

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

BÁRBARA RODRIGUES FREITAS

**ESTUDO DE REVESTIMENTOS ORGÂNICOS ANTICORROSIVOS À BASE DE
RESINA EPÓXI COM A INCORPORAÇÃO DE MICROFIBRA DE COCO
(*Cocos nucifera L.*).**

BELO HORIZONTE – MG
2022

BÁRBARA RODRIGUES FREITAS

**ESTUDO DE REVESTIMENTOS ORGÂNICOS ANTICORROSIVOS À BASE DE
RESINA EPÓXI COM A INCORPORAÇÃO DE MICROFIBRA DE COCO
(*Cocos nucifera L.*).**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química.

Linha de Pesquisa: Tecnologias limpas, materiais e nanotecnologia.

Orientador: Fernando Cotting

Coorientadora: Vanessa de Freitas Cunha Lins

BELO HORIZONTE – MG

2022

F866e

Freitas, Bárbara Rodrigues.

Estudo de revestimentos orgânicos anticorrosivos à base de resina epóxi com a incorporação de microfibras de coco (*Cocos nucifera* L.) [recurso eletrônico] / Bárbara Rodrigues Freitas. - 2022.

1 recurso online (128 f. : il., color.) : pdf.

Orientador: Fernando Cotting.

Coorientadora: Vanessa de Freitas Cunha Lins.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.

Inclui bibliografia.

Exigências do sistema: Adobe Acrobat Reader.

1. Engenharia química - Teses. 2. Pigmentos - Teses. Corrosão - Teses. 3. Resíduos agroindustriais - Teses. I. Cotting, Fernando. II. Lins, Vanessa de Freitas Cunha. III. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia. IV. Título.

CDU: 66.0(043)

Ficha catalográfica elaborada pela Bibliotecária Roseli Alves de Oliveira CRB/6 2121
Biblioteca Prof. Mário Werneck, Escola de Engenharia da UFMG



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

FOLHA DE APROVAÇÃO

"ESTUDO DE REVESTIMENTOS ORGÂNICOS ANTICORROSIVOS À BASE DE RESINA EPÓXI COM A INCORPORAÇÃO DE MICROFIBRA DE COCO (COCOS NUCIFERA L.)"

Bárbara Rodrigues Freitas

Dissertação submetida à Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, como parte dos requisitos à obtenção do título de **MESTRE EM ENGENHARIA QUÍMICA**.

293ª DISSERTAÇÃO APROVADA EM 29 DE ABRIL DE 2022 POR:



Documento assinado eletronicamente por **Elisângela Aparecida da Silva, Usuário Externo**, em 29/04/2022, às 16:15, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Fernando Cotting, Professor do Magistério Superior**, em 29/04/2022, às 16:16, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Vera Rosa Capelossi, Usuária Externa**, em 29/04/2022, às 16:17, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.ufmg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **1381107** e o código CRC **0F230C0A**.

AGRADECIMENTOS

As palavras nesses agradecimentos são incapazes de mensurar o sentimento de gratidão pelas pessoas envolvidas e impossível exprimir a beleza desse movimento e junção de energias que foi o desenvolver dessa dissertação. Apesar da dificuldade de expressar esse “muito obrigada” ele é necessário, porque sem dúvidas o maior desafio da minha vida até o momento foi superado, e isso, devido a motivações e generosidade dessas pessoas. Deste modo, dedico algumas palavras àqueles que fazem parte direta ou indiretamente desse processo ou, ainda, pelo fato de simplesmente existirem.

Com paciência, educação, e gentileza fui acolhida, apoiada e orientada por este exemplo de pessoa, profissional e professor. Fernando, te devo eternamente, minha transformação científica é nítida, muito obrigada! Ps.: quando eu crescer, quero ser igual a você, e nem preciso crescer muito, afinal, um incentivo para nós mero mortais é a sua idade rs.

A minha coorientadora Vanessa Lins, por ser um exemplo de mulher pesquisadora e professora. Sempre fico admirada com seu vasto conhecimento e experiência em TODAS as subáreas da corrosão. Muito obrigada, também tenho você como um exemplo.

Sabemos que o dia-a-dia do laboratório não é fácil, mas a possibilidade de dividir, além de vidrarias, experiências, conversas e estudos com meus colegas fizeram total diferença, e devido a essas trocas se tornaram amigos para vida toda. Jorgimara Braga, Matheus Pessoa e Guilherme Matos muito obrigada!

Aos parceiros que contribuíram de forma decisiva neste projeto: Vera Capelossi (UESC), Idalina Aok e Brunela Silva (USP), Cláudio Silva (CTNano), Elisângela Silva (CIT-UFMG), Daniel Rezende (UFMG).

No início do mestrado tivemos o surto de COVID 19, foi um período muito triste, com muitas conturbações, ansiedade e desafios. Durante esse período, além dos conflitos gerados pela pandemia, tínhamos que conciliar com as disciplinas do mestrado, e ainda, no novo formato- ensino remoto emergencial, confesso que foi uma situação atípica. Entretanto, algumas pessoas fizeram diferença pela parceria e companheirismo nesse período. Muito obrigada Myllena Ferreira, Rodrigo Gomes, Caio Xavier e Paula Duarte.

E, por trás dessa caminhada, aconselhando da melhor forma que conseguia, ajudando de infinitas formas, eu tenho minha mãe: Maria Goreti, você é tudo para mim, sem você esse sonho não se tornaria realidade, te amo infinitamente.

E não podia faltar o “meu Caio”! Acho que esse é o nome que mais falo, e realmente, amo falar sobre você, sobre a gente. Meu presente da vida, meu amor, meu companheiro: Caio Teixeira muito obrigada por sempre me apoiar, tornar minha vida repleta de AMOR, e assim, facilitar tudo.

E, por fim, apenas por existirem e serem meu refúgio, minha família e amigos, principalmente, minha prima Isabella, minha irmã Tally e minhas melhores amigas Belinha, Bianca e Nara, que sei que torceram por mim e estão orgulhosos da primeira MESTRA da família Rodrigues! VOCÊS TODOS SÃO CO-AUTORES!

Dedico este trabalho a todas as mulheres cientistas e a minha mãe, a maior incentivadora dos meus sonhos.

“Você tem que agir como se fosse possível transformar radicalmente o mundo. E você tem que fazer isso o tempo todo”. Angela Davis

RESUMO

Os revestimentos orgânicos são o principal método de proteção metálica contra a corrosão atmosférica, devido ao seu custo-benefício. Os sistemas de pintura anticorrosivos com resina epóxi apresentam alta eficiência, entretanto esses materiais são aprimorados pela adição de aditivos orgânicos e inorgânicos. Os aditivos bloqueiam os microporos da superfície presentes nos revestimentos à base de resina epóxi. Aliando a questão ambiental do reaproveitamento de um subproduto agrícola, com a necessidade de pesquisa e desenvolvimento de componentes para revestimentos ecologicamente corretos, este trabalho analisa a viabilidade da incorporação da microfibrila de coco, como pigmento renovável, em revestimentos anticorrosivos à base de resina epóxi. Para a incorporação no sistema epóxi, a fibra foi fragmentada e peneirada (MESH 250). Para melhorar a incorporação no sistema epóxi, as microfibrilas foram submetidas a um tratamento alcalino, com imersão em solução de hidróxido de sódio - NaOH 5% em massa - por 24 horas. A caracterização morfológica da microfibrila não tratada (FN) e da microfibrila tratada (FT) foi realizada por meio de difração a laser e microscopia eletrônica de varredura (MEV). As amostras de FN e FT foram analisadas por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR-ATR) e sua degradação térmica por análise termogravimétrica (TG/DG). Além disso, as amostras foram caracterizadas quanto à densidade e absorção de óleo. Para a avaliação da efetividade como pigmento anticorrosivo, foram realizados ensaios gravimétricos de perda de massa e medidas de polarização potenciodinâmicas. Após a incorporação da fibra, os revestimentos foram avaliados por meio da técnica espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). Apesar da alta absorção de óleo das amostras (FN-95,73, FT-99,46), elas apresentaram baixa densidade, resultando em valores de CPVC que possibilitam a formulação de revestimentos com PVC ideal. Os resultados de FTIR-ATR mostraram que as amostras de microfibrilas não tratadas possuem uma matriz lignocelulósica e taninos em sua composição, por outro lado, foi identificada a remoção de alguns materiais da estrutura na amostra tratada, aumentando a concentração de lignina em sua estrutura. Os resultados de perda de massa e das curvas de polarização potenciodinâmica mostraram uma eficiência de inibição de aproximadamente 70% para FN e 90% para FT. Os revestimentos em que a microfibrila não tratada foi incorporada

apresentaram maiores valores de módulos de impedância em baixas frequências (BF), em relação as demais amostras. Por meio do presente estudo foi possível verificar que as microfibras de coco têm um potencial uso como um pigmento verde anticorrosivo para o sistema epóxi.

Palavras-chave: pigmento anticorrosivo; corrosão; fibra de coco; tratamento alcalino; resíduo agroindustrial.

ABSTRACT

Organic coatings are the main method of metal protection against atmospheric corrosion due to their cost-effectiveness. Anticorrosive paint systems with epoxy resin have high efficiency, however, these materials are improved by the addition of organic and inorganic additives. Additives block surface microspore's epoxy resin-based coatings. Combining the environmental issue of the reuse of an agricultural by-product, with the need for research and development of components for ecologically correct coatings, this work analyzes the feasibility of incorporating coconut microfiber, as a renewable pigment, in anticorrosive coatings based on epoxy resin. For incorporation in the epoxy system, the fiber was fragmented and sieved (MESH 250). To evaluate better incorporation in the epoxy system, the microfibers were submitted to alkaline treatment, with immersion in sodium hydroxide solution - NaOH 5% by mass - for 24 hours. The morphological characterization of untreated microfiber (FN) and treated microfiber (FT) was performed by laser diffraction and scanning electron microscopy (SEM). The FN and FT samples were analyzed by spectroscopy in the infrared region with Fourier transform (FTIR-ATR) and their thermal degradation by thermogravimetric analysis (TG/DG). In addition, the samples were characterized for density and oil absorption. To evaluate its effectiveness as an anticorrosive pigment, gravimetric mass loss tests and potentiodynamic polarization measurements were performed. After fiber incorporation, the coatings were evaluated using the electrochemical impedance spectroscopy (EIS) technique. Despite the high oil absorption of the samples (FN-95.73, FT-99.46), they showed low density, resulting in CPVC values that allow the formulation of coatings with ideal PVC. The FTIR-ATR results showed that the untreated microfiber samples have a lignocellulosic matrix and tannins in their composition, on the other hand, the removal of some materials from the structure in the treated sample was identified, increasing the concentration of lignin in its structure. The results of the mass loss tests and the potentiodynamic polarization curves showed an inhibition efficiency of approximately 70% for FN and 90% for FT. The coatings in which the untreated microfiber was incorporated showed higher values of impedance modules at low frequencies (LF) than the other samples. Through the present study, it was possible to verify that coconut microfibers have potential use as an anticorrosive green pigment for the epoxy system.

Keywords: pigment inhibitor; corrosion; fiber coconut; alkaline treatment; agricultural waste.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Reações na superfície aço-carbono (a) A precipitação de hidróxido ferroso na superfície do ferro. (b) A conversão de hidróxido ferroso em óxido férrico hidratado. ...	31
Figura 2 - Constituintes tintas	33
Figura 3 - Reações grupo epóxi	35
Figura 4 - Reação química para obtenção de uma resina epóxi a partir do Bisdienol A e da Epicloridrina	35
Figura 5 - Sistema de pintura aço carbono	43
Figura 6 - Curvas taxa de corrosão em diferentes temperaturas e diferentes concentrações extrato de pó de casca de coco de (a) etanol e (b) acetona.	46
Figura 7 - Curvas de eficiência de inibição em diferentes temperaturas e diferentes concentrações de extrato de pó de casca de coco de (a) etanol e (b) acetona.	46
Figura 8 - Curva polarização potenciodinamica teórica	48
Figura 9 - Polarização potenciodinamica em diferentes concentrações de extrato da fibra de coco na superfície do aço carbono AISI 1020, sob condições de solução de pH neutro	51
Figura 10 - (a) Nyquist e (b) Gráficos de Bode dos revestimentos após 28 dias de imersão em solução neutra de NaCl a 3,5%	54
Figura 11 - (a) Variação do E_{corr} e (b) variação da impedância (medida a 10 mHz) durante 28 dias de imersão em solução neutra de NaCl 3,5%	55
Figura 12 - Partes do coco	61
Figura 13 - Cascas de coco seco descartadas em área de cultivo	63
Figura 14 - Composição e arranjo matriz lignocelulósica fibra de coco	64
Figura 15 - FTIR amostras fibras de coco não tratada e tratada NaOH	67
Figura 16 - Análise termogravimétrica fibra de coco tratada e não tratada (TG e DTG)	69
Figura 17 - Imagens MEV amostras fibra de coco A) não tratada B) tratada com NaOH 5%	70
Figura 18 - Alteração da orientação da matriz lignocelulósica	71
Figura 19 - Gabarito utilizado para a realização das medidas de espessura de camada seca, onde d é a medida do diâmetro dos recortes realizados no gabarito	79
Figura 20 - Distribuição de tamanhos partículas da fibra de coco não tratada (FN)	84

Figura 21 - Distribuição de tamanhos partículas da fibra de coco tratada (FT)	85
Figura 22 - Imagens fibra de coco: (a,b) fibra de coco não tratata (c,d) fibra de coco tratada	88
Figura 23 - Espectro na região do infravermelho por transformada de Fourier das amostras	91
Figura 24 - Análise termogravimétrica realizada na fibra de coco não tratada (FN).....	96
Figura 25 - Análise termogravimétrica realizada na fibra de coco tratada (FT)	96
Figura 26 - Aspectos das amostras após o ensaio de perda de massa	99
Figura 27 - Curvas dos teste de Polarização Potenciodinâmicas	101
Figura 28 - Diagramas de EIE do sistema de pintura com resina epóxi com incorporação de fibra de coco em diferentes porcentagens, com tempo de 1 h de imersão em NaCl 3,5%.....	105
Figura 29 - Diagramas de EIE do sistema de pintura com resina epóxi com incorporação de fibra de coco em diferentes porcentagens, com tempo de 24 h de imersão em NaCl 3,5%.....	105
Figura 30 - Diagramas de EIE do sistema de pintura com resina epóxi com incorporação de fibra de coco em diferentes porcentagens, com tempo de 168 h de imersão em NaCl 3,5%.....	106
Figura 31 - Diagramas de EIE do sistema de pintura com resina epóxi com incorporação de fibra de coco em diferentes porcentagens, com tempo de 360 h de imersão em NaCl 3,5%	106
Figura 32 - Diagramas de EIE do sistema de pintura com resina epóxi com incorporação de fibra de coco em diferentes porcentagens, com tempo de 720 h de imersão em NaCl 3,5%	106
Figura 33 - Aspecto amostras sistema de pintura resina epóxi após 720h de imersão	107
Figura 34 - Gráfico $ Z _{0,01 \text{ Hz}}$ vs. tempo de imersão - Cinética de degradação dos revestimentos do sistemas de pintura resina epóxi.....	108
Figura 35 - Gráfico do ganho de massa das amostras do sistema de pintura epóxi. .	109

Figura 36 - Diagramas de EIE do sistema de pintura com tinta comercial com incorporação de fibra de coco em diferentes porcentagens, com tempo de 1 h de imersão em NaCl 3,5%.	113
Figura 37 - Diagramas de EIE do sistema de pintura com tinta comercial com incorporação de fibra de coco em diferentes porcentagens, com tempo de 24h de imersão em NaCl 3,5%.	113
Figura 38 - Diagramas de EIE do sistema de pintura com tinta comercial com incorporação de fibra de coco em diferentes porcentagens, com tempo de 360 h de imersão em NaCl 3,5%.	113
Figura 39 - Diagramas de EIE do sistema de pintura com tinta comercial com incorporação de fibra de coco em diferentes porcentagens, com tempo de 720 h de imersão em NaCl 3,5%.	114
Figura 40 - Aspecto amostras sistema de pintura de tinta comercial após 720h de imersão	114
Figura 41 - Gráfico $ Z _{0,01 \text{ Hz}}$ vs. tempo de imersão - Cinética de degradação dos revestimentos sistema de pintura tinta comercial.....	115
Figura 42 - Aspectos amostras no local de imersão ensaio de aderência metodo pull off	118
Figura 43 - Aspectos amostras sem imersão ensaio de aderência metodo pull off....	118

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Valores de Λ para diferentes aplicações de tintas	40
Tabela 2 -Produção mundial de coco, área colhida e rendimento nos anos de 2015, 2019.	60
Tabela 3 - Composição fibra de coco não tratada e tratada com NaOH.....	65
Tabela 4 - Resultados de constituintes fitoquímicos de extratos de pó de casca de coco com diferentes solventes extrativos	66
Tabela 5 - Nomenclatura amostras experimentos	78
Tabela 6 -Propriedades físicas das amostras	84
Tabela 7 - Localização dos picos e bandas observados no espectro de FTIR-ATR e seus respectivos grupos atribuídos	91
Tabela 8 - Dados ensaios termogravimétricos das amostras microfibras de coco	97
Tabela 9 - Resultados testes perda de massa.....	98
Tabela 10 - Espessura das camadas de tinta seca nos corpos de prova	102
Tabela 11 - Taxa de absorção de água ensaios ganho de massa	109
Tabela 12 - Resultados de aderência pelo método de pull-of pelos resultados de valor de tensão (MPa) e tipo de falha.	117

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Estudos utilizando resina epóxi em revestimentos anticorrosivos como veículo não-volátil.....	36
Quadro 2 - Estudos utilizando fibra de coco em diversas aplicações (continua).....	62
Quadro 2 - Estudos utilizando fibra de coco em diversas aplicações (continuação)....	63

LISTA DE SIGLAS

FHWA - Federal Highway Administration
NACE - National Association of Corrosion
PIB - Produto interno bruto
ELG - Lignina modificada com epícloridrina
ELG-EP – Revestimento epóxi incorporado com lignina modificada com epícloridrina
EP – Revestimento epóxi
MEV – Microscopia eletrônica de varredura
EIE - Espectroscopia eletrônica de varredura
RHA - Cinza da casca de arroz
PCC - Carbonato de cálcio precipitado
GCC - Carbonato de cálcio moído
CPVC - Concentração crítica de volume de pigmento
AO - Absorção de óleo;
PVC - Porcentagem em volume de pigmento em filme seco
SCE - Eletrodo de referência calomelano saturado
ZnT - Revestimentos incorporados com tanato de zinco
MgT - Revestimento incorporado com tanato de magnésio
BL- Revestimento em branco, sem incorporação de pigmento
BF – Baixas frequências
FTIR-ATR - Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier
WP- *Wash primer* (revestimentos a base de água)
WCr - *Wash primer* cromato de zinco
WF - *Wash primer* fosfato de zinco modificado com molibdato de zinco
WTZ3- *Wash primer* tanato de zinco TZn3
WTZ4- *Wash primer* tanato de zinco TZn4
AP - Revestimento alquídicos
ACr - Revestimento alquídicos cromato de zinco
AF - Revestimento alquídicos fosfato de zinco modificado com molibdato de zinco
ATZ3 - Revestimento alquídicos tanato de zinco TZn3
ATZ4 - Revestimento alquídicos tanato de zinco TZn4

FAO - Food and Agriculture Organization of the United Nations

EMBRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária

OCP- Potencial de circuito aberto

PVA – Resina polivinílica

CF - Fibra de coco

A-CF - Fibra de coco com tratamento alcalino

AA-CF - Fibra de coco com tratamento ácido acrílico

TG - Análise Termogravimétrica

DTG - Análise Termogravimétrica Derivada

PLA - Poliacido Láctico

LAMM - Laboratório de Meio Ambiente e Materiais

UESC - Universidade Estadual de Santa Cruz

DEMET – Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais

UFMG - Universidade Federal de Minas Gerais

FN - Fibra de coco não tratada

FT - Fibra de coco tratada

USP - Universidade de São Paulo

FE00 – Revestimento sistema de pintura epóxi sem incorporação de fibra

FT00 – Revestimento sistema de pintura tinta comercial sem incorporação de fibra

FNE25 - Revestimento sistema de pintura epóxi com incorporação fibra não tratada

PVC = 2,5%

FNE50 - Revestimento sistema de pintura epóxi com incorporação fibra não tratada

PVC = 5 %

FTE25 - Revestimento sistema de pintura epóxi com incorporação fibra tratada

PVC = 2,5%

FTE50 - Revestimento sistema de pintura epóxi com incorporação fibra tratada

PVC = 5 %

FNT25 - Revestimento sistema de pintura tinta comercial com incorporação de 2,5% de fibra não tratada

FNT50 - Revestimento sistema de pintura tinta comercial com incorporação de 5% de fibra não tratada

FTT25 - Revestimento sistema de pintura tinta comercial com incorporação de 2,5% de fibra tratada

FTT50 - Revestimento sistema de pintura tinta comercial com incorporação de 5% de fibra tratada

RMT - Tanino de Rhizopora mucronata

BTA-S - Inibidor de corrosão comercial benzotriazol de sódio

AC - Amostra de controle.

LISTA DE SIMBOLOS

K	Produtos de corrosão acumulados	[g]
t_n	Tempo de umidade	[h]
V_k	Taxa média de corrosão durante o período de umidade	[g/h.m ²]
ρ	Densidade	[g/m ³]
e	Massa de pigmento	[g]
c	Massa resina	[g]
Λ	Relação entre PVC e CPVC	[.]
C_r	Taxa de corrosão	[g/m ² .h]
η_w	Eficiência de inibição	[%]
m_1	Massa inicial	[g]
m_2	Massa final	[g]
A	Área do corpo de prova	[m ²]
t	Tempo de imersão	[h]
I	Corrente líquida da célula eletroquímica	[A]
I_{corr}	Corrente no potencial de corrosão E_{corr}	[A]
E_{corr}	Potencial de corrosão	[V]
E	Potencial aplicado	[V]
β_a	Inclinação anódica de Tafel	[.]
β_c	Inclinação catódica de Tafel	[.]
η	Sobrepotencial	[V]
E_{cel}	Potencial da célula	[V]
η_a	Sobrepotencial anódico	[V]
η_c	Sobrepotencial catódico	[V]
z	Módulo de impedância	[Ω .cm ²]
f	Frequência	[Hz]
m_1	Massa de óleo	[g]
m_2	massa de pigmento	[g]

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	25
2. OBJETIVO	27
2.1 OBJETIVO GERAL	27
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	27
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	28
3.1 CORROSÃO METÁLICA	28
3.2 CORROSÃO ATMOSFERICA EM AÇO CARBONO	30
3.3 REVESTIMENTOS ORGÂNICOS ANTICORROSIVOS	32
3.3.1 Composição dos revestimentos orgânicos anticorrosivos	32
3.3.2 Mecanismos de proteção	41
3.3.3 Sistemas de pintura anticorrosivos aplicados ao aço carbono	42
3.4 TÉCNICAS EMPREGADAS PARA AVALIAR PIGMENTOS E SISTEMAS DE PINTURAS ANTICORROSIVAS	44
3.4.1 Testes Gravimétricos – Perda de massa	44
3.4.2 Polarização Potenciodinâmica	48
3.4.3 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE).....	51
3.5 OBTENÇÃO DE SISTEMAS DE PINTURA ANTICORROSIVA COM INCORPORAÇÃO DE PIGMENTOS 55	
3.5.1 Pigmentos inibidores.....	56
3.5.2 Pigmentos inibidores anticorrosivos ecologicamente amigáveis	56
3.6 FIBRA DE COCO	59
3.6.1 Propriedades químicas	63
3.6.2 Propriedades físicas e mecânicas	67
3.6.3 Tratamento da Fibra de Coco	70
4. MATERIAIS E MÉTODOS	74
4.1 MATERIAIS	74
4.2 OBTENÇÃO DA FIBRA DE COCO	74
4.3 PREPARAÇÃO E TRATAMENTO DA FIBRA DE COCO	74
4.4 PREPARAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA DE AÇO CARBONO ABNT 1020	75
4.5 CARACTERIZAÇÃO FIBRA DE COCO	75
4.5.1 Densidade.....	75
4.5.2 Absorção de óleo	75

4.5.3	Distribuição de tamanho por difração a laser.....	76
4.5.4	Microscopia eletrônica de varredura – MEV	76
4.5.5	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR-ATR).....	76
4.5.6	Análise Termogravimétrica (TG e DTG)	77
4.5.7	Testes Gravimétricos – Perda de massa	77
4.5.8	Testes de Polarização Potenciodinâmicas	77
4.6	SISTEMA DE PINTURA E INCORPORAÇÃO DA FIBRA DE COCO NA RESINA EPÓXI E TINTA COMERCIAL.	78
4.7	DETERMINAÇÃO DA ESPESSURA DA CAMADA SECA DA TINTA.....	79
4.8	ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA (EIE).....	79
4.9	ABSORÇÃO DE ÁGUA SISTEMA DE PINTURA RESINA EPÓXI.....	80
4.10	MEDIDA DE ADERÊNCIA DO SISTEMA DE PINTURA PELO MÉTODO <i>PULL-OFF</i>	80
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	82
5.1	CARACTERIZAÇÃO FIBRA DE COCO	82
5.1.1	Propriedades físicas	82
5.1.2	Distribuição de tamanho	84
5.1.3	Microscopia eletrônica de varredura - MEV	86
5.1.4	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier	89
5.1.5	Análise Termogravimétrica	94
5.2	TESTES GRAVIMÉTRICOS – PERDA DE MASSA	98
5.3	TESTES DE POLARIZAÇÃO POTENCIODINÂMICA	99
5.4	DETERMINAÇÃO DA ESPESSURA DA CAMADA SECA DA TINTA.....	101
5.5	ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA (EIE).....	102
5.5.1	Sistema de pintura resina epóxi.....	102
5.5.2	Sistema de pintura tinta comercial	110
5.6	MEDIDA DE ADERÊNCIA DO SISTEMA DE PINTURA PELO MÉTODO <i>PULL-OFF</i>	116
5.6.1	Sistema de pintura tinta comercial	116
6.	CONCLUSÕES.....	119
7.	SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS.....	122
8.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	123

1. INTRODUÇÃO

Devido aos inconvenientes causados pela corrosão, é necessário investigar formas de mitigar esse processo. Ao longo das últimas décadas, os revestimentos orgânicos têm sido amplamente aplicados para proteger os metais contra a corrosão (LYON; BINGHAM; MILLS, 2017). Acima de tudo, a indústria de revestimentos é consolidada e tem passado por uma contínua mudança tecnológica nas últimas décadas, principalmente, devido a fatores ambientais, como à alta toxicidade dos pigmentos anticorrosivos das tintas (ZIGANSHINA et al., 2020). Assim, o desenvolvimento de novos componentes ambientalmente amigáveis e que melhoram o desempenho desses revestimentos é essencial para consolidar ainda mais essa indústria.

Muitos pesquisadores utilizam a incorporação de fibras naturais para melhorar as propriedades de materiais compósitos, as fibras mais utilizadas são: fibras de banana, juta, piaçava, cabaça, cana-de-açúcar, coco, palha de arroz e sisal (SAHU; GUPTA, 2020). Essas pesquisas estão relacionadas com os esforços das últimas décadas de fornecer materiais ecologicamente corretos e biodegradáveis (GHOLAMPOUR; OZBAKKALOGLU, 2020; SAHU; GUPTA, 2020; SOOD; DWIVEDI, 2018). Assim, materiais compósitos reforçados com fibra natural têm recebido atenção contínua devido à sua ampla aplicação. As fibras naturais apresentam propriedades interessantes, como baixo custo, baixa densidade, biodegradabilidade e considerável desempenho mecânico. Além disso, tem-se a reutilização de um resíduo agrícola industrial, contribuindo para redução nas emissões de gases de efeito estufa (FIORE; SANFILIPPO; CALABRESE, 2020; HASAN et al., 2021; SANTOS et al., 2019). Sadeq, Mohammadsalih e Mohammed (2020) utilizaram a fibra de coco como agente de reforço para resina epóxi, com diferentes tamanhos de partículas, variando entre 250 e 950 μm . As fibras foram tratadas quimicamente com uma solução alcalina, solução de hidróxido de sódio (NaOH) 2% m/m por 3h. A morfologia e o desempenho mecânico foram investigados pelo impacto e resistência à flexão do polímero puro e reforçados com as microfibras de coco. Os resultados obtidos confirmaram uma melhora mecânica para os compósitos em relação ao polímero puro, evidenciando o efeito das fibras na matriz epoxídica.

As fibras de coco são fibras lignocelulósicas do mesocarpo do coco verde (*Cocos nucifera L.*), são versáteis e passíveis de diversas aplicações industriais. A fibra de coco é um resíduo agrícola com excelentes propriedades físico-químicas e produzido em larga escala em todo o mundo (SADEQ; MOHAMMADSALIH; MOHAMMED, 2020). Realizando uma analogia com a produção mundial de coco, aproximadamente; 18,7 milhões de toneladas de fibra de coco são descartadas (FAO, 2019). Esse resíduo agrícola é gerado devido a dois seguimentos: industrial, para produção de coco ralado, leite e água de coco; comercialização, para consumo da água de coco em áreas urbanas. Deste modo, há uma preocupação em relação ao descarte inadequado desse resíduo agrícola, e ainda, um interesse em reutilizá-lo devido as vantagens em relação a reciclagem e aplicação das fibras naturais (EMBRAPA, 2014). A composição dessa fibra apresenta, principalmente, celulose, hemicelulose, lignina, pectina, taninos, polifenóis e flavonóides (ADENIYI et al., 2019). Compostos como a lignina e os componentes fitoquímicos são amplamente utilizados como inibidores de corrosão (HARO et al., 2019; UMOREN et al., 2014). Essas macromoléculas adsorvem à superfície do substrato metálico formando compostos com os produtos de corrosão, gerando uma camada protetora sobre o substrato metálico (DASTPAK et al., 2018; UMOREN et al., 2014).

Esse estudo busca estudar a microfibras de coco como um pigmento verde anticorrosivo incorporada em revestimentos orgânicos, devido a fatores como: reciclagem e reutilização de um resíduo agrícola industrial; composição da fibra de coco apresentar características desejáveis como inibidores de corrosão; grande número de trabalhos na literatura com biocompósitos incorporados com fibra de coco; e a necessidade de pigmentos não-tóxicos na indústria de revestimentos.

2. OBJETIVO

2.1 OBJETIVO GERAL

Este trabalho tem como objetivo reutilizar o resíduo agrícola fibra de coco, proveniente da casca de coco verde (*Cocos nucifera L.*), como pigmento anticorrosivo incorporado em um revestimento orgânico à base de resina epóxi e aplicado sobre o aço carbono ABNT 1020.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Incorporar o pigmento em uma resina epóxi e aplicar sobre o aço carbono ABNT 1020.
- Realizar um tratamento alcalino na superfície da fibra de coco, objetivando aumentar a interação entre a fibra e a resina epóxi;
- Avaliar como pigmento inibidor de corrosão para revestimentos orgânicos a fibra de coco natural e tratada;
- Avaliar as propriedades físicas e anticorrosivas do sistema epóxi contendo a fibra de coco.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 CORROSÃO METÁLICA

O fenômeno de corrosão é tão antigo quanto a Terra, um fenômeno indesejável que destrói o brilho, a beleza e a qualidade dos objetos. Um filósofo romano, Plínio (23-79 dC), já havia descrito sobre a destruição do ferro em seu ensaio 'Ferrum Corrupitar'. A corrosão desde os tempos antigos afetou, não apenas a qualidade de vida das pessoas, mas também seu progresso técnico (AHMAD, 2006). Esse processo de corrosão é, simplesmente, o retorno do material metálico para o seu estado termodinâmico mais estável. Os metais são utilizados em grande escala pela humanidade, são produzidos pela redução artificial de minérios, portanto, esses materiais instáveis, tendem a retornar ao seu estado na natureza (SCHWEITZER, 2010)

Utilizando uma conceituação técnica, segundo Gentil (2022, p.1), “a corrosão metálica pode ser definida pela deterioração espontânea do metal ou liga metálica, por ação química ou eletroquímica do meio ambiente aliados ou não a esforços mecânicos”. Essa deterioração pode ocasionar alterações prejudiciais no material, trazendo problemas no seu uso. Como mencionado, os metais são amplamente utilizados no cotidiano da humanidade. Assim, devido aos inconvenientes que a corrosão pode causar, como a necessidade de substituição ou manutenção do material, faz-se necessário o desenvolvimento de pesquisas para minimizar esse efeito (FONTANA, 1986; GENTIL, 2022; MCCAFFERTY, 2010).

A deterioração do material, apresenta também, problemas no quesito estético. Assim, a corrosão metálica prejudica tanto no aspecto visual, quanto na durabilidade de utensílios utilizados pelo homem. Entretanto, essas problemáticas podem ser consideradas simples em relação ao macro, visto que a corrosão pode envolver situações onde os problemas são realmente significativos, quando colocam em risco vidas, como por exemplo, explosão de equipamentos, deterioração de tubos com produtos perigosos, derramamento de produtos químicos ou até mesmo interrupção de linhas de comunicação e energia devido a corrosão de cabos de transmissão (GENTIL, 2022).

Além disso, o grande número de ambientes possíveis nos quais os metais são usados, mais o grande número de metais possíveis que podem ser usados (com ou sem revestimentos de proteção), além do grande número de possíveis condições específicas de uso, geram um número muito grande de variáveis e estudos. A ciência da corrosão auxilia na engenharia da corrosão, fornecendo conexões entre essas variáveis. Pesquisa e desenvolvimento, podem gerar novos materiais, melhores tratamentos de superfície e medidas de controle de corrosão mais efetivas (MCCAFFERTY, 2010). Assim, nota-se que o processo de corrosão envolve diversos pilares, podendo gerar impactos sociais, ambientais e econômicos.

A empresa americana CC Technologies Laboratories, Inc. em parceria com o Federal Highway Administration – FHWA (Administração Federal Rodoviária) e National Association of Corrosion Engineers - NACE (Associação Nacional de Engenheiros de Corrosão), realizaram um estudo em 1998, sobre os custos que os Estados Unidos da América tinham diretamente com o processo de corrosão. Este levantamento revelou que os gastos gerados pela corrosão metálica no país são cerca de \$276 bilhões de dólares por ano, correspondente a 3,4 % do PIB americano (KOCH et al., 2002). O Brasil não realiza estudos dos gastos relacionados a corrosão, assim, aproximando para 4% do PIB e realizando uma analogia com PIB brasileiro de 2021, igual a 8,7 trilhões de reais (IBGE, 2021) estima-se que o Brasil teve um gasto equivalente a R \$ 350 bilhões com corrosão.

Portanto, devido aos significativos impactos que podem ser gerados, investir no uso de produtos e técnicas de alta qualidade é fundamental para a conservação de estruturas metálicas. A corrosão é um fenômeno prevalente na natureza, acontece de muitas formas e tipos, eliminar sua ocorrência e seus custos é impossível. Entretanto, é possível obter, aproximadamente, 30% de economia líquida em relação aos gastos diretos com corrosão, caso as medidas cabíveis para sua proteção fossem tomadas (KOCH et al., 2002).

Dentre todas as formas de corrosão, a atmosférica, é a mais dominante, pelo fato de nenhuma outra forma ter um alcance tão devastador. Assim, aperfeiçoar medidas mitigadoras desse fenômeno é fundamental, tem-se que os custos de prevenção para corrosão atmosférica é, aproximadamente, 50% do

custo total em relação a outras medidas preventivas de corrosão, devido a maior prevalência de estruturas expostas a esse meio (AHMAD, 2006).

3.2 CORROSÃO ATMOSFERICA EM AÇO CARBONO

A corrosão atmosférica tem gerado uma preocupação global, ocasionando grandes esforços em relação a sua mitigação. Seus custos exorbitantes estão relacionados com o grande número de estruturas metálicas expostas à atmosfera terrestre. A corrosão atmosférica é a degradação de materiais em meio atmosférico, causada pelo ar, umidade e pelos poluentes contidos no ar, especificamente, é um processo eletroquímico em meio atmosférico (KOUSHIK et al., 2021).

Os produtos do processo de corrosão são proporcionais a taxa média de corrosão. Essa taxa de corrosão é função do tempo de umidade, ou melhor, período que a superfície do material metálico fica imersa em camada úmida (Equação 1). Fatores como temperatura e composição dessa camada úmida afetam o tempo de umidade do metal, mas existem outros fatores que influenciam na taxa de corrosão atmosférica do material, dentre eles, incluem-se as condições iniciais de exposição, natureza dos produtos de corrosão formados e poluentes presentes (AHMAD, 2006; MORCILLO et al., 2019a; SCHWEITZER, 2010).

$$K = \sum_t^n t_n V_k(n) \quad (1)$$

Onde:

K = produtos de corrosão acumulados;

t_n = tempo de umidade;

V_k = taxa média de corrosão durante o período de umidade.

No decorrer da exposição do aço carbono na atmosfera, a umidade presente no ar, forma uma película de água adsorvida na superfície do material. Devido à heterogeneidade microestrutural do aço carbono e ao filme de água adsorvido, acontece a formação de micro pilhas de corrosão na superfície do material, ocasionando a corrosão do substrato metálico. A quantidade de água adsorvida na superfície do metal, depende da umidade relativa da atmosfera e das propriedades químicas e físicas dos produtos de corrosão. Para que tal

adsorção ocorra, a umidade relativa atmosférica deve exceder a umidade relativa de equilíbrio da solução saturada na superfície do metal. No caso do ferro, a corrosão ocorre em umidades relativas acima de 60% (AHMAD, 2006; LORENZO et al., 2019; MORCILLO et al., 2019a).

O aço carbono é o material mais empregado em condições expostas a atmosfera. Assim, apresenta uma alta suscetibilidade para ocorrência da corrosão atmosférica. Para compreender o processo corrosivo do aço carbono, faz-se necessário o estudo de sua composição. O aço-carbono comumente apresenta 97% de ferro, até 2% de carbono e outros elementos que podem variar de acordo com o processo de fabricação (CALLISTER, 2008; MORCILLO et al., 2019a). Assim, em condições normais, a reação anódica será observada nas regiões mais ativas do aço, devido a reação de oxidação do ferro (Equação 2). Simultaneamente, nas regiões menos ativas ocorrerá a redução do oxigênio dissolvido no filme d'água (Equação 3), reação catódica. Por conseguinte, o ferro oxidado reage com a hidroxila proveniente da redução do oxigênio, resultando em produtos sólidos de corrosão, como hidróxidos e óxido de ferro, como por exemplo FeOOH(s) , Fe_2O_3 , entre outros. A Figura 1, mostra esquematicamente, as reações para a formação de óxido férrico hidratado (MORCILLO et al., 2019a).

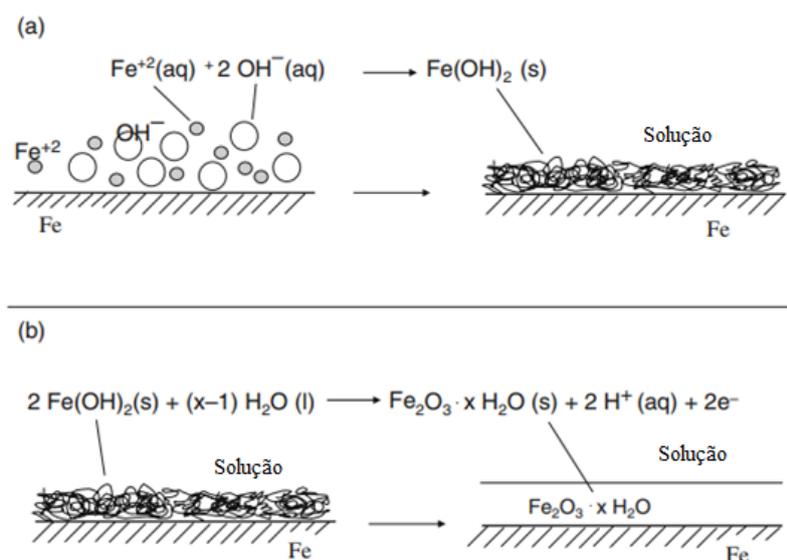
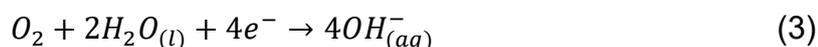


Figura 1 - Reações na superfície aço-carbono (a) A precipitação de hidróxido ferroso na superfície do ferro. (b) A conversão de hidróxido ferroso em óxido férrico hidratado.
Fonte: Adaptado MCCAFFERTY (2010)

De todos os métodos de proteção contra a corrosão atmosférica, os revestimentos são os mais utilizados. Esses revestimentos podem ser de diferentes tipos e apresentar propriedades específicas para as condições encontradas, e são classificados como metálicos, orgânicos e inorgânicos. Nesse estudo, o enfoque são revestimentos orgânicos, que apresentam como principal finalidade, a criação de uma barreira física impermeável entre o substrato metálico e o ambiente (LAZORENKO; KASPRZHITSKII; NAZDRACHEVA, 2021; MORCILLO et al., 2019b).

3.3 REVESTIMENTOS ORGÂNICOS ANTICORROSIVOS

Os revestimentos orgânicos, simultaneamente, com o pré-tratamento adequado de superfície, apresentam excelente custo-benefício como método de proteção contra corrosão de estruturas metálicas (NGUYEN; LE; NGUYEN, 2020). Logo, são amplamente utilizados com a finalidade anticorrosiva em materiais metálicos em diversos setores da indústria. Esses materiais são aplicados nas superfícies de produtos como: automóveis, aviões, navios, pontes, tubulações, eletrônicos, estruturas, equipamentos industriais e outros utensílios. Além de proteger o substrato metálico dos fenômenos corrosivos, as tintas também conferem características estéticas, como cor e um acabamento decorativo agradável (SONG; FENG, 2020).

Os revestimentos são considerados uma barreira física entre o substrato e o ambiente, influenciando diretamente no fluxo iônico que pode ocorrer entre essas fases. Para garantir essa propriedade protetora, o bom desempenho desse revestimento depende principalmente de propriedades como: uniformidade, aderência e coesão. Deste modo, posterior ao processo de cura, espera-se um filme uniforme e aderente ao metal (LYON; BINGHAM; MILLS, 2017).

3.3.1 Composição dos revestimentos orgânicos anticorrosivos

Os componentes de um revestimento podem variar de acordo com sua funcionalidade, sendo eles, fundamentais para determinação do grau de proteção anticorrosiva. Conseqüentemente, os revestimentos anticorrosivos podem ter os mais variados componentes em sua composição. Mas uma

formulação de tinta é composta de três classes gerais de ingredientes: veículo (voláteis e não-voláteis), pigmento e aditivo (Figura 2). É a combinação desses elementos que confere as propriedades protetoras ao revestimento (JONES; NICHOLS; PAPPAS, 2017).

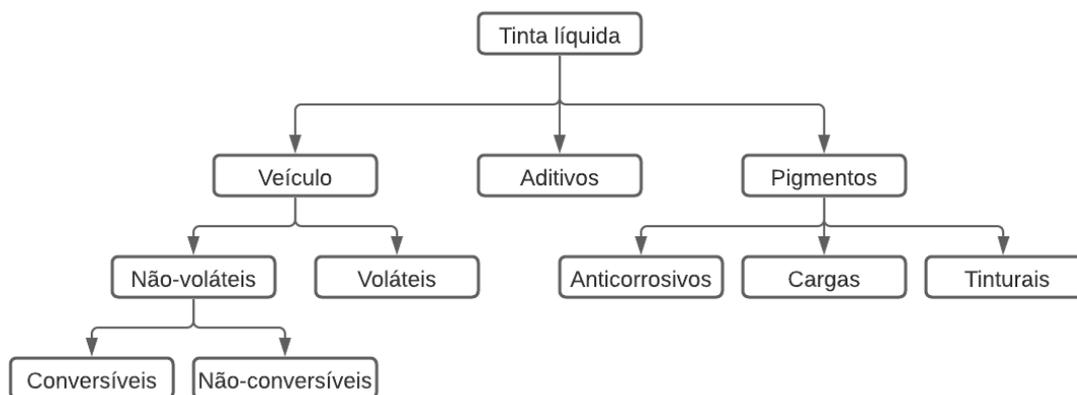


Figura 2 - Constituintes tintas
Fonte: Adaptado GENTIL (1997)

3.3.1.1 Veículo

Os veículos são responsáveis pela aglomeração de partículas, o aglutinante da formulação, onde ocorre a dispersão dos demais componentes. Deste modo, são os responsáveis pela formação de filme polimérico sobre o material metálico. Eles podem ser divididos em dois grupos: os veículos voláteis e os veículos não voláteis (JONES; NICHOLS; PAPPAS, 2017).

Veículos voláteis: conhecidos como solventes e diluentes (combinação de solventes), são substâncias utilizadas na produção das tintas, para solubilizar a resina, controlando sua viscosidade e facilitando sua aplicação e controle de espessura (GENTIL, 2022).

Veículos não-voláteis: constituinte ligante e aglomerante das partículas de pigmento, formam uma barreira polimérica aderente ao substrato e, assim, responsável direto pela uniformidade e formação de película da tinta. Como consequência, influenciam diretamente nas propriedades físico-químicas das mesmas. São constituídos por resinas e óleos secativos (GENTIL, 2022; LAMBOURNE, R; STRIVENS, 1999)

A película protetora formada sobre o substrato metálico decorre de reações de polimerização dos monômeros da resina. O retículo polimérico formadas de monômeros forma uma barreira e protege a superfície metálica.

Dentre as resinas, as mais empregadas em revestimentos anticorrosivos são as alquídicas, acrílicas, éster de epóxi, epóxi e ésteres. Este estudo abordará sobre utilização da resina epóxi.

- Resina Epóxi

As resinas epóxi representam uma classe especial de macromoléculas orgânicas, que são amplamente utilizados para diferentes aplicações industriais. Devido a sua natureza macromolecular, fornecem melhor cobertura de superfície e, como consequência, melhora a atividade anticorrosiva. Os grupos funcionais polares periféricos das resinas epóxi, atuam como centros de adsorção durante as interações com o metal (VERMA et al., 2020).

A ampla possibilidade de aplicação das resinas epóxi, é consequência da vasta gama de modificações químicas que podem ser realizadas de acordo com adequação de processo, como, por exemplo, a escolha do agente de reticulação e modificadores. As resinas epóxi exibem características fascinantes, que incluem: (I) ampla faixa de temperatura de cura; (II) baixo encolhimento; (III) propriedades mecânicas excelentes; (IV) propriedades elétricas excelentes; (V) estabilidade química; (VI) estabilidade dimensional; (VII) resistência microbiana. Além das características acima mencionadas, são materiais que possuem excelente resistência à corrosão (VERMA et al., 2020a).

Essa classe especial de pré-polímeros ou polímeros altamente reativos, com grupos epóxi em sua estrutura, podem sofrer homopolimerização catalítica com eles próprios, para formar compostos macromoleculares reticulados. Essas macromoléculas podem reagir com uma variedade de correagentes, tais como aminas alifáticas e aromáticas, derivados de ácido, amidas, ésteres, anidridos, tióis e álcoois alifáticos, aromáticos. Esses correagentes, são comumente chamados de curativos ou endurecedores, e a reação de reticulação é frequentemente chamada de cura (VERMA et al., 2020a). O grupo epóxi tem muitas reações úteis na química da resina, em particular aquelas com carboxila, amina, hidroxila, fenol (Figura 3). Estas reações, que não requerem altas temperaturas, são exotérmicas (70 - 80 kJ/equivalente de epóxi)(JONES; NICHOLS; PAPPAS, 2017).

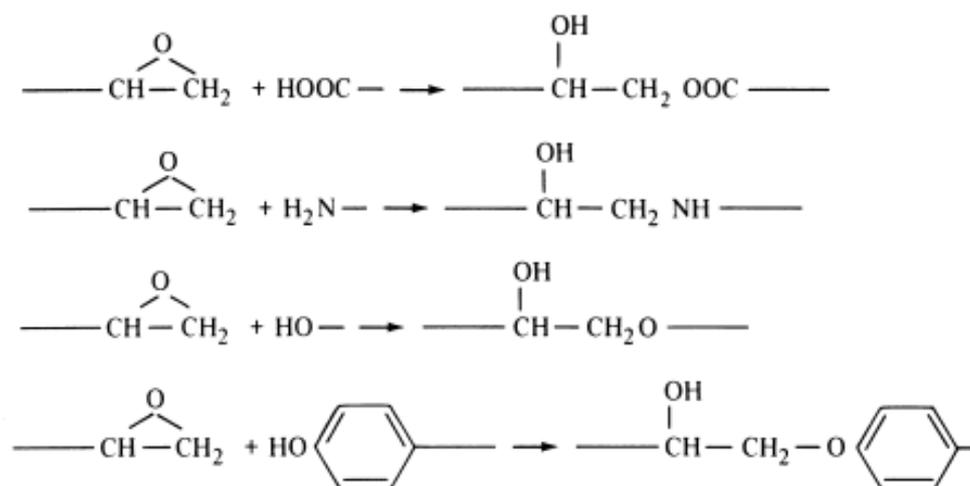


Figura 3 - Reações grupo epóxi
 Fonte: LAMBOURNE (1999)

Para fins anticorrosivos, as resinas epóxis são sintetizadas pela reação de condensação entre o difenilol propano (bisfenol A), diol de alto peso molecular, com a epicloridrina, uma molécula que contém grupos glicidil. Podemos observar essa reação na Figura 4 (COTTING, 2017; JONES; NICHOLS; PAPPAS, 2017).

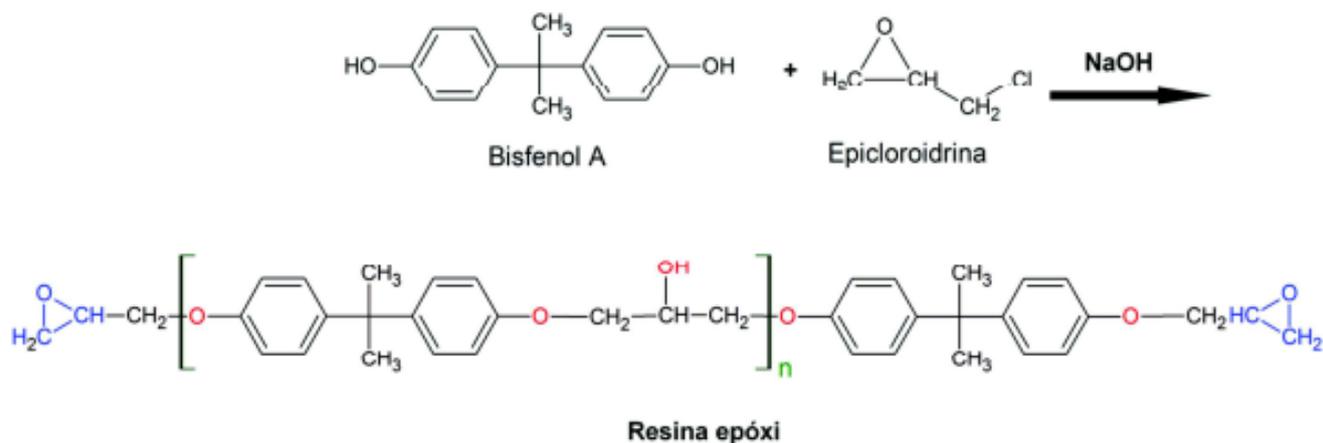


Figura 4 - Reação química para obtenção de uma resina epóxi a partir do Bisfenol A e da Epicloroidrina
 Fonte: COTTING (2017)

Numerosos revestimentos baseados em resina epóxi foram desenvolvidos e empregados com sucesso para o aço carbono (VERMA et al., 2020a). No Quadro 1, são apresentados alguns estudos que utilizaram a resina epóxi como veículo não-volátil para síntese de revestimentos anticorrosivos.

Quadro 1 - Estudos utilizando resina epóxi em revestimentos anticorrosivos como veículo não-volátil.

Autores	Resultados
(DING et al., 2016)	A modificação da lignina foi realizada com o uso de epícloridrina em condições alcalinas. Lignina modificada (ELG) foi usada para melhorar o desempenho de corrosão de revestimentos epóxi. Imagens de MEV mostraram que a ELG estava bem dispersa em revestimentos epóxi, indicando boa compatibilidade da lignina modificada com a resina epóxi. As propriedades anticorrosivas dos revestimentos ELG / epóxi, revestidos em aço Q235, em solução de NaCl 3,5%, foram estudadas por curvas de polarização e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). Comparado com revestimento epóxi puro, a adição de ELG melhorou muito o desempenho de proteção contra corrosão do aço Q235. Especialmente, o revestimento de epóxi com 2% ELG, que atinge alto desempenho de proteção contra corrosão.
(AZADI; BAHROLOLOOM; OLYA, 2016)	Foi estudado o comportamento contra a corrosão da tinta epóxi incorporada com cinza da casca de arroz (RHA) em substratos de aço. Foram avaliados em dois ambientes corrosivos diferentes (água do mar e ácido sulfúrico 2M). A técnica Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) foi usada para avaliar as propriedades de proteção de sistemas de revestimentos orgânicos com diferentes composições de cinza de casca de arroz. RHA foi preparada aquecendo a casca de arroz a 700° C por 3 horas. Ao adicionar RHA como um novo pigmento natural para a tinta epóxi, a resistência à permeabilidade da solução aumentou em ambos os ambientes. Os pesquisadores obtiveram um sistema de pintura eficiente.
(AZADI; HERAGH; BIDI, 2020)	Foi estudado o comportamento eletroquímico de tintas epóxi incorporadas com carbonato de cálcio modificado, em solução de 3,5% em massa de NaCl. O carbonato de cálcio precipitado (PCC) e partículas de carbonato de cálcio moído (GCC) foram utilizadas. A técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), testes de polarização e método <i>pin-on-disk</i> , foram usados para determinar as propriedades de proteção das tintas epóxi em substratos de aço carbono. Partículas GCC, com a concentração de 20% em massa, foram mais eficazes do que as partículas de PCC, no aumento da resistência à corrosão de tintas epóxi. A resistência do revestimento aumentou em cerca de 99%, na presença de partículas de GCC, em 20% em massa, após 3 dias de imersão.

Fonte: PRÓPRIO AUTOR

3.3.1.2 Pigmento

Os pigmentos são materiais sólidos, finamente divididos e geralmente insolúveis no veículo não-volátil do revestimento. Eles têm a função de garantir, melhorar ou controlar algumas propriedades das tintas, como por exemplo: resistência a corrosão, coloração, reforço de película, controle de brilho, aderência e resistência à umidade (JONES; NICHOLS; PAPPAS, 2017).

Duas propriedades intrínsecas dos sólidos, tamanho e forma, influenciam diretamente no desempenho dos pigmentos. Essas propriedades estão

associadas à origem do material (natural e sintética) e do processo de fabricação e beneficiamento (moagem). Comumente, os formatos das partículas de pigmento são esferoides, lamelares, aciculares (formato de agulha) e fibrosos, e esses são decisivos na flexibilidade, na coesão e densidade da película. Tanto o tamanho quanto o formato dos pigmentos influenciam na viscosidade, opacidade, brilho e porosidade da película (FURTADO, 2010; FAZENDA, 2009).

A molhabilidade pelo ligante também é uma propriedade muito importante das partículas de pigmento, sendo fundamental que elas fiquem envoltas por camada de ligante, evitando-se porosidades. Nos primórdios do estudo de formulação de revestimentos, observou-se uma variação, significativa, entre as massas de pigmento incorporados em óleo de linhaça. Assim, buscando a otimização das formulações, com viscosidades semelhantes, passaram a determinar os valores de absorção de óleo dos pigmentos. O óleo de linhaça é adicionado lentamente, a uma quantidade de massa de pigmento conhecida, a mistura é realizada com auxílio de uma espátula. O processo se encerra quando a quantidade de óleo suficiente for adicionada e formar uma massa consistente. Deste modo, o valor de absorção de óleo é calculado, como o número de gramas de óleo necessário para atingir o ponto final, considerando 100 g de pigmento. Nesse ponto final, há óleo de linhaça suficiente para adsorver na superfície de todas as partículas de pigmento e preencher os interstícios entre as partículas compactas (JONES; NICHOLS; PAPPAS, 2017).

Os valores de absorção de óleo variam muito para diferentes pigmentos. Pigmentos à base de alumínio tem valor aproximado de 97 g de óleo/100 g de pigmento e é considerado alto índice de absorção (PRZYWECKA et al., 2018), o zinco metálico apresenta um valor baixo de absorção de óleo, igual a 6,86 g/100 g de pigmento (APOSTOLESCU et al., 2020). O valor ideal para absorção de óleo são valores intermediários de 30 a 40 g/100g de pigmento, que podem ser encontrado no pigmento cromato de estrôncio (KALENDA; KALEDOVÁ; VESELÝ, 2006). Muitos fatores podem influenciar nesse índice de absorção de óleo, como quanto menor o tamanho da partícula, maior a absorção de óleo. Um pigmento de tamanho de partícula pequeno tem maior área superficial, portanto, uma quantidade maior de óleo de linhaça é adsorvido na superfície. Em alguns casos, como alguns pigmentos orgânicos, as partículas

de pigmento são porosas, assim o óleo penetra nesses poros, aumentando a quantidade de óleo necessária para atingir o ponto final e, conseqüentemente, o valor de absorção de óleo. A densidade do pigmento também influencia nessa propriedade, pigmentos de alta densidade, requerem menor quantidade de massa de óleo adsorvida na superfície e, também, para preencher os interstícios, portanto, eles têm menor absorção de óleo (JONES; NICHOLS; PAPPAS, 2017).

Estudos foram realizados, e o óleo de linhaça proporciona um valor de absorção de ligante semelhante para valores de outros veículos. Portanto, os dados obtidos com o óleo de linhaça podem ser um ponto de partida para a formulação de revestimentos (JONES; NICHOLS; PAPPAS, 2017). Os testes de absorção de óleo, fornecem uma estimativa do impacto reológico de um novo pigmento, contribuindo para estudo de formulações de revestimentos. Assim, uma visão do desempenho de dispersão de pigmentos ou avaliação de mudanças de formulação pode ser estimada. A capacidade de usar essas informações para calcular o índice de poder de ligação de ligantes, índice de porosidade de tintas, continua sendo interessante para resolver problemas de formulação de revestimentos. Um índice relacionado aos pigmentos utilizado para seu uso em formulações é a concentração crítica de volume de pigmento (CPVC). A CPVC é o ponto crítico, na concentração de pigmentos e cargas, em que a menor quantidade de polímero é suficiente para preencher todos os espaços vazios entre as partículas de pigmentos (FAZENDA, 2009; KOLESKE, 2012). Nesse estudo, relacionou-se a absorção de óleo e a densidade das amostras para cálculo do CPVC (Equação 4).

$$CPVC = \frac{1}{\left(1 + \frac{(AO)(\rho)}{93,5}\right)} \quad (4)$$

onde;

CPVC = concentração crítica de volume de pigmento

AO = absorção de óleo;

ρ = densidade

Tradicionalmente, os formuladores de revestimentos trabalham com relações de massa, mas as relações de volume são, geralmente, de importância mais significativa. Assim, os pesquisadores trabalham considerando as variáveis de desempenho de formulação em função da porcentagem em volume de

pigmento em filme seco (PVC) (Equação 5). A PVC é expressa como um valor percentual e, estudiosos observaram que a variação na PVC em uma série de formulações muda abruptamente as propriedades dos revestimentos. Assim, a PVC no qual essas mudanças ocorrem é a CPVC (JONES; NICHOLS; PAPPAS, 2017).

$$PVC = \frac{e(100)}{(c + e)} \quad (5)$$

Onde,

PVC = porcentagem em volume de pigmento em filme seco;

e = massa de pigmento;

c = massa resina (g).

Em razão das relações entre essas porcentagens, consegue-se realizar formulações. Portanto, é postulado que a PVC corresponde a CPVC, quando há aglutinante suficiente para fornecer uma camada completamente adsorvida nas superfícies do pigmento, e preencher todos os interstícios entre as partículas em um sistema compacto. Para PVC abaixo da CPVC, as partículas de pigmento não são compactadas e o ligante ocupa o “excesso” de volume no filme. Por outro lado, PVC acima da CPVC, as partículas de pigmento são compactadas e não há aglutinante suficiente para ocupar todo o volume entre as partículas, resultando em resina livre (JONES; NICHOLS; PAPPAS, 2017; RENDÓN, 2018). Autores propõem uma relação conhecida como lambda Λ , entre PVC e CPVC (Equação 6), com essa relação é possível avaliar as diferentes possibilidades de aplicações para os revestimentos, através dos seus respectivos valores de lambda Λ (Tabela 1)(Fazenda 2009).

$$\Lambda = \frac{PVC}{CPVC} \quad (6)$$

Em sistemas em que as distribuições das partículas de pigmento no filme seco não são uniformes, algumas partes do filme contêm mais do que a concentração média de pigmento. Como resultado, vazios dispersos se formarão no filme. Além disso, efeitos como floculação e fluxo dentro da tinta, podem resultar em distribuições não aleatórias de pigmento, aumentando a probabilidade de vazios, principalmente, em casos de PVC abaixo da CPVC. A proporção de PVC nos dá informações importantes, sobre a composição física do filme seco (JONES; NICHOLS; PAPPAS, 2017; RENDÓN, 2018).

Tabela 1 - Valores de Λ para diferentes aplicações de tintas

Tinta	Valores de Λ	Propriedades esperadas
Acabamento automotivo	0,05-0,15	Alto brilho e aspecto vítreo
Acabamento industriais	0,20-0,30	Bom brilho, custos compatíveis
Acabamentos sintéticos imobiliários	0,35-0,55	Sem brilho, custos compatíveis
Acabamentos estruturais	0,60-0,85	Resistência a empolamento, atrito e riscos
Acabamentos arquiteturas		
<ul style="list-style-type: none"> • Exterior • Interior 	0,90-1,00 1,00-1,10	Resistência a lavagem e custo-baixo
Primers de manutenção	0,75-0,95	Resistência à corrosão e ao empolamento
Primers Surface	1,05-1,10	Bom nivelamento e poder de enchimento, boa ancoragem

Fonte: FAZENDA (2009)

Segundo Gentil (2022), os pigmentos, geralmente, apresentam as seguintes funcionalidades:

Anticorrosivos: proporcionam propriedades anticorrosivas por ação química ou eletroquímica, por exemplo, o zarcão (Pb_3O_4), cromato de zinco, molibdatos de zinco e cálcio, fosfato de zinco e pó de zinco.

Cargas ou extenders: conferem variadas propriedades ao revestimento, como, por exemplo, melhoria das propriedades mecânicas incorporando quartzo (SiO_2) ou óxido de alumínio ($\alpha - Al_2O_3$).

Tintoriais ou opacificantes: atribuem cor e opacidade à tinta.

Quanto à sua natureza, os pigmentos podem ser classificados em orgânicos e inorgânicos. Comparando com os inorgânicos, os orgânicos são menos densos e apresentam menor resistência química e à luz solar, entretanto, suas partículas são menores e possuem maior poder de adsorção de óleo (FURTADO, 2010).

A eficiência de um pigmento orgânico depende: (I) estrutura química e tamanho da molécula orgânica; (II) aromaticidade e/ou ligações conjugadas; (III) tipo e número de ligações atômicas ou grupos na molécula; (IV) natureza, carga da superfície do metal e forma de interagir com ela (quimissorção ou

fisissorção); (V) capacidade de formar uma camada compacta ou reticulada com a resina (RENDÓN, 2018).

3.3.1.3 Aditivo

Os aditivos são compostos adicionados na composição das tintas, objetivando conferir determinadas características as tintas. Os aditivos mais comuns empregados nas formulações são: secantes, antisedimentantes, antipele, plastificantes, nivelantes, antiespumantes, agentes tixotrópicos e antifungos (JONES; NICHOLS; PAPPAS, 2017).

3.3.2 Mecanismos de proteção

A ocorrência da corrosão metálica necessita da presença de um ânodo, um cátodo, uma espécie redutível, íons e um meio no qual os íons podem se mover. A eliminação de um desses requisitos evita o processo de corrosão (GENTIL, 2022).

Os revestimentos orgânicos fornecem proteção pela ação de formação de barreira física ou pela inibição ativa da corrosão, fornecida pelos pigmentos no revestimento (SCHWEITZER, 2010). A resistência aos agentes químicos e atmosféricos dependem das propriedades do material que forma a película sólida sobre o metal. Assim, busca-se harmonizar, a qualidade do material formador de película e dos pigmentos inseridos na sua composição, para que o revestimento atue no processo de proteção. Esses mecanismos de proteção, podem ocorrer por meio de três distintas ações: barreira física, proteção catódica e proteção anódica (FURTADO, 2010).

3.3.2.1 Mecanismo de proteção por barreira física impermeável

Atuando, judiciosamente, ao se aplicar uma camada de tinta, espera-se que a película formada seja contínua, e isole o material do meio que está inserido. Esse isolamento proporciona uma proteção efetiva ao substrato metálico, devido à falta de contato entre o metal e o meio corrosivo, impedindo reações entre ambos. Essa ação de proteção por barreira depende basicamente da espessura da película curada e da impermeabilidade do filme, sendo que cada meio possui uma espessura mínima recomendada. Assim, pode adequar o sistema de pintura com uma, ou várias demãos de tinta, de acordo com as

propriedades do meio e da formulação da tinta utilizada (JONES; NICHOLS; PAPPAS, 2017).

3.3.2.2 Mecanismo de proteção catódica

Esse mecanismo se baseia na proteção eletroquímica catódica da superfície metálica, por meio da adição de elevados teores de pigmentos metálicos, que se comportam como anodo, em comparação ao metal base. Um exemplo prático para essa proteção são as tintas ricas em zinco metálico, com teores de 80 a 95 %. Quando aplicado sobre o aço, o zinco funciona como anodo de sacrifício, protegendo o ferro contra a oxidação (JONES; NICHOLS; PAPPAS, 2017).

3.3.2.3 Mecanismo de proteção anódica

Essa proteção é conferida pelos pigmentos inibidores de corrosão, incorporados na formulação das tintas. São substâncias insolúveis, ou pouco solúveis, que pela ação da água que solvata a película, formam sobre a superfície do substrato metálico uma camada passivante anódica (JONES; NICHOLS; PAPPAS, 2017).

3.3.3 Sistemas de pintura anticorrosivos aplicados ao aço carbono

As etapas necessárias para a aplicação de revestimentos são conhecidas como sistema de pintura. Essas operações vão desde o preparo e condicionamento da superfície, até a aplicação da tinta. Um fator crucial para o bom funcionamento da tinta na proteção à corrosão é a aderência. Para uma tinta aderir bem a uma superfície do aço, deve-se garantir que não existam impurezas sobre a última. Contudo, a aplicação de um sistema de pintura sobre o aço carbono é realizada através da sequência representada na Figura 5 (GENTIL, 2022).



Figura 5 - Sistema de pintura aço carbono
Fonte: COTTING (2017)

A primeira etapa para a aplicação do sistema de pintura é a limpeza da superfície metálica, que consiste na remoção de impurezas da superfície do aço, como óxidos, sais solúveis, poeiras, óleos, graxas, restos de pinturas desagregadas, umidade, produtos químicos, entre outras (GENTIL, 2022). O preparo das superfícies metálicas pode ser realizado por diversos métodos: limpeza com ferramentas manuais e mecânicas, jateamento abrasivo, limpeza com solventes, entres outros. Cada metodologia é amparada por normas técnicas brasileiras. Essa metodologia de limpeza da superfície é fundamental para aplicação do sistema de pintura, para melhorar a aderência entre o substrato metálico e o revestimento (FURTADO, 2010).

A tinta de fundo ou *primer* é a primeira camada do sistema de pintura aplicada na superfície do material. Pode ser aplicada em uma ou mais demãos, responsável pela proteção anticorrosiva e aumento da adesão dos revestimentos subsequentes aplicados sobre a sua superfície (GENTIL, 2022). O ligante usado no primer deve ser compatível com o substrato. Os *primers* devem ser capazes de tolerar as diferenças na expansão térmica entre substrato e tinta. Quando os *primers* são usados para proteção contra corrosão, eles geralmente são altamente pigmentados (TALBERT, 2008).

Tinta intermediária ou *tie-coat* são camadas de tinta intermediária, aplicadas entre o *primer* e a tinta de acabamento. Possuem ligantes especiais que aderem, consecutivamente ao primer e ao acabamento, melhorando a adesão do sistema de pintura. Além disso, são ligeiramente elásticos, agindo como cola flexível para manter o primer e o acabamento juntos, durante os períodos de estresse mecânico ou térmico (TALBERT, 2008).

A camada final do sistema, tinta de acabamento ou topcoat, responsável pela aparência necessária do revestimento. Primeira barreira entre o eletrólito e substrato metálico, espera-se uma camada impermeável. O acabamento pode ser aplicado em uma ou mais demãos, depende da espessura final que se pretende obter no sistema. Fornece à superfície a cor desejada, brilho, resistência à abrasão e resistência às intempéries. Normalmente, a resistência à corrosão do acabamento é mínima (GENTIL, 2022; TALBERT, 2008). Os sistemas de pinturas são estabelecidos de acordo com a aplicação, e pode ter todas essas camadas etapas, ou parte delas.

3.4 TÉCNICAS EMPREGADAS PARA AVALIAR PIGMENTOS E SISTEMAS DE PINTURAS ANTICORROSIVAS

As técnicas mais utilizadas para avaliar pigmentos inibidores e sistemas de pinturas anticorrosivas são: técnicas eletroquímicas e ensaios acelerados de corrosão. Neste estudo, foram utilizadas técnicas eletroquímicas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) para a avaliação do desempenho dos revestimentos. Ensaio gravimétricos de perda de massa e curvas de polarização potenciodinâmicas foram realizados para avaliar o comportamento da microfibras de coco como inibidor de corrosão.

3.4.1 Testes Gravimétricos – Perda de massa

Ensaio gravimétricos de perda de massa são muito utilizados para monitorar e quantificar a corrosão uniforme de metais, sendo assim é uma excelente ferramenta para avaliar a eficiência de inibidores de corrosão. Esse processo envolve manter uma amostra metálica imersa em um determinado meio, por um período de tempo t (h). Após o período estabelecido, os produtos de corrosão são removidos da superfície metálica e a mudança em sua massa é determinada (SHARMA; KUMAR, 2021).

Essa é uma técnica precisa, básica e de fácil execução para determinar a taxa de corrosão do metal. O método consiste (norma ASTM G1), primeiramente, na etapa de pré-tratamento, a amostra deve ser lixada, com um abrasivo apropriado, para obter o grau de rugosidade necessária, depois é realizada a limpeza da amostra com água destilada e desengordurada em solvente orgânico

ou limpador alcalino. A amostra é, então, pesada em uma balança de sensibilidade de $\pm 0,01$ mg. Consecutivamente, a amostra de metal é imersa em diferentes soluções de teste, em determinadas temperatura e tempo, em condições de meios sem e com inibidores de corrosão. Após a realização do experimento, a amostra é decapada, seca e pesada. Deve-se realizar os experimentos em triplicatas e fazer a respectiva média dos valores obtidos (SHARMA; KUMAR, 2021). Assim, podemos obter alguns resultados, como, taxa de corrosão (C_r), eficiência de inibição η_w (%), a partir das seguintes Equações 7 e 8, respectivamente:

$$C_R = \frac{m_1 - m_2}{At\rho} \quad (7)$$

$$\eta_w(\%) = \frac{C_{R(\text{branco})} - C_{R(\text{inibidor})}}{C_{R(\text{branco})}} \times 100 \quad (8)$$

Onde, m_1 é a massa inicial, m_2 é a massa final, A (cm^2) é a área do corpo de prova de aço carbono, t (h) é o tempo de imersão e ρ densidade do material metálico.

Os autores Umoren et al. (2014) estudaram através da técnica de perda de massa a inibição à corrosão de aço carbono imerso em H_2SO_4 , utilizando como inibidor de corrosão extratos de etanol e acetona de pó das casca de coco. Os ensaios de perda de massa foram realizados em aço carbono (5 cm x 4 cm) e as amostras de aço foram pré-tratadas com lixas # 400, 600, 800 e 1000. As amostras de aço carbono foram suspensas em béqueres com auxílio de varetas e ganchos e as amostras ficaram em imersão total. A aferição da massa dos corpos de prova foi realizada no intervalo de 2h, progressivamente, até completar 10 h de imersão. A perda de massa, em gramas, foi tomada como a diferença das massas das amostras de aço carbono, antes e depois da imersão, em diferentes soluções de teste. Os ensaios foram realizados para a solução branco (apenas 0,5 M H_2SO_4), soluções de 0,1-0,5 g/L de extratos do pó da casca de coco utilizando etanol e acetona, em diferentes temperaturas. Os valores de desvio padrão, entre experimentos paralelos em triplicata, foram menores que 5%, indicando boa reprodutibilidade. A partir dos valores de perda de massa, as taxas de corrosão foram calculadas usando a expressão (7).

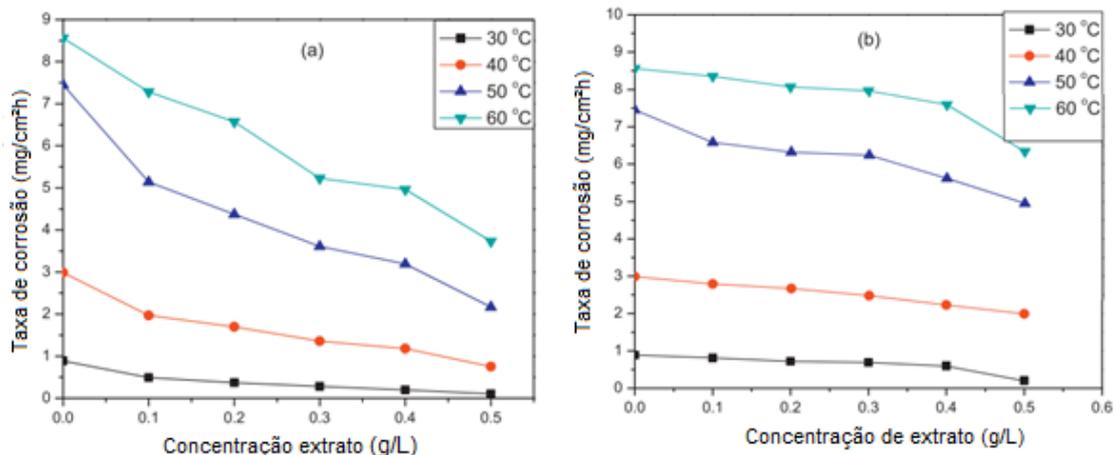


Figura 6 - Curvas taxa de corrosão em diferentes temperaturas e diferentes concentrações extrato de pó de casca de coco de (a) etanol e (b) acetona.

Fonte: Adaptado UMOREN (2014)

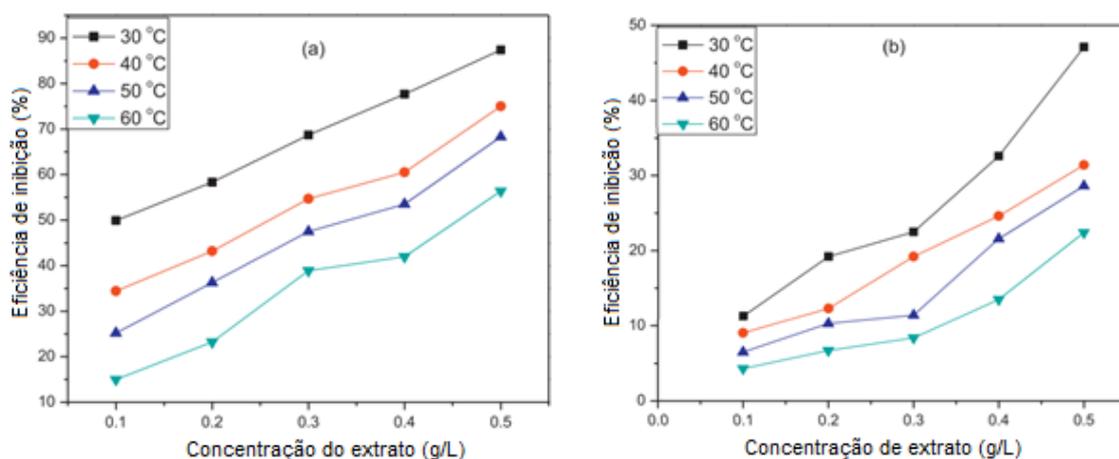


Figura 7 - Curvas de eficiência de inibição em diferentes temperaturas e diferentes concentrações de extrato de pó de casca de coco de (a) etanol e (b) acetona.

Fonte: Adaptado UMOREN (2014)

A Figura 6 e 7 mostram os resultados dos ensaios de perda de massa para o aço carbono, em 0,5 M H_2SO_4 , com e sem diferentes concentrações do extrato do pó da casca de coco utilizando etanol e acetona, em diferentes temperaturas (30–60 °C). A Figuras 6, mostra as curvas da taxa de corrosão versus concentração do extrato de pó de casca de coco para (a) etanol e (b) extrato de acetona de pó de casca de coco, na faixa de temperatura de 30–60 °C. A análise dos dados revelou que a taxa de corrosão do aço carbono, em solução de H_2SO_4 0,5 M, foi reduzida após a introdução dos extratos de pó de casca de coco. Nota-se a redução da taxa de corrosão com o aumento da concentração dos extratos de pó de casca de coco e, esse comportamento, foi

mais evidente com o extrato de etanol. Além disso, a taxa de corrosão é proporcional a temperatura, podemos observar que a taxa de corrosão aumentou com a temperatura, tanto na solução em branco, quanto na presença dos inibidores (UMOREN et al., 2014).

O gráfico da eficiência de inibição contra a concentração de extrato de pó de coco para (a) etanol e (b) extrato de acetona, em diferentes temperaturas (30-60 °C), pode ser observado na Figura 7. O estudo mostrou que os extratos de pó de casca de coco proporcionaram proteção do aço carbono em solução de H_2SO_4 0,5 M, o que pode ser atribuído à adsorção dos componentes dos extratos na superfície do aço carbono. Os dados revelam, ainda, que a eficiência de inibição aumentou com o aumento da concentração dos extratos de pó de casca de coco, mas diminuiu à medida que a temperatura aumentou. A diminuição da eficiência de inibição dos extratos de pó de casca de coco, com o aumento da temperatura, pode ser atribuída à dessorção de alguns dos componentes de extratos na superfície do aço carbono. Em altas temperaturas, alguns dos componentes adsorvidos, começam a se dissolver no meio aquoso e não conseguem proteger a superfície do aço, expondo-o assim ao ataque dos íons agressivos presentes nas soluções (UMOREN et al., 2014).

Os resultados revelaram que o extrato etanólico é um inibidor melhor do que o extrato de acetona para corrosão induzida por ácido sulfúrico 0,5 M em aço carbono. Essa diferença de comportamento é devido a variação da composição de fitoconstituintes para os extratos com diferentes solventes, e revelaram que o extrato etanólico apresenta teor alto de taninos, flavonóides totais e fenólicos totais. Portanto, os autores concluíram que a alta eficiência de inibição do extrato etanólico, em comparação com o extrato de acetona, pode ser atribuído ao alto rendimento de extração de constituintes fitoquímicos, como taninos, flavonóides e teores fenólicos totais. Segundo os autores, esses constituintes fitoquímicos contêm heteroátomos (O, N), que servem como locais de adsorção na superfície do aço carbono e, assim, aumentam a proteção do aço contra agentes corrosivos presente no meio aquoso (UMOREN et al., 2014).

3.4.2 Polarização Potenciodinâmica

Baseados nas curvas de polarização potenciodinâmicas é possível compreender o comportamento eletroquímico do material e do meio em questão, através dos trechos anódicos e catódicos obtidos como resposta deste ensaio. Os ensaios são realizados em uma célula eletroquímica de 3 eletrodos com um eletrodo de referência, um contra eletrodo e um eletrodo de trabalho (OKONKWO et al., 2021).

O processo típico de polarização potenciodinâmica é realizado através da varredura, em uma faixa ampla de potencial, de determinada amostra. Acontecem diferentes reações eletroquímicas durante a varredura, que resulta em correntes anódicas e catódicas nas células, deste modo o gráfico obtido é expresso em log de corrente versus potencial (Figura 8). Curvas de polarização são um instrumento rico de análise, geralmente, podem fornecer informações como: i) potencial de corrosão; ii) estimativa da corrente de corrosão; iii) região potencial para passividade; iv) informações sobre os mecanismos de reação (Gamry, 2022 apud ASTM Standard G5).

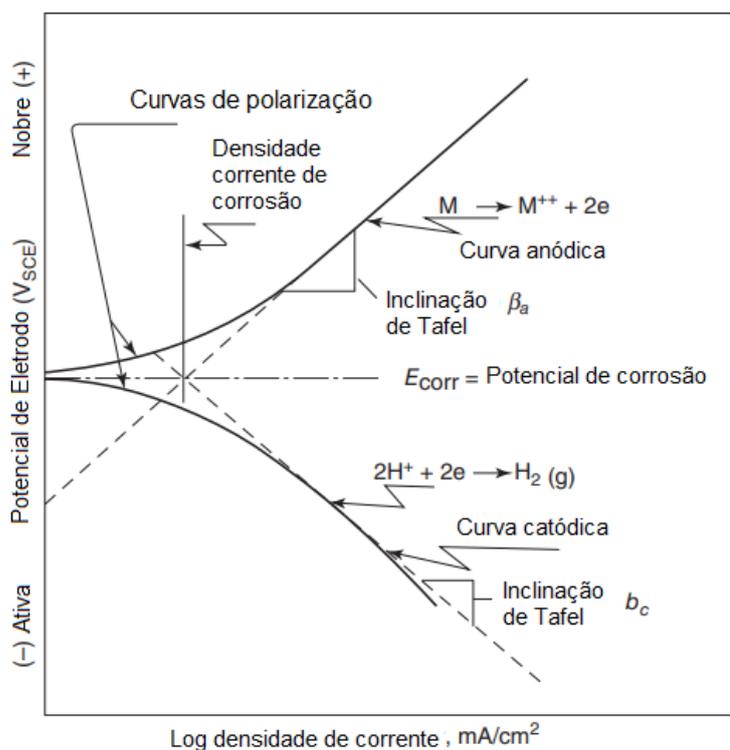


Figura 8 - Curva polarização potenciodinâmica teórica
 Fonte: Adaptado PAPA VINASAM (2008)

Tafel observou uma relação de linearidade entre E e log I, quando um eletrodo de trabalho é polarizado com potenciais suficientemente grandes (± 30 , ± 40 e até ± 50 mV vs EOC) tanto nas direções anódica quanto catódica. Essas regiões lineares são conhecidas como regiões de Tafel, essas regiões são encontradas através de manipulações matemáticas com a equação geral da cinética de eletrodos, conhecida como Equação de Butler-Volmer (Equação 9)(PAPAVINASAM, 2008).

$$I = I_0 \left[\exp \left\{ \frac{2,303(E - E_{corr})}{\beta_a} \right\} - \exp \left\{ - \frac{2,303(E - E_{corr})}{\beta_c} \right\} \right] \quad (9)$$

Onde I é a corrente líquida da célula eletroquímica, I_{corr} é a corrente no potencial de corrosão E_{corr} , E potencial aplicado, E_{corr} é o potencial de corrosão, β_a e β_c são as constantes de Tafel (inclinações anódicas e catódicas de Tafel) (Figura 8). O sobrepotencial (η) é a diferença entre o potencial aplicado e o potencial da célula (E_{cel}), quando valores suficientemente altos para η (30 a 50 mV), na direção anódica (η_a), a Equação 9 pode ser rearranjada na Equação 10 (PAPAVINASAM, 2008).

$$\eta_a = \beta_a \log \frac{I}{I_{corr}} \quad (10)$$

Igualmente, para a sobretensão na direção catódica (η_c) suficientemente grande, observamos a equação 11.

$$\eta_c = -\beta_c \log \frac{I}{I_{corr}} \quad (11)$$

Assim, em casos onde as regiões de Tafel são observadas, podemos determinar, para casos específicos, o I_{corr} aproximado do sistema, por meio da extrapolação das regiões anódicas e catódicas. Através do método de polarização potenciodinâmica, podemos realizar as medições de extrapolação de Tafel, aguarda-se a estabilização do potencial da célula eletroquímicas E_{corr} . Depois, uma faixa de potencial é aplicada, e varrido a uma taxa constante (tipicamente 0,167 mV/s). A partir do gráfico, três valores podem ser determinados: a inclinação anódica (β_a), a inclinação catódica de Tafel (β_c) e I_{corr} (extrapolação de curvas anódicas e catódicas para E_{corr}).A principal vantagem desse método é sua simplicidade de execução, porém, é um método

destrutivo e, ainda, na grande maioria das situações reais não é correto utilizar as extrapolações de Tafel para calcular I_{corr} , pelo fato da ausência de linearidade nas curvas. Quando observamos esse comportamento, podemos realizar análises qualitativas em relação as curvas geradas ou até mesmo quantitativas, porém por outros métodos que não sejam a extrapolação das curvas. Uma análise qualitativa, que pode ser realizada nas curvas de polarização, é a atuação catódica, anódica ou mista do inibidor de corrosão, dependendo do deslocamento das curvas de polarização (OKONKWO et al., 2021; PAPA VINASAM, 2008).

Os autores Guedes et al. (2021) investigaram extratos de fibra de *C. nucifera L.* para descobrir metabólitos bioativos e possíveis aplicações como inibidor de corrosão verde para aço carbono AISI 1020, sob condições de pH neutro. A análise química indicou 3% em massa de proantocianidinas nas fibras da casca. Ensaio de polarização potenciodinâmica foram realizados em célula convencional de três eletrodos, conectada a um potenciostato Autolab PGSTAT302N. O eletrodo de trabalho de aço carbono AISI 1020 (1 cm² área exposta), foi imerso em soluções sem e com o extrato bruto de fibra de coco (0,4; 0,8; 1,2 e 1,6 g L⁻¹) em pH neutro (7,0 ± 0,2). Foi utilizado como contra eletrodo o fio de platina e como eletrodo de referência calomelano saturado (SCE). As curvas de polarização potenciodinâmica foram realizadas por varredura do eletrodo de trabalho de -800 a -300 mV_{SCE} a uma taxa de varredura de 0,33 mV s⁻¹.

As curvas potenciodinâmicas foram medidas para avaliar o comportamento eletroquímico do extrato da fibra de coco na superfície do aço carbono AISI 1020, sob condições de solução de pH neutro. A Figura 9, mostra que adição em diferentes concentrações de extrato reduziram o potencial de corrosão e a densidade de corrente de corrosão, e esse comportamento é mais visível no ramo catódico. A adição de extrato de fibra de coco reduziu o potencial de corrosão, e segundo os autores essa diferença entre o potencial de corrosão da amostra de controle (sem o inibidor) e o potencial das demais amostras, indica o mecanismo inibidor de ação catódica (GUEDES et al., 2021). Esses resultados podem auxiliar na interpretação dos ensaios de polarização potenciaodinâmica,

pelo fato de utilizar o extrato da fibra de coco como inibidor de corrosão, comprovando a propriedade inibidora desse material.

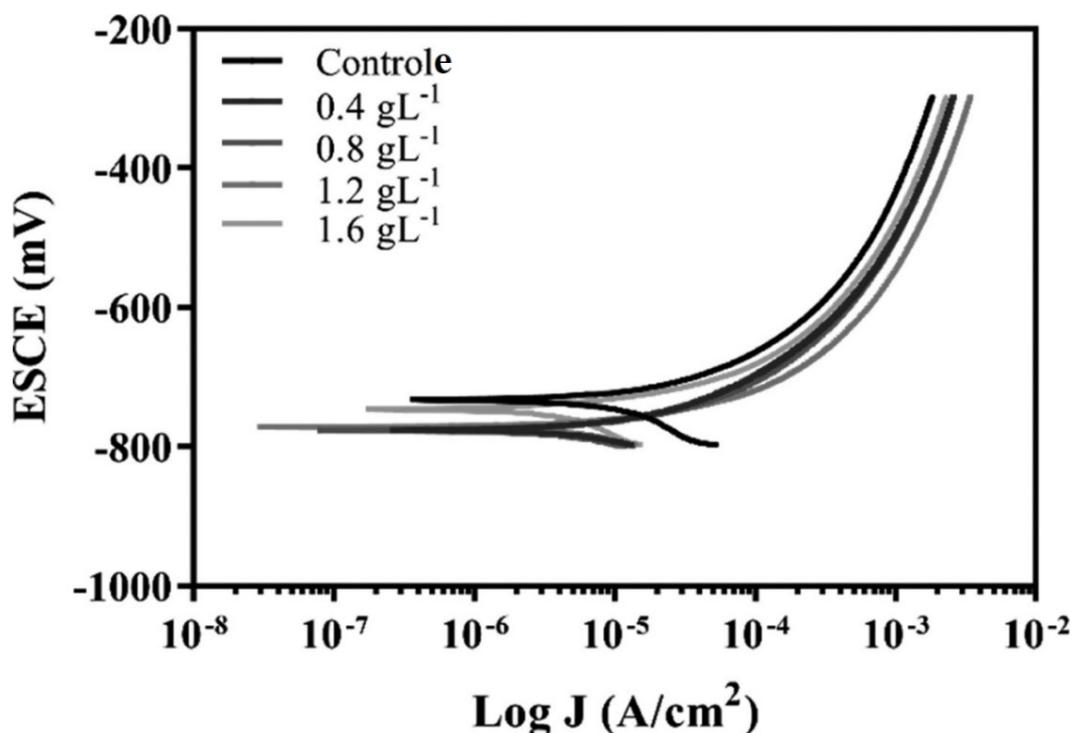


Figura 9 - Polarização potenciodinâmica em diferentes concentrações de extrato da fibra de coco na superfície do aço carbono AISI 1020, sob condições de solução de pH neutro
Fonte: GUEDES (2021)

3.4.3 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)

A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) é uma técnica de caracterização para estudar o comportamento eletroquímico de uma amostra. Esse método "[...] investiga a dinâmica de fronteiras ou mobilidade de cargas no material como um todo ou na região interfacial de quaisquer materiais líquidos e sólidos"(BARSOUKOV; MACDONALD, 2005, p. 2)

A EIE apresenta dois fatores que a tornam particularmente atrativa. Primeiramente, apresenta uma ampla aplicabilidade, pode ser usada para obter informações sobre propriedades físicas, taxas de reação química e propriedade microestruturais do sistema eletroquímico estudado. Em segundo lugar, a execução do experimento EIE é relativamente simples (BARSOUKOV; MACDONALD, 2005; CIUCCI, 2019). Dentre as técnicas eletroquímicas, a EIE é a única que mede a relação entre a corrente e a diferença de potencial aplicada no domínio da frequência (CIUCCI, 2019).

Essa técnica pode ser realizada em dois modos: I) modo potencioestático, consiste em submeter um sistema a uma perturbação de tensão sinusoidal, ou seja, aplica-se um potencial alternado tendo a corrente como resposta do sistema; II) modo galvanostático, consiste na perturbação de corrente, aplica-se uma corrente alternada, tendo o potencial como resposta do sistema. Com a relação entre a amplitude da tensão/corrente e o deslocamento da fase entre entrada e saída, obtém-se uma função de valor complexo $Z(f)$, que depende da frequência de perturbação (f). Fundamentais para a eficácia do experimento são as condições de estabilidade e linearidade (I) o sistema precisa ser estável, porque se ele mudar com o tempo, influencia diretamente nos resultados; (II) a perturbação deve ser linear, se a amplitude da perturbação senoidal aplicada for suficientemente pequena, a resposta será uma senoide de mesma frequência. Em vez disso, se a amplitude da entrada senoidal na frequência for grande, a resposta medida será a soma das senoides nas frequências (CIUCCI, 2019).

A interpretação dos dados EIE pode ser desafiadora. Entretanto, vários modelos são eficientes para ajuste de dados. Os valores podem ser plotados em relação a parte real e a parte imaginária da impedância em diferentes pontos, que correspondem aos valores de frequência utilizados, assim, cada ponto representa a grandeza e a direção do vetor de impedância para uma determinada frequência, dando origem aos diagramas de Nyquist. Tem-se também os diagramas de Bode, que são representados em função da frequência analisada, diagramas de módulo de impedância ($\log |z|$ vs. $\log f$) ou de ângulo de fases (ângulo de fase vs. $\log f$). (BARSOUKOV; MACDONALD, 2005; CIUCCI, 2019; SÁ, 2017).

Zmozinski et al. (2018) sintetizaram dois pigmentos anticorrosivos à base de tanino extraído da acácia negra que, juntamente, com os sais de zinco e magnésio, formam respectivamente o tanato de zinco e o tanato de magnésio. Esses pigmentos foram incorporados (PVC 25%) em resina epóxi, obtendo os seguintes revestimentos: ZnT (revestimentos incorporados com tanato de zinco), MgT (revestimento incorporado com tanato de magnésio) e, como parâmetro de comparação, BL (revestimento em branco, sem incorporação de pigmento). As propriedades eletroquímicas desses revestimentos foram avaliadas por EIE, as espessuras de revestimento das amostras foram: $142 \pm 10 \mu\text{m}$ para MgT, $148 \pm$

13 μm para ZnT e $141 \pm 11 \mu\text{m}$ para BL. A Figura 10, mostra os gráficos de EIE dos revestimentos após 28 dias de imersão em solução neutra de NaCl 3,5%. Os resultados obtidos pelo estudo demonstraram que o módulo de impedância na região de baixas frequências do revestimento ZnT foi duas ordens de grandeza maior que BL e MgT, esse comportamento é em função da barreira formada pelo pigmento. Os ângulos máximos de fase (Fig. 10b) são próximos a -90° em altas frequências, para todas as amostras, propriedade característica de revestimentos epóxi, por conta de sua alta resistividade.

Segundo os autores, pode-se observar nos diagramas do ZnT a presença de duas constantes de tempo sobrepostas. Para os revestimentos MgT e BL essas duas constantes de tempo são separadas, representadas por pequenos semicírculos em baixas frequências. Os autores atribuíram esse fato ao início da corrosão pela penetração do eletrólito através dos poros nos revestimentos. A presença de apenas uma constante de tempo foi observada em todas as amostras nos tempos iniciais de imersão, mostrando que o eletrólito não interage com a superfície do metal nesse período. No entanto, duas constantes de tempo bem definidas apareceram após 7 dias de imersão nas amostras em branco e MgT. Para ZnT, a segunda constante de tempo (duas constantes de tempo sobrepostas inicialmente) apareceu após 21 dias.

Ainda em relação ao trabalho dos autores citados anteriormente, Zmozinski e colaboradores (2018) apresentaram somente o diagrama após 28 dias de imersão, impossibilitando analisar o surgimento das constantes de tempo durante o processo de imersão. Além disso, os autores falam sobre duas constantes de tempo sobrepostas para a amostra ZnT, analisando os diagramas de bode e Nyquist, é possível visualizar para a amostra ZnT somente uma constante de tempo, sendo impossível constatar esse fato de sobreposição somente pelo diagrama. Apesar das críticas, a pesquisa realizada pode acrescentar cientificamente no presente estudo.

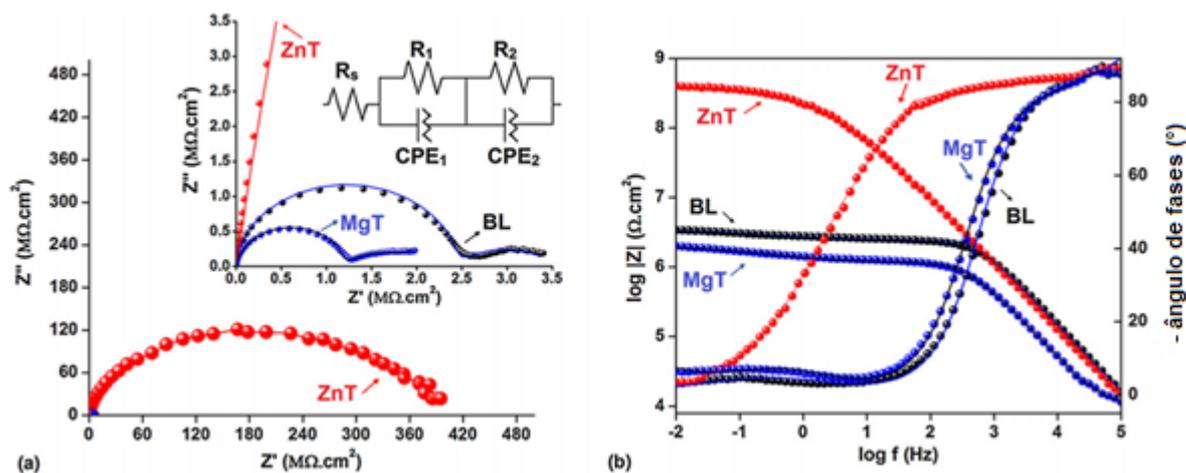


Figura 10 - (a) Nyquist e (b) Gráficos de Bode dos revestimentos após 28 dias de imersão em solução neutra de NaCl a 3,5%.
Fonte: ZMOZINSKI (2018)

A Figura 11(a) representa a variação no potencial de corrosão (E_{corr}) das amostras em relação ao tempo de imersão em NaCl. Nota-se que o E_{corr} diminui com o tempo, os autores atribuíram esse comportamento à penetração do eletrólito no revestimento. Após 28 dias de imersão, E_{corr} apresentou os valores $-0,541$ V, $-0,673$ V e $-0,698$ V para BL, MgT e ZnT, respectivamente. Esses potenciais são próximos ao potencial de corrosão do aço em solução de NaCl 3,5%, devido à pequena área anódica e pequena quantidade de zinco presente no pigmento (ZMOZINSKI et al. 2018 apud JAGTAP; PATIL; HASSAN, 2008). De acordo com estudos documentados, os taninos podem atuar como barreira contra o eletrólito em pH neutro, mantendo os valores de E_{corr} em torno de $-0,7$ V (ZMOZINSKI et al. 2018 apud PERES; CASSEL; AZAMBUJA, 2012). Os dados para o revestimento ZnT indicam o bloqueio dos poros pelo tanato de zinco.

Variações na impedância da amostra (frequência de 10 mHz) durante 28 dias de imersão são mostrados na Figura 11(b). A impedância diminui com tempo para todas as amostras. No entanto, após 28 dias de imersão, a impedância do revestimento ZnT é, aproximadamente, 100 vezes maior do que as demais amostras, mostrando as excelentes propriedades anticorrosivas de tanato de zinco em meio neutro.

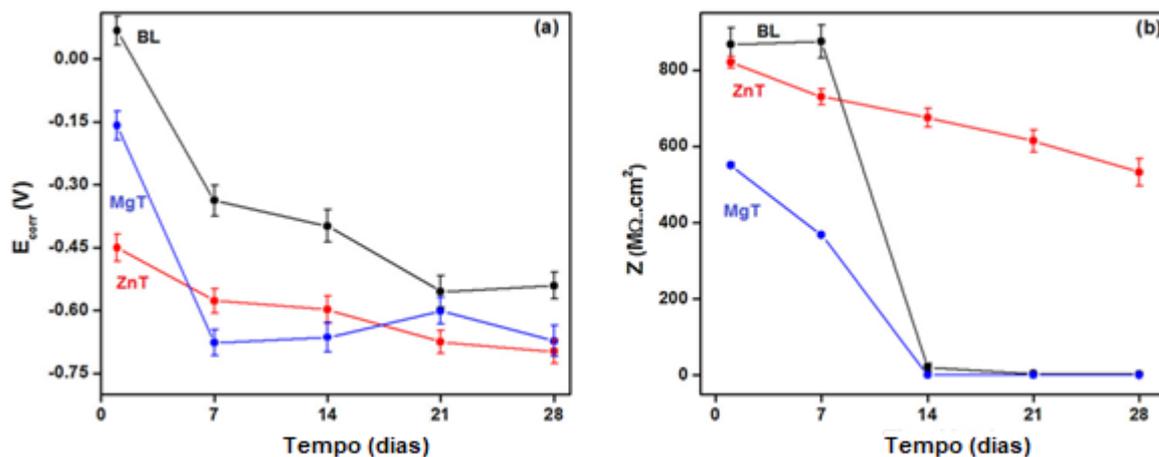


Figura 11 - (a) Variação do E_{corr} e (b) variação da impedância (medida a 10 mHz) durante 28 dias de imersão em solução neutra de NaCl 3,5%
Fonte: ZMOZINSKI (2018)

3.5 OBTENÇÃO DE SISTEMAS DE PINTURA ANTICORROSIVA COM INCORPORAÇÃO DE PIGMENTOS

O mecanismo de formação de barreira física dos revestimentos anticorrosivos evita que os eletrólitos se difundam até a superfície do metal. Entretanto, com o tempo, as condições severas do meio comprometem a resistência do revestimento, gerando falhas e microfissuras na sua superfície, o que possibilita a penetração do eletrólito na matriz do revestimento, atingindo o substrato metálico. Esse fato, mostra a importância da obtenção de sistemas de pintura com a incorporação de pigmentos anticorrosivos em sua formulação, visto que é uma forma de aumentar a estabilidade e a resistência aos danos da formulação orgânica (DAGDAG et al., 2020).

Atualmente, um pigmento utilizado para fins especiais nas formulações de revestimentos anticorrosivos é o cromato de zinco, composto inorgânico que apresenta natureza cancerígena e tóxica ao meio ambiente. Os pigmentos tóxicos incluem, especialmente, pigmentos contendo chumbo e os cromatos. Visando proteger a saúde humana e o meio ambiente, atualmente surge o interesse em novos pigmentos anticorrosivos de alta eficácia e eco amigáveis como substituto total de pigmentos tóxicos nas formulações (DAGDAG et al., 2020).

3.5.1 Pigmentos inibidores

Devido às restrições ao uso de pigmentos tóxicos, por considerações ambientais e de saúde humana, produtores de revestimentos estão em busca de uma nova geração de pigmentos inibidores amigáveis. Inúmeras investigações têm sido realizadas na tentativa de avaliar substitutos aos compostos tóxicos, mas alguns critérios devem ser considerados, como eficiência de inibição à corrosão, quesitos de saúde-segurança humanísticas, econômico e ambiental (KOLESKE, 2012).

Pigmentos inibidores estão sendo examinados por mais de cinco décadas, com a esperança de identificar uma substância equivalente à excelente inibição conferida pelos pigmentos de cromato. Entretanto, até o momento, nenhum composto demonstrou potencial que seja comparável aos pigmentos anticorrosivos à base de cromato. Uma alternativa promissora é a utilização de uma combinação sinérgica de dois ou mais compostos, geralmente, orgânico e inorgânico, como sistema de revestimento. Os pigmentos modernos e ecologicamente corretos, têm demonstrado excelentes resultados em *primers* epóxis. Relatos científicos revelam que a proteção do aço pode ser otimizada através da variedade de possibilidades de formulações utilizando novos pigmentos inibidores. Por exemplo, aprimorar as propriedades de um revestimento epóxi (KOLESKE, 2012; JONES; NICHOLS; PAPPAS, 2017). Segundo Verma et al. (2020), incorporar materiais orgânicos e inorgânicos em revestimentos à base de resina epóxi melhora o seu efeito anticorrosivo. Esses pigmentos incorporados bloqueiam os microporos da superfície dos revestimentos.

3.5.2 Pigmentos inibidores anticorrosivos ecologicamente amigáveis

Os autores Ding et al. (2016) realizaram um estudo sobre um pigmento anticorrosivo renovável a base de lignina modificada por processo de epoxidação. A lignina modificada por epoxidação (ELG) foi sintetizada usando epicloridrina sob condição alcalina. A ELG foi caracterizada por FTIR e utilizada para melhorar o desempenho anticorrosivo de revestimentos à base de resina epóxi. As imagens obtidas por MEV, revelaram que o ELG estava bem disperso

nos revestimentos epóxi, indicando boa compatibilidade da lignina modificada com a resina utilizada. As propriedades anticorrosivas dos revestimentos ELG/epóxi, aplicados em aço Q235, com espessura seca igual a $90\pm 10\ \mu\text{m}$ (Qnicx 4500), foram estudadas por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), em meio de de NaCl a 3,5%. Comparado com o revestimento epóxi puro, a adição de ELG melhorou muito o desempenho de proteção contra corrosão do aço Q235. Especialmente, o revestimento epóxi com 2% de ELG, alcançou alto desempenho de proteção contra corrosão.

Para o revestimento ELG-EP a 1%, o $|Z|_{0,01\text{Hz}}$ diminuiu gradualmente de $1,0\times 10^{10}\ \Omega\ \text{cm}^2$ para $8,5\times 10^8\ \Omega\ \text{cm}^2$ e depois permaneceu estável. Para o revestimento ELG-EP de 2%, o $Z_{0,01\text{Hz}}$ aumentou de $1,1 \times 10^{10}\ \Omega\ \text{cm}^2$ para $6,5\times 10^{10}\ \Omega\ \text{cm}^2$, durante 480 h de imersão, e então permaneceu estável. Em comparação com o revestimento EP puro, os valores $Z_{0,01\text{Hz}}$ dos revestimentos 1% ELG-EP e 2% ELG-EP foram muito maiores, no mesmo tempo de imersão. Esses resultados demonstraram que a adição de ELG melhorou o desempenho anticorrosivo do revestimento epóxi, principalmente, o revestimento epóxi contendo 2% em massa de lignina modificada. A ELG apresentou ótimo desempenho de proteção contra corrosão. A propriedade anticorrosiva, notavelmente, aprimorada pode ser atribuída à melhora da compatibilidade e ligação da interface do ELG com a resina epóxi, reduzindo os canais de difusão da água e os defeitos de interface entre o ELG e a resina.

Os pesquisadores Azadi, Bahrololoom e Olya (2016) estudaram um pigmento à base de cinza da casca de arroz (RHA). A técnica EIE foi usada para avaliar as propriedades de proteção de sistemas de revestimentos orgânicos, com diferentes composições de RHA. As amostras foram preparadas aquecendo a casca de arroz a $700^\circ\ \text{C}$ por 3 horas. Os autores fixaram a temperatura e o tempo do tratamento térmico e a quantidade de material foi alterada para obter RHA com diferentes composições de cinza, alterando a cor das amostras. Assim, foram obtidas as amostras de RHA branco e preto, utilizou-se 12,5 e 50 g de casca de arroz, respectivamente. Deste modo, duas condições foram estudadas, RHA branco, com maior teor de sílica, e RHA preto, maior teor de carbono.

As amostras foram incorporadas em tinta comercial à base de resina epóxi (10% e 20% em massa) com misturador mecânico e, em seguida, aplicada em

substratos de aço carbono. As imagens MEV apresentaram um aspecto poroso para ambas as amostras, principalmente RHA branca. Forma de partículas lamelares e diâmetro das partículas foi inferior a 50 µm, também para ambas amostras, mas a RHA preta apresentou tamanho de partículas maiores. As propriedades eletroquímicas dos revestimentos epóxi em substratos de aço foram examinadas por medições de EIE em meio neutro de NaCl 3,5% e ácido sulfúrico 2M, por 25 dias. Ao adicionar RHA, como um novo pigmento natural para a tinta à base de resina epóxi, a resistência à permeabilidade da tinta aumentou. O pigmento com melhor desempenho para a água do mar foi o RHA branco (mais sílica) na adição de 20% em massa, o melhor desempenho dessa amostra foi associado ao efeito de barreira. O RHA preto (mais carbono) aumentou a resistência à corrosão da tinta epóxi em ácido sulfúrico 2M, quando adicionado em 10% em massa, esse comportamento foi justificado a reações entre o pigmento e o ácido sulfúrico, formando uma camada de óxido instável.

O objetivo da pesquisa dos autores Hadzich et al. (2018) foi validar o uso de tanatos de zinco sintetizados com taninos hidrolisáveis de Tara (*Caesalpinia spinosa*), como pigmentos anticorrosivos. Portanto, os autores realizaram formulações de revestimentos alquídicos e *wash primer* (revestimentos à base de água). A caracterização das amostras de tanato de zinco e pó de Tara foi realizada por FTIR. Propriedades físico-químicas dos pigmentos foram analisadas pelas técnicas: absorção de óleo, pH do extrato aquoso, massa específica, resíduo na peneira, solubilidade em água a 25°C e ≥100 °C e perda por secagem. Com os extratos aquosos preparados para medir o pH, foi realizada uma cromatografia iônica para estabelecer os cloretos e sulfatos solúveis nas amostras. Para analisar a quantidade de zinco nos tanatos sintetizados, a preparação das soluções teste foi realizada de acordo com o método de teste padrão ISO 6745/8, e o teor de zinco em soluções aquosas foi quantificado com o equipamento OPTIMA.

Foram formulados quatro *wash primer* (WP) com diferentes pigmentos: cromato de zinco (WCr), fosfato de zinco modificado com molibdato de zinco (WF), tanato de zinco TZn3 (WTZ3) e tanato de zinco TZn4 (WTZ4). Quatro tipos de tintas alquídicas (AP) foram preparadas: cromato de zinco amarelo (ACr), fosfato de zinco modificado com molibdato de zinco (AF), tanato de zinco TZn3

(ATZ3) e zinco tanato TZn4 (ATZ4). Corpos de prova de aço JIS G3141, com dimensões 10 cm x 15 cm. A eficiência inibitória dos revestimentos formulados com tanato de zinco foram comparados com revestimentos pigmentadas com anticorrosivos conhecidos, os cromatos e fosfatos. As análises foram realizadas por testes de corrosão acelerada (teste de névoa salina, teste de Prohesion e teste de dióxido de enxofre), testes de exposição natural (norma ISO 8565) e algumas técnicas eletroquímicas (potencial de corrosão, resistência de polarização e medições de impedância). Foi demonstrado que a capacidade de inibir a corrosão dos tanatos de zinco é equivalente à apresentada pela maioria dos pigmentos convencionais disponíveis comercialmente, como fosfato de zinco e cromato de zinco.

3.6 FIBRA DE COCO

O coco (*Cocos nucifera* L.) é um fruto de grande importância socioeconômica, vale ressaltar que a produção mundial de coco em 2019, foi de 62,5 milhões de toneladas, ocupando uma área de, aproximadamente, 12 milhões de hectares. Segundo a *Food and Agriculture Organization of the United Nations* – FAO (2019), a Indonésia é o país com a maior produção de coco em escala global, seguida pelas Filipinas, segundo país em produção e primeiro em área plantada. O Brasil tem 1,75% da sua área agrícola cultivada com coqueiros, o que corresponde a 187 mil hectares, correspondente a uma produção aproximada de 2,33 milhões de toneladas de frutos por ano (Tabela 2). O Brasil perdeu, em 2015, a quarta colocação mundial de produção para o Sri Lanka devido à crise hídrica que ocorreu no ano de 2012 no Nordeste, estado de maior produção brasileira. Essa adversidade climática causou a mortandade de diversos coqueiros, influenciando diretamente na produção dos anos subsequentes (BRAINER, 2018; MARAFON et al., 2019).

O coco é formado pelo epicarpo (casca externa), mesocarpo (fibras), endosperma ou albúmen sólido ou polpa (parte branca) e albúmen líquido ou água de coco (Figura 12). Entre os constituintes do coco, a casca, composta pelo epicarpo e mesocarpo, equivale a 57% do fruto, no entanto essa porcentagem é relativa as condições de cultivo, manejo e condições edafoclimáticas (MARAFON et al., 2019; OLIVEIRA et al., 2018).

No Brasil, a produção de coco é baseada em dois segmentos: (1) coco seco, destinada à indústria de coco ralado e leite de coco; (2) coco verde, designado ao mercado de água de coco. No caso do coco seco, as cascas são retiradas e descartadas na própria área de cultivo (Figura 13). Em relação ao coco verde, os frutos são colhidos e transportados para os locais de comercialização ou para unidade industrial de envase de água de coco, sendo gerada uma quantidade significativa de cascas. Há uma preocupação acerca do descarte inadequado da casca de coco nas orlas das cidades litorâneas, onde segundo a EMBRAPA (2014) 70% de todo lixo gerado nas praias brasileiras são cascas de coco.

Tabela 2-Produção mundial de coco, área colhida e rendimento nos anos de 2015, 2019.

Principais produtores mundiais <u>de coco</u>	Área colhida		Quantidade produzida	
	Mil hectares		Milhões de toneladas	
	2015	2019	2015	2019
Indonésia	2980	2800	17,500	17,128
Filipinas	3576	3652	14,735	14,765
Índia	1896	2151	11,209	14,682
Sri Lanca	395	503	2,444	2,469
Brasil	275	187	2,679	2,330
Vietnã	140	159	1,439	1,677
México	179	204	1,197	1,287
Papua Nova Guiné	221	189	1,186	1,193
Tailândia	231	124	0,904	0, 806
Total mundial	11707	11807	59,248	62,455

Fonte: Adaptado (FAO, 2019) *considerou-se a massa de cada fruto igual a 1,5 kg no cálculo da quantidade produzida.

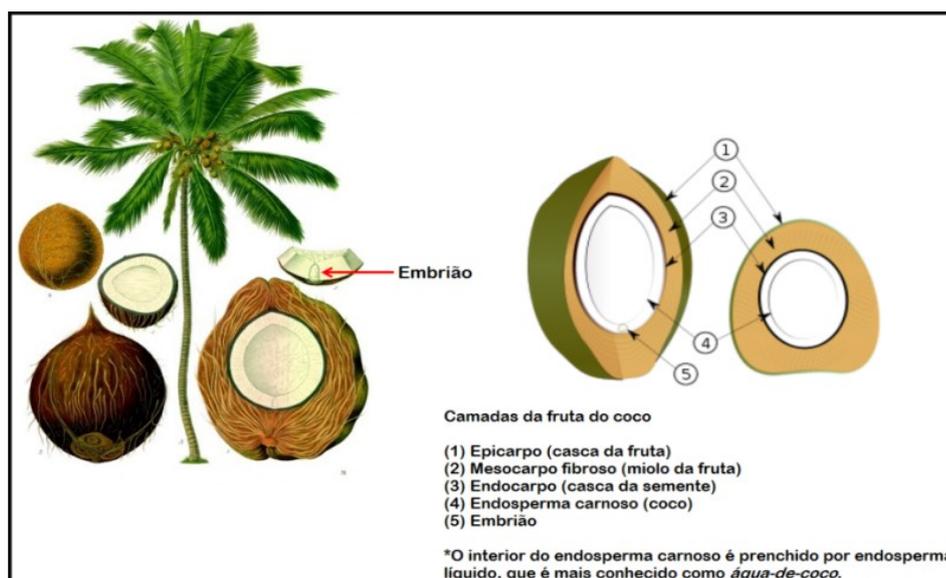


Figura 12 - Partes do coco
 Fonte: OLIVEIRA (2018)

Aproximadamente 30% do coco é composto pela casca, fazendo uma analogia com a quantidade de toneladas de coco produzidos no Brasil (Tabela 2), resultariam em aproximadamente 0,7 milhões de toneladas de fibra de coco. Todavia, a maior parte da casca de coco produzida no Brasil é descartada. A alternativa utilizada pela indústria, para o descarte das cascas de coco, tanto para coco seco, quanto para o coco verde, é a incineração em área aberta e isolada. Usualmente, a destinação das cascas de coco verde realizada pelos locais de comercialização tem sido os aterros, lixões, vazadouros e áreas urbanas (CORREA, 2012; MARAFON et al., 2019).

Devido ao recrudescimento de pautas ambientais, à quantidade significativa desse resíduo e à alta demanda do mercado mundial de fibras, surge a necessidade de pesquisa para reutilização desse material, principalmente, se tratando da fibra de coco que apresenta ampla possibilidade de aplicação. Atualmente, pesquisa e desenvolvimento estão voltados para utilização desse material na agricultura, como adubo, biofertilizantes e materiais compósitos.

Importante quesito para escolha do uso industrial desse subproduto agrícola, é a sua forma de destinação, por exemplo, os resíduos de coco descartados em aterros, não devem ser utilizados na adubação de alimentos, devido a retenção de contaminantes na fibra, podendo gerar inconvenientes à

saúde humana. O Quadro 2, apresenta estudos da literatura utilizando fibra de coco.

O descarte inadequado desse resíduo agrícola, reflete diretamente no meio ambiente, além do potencial poluidor, devido a liberação de gases do efeito estufa durante a sua decomposição, gera uma diminuição da vida útil dos depósitos de resíduos. Outros inconvenientes, são o favorecimento de proliferação de vetores de doenças, contaminação do solo e recursos hídricos, além da alteração de ecossistemas e destruição da paisagem (EMBRAPA, 2014; MARAFON et al., 2019).

As propriedades da fibra podem variar de acordo com a variedade cultivada, processo de extração, grau de maturação do fruto e das condições climáticas de cultivo, sendo necessário para a aplicação desse resíduo, um estudo em relação às características físicas e químicas.

Quadro 2 - Estudos utilizando fibra de coco em diversas aplicações (continua)

Autores	Resultados
(SEN; KUMAR, 2010)	Desenvolvimento de um nano preenchimento retardador de fogo a base fibra de coco incorporados na resina epóxi. As propriedades de retardamento de chama (densidade da fumaça e limitação de índice oxigênio) dos nanocompósitos de fibra de coco-epóxi aumentaram significativamente.
(SALLEH et al., 2013)	Estudo sobre compósitos epóxi reforçados com fibra de carbono e de coco. Houve um aumento da resistência ao impacto, mas o material continua a se deformar lentamente com o tempo até a ruptura ou falha.
(HWANG et al., 2016)	Desenvolvimento de cimento incorporado com fibra de coco apresentou propriedades satisfatórias, obtiveram aumento na resistência à flexão, no módulo de ruptura e da tenacidade.
(GUEDES et al., 2017)	Avaliação do potencial de proteção do tanino condensado da fibra da casca de coco sobre a corrosão do aço carbono AISI 1020. As amostras foram submetidas a análises eletroquímicas (resistência de polarização linear e curva de polarização completa) por 72 horas. Tanino de coco condensado mostrou reduzir o potencial de circuito aberto (OCP) para valores próximos a -750 mV/SCE bem como as taxas de corrosão (OCP _{branco} -600 mV/SCE). As curvas potenciodinâmicas sugeriram que o tanino de coco condensado se comporta como um inibidor de corrosão catódica. A eficiência de inibição foi superior a 90% nas primeiras 24 horas, sugerindo que o tanino do coco pode reagir com a superfície do metal, protegendo-o. Os resultados sugerem o tanino condensado de coco como um promissor anticorrosivo.

Fonte: PRÓPRIO AUTOR

Quadro 3 - Estudos utilizando fibra de coco em diversas aplicações (continuação)

Autores	Resultados
(WU et al., 2019)	Desenvolvimento nanofibras de celulose de coco, apresentaram boa dispersão em meio aquoso e foram aplicadas para reforço das principais propriedades do filme PVA.
(ZULTINIAR et al., 2021)	Este estudo tem como objetivo utilizar a fibra de coco como inibidor verde, determinar o efeito da adição da concentração do inibidor, tempo de imersão e determinar a eficiência de inibição do extrato de fibra de coco. O método de extração utilizado foi o de polpação de NaOH 1M, com proporção sólido/líquido de 1:8 (p/v). O método usado para testar a taxa de corrosão foram testes de perda de massa, a caracterização dos extratos, foi realizada com análises de espectrofotometria UV-Vis e FTIR. A menor taxa de corrosão foi com adição de 3 g/L de inibidores em 48 horas de imersão em meio corrosivo 1 M HCl, a taxa obtida foi de 49,691 mpy. A maior eficiência de inibição foi com a adição de 3 g/L de inibidores em 48 horas de imersão em solução de meio corrosivo de HCl 1 M, que foi de 78,11%.

Fonte: PRÓPRIO AUTOR



Figura 13 - Cascas de coco seco descartadas em área de cultivo

Fonte: MARAFON (2019)

3.6.1 Propriedades químicas

Segundo Zin et al. (2018) os maiores componentes das fibras naturais são celulose e a lignina, respectivamente. Não sendo diferente para a fibra de coco, ADENIYI e colaboradores (2019) mostram a composição química da fibra de coco *in natura* documentada por diversos pesquisadores. Assim,

quimicamente, tem-se que a composição média das fibras de coco variam de 32 a 50% de celulose, 0,15-15% de hemicelulose, 30-46% de lignina e cerca de 3-4% de pectina. Na Figura 14, podemos observar como o arranjo da matriz lignocelulósica e seus principais componentes.

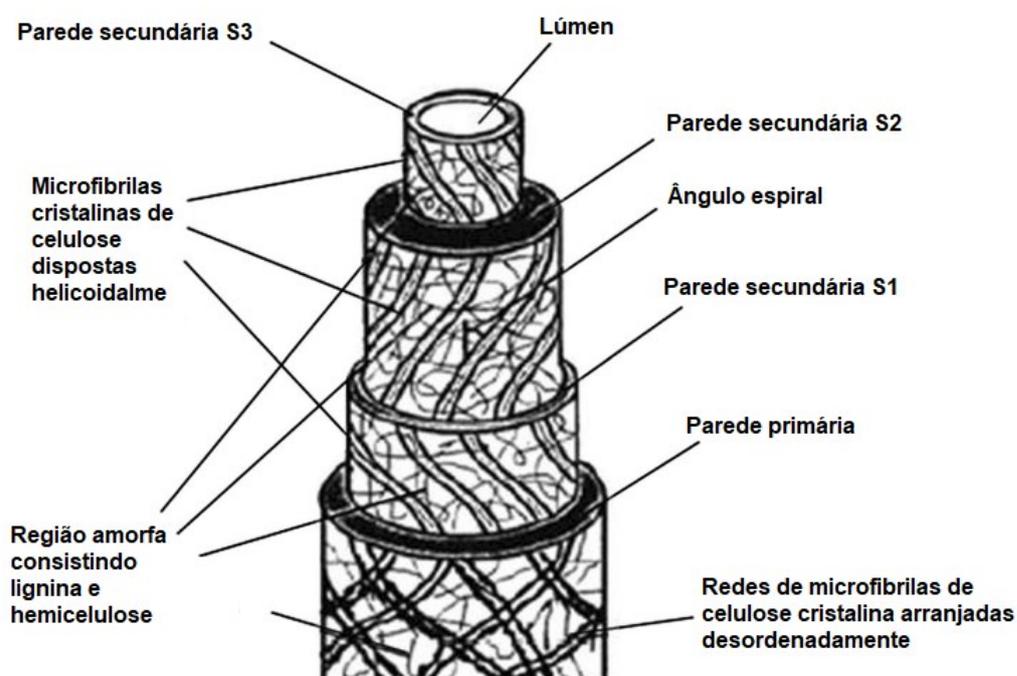


Figura 14 - Composição e arranjo matriz lignocelulósica fibra de coco
Fonte: Adaptada SOOD; DWIVEDI (2018)

Ng, Shahidm e Nordin (2018) reportaram sobre a composição química da fibra de coco, estudaram sobre o efeito do tratamento alcalino em sua composição (Tabela 3). O tratamento alcalino com NaOH, aumenta a porcentagem de lignina e celulose, através da degradação da hemicelulose. Importante para a aplicação da fibra de coco, é compreender sua composição e seus componentes. Assim, a celulose, maior componente das fibras, um homopolissacarídeo de cadeia linear, que consiste de um conjunto de anéis de β -D glicopiranosose unidas por ligações do tipo β -D (1-4) glicosídicas. Essas ligações favorecem o crescimento linear da cadeia, conferindo insolubilidade em água, considerável grau de cristalinidade, elevada massa molecular e estrutura rígida (SANTOS et al., 2019). Já hemicelulose é o polissacárido mais abundante nas fibras vegetais, localizado antes da estrutura de lignificação, estruturalmente, semelhante a celulose. A rigidez das paredes celulares das

fibras é em função da matriz celulose-hemicelulose. A lignina é um material polifenólico amorfo, com estrutura tridimensional, baseada em três precursores monoméricos: os álcoois coniferílico, sinapílico e p-cumarílico (CARLOS DE HARO et al., 2019) .A lignina modificada e não modificada, apresenta grande aplicação como inibidor de corrosão(CARLOS DE HARO et al., 2019).

Tabela 3- Composição fibra de coco não tratada e tratada com NaOH

Concentração de NaOH	Amostra	Tempo (horas)	Lignina(%)	Hemicelulose(%)	Celulose(%)
Não tratada	1	-	22,71	39,15	38,14
	2	2	22,51	31,51	45,98
3 %	3	4	24,29	27,49	48,22
	4	6	24,07	25,47	50,46
	5	2	28,72	26,39	44,89
5 %	6	4	28,65	25,12	46,23
	7	6	28,43	22,23	49,34

Fonte : NG; SHAHIDM; NORDIN (2018)

Segundo Morbeck et al. (2019), a fibra de coco apresenta em sua composição fitocomponentes, que são taninos, polifenóis, flavonoides, de origem vegetal. Essas substâncias apresentam propriedades antimicrobianas, antioxidantes, sendo muito aplicadas como inibidores de corrosão (GUEDES et al., 2017).

A triagem fitoquímica foi realizado com os extratos do pó do casca coco obtido, a partir de diferentes solventes extrativos, realizado com o objetivo de determinar os fitoconstituintes ativos, presentes nos extratos, usando procedimentos padrão. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 4, taninos, polifenóis, flavonóides, florotaninos, antraquinonas e saponinas estavam presentes nos extratos, esses componentes químicos podem influenciar na propriedade de inibição à corrosão do material (UMOREN et al., 2014).

Os autores (PRASAD; AGARWAL; SINHA, 2018) realizaram medições de espectroscopia na região do infravermelho – FTIR, objetivando analisar as diferenças nos picos de absorbância das amostras de fibra de coco antes e após o tratamento alcalino (NaOH) e o tratamento ácido (Ácido acrílico).

Tabela 4- Resultados de constituintes fitoquímicos de extratos de pó de casca de coco com diferentes solventes extrativos

Constituintes fitoquímicos	Etanol	Acetona	Água	Metanol
Taninos	++	++	++	+++
Polifenóis	++	+	+	++
Flavonoides	++	+	+	++
Florotanimos	++	++	+	+++
Antraquinona	+	+	+	++
Saponinas	+	+	-	++
Alcalóides	-	-	-	-
Açúcares orgânicos	-	-	-	-

* (+++) = presente em grande escala; (++) presente em moderada escala; (+) presente em pequena escala (-) ausência. Fonte: UMOREN (2014)

A Figura 15, mostra os espectros para as amostras (fibra de coco) CF, (fibra de coco com tratamento alcalino), A-CF e (fibra de coco com tratamento ácido acrílico) AA- CF. O pico de absorvência na região 3600–3100 cm^{-1} , representa o grupo O-H presente na celulose e componentes de hemicelulose. A banda de absorvência em cerca de 1740 cm^{-1} , representa o grupo C=O (carbonil) em hemicelulose, pectina e cera. Observa-se que para as amostras tratadas o pico desapareceu, o desaparecimento do pico indica, claramente, que o tratamento químico removeu a hemicelulose, pectina e ceras, da superfície da fibra. O pico em torno de 1356 cm^{-1} , que pertence ao -CH- da celulose e da hemicelulose quase desapareceu, esse fato está relacionado a remoção do componente hemicelulose da fibra, devido ao tratamento com NaOH. No entanto, o pico apareceu para o tratamento com ácido acrílico. Segundo os autores, isso indica a formação da ligação éster após o tratamento com ácido acrílico.

A banda de 1267 cm^{-1} reflete o grupo C-O em lignina, o espectro mostra o desaparecimento desse pico para a amostra tratada. Essa redução pode ser atribuída à degradação da lignina, após o tratamento químico. O pico 1124 cm^{-1} , também desapareceu, e corresponde ao alongamento C-O-C dos componentes polissacarídeos da celulose. O pico de absorção em torno de 1063 cm^{-1} ,

corresponde ao alongamento C-O em celulose, hemicelulose e lignina, e alongamento C-O-C, em hemicelulose e celulose, e foi observado para as amostras tratadas (PRASAD; AGARWAL; SINHA, 2018).

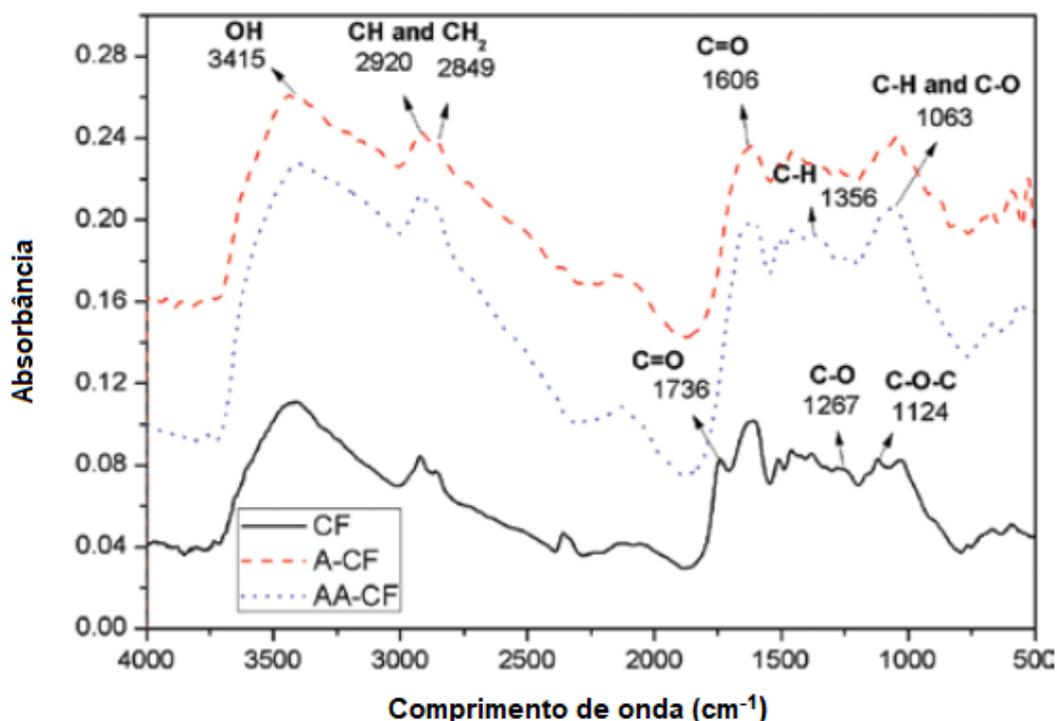


Figura 15 - FTIR amostras fibras de coco não tratada e tratada NaOH
Fonte: Adaptada PRASAD (2018)

3.6.2 Propriedades físicas e mecânicas

Quando nos referimos as propriedades físicas do material, falamos sobre o diâmetro, densidade e ganho de massa por adsorção de água, enquanto as propriedades mecânicas se referem ao comportamento desse material quando sujeito a cargas, como por exemplo resistência a tração, flexão e impacto. Adeniyl e colaboradores (2019) realizaram um estudo de revisão da literatura sobre as propriedades da fibra de coco *in natura*, onde apresentaram um intervalo de possíveis valores de acordo com os trabalhos documentados. O valor das propriedades físicas e mecânicas das fibras de coco, conforme analisado e documentado por alguns pesquisadores são 1,1-1,5 g / cm³ de densidade, 2-8 GPa módulo de Young, 105-593 MPa de resistência à tração, 10-180% de absorção de água e 15-51% de alongamento em ruptura.

Prasad, Agarwal e Sinha (2018) estudaram sobre a degradação térmica da fibra de coco. As curvas de TG e DTG da fibra de coco não tratados (CF) e

tratados (A-CF e AA- CF), obtidas pelos pesquisadores, são mostrados na Figura 16 A e B. Os autores relataram que os processos de perda de massa das fibras lignocelulósicas aconteceram em diferentes temperaturas e foram submetidas a três estágios de degradação térmica. Entretanto, para a amostra CF (fibra sem tratamento químico) na análise de DTG é possível observar quatro picos, representando quatro eventos térmicos. As demais amostras, realmente, apresentaram três eventos térmicos. O primeiro evento térmico, onde todas as amostras apresentaram uma perda de massa de aproximadamente 15%, ocorreu até a temperaturas de 120 ° C. Para a amostra CF, observamos um estágio de degradação térmica entre 200 ° C e 300°C, perda de massa de aproximadamente 20%, essa diferenciação no comportamento pode ser relacionada com a diferença de composição das amostras. O terceiro evento térmico para a amostra sem tratamento foi entre as temperaturas de 300 °C e 400°C, perda de massa de aproximadamente 25%, e quarto evento térmico foi entre as temperaturas de 400° C e 500°C.

As amostras tratadas quimicamente apresentaram o segundo evento térmico entre as temperaturas de 200°C a 400°C, perda de massa de aproximadamente 50 %, e o terceiro processo de degradação térmica ocorreu entre as temperaturas de 400°C e 500°C. Esse processo de degradação ocorre, principalmente, devido à decomposição dos seus principais componentes químicos, hemicelulose, celulose e lignina. Dentre os seus componentes, a hemicelulose apresenta menos estabilidade térmica, devido à presença de grupos acetila. Em contrapartida, a lignina é o componente da fibra de coco mais estável termicamente, devido a sua complexidade molecular, com diversas estruturas aromáticas.

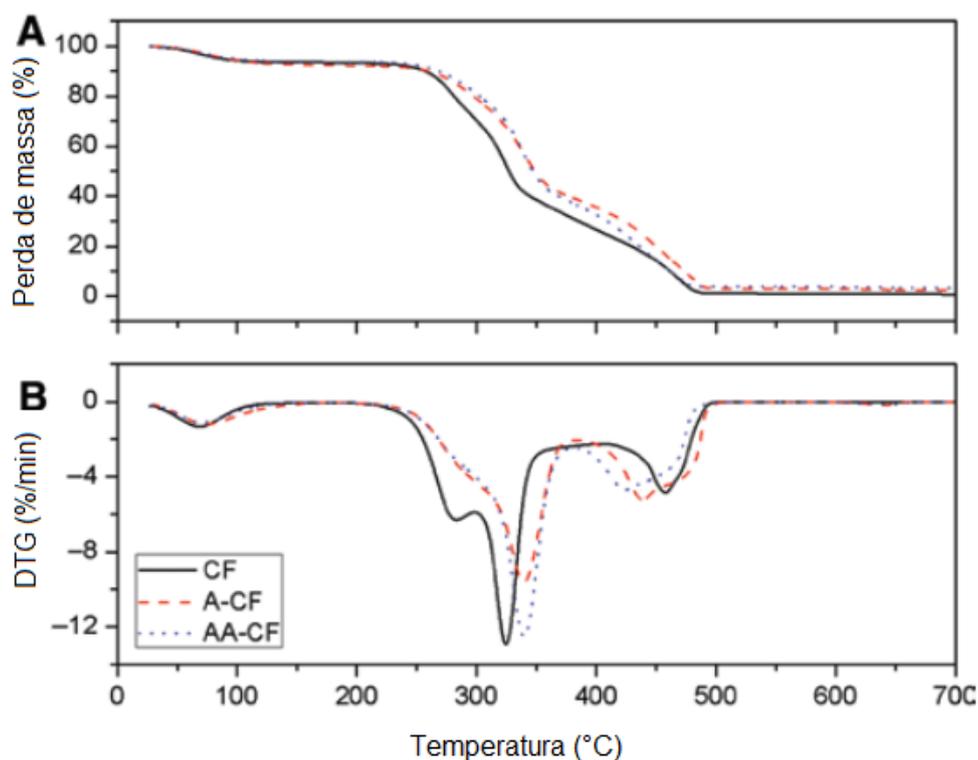


Figura 16 - Análise termogravimétrica fibra de coco tratada e não tratada (TG e DTG)
 Fonte: Adaptada PRASAD (2018)

Os pesquisadores Prasad, Agarwal e Sinha (2018), também analisaram a superfície de suas amostras através de imagens obtidas por MEV. A Figura 17 A e B mostra as micrografias de CF e A-CF, respectivamente. A amostra CF apresenta algumas impurezas, como cera, ácidos graxos e partículas globulares na superfície da fibra. Havendo uma diferença visual entre as superfícies das amostras de fibra tratadas e não tratadas. Na análise da micrografia da superfície A-CF (fibra de coco tratada NaOH) (Figura 17B) nota-se uma amostra mais rugosa, com a exposição das microfibrilas devido à remoção dos ácidos graxos, cera, partículas globulares, cutícula, parte de hemicelulose e lignina. Esta fibrilação pode fornecer melhor intertravamento com a matriz polimérica

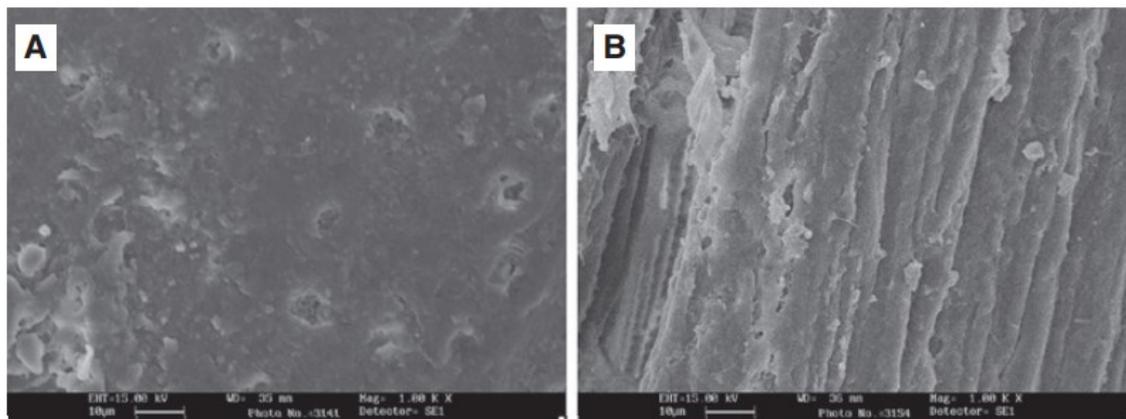


Figura 17 - Imagens MEV amostras fibra de coco A) não tratada B) tratada com NaOH 5%
Fonte: PRASAD (2018)

3.6.3 Tratamento da Fibra de Coco

A principal finalidade do tratamento químico é a melhoria da interação entre a superfície da fibra e a resina. Esse processo revela grupos reativos na superfície da fibra, facilitando a interação com a matriz da resina, além de remover possíveis impurezas superficiais. Existem várias formas de realizar o tratamento químico, mas neste estudo serão abordados os tratamentos alcalinos, devido ao seu custo-benefício. Esse método apresenta eficiência para tratamento de superfícies de fibra lignocelulósicas para aplicação em materiais compósitos. (ADENIYI et al., 2019; YAN et al., 2016).

O tratamento de fibras em meio alcalino tem os seguintes efeitos nas fibras: (i) remoção de cera, óleo e outras impurezas; (ii) decomposição de componentes químicos, como a hemicelulose e lignina, o que leva à exposição de cristálitos de comprimento curto (Fig. 18); (iii) aumento na rugosidade da superfície da fibra, resultando em melhoria das propriedades mecânicas e de adesão; (iv) melhora molhabilidade das superfícies da fibra (ADENIYI et al., 2019). Dados relatados na literatura informam que a mercerização causa um aumento na celulose amorfa e, ainda, remove ligações de hidrogênio da matriz celulósica. Esse processo auxilia as fibras tratadas a ionizar grupos $-OH$ no alcóxido, assim o grau de polimerização, orientação molecular e composição química são afetados pelos tratamentos alcalinos (ADENIYI et al., 2019; HASAN et al., 2021)

Como mencionado, o tratamento alcalino aumenta a fragmentação e desagregação das fibras. A orientação da celulose cristalina altamente compactada é alterada em função da formação de regiões amorfas (Figura 18). Deste modo, micromoléculas de celulose são separadas e os espaços são preenchidos por moléculas de água (Equação 12)(GHOLAMPOUR; OZBAKKALOGLU, 2020)

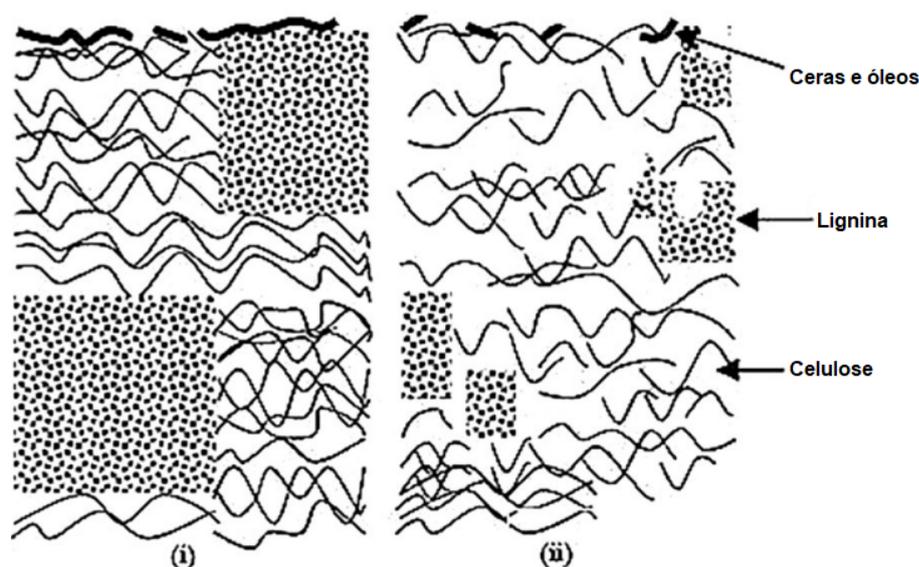
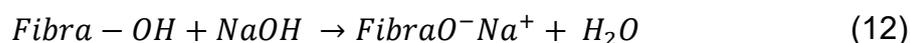


Figura 18 - Alteração da orientação da matriz lignocelulósica
Fonte: Adaptada CHANDRASEKAR (2017)

A Equação 12, descreve o processo de ionização dos grupos OH alcalissensíveis, essas ligações são quebradas e movidas para fora da estrutura da fibra. Gerando a formação do grupo de fibra – O^-Na^+ , ele é formado entre as cadeias moleculares de celulose (GHOLAMPOUR; OZBAKKALOGLU, 2020).



A maioria dos pesquisadores na literatura acreditam que o tratamento alcalino torna a fibra de coco mais hidrofílica, devido ao aumento de material amorfo, gerando um inchaço da matriz celulósica, causado pelas moléculas de água na parede celular do material (ABRAHAM et al., 2013; ADENIYI et al., 2019; MITTAL; CHAUDHARY, 2018; SABA; TAHIR; JAWAID, 2014; SHARMA; KUMAR, 2021). Entretanto, essa opinião é dividida na literatura, muitos estudos recentes mostram que essa ativação alcalina dos grupos OH e o aumento de empacotamento das moléculas gerado pelo inchaço da matriz lignocelulósica, torna a fibra mais hidrofóbica (CHANDRASEKAR et al., 2017; DOS SANTOS et

al., 2018; GHOLAMPOUR; OZBAKKALOGLU, 2020; MOHANTA et al., 2021). Assim, o comportamento desse material pode variar de acordo com as condições de tratamento, como concentração, tempo de imersão, temperatura, entre outros fatores. Cada caso deve ser analisado, principalmente, pelo fato de o comportamento desse material também ser alterado depois da sua incorporação, por conta da interação com a matriz polimérica.

Assim, foi realizado o estudo em relação a absorção de água de materiais compósitos reforçados com fibra e, como resultado, o tratamento alcalino auxilia a interação fibra/matriz polimérica, conseqüentemente, compósitos reforçados com fibra de coco tratada apresentam menor absorção de água (SAHU; GUPTA, 2020). Nesse estudo, os autores também estudaram a absorção de água em compósitos reforçados com fibras tratadas e revestidas com o polímero PLA (poliácido láctico). Os pesquisadores alcançaram resultados promissores, pois foi observado uma diminuição considerável de absorção de água para os materiais incorporados com fibras revestidas com PLA. Este compósito revestido com PLA apresentou uma capacidade de absorção de água 30% menor do que o compósito de sisal puro.

Diversos pesquisadores utilizaram o tratamento alcalino para modificar as propriedades das fibras de coco. Ng, Shahidm e Nordin (2018) trataram a fibra de coco com solução de NaOH (3% e 5% em massa) por 2, 4 e 6 horas em temperatura ambiente. Os autores combinaram fibra de coco não tratada e tratada (160 - 250 μm) com polipropileno (PP), com 10% e 30% em massa de fibra. As amostras de fibra de coco tratadas foram analisadas em relação à sua composição química, estabilidade térmica e morfologia. Os resultados mostraram que o tratamento alcalino a 5% em massa, por 6 horas, apresentou uma composição de celulose mais alta. A estabilidade térmica da amostra tratada aumentou, como também foi observado um aumento da sua hidrofobicidade. Propriedades de tração do biocompósito preparado com a fibra tratada (NaOH a 5% em massa), foram 28% maior, em comparação com a fibra de coco não tratada. Este estudo mostra que a fibra de coco tratada, em meio alcalino, apresenta melhores propriedades mecânicas e físicas para aplicação em biocompositos, comparando com a fibra de coco não tratada.

As fibras naturais são materiais com excelentes propriedades, um resíduo agrícola que, em sua maioria, é descartado de forma incorreta. A fibra coco apresenta propriedades inibidoras de corrosão, devido a sua composição, além de excelentes propriedades mecânicas. Esse fato, vinculado a grande necessidade de pigmentos inibidores eficientes, evidencia a importância desse estudo sobre a aplicação da microfibras de coco como um pigmento verde inibidor de corrosão. Assim, este trabalho busca a reutilização do resíduo agrícola fibra de coco, proveniente da casca de coco verde (*Cocos nucifera L.*), como pigmento anticorrosivo incorporado em um revestimento orgânico à base de resina epóxi e aplicado sobre o aço carbono ABNT 1020.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS

O aço-carbono foi prensado mecanicamente em amostras de dimensões de 1,7 cm × 4 cm (área = 6,8 cm²) para medidas de perda de massa e 4 cm × 4 cm (A = 16 cm²) para a polarização potenciodinâmica. As amostras do aço-carbono foram lixadas com papel carbetto de silício em diferentes graus (# 80.100, 240, 320, 400, 600, 800), desengordurado em acetona, secas em ar quente e armazenadas em dessecadores livres de umidade. Os materiais utilizados nesse estudo foram hidróxido de sódio (NaOH) marca Êxodo Científica P.A, óleo de linhaça marca ACRILEX, corpos de prova foi de aço carbono ABNT 1020, resina epóxi marca CIADOEPOXI (proporção de 100 g parte A: 60 g parte B), tinta comercial epóxi com alto teor de sólidos curada com poliamina, marca Flexcor Tintas Anticorrosivas e cloreto de sódio (NaCl) marca ÊXODO CIENTÍFICA.

4.2 OBTENÇÃO DA FIBRA DE COCO

As fibras de coco utilizadas nesse estudo foram gentilmente doadas pelo Laboratório de Meio Ambiente e Materiais – LAMM do Departamento de Exatas e Tecnológicas da Universidade Estadual de Santa Cruz – UESC, Ilhéus-BA.

4.3 PREPARAÇÃO E TRATAMENTO DA FIBRA DE COCO

Primeiramente, as fibras de coco foram fragmentadas em um moinho de panelas, localizado no laboratório de Tratamentos de Minérios, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais - DEMET da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais - UFMG. Depois de fragmentadas, objetivando a homogeneização do tamanho de partículas, as fibras foram peneiradas em uma peneira Bertel Industria Metalúrgica LTDA - MESH 250, equivalente a 63 µm.

Após a operação unitária de peneiramento, parte da microfibras foi submetida ao tratamento alcalino por imersão de 24 horas. O tratamento alcalino da fibra foi realizado com solução de hidróxido de sódio (NaOH) marca Êxodo Científica P.A, a 5% em massa. Posteriormente, foram filtradas com uma bomba

a vácuo utilizando um filtro de papel qualitativo e secas em estufa à temperatura de 60°C, por 4 horas.

4.4 PREPARAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA DE AÇO CARBONO ABNT 1020

O substrato metálico utilizado como corpo de prova foi de aço carbono ABNT 1020 nas dimensões 100 x 150 x 4,0 mm. O tratamento de superfície do corpo de prova foi realizado com o jateamento abrasivo, utilizando granalha de aço para a obtenção de um perfil de rugosidade médio de 60 micrômetros. Posteriormente, as peças foram desengorduradas com acetona, secas e guardadas em estufa ($T = 60^{\circ}\text{C}$).

4.5 CARACTERIZAÇÃO FIBRA DE COCO

4.5.1 Densidade

Foram medidas as densidades das amostras de fibra de coco não tratada (FN) e tratada (FT). Utilizou-se um balão volumétrico de 100 mL, pesou-se o balão volumétrico vazio (m_1), o balão volumétrico com aproximadamente 10 g das amostras de microfibra de coco (m_2), o balão volumétrico com as amostras de fibra de coco e água destilada (m_3), e por fim, o balão volumétrico com água (m_4). Como a densidade da água é conhecida (0,9936 g / mL), foi possível relacionar esse valor com as massas observadas e calcular o volume das amostras FN e FT. Deste modo, a densidade é a relação entre massa e volume, através da massa pesada de cada amostra FN e FT, e seus respectivos volumes calculados, encontra-se a densidade das amostras.

4.5.2 Absorção de óleo

Foram realizados testes de absorção de óleo nas amostras de fibra de coco não tratada (FN) e tratada (FT). Para tal, pesou-se, cuidadosamente, 5 g de cada amostra e cada amostra foi colocada em uma placa de Petri. Com o auxílio de uma bureta graduada, adicionou-se gota a gota o óleo de linhaça ACRILEX em cada placa de Petri. Com o auxílio da espátula, foi realizada a mistura do pigmento no óleo após a adição de cada gota de óleo. Os testes foram

finalizados quando se obteve uma pasta fina, homogênea, não quebradiça e sem óleo em excesso. Ao final do procedimento, o volume gasto do óleo de linhaça foi determinado, multiplicado pela sua massa específica, para que então fosse determinada a massa de óleo adicionada. Assim, através da Equação 13, obteve-se a absorção de óleo das amostras estudadas.

$$\text{Absorção de óleo} = \frac{100 \times m_1}{m_2} \quad (13)$$

Onde,

m_1 = massa de óleo,

m_2 = massa de pigmento.

4.5.3 Distribuição de tamanho por difração a laser

A distribuição de tamanho por difração a laser foi realizada para as amostras de microfibras de coco não tratadas (FN) e tratadas (FT). Utilizou-se o equipamento Malvern Mastersizer 3000 e o solvente utilizado foi água destilada, localizado no laboratório de Eletroquímica e Corrosão da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo – USP. O tamanho médio das partículas foi calculado pela média ponderada dos valores apresentados no ensaio.

4.5.4 Microscopia eletrônica de varredura – MEV

A morfologia das fibras de coco moídas sem tratamento e tratadas foram avaliadas por microscópio eletrônico de varredura. O equipamento utilizado foi Tescan modelo Vega 3 LMU, localizado no laboratório de Eletroquímica e Corrosão da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo – USP. As amostras foram recobertas com ouro para evitar a degradação dos materiais analisados.

4.5.5 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR-ATR)

As amostras de microfibras de coco (FN) e (FT) foram caracterizadas pela técnica de FTIR-ATR. A análise de FTIR-ATR foi realizada no equipamento de marca Bruker, modelo Alpha II, com auxílio do software OPUS. A varredura foi realizada de 4000 – 500 cm^{-1} , no modo ATR. A caracterização por FTIR-ATR foi

realizada no laboratório de Eletroquímica e Corrosão da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo – USP.

4.5.6 Análise Termogravimétrica (TG e DTG)

As análises termogravimétricas foram realizadas para as amostras de microfibras de coco por meio de um equipamento da marca Netzsch, modelo STA 449 F3 Jupiter, com o auxílio do software Proteus. Para a análise, pesou-se ~20 mg de amostra no cadinho, sendo posteriormente adicionado ao equipamento. O teste foi realizado em atmosfera de nitrogênio (N₂), com a faixa de temperatura de 30 – 800°C e taxa de aquecimento de 10°C/min.

4.5.7 Testes Gravimétricos – Perda de massa

Os ensaios de perda de massa foram conduzidos de acordo com a norma *ASTM G31 – 72 (2017) Standard Guide for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals*. As amostras (1,7 cm x 4 cm) de aço carbono foram, cuidadosamente, pesadas em balança analítica e imersas, totalmente, em 200 mL de solução, em um erlenmeyer de 250 mL. Os ensaios de perda de massa do aço carbono foram realizados em solução de NaCl 3,5 % em massa, com imersão de 720 horas, a temperatura ambiente (~25°). Os testes foram realizados para amostras em branco (somente solução de NaCl 3,5 % em massa) e em solução NaCl 3,5 % em massa com incorporação de 5% em massa de microfibra de coco não tratada (FN) e tratada (FT). A partir da perda de massa, foi possível calcular a taxa de corrosão, através da equação 7. As eficiências de inibição das amostras de microfibras de coco foram calculadas pela equação 8.

4.5.8 Testes de Polarização Potenciodinâmicas

Testes de polarização potenciodinâmicas foram realizados para caracterização das propriedades de inibição corrosiva das amostras. Os ensaios foram realizados usando um potenciostato o Autolab 302 N, em uma flatcell de três eletrodos, sendo o aço carbono o eletrodo de trabalho com área exposta de 1,2 mm², eletrodo de calomelano saturado (SCE) como referência e um fio de platina como contra-eletrodo. As curvas de polarização potenciodinâmicas foram obtidas pela varredura do potencial de eletrodo a uma taxa de varredura de 1,67 mV/s, com limites de potencial de ± 250 mV, em um eletrólito NaCl 3,5% em

massa a 25°C. Foram realizados testes para a amostra em branco e com incorporação de 5% em massa de microfibras de coco não tratada (FN) e tratada (FT). As amostras ficaram em imersão por 2 h para a estabilização do potencial de corrosão. As análises foram realizadas em triplicatas e os valores apresentados são valores médios.

4.6 SISTEMA DE PINTURA E INCORPORAÇÃO DA FIBRA DE COCO NA RESINA EPÓXI E TINTA COMERCIAL.

Primeiramente, as microfibras de coco não tratada (FN) e tratada (FT), foram incorporadas com PVC = 2,5% e PVC= 5,0%, em resina epóxi marca CIADOEPOXI (proporção de 100 g parte A: 60 g parte B), o cálculo do PVC foi realizado através da equação 5. O sistema de pintura para o revestimento de resina epóxi foi de uma camada de revestimento. O segundo sistema de pintura estudado, foi utilizando tinta comercial epóxi com alto teor de sólidos, curada com poliamina, marca Flexcor Tintas Anticorrosivas. O sistema de pintura utilizado foi de duas camadas da tinta epóxi, ambas camadas incorporadas com microfibras de coco não tratadas (FN) e tratadas (FT) nas porcentagens de 2,5% e 5,0%. A dispersão das amostras de microfibras de coco, nos dois sistemas de pinturas, foi realizada em batelada com auxílio de um misturador.

A aplicação das camadas de revestimento nos corpos de prova de aço carbono, foi realizada manualmente com pincel, o controle de espessura da tinta úmida foi realizado com medidor de espessura de filme úmido, foi utilizada uma espessura entre 178 a 203 µm. A cura para o sistema de pintura resina epóxi foram de 7 dias totais, e para o sistema de pintura tinta comercial, o tempo de cura para primeira camada foi de 24 h, e de 7 dias para o sistema total. Podemos observar na Tabela 5, as nomenclaturas utilizadas para os sistemas de pintura desse estudo.

Tabela 5 - Nomenclatura amostras experimentos

Nomenclatura amostras	Porcentagem de Fibra		
	0%	2,5%	5%
FNE (Fibra não-tratada/epóxi)	FE00	FNE25	FNE50
FTE (Fibra tratada/epóxi)	FE00	FTE25	FTE50
FNT (Fibra não-tratada/tinta)	FT00	FNT25	FNT50
FTT (Fibra tratada/tinta)	FT00	FTT25	FTT50

Fonte: PRÓPIO AUTOR

4.7 DETERMINAÇÃO DA ESPESSURA DA CAMADA SECA DA TINTA

Mediram-se as espessuras das camadas de tinta seca pelo método da atenuação do campo magnético, equipamento Minipa MCT-301. Segundo ABNT NBR 10443 - Tintas e vernizes — Determinação da espessura da película seca sobre superfícies rugosas — Método de ensaio. Foram realizadas nove medidas de espessura para cada corpo de prova. As medidas foram realizadas nas regiões do gabarito apresentado na Figura 19. Durante a determinação do valor médio de espessura, foram desconsideradas a maior e a menor medida para cada corpo de prova.

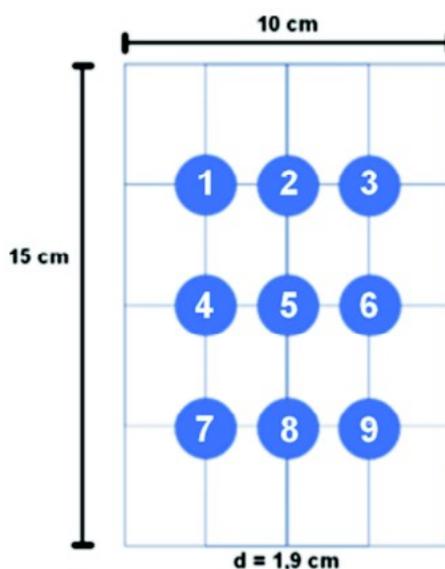


Figura 19 - Gabarito utilizado para a realização das medidas de espessura de camada seca, onde d é a medida do diâmetro dos recortes realizados no gabarito
Fonte: COTTING (2017)

4.8 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA (EIE)

As análises de medida de EIE foram executadas em célula eletroquímica com três eletrodos, sendo o eletrodo de trabalho o corpo de prova de aço carbono ABNT 1020 pintado, com uma área exposta de aproximadamente 8 cm^2 . Como eletrodo de referência foi utilizado de Ag/AgCl (KCl_{sat}) e um contra-eletrodo de platina. A área exposta foi delimitada com luvas para cano de PVC, essas foram coladas nas chapas pintadas utilizando cola de silicone de cura neutra. O potenciostato operado nos ensaios de EIE foi o Autolab 302 N.

A faixa de frequências analisada nas amostras foi de 10^4 Hz a 10^{-2} Hz, com uma perturbação senoidal de $10 \text{ mV}_{(RMS)} \times \text{EOC}$ e foram adquiridas 10 medidas por década de frequência. Foram realizadas medidas de EIE após 1, 24, 168, 360 e 720 horas de imersão do eletrodo de trabalho em solução aquosa de NaCl 3,5% em massa. As medidas de impedância foram realizadas em triplicatas e os valores apresentados são valores médios.

4.9 ABSORÇÃO DE ÁGUA SISTEMA DE PINTURA RESINA EPÓXI

Primeiramente, as microfibras de coco não tratada (FN) e tratada (FT), foram incorporadas com PVC = 5,0%, em resina epóxi marca CIADOEPOXI (proporção de 100 g parte A: 60 g parte B). Os testes foram realizados para amostras de resina em branco e com incorporação de 5% de microfibra de coco não tratada (FN) e tratada (FT). As amostras foram curadas sobre acetato, e depois do processo de cura, foram cortadas no tamanho 1 cm x 1 cm, pesadas em balança analítica e imersas em 200 mL de água destilada em um erlenmeyer de 250 mL. O ensaio de absorção de água foi realizado com imersão de 720 horas, a temperatura ambiente ($\sim 25^\circ$). Foram realizadas medidas da massa das amostras nos tempos de 1, 24, 48, 72, 168, 360, 720 horas. A partir do ganho de massa é possível analisar o comportamento de absorção de água das amostras, e ainda, calcular a taxa de absorção de água, através da equação 14.

$$\text{Taxa absorção de água} = \frac{m_2 - m_1}{At} \quad (14)$$

onde;

m_1 = massa inicial;

m_2 = massa final;

A = área amostra;

t = tempo de imersão.

4.10 MEDIDA DE ADERÊNCIA DO SISTEMA DE PINTURA PELO MÉTODO *PULL-OFF*

Utilizando o equipamento PosiTest AT, as medidas foram realizadas nas regiões onde foram fixadas as luvas de PVC na chapa de aço carbono e em

regiões sem imersão. Foram utilizados nos ensaios o pistão F-8 e os pinos possuíam 20 mm de diâmetro. O adesivo epóxi utilizado foi a ResinLab, mistura da parte A e parte B – EP11HT, tempo de cura de 24 horas a 25°C. Antes de fixar os pinos as amostras foram lixadas para quebrar o brilho do revestimento. Os ensaios foram interpretados de acordo com a ABNT NBR 15877:2020 - Pintura industrial — Determinação da resistência à tração em sistemas de pintura e outros revestimentos anticorrosivos. Vale a pena destacar os elementos no sistema de pintura para interpretação dos ensaios: A = substrato metálico, B = primeira camada de tinta, C= segunda camada de tinta, Y = resina epóxi e Z = pino. Os ensaios foram realizados no Laboratório de Materiais do Ctnano – Centro de Nanotecnologia e Grafeno. As medidas de aderência foram realizadas em triplicatas e os valores apresentados são valores médios.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO FIBRA DE COCO

5.1.1 Propriedades físicas

As amostras de fibra de coco estudadas foram caracterizadas em relação as suas propriedades físicas. Essas propriedades são importantes para sua aplicação, principalmente, como pigmento. As densidades das amostras de fibra de coco não tratadas (FN) e tratadas (FT) foram medidas e os valores observados encontram-se na Tabela 6. Adeniyi e colaboradores (2019) realizaram um estudo de revisão da literatura sobre as propriedades da fibra de coco. De acordo com os estudos documentados, os valores de densidade da fibra de coco estão entre o intervalo de 1,1-1,5 g / cm³. Os autores Kumar e Raja (2021), também buscaram dados na literatura, e encontraram um intervalo de valores de densidade 1,45-2,8 g / cm³.

Observa-se na Tabela 6, que o valor encontrado de densidade para a amostra FN encontra-se dentro do intervalo proposto por Adeniyi e colaboradores (2019), e um pouco abaixo do intervalo retratado pelos autores Kumar e Raja (2021). Já a fibra de coco tratada (FT) apresentou um valor menor que os intervalos propostos. Essa característica, pode estar relacionada aos efeitos proporcionados pelo tratamento químico de superfície, como a remoção de diferentes impurezas, óleo, cera e gorduras. Além da diminuição no teor de materiais como hemicelulose e lignina (HASAN et al., 2021).

A baixa densidade é uma vantagem para um pigmento, porque apesar dos pigmentos funcionarem por volume, eles são vendidos por peso. Assim, considerando o custo, um pigmento de alta densidade contém menos partículas por unidade de custo. Em relação a sua utilização como carga, considerando um volume de controle, um pigmento com massa específica menor apresenta mais partículas por volume. Entretanto, a baixa massa específica das partículas, pode aumentar a facilidade de aglomeração de partículas (FAZENDA, 2009; KOLESKE, 2012). Segundo Jones; Nichols e Pappas (2017), a densidade do pigmento influencia no seu valor de absorção de óleo, pois pigmentos com densidade maior, requerem menor quantidade de óleo adsorvida na superfície, consequente, eles têm menor absorção de óleo. Podemos observar, que as

amostras estudadas apresentaram esse comportamento, valores inversamente proporcionais, em relação a densidade e absorção de óleo.

A absorção de óleo foi analisada para as amostras FN e FT, observa-se valores altos (próximos de 100 g/ 100 g), principalmente, o valor de absorção de óleo apresentado pela fibra de coco tratada (FT). Os autores Przywecka (2018) estudaram pigmentos de fosfatos de alumínio modificados com amônia, cálcio e molibdênio e obtiveram resultados semelhantes para a absorção de óleo, comparados com o presente estudo. Os produtos foram caracterizados por um alto número de absorção de óleo na faixa de 97 a 127 g / 100 g de produto. Esse comportamento foi associado com a presença da fase amorfa nesses pigmentos.

Os valores de absorção de óleo podem variar muito, de acordo com as propriedades de cada pigmento. Essa propriedade física está relacionada com a quantidade de ligante suficiente para adsorver todas as partículas de pigmento (Jones; Nichols; Pappas, 2017). Para conseguir-se uma otimização em relação a formulação, tanto tecnicamente, quanto em relação ao custo, é importante conseguir-se à maior densidade de empacotamento da mistura. Esse empacotamento é obtido quando se consegue uma alta distribuição de partículas, conseguindo-se desta forma, um aumento do CPVC (Fazenda, 2009). Segundo Koleske (2012) pigmentos não-tóxicos orgânicos, têm massa específica mais baixa e maior absorção de óleo, aumentando a possibilidade de formular revestimentos anticorrosivos que excedem a CPVC.

Nesse estudo, foi observado uma diferença nos valores de CPVC de FN e FT, essa diferença está relacionada as diferenças das propriedades das amostras, densidade e absorção de óleo. Com esses valores de CPVC obtidos, é possível buscar um valor de PVC ideal para as amostras de novos pigmentos em estudo, obtendo uma formulação para as condições desejadas. Um fator importante ao considerar a PVC para a formulação, é que devido à alta absorção de óleo das amostras de fibra de coco FN e FT, sua utilização nas formulações deve ser em níveis baixos (Fazenda, 2009).

Nesse estudo, foi utilizado para a formulação do sistema de pintura com resina epóxi, valores das PVC = 2,5 e PVC = 5,0. Relacionando esses valores das PVC com as CPVC obtidas para cada amostra, tem-se de acordo com a

Equação 6 e Tabela 1, que os revestimentos formulados apresentam acabamento brilhante, valores de Λ entre 0,05 – 0,15.

Tabela 6-Propriedades físicas das amostras

Propriedades	Fibra de coco	Fibra de coco tratada
Densidade (g/mL)	1,41	1,03
Absorção de óleo (g/100g)	95,73	99,46
CPVC	40,97	47,66
Tamanho médio de partículas	9,16 $\mu\text{m} \pm 16,9$	15,26 $\mu\text{m} \pm 21,9$

Fonte: PRÓPRIO AUTOR

5.1.2 Distribuição de tamanho

Com o objetivo de determinar a distribuição de tamanho das partículas da fibra de coco beneficiadas, foi realizada uma análise de difração a laser das amostras em estudo. A Figura 20, apresenta o histograma de distribuição de tamanhos das partículas e a curva dos valores acumulados da amostra de fibra de coco não tratada (FN). As partículas apresentaram uma faixa de tamanho de 0,40 μm a 127 μm , sendo que a maior população, cerca de 90% das partículas, estão em uma faixa de tamanhos de 0,77 μm a 60 μm . O tamanho médio calculado das partículas foi de 9,16 μm (Tabela 6).

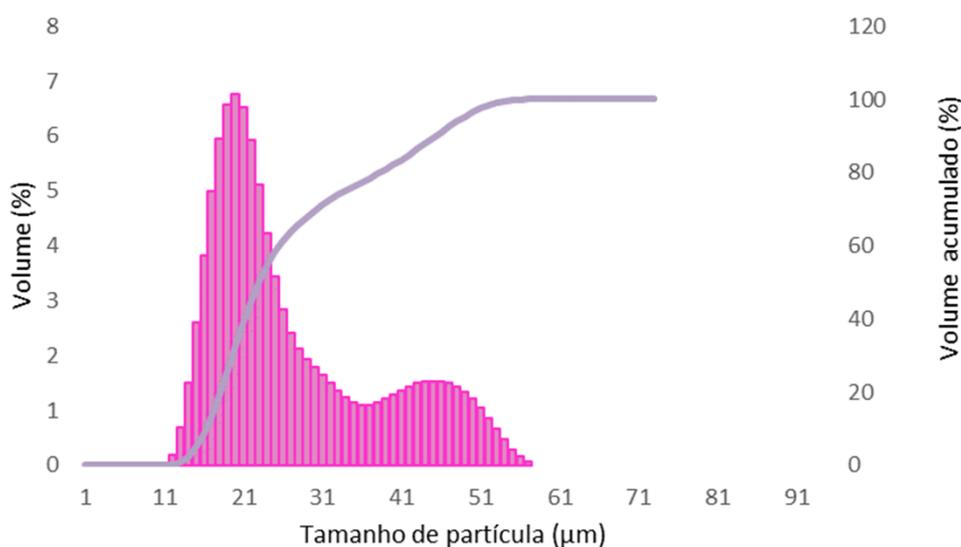


Figura 20 - Distribuição de tamanhos partículas da fibra de coco não tratada (FN)

Fonte: Próprio autor

A Figura 21, representa o histograma de distribuição de tamanhos de partículas da fibra de coco tratada (FT). As partículas apresentaram uma faixa

de tamanho de 0,40 μm a 111 μm , sendo que a maior população, cerca de 85% das partículas, estão em uma faixa de tamanhos de 0,7 μm a 60 μm . O tamanho médio calculado das partículas foi de 15,26 μm (Tabela 6). Como mencionado por Furtado (2010), o tamanho da partícula do sólido é uma de suas propriedades intrínsecas relacionadas com o seu desempenho como pigmento. Essa propriedade é influenciada diretamente pelo processo de beneficiamento (moagem). Em relação aos resultados obtidos para a distribuição de tamanho de partícula, observa-se que a etapa de moagem do material foi eficiente, sendo que a maior população de partículas está em uma faixa pequena de tamanho, foi obtido um material finamente dividido. Sobretudo, nota-se pela faixa de tamanhos obtidos na análise, que houve uma aglomeração de partículas durante a difração a laser, pois a peneira utilizada apresenta um MESH de 250, equivalente a 63 μm , conseqüentemente, as partículas não podem ser maiores que esse valor. Mas, esses valores de partículas aglomeradas foram, somente, de 10% para FN e 15% para as FT.

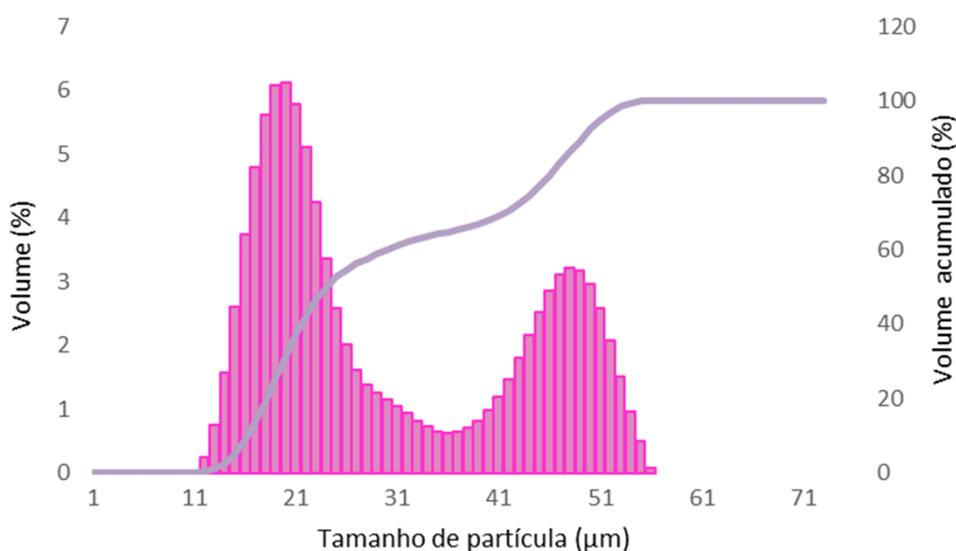


Figura 21 - Distribuição de tamanhos partículas da fibra de coco tratada (FT)
Fonte: Próprio autor

Realizando uma comparação entre a distribuição de tamanho das amostras estudadas, nota-se que as maiores populações de partículas de fibra de coco não tratada apresentam um tamanho menor, podemos observar esse comportamento na curva do histograma (Figura 20). A primeira curva do histograma tamanho de partículas de fibra de coco não tratada (FN) vs. volume,

apresenta ~ 80 % das partículas. Observando a Figura 21, as maiores populações de partículas de fibra de coco tratada (FT), também apresentam menor tamanho, representada pela primeira curva do histograma tamanho de partículas da fibra tratada (FT) vs. volume. Entretanto, nota-se que esse valor é menos significativo, comparado com os resultados para a fibra de coco não tratada (FN). A primeira curva do histograma tamanho de partículas de fibra de coco tratada (FT) vs. volume, apresenta aproximadamente 68% das partículas. Assim, a amostra FN apresentou, em sua maioria, partículas menores. Esse fato pode ser comprovado pelos valores médios de tamanhos das partículas na Tabela 6. O tamanho médio de tamanhos das partículas pigmentarias está relacionada a simetria da distribuição de partículas pelo revestimento, e quanto mais assimétrica maior o tamanho médio de partículas (FAZENDA, 2009).

Essa diferença de tamanhos pode estar relacionada a maior probabilidade de aglomeração das partículas da amostra de fibra tratada (FT), devido a sua menor massa específica. O estado de aglomeração de partículas para um pigmento é um fator-chave para sua aplicação, relacionados com fatores de dispersibilidade. Fatores como forte aglomeração de partículas, pode comprometer a boa-fluidez e causar irregularidades na barreira formada pelo revestimento (FAZENDA, 2009).

5.1.3 Microscopia eletrônica de varredura - MEV

Segundo Furtado (2010), o formato das partículas é outra propriedade importante dos sólidos para sua utilização como pigmento. Assim, a Figura 22 mostra a imagem de MEV da fibra de coco nas diferentes condições estudadas, (a,b) não tratada - FN; (c,d) tratada - FT, respectivamente. Foi observado para ambas as amostras, predominantemente, partículas no formato lamelares, mas há a formação de algumas partículas e aglomerados aciculares.

Cargas e pigmentos lamelares, reforçam a estrutura do filme, reduzindo a tendência ao craqueamento e interrupção da continuidade da película, durante seu envelhecimento. Melhoram a impermeabilidade e a aplicabilidade do revestimento, como por exemplo, tintas com elevada resistência a corrosão, com proteção por mecanismo de barreira, são formuladas com pigmentos lamelares, assim são capazes de serem aplicadas em alta espessura, conferindo

durabilidade em ambientes agressivos (FAZENDA, 2009). Já os pigmentos ou carga em função do seu formato acicular reforçam a estrutura do filme, aperfeiçoa a coesão, melhora a resistência a abrasão e flexibilidade (FAZENDA, 2009).

A Figura 22 (a,b) mostra a microscopia MEV da fibra de coco FN, em que se observa um material com superfície lisa, em uma matriz com células embutidas. Segundo Hasan et al. (2021), essa característica pode estar relacionada com a presença de impurezas em sua superfície, como ceras e ácidos graxos, além do fato que as células da fibra de coco são celulosas cristalinas, dispostas de forma helicoidal em uma matriz não cristalina, constituída por um complexo de celulose-lignina. Entretanto, apesar dessa matriz lignocelulósica, observa-se uma superfície porosa. A Figura 22 (c,d) apresenta a microscopia MEV da fibra de coco com tratamento químico alcalino (FT). A micrografia da superfície FT é mais áspera e expõe as microfibrilas devido à remoção dos ácidos graxos, cera, partículas globulares, cutícula e alguma parte da hemicelulose e lignina (PRASAD; AGARWAL; SINHA, 2018). Observa-se uma superfície anisotrópica, com formatos aciculares, onde o arranjo de celulose cristalina que estavam dentro da matriz é visto na imagem. Essa propriedade do material pode influenciar, positivamente, na aplicação da fibra tratada.

As características da fibra de coco tratada podem estar relacionadas com a remoção de materiais de cimentação (lignina e hemicelulose) da superfície, além da remoção de ácidos graxos e ceras. Segundo Hasan et al. (2021) reagentes alcalinos como soluções aquosas de NaOH auxiliam as fibras naturais a ionizar grupos $-OH$. Deste modo, o grau de polimerização, orientação molecular e composição química são afetados pelos tratamentos alcalinos. Gholampour e Ozbakkaloglu (2020) menciona que o tratamento químico alcalino promove a ruptura do complexo lignina-celulose-hemicelulose, bem como a remoção de cada uma destas frações, conseqüentemente, aumento da porosidade do material.

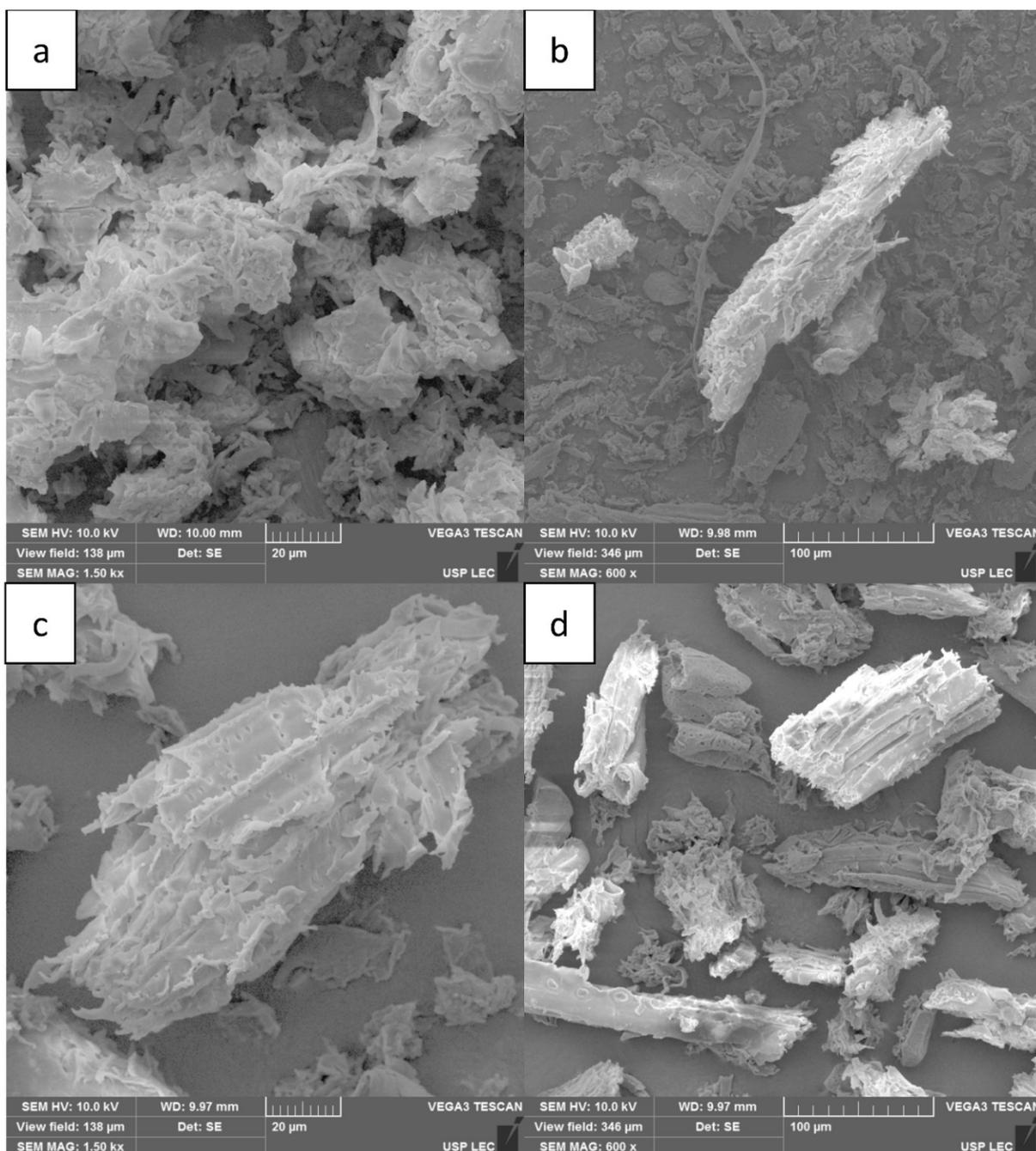


Figura 22 - Imagens fibra de coco: (a,b) fibra de coco não tratada (c,d) fibra de coco tratada
 Fonte: PRÓPRIO AUTOR

De acordo com Adeniyl e colaboradores (2019), o tratamento alcalino pode levar também a decomposição da celulose cristalina o que leva à exposição de cristalitos de comprimento curto, além de gerar um aumento da celulose amorfa. Podemos notar que os resultados foram semelhantes com os encontrados na literatura, onde a superfície tratada com álcali se apresenta mais

rugosa, podendo aumentar a molhabilidade da fibra, possibilitando uma promissora interação com a resina epóxi.

Realizando uma analogia com o ensaio de distribuição de tamanho de partículas, notamos pelas imagens que as partículas de pó de coco tratada (FT), apresentam-se em forma de aglomerados, comprovando a maior probabilidade de aglomeração das partículas da amostra de fibra tratada (FT). Outra analogia, é com o valor de absorção de óleo, notamos, que a amostra que apresenta a superfície mais porosa, apesar de ter maior tamanho de partícula, apresenta maior absorção de óleo. Esse fato é em razão da necessidade do preenchimento de todos esses interstícios.

5.1.4 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier

Análises de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier foram realizadas para caracterizar, em relação a composição química, as amostras referentes aos picos de absorção, antes e após, o tratamento alcalino (NaOH). Essa caracterização se faz necessária para analisar a composição química e compreender o comportamento das amostras como pigmento. A Figura 23, mostra os espectros das amostras de fibra de coco não tratada (FN) e fibra de coco tratada (FT).

A banda de transmitância de 3340 cm^{-1} , na região $3500\text{ cm}^{-1} - 3000\text{ cm}^{-1}$, representa a vibração de alongamento O-H, uma característica típica de fibras naturais, devido a presença do grupo hidroxila presente na celulose e hemicelulose (PRASAD; AGARWAL; SINHA, 2018). Essa banda encontra-se nos espectros de tanino e polifenóis, devido a estruturas ricas em hidroxila, presentes nos anéis aromáticos (MORBECK et al., 2019). O pico de vibração próximo a 2920 cm^{-1} , corresponde a vibração simétrico de C-H, que está relacionado aos grupos metileno e metil. As porções alifáticas de hemicelulose e celulose, são indicadas por essas bandas (HASAN et al., 2021).

O pico na região de 1730 cm^{-1} , foi observada no caso das fibras não tratadas (FN), referente à presença de o C=O, presente na hemicelulose, taninos, pectina e cera, ou grupo carboxílico de ácidos cumárico e ferúlico de lignina. Mas nota-se, que o pico correspondente a essa vibração, desapareceu na amostra com tratamento químico. Esse comportamento indica que o

tratamento químico removeu, significativamente, hemicelulose, pectina, taninos e ceras, da superfície da fibra (PRASAD; AGARWAL; SINHA, 2018). A presença da ligação C=C é refletida pelo pico a 1605 cm^{-1} , presente nos anéis aromáticos. Essa vibração indica alto número de ligações interflavonóides (AGI et al., 2018; MORBECK et al., 2019, UMOREN et al., 2014)

O pico em torno de 1368 cm^{-1} , que pertence ao -CH- da celulose e da hemicelulose, quase desapareceu após o tratamento alcalino, porque o tratamento com NaOH removeu parte dos componentes da hemicelulose da fibra. O pico na região 1240 cm^{-1} reflete o grupo acetil de alongamento C-O na lignina e mostra uma redução, significativa, no pico. Essa redução é atribuída à degradação da lignina após o tratamento químico. O pico por volta de 1156 cm^{-1} , que correspondente ao alongamento C-O-C dos componentes polissacarídeos da celulose, mostrou uma redução significativa após o tratamento químico. Essa redução se deve à degradação dos componentes de celulose da fibra. O pico de absorção em torno de 1032 cm^{-1} corresponde tanto ao alongamento C-O na celulose, hemicelulose e lignina, quanto ao alongamento C-O-C na hemicelulose e celulose e observou-se ser mais proeminente para FN (PRASAD; AGARWAL; SINHA, 2018).

Através dos resultados de FTIR-ATR, tem-se que a progressão do processo de maceração resulta na deterioração dos principais componentes do complexo lignocelulósico. Tratamento químico gerou a ruptura do complexo lignina-celulose-hemicelulose, bem como a remoção de cada uma destas frações. Essa técnica de pré-tratamento gera a deslignificação do material, deste modo a remoção da lignina e hemicelulose promove a redução da cristalinidade da celulose e, conseqüentemente, aumento da porosidade do material (ARAÚJO, 2016).

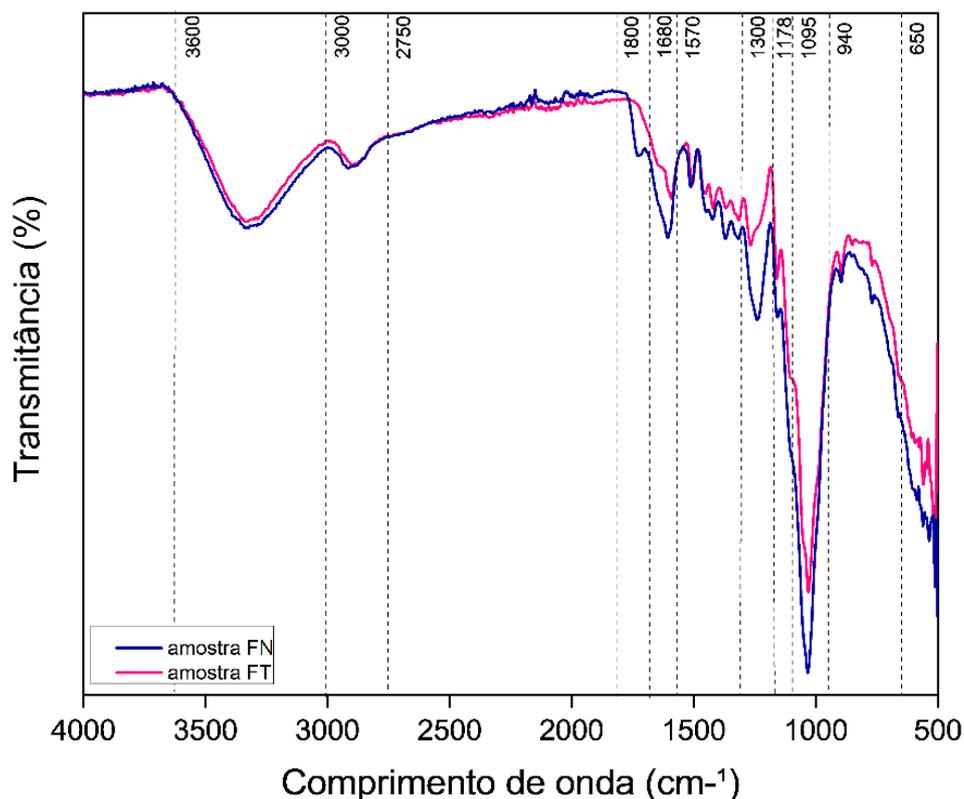


Figura 23 - Espectro na região do infravermelho por transformada de Fourier das amostras
Fonte: PRÓPRIO AUTOR

Tabela 7 - Localização dos picos e bandas observados no espectro de FTIR-ATR e seus respectivos grupos atribuídos

Localização dos picos (cm ⁻¹)	Grupo atribuído	Amostras	
		FN	FT
3600-3000	Alongamento O-H	3340	3340
3000-2750	Alongamento C-H simétrico relacionado a grupos metileno e metil	2920	2920
1800-1650	Alongamento C=O da hemicelulose e lignina	1730	-
1650-1570	Deformação OH devido H ₂ O e alongamento C=O da lignina	1605	1590
1570-1300	Deformação C-H da hemicelulose e celulose	1368	1365
1300-1178	Alongamento C-O da lignina	1240	1267
1178-1095	Alongamento assimétrico C-O-C da hemicelulose e celulose,	1156	1160
1095-940	Alongamento C-O da hemicelulose, celulose e lignina. Alongamento C-O-C hemicelulose e celulose	1032	1030

Fonte: (CHANDRASEKAR et al., 2017; HASAN et al., 2021; KUMAR; RAJA, 2021; PRASAD; AGARWAL; SINHA, 2018; ROSA et al., 2010)

Na Tabela 7, os dados obtidos nos espectros no infravermelho por transformada de Fourier foram sintetizados, deste modo, tem-se a localização dos picos e seus respectivos grupo atribuídos.

Segundo Santos et al. (2019) a celulose é anfifílica, parte hidrofóbica e parte hidrofílica. Deste modo, a celulose favorece o crescimento linear da cadeia, conferindo insolubilidade em água, considerável grau de cristalinidade, elevada massa molecular e estrutura rígida. O complexo formado de celulose/hemicelulose, confere rigidez às paredes celulares, essa propriedade desses componentes químicos pode ser interessante para conferir propriedades mecânicas ao revestimento, em aplicação como carga. Esse componente presente na fibra de coco, poderia auxiliar, também, na sua aplicação como pigmento ou carga, pelo fato de conferir ao material maior hidrofobicidade. Gallindo et al. (2020), analisaram o teor de umidade de fibras com e sem tratamento alcalino, o teor de umidade encontrado foi de 5% para a fibra sem tratamento e 18% para a fibra tratada. Apesar do tratamento alcalino aumentar a composição de celulose, em função da decomposição da hemicelulose, esse aumento é de celulose amorfa, tornando o material a fibra de coco tratada mais hidrofílica (ADENIYI et al., 2019).

A lignina, é um material polifenólico amorfo, a hidrólise alcalina auxilia na solubilização e extração da lignina presente na biomassa, aumentando a superfície interna e diminuindo o grau de polimerização (DASTPAK et al., 2018). Apesar de acontecer hidrólise da lignina, consecutivamente, acontece a degradação da hemicelulose e, geralmente, de forma mais significativa. Assim, a hemicelulose e a lignina, que se encontram na camada superficial das fibras, são hidrolisadas. Entretanto, tem-se uma quantidade, significativa, de lignina na camada mais interna da fibra, conhecida como matriz celulose-lignina, com a decomposição dos demais componentes, principalmente a hemicelulose, gera-se um aumento no teor da lignina na superfície da fibra de coco tratada (UMOREN et al., 2014).

Esse processo de hidrólise alcalina pode ser interessante para aplicação do pó de fibra de coco como pigmento, pelo fato de monômeros de lignina e lignina não modificada demonstrarem grande potencial como inibidores de corrosão em meio ácido, básico, e neutro (Haro et al., 2019). Os autores DING e colaboradores (2016) comprovaram esse efeito sinérgico da lignina, eles analisaram a viabilidade de incorporação de lignina epoxidada, como aditivo em revestimentos, a base de resina epóxi para fins anticorrosivos. A modificação por

epoxidação da lignina foi realizada com o uso de epicloridrina (EGL) em condições alcalinas. As propriedades anticorrosivas dos revestimentos ELG / epóxi em aço carbono imerso em solução de NaCl 3,5% foram estudadas por curvas de polarização e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). Comparado com revestimento epóxi puro, a adição de ELG melhorou muito o desempenho de proteção contra corrosão do aço. O revestimento de epóxi com 2% ELG, atingiu alto desempenho de proteção contra corrosão.

Os taninos presentes no mesocarpo são os condensados. O tanino condensado consiste em quatro monômeros de flavonóides, como catequina, epicatequina, epigallocatequina e galato de epicatequina.(AGI et al., 2018). Segundo Umoren et al. (2014), encontramos outros fitocomponentes químicos presentes na fibra de coco (Tabela 4). Essas moléculas podem auxiliar no efeito sinérgico para inibir a corrosão. Estudos foram realizados com tanino de *Rhizophora mucronata* tratado (RMT) como um inibidor de corrosão para aço carbono e cobre. Taxa de corrosão de aço carbono e cobre, em solução de NaCl a 3%, foi estudada usando técnica de perda de massa e estudos eletroquímicos. A eficiência inibitória de RMT foi comparado com o inibidor comercial benzotriazol de sódio (BTA-S). A melhor concentração de RMT foi de 20% (m / v), o aumento na concentração de RMT diminuiu a taxa de corrosão e aumentou a eficiência inibitória. A tendência do RMT foi semelhante à do BTA-S, mas sua eficiência inibitória para aço carbono foi pobre (6%) em comparação com RMT (59%). O BTA-S foi eficiente para cobre (76%) em comparação com RMT (74%). RMT foi eficiente mesmo em baixa concentração, portanto, o uso de RMT como um agente inibidor de corrosão econômico e ambientalmente correto para aço carbono é viável. O efeito inibidor da corrosão do RMT, foi atribuído pelos autores, à presença de monômeros de flavonóides. Esses monômeros podem reagir com os íons Fe^{2+} recém-gerados na superfície metálica em corrosão, resultando na formação de complexos organometálicos (AGI et al., 2018). Logo, a presença de taninos e outros constituintes fitoquímicos na fibra de coco, apresenta potencial para sua aplicação como pigmento inibidor de corrosão. Todavia, o tratamento alcalino pode extrair esses componentes, conseqüentemente, pode ser prejudicial para sua utilização como pigmento inibidor.

5.1.5 Análise Termogravimétrica

Com o objetivo de compreender o comportamento térmico da fibra de coco, as amostras não tratadas (FN) e tratadas (FT), foram submetidas a análises termogravimétricas. As curvas TG e DTG de fibra não tratada e tratada são mostradas nas Figuras 24 e 25, respectivamente. As curvas TG das amostras apresentam processos de perda de massa distintos. As amostras FN passaram por processos de degradação em quatro eventos térmicos (Figura 24). Entretanto, a amostra FT apresenta processos de degradação em três estágios (Figura 25).

A degradação térmica da fibra lignocelulósica é devido, principalmente, à degradação da hemicelulose, celulose e lignina. Em razão dos grupos acetila em sua composição, a hemicelulose apresenta menor estabilidade térmica que a celulose e a lignina (SHEBANI et al., 2009 apud PRASAD; AGARWAL; SINHA, 2018). Dentre esses componentes, a lignina apresenta maior estabilidade térmica, devido a sua estrutura complexa com grupos aromáticos, sua degradação ocorre em uma ampla faixa de temperatura (PRASAD; AGARWAL; SINHA, 2018).

O primeiro processo de perda de massa para a amostra FN foi observado entre 30 - 127°C, aproximadamente, 9,32 % de perda de massa. Para a amostra FT a perda de massa foi entre o intervalo de 30 - 160°C (~ 9,99 % de perda de massa). Esse processo está associado a perda de umidade do material (Hasan et al., 2021). Nesse segundo processo de degradação, observamos a diferença entre o comportamento das amostras. A amostra FN apresentou perda de massa sob a faixa de temperatura 127-300°C (~ 29,01 % de perda de massa). Os autores (PRASAD; AGARWAL e SINHA (2018), realizaram análises termogravimétricas (TG) para a fibra de coco e associaram a perda de massa nessa faixa de temperatura à decomposição da hemicelulose, pectina, clivagem da ligação glicosídica da celulose e parte da lignina. Já a amostra FT, apresentou um comportamento diferente, como a amostra apresentou somente 3 estágios de decomposição, o segundo processo de perda de massa foi em uma faixa de temperatura 160 - 360°C, com aproximadamente 50,02 % de perda de massa. Esse é o principal processo de perda de massa para a fibra tratada, atribuída à

decomposição da celulose por quebra de ligações glicosídicas da cadeia de glicose e decomposição da lignina, mas em menor grau.

Esse comportamento diferente entre as amostras corrobora com os resultados da análise de FTIR-ATR, que revelou o desaparecimento para a fibra tratada da banda associada $C = O$. Assim, indica que o tratamento químico removeu significativamente a hemicelulose, pectina e parte da lignina. O comportamento das amostras na análise termogravimétrica pode ser confirmado pelas curvas de análise termogravimétrica derivada (DTG), onde podemos observar um pico, aproximadamente, a 280°C para a fibra não tratada. Esse pico não é observado para a amostra de fibra de coco tratada. O terceiro processo de perda de massa para a amostra de fibra de coco não tratada (FN), faixa de temperatura $300\text{-}400^{\circ}\text{C}$, é atribuída à decomposição da celulose por quebra de ligações glicosídicas da cadeia de glicose e decomposição, em menor porcentagem, da lignina (PRASAD; AGARWAL; SINHA, 2018)

A partir das curvas DTG, a temperatura para a taxa máxima de perda de massa é observada em torno de 280°C ($\sim 29,01\%$ de perda de massa) para FN, 315°C (perda de massa de $\sim 50,02\%$) para FT. Essa diferença de comportamento entre as amostras, está relacionada com a presença de hemicelulose e pectina em sua composição, que exibe baixa estabilidade térmica, enquanto a fibra tratada é mais estável devido à remoção desses componentes (HASAN et al., 2021; PRASAD; AGARWAL; SINHA, 2018)

O último processo, quarta etapa para a amostra FN e terceira etapa para a amostra FT, processo de perda de massa acima de 380°C , corresponde para as duas amostras à degradação do restante da lignina e à decomposição oxidativa do resíduo carbonizado (HASAN et al., 2021).

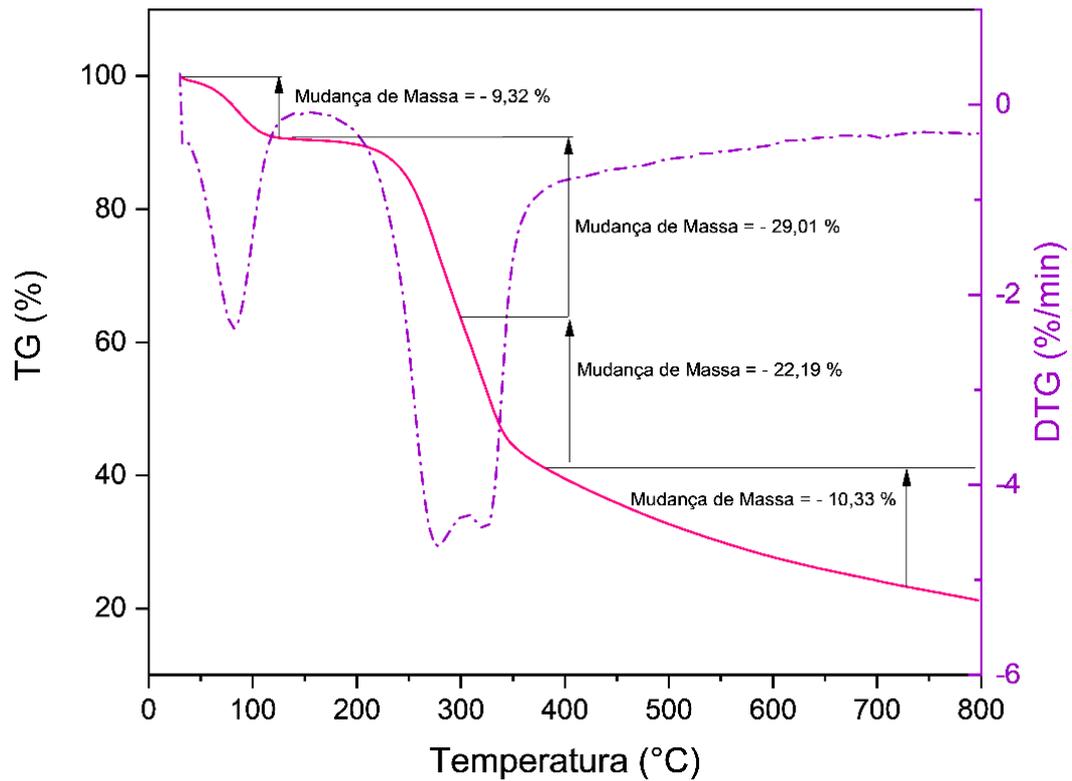


Figura 24 - Análise termogravimétrica realizada na fibra de coco não tratada (FN)
 Fonte: Proprio autor

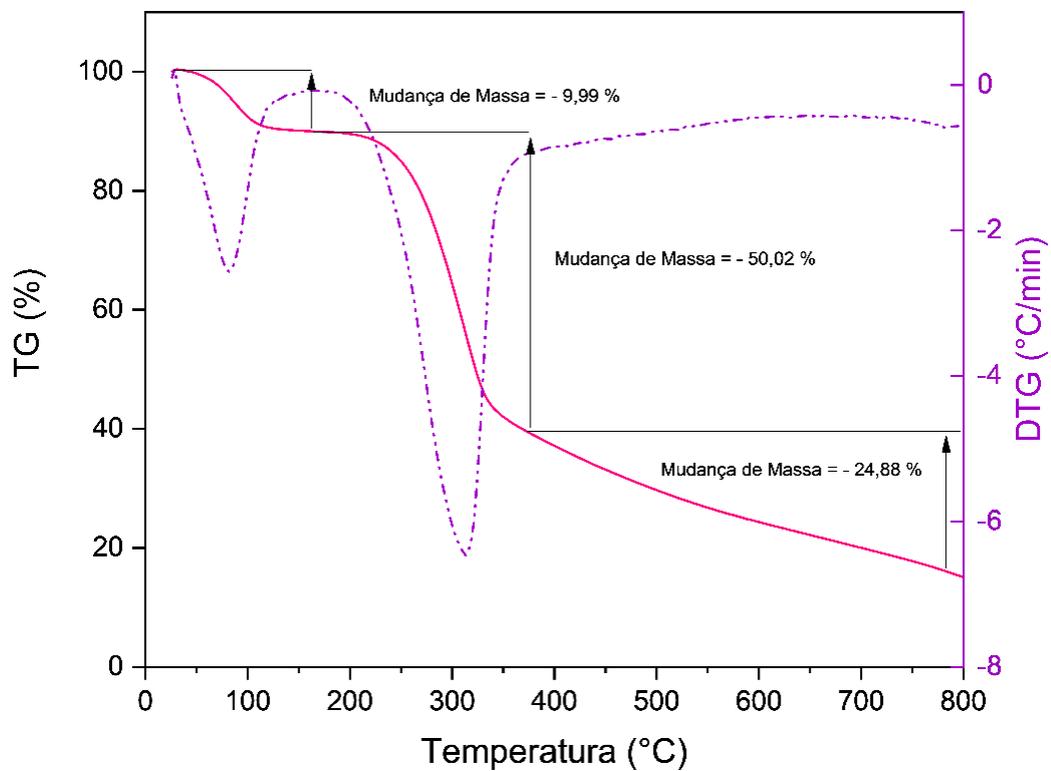


Figura 25- Análise termogravimétrica realizada na fibra de coco tratada (FT)
 Fonte: Proprio autor

A caracterização térmica do material é importante para entender o seu comportamento e analisar as possibilidades de tratamentos térmicos, para sua incorporação como pigmento. Pensando na aplicação como pigmento inibidor, com mecanismo de inibição da lignina, temos que a temperatura ideal de tratamento seria 280°C para FN e 315°C para FT. Nessa temperatura consegue-se purificar a lignina presente nas amostras, devido a sua maior estabilidade térmica, mas como consequência poderia aumentar sua hidrofiliabilidade (Prasad et al., 2018; Gallindo et al., 2020). Considerando a aplicação como carga ou pigmento inibidor referente a taninos, o tratamento térmico ideal seria a 120°C para FN e 160°C para FT, retirar somente a umidade desses materiais. Em relação a aplicação como carga, materiais de estruturação como celulose/hemicelulose/lignina, podem ser interessantes para melhorar propriedade mecânicas dos materiais (Hasan et al., 2021). Já, pensando em aplicar como pigmento inibidor referente ao mecanismo de inibição dos taninos, temos que a remoção desses materiais em altas temperaturas pode ser prejudicial (Haro et al., 2019).

Tabela 8 - Dados ensaios termogravimétricos das amostras microfibras de coco

Amostra	Perda de massa 100 °C (%)	T_{50%} (°C)	Resíduo de fibra a 600°C (%)
Fibra não tratada (FN)	7,55	329,82	27,71
Fibra tratada (FT)	7,75	323,63	24,41

* T_{5%} - Temperatura de perda de massa igual a 5%; T_{50%} - Temperatura de perda de massa igual a 50%.
Fonte: Próprio autor

Com a Tabela 8, foi realizada para síntese dos dados termográficos para reafirmar a discussão realizada com os dados gráficos. A perda de massa a 100°C, foi maior para a amostra de microfibras de coco tratada. Esse comportamento mostra que a fibra de coco tratada apresenta maior absorção de água. As amostras apresentaram temperaturas diferentes para as etapas de perda de massa, nota-se que para perda de massa de 50%, a temperatura para a amostra FN é maior. Esses dados reafirmam que a fibra de coco a fibra tratada apresenta maior estabilidade térmica. Entretanto, a porcentagem de resíduo de fibra a 600° foi maior para a amostra FN.

5.2 Testes Gravimétricos – Perda de massa

Os ensaios de perda de massa foram realizados para amostras de aço carbono, imersas em NaCl 3,5%, amostra controle e com 5 % em massa de microfibra de coco não tratada (FN) e tratada (FT). Na Tabela 9, verifica-se os resultados obtidos nos ensaios gravimétricos para as condições testadas. Nota-se, que a taxa de corrosão para a amostra de controle (branco), foi consideravelmente maior, comparada com as amostras com incorporação de microfibra no meio, tanto amostra não tratada (~70% maior que a taxa de FN), quanto a amostra tratada (~90% maior que a taxa de FT). Dentre as condições de ensaio, a que apresentou melhor desempenho foi a microfibra de coco tratada, com eficiência de inibição de ~90%. Como foi discutido anteriormente, o tratamento químico alcalino pode aumentar a porcentagem de lignina na fibra de coco, assim, essa maior eficiência da amostra tratada (FT) pode ser atribuída a esse fator.

Na Figura 26, pode-se observar o aspecto físico das amostras (triplicata de cada condição), depois dos ensaios de perda de massa. Nota-se que para todas as amostras o tipo de corrosão foi generalizada. A menor taxa de corrosão da fibra de coco tratada como inibidor pode estar relacionada com o maior teor de lignina na microfibra de coco tratada devido ao tratamento alcalino (ABDUL AZIZ; HAMZAH; SELAMAT, 2021; AMEER; FEKRY, 2015).

Tabela 9- Resultados testes perda de massa

Amostra	Taxa de Corrosão C_R (g/m².h)	Eficiência inibidor η_w(%)
FN 5%	0,803	68,36
FT 5%	0,275	89,28
Amostra de controle	2,539	-

Fonte: Proprio autor

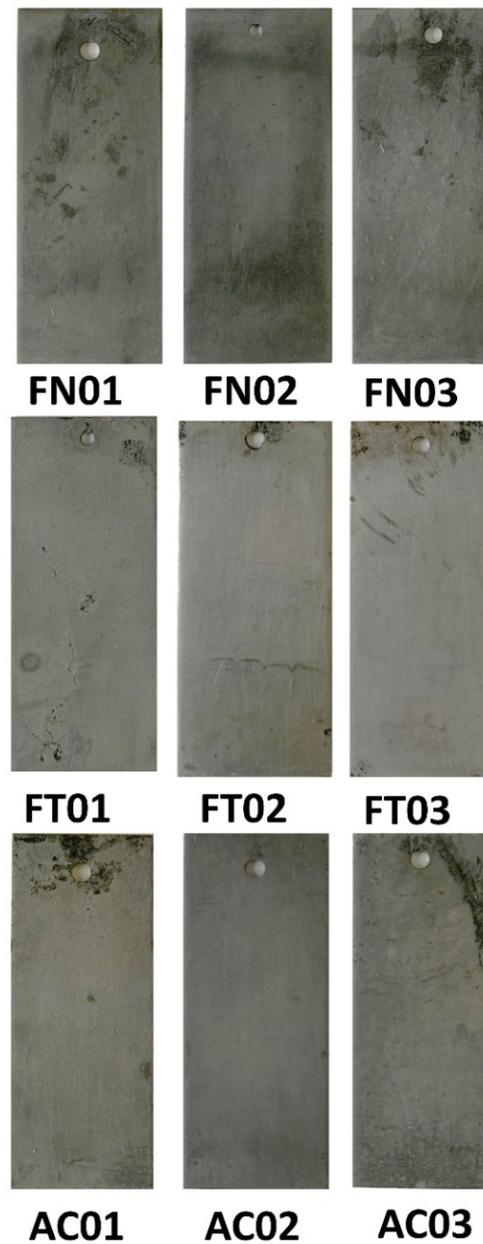


Figura 26 - Aspectos das amostras após o ensaio de perda de massa
Fonte: PRÓPRIO AUTOR

5.3 Testes de Polarização Potenciodinâmica

Estudos de polarização potenciodinâmica, foram realizados para avaliar as propriedades de inibição anticorrosiva da microfibras de coco, com concentração de 5 % m.m em solução NaCl 3,5%, no substrato de aço carbono. A Figura 27 mostra as curvas de polarização potenciodinâmicas resultantes para a microfibras de coco não tratada (FN), microfibras de coco tratada (FT) e amostra de controle (branco). Analisando qualitativamente as curvas, observamos um

deslocamento das curvas anódicas para a região mais positiva, principalmente, para as amostras com fibra de coco tratada (FT). Esse comportamento indica que o inibidor possui um caráter anódico.

Ao olharmos os valores de densidade de corrente resultante para as amostras podemos verificar que a microfibras de coco verde atua como inibidor de corrosão para o aço carbono em NaCl 3,5%, pois as amostras FN e FT apresentaram valores inferiores ao apresentado pela amostra de controle. O melhor desempenho da fibra de coco tratada como inibidor, pode estar relacionado com ao maior teor de lignina na microfibras de coco FT. Apesar desse tratamento remover parte de todos os componentes do mesocarpo do coco, o material mais resistente a esse processo é a lignina, aumentando assim sua concentração (PRASAD; AGARWAL; SINHA, 2018). Em relação a amostra de fibra de coco não tratada (FN), essa diferenciação no desempenho em relação a amostra FT, pode estar relacionada a maior porcentagem de hemicelulose na superfície, reduzindo o contato dos componentes fotoquímicos e lignina, entretanto, comparado a amostra de controle, a amostra de microfibras de coco FN apresentou eficiência de inibição. Assim, os resultados encontrados nos testes de polarização potenciodinâmica corroboram com os resultados obtidos no teste de perda de massa, a microfibras de coco não tratada (FN) e tratada (FT), mostram potencial para aplicação como pigmentos inibidores, devido aos seus comportamentos como inibidores anticorrosivos.

Entretanto, para a aplicação desse material como inibidor de corrosão estudos mais criteriosos são necessários, como otimização da concentração de fibra de coco, estudos em ambientes com diferentes temperaturas. Apesar dos dados reportados na literatura utilizando a fibra ou casca de coco inibidor anticorrosivo, o objetivo do presente estudo é somente verificar esse comportamento do material, para caracterizar e estudar a viabilidade de aplicação como pigmento inibidor em revestimentos orgânicos anticorrosivos.

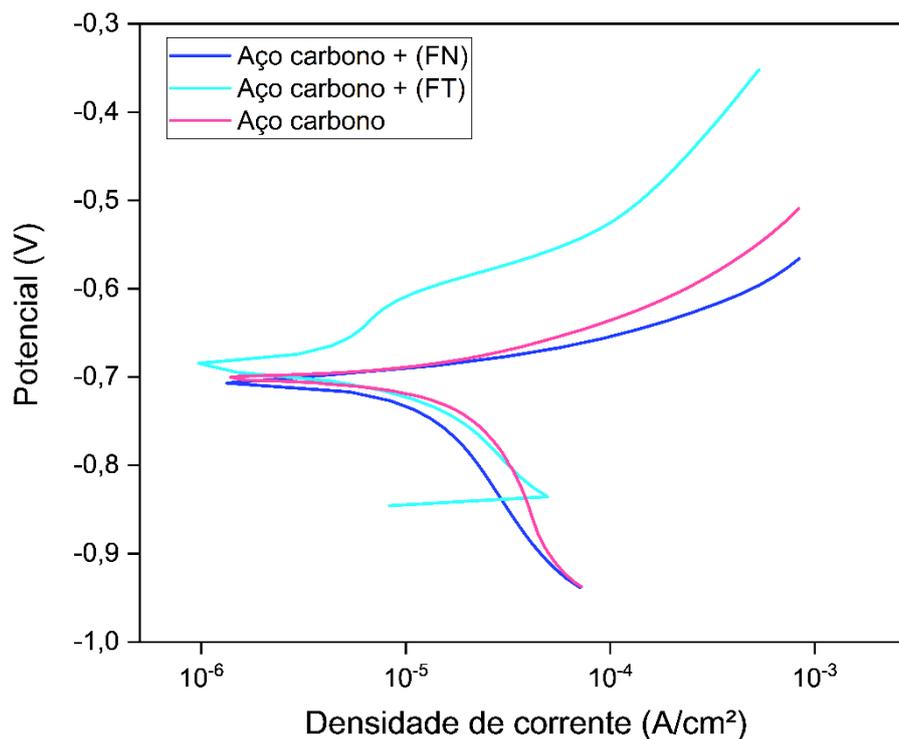


Figura 27 - Curvas dos teste de Polarização Potenciodinâmicas
 Fonte: PRÓPRIO AUTOR

5.4 DETERMINAÇÃO DA ESPESSURA DA CAMADA SECA DA TINTA

Na Tabela 10, tem-se os valores de espessura de camada seca dos corpos de provas estudados. Em relação ao sistema de pintura com resina epóxi, notamos uma discrepância maior, entre os valores de espessuras médias. Já para o sistema de pintura com tinta comercial anticorrosiva, as espessuras médias apresentaram valores mais próximos. Mas, nota-se que os valores de desvio padrão apresentados revelam, que a maioria, das espessuras das camadas aplicadas, não possui uma variação superior a 14 %, exceto a amostra FTE50, devido a erro de aplicação da tinta para essa amostra. Assim, consideramos que a aplicação do sistema de pintura foi realizada de forma satisfatória.

Tabela 10 - Espessura das camadas de tinta seca nos corpos de prova

Amostras	Valor da espessura do sistema em cada ponto de medição (μm)									Média	Desvio Padrão
	1	2	3	4	5	6	7	8	9		
Sistema de pintura resina epóxi											
FNE50	168	173	164	172	173	164	166	158	164	167	$\pm 5,1$
FNE25	174	191	204	164	193	222	163	178	197	188	$\pm 19,4$
FTE50	125	139	126	136	200	192	114	117	127	137	$\pm 31,8$
FTE25	217	227	234	230	237	229	204	215	196	221	$\pm 14,0$
FE00	156	162	143	159	116	125	127	163	159	147	$\pm 18,3$
Sistema de pintura tinta comercial											
FNT50	125	152	154	147	158	116	135	158	109	141	$\pm 18,7$
FNT25	93	109	125	123	93	125	107	131	105	114	$\pm 1,3$
FTT50	118	133	120	114	115	113	113	119	100	116	$\pm 8,5$
FNT50	98	94	87	88	106	99	82	99	95	94	$\pm 7,3$
FT00	114	120	133	118	117	113	104	113	129	117	$\pm 8,8$

Fonte: Proprio autor

5.5 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA (EIE)

5.5.1 Sistema de pintura resina epóxi

As amostras pertencentes ao sistema de pintura de resina epóxi, presentes na Tabela 10, foram submetidas à avaliação por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). Os diagramas de impedância foram obtidos após 1 h, 24 h, 168 h, 360 h e 720 h, imersão em NaCl 3,5 % m/m. Nas Figuras 28, 29, 30, 31 e 32 tem-se os diagramas de bode dos ensaios de EIE, para os diferentes tempos de imersão. Os digramas de bode do conjunto de amostras, nos diferentes tempos de imersão, para as amostras imersas durante os tempos de 1h e 24 h, apresenta um comportamento muito semelhante para as amostras, e em ambos os diagramas observamos muita dispersão nas curvas, esse fato pode estar relacionado com alta resistividade do material no início dos ensaios, com módulos de impedância em BF muito altos. De fato, os módulos de impedância para imersões de 1h, foram na ordem de grandeza $|Z|_{0,01\text{Hz}} = 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}^2$; analogamente, para os tempos de imersão de 24h, os módulos de impedância foram na ordem de grandeza $|Z|_{0,01\text{Hz}} = 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}^2$.

Observando os diagramas de bode para o tempo de imersão de 168 h, nota-se que os maiores módulos de impedâncias em BF, foram para as amostras FNE50 e FTE25 ($|Z|_{0,01\text{Hz}} -_{\text{FNE50}} = 3,01469 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}^2$ e $|Z|_{0,01\text{Hz}} -$

FTE25 = $2,84937 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}^2$). As amostras FNE25 e FE00, apresentaram resultados intermediários para valores de módulo de impedância, mas esses valores apresentaram a mesma ordem de grandeza $|Z|_{0,01\text{Hz}} = 10^9 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ($|Z|_{0,01\text{Hz}} - \text{FNE25} = 2,40163 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}^2$ e $|Z|_{0,01\text{Hz}} - \text{FE00} = 2,47419 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}^2$). A amostra FTE50, apresentou ponto de corrosão durante o tempo de imersão de 168h (Figura 33), esse fato justifica o comportamento diferente em relação as demais amostras, e ainda, o aparecimento de uma segunda constante de fase no diagrama de bode – ângulo de fase (°) x frequência (Hz), assim essa amostra será desconsiderada. Observando a Tabela 10, essa amostra apresentou falhas durante a sua aplicação e ainda, tem a menor espessura do sistema de pintura.

As amostras com 360 h de imersão apresentaram comportamento semelhante com o tempo de imersão de 168 h, as amostras se mantiveram com módulos de impedância a BF na ordem de grandeza $|Z|_{0,01\text{Hz}} = 10^9 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Entretanto, as amostras que demonstraram maiores módulo BF foram, FNE50 e FE00 ($|Z|_{0,01\text{Hz}} - \text{FNE25} = 3,58872 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}^2$ e $|Z|_{0,01\text{Hz}} - \text{FE00} = 2,9094 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}^2$). Um comportamento intrigante, foi em relação aumento desse módulo de impedância com o tempo de imersão. Poderíamos justificar esse fato devido a formação de uma camada passiva ferrico-lignina e ferrico-fitocomponentes dentro da matriz epóxi, e aumento desse módulo seria devido a esse processo, em que nesse tempo de imersão a camada seria mais estável. Entretanto, esse mesmo desempenho também foi observado para a fibra sem incorporação de coco.

Durante o tempo de imersão de 720 h as amostras FNE50, FNE25 e FE00, mantiveram-se seus valores com módulos a BF na ordem de grandeza $|Z|_{0,01\text{Hz}} = 10^9 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ($|Z|_{0,01\text{Hz}} - \text{FNE50} = 2,54792 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}^2$; $|Z|_{0,01\text{Hz}} - \text{FNE25} = 1,43322 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}^2$; $|Z|_{0,01\text{Hz}} - \text{FE00} = 1,9108 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}^2$). Mas esses valores foram menores que para as amostras com 320h de imersão, e a amostra com incorporação de microfibras de coco continua apresentando o melhor desempenho, maior módulo de impedância em baixas frequências.

O melhor desempenho das amostras com incorporação de fibra FN, pode estar relacionado com propriedades de inibição anticorrosivas da fibra de coco. Esse comportamento está relacionado com a composição desse material,

principalmente, devido a lignina e componentes fitoquímicos. Segundo Dastpak et al. (2018), a lignina adsorve na superfície do substrato metálico, formando compostos férrico-lignina, por meio de um mecanismo de inibição de corrosão por barreira. Essas ligações acontecem devido a presença de grupos funcionais hidroxila, principalmente os compostos fenólicos, e esses foram observados nas bandas de absorvância dos espectros de FTIR-ATR. Além das curvas dos ensaios de polarização potenciodinâmica ter demonstrado um comportamento de inibição anódica. Assim, resultados da presente investigação mostram que amostras incorporadas com microfibras de coco (FN), apresentaram uma barreira passiva protetora, devido a diminuição da permeabilidade do revestimento, pela formação dos compostos ferrico-lignina e ferrico-fitocomponentes.

Entretanto, o comportamento das amostras sem incorporação de fibra FE00 é muito semelhante com a amostra com melhor desempenho. Esse fato enfatiza a necessidade de maiores estudos desse pigmento. Mas também nos incentiva com a possibilidade de incorporação da microfibras de coco no revestimento, sem prejudicar sua propriedade resistivas. Principalmente, por esse material ser um resíduo agrícola, e encontrar formas de sua reutilização é fundamental. Além, dessas amostras com o módulo de impedância relativamente fixo, serem as amostras sem o tratamento químico de superfície, otimizando o processo em relação a custo e procedimento. Amostra FTE25, apresentou ponto de imersão com trinta dias de imersão, esse desempenho das amostras com fibra tratada está relacionado com suas propriedades físicas e químicas. A microfibras de coco tratada (FT), tende-se a aglomerar mais que fibra de coco não tratada (FN), gerando maiores porcentagens de resina livre, influenciando na química de superfície dos revestimentos, causados pelos componentes da fibra de coco.

Em relação aos diagramas - ângulo de fase ($^{\circ}$) x frequência, as amostras apresentaram, em sua maioria, somente uma constante de tempo e os fenômenos observados nas regiões de altas frequências, podem ser relacionados com as propriedades de proteção por barreira dos revestimentos (WANG et al., 2020). Assim, observamos comportamento resistivo dos revestimentos em estudo, todas as amostras apresentaram, em altas frequências ângulos de fase em torno -90° . Exceto as amostras FTE50 e FTE25 que apresentaram pontos de

corrosão (Figura 33), e conseqüentemente, apresentaram variação no comportamento, como a instabilidade em baixas frequências para a amostra FT25 com 30 dias de imersão; e para amostra FTE50, aumento no número das constantes de tempo, com o tempo de imersão.

Na análise de dados EIE, o módulo de impedância em baixa frequência (como impedância em 0,01 Hz), é utilizado para análise qualitativamente de revestimentos orgânicos. Geralmente, os revestimentos com $|Z|_{0,01\text{Hz}}$ de 10^8 , fornecem propriedades de proteção muito boas, enquanto aqueles com $|Z|_{0,01\text{Hz}}$ menor que 10^6 , fornecem proteção deficiente ao aço carbono. Podemos notar na Figura 32, que que somente a amostra FTE50 apresentou valores de $|Z|_{0,01\text{Hz}}$ menores que 10^8 . Essa amostra apresentou falha durante o processo de aplicação, e foi desconsiderada.

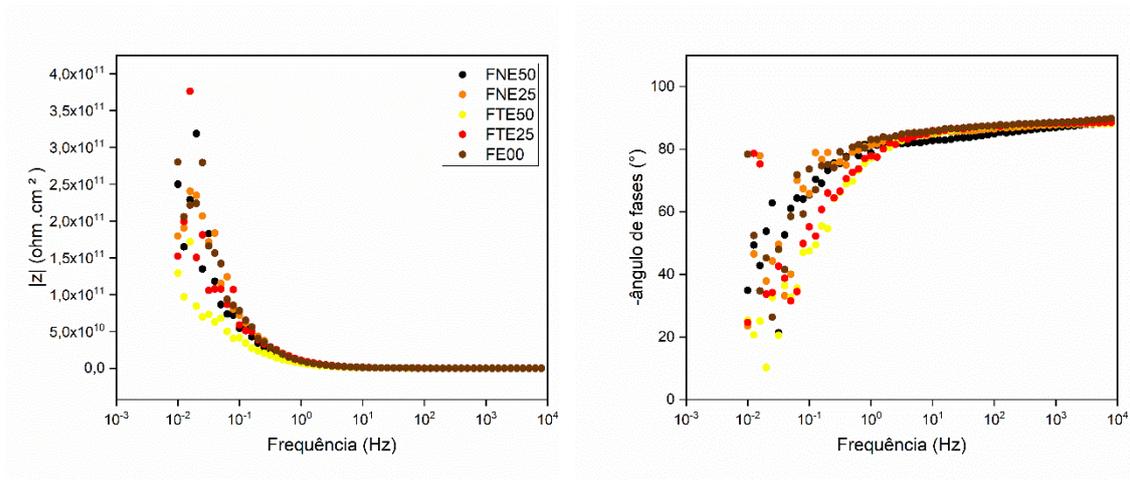


Figura 28 - Diagramas de EIE do sistema de pintura com resina epóxi com incorporação de fibra de coco em diferentes porcentagens, com tempo de 1 h de imersão em NaCl 3,5%.
Fonte: PRÓPRIO AUTOR

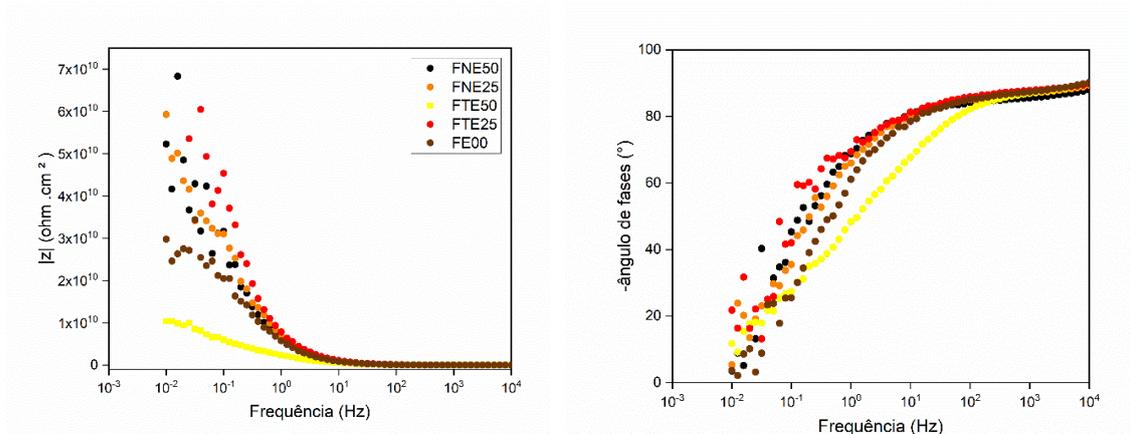


Figura 29 - Diagramas de EIE do sistema de pintura com resina epóxi com incorporação de fibra de coco em diferentes porcentagens, com tempo de 24 h de imersão em NaCl 3,5%.
Fonte: PRÓPRIO AUTOR

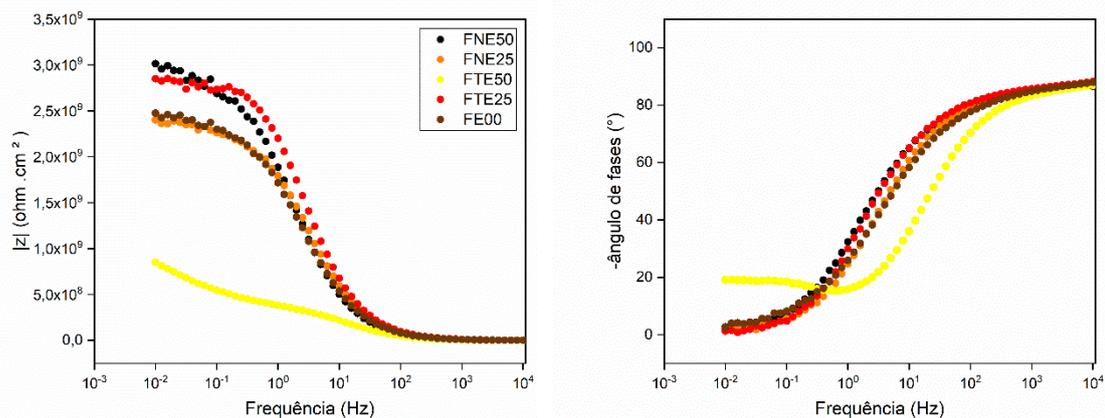


Figura 30 - Diagramas de EIE do sistema de pintura com resina epóxi com incorporação de fibra de coco em diferentes porcentagens, com tempo de 168 h de imersão em NaCl 3,5%.

Fonte: PRÓPRIO AUTOR

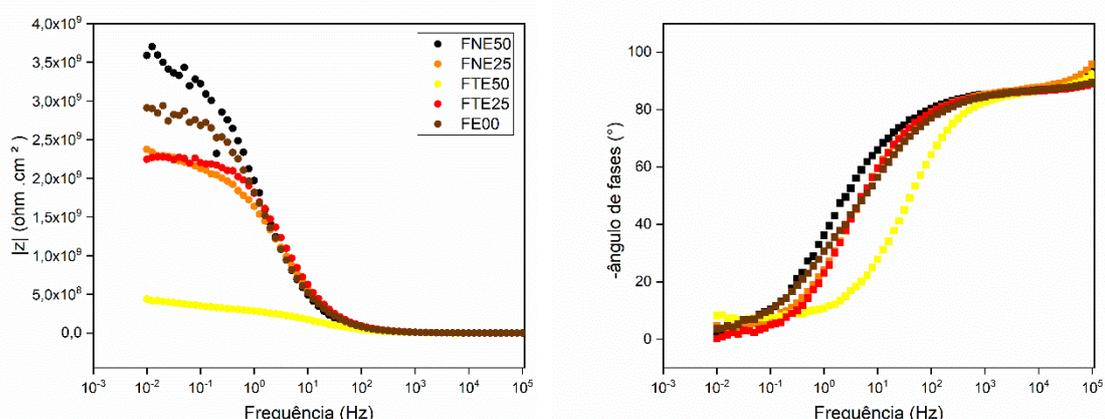


Figura 31 - Diagramas de EIE do sistema de pintura com resina epóxi com incorporação de fibra de coco em diferentes porcentagens, com tempo de 360 h de imersão em NaCl 3,5%

Fonte: PRÓPRIO AUTOR

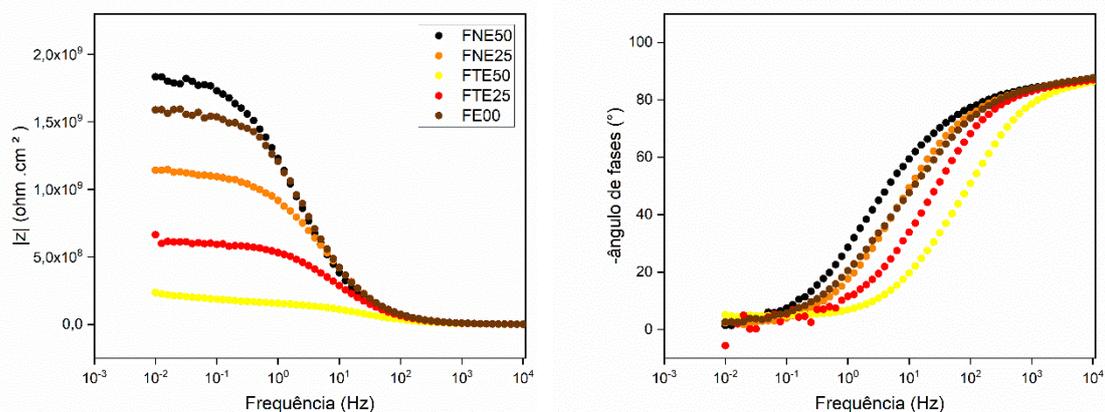


Figura 32 - Diagramas de EIE do sistema de pintura com resina epóxi com incorporação de fibra de coco em diferentes porcentagens, com tempo de 720 h de imersão em NaCl 3,5%

Fonte: PRÓPRIO AUTOR

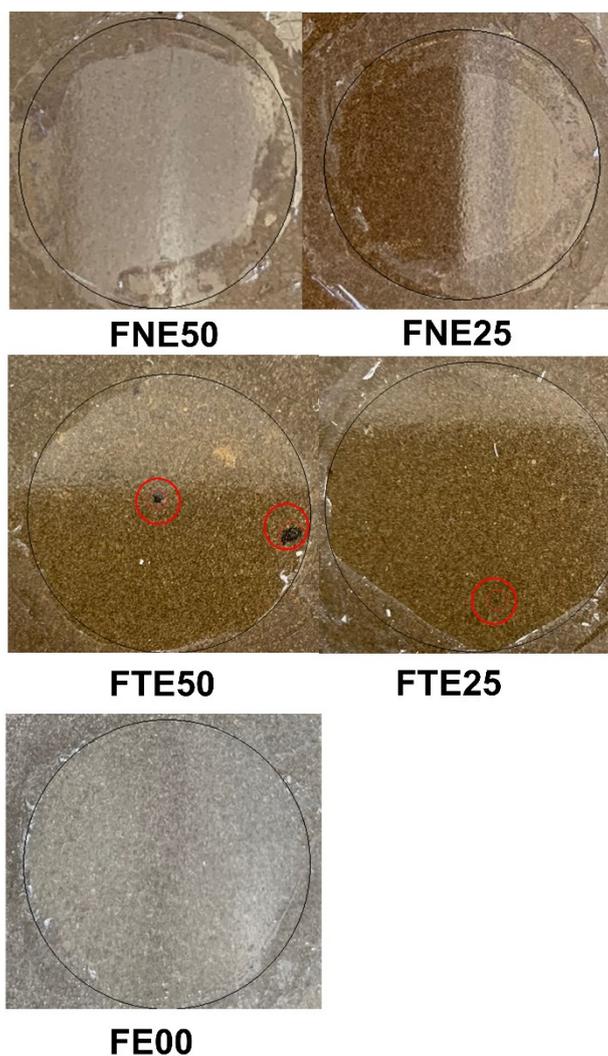


Figura 33 - Aspecto amostras sistema de pintura resina epóxi após 720h de imersão
Fonte: PRÓPRIO AUTOR

Na Figura 34, pode-se observar o Gráfico $|Z|_{0,01 \text{ Hz}}$ vs. tempo de imersão, com ele é possível analisar a cinética de degradação dos revestimentos com o tempo de imersão. Reafirmando a discussão anterior, as amostras incorporadas com fibra de coco apresentaram uma degradação mais lenta no início da imersão. Com o tempo de imersão, as amostras com fibra de coco não tratada e sem incorporação da fibra (FNE50, FNE25 e FE00) apresentam um comportamento muito semelhante. As amostras com fibra de coco tratadas apresentaram maior degradação com o tempo de imersão.

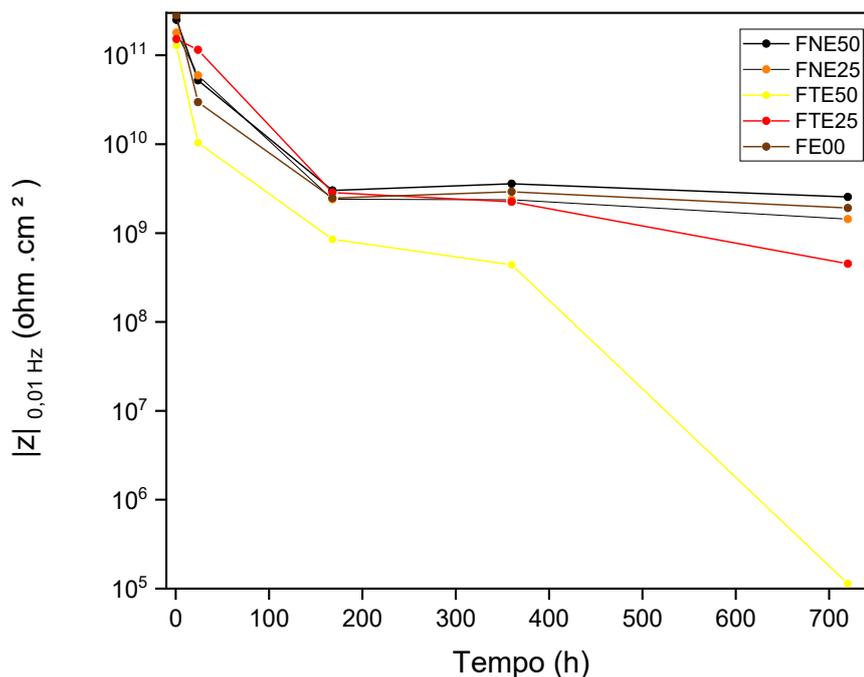


Figura 34 - Gráfico $|Z|_{0,01 \text{ Hz}}$ vs. tempo de imersão - Cinética de degradação dos revestimentos do sistema de pintura resina epóxi
Fonte: PRÓPRIO AUTOR

5.5.1.1 Absorção de água sistema de pintura resina epóxi

Com o objetivo de compreender o comportamento em relação a absorção de água dos sistemas de pintura incorporados com fibra de coco, foram realizados testes de ganho de massa. Na Figura 35, podemos observar o gráfico do ganho de massa em relação ao tempo de imersão para amostras dos sistema de pintura epóxi, com incorporação de 5,0% das amostras de fibra não tratada (FN) e tratada (FT). Nota-se que a amostra FE00 sem incorporação de fibra apresentou uma variação muito pequena de ganho de massa. As amostras com incorporação de fibra apresentaram uma variação de ganho de massa mais significativa, principalmente, a amostra incorporado com fibra tratada, FTE50. Observamos no gráfico, uma variação de ganho de massa de, aproximadamente, duas ordens de grandeza para FTE50. Esse comportamento enfatiza que a amostra tratada gera maior absorção de água do sistema de pintura com o tempo de imersão, justificando seu desempenho inferior durante os testes de EIE.

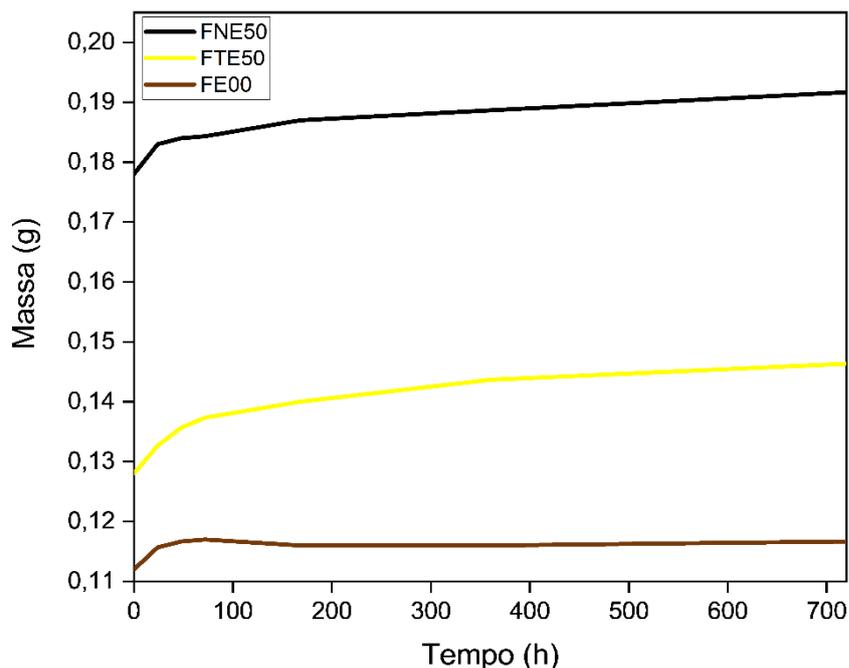


Figura 35 - Gráfico do ganho de massa das amostras do sistema de pintura epóxi.
Fonte: PRÓPRIO AUTOR

A Tabela 11 apresenta os resultados calculados através da Equação 14 da taxa de absorção de água para as amostras do sistema de pintura resina epóxi. Observando os valores calculados tem-se uma taxa de absorção de água maior para a amostra FTE50, assim podemos concordar com os pesquisadores que afirmam que devido ao aumento de material amorfo durante o tratamento alcalino, a absorção de água do material incorporado com fibra tratada é maior (ABRAHAM et al., 2013; ADENIYI et al., 2019; MITTAL; CHAUDHARY, 2018; SABA; TAHIR; JAWAID, 2014; SHARMA; KUMAR, 2021)

Tabela 11 - Taxa de absorção de água ensaios ganho de massa

Amostras	Taxa de absorção de água (g/cm ² .h) (* 10 ⁻⁵)
FE00	0,65
FNE50	1,90
FTE50	2,55

Fonte: PRÓPRIO AUTOR

Realizando uma analogia com a cinética de degradação dos revestimentos do sistema de pintura resina epóxi, obtidos através dos ensaios de EIE (Figura 34), observa-se que no início do tempo de imersão a amostra

FE00 apresentou uma degradação maior, mas com o tempo essa degradação foi constante. Esse comportamento é semelhante a cinética de absorção de água, onde no início da imersão a amostra FE00 apresentou maior ganho de massa, mas com o tempo de imersão esse valor estabiliza.

A amostra FNE50, também apresentou maior ganho de massa no início da imersão, e conseqüentemente, nota-se maior degradação do revestimento nesse tempo. Entretanto, apesar do maior ganho de massa ter sido no início, amostra FNE50 não apresentou estabilização deste valor com o tempo. E observando novamente a cinética de degradação do revestimento, observamos que a amostra FNE50 apresentou degradação menor em relação as demais amostras, esse fato mostra que mesmo com absorção de água do material, a incorporação de fibra gerou um efeito sinérgico anticorrosivo no revestimento. Porém, são necessários mais estudos, para aprimorar esse material em relação a sua aplicação como pigmento, diminuindo essa característica de absorção de água.

Comparando os resultados do teste de absorção de água para a amostra FTE50 e os resultados da cinética de degradação do revestimento observa-se uma degradação inicial muito grande, e também, uma absorção de água inicial muito grande. Essa amostra apresentou falhas durante sua aplicação, mas pelos testes de absorção de água, pode-se notar que a amostra que apresentou maior taxa de absorção de água foi a FTE50, assim, podemos associar esses comportamentos. Mesmo com essa maior absorção de água, o material tratado mostrou ter propriedades inibidoras de corrosão, deste modo, estudar formas de minimizar essa afinidade por água seria interessante para sua aplicação como pigmento inibidor.

5.5.2 Sistema de pintura tinta comercial

As amostras pertencentes ao sistema de pintura de tinta comercial, presentes na Tabela 10, foram submetidas à avaliação por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). Os diagramas de impedância foram obtidos após 1 h, 24 h, 360 h e 720 h, em imersão em NaCl 3,5 % m/m. Nas Figuras 36, 37, 38 e 39 tem-se os diagramas de bode dos ensaios de EIE, para os diferentes tempos de imersão. Observando o digrama de bode do conjunto de amostras,

nos diferentes tempos de imersão, podemos notar que os módulos de impedância em baixas frequências (BF) obtidos para as amostras FNT50 e FNT25, apresentaram os maiores valores até o tempo de imersão de 24h ($|Z|_{0,01\text{Hz-FNT50}} = 2,82 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}^2$; $|Z|_{0,01\text{Hz-FNT25}} = 2,03 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}^2$ e $|Z|_{0,01\text{Hz-FT00}} = 6,09 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2$). O melhor desempenho, no início da imersão, da amostra com incorporação de fibra FN, pode estar relacionado com propriedades de inibição anticorrosivas da fibra de coco. Com o aumento do tempo de imersão, notamos uma mudança nesse comportamento, as amostras com incorporação de fibra de coco não tratadas (FNE50 e FNE25), apresentaram um módulo de impedância em BF, menor que a amostra sem incorporação de fibra (FT00). A mudança no comportamento das amostras FN, com o tempo de imersão, pode estar relacionado com suas características orgânicas. Os autores Dastpak e colaboradores (2018) associaram os desgates dos seus revestimentos, incorporado com lignina, à absorção de água. Mesmo que os testes de absorção de água foi realizado para o sistema de pintura com resina epoxi, é possível fazer uma analogia com a cinética de absorção de água (Figura 35), os resultados mostraram que a amostra FE00 apresentou uma cinética de absorção de água maior no início de imersão e depois estabilizou, as demais amostra com incorporação de fibra não apresentaram essa estabilização. Logo, comparando esse resultados com os sistemas de pintura com tinta comercial essa mudança de comportamento, de fato, pode estar relacionado com a cinética de absorção de água dos materiais com incorporação de fibra.

Mesmo apresentando uma diferença no comportamento das amostras, os valores apresentados para os módulos de impedância em BF, apresentam uma diferença pouco significativa, menor que uma ordem de grandeza. Além do fato, que uma triplicata das amostras sem incorporação de fibra, ter apresentado ponto de corrosão (Figura 40). Também observamos pontos de corrosão nas amostras com 2,5% de FN, o que justifica uma segunda constante de tempo no diagrama de bode de ângulo de fases, no tempo de imersão de 360h, para essa amostra (Figura 38). Comparando os valores obtidos com os documentados na literatura, os revestimentos estudados apresentam uma alta resistência. Geralmente, revestimentos orgânicos, com módulo de impedância em baixas

frequência na ordem de 10^8 oferecem uma excelente proteção (XING et al., 2021).

As amostras incorporadas com fibra de coco tratada (FTT50 e FTT25), apresentaram menores módulos de impedância, em baixa frequência, em todas as condições. Realizando uma analogia desse comportamento, com a caracterização da fibra de coco tratada (FT), tem-se que o tratamento químico removeu componentes da superfície, diminuindo sua densidade e aumentando sua absorção de óleo. Como mencionado anteriormente, a fibra de coco tratada (FT), apresenta uma tendência maior de se aglomerar, gerando maiores porcentagens de resina livre. Outro fator a se considerar sobre a fibra tratada, é a sua maior hidrofiliçidade (ABRAHAM et al., 2013; ADENIYI et al., 2019; MITTAL; CHAUDHARY, 2018; SABA; TAHIR; JAWAID, 2014; SHARMA; KUMAR, 2021). Em razão dessa propriedade, a fibra de coco tratada (FT), apresenta maior absorção de água do revestimento, levando a sua degradação. Deste modo, mesmo com a fibra de coco tratada apresentando excelentes propriedades anticorrosivas, comprovada pelos ensaios gravimétricos (~90 % de eficiência de inibição a corrosão) e testes polarização potenciodinâmicas, esse comportamento dos revestimentos incorporados com FT é observado.

Xing et al. (2021) realizaram um estudo de revestimento orgânico a base de epóxi em imersão de solução de NaCl a 3,5%. As amostras com 2 dias de imersão apresentaram um módulo de impedância na grandeza de 10^9 , e com 32 dias de imersão o revestimento apresentou um módulo em BF na grandeza de 10^6 . Comparando com os resultados obtidos nesse estudo, podemos notar uma semelhança no comportamento das amostras. As curvas dos diagramas - ângulo de fase ($^{\circ}$) x frequência, mostraram propriedades resistivas dos revestimentos, em altas frequências ângulos de fase em torno -90° (WANG et al., 2020).

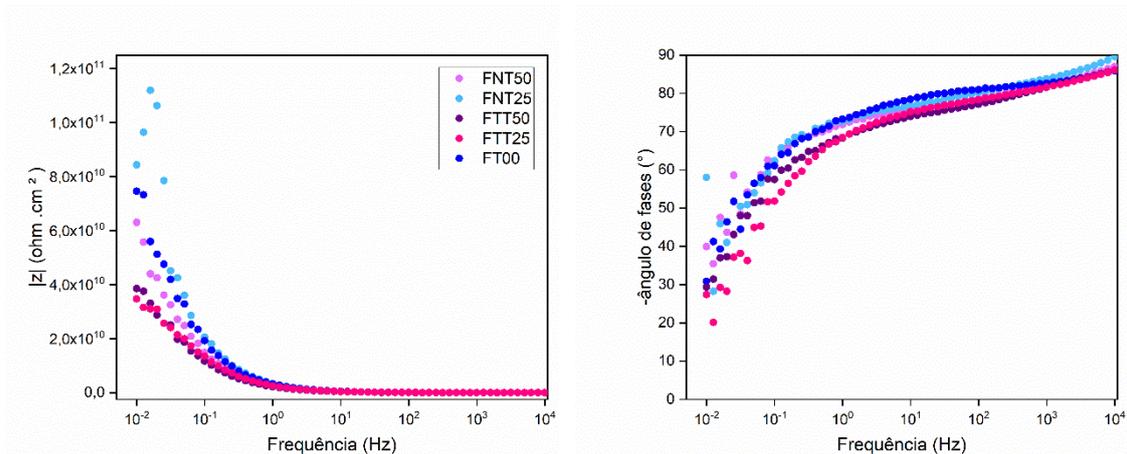


Figura 36 - Diagramas de EIE do sistema de pintura com tinta comercial com incorporação de fibra de coco em diferentes porcentagens, com tempo de 1 h de imersão em NaCl 3,5%.
Fonte: PRÓPRIO AUTOR

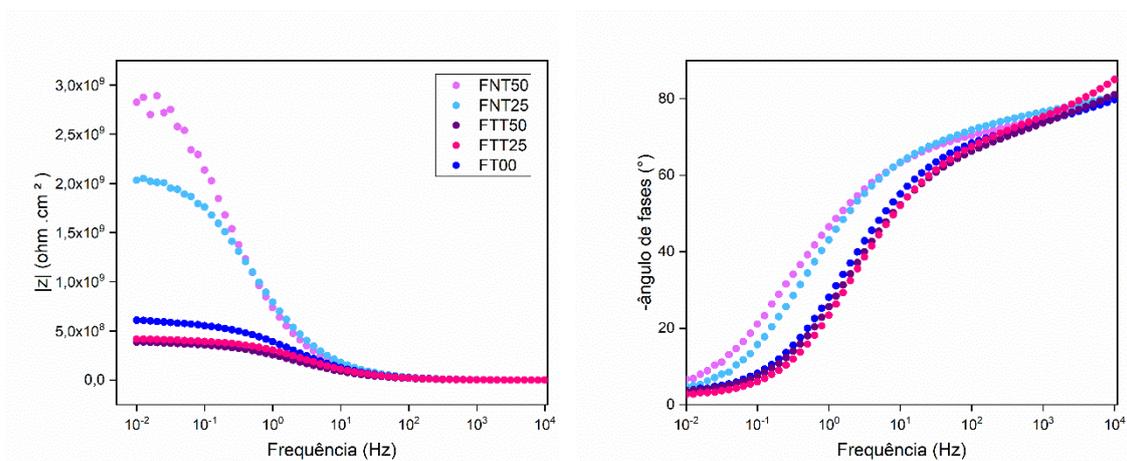


Figura 37 - Diagramas de EIE do sistema de pintura com tinta comercial com incorporação de fibra de coco em diferentes porcentagens, com tempo de 24h de imersão em NaCl 3,5%.
Fonte: PRÓPRIO AUTOR

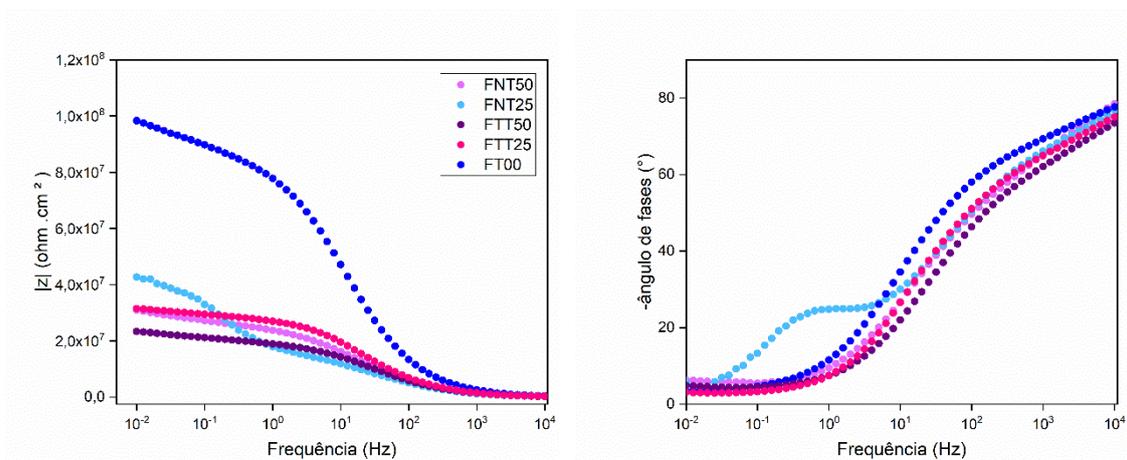


Figura 38 - Diagramas de EIE do sistema de pintura com tinta comercial com incorporação de fibra de coco em diferentes porcentagens, com tempo de 360 h de imersão em NaCl 3,5%.
Fonte: PRÓPRIO AUTOR

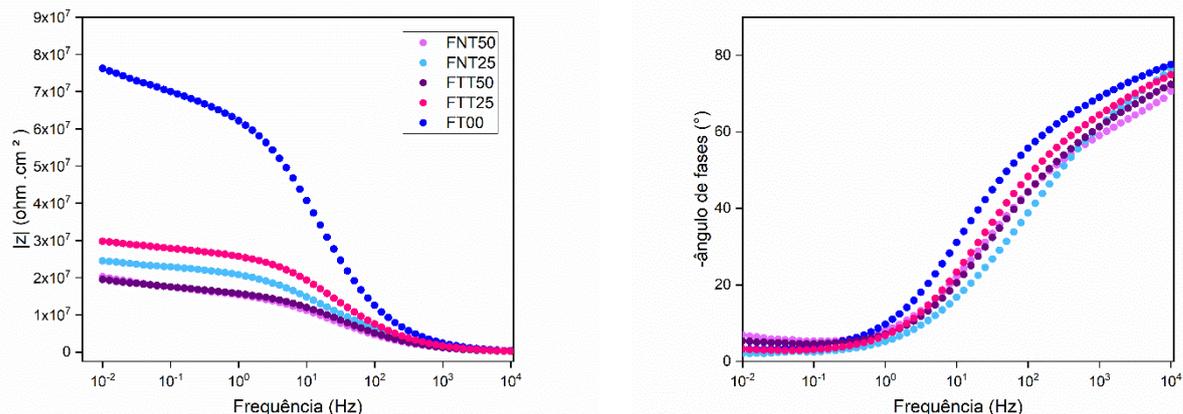


Figura 39 - Diagramas de EIE do sistema de pintura com tinta comercial com incorporação de fibra de coco em diferentes porcentagens, com tempo de 720 h de imersão em NaCl 3,5%.
Fonte: PRÓPRIO AUTOR

Analisando qualitativamente as curvas de impedância em baixa frequência (como impedância em 0,01 Hz), nota-se na Figura 39, que nenhuma das amostras apresentou valores de $|Z|_{0,01\text{Hz}}$ menores que 10^7 depois de 30 dias de imersão.

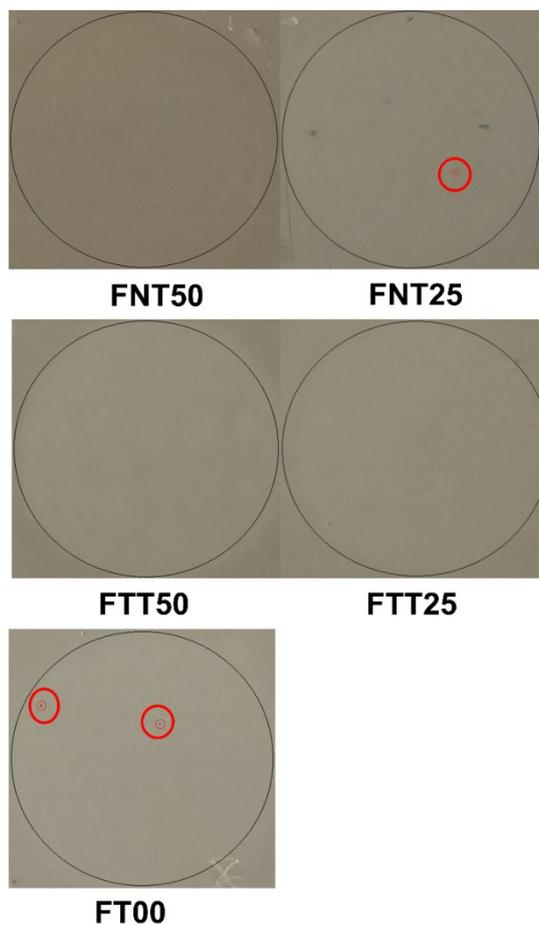


Figura 40 - Aspecto amostras sistema de pintura de tinta comercial após 720h de imersão
Fonte: PRÓPRIO AUTOR

Através dos resultados obtidos dos ensaios de impedância, buscou-se valores dos módulos de impedância na frequência de 10 mHz para todas as amostras. Esse procedimento foi realizado para o estudo da cinética de degradação do revestimento. Na Figura 41, consegue-se comprovar o comportamento de degradação para as amostras, inicialmente, as amostras com incorporação da fibra não tratada, amostras FNT50 e FNT25, apresentam uma degradação menor. Com o tempo de imersão, observa uma degradação mais significativa dessas amostras, em contrapartida, as amostras sem incorporação de fibra (FT00) apresentam uma cinética de degradação mais lenta, em comparação com as demais amostras. Como discutido anteriormente, pode-se observar pelas curvas na Figura 41, que as amostras com incorporação de fibra tratada (FTT50 e FTT25), apresentaram uma degradação mais significativa com o tempo de imersão.

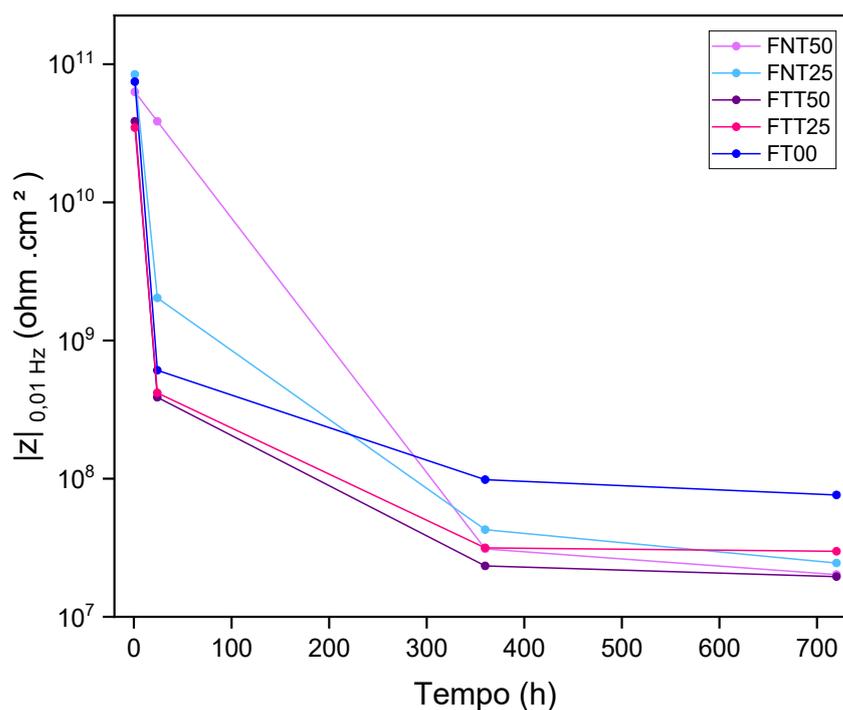


Figura 41 - Gráfico $|Z|_{0,01 \text{ Hz}}$ vs. tempo de imersão - Cinética de degradação dos revestimentos sistema de pintura tinta comercial
Fonte: PRÓPRIO AUTOR

5.6 MEDIDA DE ADERÊNCIA DO SISTEMA DE PINTURA PELO MÉTODO *PULL-OFF*

5.6.1 Sistema de pintura tinta comercial

As amostras do sistema de pintura com tinta comercial foram submetidas ao método *pull-off*, ensaio de medida de aderência. Esse método consiste em analisar a aderência do revestimento através valor de resistência à tensão. Essa caracterização do revestimento é importante, pois a boa adesão do revestimento ao substrato é uma propriedade essencial para a eficiência do sistema de pintura (Sørensen et al. 2009).

Os valores médios de tensão de arrancamento para cada condição estudada estão apresentados na Tabela 12. Segundo a Norma Petrobras N-2680 (2014), revestimentos com aderências eficientes o suficiente, devem ter uma tensão mínima de 12Mpa. Observamos que os valores de tensão de arrancamento encontrados são próximos, ou maiores, que o valor estabelecido pela norma. A amostras FTT25 foi a única que apresentou uma tensão inferior, comparada as demais amostras. Esse comportamento pode ser explicado pelo fato de uma das triplicatas ter apresentado um erro durante o experimento, conseqüentemente, essa amostra foi desconsiderada. Em contrapartida, a amostra FNT25 apresentou maiores valores de tensão, tanto para os locais sem imersão quanto para locais de imersão, de forma mais significativa, para o primeiro. As amostras apresentaram um comportamento de aumento da tensão de arrancamento com a imersão, a amostra FTT50, teve um valor de tensão 20% maior para o local de imersão. Porém, esse comportamento também é observado para as amostras sem incorporação de microfibra de coco.

Os tipos de falhas foram interpretados de acordo com a ABNT NBR 15877:2020 - Pintura industrial — Determinação da resistência à tração em sistemas de pintura e outros revestimentos anticorrosivos. Podemos observar os aspectos dos corpos de prova e dos pinos utilizados nos ensaios na Figura 42, para os locais de imersão e Figura 43 locais sem imersão. Pelos tipos e falhas apresentados na Tabela 12, a maioria das falhas foram entre a resina e o dolly ou entre resina e revestimento. Algumas amostras apresentaram falha na segunda camada de tinta, e pequenas falhas na primeira camada. Esses

resultados mostram que a aderência da tinta é significativamente alta, seriam necessárias tensões maiores para realizar o arrancamento. O revestimento sem incorporação de microfibras de coco apresentou para o local de imersão, falha coesiva até o substrato metálico, esse comportamento pode estar relacionado com o aumento da coesão do revestimento com a adição da fibra de coco, esse fato é um ótimo resultado, pois a incorporação da fibra está melhorando a adesão após a imersão, assim, uma excelente propriedade para revestimentos com efeito de barreira. Outra consideração que pode ser realizada é que a adição da microfibras não prejudicou a aderência do revestimento.

Tabela 12 - Resultados de aderência pelo método de pull-off pelos resultados de valor de tensão (MPa) e tipo de falha.

Amostras	Tensão de arrancamento (MPa)	Desvio Padrão	Tipo de falha
Local de imersão			
FNT50	11,64	±2,86	5% falha adesiva Y/Z, 90% falha adesiva C/Y, 95% falha Y coesiva , 10% falha C coesiva
FNT25	14,56	±4,67	25 % falha adesiva Z/Y, 70% falha adesiva C/Y 75% falha Y coesiva, 30% falha C coesiva
FTT50	11,32	±5,82	10% falha adesiva Y/Z, 80% falha adesiva C/Y
FTT25	8,12	±3,91	90% falha Y coesiva, 20% falha C coesiva
FT00	13,21	±2,32	80% falha adesiva Y/Z , 20% falha coesiva Y
			70% falha adesiva Y/Z, 30% falha adesiva C/Y
			20% falha adesiva B/C, 5% falha adesiva A/B, 30% falha coesiva Y, 70% coesiva C, 80% coesiva B.
Local sem imersão			
FNT50	9,68	±1,31	60% falha adesiva Y/Z, 40% falha coesiva Y
FNT25	12,68	±3,03	10% falha adesiva Y/Z, 90% falha coesiva Y
FTT50	11,12	±4,07	90% falha adesiva Y/Z, 10% falha coesiva Y
FTT25	8,66	±1,87	90% falha adesiva Y/Z , 10% falha coesiva Y
FT00	10,58	±2,06	5% falha adesiva Y/Z, 95 % falha coesiva Y

Fonte: PRÓPRIO AUTOR * A = substrato metálico, B =primeira camada de tinta, C= segunda camada tinta Y = resina epóxi e Z = pino.

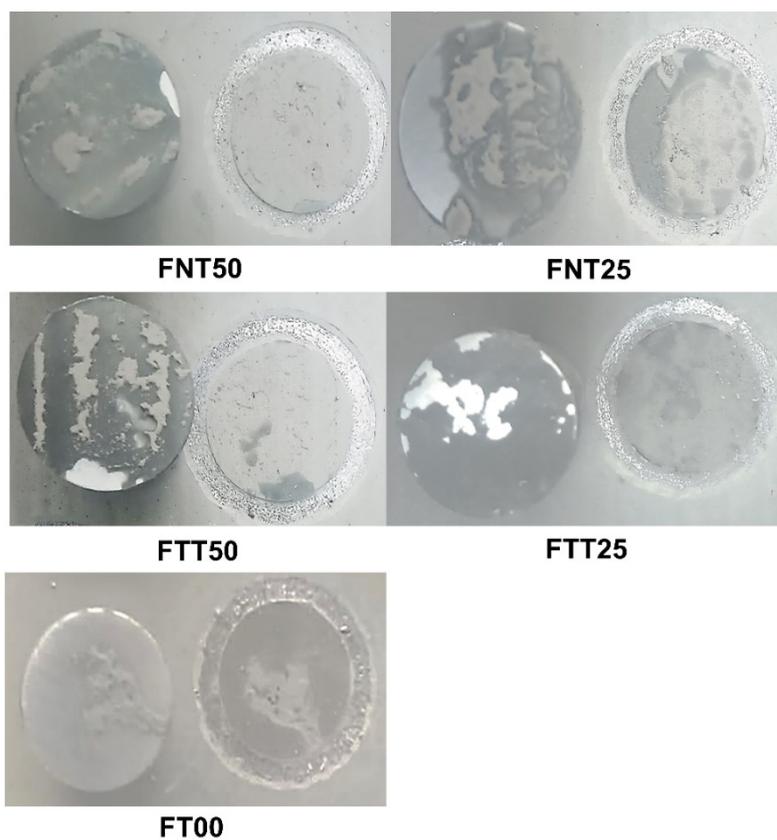


Figura 42 - Aspectos amostras no local de imersão ensaio de aderência método pull off
 Fonte: PRÓPRIO AUTOR

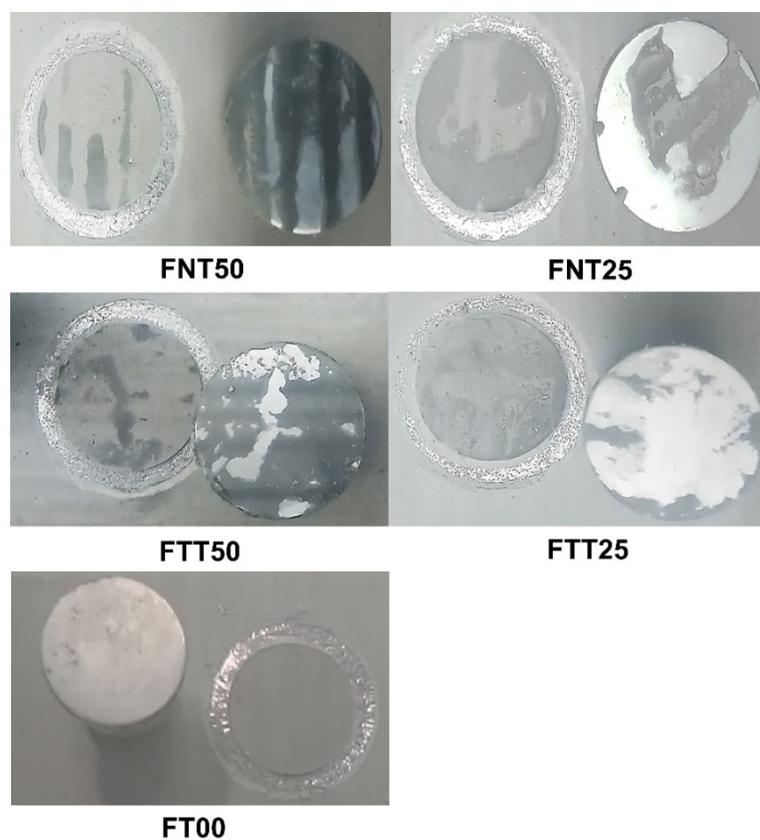


Figura 43 - Aspectos amostras sem imersão ensaio de aderência método pull off
 Fonte: PRÓPRIO AUTOR

6. CONCLUSÕES

As microfibras de coco apresentaram propriedades favoráveis para sua aplicação como um pigmento inibidor verde. Em relação às propriedades físicas, as amostras apresentaram baixa densidade e alta absorção de óleo, tanto para as amostras não tratadas (FN), quanto para as tratadas (FT). Essa característica forneceu valores de CPVC médio (FN = 40,97; FT = 47,66), que possibilita a formulação de pigmentos com diferentes PVC. Entretanto, pigmentos com alta absorção de óleo, devem ser utilizados em pequenas porcentagens, dificultando a aplicação como pigmento de carga.

A distribuição de tamanhos mostrou um material finamente dividido, com tamanhos médios de partículas de 9,16 μm para FN e 15,26 μm para FT. Essa diferenciação no tamanho médio de partículas das amostras, se deve a maior tendência das partículas da amostra tratada (FT) de se aglomerarem, devido a sua menor densidade. Essa propriedade da amostra tratada pode ser desvantajosa para sua aplicação como pigmento, pois a tendência de aglomeração, juntamente com a alta absorção de óleo gera resina livre.

As imagens de MEV mostraram partículas com formas, predominantemente, lamelares e aciculares, essas formas de partículas são comuns em pigmentos. Através das imagens MEV, também foi possível analisar as diferenças nas superfícies dos materiais, nota-se que as amostras tratadas, devido a modificação química gerada pelo tratamento alcalino, apresentaram uma superfície anisotrópica, com maior número de interstícios. Essa superfície da amostra tratada, pode ser interessante para sua aplicação como pigmento, devido à maior interação com a resina de revestimento.

Os espectros de FTIR-ATR confirmam os componentes relatados na literatura da fibra de coco. Além de comprovar o efeito de degradação e modificação química dos componentes lignocelulósicos., com o tratamento alcalino. As análises termogravimétricas auxiliam na aplicação da microfibra de coco, mostra que o material apresenta estabilidade térmica em baixas temperaturas, principalmente devido à lignina em sua composição, e gera a possibilidade de tratamento térmico no material para purificação de componentes termicamente mais estáveis.

Os testes de perda de massa mostraram um efeito inibitório da microfibras de coco, diminuindo a taxa de corrosão das amostras, a eficiência de inibição alcançada foi de ~70% para a amostra não tratada (FN) e ~90% para a amostra tratada (FT). Os ensaios de polarização potenciodinâmica geraram uma diminuição na densidade de corrente das amostras, principalmente na amostra FT, comprovando seu efeito inibitório. Os comportamentos das curvas demonstraram um mecanismo anódico de inibição. Assim, a caracterização da fibra de coco evidencia um potencial para sua aplicação como pigmento inibitório.

Os sistemas de pintura apresentaram uma aplicação satisfatória, apesar da maior discrepância dos valores de espessura de camada seca do sistema de pintura de resina epóxi. Essa diferenciação dos valores médios de espessuras para o sistema com resina, tem relação com a camada única de aplicação do sistema. Em relação aos ensaios de impedância, as amostras com incorporação de fibra de coco não tratada apresentaram o melhor desempenho para ambos os sistemas de pintura. Para o sistema de pintura com resina epóxi, as amostras com incorporação com fibra apresentaram maiores módulos de impedância em BF. Durante o tempo de imersão de 720 h as amostras FNE50, FNE25, mantiveram-se seus valores com módulos a BF na ordem de grandeza $|Z|_{0,01\text{Hz}} = 10^9$. Entretanto, os resultados foram muito semelhantes para as amostras sem incorporação de fibra (FE00). Já para o sistema de pintura de tinta comercial, as amostras com incorporação de fibra não tratada (FNT50, FNT25) apresentaram melhor desempenho no início da imersão, mas com o tempo, esse comportamento mudou e as amostras sem fibra incorporada apresentaram melhor resultado. Essa mudança de comportamento das amostras foi relacionada a suas características orgânicas, como aumento da absorção de água com o tempo de imersão. Observamos um comportamento diferentes entre os sistemas de pinturas, pelo fato dos revestimentos formulados com resina apresentaram como componente somente a fibra de coco, assim, a molhabilidade com a resina pode ser maior. Deste modo, a fibra de coco apresenta um potencial para sua aplicação como pigmento inibidor verde, principalmente, pelo fato de ser um resíduo agrícola. Entretanto, a continuidade desse estudo é necessário, para realizar modificações químicas nesse pigmento e otimizar sua aplicação.

Sobre os testes de aderência do sistema de pintura com tinta comercial, apesar dos erros apresentados no ensaio, algumas conclusões podem ser tiradas. A incorporação da fibra não prejudicou a aderência do revestimento ao substrato, e ainda, pode ter melhorado algumas propriedades, como a coesão dos revestimentos.

Algumas dificuldades foram apresentadas para a execução da metodologia, mas a principal foi sobre o processo de filtragem da microfibras de coco, devido ao pequeno tamanho das partículas, o processo de filtragem foi difícil, gastando muita energia com a bomba de vácuo. Sendo assim, a melhor alternativa seria tratar o material e depois beneficiá-lo. Outro fator a ser aprimorado na metodologia é o moinho utilizado, apesar da eficiência de moagem ter sido alta e ter obtido um material finamente dividido, o moinho utilizado possui uma capacidade de moagem muito pequena de material por batelada, forçando o equipamento devido ao grande número de uso, além do alto gasto de energia nesse processo.

7. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

- Otimizar beneficiamento da fibra, escolher outro equipamento de fragmentação das fibras, que suporte maior quantidade de fibra por batelada de moagem;
- Otimizar tratamento alcalino de fibra, uma alternativa proposta é tratar a fibra antes de fragmentá-la, por mais que área superficial seja menor, economizaria energia em relação ao processo de filtragem. Também em relação ao tratamento químico, a otimização do tempo e concentração da solução de NaOH devem ser consideradas;
- Tratamento térmico na fibra;
- Tratamento químico com silano;
- Síntese de pigmento utilizando a fibra de coco, realizar revisão da literatura e escolher melhores metodologias. Sugestões epoxidação da fibra de coco, ou síntese sol-gel com material inorgânico.
- Revestir a fibra com material polimérico para diminuir a absorção de água;
- Formulações de revestimentos utilizando diferentes PVC
- Formulações de revestimentos com incorporação de outros aditivos, além da fibra de coco.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDUL AZIZ, M. A. A.; HAMZAH, E.; SELAMAT, M. Performances of plant based corrosion inhibitors in controlling corrosion of mild steel in sodium chloride environment. **Materials Today: Proceedings**, n. xxxx, 2021.

ABNT NBR 443 - Tintas e vernizes — Determinação da espessura da película seca sobre superfícies rugosas — Método de ensaio. Associação Brasileira de Normas Técnicas, 2008.

ABRAHAM, E. et al. Environmental friendly method for the extraction of coir fibre and isolation of nanofibre. **Carbohydrate Polymers**, v. 92, n. 2, p. 1477–1483, 2013.

ADENIYI, A. G. et al. A review of coir fiber reinforced polymer composites. **Composites Part B: Engineering**, v. 176, n. August, p. 107305, 2019.

AGI, A. et al. Treated *Rhizophora mucronata* tannin as a corrosion inhibitor in chloride solution. **PLoS ONE**, v. 13, n. 8, p. 1–19, 2018.

AHMAD, Z. **Principles of Corrosion Engineering and Corrosion Control**. [s.l.: s.n.].

AMEER, M. A. M.; FEKRY, A. M. Corrosion inhibition by naturally occurring *Hibiscus sabdariffa* plant extract on a mild steel alloy in HCl solution. **Turkish Journal of Chemistry**, v. 39, n. 5, p. 1078–1088, 2015.

APOSTOLESCU, N. et al. Recent Advances in Anticorrosive Phosphate Pigments. v. 66, n. 70, 2020.

ARAÚJO, K. C. C. DE. **Avaliação da influência de surfactantes químico e biológico na hidrólise enzimática de casca de coco verde após pré-tratamento ácido/alcalino e com peróxido de hidrogênio alcalino**. [s.l.] Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2016.

AZADI, M.; BAHROLOLOOM, M. E.; OLYA, M. J. EIS study of epoxy paints in corrosive environments with a new filler: Rice husk ash. **Progress in Color, Colorants and Coatings**, v. 9, n. 1, p. 53–60, 2016.

AZADI, M.; HERAGH, M. F.; BIDI, M. A. Electrochemical characterizations of epoxy coatings embedded by modified calcium carbonate particles. **Progress in Color, Colorants and Coatings**, v. 13, n. 4, p. 213–222, 2020.

BARSOUKOV, E.; MACDONALD, J. R. **Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Applications**. Second ed. Canada: [s.n.].

BRAINER, M. S. C. P. Produção de coco: o nordeste é destaque nacional. **Caderno Setorial ETENE**, v. 3, n. 61, p. 1–25, 2018.

CALLISTER, W. D. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC - Livros Técnicos e Científicos, 2008.

CARLOS DE HARO, J. et al. Lignin-Based Anticorrosion Coatings for the

Protection of Aluminum Surfaces. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 7, n. 6, p. 6213–6222, 2019.

CHANDRASEKAR, M. et al. A review on the characterisation of natural fibres and their composites after alkali treatment and water absorption. **Plastics, Rubber and Composites**, v. 46, n. 3, p. 119–136, 2017.

CIUCCI, F. Modeling electrochemical impedance spectroscopy. **Current Opinion in Electrochemistry**, v. 13, p. 132–139, fev. 2019.

CORREA, M. U. DE. **No Title**. Disponível em: <<https://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/coco/arvore/CONT000giw3qz5o02wx5ok05vadr1u5iye30.html>>.

COTTING, F. **Obtenção de microcápsulas poliméricas contendo um agente formador de filme em seu núcleo para o desenvolvimento de revestimentos autorreparadores**. [s.l.: s.n.].

DAGDAG, O. et al. Epoxy prepolymer as a novel anti-corrosive material for carbon steel in acidic solution: Electrochemical, surface and computational studies. **Materials Today Communications**, v. 22, p. 100800, mar. 2020.

DASTPAK, A. et al. From waste to valuable resource: Lignin as a sustainable anti-corrosion coating. **Coatings**, v. 8, n. 12, 2018.

DING, J. et al. Epoxidation modification of renewable lignin to improve the corrosion performance of epoxy coating. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 11, n. 7, p. 6256–6265, 2016.

DOS SANTOS, J. C. et al. **Effects of sodium carbonate on the performance of epoxy and polyester coir-reinforced composites** *Polymer Testing*, 2018.

EMBRAPA. **Beneficiamento da casca de coco verde para a produção de fibra e pó**. Disponível em: <<https://www.embrapa.br/busca-de-solucoes-tecnologicas/-/produto-servico/33/beneficiamento-da-casca-de-coco-verde-para-a-producao-de-fibra-e-po>>. Acesso em: 14 jan. 2021.

FAO. **Food and Agriculture Organization of the United Nations**.

FAZENDA, J. M. R. **Tintas-Ciência e Tecnologia**. 4° ed. [s.l.] Blucher, 2009.

FIORE, V.; SANFILIPPO, C.; CALABRESE, L. Dynamic mechanical behavior analysis of flax/jute fiber-reinforced composites under salt-fog spray environment. **Polymers**, v. 12, n. 3, 2020.

FONTANA, M. G. **Corrosion engineering. Third edition.**, 1986.

FURTADO, P. **Pintura anticorrosiva dos metais**. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 2010.

GALLINDO, A. DE A. S. et al. **Avaliação Da Composição Da Casca De Coco Verde in Natura E Pós-Tratamento Químico Como Biomassa**. 2020.

GAMRY. **Potentiodynamic Purpose**. Disponível em:

<https://www.gamry.com/Framework_Help/HTML5_Tripane_Audience/Content/DC/Experimental_Techniques/Potentiodynamic/Purpose.htm>.

GENTIL, V. **Corrosão**. 7. ed. Rio de Janeiro: Editora, LTC - Livros Técnicos e Científicos, 2022.

GHOLAMPOUR, A.; OZBAKKALOGLU, T. **A review of natural fiber composites: properties, modification and processing techniques, characterization, applications**. [s.l.] Springer US, 2020. v. 55

GUEDES, D. et al. Application of coconut condensed tannin as corrosion inhibitor for carbon steel AISI 1020 in neutral medium. **EUROCORR 2017 - The Annual Congress of the European Federation of Corrosion, 20th International Corrosion Congress and Process Safety Congress 2017**, p. 1–7, 2017.

GUEDES, D. et al. Proanthocyanidins with Corrosion Inhibition Activity for AISI 1020 Carbon Steel under Neutral pH Conditions of Coconut (Cocos nucifera L.) Husk Fibers. **ACS Omega**, v. 6, n. 10, p. 6893–6901, 2021.

HADZICH, A. et al. Study of zinc tannates prepared with Tara powder (Caesalpinia spinosa) as anticorrosive pigments in alkyd paints and wash primer formulations. **Progress in Organic Coatings**, v. 117, n. December 2017, p. 35–46, 2018.

HASAN, K. M. F. et al. A state-of-the-art review on coir fiber-reinforced biocomposites. **RSC Advances**, v. 11, n. 18, p. 10548–10571, 2021.

HWANG, C. L. et al. Effects of short coconut fiber on the mechanical properties, plastic cracking behavior, and impact resistance of cementitious composites. **Construction and Building Materials**, v. 127, p. 984–992, 2016.

IBGE. **Produto interno bruto**. Disponível em: <[https://www.ibge.gov.br/explica/pib.php#:~:text=O que é o PIB&text=O PIB do Brasil em,%24 2 257%2C7 bilhões.>.](https://www.ibge.gov.br/explica/pib.php#:~:text=O%20que%20%C3%A9%20o%20PIB%20do%20Brasil%20em%2C%20257%2C7%20bilh%C3%B5es.)

JAGTAP, R. N.; PATIL, P. P.; HASSAN, S. Z. Effect of zinc oxide in combating corrosion in zinc-rich primer. **Progress in Organic Coatings**, v. 63, n. 4, p. 389–394, nov. 2008.

JONES, F. N. ; NICHOLS, M. E. ; PAPPAS, S. P. ; **Organic Coatings: Science and Technology**. 4th Editio ed. [s.l: s.n.].

KALENDA, P.; KALEDOVÁ, A.; VESELÝ, D. Properties of anticorrosion pigments depending on their chemical composition and PVC value. **Pigment & Resin Technology**, v. 35, n. 4, p. 188–199, jul. 2006.

KOCH, G. H. et al. Corrosion cost and preventive strategies in the United States. **No. FHWA-RD-01-156,, R315-01**, 2002.

KOLESKE, J. **Paint and Coating Testing Manual - Google Libros**. [s.l: s.n.].

KOUSHIK, B. G. et al. Review on modelling of corrosion under droplet electrolyte for predicting atmospheric corrosion rate. **Journal of Materials Science and**

Technology, v. 62, p. 254–267, 2021.

KUMAR, S. S.; RAJA, V. M. Processing and determination of mechanical properties of Prosopis juliflora bark, banana and coconut fiber reinforced hybrid bio composites for an engineering field. **Composites Science and Technology**, v. 208, n. January, p. 108695, 2021.

LAMBOURNE, R.; STRIVENS, T. . A. **Paint and surface coatings: Theory and Practice**. Second edi ed. [s.l.] Woodhead Publishing Ltd, 1999.

Construction and Building Materials, v. 288, p. 123115, jun. 2021.

LORENZO, G. DI et al. Corrosion wastage models for steel structures: Literature review and a new interpretative formulation for wrought iron alloys. **Key Engineering Materials**, v. 813 KEM, n. September, p. 209–214, 2019.

LYON, S. B.; BINGHAM, R.; MILLS, D. J. Advances in corrosion protection by organic coatings: What we know and what we would like to know. **Progress in Organic Coatings**, v. 102, p. 2–7, 2017.

MARAFON, A. C. et al. Aproveitamento de cascas de coco para geração de energia térmica : potencialidades e desafios Aproveitamento de cascas de coco para geração de energia térmica: potencialidades e desafios. **Embrapa Tabuleiros Costeiros**, 2019.

MCCAFFERTY, E. **Introduction to Corrosion Science**. New York, NY: Springer New York, 2010. v. 53

MITTAL, M.; CHAUDHARY, R. Experimental Study on the Water Absorption and Surface Characteristics of Alkali Treated Pineapple Leaf Fibre and Coconut Husk Fibre. **International Journal of Applied Engineering Research**, v. 13, n. 15, p. 12237–12243, 2018.

MOHANTA, J. et al. Alkali assisted hydrophobic reinforcement of coconut fiber for enhanced removal of cationic dyes: equilibrium, kinetics, and thermodynamic insight. **International Journal of Phytoremediation**, v. 23, n. 13, p. 1423–1431, 2021.

MORBECK, F. L. et al. Extraction and evaluation of tannin from green coconut mesocarp. **Revista Materia**, v. 24, n. 3, 2019.

MORCILLO, M. et al. Atmospheric corrosion of weathering steels. Overview for engineers. Part I: Basic concepts. **Construction and Building Materials**, v. 213, p. 723–737, 2019a.

MORCILLO, M. et al. Atmospheric corrosion of weathering steels. Overview for engineers. Part II: Testing, inspection, maintenance. **Construction and Building Materials**, v. 222, p. 750–765, 2019b.

NG, Y. R. ; SHAHIDM, S. N. A. M.; NORDIN, N. I. A. A. The effect of alkali

treatment on tensile properties of coir/polypropylene biocomposite. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, 2018.

NGUYEN, D. Q. V.; LE, T. K.; NGUYEN, T. T. T. One-step synthesis and performance evaluation of zinc metavanadate pigments as highly anticorrosive primers. **Vietnam Journal of Science, Technology and Engineering**, v. 62, n. 3, p. 33–37, 30 set. 2020.

OKONKWO, P. C. et al. Potentiodynamic polarization test as a versatile tool for bipolar plates materials at start-up and shut-down environments: a review. **International Journal of Green Energy**, v. 18, n. 11, p. 1193–1202, 2021.

OLIVEIRA, J. C. DE et al. **ANÁLISE DO IMPACTO AMBIENTAL DA CASCA DO COCO NAS PRAIAS DO CABO BRANCO, MANAÍRA E TAMBAU E A FUTURA GERAÇÃO DAS PLACAS DE ISOLAMENTO TERMO ACÚSTICO COMO SOLUÇÃO, NO MUNICÍPIO DE JOÃO PESSOA /PB**. Anais do Congresso Brasileiro de Gestão Ambiental e Sustentabilidade. **Anais...2018**

PAPAVINASAM, S. Electrochemical polarization techniques for corrosion monitoring. **Techniques for Corrosion Monitoring**, n. C, p. 49–85, 2008.

PERES, R. S.; CASSEL, E.; AZAMBUJA, D. S. Black Wattle Tannin As Steel Corrosion Inhibitor. **ISRN Corrosion**, v. 2012, p. 1–9, 9 abr. 2012.

PRASAD, N.; AGARWAL, V. K.; SINHA, S. Thermal degradation of coir fiber reinforced low-density polyethylene composites. **IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics**, v. 25, n. 2, p. 363–372, 2018.

PRZYWECKA, K. et al. **Studies on preparation of phosphate pigments for application in composite protective coatings** *Progress in Organic Coatings*, 2018.

RENDÓN, L. F. M. **Acción Anticorrosiva De Aditivos Orgánicos Tipo Polifenoles De Corteza De Pino En Recubrimientos De Pinturas Industriales** Tesis para optar al grado de doctor en ciencias con mención en química. [s.l: s.n.].

ROSA, M. F. et al. Cellulose nanowhiskers from coconut husk fibers : Effect of preparation conditions on their thermal and morphological behavior. **Carbohydrate Polymers**, v. 81, n. 1, p. 83–92, 2010.

SÁ, S. C. DE. **TINTAS INTUMESCENTES COM PROPRIEDADES ANTICORROSIVAS FORMULADAS COM COMPOSTOS VEGETAIS PARA PROTEÇÃO DO AÇO**. [s.l.] Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2017.

SABA, N.; TAHIR, P. M.; JAWAID, M. A review on potentiality of nano filler/natural fiber filled polymer hybrid composites. **Polymers**, v. 6, n. 8, p. 2247–2273, 2014.

SADEQ, N. S.; MOHAMMADSALIH, Z. G.; MOHAMMED, R. H. Effect of grain size on the structure and properties of coir epoxy composites. **SN Applied Sciences**, v. 2, n. 7, p. 1–9, 2020.

SAHU, P.; GUPTA, M. K. Lowering in water absorption capacity and mechanical

degradation of sisal/epoxy composite by sodium bicarbonate treatment and PLA coating. **Polymer Composites**, v. 41, n. 2, p. 668–681, 2020.

SALLEH, M. M. B. H. et al. Mechanical Properties of Coconut Carbon Fibre / Epoxy Composite Material. **International Journal of Mechanical Engineering (IJME)**, v. 2, n. 3, p. 55–62, 2013.

SANTOS, J. C. DO. et al. Eco-friendly sodium bicarbonate treatment and its effect on epoxy and polyester coir fibre composites. **Construction and Building Materials**, v. 211, n. March, p. 427–436, 2019.

SCHWEITZER, P. A. **Fundamentals of corrosion : mechanisms, causes, and preventative methods**. [s.l: s.n.].

SEN, A. K.; KUMAR, S. Coir-fiber-based fire retardant nano filler for epoxy composites. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 101, n. 1, p. 265–271, 2010.

SHARMA, S.; KUMAR, A. Recent advances in metallic corrosion inhibition: A review. **Journal of Molecular Liquids**, v. 322, p. 114862, 2021.

SHEBANI, A. N.; VAN REENEN, A. J.; MEINCKEN, M. The effect of wood extractives on the thermal stability of different wood-LLDPE composites. **Thermochimica Acta**, v. 481, n. 1–2, p. 52–56, jan. 2009.

SONG, G.-L.; FENG, Z. Modification, Degradation and Evaluation of a Few Organic Coatings for Some Marine Applications. **Corrosion and Materials Degradation**, v. 1, n. 3, p. 408–442, 2020.

SOOD, M.; DWIVEDI, G. Effect of fiber treatment on flexural properties of natural fiber reinforced composites: A review. **Egyptian Journal of Petroleum**, v. 27, n. 4, p. 775–783, 2018.

TALBERT, R. **Paint Technology Handbook**. [s.l: s.n.].

UMOREN, S. A. et al. Inhibition of mild steel corrosion in H₂SO₄ solution by coconut coir dust extract obtained from different solvent systems and synergistic effect of iodide ions: Ethanol and acetone extracts. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, n. 2, p. 1048–1060, 2014.

VERMA, C. et al. Epoxy resins as anticorrosive polymeric materials: A review. **Reactive and Functional Polymers**, v. 156, p. 104741, 2020a.

VERMA, C. et al. Epoxy resins as anticorrosive polymeric materials: A review. **Reactive and Functional Polymers**, v. 156, p. 104741, nov. 2020b.

WANG, J. et al. Electrochemical Investigation of Corrosion Behavior. 2020.

WU, J. et al. Preparation and characterization of cellulose nanofibrils from coconut coir fibers and their reinforcements in biodegradable composite films. **Carbohydrate Polymers**, v. 211, n. November 2018, p. 49–56, 2019.

XING, C. et al. Degradation of zinc-rich epoxy coating in 3.5% NaCl solution and evolution of its EIS parameters. **Journal of Coatings Technology and**

Research, v. 18, n. 3, p. 843–860, 2021.

YAN, L. et al. Effect of alkali treatment on microstructure and mechanical properties of coir fibres, coir fibre reinforced-polymer composites and reinforced-cementitious composites. **Construction and Building Materials**, v. 112, p. 168–182, 2016.

ZIGANSHINA, M. et al. Complex oxides – non-toxic pigments for anticorrosive coatings. **Anti-Corrosion Methods and Materials**, v. 67, n. 4, p. 395–405, 2020.

ZIN, M. H. et al. The effects of alkali treatment on the mechanical and chemical properties of pineapple leaf fibres (PALF) and adhesion to epoxy resin. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, v. 368, n. 1, p. 161–176, 2018.

ZMOZINSKI, A. V. et al. Zinc tannate and magnesium tannate as anticorrosion pigments in epoxy paint formulations. **Progress in Organic Coatings**, v. 121, n. March, p. 23–29, 2018.

ZULTINIAR et al. Coconut fiber extraction using soda pulping method as green corrosion inhibitor for ASTM A36 Steel. **Journal of Physics: Conference Series**, v. 2049, n. 1, p. 0–7, 2021.