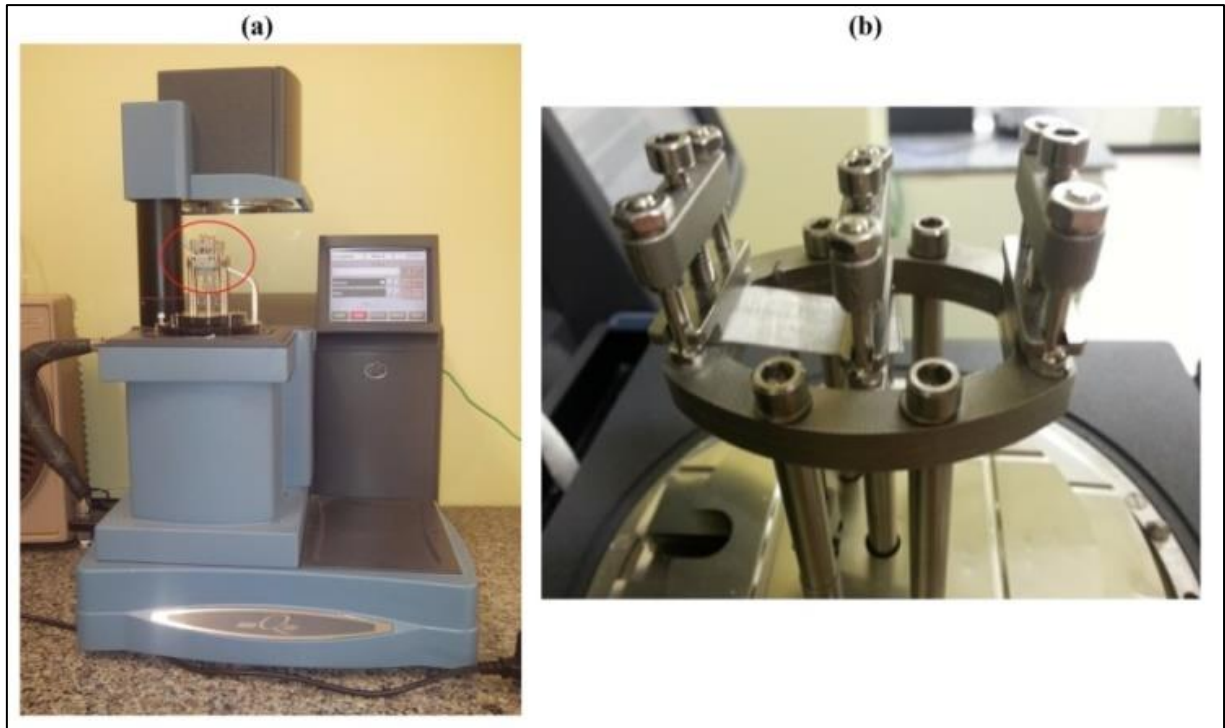
As técnicas de caracterização dos tratamentos utilizados são descritas nas seções a seguir.

### **3.6.1 AMD**

Esta técnica foi realizada no Lab 1104.

A análise foi realizada com testes de flexão simples no equipamento Q800 da TA Instruments (Figura 3.10 (a)), as amostras foram fixadas em uma das extremidades e flexionada na outra como mostra a Figura 3.10 (b).

Figura 3.10 - Equipamento Q800 da TA Instruments de ADM.



Fonte: O autor, 2015.

Legenda: (a) equipamento Q800 da TA Instruments;(b) amostras fixada em uma das extremidades e flexionada na outra.

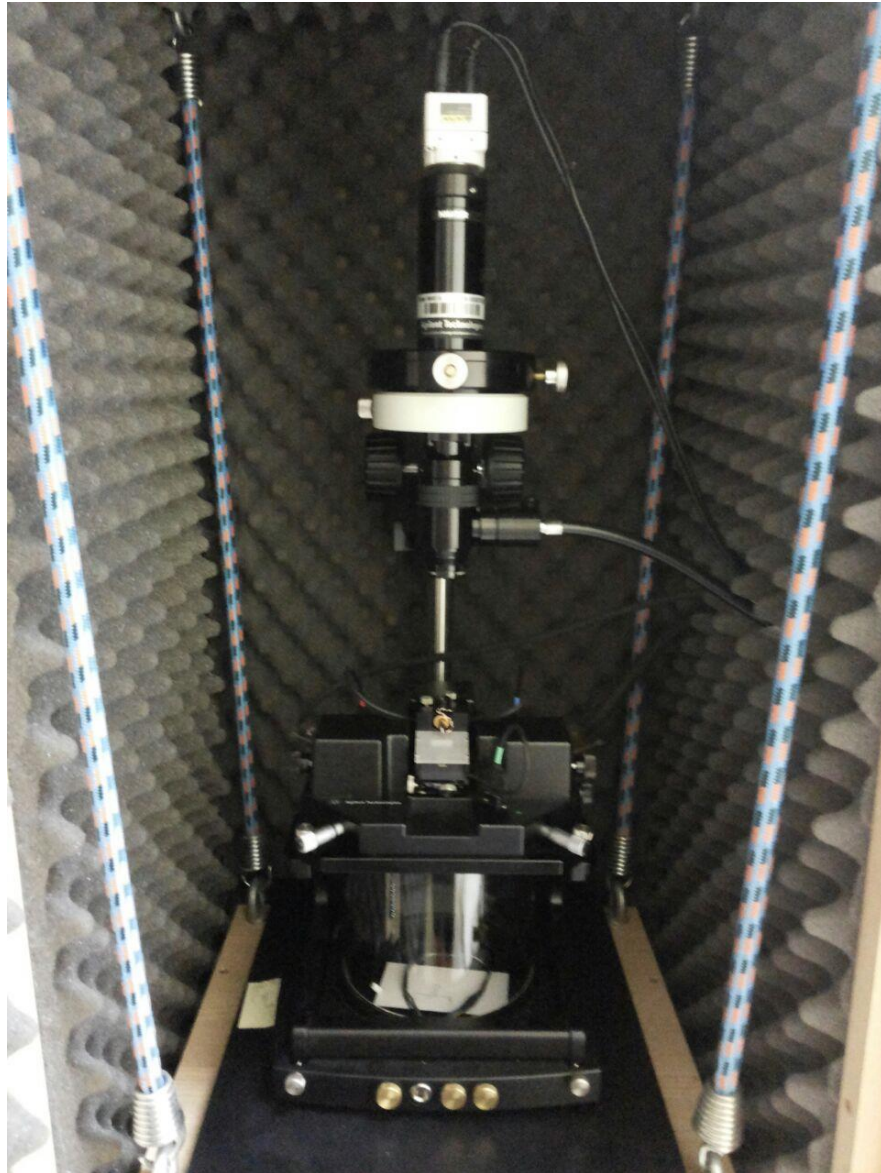
Para executar este teste, o modo de força controlada foi utilizado para obter uma curva tensão-deformação. A rampa de força foi iniciada em 3 N/min até chegar a 18N.

### 3.6.2 MFA

A técnica de MFA foi realizada no Laboratório de Física (Lab 1101).

Imagens de MFA foram obtidas para avaliação da topografia das amostras anodizadas, anodizadas com recobrimento e anodizadas com recobrimento e inibidor, para determinar suas morfologias superficiais. O equipamento utilizado foi o Agilent 5500, EUA mostrado na Figura 3.11. Foi utilizado o modo de não contato, uma ponta PPP-NCL e frequência de ressonância de 162kHz.

Figura 3.11 - Microscópio de Força Atômica utilizado para a análise morfológica das amostras.



Fonte: O autor, 2015.

### 3.6.3 FT-IR

A FT-IR foi realizada no Lab 1103.

A análise foi realizada no espectrofotômetro de infravermelho (Perkin Elemer Spectrum Two, USA) mostrado na Figura 3.12 pelo método universal de refletância total atenuada (com sigla na língua inglesa – UATR) para determinar a composição do inibidor e do recobrimento e suas estabilidades no sistema.

Figura 3.12 - Espectrofotômetro de infravermelho utilizado na caracterização química das amostras.



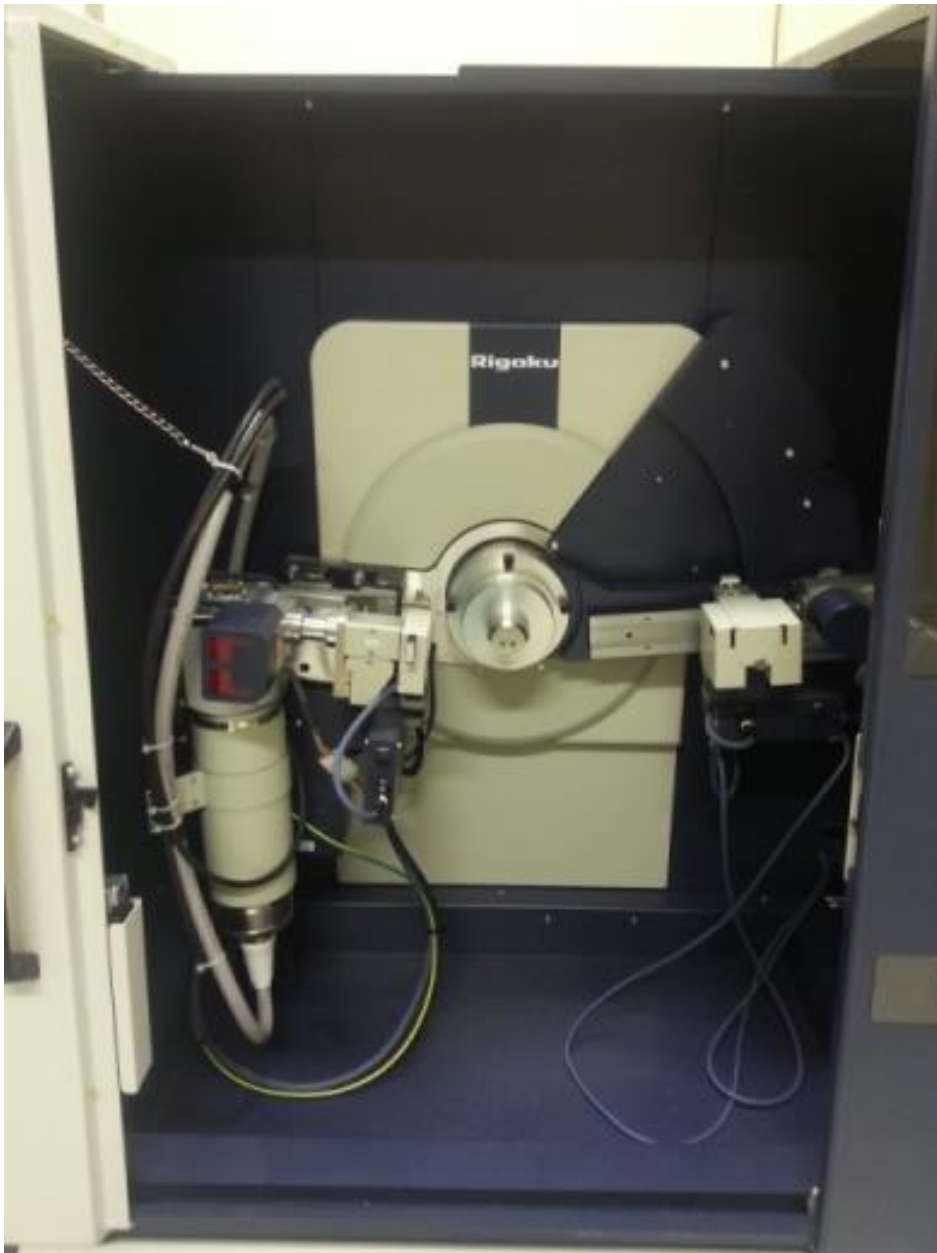
Fonte: O autor, 2015.

### 3.6.4 DR-X

A DR-X foi realizada no Lab 1101.

A análise foi realizada no difratômetro de raios X, no equipamento Rigaku ULTIMA IV, JP mostrado na Figura 3.13, com radiação  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda=1,54060\text{\AA}$ ) pelo método de focalização Bragg Brentano, com um intervalo angular:  $20^\circ$  a  $55^\circ$  (2) e passo de varredura de  $0,02^\circ$  com 5s de tempo de integração.

Figura 3.13 - Difratorômetro de Raio X utilizado na caracterização da estrutura cristalina das amostras.



Fonte: O autor, 2015.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

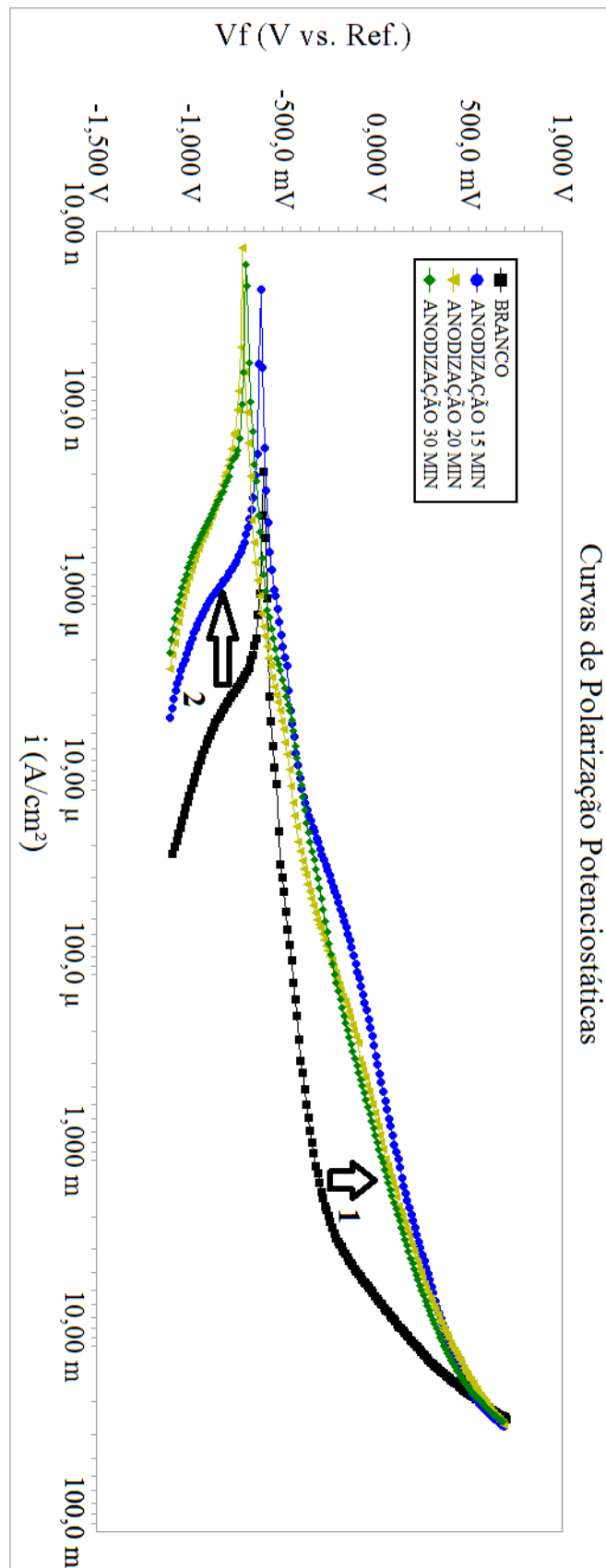
Neste capítulo, são apresentados resultados e discussões das análises de PP, EIE e AMD, MFA, FT-IR e DR-X.

### 4.1 PP

Os resultados de PP de amostras de Al anodizado indicaram que a anodização de 15 min obteve as melhores condições. A Figura 4.1 mostra que, o potencial de corrosão da amostra anodizada por 15 min é deslocado para valores mais positivos em relação à amostra em branco, bem como em relação às amostras anodizadas por 20 e 30 minutos. A diminuição da densidade de corrente pode ser observado em todos os tempos de anodização relacionadas com o branco, sugerindo uma maior proteção à oxidação do metal dada pela anodização. A razão do tempo de anodização ter influenciado no potencial de corrosão das amostras, pode ter ocorrido pela instabilidade do óxido conforme aumento da sua espessura, dando lugar para o aparecimento de corrosão localizada (pites). Além disso, houve deslocamento das regiões anódicas para potenciais mais positivos (seta 1) e catódicas para menores densidades de corrente (seta 2) em todas as amostras anodizadas em relação à amostra branco indicando a provável formação de um filme pela anodização na superfície do substrato de Al.



Figura 4.1 – Perfis de curvas de PP para amostras anodizadas por 15, 20 e 30 minutos e a amostra branco.



Fonte: O autor, 2015.

As amostras de Al que passaram pela imersão em soluções contendo diferentes concentrações de inibidor de corrosão (2,5, 5 e 15 g/L de metanol) indicaram que a amostra imersa na solução mais concentrada obteve as melhores condições para proteção contra corrosão. A Figura 4.2 mostra que, o potencial de corrosão da amostra imersa na solução mais concentrada deslocou-se para valores mais positivos em relação às amostras imersas em soluções menos concentradas. A diminuição da densidade de corrente pode ser observada em todas as amostras imersas no inibidor relacionadas com a amostra branco, sugerindo uma maior proteção à oxidação do metal. Além disso, houve maior deslocamento da região anódica (setas 1) e catódica (seta 2) para valores mais negativos de densidade de corrente na amostra imersa na solução mais concentrada em relação à amostra branco, indicando a função de adsorção do inibidor.

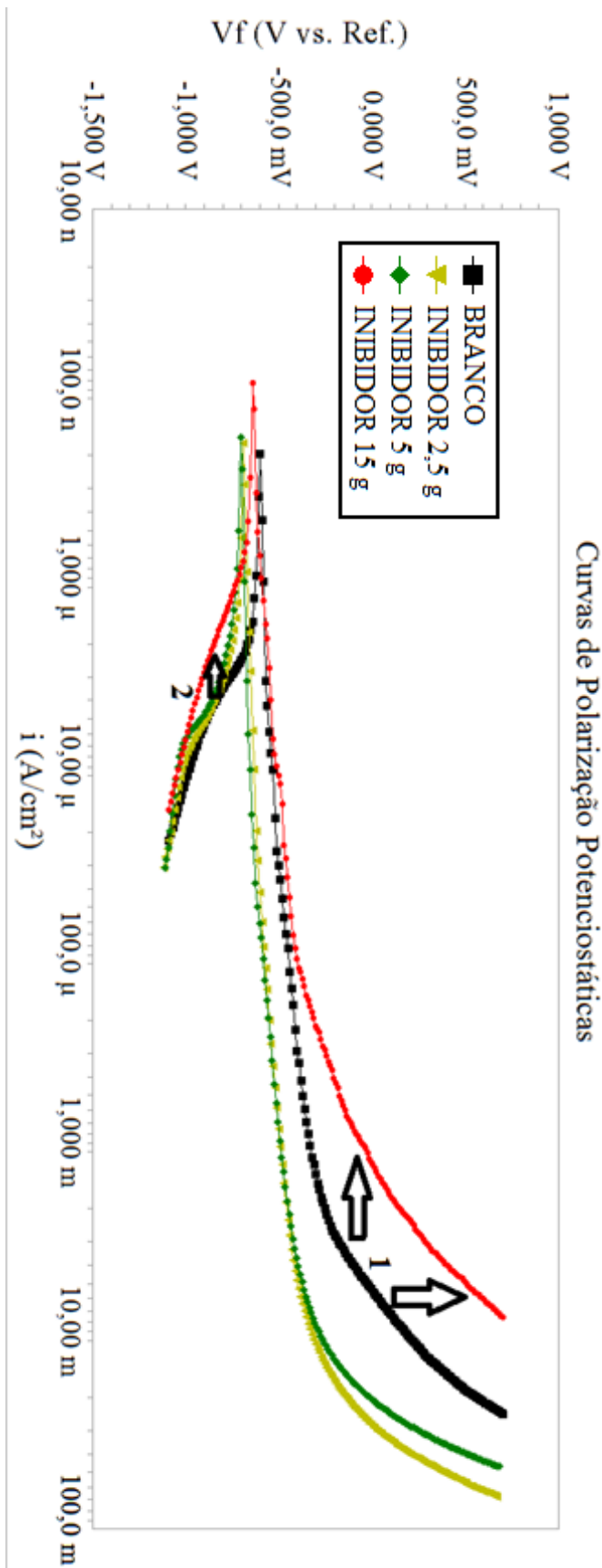
A Figura 4.3 mostra curvas de polarização, em que é possível comparar o comportamento do potencial de corrosão e da corrente entre as amostras: branco; anodizada; com aplicação de inibidor; e anodizada com aplicação de inibidor.

Pode-se notar que, o potencial de corrosão é deslocado para valores mais positivos para as amostras anodizadas com inibidor. Em relação a corrente, um decréscimo pode ser observado para a amostra anodizada com inibidor em comparação com as outras amostras. O deslocamento das curvas nas regiões anódicas (seta 1) e catódicas (seta 2) indica a adsorção do inibidor na superfície do material compósito (metal anodizado), formando um filme [31].

As retas de Tafel foram extrapoladas e os valores da eficiência do inibidor foram calculadas pela Equação 2.5. A melhor eficiência de inibição foi da amostra imersa na solução de maior concentração de inibidor e foi de 92,48%. As amostras anodizadas imersas na mesma solução de inibidor obtiveram uma média de eficiência de 77,23%  $\pm$ 4,11, porém apresentaram menor variação. Este comportamento pode ter ocorrido porque a anodização do metal gera uma camada rugosa na sua superfície o que deve ter auxiliado na aderência do inibidor.

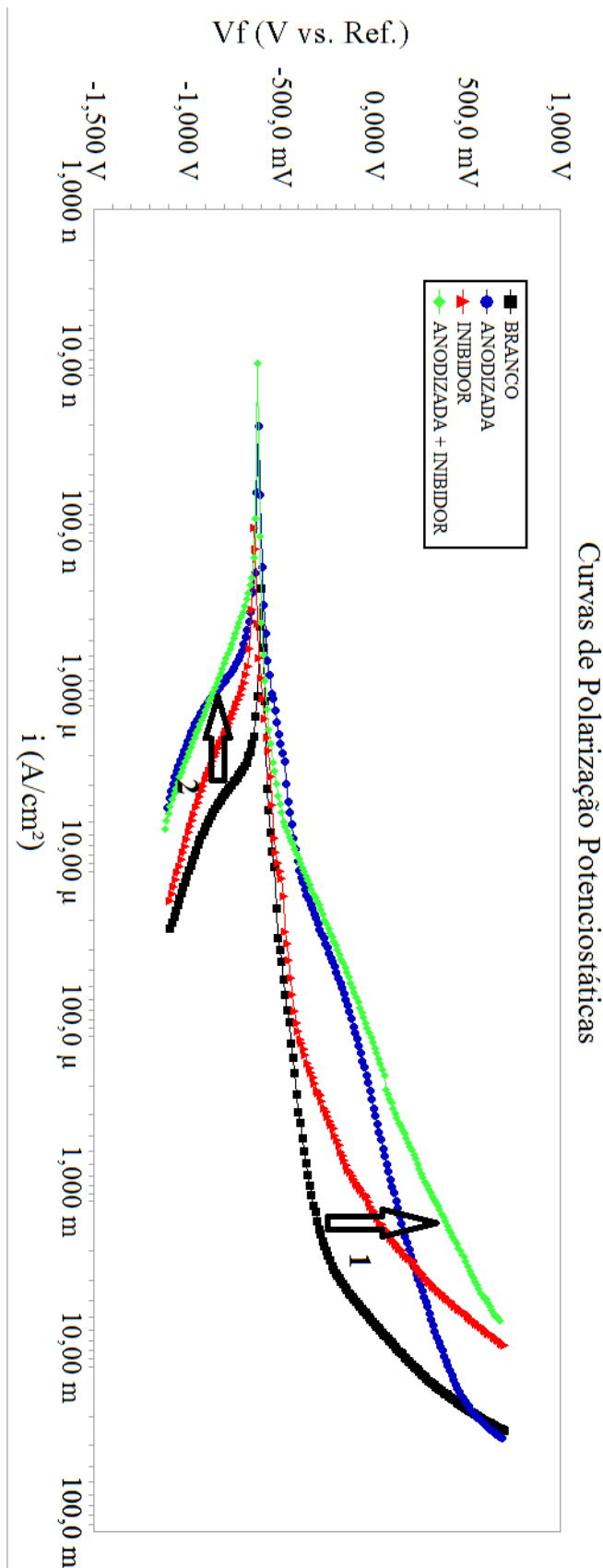
Os valores de  $I_{corr}$ ,  $E_{corr}$  e da eficiência de inibição  $\eta$  estão apresentados no APÊNDICE A com suas respectivas médias e desvios-padrão para as triplicatas que passaram pela imersão no inibidor.

Figura 4.2 – Perfis de curvas de PP para amostras imersas em solução contendo diferentes concentrações de inibidor (2,5, 5 e 15 g/L de metanol) em comparação com a amostra branco.



Fonte: O autor, 2015.

Figura 4.3 – Perfis de curvas de PP comparando amostras anodizadas com inibidor com a amostra branco e os tratamentos em separado.



Fonte: O autor, 2015.

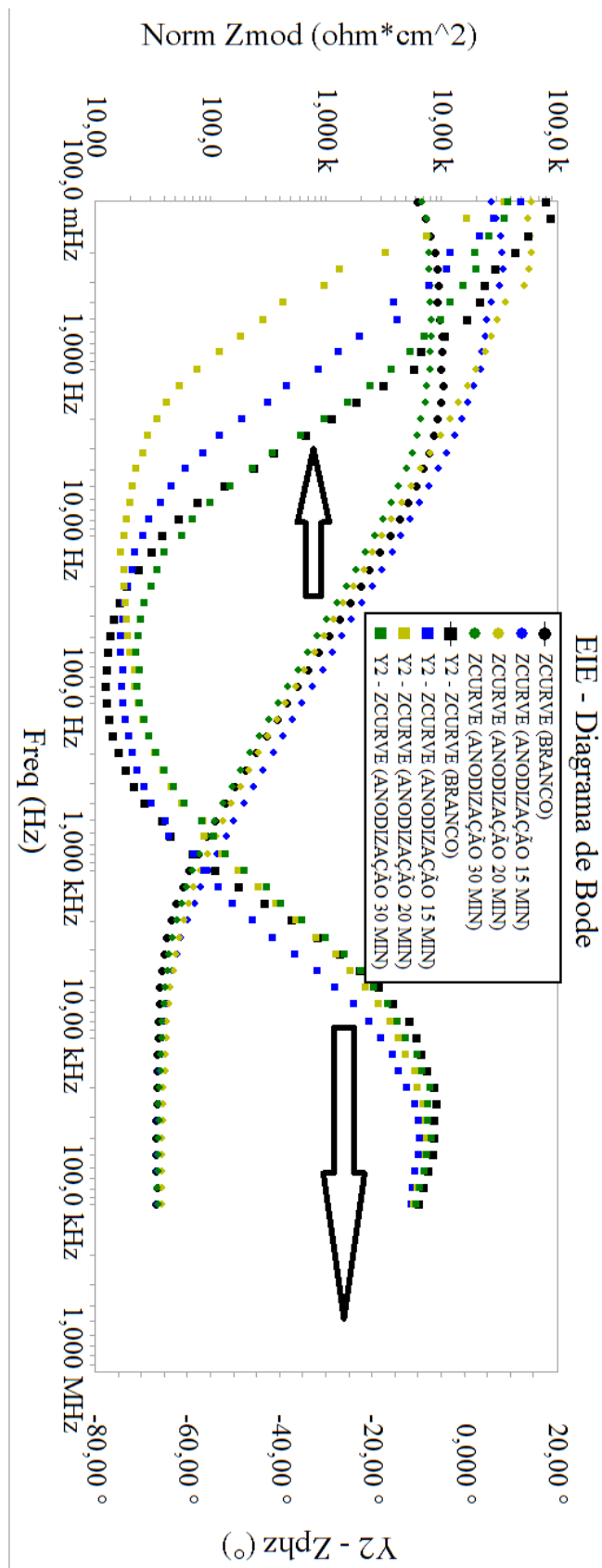
## 4.2 EIE

Na Figura 4.4 é mostrado o diagrama de Bode, onde é possível observar as curvas de ângulo de fase em função da frequência e  $Z_{mod}$  para a 0,5 h em imersão em solução de NaCl 3% p. da amostra branco em comparação com as amostras anodizadas por 15, 20 e 30 minutos. Foi possível observar que o  $Z_{mod}$  das amostras anodizadas por 15 e 20 minutos mostraram valores aproximadamente 10 vezes mais elevados que a amostra branco.

Na Figura 4.5 é mostrado o diagrama de Nyquist para amostras imersas em solução contendo diferentes concentrações de inibidor (2,5, 5 e 15 g/L de metanol) em comparação com a amostra branco nas 0,5 h em imersão em solução de NaCl 3% p. Foi possível observar que houve uma variação nos diâmetros dos semi-círculos das curvas conforme o aumento da concentração de inibidor, indicando aumento gradual de resistência elétrica. Isto pode ter ocorrido devido a atuação do inibidor ter se intensificado conforme aumentou-se a concentração do extrato de *Solidago chilensis* na solução, aumentando a resistência elétrica do sistema.

Na Figura 4.6 é mostrado o diagrama de Bode, de amostras anodizadas com e sem imersão no inibidor em comparação com a amostra branco. Foi possível observar que o  $Z_{mod}$  da amostra anodizada mostrou valores aproximadamente 10 vezes mais elevados que a amostra branco. Mas, é semelhante com as amostras que foram imersas no inibidor.

Figura 4.4 - Diagrama de Bode para 0,5h de imersão em solução de NaCl 3 % p. das amostras anodizadas em 15, 20 e 30 minutos em comparação com a amostra branco.



Fonte: O autor, 2015.

Figura 4.5 - Diagrama de Nyquist para amostras imersas em solução contendo diferentes concentrações de inibidor (2,5, 5 e 15 g/L de metanol) em comparação com a amostra branco.

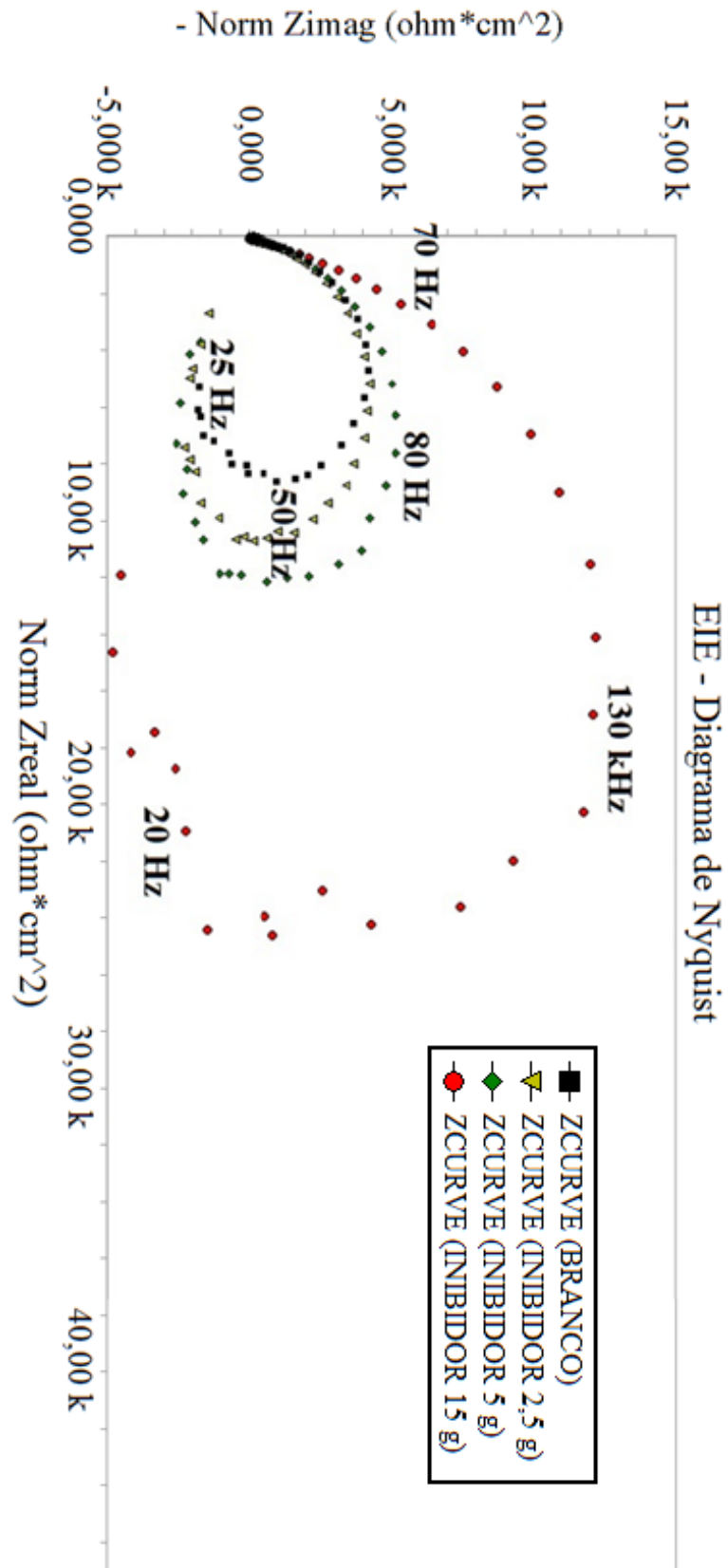
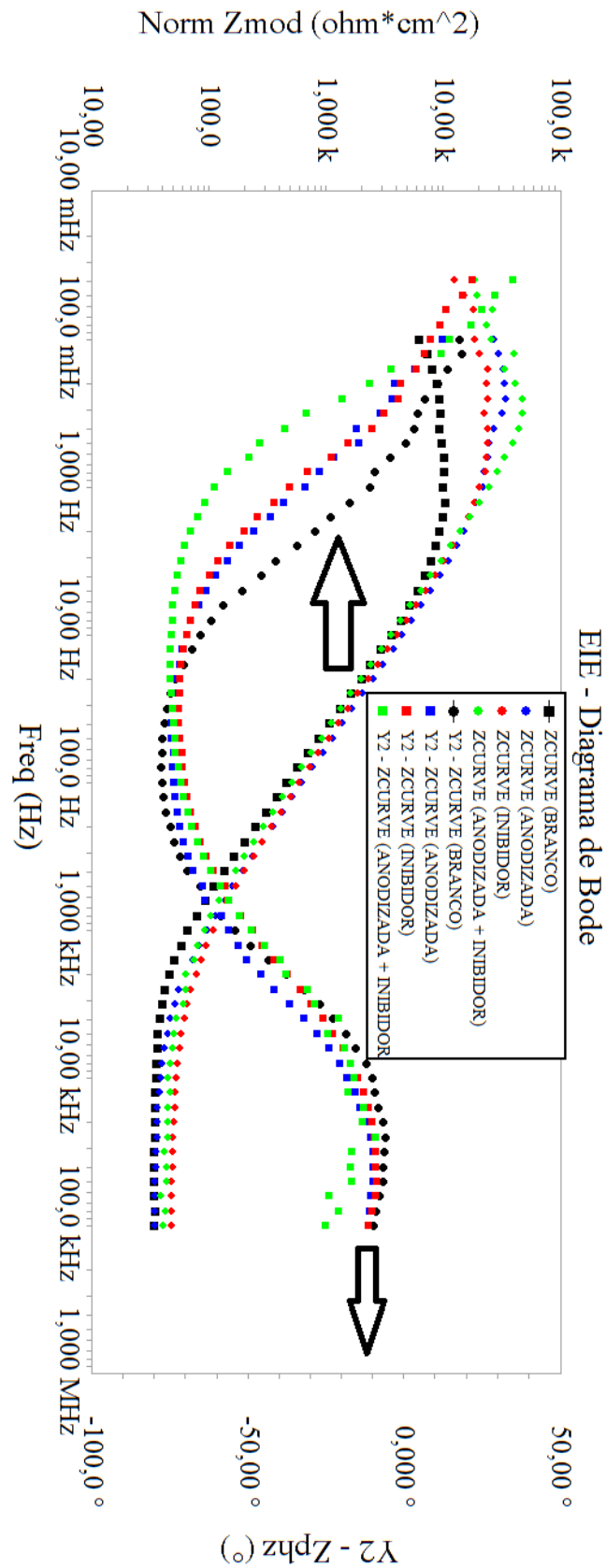


Figura 4.6 - Diagrama de Bode para 0,5h de imersão em solução de NaCl 3 %p comparando amostras anodizadas com inibidor com a amostra branco e os tratamentos em separado.

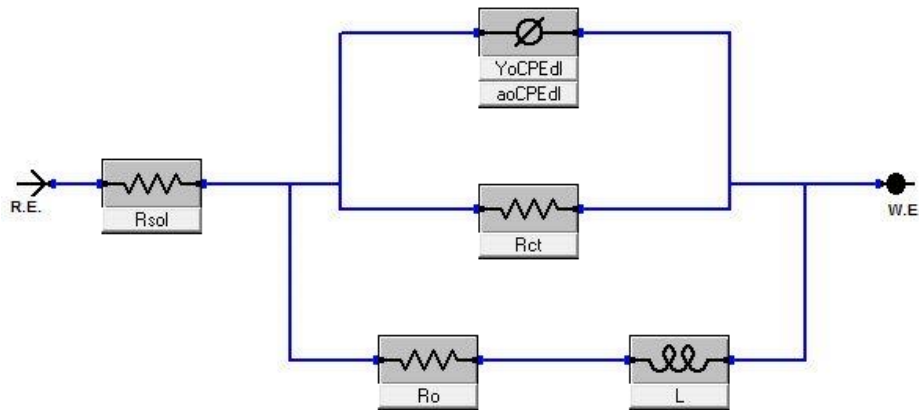


Fonte: O autor, 2015.



O espectro de impedância para os diferentes diagramas de Bode e Nyquist foi analisado através do ajuste dos dados experimentais com o modelo de circuito equivalente da Figura 4.7, que é característico de sistemas de adsorção [104]. A escolha do circuito equivalente é devido às características das curvas, que mostra uma inflexão capacitiva na gama de frequências mais altas, seguida por uma inflexão indutiva observada na região de frequência mais baixa. O mesmo circuito foi aplicado para ajustar as medições de todas as horas de imersão, uma vez que as curvas obtidas mostraram o mesmo comportamento.

Figura 4.7 - Modelo de circuito elétrico equivalente usado para ajustar os dados experimentais dos espectros de impedância para diferentes diagramas de Bode.



Fonte: [104].

Um bom ajuste com este modelo foi obtido com os dados experimentais, isso corresponde a uma ligação em paralelo da resistência de transferência de carga com a ligação em série da resistência  $R_o$  e a indutância  $L$ . A presença da inflexão indutiva pode ser atribuída ao processo de relaxamento obtido por espécies de adsorção como  $Cl_{ads}^-$  and  $Na_{ads}^+$  na superfície do eletrodo. O elemento de constante de fase, CPE, foi introduzido no circuito, em vez de um capacitor de dupla camada puro para se obter um ajuste mais preciso.  $R_s$  representa a resistência da solução. Os valores de  $R_{ct}$  e  $R_o$  foram determinados por meio de medições de EIE e os valores de  $R_p$  foram determinados pela Equação 4.2 [104].

$$R_p = \frac{R_{ct}R_o}{R_{ct}+R_o}. \quad (4.2)$$

A Figura 4.8 mostra o comportamento dos valores calculados de  $R_p$  para o decorrer das 216h de imersão no meio corrosivo, em três diferentes diagramas (a), (b) e (c).

No diagrama (a) tem-se o comportamento para as amostras anodizadas em 15, 20 e 30 minutos e a amostra branco, pode-se observar que logo nas primeiras horas de imersão amostras anodizadas por 20 e 30 minutos têm maior resistência de polarização que a amostra branco. Ao longo do tempo, neste mesmo diagrama nota-se que a amostra anodizada por 30 minutos teve uma queda bruta na resistência podendo ser explicado pela degradação da amostra no meio corrosivo, o mesmo acontece com a amostra anodizada por 20 minutos. Outro provável motivo pode ser a formação de corrosão localizada por causa do óxido formado ser mais espesso. A amostra anodizada por 15 minutos obteve maior resistência de polarização nas últimas horas de imersão indicando menor degradação ao longo do tempo de imersão em comparação às demais amostras.

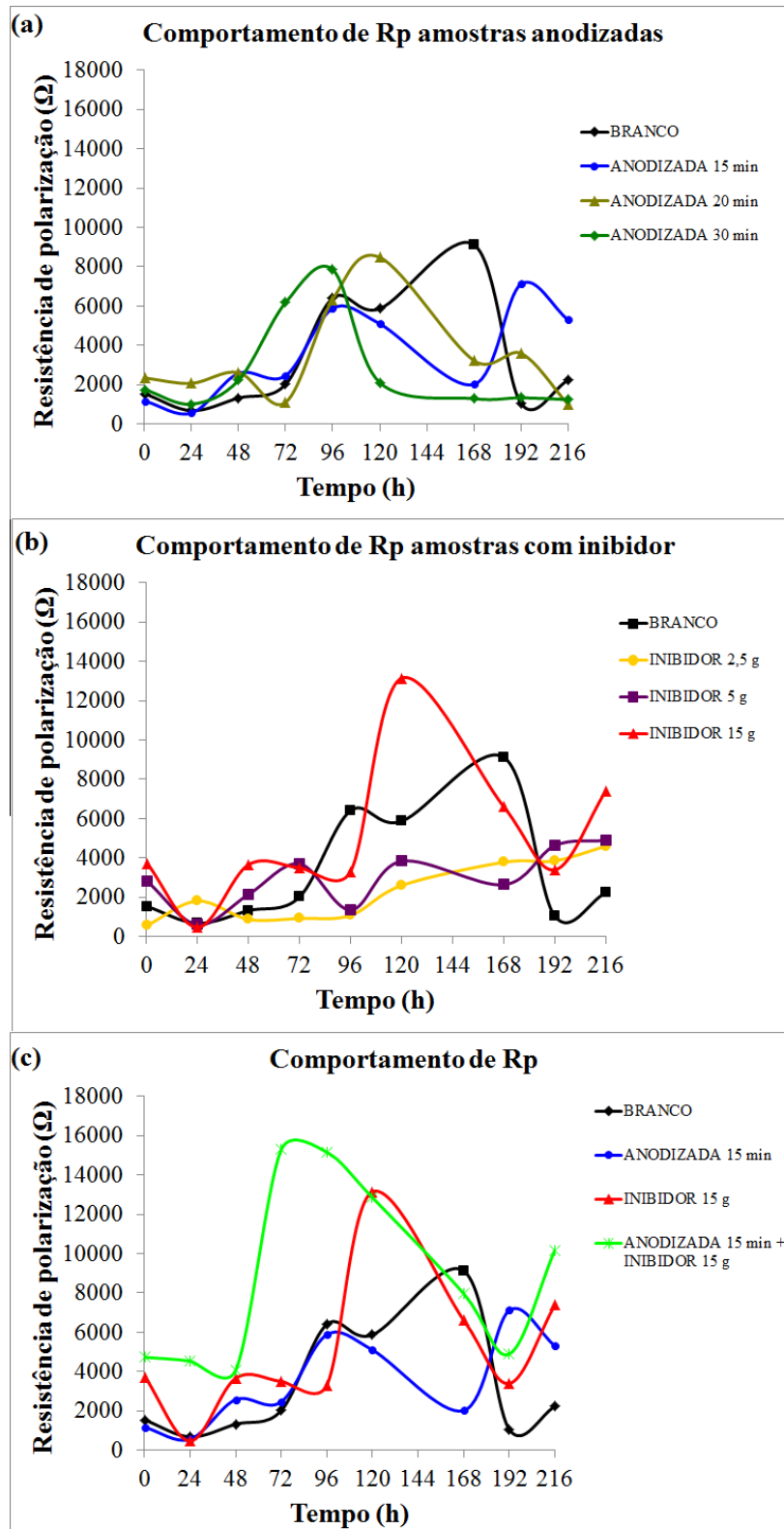
No diagrama (b) percebe-se o comportamento da resistência das amostras imersas em soluções contendo diferentes concentrações de extrato de *Solidago chilensis* (2,5, 5 e 15 g). É evidente que em quase todo o tempo a amostra imersa na solução mais concentrada obteve maior resistência de polarização, indicando que à medida que se aumenta a concentração de extrato na solução de imersão, a resistência à corrosão do material aumenta.

O diagrama (c) foi feito de acordo com a união dos melhores resultados obtidos pelas técnicas eletroquímicas realizadas (PP e EIE) para as amostras anodizadas em diferentes tempos e amostras imersas em soluções com concentrações diferentes de *Solidago chilensis*. Levando em consideração a vantagem de a anodização de 15 minutos ser mais curta e apresentar bons resultados diante das duas técnicas e que o maior valor de eficiência de inibição de corrosão e de resistência de polarização foi da amostra imersa em solução mais concentrada, adicionou-se a etapa de imersão em solução inibidora com 15 g de extrato na anodização de 15 min. O diagrama mostra claramente o aumento da resistência de polarização da amostra submetida aos dois melhores tratamentos em conjunto: anodização de 15 minutos e solução com 15 g de extrato inibidor, coincidindo com o resultado apresentado pela PP.

Os valores de  $R_p$  estão apresentados no apêndice B em suas respectivas triplicatas juntamente com as médias, os desvios-padrão e o erro.

A análise de variância (ANOVA) determinou que não existiram diferenças significativas,  $p \leq 0,05$ , para os valores de  $R_p$  das amostras durante 216 h de imersão. O teste *t-student* determinou que existem diferenças significativas,  $p \leq 0,05$ , entre todas as amostras com exceção das amostras não anodizadas e anodizadas com inibidor.

Figura 4.8 - Comportamento dos valores calculados de  $R_p$  ao longo das 216 horas de imersão em solução corrosiva.

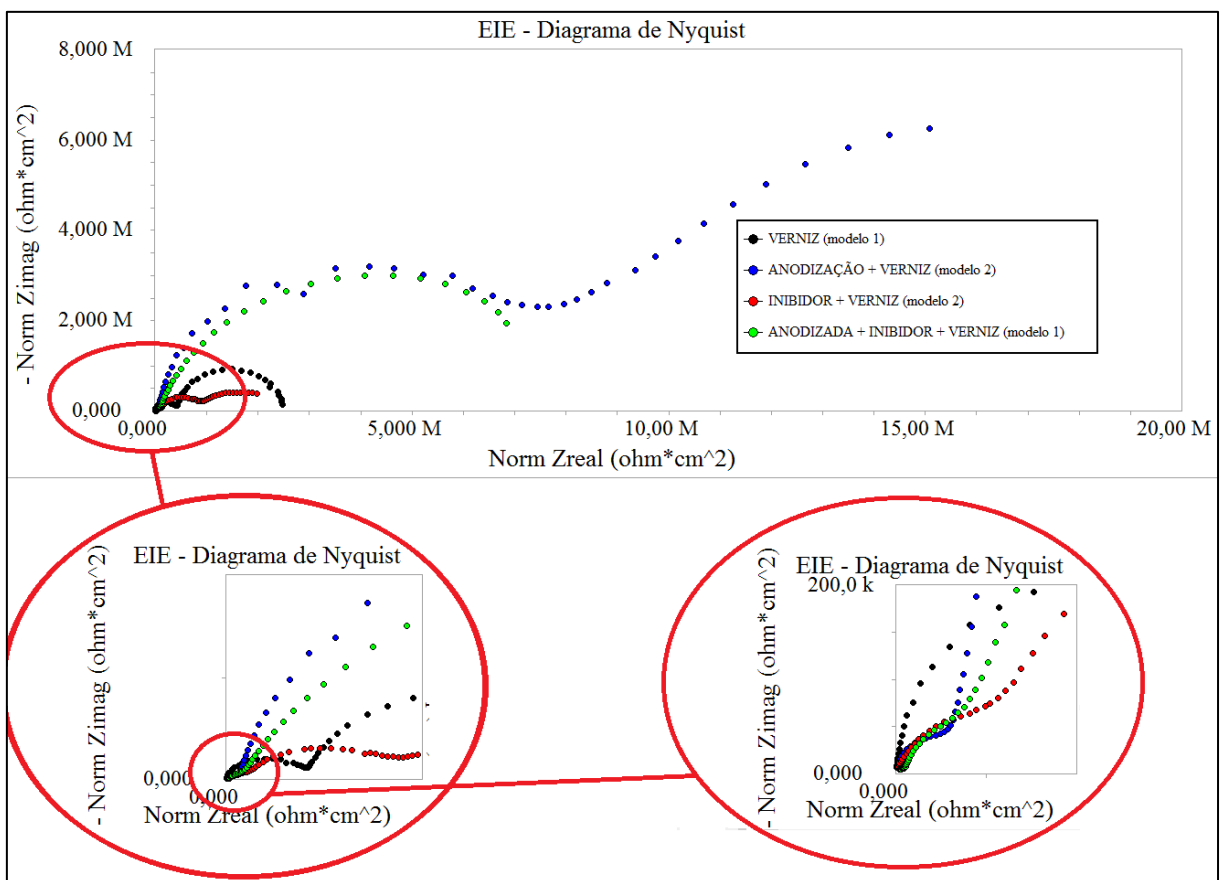


Fonte: O autor, 2014.

Legenda: (a) comportamento de  $R_p$  para as amostras anodizadas em 15, 20 e 30 min e a amostra branco; (b) comportamento de  $R_p$  das amostras imersas em soluções contendo 2,5, 5 e 15 g de extrato de *Solidago chilensis*; (c) comportamento de  $R_p$  para as amostras com os melhores resultados e a união deles.

Quando adicionou-se o recobrimento de verniz no sistema o comportamento das curvas mudou, e a inflexão indutiva característica do Al não apareceu. Sendo assim, os modelos utilizados para os ajustes dos dados experimentais foram outros. Os diagramas de Nyquist obtidos para as placas de Al recobertas com verniz podem ser observados na Figura 4.9, juntamente com os modelos de circuito equivalente utilizados para o ajuste dos dados. A figura mostra também duas ampliações para as curvas nas frequências mais baixas.

Figura 4.9 - Diagrama de Nyquist para placas de Al recobertas com verniz e seus respectivos modelos de circuito equivalente.



Fonte: O autor, 2015.

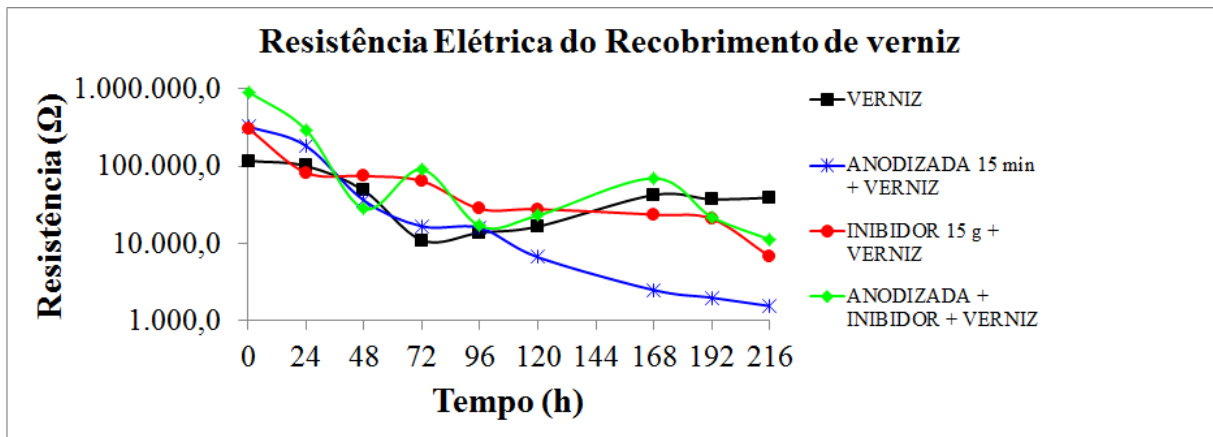
O modelo de circuito equivalente 1 apresenta quatro constantes de tempo em que a primeira pode se dar pela presença de poros, a segunda representa o recobrimento, a terceira a camada de óxido e a quarta o metal. Já o modelo de circuito 2 não apresenta a primeira constante de tempo, podendo indicar uma menor permeabilidade da solução corrosiva no recobrimento.

A amostra somente imersa no verniz, nas primeiras 24 horas, obteve o comportamento do modelo 1 e nas próximas horas obteve o comportamento do modelo 2. Tanto a amostra

anodizada quanto a amostra com inibidor de corrosão imersas no verniz obtiveram o comportamento do modelo 2. A amostra que passou pelos três tratamentos (anodizada, com inibidor e imersa no revestimento de verniz) obteve o comportamento do modelo 1 durante 120 h de imersão e nas últimas horas o modelo 2 foi melhor ajustado.

A resistência elétrica do revestimento durante as 216 horas de imersão em solução corrosiva (Figura 4.10) foram obtidas de acordo com os modelos de circuito equivalente mostrados anteriormente.

Figura 4.10 - Resistência elétrica do revestimento de verniz nas 216 h de imersão em solução de NaCl 3 %p..



Fonte: O autor, 2015.

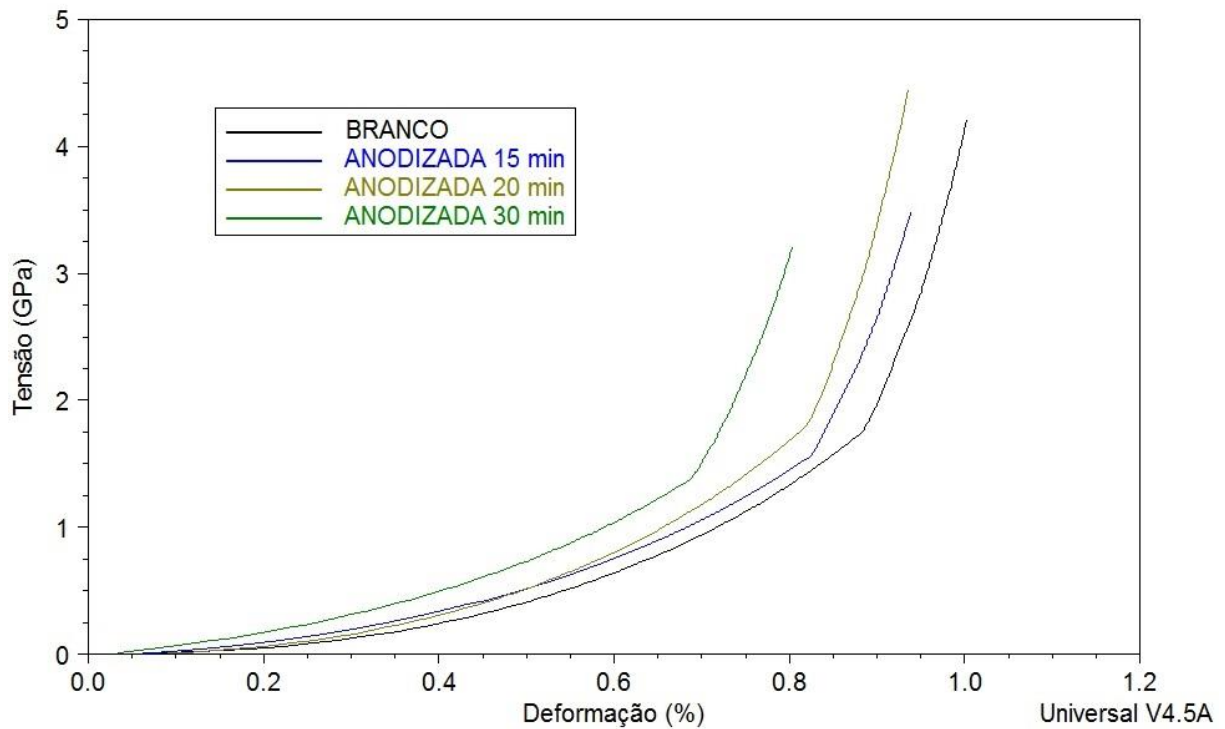
Comparando os resultados das amostras (AV) com (IV), observou-se que as amostras (AV) apresentaram maior degradação ao longo do tempo, pois a resistência elétrica do verniz foi decaindo conforme ficou exposto à solução corrosiva. Este comportamento provavelmente indica a possibilidade de o inibidor ter contribuído para que o sistema se tornasse mais impermeável, já que a amostra (IV) apresentou resultados de resistência elétrica maiores.

Quando aplicados os dois tratamentos, amostras (AIV), junto ao revestimento obteve-se melhora no comportamento da resistência elétrica ao longo do tempo. O maior valor de resistência elétrica das amostras (AIV) foi apresentada do período inicial até 24 horas, assim como em 72 e 168 horas de imersão. O inibidor de corrosão e o verniz provavelmente foram auxiliados em suas formas de fixação na superfície devido a alteração na morfologia superficial causada pela anodização.

### 4.3 AMD

Curvas típicas de teste de flexão simples das amostras anodizadas em diferentes tempos (15, 20 e 30 min) são mostradas na Figura 4.11.

Figura 4.11 - Curvas típicas de ensaios de flexão simples em amostras não anodizadas, anodizadas 15, 20 e 30 minutos.

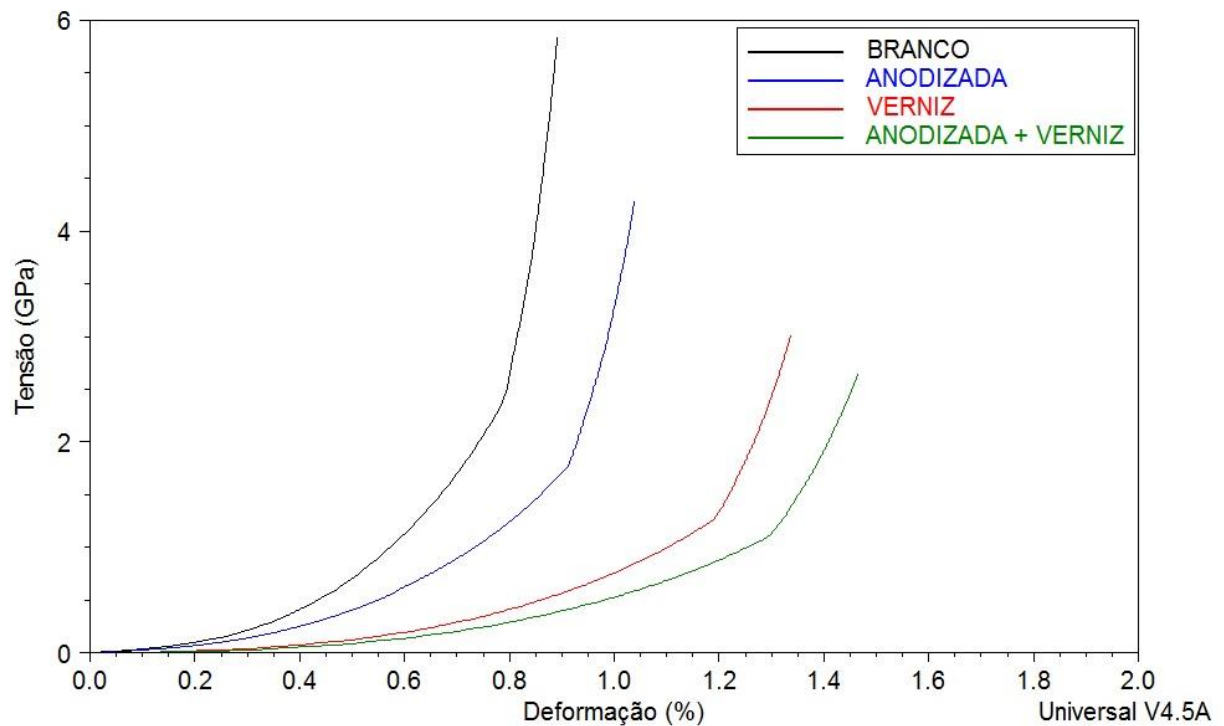


Fonte: O autor, 2014.

Os módulos de elasticidade das amostras apresentadas no diagrama da Figura 4.11 estão mostrados na Tabela 4.1, foram calculados pela norma ASTM D-5934 [105] e não apresentaram diferenças significativas em relação ao tempo de anodização de acordo com a análise de variância e teste t-student,  $p \leq 0,05$ . Este resultado mostra que o tempo de anodização não foi significativo no módulo de elasticidade do metal-óxido, levando em consideração a precisão do equipamento.

Curvas típicas obtidas no teste de flexão simples das amostras recobertas com verniz com diferentes tratamentos são mostradas na Figura 4.12. Os módulos de elasticidade das amostras também podem ser encontrados na Tabela 4.1. De acordo com o teste t de Student houveram diferenças significativas,  $p \leq 0,05$ , entre as amostras em comparação com a amostra recoberta com verniz, já que o mesmo é um material polimérico e tem resistência mecânica baixa em relação a resistência mecânica do metal.

Figura 4.12 - Curvas típicas de ensaios de flexão simples para as amostras branco, anodizada e com adição de verniz.



Fonte: O autor, 2015.

Tabela 4.1 - Módulo de Elasticidade para as triplicatas do ensaio de flexão simples, com as respectivas médias, desvios-padrão e erros das amostras.

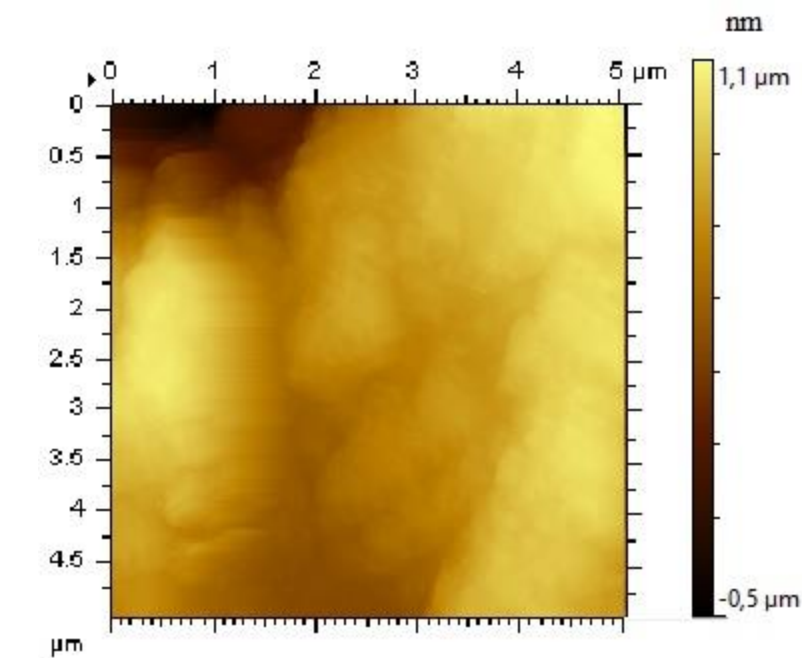
Amostra		Branco	Anodizada 15 min	Anodizada 20 min	Anodizada 30 min	Verniz	Verniz + Anodizada 15 min
1	Módulo	1145	1990	-	1117	1934	916
2	de	2093	1677	2316	1957	1996	742
3	Elasti- cidade (GPa)	3385	1227	1024	-	1199	237
Média		2208	1631,333	1670	1537	1710	631,667
Desvio- padrão		1124	383,544	913,582	593,970	443	352,690
Erro		649	221,439	527,457	342,929	256	203,626

Fonte: O autor, 2015.

#### 4.4 MFA

A Figura 4.13 mostra imagem típica de topo da morfologia de uma amostra branco obtida por MFA com uma ampliação de  $5,0 \times 5,0 \mu\text{m}$ . A imagem indica uma estrutura com cavidades que favorecem o crescimento de um pite. O que pode ser o motivo de a resistência de polarização para esta amostra apresentada pela técnica de EIE ter reduzido, provavelmente por causa do metal exposto ter reagido com a água da solução.

Figura 4.13 – Topografia de uma amostra típica de amostra branco obtida por MFA antes da imersão em solução de NaCl 3 % p..

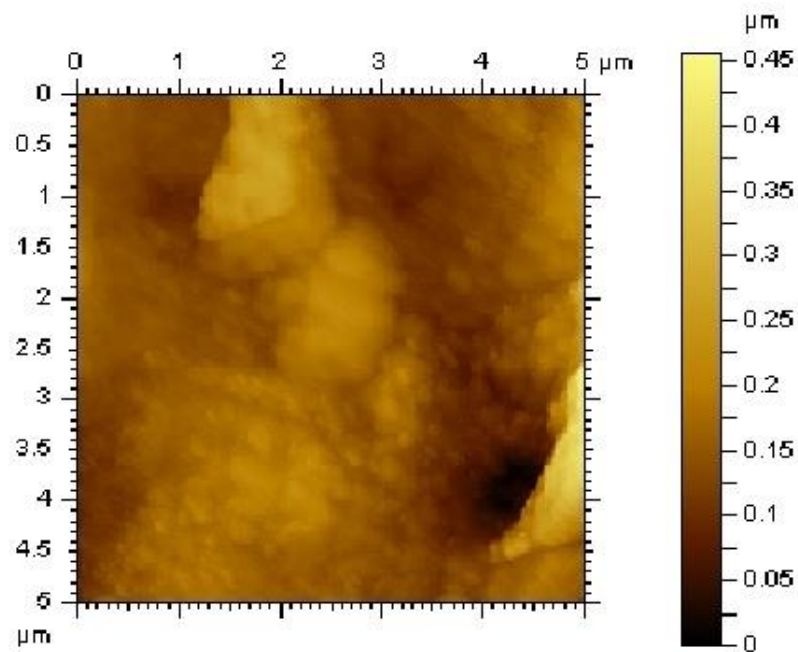


Fonte: O autor, 2015.

A Figura 4.14 apresenta uma imagem típica de topo da morfologia de uma amostra anodizada obtida por MFA com uma ampliação de  $5,0 \times 5,0 \mu\text{m}$ . Nota-se que provavelmente a região de tonalidade mais escura indica a presença de um pite (corrosão localizada), que supostamente foi formado devido ao crescimento do óxido ocorrer por meio da diferença de potencial aplicada, a qual pode formar cavidades na superfície da amostra. A aproximação desta imagem em uma ampliação de  $2,0 \times 2,0 \mu\text{m}$  está representada na Figura 4.15, a qual pode verificar o aparecimento de pites durante a anodização.

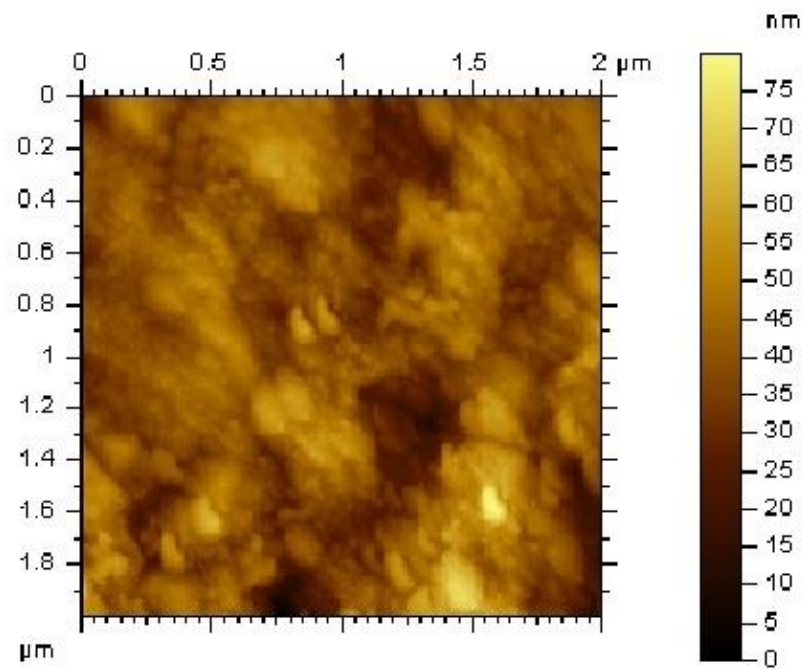


Figura 4.14 - Topografia típica com ampliação de 5,0 x 5,0  $\mu\text{m}$  de uma amostra anodizada obtida por MFA antes da imersão em solução de NaCl 3 % p..



Fonte: O autor, 2015.

Figura 4.15 - Topografia típica com ampliação de 2,0 x 2,0  $\mu\text{m}$  de uma amostra anodizada obtida por MFA antes da imersão em solução de NaCl 3 % p..

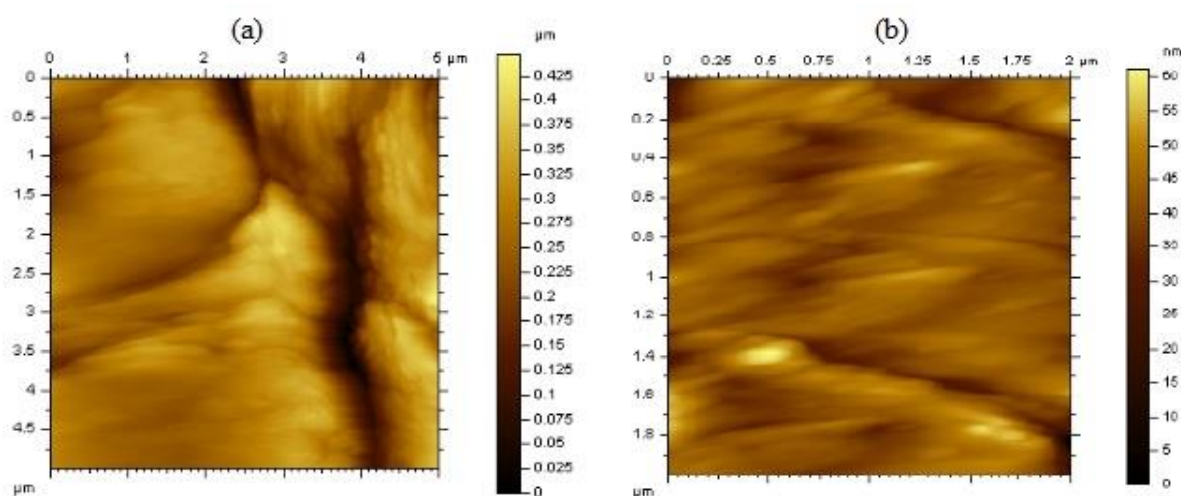


Fonte: O autor, 2015.

A rugosidade das amostras branco e anodizada foram calculadas pelo software Gwyddion, programa de modelagem para microscopias. O valor de rugosidade da topografia da amostra branco foi de 0,201  $\mu\text{m}$  e para a amostra anodizada foi de 88 nm. A anodização de acordo com a literatura deveria ter aumentado a rugosidade da superfície, isso pode ser explicado pelo fato de a região considerada para o cálculo ser muito pequena. Foi então medida a rugosidade pelo rugosímetro TR200 Digimes 1339 que considera uma parte mais ampla da amostra, e obteve-se os valores de 0,518  $\mu\text{m}$  e 0,874  $\mu\text{m}$  para as amostras branco e anodizada, respectivamente.

A Figura 4.16 exibe uma imagem típica de topo da morfologia de uma amostra com inibidor de corrosão obtida por MFA com uma ampliação de (a) 5,0 x 5,0  $\mu\text{m}$  e (b) 2,0 x 2,0  $\mu\text{m}$ . Não foram encontrados aglomerados de extrato de *Solidago chilensis*.

Figura 4.16 – Topografia típica de uma amostra com inibidor de corrosão obtida por MFA depois de 216 h em imersão em solução de NaCl 3 % p..



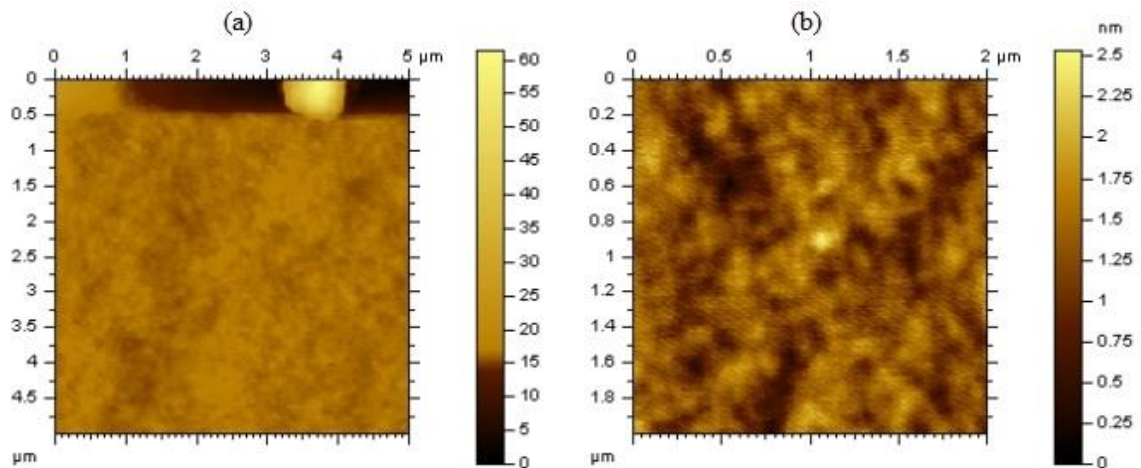
Fonte: O autor, 2015.

Legenda: ampliação de (a) 5,0 x 5,0  $\mu\text{m}$  e (b) 2,0 x 2,0  $\mu\text{m}$ .

A rugosidade das amostras com inibidor também foram calculadas pelo software Gwyddion e pelo rugosímetro, obteve-se valores de 126,8 nm e 0,742  $\mu\text{m}$ , respectivamente. O valor obtido pelo software foi menor quando comparado com o branco e pelo rugosímetro, maior. Este equívoco pode ter ocorrido devido ao rugosímetro considerar uma parte maior da amostra.

A Figura 4.17 expoe uma imagem típica de topo da morfologia de uma amostra com recobrimento de verniz obtida por MFA com uma ampliação de (a) 5,0 x 5,0  $\mu\text{m}$  e (b) 2,0 x 2,0  $\mu\text{m}$ . Observou-se topografia com alguma rugosidade superficial causada pelo verniz.

Figura 4.17 - Topografia de uma amostra com recobrimento de verniz obtida por MFA antes da imersão em solução de NaCl 3 % p..



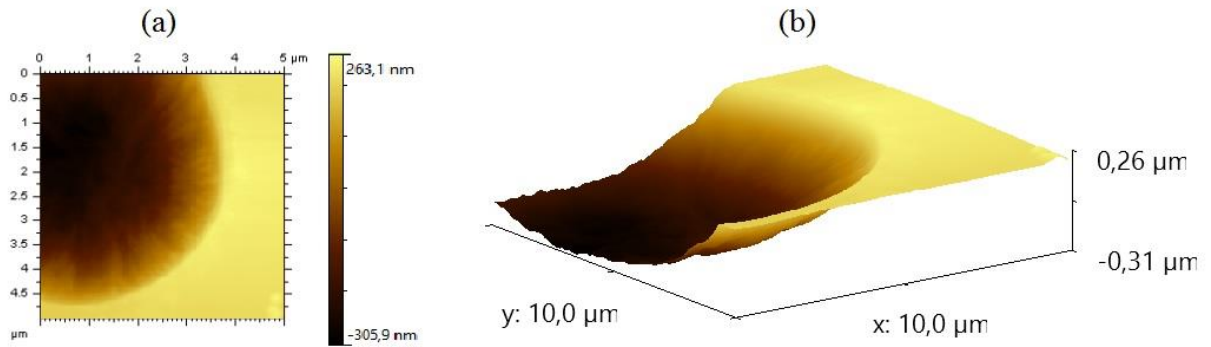
Fonte: O autor, 2015.

Legenda: ampliação de (a) 5,0 x 5,0 μm e (b) 2,0 x 2,0 μm.

Os valores da rugosidade calculadas pelo software Gwyddion e pelo rugosímetro para as amostras com verniz foram de 5,66 nm e 0,570 μm, respectivamente. O valor obtido pelo software foi menor quando comparado com o branco e com a anodizada. O valor obtido pelo rugosímetro foi próximo ao valor encontrado para a amostra branco e menor que para a amostra anodizada, indicando que quando aplicou-se o verniz a amostra obteve uma superfície mais plana.

Na Figura 4.18 (a) é apresentada a topografia de uma amostra recoberta com verniz com ampliação de 5,0 x 5,0 μm em que é possível notar a formação de bolha e na Figura 4.18 (b) a representação em três dimensões da topografia. Esta formação provavelmente deve ter ocorrido pela evaporação do solvente durante a cura do verniz, efeito similar ao que ocorre no recobrimento de laca [106].

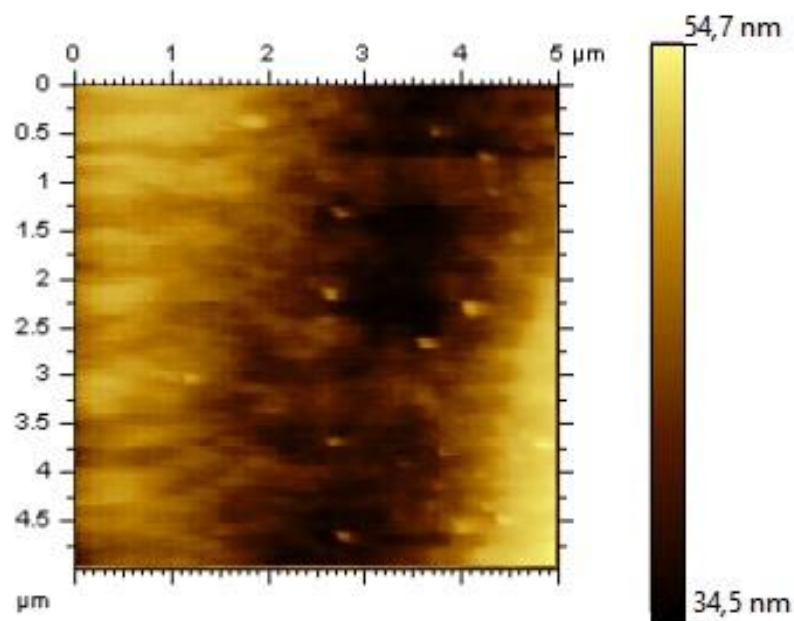
Figura 4.18 - Micrografias representativas do efeito de bolha ocorrido em uma amostra com verniz antes da imersão em solução de NaCl 3 % p..



Fonte: O autor, 2015.

A Figura 4.19 mostra uma imagem típica de topo da morfologia de uma amostra com inibidor e recobrimento de verniz obtida por MFA com uma ampliação de 5,0 x 5,0 μm. Foram constatadas regiões que provavelmente representam partículas de algum componente do inibidor que não foi identificado nas topografias anteriores. Porém, pode ter ocorrido uma influência entre o verniz e o inibidor, supostamente da composição do inibidor de corrosão na morfologia da superfície do verniz. Além disso, essas partículas podem ser de metal presente no extrato.

Figura 4.19 - Topografia de uma amostra com inibidor e recobrimento de verniz obtida por MFA antes da imersão em solução de NaCl 3 % p..

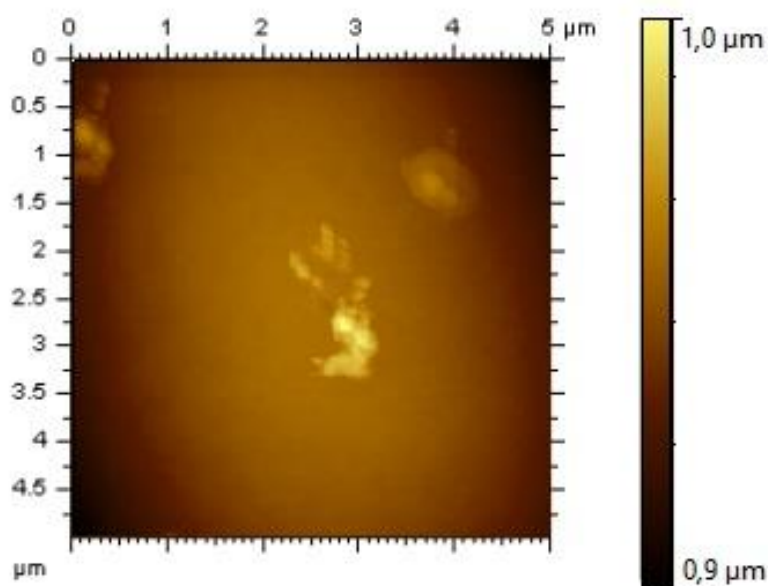


Fonte: O autor, 2015.

A rugosidade calculada pelo software para a amostra com inibidor e com verniz foi de 2,08 nm e de 0,876  $\mu\text{m}$  quando calculada pelo rugosímetro. O valor obtido pelo software permaneceu próximo ao encontrado para amostra somente recoberta com verniz, e teve um aumento de 0,306  $\mu\text{m}$  quando calculada pelo rugosímetro, indicando que o inibidor pode ter contribuído para o aumento da rugosidade da superfície da amostra.

Imagem típica de topo da morfologia de uma amostra anodizada, com inibidor e com verniz obtida por MFA com uma ampliação de 5,0 x 5,0  $\mu\text{m}$  está representada na Figura 4.20. Pode-se observar praticamente a mesma estabilidade morfológica da amostra sem anodização porém, não se consegue observar influencia da rugosidade superficial causada pela anodização.

Figura 4.20 - Topografia de uma amostra anodizada, com inibidor e com recobrimento de verniz obtida por MFA antes da imersão em solução de NaCl 3 % p..



Fonte: O autor, 2015.

A rugosidade calculada da amostra anodizada, com inibidor e com verniz foi de 9,48 nm e de 1,983  $\mu\text{m}$ , pelo software e pelo rugosímetro, respectivamente. Diferentemente do que foi observado nas imagens, comparando-se esses valores com os valores de rugosidade obtidos pela amostra com inibidor e verniz mas sem anodização, pode-se dizer que provavelmente a anodização tenha contribuído para o aumento dos valores. Isto pode ter ocorrido devido a cura do verniz, já que a superfície anodizada é mais rugosa, o solvente do verniz pode ter evaporado de forma desigual tornando a superfície mais rugosa.

#### 4.5 FT-IR

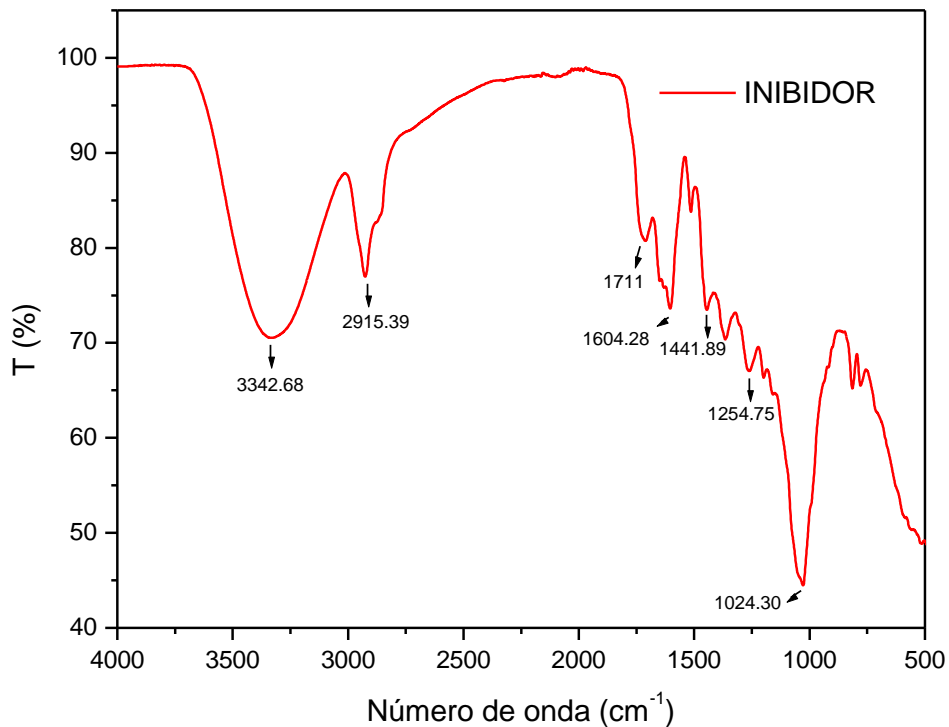
A Figura 4.21 mostra o espectro na região do infravermelho obtido pela técnica de FT-IR para o extrato da planta *Solidago chilenses* Meyen. O espectro caracteriza a composição química do extrato, em que são identificados números de ondas de picos de maior intensidade. O espectro revelou uma banda de absorção larga em  $3342.68\text{ cm}^{-1}$ , correspondente ao estiramento de grupos OH e NH, comprovando ácidos fenólicos presentes no extrato [107][108]. A banda de absorção em  $2915\text{ cm}^{-1}$  correspondente à estiramento de ligação C-H, indicando a presença de material de natureza alifática [109]. Banda de absorção em  $1604.28\text{ cm}^{-1}$  característica de ligação tipo C=C, sugerindo a presença de anéis aromáticos [108]. A banda de menor intensidade em  $1710\text{ cm}^{-1}$  representa estiramento de ligação C=O sugerindo a presença de compostos alifáticos, principalmente hidrocarbonetos e ácidos graxos [107][109][110]. Bandas de números de onda de  $1400$  a  $1200\text{ cm}^{-1}$  caracterizam ligações C-O e a banda de  $1024.30\text{ cm}^{-1}$  provavelmente é característica de estiramento C-OR, essas bandas podem caracterizar álcoois, éteres, ácidos carboxílicos e ésteres alcoóis e esteres [107][108].

Levando em consideração que os inibidores adsorverem sobre a superfície metálica mediante processos químicos através da formação de ligações covalentes (irreversíveis) e, que a adsorção química ocorre devido a ligações dativas entre ácidos e bases de Lewis, com o inibidor doando elétrons ao metal, o espectro obtido para o extrato de *Solidago chilensis* mostrou características químicas que evidenciam um inibidor de adsorção química. Isto se deu, devido a presença de grupos funcionais que podem caracterizar compostos como os polifenóis (flavonoides, catequinas e taninos) que adsorvem sobre a superfície metálica, o que provavelmente comprova a eficiência do uso do extrato de *Solidago chilensis* encontrada pelas técnicas eletroquímicas, uma vez que, a eficiência dos inibidores de adsorção está relacionada a sua estrutura [7].

A Figura 4.22 mostra três espectros obtidos para diferentes tratamentos no substrato de alumínio: VERNIZ; INIBIDOR + VERNIZ e ANODIZADA + INIBIDOR + VERNIZ. As bandas identificadas representam os números de ondas de maior intensidade do espectro. O pico de  $1610\text{ cm}^{-1}$  é característico de alcenos de ligações C=C. As bandas de estiramento em  $1460$  e  $2966.85\text{ cm}^{-1}$  são características de compostos alcanos com ligações C-H. A banda de  $817.1\text{ cm}^{-1}$  é característica de uma ligação C-H de anéis aromáticos. O pico de estiramento  $1233.10\text{ cm}^{-1}$  é característico de compostos como aminas e amidas de ligações O-N. As bandas de absorção em  $1177.10$  podem se referir a ligações C-O característicos de compostos alcoóis, éteres, ácidos carboxílicos e ésteres [107][108][111].

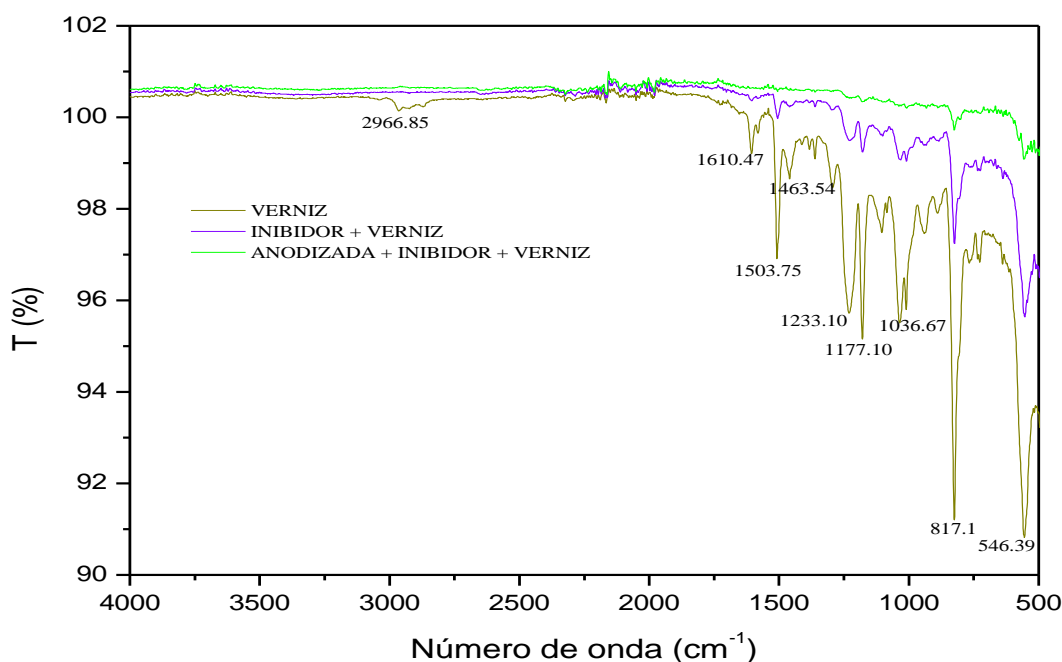
Comparando-se os espectros das amostras VERNIZ e INIBIDOR + VERNIZ, nota-se que as bandas de vibração foram reduzidas quando o inibidor de corrosão foi inserido no tratamento. Essa redução de uma amostra para outra provavelmente caracteriza interações dos componentes do verniz com os componentes do inibidor. Comparando-se essas amostras com a amostra ANODIZADA + INIBIDOR + VERNIZ, nota-se que essas bandas reduziram ainda mais, indicando que a anodização provavelmente contribuiu para a adsorção dos recobrimentos no metal, podendo comprovar os resultados eletroquímicos obtidos.

Figura 4.21 - Espectro no infravermelho obtido pela técnica de FT-IR para o extrato da planta *Solidago chilenses* Meyen.



Fonte: O autor, 2015.

Figura 4.22 - Espectro no infravermelho obtido para o extrato de *Solidago chilensis*.



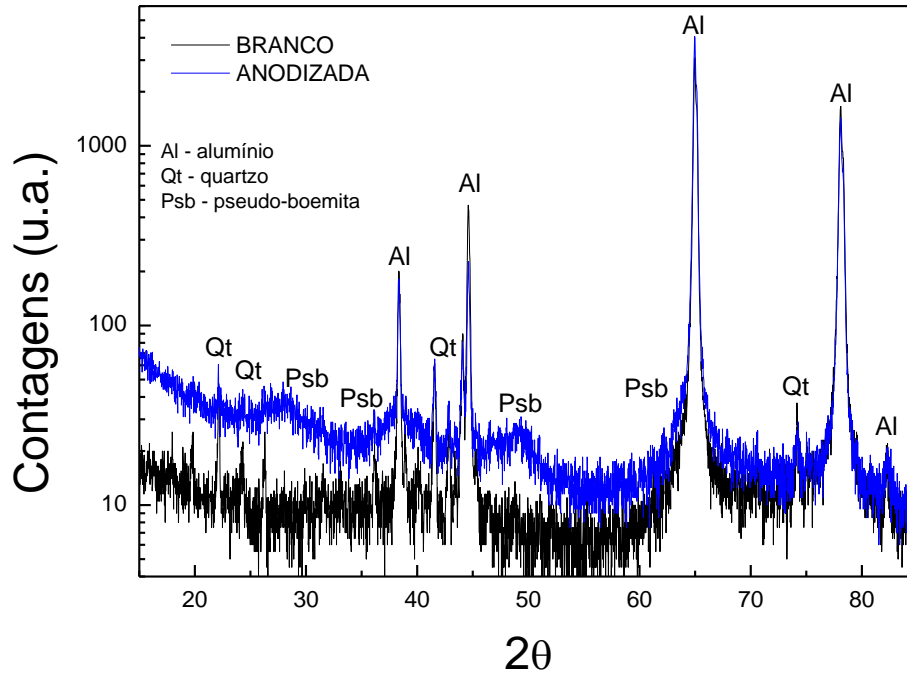
Fonte: O autor, 2015.

#### 4.6 D-RX

A Figura 4.23 mostra difratogramas obtidos através das análises de DRX realizadas para as amostras branco e anodizadas. A escala do eixo y está representada em função logarítmica para melhor visualização dos picos. Pode-se observar que aparecem picos mais finos tanto na amostra branco como na anodizada, com uma orientação preferencial devido ao processo de laminação do Al. Os picos mais finos e intensos da amostra branco são característicos do Al, e também alguns correspondentes ao quartzo, conforme identificados na figura. Como o óxido de Al formado pelo processo de anodização é um típico óxido de bicamada, os picos mais largos da amostra anodizada correspondem a fase conhecida como pseudo-boemita ( $\text{Al}_4\text{O}_3(\text{HO})_6$ ) com grãos pequenos, que provavelmente é característica da camada porosa localizada na parte mais externa, superfície do material, a qual entra em contato com a solução. A camada barreira compacta, localizada próxima ao metal, com características cristalinas, não pôde ser observada. Isto pode ser explicado provavelmente por causa de ocorrência de rachaduras e vacâncias que podem ter desestabilizado a camada devido as diferentes densidades entre esta camada e a camada porosa mais externa [27].



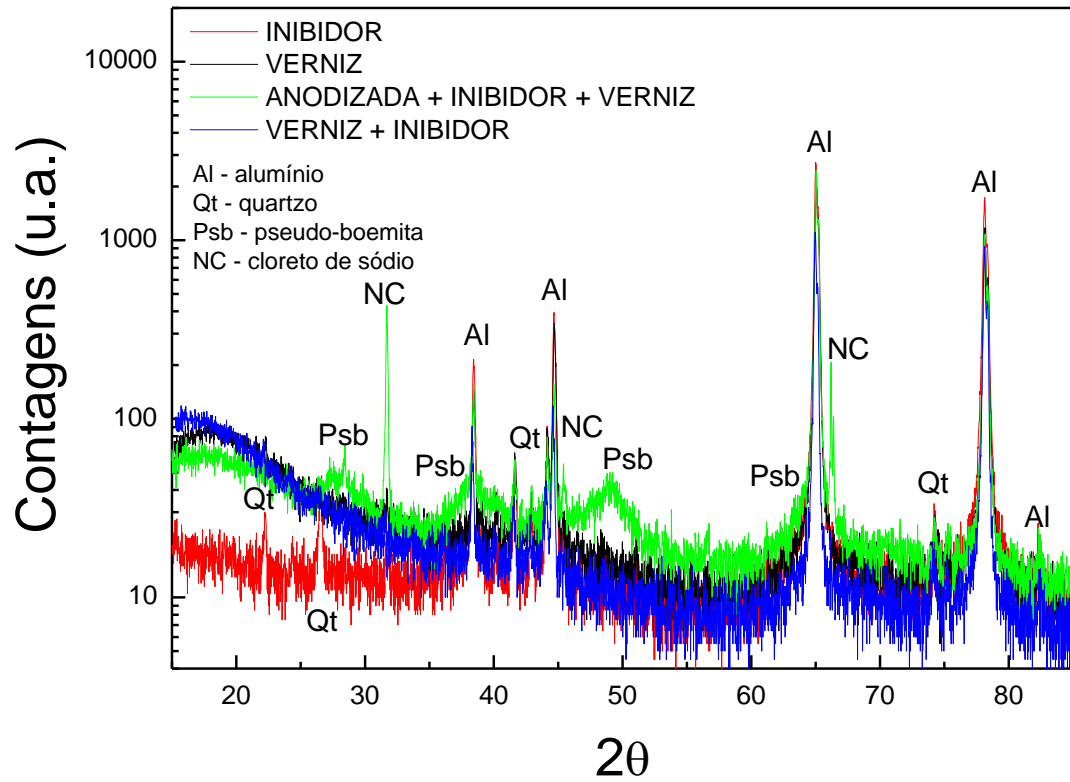
Figura 4.23 – Difratomogramas típicos obtidos por análises de DRX para as amostras branco e anodizadas.



Fonte: O autor, 2015.

A Figura 4.24 mostra os difratogramas obtidos através das análises de DRX realizadas para amostras: com inibidor; com verniz; com inibidor e verniz; e anodizada com inibidor e verniz. A escala do eixo y está representada em função logarítmica para melhor visualização dos picos. Percebe-se que a amostra somente com inibidor obteve comportamento similar a amostra branco apresentada na Figura 4.21, o que provavelmente pode explicar o fato de o inibidor apresentar característica amorfa. Para as demais amostras as quais foram imersas em verniz pode-se perceber a camada polimérica pela contribuição larga mais intensa em torno de  $20^\circ$  características para materiais amorfos. Em algumas amostras também observa-se a contribuição do cloreto de sódio (NaCl), devido aos ensaios de corrosão.

Figura 4.24 - Difratomogramas típicos obtidos por análises de DRX para as amostras com inibidor, com verniz, com inibidor e verniz e anodizada imersas no inibidor e no verniz.



Fonte: O autor, 2015.

## 5 CONCLUSÃO

Diante dos resultados eletroquímicos de PP e EIE o melhor tempo de anodização foi o de 15 min, apresentando maior resistência à corrosão. Também não apresentou diferenças significativas,  $p \leq 0,05$ , para a resistência mecânica pela técnica de AMD. A PP e a EIE mostraram que entre as amostras imersas em diferentes concentrações, o maior valor da eficiência de corrosão, 92,5%, foi da amostra imersa na solução mais concentrada de extrato de *Solidago chilensis* (15 g/L) e que houve aumento gradual da resistência elétrica conforme o aumento da concentração de inibidor.

A PP mostrou um potencial de corrosão maior, uma diminuição na corrente e eficiência de 77,23%  $\pm 4,11$  nas amostras anodizadas em 15 min imersas na solução inibidora de concentração de 15 g/L. A EIE mostrou que os dois tratamentos em conjunto aumentaram a resistência de polarização.

Quando o sistema alumínio anodizado/inibidor foi imerso no recobrimento de verniz, observou-se menor degradação ao longo do tempo. O módulo de elasticidade dessas amostras diminuiu, diminuindo a rigidez do sistema.

A MFA indicou estruturas com cavidades que favorecem a corrosão localizada (pite) para as amostras branco e provavelmente a presença de pites em amostras anodizadas. Não foram encontrados aglomerados de inibidor nas topografias das amostras somente com inibidor. A rugosidade das amostras somente com verniz foi menor. O inibidor pode ter influenciado na morfologia superficial do verniz, aumentando sua rugosidade. A amostra anodizada, com inibidor e com verniz obteve maior rugosidade superficial.

A FT-IR mostrou que o extrato de *Solidago chilensis* Meyen contém compostos químicos em sua composição como ác. fenólicos, hidrocarbonetos e ác. graxos, que estão relacionados à atividade anticorrosiva em metal. Pode-se observar também a provável adsorção do inibidor e do verniz no metal, e que quando as amostras foram anodizadas houve maior interação, indicando provavelmente que o verniz e o inibidor adsorveram melhor na superfície do alumínio anodizado.

Na DRX foi observada uma fase chamada de pseudo-boemita ( $\text{Al}_4\text{O}_3(\text{HO})_6$ ). O inibidor de corrosão e a camada polimérica do verniz apresentaram característica amorfa.

Diante disto, o Al anodizado contendo extrato de *Solidago chilensis* como inibidor de corrosão recoberto com verniz pode ser uma alternativa para utilização na indústria alimentícia em embalagens, embora ainda tenha necessidade de passar por testes biológicos.

## SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

1. Elaborar um verniz a partir de ingredientes de fonte natural.
2. Aumentar o período de imersão em meio corrosivo para, no mínimo, 6 meses (normalmente é o tempo de validade dos alimentos enlatados), analisando a resistência elétrica das amostras com os tratamentos.
3. Realizar ensaios biológicos e toxicológicos no recobrimento.
4. Analisar a migração de compostos do recobrimento para os alimentos e quantificá-los.
5. Analisar este recobrimento em outros materiais destinados para embalagens de alimentos, como folha-de-flandres.
6. Otimizar o método de imersão do material metálico na solução inibidora de corrosão de extrato de planta;
7. Realizar estudos de adsorção do extrato inibidor de corrosão no metal.

**TRABALHOS PUBLICADOS**

**Avaliação mecânica do alumínio anodizado.** SIEPE 2013.

**Avaliação da resistência mecânica de alumínio anodizado recoberto com verniz contendo inibidor.** CBECiMat 2014.

**Evaluation of green corrosion inhibitors for applying in food packaging.** Materials Science Forum. Esperando aceite.

**Avaliação por Polarização Potenciodinâmica do alumínio anodizado contendo *Solidago chilensis* como inibidor natural de corrosão.** SIEPE 2014. PREMIADO com melhor apresentação em pôster.

**Avaliação por EIE do alumínio anodizado contendo inibidor natural de corrosão.** SIEPE 2014.

## REFERÊNCIAS

- [1] BARÃO, M. Z. **Embalagens para produtos alimentícios**. Inst. Tecnol. do Paraná - TECPAR, 2011.
- [2] JORGE, N. **Embalagens para alimentos**. Univ. Estadual Paul. Pró-Reitoria Grad., p. 194p., 2013.
- [3] ABRE, ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE EMBALAGENS. **O setor de embalagens**. <<http://www.abre.org.br/setor/apresentacao-do-setor/a-embalagem/>>.
- [4] SOUSA, L. C. F. S. et al. **Tecnologia de embalagens e conservação de alimentos quanto aos aspectos químico e microbiológico**, Univ. Fed. Camp. Gd. Cent. Saúde e Tecnol. Rural – CSTR. Campus Patos – PB., vol. V. 8, n. 1, pp. 19–27, 2012.
- [5] HUANG, Y. et al. Evaluation of the corrosion resistance of anodized aluminum 6061 using electrochemical impedance spectroscopy (EIS). **Corros. Sci.**, vol. 50, no. 12, pp. 3569–3575, Dec. 2008.
- [6] WHELAN, M., BARTON, K., CASSIDY, J., et al. Corrosion inhibitors for anodised aluminium. **Surf. Coatings Technol.**, vol. 227, pp. 75–83, Jul. 2013.
- [7] OLIVEIRA, T. M. e CARDOSO, S. P. Extrato de *Camellia sinensis* (L.) Kuntze (THEACEAE) como inibidor de corrosão de origem vegetal. **Perspect. da Ciência e Tecnol.**, vol. 6, pp. 46–53, 2014.
- [8] FILHO, M. et al. **Extratos de plantas da Caatinga como inibidor de corrosão**, 5º Congr. Norte-Nordeste Química. 3º Encontro Norte-Nordeste Ensino Química., no. 1c, pp. 1–15.
- [9] KODAMA, A. L. e HOTSUMI, T. N., **Investigação e caracterização de produtos naturais como inibidores de corrosão atóxicos para aço carbono em meio de ácido clorídrico**, Esc. POLITÉCNICA DA Univ. SÃO PAULO Investig., 2011.
- [10] WOJSLAW, E. B., **Tecnologia de alimentos**, Disponível em: <[http://lms.ead1.com.br/webfolio/Mod4916/tecnologia\\_de\\_alimentos\\_v1.pdf](http://lms.ead1.com.br/webfolio/Mod4916/tecnologia_de_alimentos_v1.pdf)>.

- [11] LAMAKA, S. V. et al. Novel hybrid sol–gel coatings for corrosion protection of AZ31B magnesium alloy. **Electrochim. Acta**, vol. 53, no. 14, pp. 4773–4783, May 2008.
- [12] BUENO, G. V. **Formulação e otimização de uma mistura de inibidores de corrosão para aço carbono em meio de água de resfriamento industrial usando planejamento estatístico.**, Esc. Politécnica da Univ. São Paulo, 2008.
- [13] OBI-EGBEDI, N. O.; OBOT, I. B. e UMOREN, S. A. *Spondias mombin* L. as a green corrosion inhibitor for aluminium in sulphuric acid: Correlation between inhibitive effect and electronic properties of extracts major constituents using density functional theory, **Arab. J. Chem.**, vol. 5, no. 3, pp. 361–373, Jul. 2012.
- [14] HALAMBEK, J., BERKOVIC, K. and VORKAPIĆ-FURAČ, J. *Laurus nobilis* L. oil as green corrosion inhibitor for aluminium and AA5754 aluminium alloy in 3% NaCl solution, **Mater. Chem. Phys.**, vol. 137, no. 3, pp. 788–795, Jan. 2013.
- [15] GOULART, S. et al. Anti-inflammatory evaluation of *Solidago chilensis* Meyen in a murine model of pleurisy., **J. Ethnopharmacol.**, vol. 113, no. 2, pp. 346–53, Sep. 2007.
- [16] ASSSINI, F. L. ,FABRÍCIO, E. J. and LANG, K. L. Efeitos farmacológicos do extrato aquoso de *Solidago chilensis* Meyen em camundongos, **Rev. Bras. Plantas Med.**, vol. 15, pp. 130–134, 2013.
- [17] TAMURA, E. K. et al. Inhibitory effects of *Solidago chilensis* Meyen hydroalcoholic extract on acute inflammation., **J. Ethnopharmacol.**, vol. 122, no. 3, pp. 478–85, Apr. 2009.
- [18] ASKELAND, P. P. PHULÉ, D. R. **Ciência e Engenharia dos materiais.**, Tradução V. São Paulo, 2008.
- [19] CALLISTER, W. D. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução.**, Sétima Edi. Rio de Janeiro, 2008.
- [20] PADILHA, A. F. **Materiais de Engenharia.** Hemus, 2007.
- [21] TABEREAUX, R. D.; PETERSON, A. T. **Chapter 2.5 - Aluminum Production.** Treatise on Process Metallurgy, 2014.

- [22] CHEN, Q. et al. Microstructure evolution and mechanical properties of 7A09 high strength aluminium alloy processed by backward extrusion at room temperature, **Mater. Sci. Eng. A**, vol. 588, pp. 395–402, Dec. 2013.
- [23] POÇAS, M. F. F. **Cans and their Manufacture**. Biotechnol. Ecola Super. Port. Univ. Catol., no. 0160, pp. 1–12, 2003.
- [24] MOREIRA, E. F. **Influência do pré-tratamento na ação anticorrosiva de revestimentos híbridos de sol-gel aplicados na liga EN AW-6063.**, Diss. Mestr. EM QUÍMICA TECNOLÓGICA. Espec. em Química Tecnológica. Univ. LISBOA Fac. CIÊNCIAS Dep. QUÍMICA E BIOQUÍMICA., 2012.
- [25] LIU, B. VILLAVICENCIO, R. and GUEDES, C. S. On the failure criterion of aluminum and steel plates subjected to low-velocity impact by a spherical indenter, **Int. J. Mech. Sci.**, vol. 80, pp. 1–15, Mar. 2014.
- [26] LIAN-PENG, Z. Y. T. et al. Electrochemical behaviors of anodic alumina sealed by Ce-Mo in NaCl solutions, **Sch. Mater. Sci. Eng. Beijing Univ. Chem. Technol. Beijing 100029, China**, vol. 16, no. 50571006, pp. 1178–1 183, 2006.
- [27] TROMBETTA, F. **Eletrólitos à base de líquido iônico tetrafluoroborato de 1-butimetilimidazólio para a aplicação em capacitores eletrolíticos de alumínio.**, Univ. Fed. do Rio Gd. do Sul. Programa Pós-Graduação em Ciência dos Mater. Diss. Mestrado., 2010.
- [28] HOLZLE, L. R. B. **Comportamento eletroquímico do alumínio em misturas etilenoglicol-água. Efeito da adição de agentes quelantes.**, UFRGS Instituto de Química. Curso Pós-graduação em Química. Tese doutorado., 2005.
- [29] HALEEM, S. M. A. E. et al. Factors affecting the corrosion behaviour of aluminium in acid solutions. I. Nitrogen and/or sulphur-containing organic compounds as corrosion inhibitors for Al in HCl solutions, **Corros. Sci.**, vol. 68, pp. 1–13, Mar. 2013.
- [30] BOUCHAMA, L. et al. Enhancing aluminum corrosion resistance by two-step anodizing process, **Surf. Coatings Technol.**, vol. 235, pp. 676–684, Nov. 2013.
- [31] GENTIL, V. **Corrosão**, 4<sup>a</sup> ed. LTC, 2003, p. 341.



- [32] RESENDE, F. C. T. **Oxidação dos aços AISI 304 e AISI 439 em alta temperatura e relação da difusão do cromo e do oxigênio com o crescimento do filme de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**, Redemat. Rede Temática em Eng. Materiais. UFOP – CETEC – UEMG. Diss. Mestr. Oxidação, 2006.
- [33] GASKELL, D. R. **Introduction to the thermodynamics of materials**, Fourth Edi. 2003.
- [34] VARFEL, C. **Corrosion of Aluminium**. 2004, p. 700.
- [35] AZEREDO, H. M. C. **Fundamentos de estabilidade de Alimentos**. Empres. Bras. Pesqui. Agropecuária. Embrapa Agroindústria Trop. Ministério da Agric. Pecuária e Abast., pp. 1–328, 2012.
- [36] ABEA, Associação Brasileira de Embalagens de Aço, **Centro de aprendizagem – Como as latas são feitas. Como são produzidas as latas de aço**. <http://www.abeaco.org.br/latastexto.html>.
- [37] CUNHA, S. C. **Uma sistemática de desenvolvimento de produto para indústria do ramo de embalagens metálicas**, UFRGS. Esc. Eng. Mestr. Prof. em Eng., 2004.
- [38] ABRALATAS, Associação Brasileira dos Fabricantes de Latas Altamente Recicláveis. **A História de Sucesso da Lata de Alumínio no Brasil e no Mundo**, no. 61. Acesso em 10 março 2015.
- [39] DANTAS, S. T. et al. Influência da danificação mecânica de embalagens metálicas na interação com o produto acondicionado: creme de leite, **Brazilian J. Food Technol.**, vol. 14, no. 04, pp. 294–300, Dec. 2011.
- [40] DANTAS, S. T., et al. **Corrosion in Aluminium Cans with Grape Juice – Influence of Mechanical Damage**. no. September 2013, pp. 449–456, 2014.
- [41] DANTAS, S. T., et al. **Estabilidade de extrato de tomate em embalagens metálicas com baixo revestimento de estanho Stability of canned tomato concentrate in metal packaging**. pp. 228–236, 2012.
- [42] SARON, E. S., et al. **Estabilidade sensorial de suco de maracujá pronto para beber acondicionado em latas de aço**. vol. 27, no. 4, pp. 772–778, 2007.

- [43] RODRIGUEZ, R. M. H. P. **Formação de óxidos nos revestimentos de Alumínio depositados por aspersão térmica**, Programa Interdiscip. Pós- Grad. em Eng. na Área Eng. e Ciência dos Mater. Set. Tecnol. Univ. Fed. do Paraná Orientador, 2003.
- [44] BONATTO, F. **Síntese e caracterização de nanoestruturas formadas pela anodização de titânio**. UFRGS. Programa Pós-Graduação em Ciência dos Mater., 2009.
- [45] ABAL, ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DO ALUMÍNIO. **História do alumínio. História da Indústria. Processo de produção. Características químicas e físicas. Vantagens do alumínio. Embalagens**. Disponível em: < <http://www.abal.org.br/>>.
- [46] ZUBILLAGA, O. et al. Corrosion performance of anodic films containing polyaniline and TiO<sub>2</sub> nanoparticles on AA3105 aluminium alloy, **Surf. Coatings Technol.**, vol. 202, no. 24, pp. 5936–5942, Aug. 2008.
- [47] SCHWANKL, M. et al. The influence of sandblasting on the morphology of electroless deposited zinclayers on aluminum sheets, **Appl. Surf. Sci.**, vol. 283, pp. 202–208, Oct. 2013.
- [48] NUNES, R. M. et al. **Surface Engineering** - ASM International Handbook Committee. 1994.
- [49] CERNAK, S. N. **Estudo e desenvolvimento de um capacitor eletrolítico de nióbio**. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Cent. Ciências Exatas e da Terra. Programa Pós-Graduação em Ciência e Eng. Mater., 2011.
- [50] GONÇALVES, R. V. **Síntese e aplicação de nanotubos de óxido de tântalo fabricados por anodização: um promissor fotocatalisador para fotogeração de hidrogênio**. UFRGS. Programa Pós-Graduação Em Física. Tese Doutorado., 2012.
- [51] QI, G., CHEN, X. and SHAO, Z. Influence of bath chemistry on zincate morphology on aluminum bond pad. **Thin Solid Films**, vol. 406, no. 1–2, pp. 204–209, Mar. 2002.
- [52] BUCULEI, A. et al. Metals migration between product and metallic package in canned meat, **LWT - Food Sci. Technol.**, vol. 58, no. 2, pp. 364–374, Oct. 2014.
- [53] FENG, L. et al. Superhydrophobic aluminum alloy surface: Fabrication, structure, and corrosion resistance, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 441, pp. 319–325, Jan. 2014.

- [54] RESENDE, A. R., et al. **Sistemas de proteção exterior para embalagens metálicas na indústria conserveira.** vol. 30, Nº 4, p. 114, 2011.
- [55] GODINHO, S. **Componentes Principais Programa.** Introdução Materiais e Métodos PCA Conclusão, vol. 31, no. 6, 2008.
- [56] CASTAGNO, K. R. L. **Eletropolimerização de polipirrol sobre a liga de alumínio 100.**, Tese para obtenção do título Doutor em Ciências dos Mater. Univ. Fed. do Rio Gd. do Sul., 2007.
- [57] SHREIR, L. L. **1.6 Localised in Corrosion.** Third Edition, 1994, pp. 1:151–1:212.
- [58] CATALÁ, R. An Impedance Study on the Corrosion Properties of Lacquered Tinplate Cans in Contact with Tuna and Mussels in Pickled Sauce. **Corros. Sci.**, vol. 40 No. 9, pp. 1455–1467, 1998.
- [59] AMIN, M. A. et al. Pitting and pitting control of Al in gluconic acid solutions – Polarization, chronoamperometry and morphological studies. **Corros. Sci.**, vol. 52, no. 9, pp. 3099–3108, Sep. 2010.
- [60] FARES, M. M., MAAYTA, a. K. and AL-QUDAH, M. M. Pectin as promising green corrosion inhibitor of aluminum in hydrochloric acid solution, **Corros. Sci.**, vol. 60, pp. 112–117, Jul. 2012.
- [61] ARENAS, M. CONDE, A. and DAMBORENEA, J. Cerium: a suitable green corrosion inhibitor for tinplate, **Corros. Sci.**, vol. 44, no. 3, pp. 511–520, Mar. 2002.
- [62] AWAD, M. K., et al. Experimental and quantum chemical studies of the effect of poly ethylene glycol as corrosion inhibitors of aluminum surface. **J. Ind. Eng. Chem.**, vol. 20, no. 3, pp. 796–808, May 2014.
- [63] LAMAKA, S. V., et al. **Nanoporous titania interlayer as reservoir of corrosion inhibitors for coatings with self-healing ability.** Prog. Org. Coatings, vol. 58, no. 2–3, pp. 127–135, Feb. 2007.
- [64] RAJA, P. B. and SETHURAMAN, M. G. Natural products as corrosion inhibitor for metals in corrosive media — A review. **Mater. Lett.**, vol. 62, no. 1, pp. 113–116, Jan. 2008.

- [65] KIM, Y.-W., KIM, J.-G. and CHOI, D.-J. Development of a blended corrosion, scale, and microorganism inhibitor for open recirculating cooling systems, **Mater. Corros.**, vol. 52, no. 9, pp. 697–704, Sep. 2001.
- [66] LI, X., DENG, S. and XIE, X. Experimental and theoretical study on corrosion inhibition of o-phenanthroline for aluminum in HCl solution, **J. Taiwan Inst. Chem. Eng.**, vol. 45, no. 4, pp. 1865–1875, Jul. 2014.
- [67] ABIOLA, O. K.; ALIYU, A. O. C.; PHILLIPS, A. A. e OGUNSIPE, A. O. The effects of Phyllanthus amarus extract on corrosion and kinetics of corrosion process of aluminum in HCL solution, **J. Mater. Environ. Sci.**, vol. 4, no. 11, pp. 370–373, 2013.
- [68] ŞAFAK, S.; DURAN, B.; YURT, A. e TÜRKOĞLU, G. Schiff bases as corrosion inhibitor for aluminium in HCl solution, **Corros. Sci.**, vol. 54, pp. 251–259, Jan. 2012.
- [69] SINGH, A.; AHAMAD, I. e QURAIISHI, M. A. Piper longum extract as green corrosion inhibitor for aluminium in NaOH solution, **Arab. J. Chem.**, May 2012.
- [70] ABIOLA O. K. e TOBUN, Y. Cocos nucifera L. water as green corrosion inhibitor for acid corrosion of aluminium in HCl solution, **Chinese Chem. Lett.**, vol. 21, no. 12, pp. 1449–1452, Dec. 2010.
- [71] ZNINI, M.; MAJIDI, L.; BOUYANZER, A. PAOLINI, J. DESJOBERT, J. M. COSTA, J. e HAMMOUTI, B. Essential oil of Salvia aucheri mesatlantica as a green inhibitor for the corrosion of steel in 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, **Arab. J. Chem.**, vol. 5, no. 4, pp. 467–474, 2012.
- [72] SILVA, J. G. *Solidago chilensis* Meyen. Disponível em: <[http://www.ufrgs.br/fitoecologia/florars/open\\_sp.php?img=1745](http://www.ufrgs.br/fitoecologia/florars/open_sp.php?img=1745)>.
- [73] MELO, P. J. **Formação e caracterização de óxidos crescidos anodicamente sobre Ti E Ti6Al4V,**” Ministério da Educ. - Univ. Fed. DO RIO Gd. DO SUL - Esc. Eng. - Programa Pós-Graduação em Eng. Minas, Met. e Mater. - PPGEM, 2003.
- [74] LOPES, I. M. F. **Avaliação do desempenho frente à corrosão de um aço galvanizado em extratos aquosos de solo,** Diss. Mestr. apresentada ao Programa Pós-Graduação em Eng. Mater. da REDEMAT, como parte Integr. dos requisitos para a obtenção do título Mestre em Eng. Mater., 2012.

- [75] GABRIELLI, C. Identification of electrochemical processes by frequency response analysis, **Cent. Natl. la Rech. Sci.**, no. 3, 1998.
- [76] S. WOLYNEC, **Técnicas Eletroquímicas em Corrosão.**, Curso Pós-Graduação Eng. Met. e Mater. da Esc. Politécnica da Univ. São Paulo., 2002.
- [77] ALVES, G. J. T. **Nanocoloração de ligas de alumínio**, Universidade Estadual de Ponta Grossa. Pró-reitoria pesqui. E pós-graduação. Programa pós-graduação em química apl., 2012.
- [78] PAULO, S. **Influência da microestrutura no comportamento eletroquímico do aço inoxidável UNS S31803 ( SAF 2205 )**., vol. 31803, no. Saf 2205, 2001.
- [79] POORQASEMI, E.; ABOOTALEBI, O.; PEIKARI, M. e HAQDAR, F. Investigating accuracy of the Tafel extrapolation method in HCl solutions, **Corros. Sci.**, vol. 51, no. 5, pp. 1043–1054, 2009.
- [80] MORONA, M. T. **Ensaio eletroquímico e influência da nitretação à plasma na resistência à corrosão do aço inoxidável iso 5832-1**, 2007.
- [81] GAMRY. INSTRUMENTS., **Basics of Electrochemical Corrosion Measurements**. <<http://www.gamry.com/application-notes/basics-of-electrochemical-corrosion-measurements/>>.
- [82] VAZ, G. L. **Eletrodeposição , Caracterização e Estudos de Corrosão de Revestimentos de Ni-Mo e Ni-W**, 2007.
- [83] SILVA, S. N. **Estudo da corrosão no solo de aços para dutos protegidos catodicamente**, Ministério da Educação - Universidade Federal do Rio Grande do Sul – Escola de Engenharia - Programa Pós-Graduação em Eng. Minas, Met. e Mater. - PPGEM, 2007.
- [84] FERNANDES, J. S. **Introdução à espectroscopia de impedância electroquímica**. Inst. Super. Técnico. Lisboa, Port., 2007.
- [85] MCINTYRE, J. M. E PHAM, H. Q. **Electrochemical impedance spectroscopy. Coatings optimizations a tool for organic**. vol. 27, pp. 201–207, 1996.

- [86] SORENSEN, C. E. W. P. A. KIIL, S. DAM-JOHANSEN, K. Anticorrosive coatings: a review, **J. Coatings Technol. Res.**, vol. 6, no. 2, pp. 135–176, Jan. 2009.
- [87] TAN, Y. J. BAILEY, S. E KINSELLA, B. An investigation of the formation and destruction of corrosion inhibitor films using electrochemical impedance spectroscopy (EIS), **Corros. Sci.**, vol. 38, no. 9, pp. 1545–1561, Sep. 1996.
- [88] RAMOS, J. T. **Obtenção e caracterização de revestimentos protetores a base de silanos e sua ação combinada com tintas na proteção ao aço-carbono**, UFRGS - Esc. Eng. Programa Pós-Graduação em Eng. Minas, Met. e Mater. - PPGEM, 2009.
- [89] MACDONALD, D. D. Reflections on the history of electrochemical impedance spectroscopy, **Electrochim. Acta**, vol. 51, no. 8–9, pp. 1376–1388, Jan. 2006.
- [90] CARVALHO, L. A. e ANDRADE, A. R., **Espectroscopia de impedância eletroquímica aplicada ao estudo das reações heterogêneas em ânodos dimensionalmente estáveis**, **Quim. Nov.**, vol. 29, no. 4, pp. 796–804, 2006.
- [91] DAMOS, F. S.; MENDES, R. K. E KUBOTA, L. T. Aplicações de qcm, eis e spr na investigação de superfícies e interfaces para o desenvolvimento de (bio)sensores. **Quim. Nov.**, vol. 27, no. 6, pp. 970–979, 2004.
- [92] MACDONALD, J. R. Impedance Spectroscopy. **Ann. Biomed. Eng.**, vol. 20, pp. 289–305, 1992.
- [93] MICELI, T. D. M. **Avaliação do comportamento de um filme híbrido à base de enr/gptms como revestimento metálico**. UFRGS. Inst. Química., 2012.
- [94] TARÔCO, H. A. et al. Montagem e caracterização elétrica de pilhas a combustível de óxido sólido (PaCOS),” **Quim. Nov.**, vol. 32, no. 5, pp. 1297–1305, 2009.
- [95] GAMRY INSTRUMENTS., **Echem Analyst**.
- [96] DARIVA, C. G. **Análise de recobrimento sol-gel, contendo hidroxiapatita (ha), para aplicação biomédica**, Dissertação de Mestrado. - UNIPAMPA – Mestrado em Engenharia, 2014.
- [97] TA INSTRUMENTS., **Q800 Dynamic Mechanical Analysis Brochure**., Disponível em: < <http://www.tainstruments.com/pdf/brochure/dma.pdf>>.

- [98] KEMEI, S. K. et al. Storage moduli, loss moduli and damping factor of GaAs and GaIn-xmNx thin films using DMA 2980,” **Mater. Sci. Semicond. Process.**, vol. 20, pp. 23–26, Apr. 2014.
- [99] LEE-SULLIVAN, P. E DYKEMAN, D. **Guidelines for performing storage modulus measurements using the TA Instruments DMA 2980 three-point bend mode**,” vol. 19, no. May 1998, pp. 155–164, 2000.
- [100] BOWEN, W. R. E HILAL, N. **Atomic Force Microscopy in Process Engineering**. 2009.
- [101] CORTE, D. A. D. **Comportamento eletroquímico de ligas Ni-Ti: estudo e aplicações**, UFRGS Esc. Eng. Programa Pós-Graduação em Eng. Minas, Met. e Mater. - PPGEM, 2008.
- [102] DALLEGRAVE, M. et al. **Avaliação do revestimento epóxi-fenólico aplicado em folhas de flandres com diferentes tratamentos de superfície**, Cent. Ciências Exatas e Tecnol. Caxias do Sul, vol. 560, pp. 4–7.
- [103] BARBUTTI, A. D. et al. **Avaliação do grau de cura de vernizes por calorimetria exploratória diferencial (dsc) comparativamente aos métodos convencionais**. VII Congr. Interinstitucional Iniciação Científica – CIIC 2013 13 a 15 agosto 2013 – Campinas, São Paulo, pp. 1–10, 2013.
- [104] LASIA, A. **Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications**, **Département Chim. Univ. Sherbrooke**, Sherbrooke Québec, J1K 2R1, vol. Springer., 2014.
- [105] ASTM D5934-02, **Standard test method for determination of modulus of elasticity for rigid and semi-rigid plastic specimens by controlled rate of loading using three-point bending**. 2009.
- [106] YAMANAKA, H. T. **Vernizes e Tintas**. Guia técnico ambiental tintas e vernizes - série p+l., Fed. das Ind. do Estado São Paulo- FIESP, 2008.
- [107] PAVAN, F. A.; LIMA, E. C.; DIAS, S. L. P. AND MAZZOCATO, A. C. **Methylene blue biosorption from aqueous solutions by yellow passion fruit waste**, vol. 150, pp. 703–712, 2008.

- [108] CÔCCO, L. C. **Previsão de propriedades físico-químicas e composição química da gasolina a partir de espectros no infravermelho.** Universidade Federal do Paraná, 2008.
- [109] CRUZ, M. P.; BARBOSA, L. C. A. e MALTHA, C. R. A. Caracterização química do ‘pitch’ em indústria de celulose e papel de Eucalyptus, **Quim. Nov.**, vol. 29, no. 3, pp. 459–466, 2006.
- [110] KUMAR, R. E AHMAD, R. Biosorption of hazardous crystal violet dye from aqueous solution onto treated ginger waste (TGW), **DES**, vol. 265, no. 1–3, pp. 112–118, 2011.
- [111] GOTTIPATI, R. E MISHRA, S. Application of biowaste (waste generated in biodiesel plant) as an adsorbent for the removal of hazardous dye – methylene blue – from aqueous phase, **Brazilian J. Chem. Eng.**, vol. 27, no. 02, pp. 357–367, 2010.



**APÊNDICE A** –Valores de  $i_{corr}$ ,  $E_{corr}$  e da eficiência de inibição  $\eta$  com suas respectivas médias e desvios-padrão para as triplicatas que passaram pela imersão no inibidor.

Amostra		Inibidor 2,5 g	Inibidor 5 g	Inibidor 15 g	Anodização + Inibidor 15 g
1	$i_{corr}(\mu A/cm^2)$	4,04E-06	7,89E-06	1,82E-06	4,16E-06
2		3,44E-06	3,70E-06	1,35E-06	4,43E-06
3		2,56E-06	4,02E-06	3,54E-06	7,94E-06
Média		3,35E-06	5,20E-06	1,63E-06	5,51E-06
Desvio Padrão		7,44E-07	2,33E-06	1,79E-06	2,11E-06
Erro		4,30E-07	1,35E-06	1,03E-06	1,22E-06

Amostra		Inibidor 2,5 g	Inibidor 5 g	Inibidor 15 g	Anodização + Inibidor 15 g
1	$E_{corr}$ (mV)	-6,86E-01	-6,91E-01	4,16E-06	-6,19E-01
2		-7,14E-01	-6,99E-01	4,43E-06	-6,02E-01
3		-7,74E-01	-7,18E-01	7,94E-06	-6,12E-01
Média		-7,25E-01	-7,03E-01	5,51E-06	-6,11E-01
Desvio Padrão		4,50E-02	1,39E-02	2,11E-06	8,54E-03
Erro		2,60E-02	8,01E-03	1,22E-06	4,93E-03

Amostra		Inibidor 2,5 g	Inibidor 5 g	Inibidor 15 g	Anodização + Inibidor 15 g
1	$\eta$ (%)	8,33E+01	6,74E+01	8,28E+01	8,28E+01
2		8,58E+01	8,77E+01	8,17E+01	8,17E+01
3		8,94E+01	8,34E+01	6,72E+01	6,72E+01

Média	8,62E+01	7,95E+01	7,72E+01	7,72E+01
Desvio Padrão	3,07E+00	1,07E+01	8,71E+00	8,71E+00
Erro	1,77E+00	6,18E+00	5,03E+00	5,03E+00

**APÊNDICE B** – Valores de  $R_p$  com suas respectivas médias e desvios-padrão para o decorrer de 216h de imersão em NaCl 3 %p.

<b>0,5 h de imersão em NaCl 3 %p.</b>							
amostra		branco	anodizada 15 min	anodizada 20 min	anodizada 30 min	inibidor 150mg	anodização 15 min + inibidor 150mg
1	$R_p$ (ko hm)	2,135	0,931	42,969	1,748	3,706	14,470
2		1,313	1,163	2,347	3,89	0,921	6,494
3		1,535	3,141	7,611	12,686	10,286	4,729
Média		1,661	1,745	17,642	6,108	4,971	8,564
Desvio Padrão		0,425	1,214	22,091	5,797	4,809	5,190
Erro		0,245	0,701	12,754	3,347	2,776	2,996

<b>24 h de imersão em NaCl 3 %p.</b>							
amostra		branco	anodizada 15 min	anodizada 20 min	anodizada 30 min	inibidor 150mg	anodização 15 min + inibidor 150mg
1	$R_p$ (kohm)	1,352	1,024	1,719	1,02	4,576	11,482
2		0,323	0,567	2,079	0,21	0,956	5,555
3		0,687	0,778	1,375	4,235	1,614	4,540
Média		0,787	0,790	1,724	1,822	2,382	7,192
Desvio Padrão		0,522	0,228	0,352	2,129	1,928	3,749
Erro		0,301	0,132	0,203	1,229	1,113	2,163

<b>48 h de imersão em NaCl 3 %p.</b>						
amostra	branco	anodizada 15 min	anodizada 20 min	anodizada 30 min	inibidor 150mg	anodização 15 min + inibidor 150mg
1		0,739	1,206	8,338	2,236	3,665
2	$R_p$ (kohm)	1,691	2,581	2,627	0,919	6,901
3		1,333	0,869	2,201	5,14	9,040
Média		1,254	1,552	4,389	2,765	6,535
Desvio Padrão		0,480	0,907	3,467	2,160	2,706
Erro		0,277	0,524	1,978	1,247	1,562

<b>72 h de imersão em NaCl 3 %p.</b>						
amostra	branco	anodizada 15 min	anodizada 20 min	anodizada 30 min	inibidor 150mg	anodização 15 min + inibidor 150mg
1		2,171	1,263	5,873	6,179	3,509
2	$R_p$ (kohm)	6,664	2,469	1,108	4,722	4,025
3		2,025	3,035	3,926	2,633	3,157
Média		3,62	2,256	3,636	4,511	3,564
Desvio Padrão		2,637	0,905	2,396	1,782	0,437
Erro		1,523	0,523	1,383	1,029	0,252

<b>96 h de imersão em NaCl 3 %p.</b>						
amostra	branco	anodizada 15 min	anodizada 20 min	anodizada 30 min	inibidor 150mg	anodização 15 min + inibidor 150mg
1		3,792	4,053	11,681	7,858	3,317
2	$R_p$ (kohm)	3,93	5,88	6,334	4,568	8,348
3		6,409	0,834	5,61	2,452	5,540
Média		4,710333	3,589	7,875	4,959333	5,735
Desvio Padrão		1,472706	2,5548	3,315912	2,724163	2,521162
Erro		0,850267	1,475014	1,914443	1,572796	1,455594

**120 h de imersão em NaCl 3 %p.**

amostra	branco	anodizada 15 min	anodizada 20 min	anodizada 30 min	inibidor 150mg	anodização 15 min + inibidor 150mg
1	3,906	1,951	8,794	2,115	10,01	2,717
2	$R_p$ (kohm) 6,092	5,104	8,481	4,486	9,800	2,373
3	5,87	8,481	1,737	7,028	1,676	1,285
Média	5,289333	5,178667	6,337333	4,543	7,162	2,125
Desvio Padrão	1,203133	3,26564	3,987078	2,456996	4,752176	0,747519
Erro	0,694629	1,885418	2,301941	1,418547	2,74367	0,43158

**168 h de imersão em NaCl 3 %p.**

amostra	branco	anodizada 15 min	anodizada 20 min	anodizada 30 min	inibidor 150mg	anodização 15 min + inibidor 150mg
1	0,321	0,867	2,803	1,295	6,620	6,412
2	$R_p$ (kohm) 4,568	2,022	3,235	8,334	2,208	2,005
3	9,128	3,604	4,444	15,155	8,898	7,969
Média	4,672333	2,164333	3,494	8,261333	5,908667	5,462
Desvio Padrão	4,404427	1,37404	0,850606	6,930286	3,401253	3,093412
Erro	2,542897	0,793302	0,491098	4,001202	1,963714	1,785982

**192 h de imersão em NaCl 3 %p.**

amostra	branco	anodizada 15 min	anodizada 20 min	anodizada 30 min	inibidor 150mg	anodização 15 min + inibidor 150mg
1	3,574	4,747	4,685	1,344	3,401	17,013
2	$R_p$ (kohm) 0,835	7,115	3,606	3,793	10,518	14,841
3	1,07	2,626	8,002	3,293	13,046	4,896
Média	1,826333	4,829333	5,431	2,81	8,988333	12,25
Desvio Padrão	1,518078	2,245632	2,29098	1,293973	5,001142	6,46068
Erro	0,876463	1,296516	1,322698	0,747076	2,88741	3,730075

<b>216 h de imersão em NaCl 3 %p.</b>							
amostra		branco	anodizada 15 min	anodizada 20 min	anodizada 30 min	inibidor 150mg	anodização 15 min + inibidor 150mg
1	<b>R<sub>p</sub></b> (kohm)	0,621	3,091	1,468	1,247	7,391	7,502
2		4,568	5,315	1,016	2,822	11,458	8,153
3		2,230	1,574	3,786	3,708	13,229	10,180
Média		2,473	3,326667	2,09	2,592333	10,69267	8,611667
Desvio Padrão		1,984689	1,881602	1,486065	1,246471	2,993303	1,396675
Erro		1,145861	1,086343	0,85798	0,71965	1,728184	0,806371