

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CAMPUS DE BLUMENAU
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIAS EXATAS E EDUCAÇÃO
CURSO DE LICENCIATURA EM QUÍMICA

Duan Gabriel Muller

**Avaliação do óleo essencial de orégano emulsionado em diferentes surfactantes aplicado
a revestimentos anticorrosivos**

Blumenau

2022

Duan Gabriel Muller

**Avaliação do óleo essencial de orégano emulsionado em diferentes surfactantes aplicado
a revestimentos anticorrosivos**

Trabalho de Conclusão do Curso de Graduação em
Licenciatura em Química do Centro de Blumenau da
Universidade Federal de Santa Catarina como requisito
para a obtenção do título de Licenciado em Química.

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Zapp

Blumenau

2022

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Muller, Duan Gabriel

Avaliação do óleo essencial de orégano emulsionado em diferentes surfactantes aplicado a revestimentos anticorrosivos / Duan Gabriel Muller ; orientador, Eduardo Zapp, 2022.

57 p.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) -
Universidade Federal de Santa Catarina, Campus Blumenau,
Graduação em Química, Blumenau, 2022.

Inclui referências.

1. Química. 2. Óleo essencial de orégano. 3. Surfactantes. 4. Propriedades anticorrosivas. 5. Ensaio eletroquímico. I. Zapp, Eduardo. II. Universidade Federal de Santa Catarina. Graduação em Química. III. Título.

Duan Gabriel Muller

**Avaliação do óleo essencial de orégano emulsionado em diferentes surfactantes aplicado
a revestimentos anticorrosivos**

Este Trabalho Conclusão de Curso foi julgado adequado para obtenção do Título de “Licenciado em Química” e aprovado em sua forma final pelo Curso de Licenciatura em Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

Blumenau, 26 de julho de 2022.

Prof. Dr. Alfredo Alberto Muxel
Coordenador do Curso

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Eduardo Zapp
Presidente/Orientador
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof, Dr. Ismael Casagrande Bellettini
Avaliador
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Dr. José Wilmo, da Cruz Junior
Avaliador
Universidade Federal de Santa Catarina

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, a Deus, por continuar sempre abençoando e me guiando nas escolhas da minha vida e, principalmente, por manter tanto a mim, quanto a minha família saudáveis durante toda a minha graduação.

Agradeço ao meu pai, Dirlei Muller, e a minha mãe, Denise Spezia Muller, por todo apoio, carinho e motivação durante essa jornada. Agradeço imensamente tudo que vocês fazem por mim, sem sequer medir esforços. Vocês são as pessoas mais importantes da minha vida.

A toda Universidade Federal de Santa Catarina, Campus Blumenau, pelas oportunidades concedidas a mim. Aos professores do curso que agregaram significativamente à minha formação acadêmica. Às pessoas (alunos e docentes) que fazem parte do grupo CReATe e do Laboratório de Eletroquímica, Eletroanalítica e Sensores (LAEES) por todas as trocas realizadas. Aos membros da banca pelas contribuições para com esse trabalho e pelo aprendizado compartilhado.

Em especial, agradeço o meu orientador, Professor Eduardo Zapp, por todo o conhecimento compartilhado comigo, pela dedicação enquanto docente, pelas inúmeras reuniões realizadas e por me ajudar sem medir esforços em qualquer área da graduação. Foi com você que eu tive a primeira aula no primeiro dia em que estive na UFSC e com você pude entregar esse trabalho de conclusão de curso. Muito obrigado pela confiança e pela oportunidade de participar do projeto de iniciação científica que culminou neste trabalho. Agradeço por sempre deixar o ambiente mais leve com o seu bom humor, isso com certeza faz a diferença no nosso dia a dia. Obrigado pela tranquilidade ao explicar (quantas vezes forem necessárias) algum conceito e pela paciência comigo.

A todos os meus amigos e amigas que fiz durante a graduação e aqueles que já estavam na minha vida antes de ingressar no curso. Vocês são muito importantes para mim. Aos colegas de turma, sem as nossas trocas e risos, talvez eu não estaria aqui hoje.

RESUMO

A corrosão é caracterizada por um processo espontâneo, causando a deterioração de um material quando em contato com um meio corrosivo. Ela ocorre a partir de reações químicas simultâneas de oxidação e redução. Na primeira, há uma perda de elétrons, enquanto a segunda recebe essas partículas negativas que foram liberadas. Anualmente, muitos países gastam, em média, de 3 a 4% do seu PIB apenas para reparar os danos causados pela corrosão, haja vista que ela pode apresentar tanto implicações econômicas como ambientais. Nesse sentido, uma das formas de tentar retardar o processo corrosivo é a aplicação de revestimentos protetores. Para isso, torna-se necessário encontrar inibidores de corrosão que sejam ambientalmente seguros, eficazes e de baixo custo. Neste trabalho, investigou-se o comportamento do óleo essencial de orégano (OEO) como um possível inibidor de corrosão para obtenção de revestimento anticorrosivos à base de água, a partir da emulsificação do OEO com dodecil sulfato de sódio (SDS), brometo de hexadeciltrimetilamônio (CTAB) e N-Tetradecil-N,N-dimetil-3-amônio-1-propanossulfonato (SB3-14). Sendo assim, a partir do método de captação de radical DPPH (1,1-difenil-2-picril hidrazil) e por medidas de voltametria cíclica, foi avaliada a capacidade antioxidante do OEO. Além disso, foram realizados ensaios eletroquímicos, como espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) e potencial de circuito aberto (OCP), a fim de verificar a incorporação de óleo essencial de orégano em revestimento polimérico a base de éster acrílico/estireno disperso em água (Acronal S790) como um potencial inibidor do processo corrosivo em aço carbono. Como resultado, obteve-se um valor de IC_{50} de $6.055,8 \mu\text{g mL}^{-1}$ para a captação de radical DPPH, que está dentro da faixa reportada na literatura. Este resultado corroborou com o valor de potencial encontrado pelos ensaios voltamétricos, que foi de $0,89 \text{ V vs. NHE}$ (eletrodo normal de hidrogênio). Dessa forma, o óleo essencial foi classificado como um pró-oxidante. Com base nos ensaios eletroquímicos, todas as amostras apresentaram uma variação positiva nos valores de OCP, inclusive para amostras apenas com surfactante, indicando que esses compostos também podem atuar como inibidores anódicos. Contudo, para as medições de EIS, os corpos de prova preparados com o surfactante SDS apresentaram um comportamento contrário em relação às outras amostras. Para os revestimentos contendo a emulsão de OEO em CTAB e SB3-14, incorporados no polímero, verificou-se um aumento da R_t (resistência total) e uma redução da C_c (capacitância do revestimento), com destaque para a amostra Acronal S790 + SB3-14 + OEO, que apresentou o maior aumento da R_t . Com relação à eficiência de inibição, foi possível observar que os valores para as amostras contendo o OEO foram maiores que 99% em relação ao aço sem revestimento, indicando que o óleo essencial de orégano pode ser uma interessante alternativa no desenvolvimento de um revestimento capaz de retardar a corrosão metálica.

Palavras-chave: Óleo essencial de orégano. Surfactantes. Aço carbono. Propriedades anticorrosivas. Ensaios eletroquímicos.

ABSTRACT

Corrosion is characterized by a spontaneous process, causing the deterioration of a material in contact with a corrosive medium. It occurs from simultaneous chemical reactions of oxidation and reduction. In the first, there is a loss of electrons, while the second receives these negative particles that were released. Annually, many countries spend, on average, 3 to 4% of their GDP just to repair the damage caused by corrosion, given that it can have both economic and environmental implications. Thus, one of the ways to try to inhibit the corrosive process is the application of protective coatings. For this, it is necessary to find corrosion inhibitors that are environmentally safe, effective and low cost. In this work, we investigated the behavior of oregano essential oil (OEO) as a corrosion inhibitor candidate for obtaining water-based anticorrosive coatings, from the emulsification of OEO with sodium dodecyl sulfate (SDS), hexadecyltrimethylammonium bromide (CTAB) and N-Tetradecyl-N,N-dimethyl-3-ammonium-1-propanesulfonate (SB3-14). Therefore, using the DPPH (1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl) radical capture method and cyclic voltammetry measurements, the OEO antioxidant capacity was evaluated. In addition, electrochemical tests were performed, such as electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and open circuit potential (OCP), in order to verify the incorporation of oregano essential oil in a polymeric coating based on acrylic ester/styrene dispersed in water (Acronal S790) as a potential inhibitor of the corrosive process in carbon steel. As a result, an IC_{50} value of $6,055.8 \mu\text{g mL}^{-1}$ was obtained for DPPH radical capture, which is within the range reported in the literature. This result corroborated the potential value found by the voltammetric tests, which was 0.89 V vs. NHE (normal hydrogen electrode). Thus, the essential oil was classified as a pro-oxidant. Based on electrochemical tests, all samples showed a positive variation in OCP values, even for samples with surfactant only, indicating that these compounds can also act as anodic inhibitors. However, for the EIS measurements, the samples prepared with the SDS surfactant showed an opposite behavior in relation to the other samples. For the coatings containing the OEO emulsion in CTAB and SB3-14, incorporated into the polymer, there was an increase in R_t (total resistance) and a reduction in C_c (coating capacitance), with emphasis on the Acronal S790 + SB3-14 + OEO sample, which showed the highest R_t increase. Regarding the inhibition efficiency, it was possible to observe that the values for the samples containing the OEO were greater than 99% in relation to the uncoated steel, indicating that the essential oil of oregano can be an interesting alternative in the development of a coating capable of decrease metallic corrosion.

Keywords: Oregano essential oil. Surfactants. Carbon steel. Anticorrosive properties. Electrochemical assays.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Representação esquemática do processo de corrosão de uma placa metálica de liga ferro quando exposta a uma gota salina e ar atmosférico.....	15
Figura 2 – Ferrugem de coloração (A) preta e (B) laranja.	16
Figura 3 – Arranjo experimental para realização de medidas por espectroscopia de impedância eletroquímica.	19
Figura 4 – Diagrama de Nyquist, com seu circuito equivalente, indicando o efeito da impedância difusional.	19
Figura 5 – Diagrama de Bode representando a módulo da impedância e o ângulo de fase.	20
Figura 6 – Arranjo experimental para a determinação de potencial de circuito aberto.....	21
Figura 7 – Estrutura básica dos flavonoides.....	24
Figura 8 – Representação estrutural do (A) ácido gálico e do (B) ácido cafeico.....	25
Figura 9 – Representação estrutural do surfactante SDS.	28
Figura 10 – Representação estrutural do surfactante CTAB.	28
Figura 11 – Representação estrutural do surfactante SB3-14.....	28
Figura 12 – Estrutura molecular dos monômeros do polímero de éster acrílico/estireno.	29
Figura 13 – Célula eletroquímica utilizada para as análises de potencial de circuito aberto (OCP) e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS).	31
Figura 14 – Representação estrutural do (A) timol e do (B) carvacrol.	32
Figura 15 – Gráfico da absorvância em função do comprimento de onda para as diferentes concentrações de OEO a fim de avaliar a capacidade antioxidante do óleo pela captação de radical DPPH.	33
Figura 16 – Voltamograma obtido para a análise (—) Branco (diclorometano contendo 0,05 mol L ⁻¹ de n-Bu ₄ NPF ₆ como eletrólito) (—) 0,94 mg mL ⁻¹ de OEO obtidos com velocidade de varredura de 100 mV s ⁻¹ , empregando eletrodo de carbono vítreo (trabalho), platina (contra eletrodo) e Ag/Ag ⁺ (referência).	35
Figura 17 – Voltamogramas cíclicos para os padrões ácido ascórbico e BHT em acetonitrila contendo 0,05 mol L ⁻¹ de n-Bu ₄ NPF ₆ como eletrólito obtidos com velocidade de varredura de 100 mV s ⁻¹ , empregando eletrodo de carbono vítreo (trabalho), platina (contra eletrodo) e Ag/Ag ⁺ (referência).	36
Figura 18 – Formulação da emulsão com 23,5 mg mL ⁻¹ de OEO em (a) SDS, (b) CTAB e (c) SB3-14, após o período de agitação de 24 h.....	38

Figura 19 – Placas de aço (1) antes da aplicação dos revestimentos anticorrosivos e após a aplicação de (2a) Acronal S790, (2b) Acronal S790 + CTAB, (2c) Acronal S790 + CTAB + OEO, (2d) Acronal S790 + SB3-14, (2e) Acronal S790 + SB3-14 + OEO, (2f) Acronal S790 + SDS, (2g) Acronal S790 + SDS + OEO.	39
Figura 20 – Diagrama de Nyquist para as diferentes composições de CTAB imersas em NaCl 3,5% (m/v).	41
Figura 21 – Diagrama de Bode módulo para as diferentes composições de CTAB imersas em NaCl 3,5% (m/v).	42
Figura 22 – Diagrama de Nyquist para as diferentes composições de SB3-14 imersas em NaCl 3,5% (m/v).	42
Figura 23 – Diagrama de Bode módulo para as diferentes composições de SB3-14 imersas em NaCl 3,5% (m/v).	43
Figura 24 – Diagrama de Nyquist para as diferentes composições de SDS imersas em NaCl 3,5% (m/v).	43
Figura 25 – Diagrama de Bode módulo para as diferentes composições de SDS imersas em NaCl 3,5% (m/v).	44
Figura 26 – (A) Circuito equivalente utilizado para interpretar os diagramas de impedância eletroquímica obtidos para o aço sem revestimento e aço revestido. (B) Modelo de interpretação da interface do metal revestido e imerso em solução de NaCl 3,5% (m/v) empregando o circuito equivalente proposto.	45

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição das amostras preparadas.	29
Tabela 2 – Atividade antioxidante do óleo essencial pela captação de radical DPPH.	34
Tabela 3 – Resultados do estudo de estabilidade preliminar das formulações obtidas com 14,1 mg mL ⁻¹ , 23,5 mg mL ⁻¹ e 47,0 mg mL ⁻¹ de OEO em SDS, CTAB e SB3-14, após o período de agitação de 24 h.	37
Tabela 4 – Valores de OCP para aço carbono com diferentes revestimentos em meio de NaCl 3,5% (m/v).	40
Tabela 5 – Valores de resistência total (R _t) e da capacitância dos revestimentos (C _c) dos revestimentos para as amostras avaliadas.	46
Tabela 6 – Valores de eficiência de inibição (E%) para as diferentes composições estudadas em relação ao aço sem revestimento.	48

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AA% - atividade antioxidante

Ag/AgCl - referência de prata/cloreto de prata

BHT - butilhidroxitolueno

C_c - capacitância dos revestimentos

CMC - concentração micelar crítica

CPE - elemento de fase constante, do inglês “constant phase element”

CPE_c - capacitor não ideal do revestimento

CPE_{dl} - capacitor não ideal da dupla camada

CTAB - brometo de hexadeciltrimetilamônio

EIS - espectroscopia de impedância eletroquímica, do inglês “electrochemical impedance spectroscopy”

DPPH - radical 1,1-difenil-2-picril hidrazil

E % - eficiência de inibição

HLB - balanço hidrofílico lipofílico, do inglês “hydrophilic lipophilic balance”

IC₅₀ - concentração necessária para atingir 50% de atividade antioxidante

NHE - eletrodo normal de hidrogênio, do inglês “normal hydrogen electrode”

n-Bu₄NPF₆ - hexafluorofosfato de tetrabutilamônio

OCP - potencial de circuito aberto, do inglês “open circuit potential”

OEO - óleo essencial de orégano

R_c - resistência do revestimento

R_{ct} - resistência à transferência de carga

R_s - resistência da solução

R_t - resistência total

SB3-14 - N-Tetradecil-N,N-dimetil-3-amônio-1-propanossulfonato

SDS - dodecil sulfato de sódio

$-Z''$ - impedância imaginária

Z' - impedância real

$|Z|$ - módulo de impedância

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	14
2.1	CORROSÃO.....	14
2.2	IMPACTOS SOCIAIS.....	16
2.3	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	17
2.3.1	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica	18
2.3.2	Potencial de circuito aberto	20
2.4	REVESTIMENTOS	21
2.5	INIBIDORES DE CORROSÃO.....	22
2.5.1	Óleos essenciais como inibidores de corrosão	25
3	OBJETIVOS	26
3.1	OBJETIVO GERAL.....	26
3.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	26
4	METODOLOGIA	26
4.1	ESTUDO DA CAPACIDADE ANTIOXIDANTE DO ÓLEO ESSENCIAL.....	26
4.1.1	Medida da capacidade de captação de radical DPPH	26
4.1.2	Medidas voltamétricas para avaliar capacidade antioxidante	27
4.2	EMULSÕES	27
4.3	OBTENÇÃO DE UM REVESTIMENTO ANTICORROSIVO	28
4.3.1	Preparo das amostras	28
4.3.2	Tratamento da superfície	30
4.3.3	Deposição do revestimento anticorrosivo	30
4.4	INVESTIGAÇÃO ELETROQUÍMICA DA CAPACIDADE INIBIDORA DO REVESTIMENTO	30
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	32

5.1 CAPACIDADE ANTIOXIDANTE DO ÓLEO ESSENCIAL	32
5.1.1 Captação de radical DPPH	32
5.1.2 Medidas voltamétricas.....	34
5.2 ESTABILIDADE DAS EMULSÕES	36
5.3 OBTENÇÃO DO REVESTIMENTO ANTICORROSIVO	38
5.4 INVESTIGAÇÃO ELETROQUÍMICA.....	39
5.4.1 Potencial de Circuito Aberto (OCP)	39
5.4.2 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS).....	41
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	48
PERSPECTIVAS.....	49
REFERÊNCIAS	50
APÊNDICE A - Material de divulgação científica	56

1 INTRODUÇÃO

A corrosão consiste em um processo espontâneo caracterizado pela deterioração de um material, sendo ele metálico ou não, quando exposto a um meio corrosivo. A interação que acontece entre o ambiente e o material pode modificar importantes propriedades do mesmo e muitas vezes inviabilizar a sua aplicação (GENTIL, 2017). Os mecanismos da corrosão ocorrem a partir de reações químicas de oxidação e redução. Nas reações de oxidação, há uma perda de elétrons, ou seja, eles são liberados e recebidos pelo processo de redução. Por isso, tratam-se de reações simultâneas que não existem de forma isolada (LACERDA, 2015).

Os prejuízos decorrentes dos processos corrosivos atingem diversas áreas, causando impactos sociais, econômicos e ambientais. Estima-se que 25% da produção mundial de aço tem a função de reparar os danos causados pela corrosão, o que, além de causar implicações econômicas, apresenta impacto direto sobre o meio ambiente (LACERDA, 2015). Anualmente, o custo global da corrosão equivale a 3-4% do PIB mundial e isso não é diferente no Brasil. Estima-se que os custos anuais voltados aos reparos de danos causados pelo processo corrosivo em território nacional ficam em torno de 3,5% do PIB do país (SHANG; ZHU, 2021; LACERDA, 2015). Dessa forma, compreende-se a importância de buscar soluções que minimizem o uso de recursos naturais escassos, além de prezar pelos impactos causados ao meio ambiente.

Nesse sentido, surgem tecnologias como a aplicação de revestimentos protetores, que formam camadas de materiais orgânicos, inorgânicos ou metálicos, a fim de recobrir a superfície que se deseja proteger contra a deterioração causada pelo processo corrosivo. Estes revestimentos apresentam essa tendência de retardar o início da corrosão pela capacidade de resistir a fatores como água, clima, abrasão, produtos químicos e elevadas temperaturas (ZIMMERMANN, 2019; AL-MOUBARAKI; OBOT, 2021). Com base nisso, uma opção economicamente viável é fazer o uso de inibidores de corrosão que são substâncias que, quando usadas em baixas concentrações em um meio corrosivo, formam um filme que impede a substância corrosiva de entrar em contato com a superfície metálica exposta, reduzindo a taxa de corrosão (DOLABELLA, 2016). No entanto, é preciso levar em consideração que a maioria dos inibidores de corrosão tradicionais apresentam compostos orgânicos em sua composição que são prejudiciais ao meio ambiente. Dessa forma, ao trabalhar com inibidores é preciso considerar não só a sua eficiência e custo, mas também o impacto ambiental que ele pode causar (SHANG; ZHU, 2021).

Tendo isso em vista, torna-se necessário encontrar inibidores de corrosão que sejam ambientalmente seguros. Nessa busca, emulsões contendo óleo essencial com caráter inibidor surgem como potenciais candidatos na inibição contra o processo corrosivo (ANDREANI *et al.*, 2016). Dessa forma, a partir de ensaios eletroquímicos, o presente trabalho almeja investigar a incorporação de óleo essencial de orégano (OEO) em revestimento polimérico como inibidor do processo corrosivo em aço carbono.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 CORROSÃO

O processo de corrosão pode apresentar diferentes definições, entretanto os conceitos sempre convergem para o fato de que a corrosão é caracterizada pela deterioração de um material, sendo ele metálico ou não, quando exposto a um ambiente corrosivo, sem necessariamente estar associada a um esforço mecânico. Em geral, trata-se de um processo espontâneo, fazendo com que a interação entre o material e o meio que ele está inserido cause modificações prejudiciais ao mesmo, alterando importantes propriedades dos materiais e muitas vezes inviabilizando sua aplicação (GENTIL, 2017).

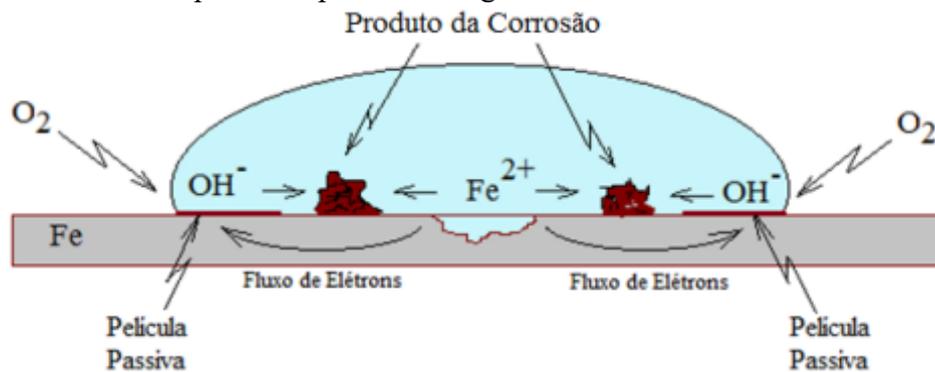
Pode-se caracterizar a corrosão de duas formas de acordo com a ação do meio sobre o material. A primeira é a corrosão eletroquímica, processo em que a deterioração do material é realizada na presença de água, sendo o mais frequente na natureza. O segundo tipo é a corrosão química, cujo processo é caracterizado pela ausência de água, devido à interação direta do metal com o meio corrosivo que ele está inserido (FINAMORE, 2016).

A fim de entender os mecanismos do processo corrosivo, é importante ter clareza de que o mesmo ocorre a partir de reações químicas de oxidação e redução em regiões anódicas e catódicas, respectivamente. Nas reações de oxidação, há uma perda de elétrons, ou seja, eles são liberados e, conseqüentemente, absorvidos pela região catódica, onde há um aumento dessas partículas de carga negativa. Ou seja, a espécie que cede um ou mais elétrons sofre oxidação, enquanto que o outro componente ou região que recebe esses elétrons sofre um processo de redução. Por isso, tratam-se de reações simultâneas que não existem de forma isolada (LACERDA, 2015). Um exemplo clássico de corrosão é a formação da ferrugem, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (GENTIL, 2017; LACERDA, 2015). Na Figura 1, observa-se uma placa de ferro exposta a um meio corrosivo (água e ar atmosférico), causando a deterioração do material.

Na região central da placa de ferro, ocorre a reação anódica, ou seja, há a formação de íons ferrosos (Fe^{2+}), juntamente com a liberação de elétrons, caracterizando uma reação de oxidação, conforme indicado na Equação 1.

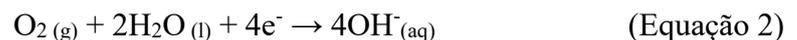


Figura 1– Representação esquemática do processo de corrosão do uma placa metálica de liga ferro quando exposta a uma gota salina e ar atmosférico.

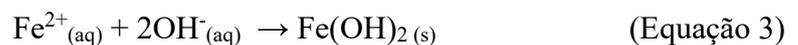


Fonte: LACERDA (2015)

Por outro lado, nas extremidades da gota salina ocorre a reação de redução, em que os elétrons são transferidos da placa metálica para o oxigênio molecular (O_2) através da migração dos mesmos pela chapa metálica, conforme indicado na Equação 2.

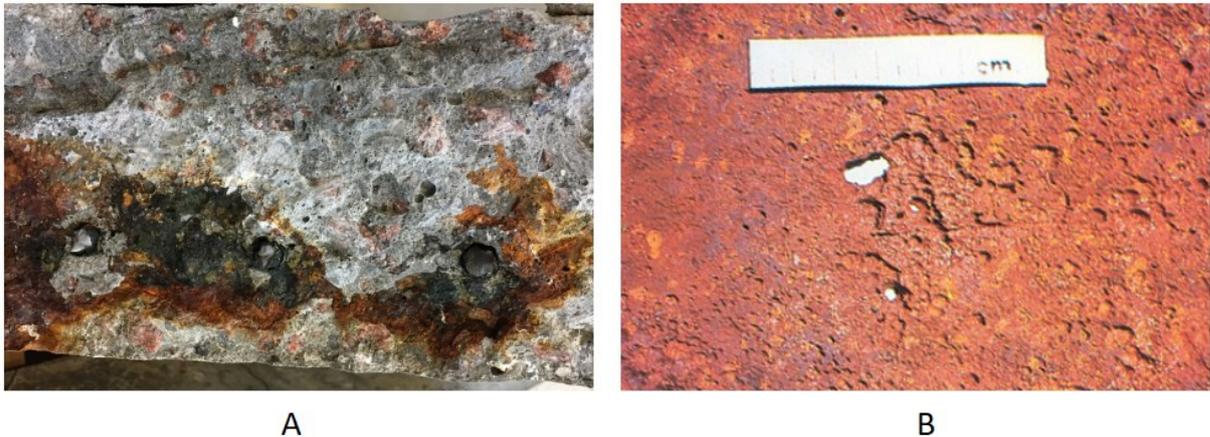


Ao passo em que as reações vão se processando, os íons OH^{-} , gerados no processo de redução, migram para a região anódica, e os íons Fe^{2+} para a região catódica. Nesse caso, irá se formar, então, o intermediário chamado hidróxido ferroso, indicado na Equação 3.



Dependendo do teor de oxigênio, pode-se obter dois produtos finais nesse processo espontâneo. Em casos em que o teor de oxigênio é baixo, forma-se Fe_3O_4 de coloração preta (Figura 2A). Por outro lado, quando o teor de oxigênio é elevado, o hidróxido ferroso forma $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ de cor laranja (Figura 2B), que é a ferrugem mais conhecida popularmente (LACERDA, 2015).

Figura 2 – Ferrugem de coloração (A) preta e (B) laranja.



Fonte: BERROCAL (2017); GENTIL (2017)

Como o processo corrosivo ocorre devido às reações eletroquímicas, o ar atmosférico é um dos meios mais comuns para que a corrosão aconteça. Além dele, chuvas, aquíferos, soluções aquosas e a água do mar são exemplos de ambientes que estão fortemente associados aos problemas envolvendo a corrosão (FINAMORE, 2016). Nesse sentido, inúmeros são os impactos causados pelos processos corrosivos, atingindo setores de segurança, economia e, claro, a natureza.

2.2 IMPACTOS SOCIAIS

Os problemas relacionados à corrosão atingem diversos âmbitos e são bastante frequentes. Dentre os exemplos mais impactados pelo processo corrosivo, pode-se citar as indústrias petrolífera, química, de construção civil, além de meios de transporte como o marítimo, ferroviário e aéreo. O setor cultural também é afetado com a corrosão que atinge monumentos históricos e esculturas (GENTIL, 2017).

Os prejuízos oriundos dos processos de degradação corrosiva atingem diversas áreas, causando perdas incalculáveis. No entanto, não se tratam apenas de perdas imediatas, mas sim de consequências que podem surgir a longo prazo. Como perdas diretas, pode-se citar os custos para substituição de peças de equipamentos que sofreram corrosão, assim como para fazer a manutenção do processo de proteção. Por outro lado, quando surgem questões como contaminação e perda de produtos, redução da eficiência do processo, paralisações acidentais, pode-se perceber que as consequências a longo prazo podem ser bastante impactantes. Com os exemplos abordados, nota-se que esses impactos não atingem somente o setor econômico. A corrosão pode ocorrer em partes críticas de aviões e pontes, por exemplo, colocando em risco

a vida de seres humanos. Danos ao meio ambiente também surgem como resultado do processo corrosivo, isso porque podem ocorrer vazamentos em tubulações de transporte de combustíveis, por exemplo, poluindo solos, lençóis freáticos, rios e mares (GENTIL, 2017). Além disso, chama a atenção a elevada extração de minerais para repor o material deteriorado, estima-se que 25% da produção mundial de aço tem a função de reparar os danos causados pela corrosão, o que também apresenta impacto direto sobre o meio ambiente (LACERDA, 2015).

Voltando os olhares para os impactos causados no setor econômico, os gastos com materiais para reparar danos decorrentes da corrosão são bastante alarmantes. No ano de 2013, estimou-se que o custo global da corrosão foi de 2,5 trilhões de dólares, o equivalente a 3-4% do PIB mundial (AL-MOUBARAKI; OBOT, 2021). No entanto, o quadro não foi revertido, segundo Shang e Zhu (2021), este valor continua a ser gasto anualmente para reparar os problemas causados pela corrosão no mundo. A perda econômica anual da China causada pela corrosão, por exemplo, é de, aproximadamente, 2,3 trilhões de yuans (moeda chinesa), o que equivale a 3,3% do PIB do país (SHANG; ZHU, 2021). Trazendo essa questão para o Brasil, estima-se que os custos relacionados aos reparos de danos causados pela corrosão em território nacional ficam em torno de 3,5% do PIB do país (LACERDA, 2015).

Diante do exposto, observa-se como os recursos ambientais e econômicos de um país vêm sendo empregados para reparar os prejuízos causados pelo processo corrosivo. Nesse sentido, torna-se necessário encontrar soluções tecnológicas, econômicas e ambientais acessíveis para minimizar o uso de recursos naturais e que não sejam prejudiciais ao meio ambiente (FINAMORE, 2016).

2.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

A corrosão consiste em processos químicos e eletroquímicos que acontecem quando a superfície do material é exposta a ambientes agressivos. Nesse sentido, busca-se estudar os mecanismos que atuam na deterioração do material em questão, como solucionar essa problemática e garantir uma proteção eficiente àquilo que se tem interesse. A fim de se cumprir com esses propósitos e obter conhecimento a respeito de novos materiais em ambientes corrosivos, são utilizadas técnicas eletroquímicas específicas, bem como técnicas modernas de análise de superfície (DOLABELLA, 2016).

Para o estudo da corrosão, as técnicas eletroquímicas são bastante utilizadas, pois elas geram informações a respeito da cinética das reações de corrosão de forma mais rápida do que outras técnicas – gravimétricas tradicionais, por exemplo. Dessa forma, é possível obter dados

de taxas de corrosão de metais em ambientes corrosivos específicos, além de avaliar a eficiência de inibidores frente ao processo corrosivo. Ou seja, métodos eletroquímicos controlados permitem a caracterização das propriedades de corrosão dos metais quando expostos a diferentes soluções eletrolíticas (DOLABELLA, 2016; WOLYNEC, 2003).

2.3.1 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

As técnicas de análise podem ser classificadas como destrutivas quando o material sofre alterações durante os estudos, como é o caso de ensaios gravimétricos. Por outro lado, quando se consegue utilizar o mesmo corpo de prova para diferentes testes dentro de intervalos de tempo distintos, tem-se técnicas de caracterização não destrutivas, como a espectroscopia de impedância eletroquímica, por exemplo (DOLABELLA, 2016).

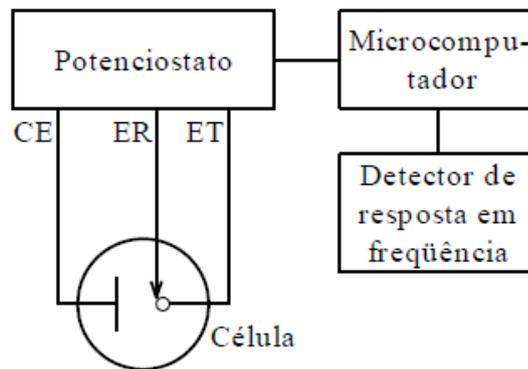
Esse tipo de análise é caracterizado pela aplicação de um potencial de corrente alternada com valores de frequência distintos ao invés de um potencial de eletrodo com corrente contínua. Nesse sentido, este método apresenta algumas vantagens como a não perturbação das propriedades do eletrodo devido a utilização de sinais muito pequenos, a resistência de polarização e a capacitância da dupla camada serem grandezas capazes de serem determinadas em uma mesma medida, a possibilidade de realizar estudos de reações e taxas de corrosão em meios de baixa condutividade (WOLYNEC, 2003) e o fornecimento tanto de informações sobre a cinética do processo, através da velocidade de corrosão, como de dados acerca do mecanismo de controle eletroquímico, indicando se o processo corrosivo se dá por difusão, ativação ou concentração (RIBEIRO; SOUZA; ABRANTES, 2015).

A espectroscopia de impedância eletroquímica consiste em realizar medidas nas quais a interface metal/eletrolito é caracterizada pela combinação de elementos de circuito elétricos passivos, ou seja, indutância, capacitância e resistência, trabalhando no domínio da frequência (RIBEIRO; SOUZA; ABRANTES, 2015; DOLABELLA, 2016). Para isso, as medidas dessa técnica são interpretadas com base nos dados de impedância de um circuito elétrico equivalente (Figura 4) mais ou menos elaborado que pode representar o comportamento do material no que tange a dificuldade que um sinal elétrico (potencial ou corrente) encontra ao percorrer este circuito (RIBEIRO; SOUZA; ABRANTES, 2015).

As medidas analisadas nesta técnica podem ser realizadas de acordo com o sistema experimental apresentado na Figura 3, em que são utilizados três eletrodos. O contra eletrodo é representado por CE, o eletrodo de referência por ER e o eletrodo de trabalho por ET. Programada pelo microcomputador, a corrente alternada, com uma determinada frequência, é

aplicada no eletrodo de trabalho através do potenciostato e a resposta é recebida pelo detector de resposta em frequência que, por sua vez, encaminha os dados obtidos ao microcomputador para que eles sejam processados e analisados (WOLYNEC, 2003).

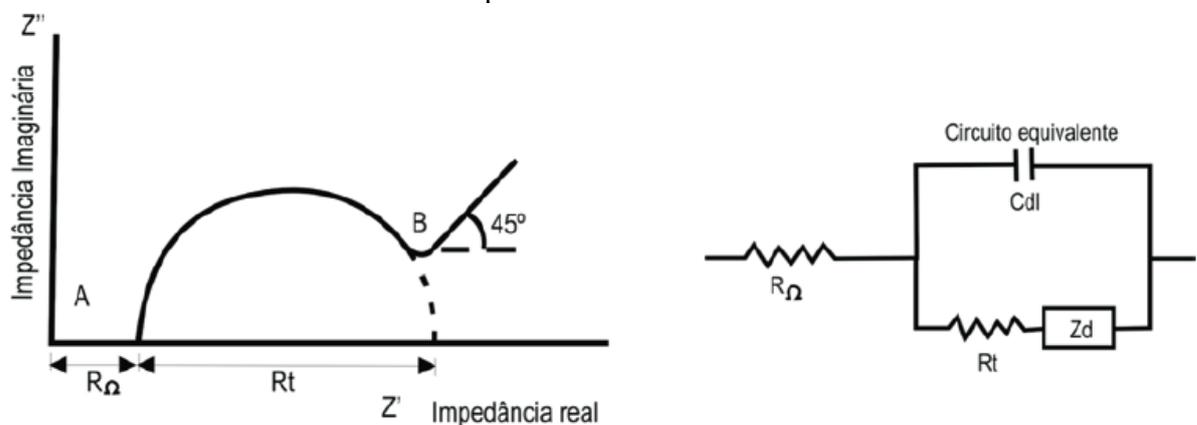
Figura 3 – Arranjo experimental para realização de medidas por espectroscopia de impedância eletroquímica.



Fonte: WOLYNEC (2003)

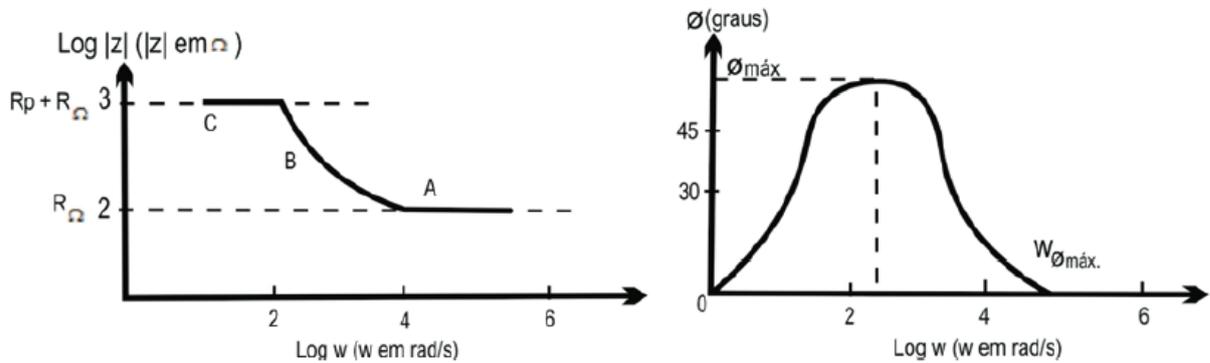
A resposta decorrente da corrente alternada aplicada pelo potenciostato é recebida por duas representações gráficas. Uma delas é o diagrama de Nyquist (Figura 4), que é uma curva do negativo da impedância imaginária ($-Z''$) em função da impedância real (Z'). A outra é o diagrama de Bode (Figura 5), em que são relacionados os dados do módulo da impedância e do ângulo de fase (defasagem da corrente em relação ao potencial) em função do logaritmo da frequência aplicada (DOLABELLA, 2016).

Figura 4 – Diagrama de Nyquist, com seu circuito equivalente, indicando o efeito da impedância difusional.



Fonte: RIBEIRO; SOUZA; ABRANTES (2015)

Figura 5 – Diagrama de Bode representando a módulo da impedância e o ângulo de fase.



Fonte: RIBEIRO; SOUZA; ABRANTES (2015)

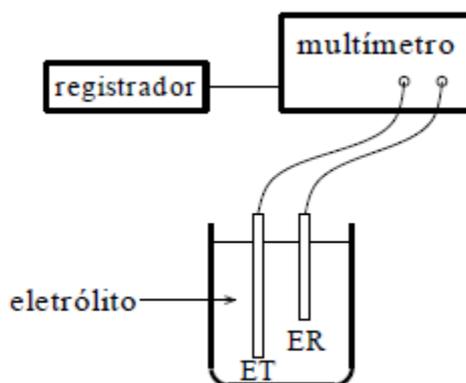
A partir desses gráficos, é possível obter dados acerca da resistência de polarização e a capacitância da dupla camada. Além disso, propriedades do sistema, como reatividade da interface, resistividade do filme protetor, adesão e a presença de defeitos também podem ser mensuradas, o que é de extrema importância para a análise e estudo de inibidores de corrosão (DOLABELLA, 2016).

2.3.2 Potencial de circuito aberto

A medida de potencial de circuito aberto, ou potencial de corrosão, também é classificada como não destrutiva. Como se trata de um potencial assumido pelo metal em estudo, é um parâmetro eletroquímico relativamente fácil de se determinar experimentalmente. Isso porque basta analisar a medida direta do potencial de equilíbrio desse metal (eletrodo de trabalho) frente a um eletrodo de referência, em função do tempo de imersão em um eletrólito de pH e concentração conhecidos (ZIMMERMANN, 2019; WOLYNEC, 2003).

Para obtenção do potencial de corrosão deve-se montar um sistema de medida potenciométrica, conforme ilustrado na Figura 6. Nesse arranjo experimental, o eletrodo de trabalho (ET) e o eletrodo de referência (ER) apresentam suas extremidades conectadas diretamente a um multímetro de alta impedância, evitando assim o consumo apreciável de corrente elétrica no sistema, tornando possível a medição do potencial do eletrodo em condição de equilíbrio. Quando se quer verificar o valor desse potencial medido ao longo do tempo, convém conectar um registrador ao multímetro para analisar justamente a variação que pode ocorrer (WOLYNEC, 2003).

Figura 6 – Arranjo experimental para a determinação de potencial de circuito aberto.



Fonte: WOLYNEC (2003)

Nessa técnica, o potencial medido deve ser comparado com os valores disponíveis na literatura para o substrato em questão, ou seja, com os potenciais das reações de redução e oxidação. Com base nisso, é possível analisar se a corrosão está ocorrendo sob controle catódico, anódico ou combinado, bem como as possíveis alterações neste comportamento. Sendo assim, a interpretação dos mecanismos de corrosão/proteção e o processo determinante da velocidade da reação torna-se viável, haja vista as informações que se tem acerca da interação entre o substrato e o inibidor (ZIMMERMANN, 2019; VERGÉS, 2005).

2.4 REVESTIMENTOS

O uso de metais que sofrem corrosão é possível graças à aplicação de algumas técnicas de retardamento do processo corrosivo, fazendo com que os materiais tenham uma vida útil maior. Esses métodos podem atuar removendo um dos componentes necessários para que a corrosão aconteça, isto é, o ânodo, cátodo, eletrólito ou circuito metálico. Uma dessas técnicas é a aplicação de revestimentos protetores, que formam camadas de materiais orgânicos, inorgânicos ou metálicos, recobrando a superfície que se deseja proteger (ZIMMERMANN, 2019).

A capacidade do revestimento de melhorar a resistência do metal frente ao processo corrosivo é caracterizada por algumas propriedades. Dentre elas, destaca-se a capacidade de resistir à água, clima, abrasão, produtos químicos, fungos e bactérias e elevadas temperaturas. Nesse sentido, os revestimentos podem ser divididos em três grupos principais, dependendo do material utilizado: orgânico, inorgânico e metálico (AL-MOUBARAKI; OBOT, 2021).

Os revestimentos metálicos podem ser utilizados com diferentes finalidades na proteção contra a corrosão, desde a proteção por cromagem, através do cromo, a funções

decorativas, utilizando-se de ouro e prata, por exemplo. A atuação dos revestimentos metálicos frente ao processo corrosivo consiste na formação de películas protetoras de óxidos ou hidróxidos através de reações com os compostos oxidantes presentes no ambiente corrosivo (GENTIL, 2017).

Os revestimentos não metálicos são subdivididos em inorgânicos e orgânicos. O primeiro grupo consiste naqueles cuja composição é feita de compostos inorgânicos. Estes são depositados ou formados diretamente sobre a superfície metálica que se deseja proteger. Ou seja, esses revestimentos são obtidos por reações químicas entre o material da superfície em questão e o meio corrosivo a que a mesma está exposta. Dessa forma, os produtos formados nessas reações protegem a superfície metálica contra a corrosão. Os revestimentos mais utilizados desse grupo são vidros, porcelanas, esmaltes vitrosos, óxidos, cimentos, carbetos, boretos e nitretos (GENTIL, 2017).

O segundo grupo dos revestimentos não metálicos é formado pelos compostos orgânicos e, nesse caso, majoritariamente, por polímeros (tintas). A aplicação de tintas ou processos de pintura é uma técnica muito utilizada na proteção anticorrosiva, tendo em vista as vantagens que ela apresenta: custo-benefício satisfatório, auxílio na identificação de fluidos em tubulações e reservatórios, impermeabilização, impossibilidade de incrustação de microrganismos marinhos em cascos de embarcações, maior ou menor absorção de calor, dependendo do uso correto das cores, entre outras (GENTIL, 2017).

Um revestimento polimérico, por exemplo, é capaz de formar uma barreira física entre o material e o ambiente, de forma a retardar o acesso e a difusão de espécies corrosivas, bem como evitar o contato direto do eletrólito com o material, prolongando a sua vida útil. Enquanto esse processo é limitado, a corrosão não ocorre. No entanto, um revestimento pode ter a sua eficiência comprometida devido a danos mecânicos e a presença de defeitos como poros, por exemplo, fazendo com que, ao passar do tempo, o material comece a sofrer corrosão (ZIMMERMANN, 2019).

2.5 INIBIDORES DE CORROSÃO

Uma opção economicamente viável de se controlar a corrosão é fazer o uso de inibidores. Os inibidores de corrosão são substâncias que, quando usadas em baixas concentrações em um ambiente corrosivo, reduzem a taxa de corrosão, formando um filme que impede que a substância corrosiva entre em contato com a superfície metálica exposta, ou, pelo menos, retarda o início do processo corrosivo. A eficácia de um inibidor de corrosão é baseada

no fenômeno da adsorção, passivação ou camada superficial (AL-MOUBARAKI; OBOT, 2021; DOLABELLA, 2016).

Com base no mecanismo de ação eletroquímica, os inibidores podem ser classificados em anódicos, catódicos ou mistos. Os inibidores de corrosão anódicos são assim caracterizados justamente pela polarização das regiões anódicas do metal, ou seja, é formado um filme aderente, insolúvel e de alta resistividade elétrica sobre a superfície metálica, elevando o potencial do metal. De forma análoga, os inibidores catódicos polarizam as regiões catódicas do metal, diminuindo o potencial do mesmo, devido à redução do fluxo de elétrons nessas regiões em que o inibidor atuou. Os inibidores de corrosão mistos são aqueles formados tanto por inibidores anódicos como catódicos, formando filmes protetores nas duas regiões em que cada um atua separadamente (CARDOSO, 2005; SHANG; ZHU, 2021).

Para que os inibidores sejam empregados de forma satisfatória, é necessário levar em consideração alguns aspectos. Conhecer as causas da corrosão no sistema é importante para que se possa verificar se os problemas podem ou não ser solucionados com o emprego dos inibidores. O custo da utilização dos mesmos também é de suma importância, a fim de se observar se há prejuízos ou não quando comparado às perdas causadas pela corrosão em si. Outro aspecto que merece atenção em relação às propriedades e os mecanismos de ação dos inibidores empregados, visando a sua compatibilidade com a superfície metálica que se deseja proteger, bem como o processo que está sendo empregado para isso. Por fim, deve-se levar em consideração as condições adequadas de adição e controle dos inibidores utilizados a fim de se evitar possíveis efeitos tóxicos, ação poluente caso não seja feito um tratamento prévio dos despejos, além de outros inconvenientes (GENTIL, 2017).

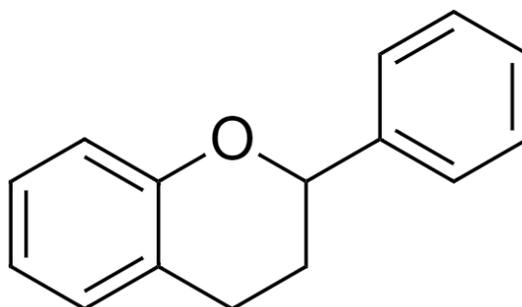
Nesse sentido, deve-se destacar que a maioria dos inibidores de corrosão tradicionais são formados por compostos orgânicos que prejudicam significativamente o meio ambiente. Dessa forma, a seleção de inibidores deve levar em consideração não só a eficiência e o custo do mesmo, mas também o impacto ambiental que ele pode causar (SHANG; ZHU, 2021). Nessa busca por inibidores que não agridam o meio ambiente, diversos produtos naturais passaram a ser estudados. Isso porque os seus extratos contêm compostos orgânicos capazes de serem utilizados na formulação de inibidores de corrosão, além de, geralmente, apresentarem um menor custo, uma fácil obtenção e serem uma fonte renovável e ecologicamente apropriada (FERNANDES *et al.*, 2019).

Com base nisso, extratos naturais de plantas surgem como potenciais inibidores de corrosão pelo fato de apresentarem substâncias antioxidantes em sua composição capazes de

retardar o processo corrosivo, como os compostos polifenólicos. Fernandes e colaboradores (2019) argumentam que os compostos polifenólicos apresentam propriedades que favorecem a interação com a superfície metálica, fazendo com que o processo de adsorção com o inibidor seja efetivo. Além disso, muitos processos de oxidação indesejados envolvem a presença de radicais livres e essa propriedade antioxidante dos compostos polifenólicos funciona justamente como sequestradores de radicais e, em certos momentos, como quelantes de metais (ROCHA, 2013).

Dentro dessa classe dos compostos polifenólicos encontram-se os flavonoides, cuja estrutura básica está representada na Figura 7. Os flavonoides constituem um grupo de pigmentos naturais com várias estruturas fenólicas e são amplamente estudados devido às suas propriedades antioxidantes. Pesquisas com esses compostos são bastante realizadas também pelo fato de eles apresentarem uma grande variação de combinações de grupos metil e hidroxila como substituintes químicos básicos. Batista (2021) argumenta que quanto mais grupos hidroxilas, maior a atividade antioxidante do flavonoide.

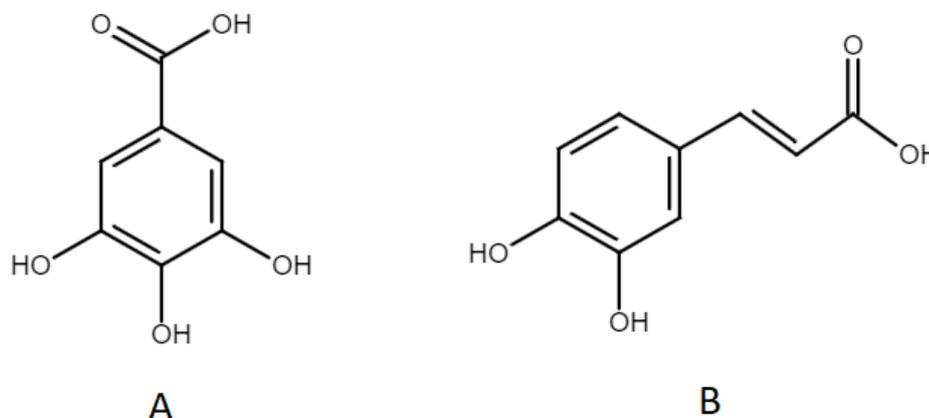
Figura 7 – Estrutura básica dos flavonoides.



Fonte: Autor (2022)

Os compostos fenólicos podem ser classificados ainda com base nos derivados de ácido benzoico e ácido cinâmico. Dentro desses grupamentos, destaca-se o ácido gálico e o ácido cafeico, respectivamente, como potenciais compostos constituintes de inibidores de corrosão. O ácido gálico, cuja estrutura está representada na Figura 8A, possui um forte potencial de redução, propriedade que permite a sua adsorção na superfície do metal, atuando na inibição da corrosão (KENY *et al.*, 2008). O ácido cafeico, representado na Figura 8B, atua como um inibidor de oxidação, reduzindo a região de reação catódica e modificando a energia de ativação da reação anódica (FANG; SUGANTHAN; RAMASAMY, 2019).

Figura 8 – Representação estrutural do (A) ácido gálico e do (B) ácido cafeico.



Fonte: Autor (2022)

2.5.1 Óleos essenciais como inibidores de corrosão

Na tentativa de encontrar inibidores de corrosão que sejam ambientalmente seguros e prontamente disponíveis, o uso de produtos naturais, como os óleos essenciais, tem sido cada vez mais explorado. Esses óleos são substâncias orgânicas aromáticas líquidas, altamente concentradas em produtos vegetais que são encontrados naturalmente em várias partes das plantas. O líquido é obtido majoritariamente por extração a vapor, extração mecânica ou destilação seca (ANDREANI *et al.*, 2016; BATHILY *et al.*, 2021).

A eficácia de inibidores de corrosão constituídos por óleo essencial está relacionada a sua composição fitoquímica, que incluem uma porção apolar, hidrofóbica, formada por moléculas de hidrocarbonetos e uma parte polar, hidrofílica, que apresenta um ou mais grupos funcionais. Dessa forma, esses compostos orgânicos podem se adsorver na superfície do metal, bloqueando os sítios ativos e, assim, reduzir a taxa de corrosão (ANDREANI *et al.*, 2016).

Devido à complexidade atribuída a estrutura desses óleos essenciais, é relativamente difícil atribuir o efeito inibidor a um determinado constituinte do composto. A eficácia desses extratos contra o processo corrosivo pode estar relacionada a uma molécula em específico, podendo ser o composto majoritário, ou a um efeito sinérgico do extrato como um todo. A eficiência na inibição da corrosão desses compostos também está intimamente ligada com a presença de átomos de oxigênio em grupos funcionais e elétrons π do anel aromático, características essas de inibidores de corrosão típicos (ZNINI, 2019).

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

O presente trabalho tem como objetivo investigar a incorporação de óleo essencial de orégano em revestimento polimérico como inibidor do processo corrosivo em aço carbono.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Investigar o comportamento antioxidante do óleo essencial de orégano por diferentes metodologias (espectrofotométrica e eletroquímica);
- Obter uma emulsão de óleo essencial em água a fim de incorporá-la em um revestimento polimérico à base de água;
- Avaliar o comportamento anticorrosivo do revestimento com óleo essencial sobre aço carbono;
- Empregar ensaios eletroquímicos para a avaliação da eficiência do revestimento anticorrosivo;
- Desenvolver um material de divulgação científica relacionado com a temática de corrosão.

4 METODOLOGIA

4.1 ESTUDO DA CAPACIDADE ANTIOXIDANTE DO ÓLEO ESSENCIAL

O inibidor escolhido foi o óleo essencial de orégano (OEO) (Sigma Aldrich) cedido pela Prof^ª. Dr^ª. Larissa Nardini Carli da UFSC Campus Blumenau.

4.1.1 Medida da capacidade de captação de radical DPPH

Para a realização dos ensaios antioxidantes foram preparadas quatro soluções de OEO diluído em etanol absoluto (Anidrol) com concentrações de 18,78 mg mL⁻¹, 37,56 mg mL⁻¹, 75,12 mg mL⁻¹ e 150,2 mg mL⁻¹. A determinação da capacidade antioxidante foi realizada empregando a medida da extinção da absorção do radical 1,1-difenil-2-picril hidrazil (DPPH) (Sigma-Aldrich) em 515 nm, utilizando um espectrofotômetro UV-VIS 1800 (Shimadzu) (CANSIAN *et al.*, 2010). Para a análise, 50 µL da mistura do óleo diluído em etanol foram adicionados em 1450 µL de uma solução etanólica de DPPH 0,1 mmol L⁻¹, deixando-se reagir no escuro por 30 minutos. As concentrações de OEO foram calculadas considerando a sua densidade de 0,939 g mL⁻¹ a 25 °C (Sigma-Aldrich). Tendo em vista que cada volume de OEO

(10 μL , 20 μL , 40 μL e 80 μL) foi diluído em 0,5 mL de etanol absoluto, e depois foram empregados 50 μL dessa solução com 1450 μL de DPPH, a concentração de OEO em cada ensaio corresponde a 626,0 $\mu\text{g mL}^{-1}$, 1.252,0 $\mu\text{g mL}^{-1}$, 2.504,0 $\mu\text{g mL}^{-1}$ e 5.008,0 $\mu\text{g mL}^{-1}$, respectivamente. Como controle, foram medidas as absorções de uma mistura sem o óleo essencial, completando o volume com etanol. O percentual de captação do radical DPPH foi calculado em termos da porcentagem de atividade antioxidante (AA%), conforme a Equação 4, em que A_{controle} representa a absorbância da medida do controle e A_{amostra} a absorbância da amostra.

$$AA\% = \frac{(A_{\text{controle}} - A_{\text{amostra}})}{A_{\text{controle}}} \times 100\% \quad (\text{Equação 4})$$

A fim de comparar os dados obtidos, foram realizados, sob as mesmas condições, ensaios para os padrões antioxidantes ácido ascórbico e butilhidroxitolueno (BHT).

4.1.2 Medidas voltamétricas para avaliar capacidade antioxidante

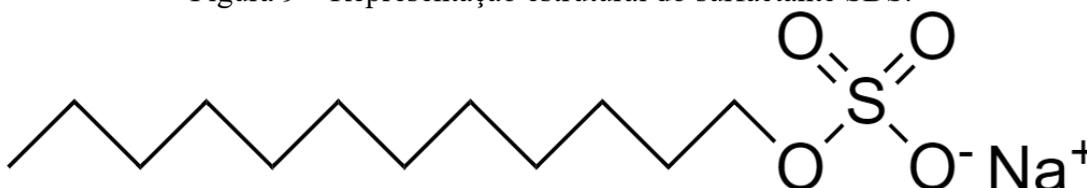
As análises eletroquímicas foram realizadas para uma concentração de 0,94 mg mL^{-1} de OEO, utilizando uma solução 0,05 mol L^{-1} de hexafluorofosfato de tetrabutilamônio em diclorometano como eletrólito suporte. As medidas voltamétricas cíclicas foram realizadas em um potenciostato/galvanostato modelo PGSTAT 204 (Metrohm). Os experimentos foram conduzidos em uma célula eletroquímica, com volume de 5 mL de eletrólito, contendo eletrodo de carbono vítreo (eletrodo de trabalho), Ag/Ag^+ (eletrodo de referência) e um fio de platina (eletrodo auxiliar). Todos os experimentos foram feitos à temperatura ambiente e os resultados obtidos nessa análise foram convertidos em função do potencial NHE para comparar com os ensaios espectrofotométricos (DPPH) (LINO *et al.*, 2013).

4.2 EMULSÕES

Para a obtenção de emulsões, foram utilizados três diferentes agentes tensoativos: dodecil sulfato de sódio (SDS), brometo de hexadeciltrimetilamônio (CTAB) e N-Tetradecil-N,N-dimetil-3-amônio-1-propanossulfonato (SB3-14), cujas estruturas estão representadas nas Figuras 9, 10 e 11, respectivamente. As soluções dos surfactantes em questão foram preparadas nas suas respectivas concentrações micelares críticas (CMC), sendo a do SDS 8 mmol L^{-1} ; a do CTAB 0,92 mmol L^{-1} e a CMC do SB3-14 0,4 mmol L^{-1} em água deionizada (SINGH; TYAGI,

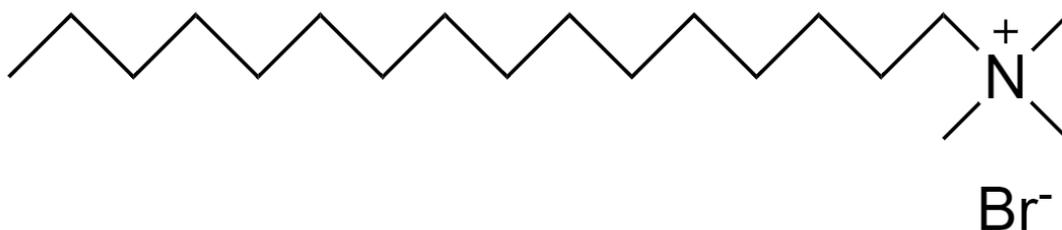
2015; NANDI, 2011). Posteriormente, preparou-se, para cada surfactante, três emulsões com diferentes concentrações de OEO: 14,1 mg mL⁻¹, 23,5 mg mL⁻¹ e 47,0 mg mL⁻¹. As misturas ficaram em agitação por 24 h e o estudo da estabilidade preliminar das emulsões foi realizado a partir da inspeção visual das emulsões obtidas (MCCLEMENTS, 2007; ROSSI *et al.*, 2007). As emulsões foram observadas em repouso quanto a sua homogeneidade após o tempo de agitação de 24 h.

Figura 9 – Representação estrutural do surfactante SDS.



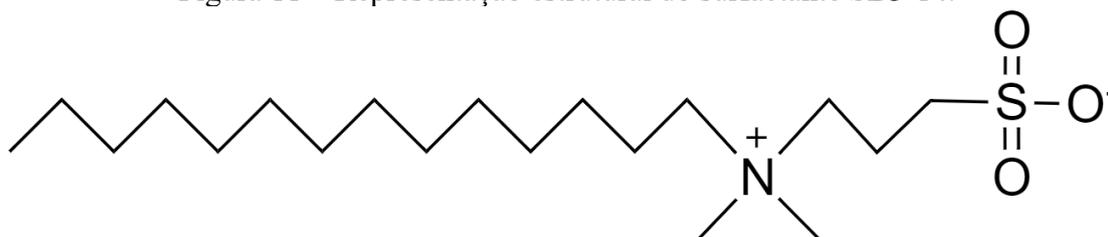
Fonte: Autor (2022)

Figura 10 – Representação estrutural do surfactante CTAB.



Fonte: Autor (2022)

Figura 11 – Representação estrutural do surfactante SB3-14.



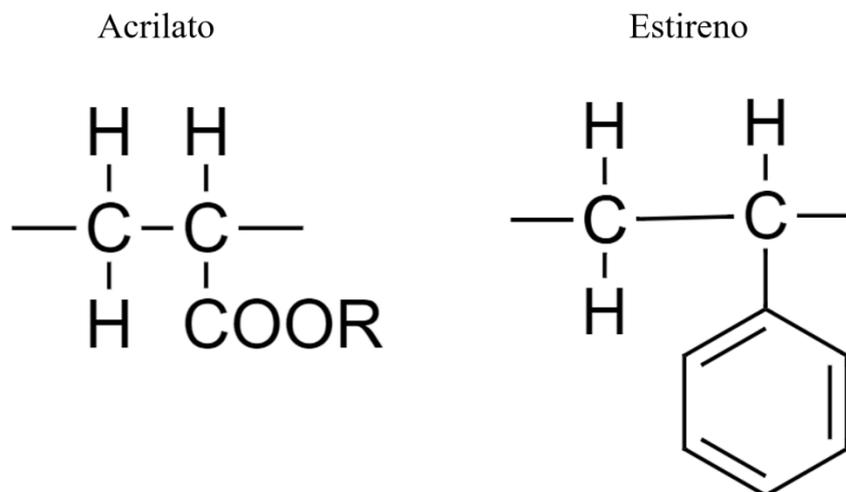
Fonte: Autor (2022)

4.3 OBTENÇÃO DE UM REVESTIMENTO ANTICORROSIVO

4.3.1 Preparo das amostras

Para fazer o estudo das diferentes composições contendo o óleo essencial, as amostras foram preparadas utilizando o éster acrílico/estireno disperso em água da BASF (Acronal S790) como revestimento polimérico base, cuja estrutura está representada na Figura 12.

Figura 12 – Estrutura molecular dos monômeros do polímero de éster acrílico/estireno.



Fonte: Autor (2022)

Após a obtenção das emulsões, 300 mg (75%) de polímero base e 100 mg (25%) de OEO emulsificado foram deixados sob agitação mecânica para se obter uma mistura do polímero base com a emulsão do inibidor. A fim de comparar dados, foi feita uma mistura com a mesma proporção de polímero base e agente tensoativo, mas sem a presença do OEO (ROSSI *et al.*, 2007). As amostras preparadas estão apresentadas na Tabela 1 com a sua respectiva composição quanto a concentração de óleo essencial, massa de surfactante ou da emulsão (surfactante + OEO) e massa de polímero.

Tabela 1 – Composição das amostras preparadas.

Amostra	Concentração de OEO (mg mL ⁻¹)	Massa de surfactante ou emulsão (mg)	Massa de polímero (mg)
Sem revestimento	–	–	–
Acronal S790	–	–	400
Acronal S790 + CTAB	–	100	300
Acronal S790 + CTAB + OEO	23,5	100	300
Acronal S790 + SB3-14	–	100	300
Acronal S790 + SB3-14 + OEO	23,5	100	300
Acronal S790 + SDS	–	100	300
Acronal S790 + SDS + OEO	23,5	100	300

Fonte: Autor (2022)

4.3.2 Tratamento da superfície

Antes da deposição do revestimento, foi realizado o tratamento das superfícies em que o mesmo seria aplicado. Para isso, as placas de aço carbono foram lixadas com lixas d'água de diferentes granulometrias, a fim de retirar possíveis impurezas, defeitos e riscos, por exemplo. Posteriormente, elas foram lavadas em água abundante, seguido de etanol, para a retirada de gorduras na superfície metálica (GUENTHER, 2020).

4.3.3 Deposição do revestimento anticorrosivo

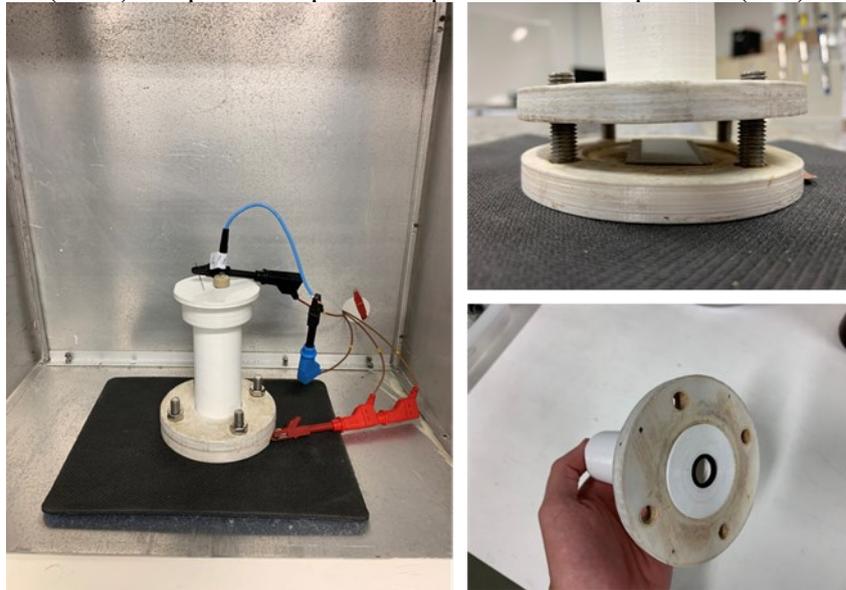
Preparadas as amostras, os substratos metálicos foram revestidos com os filmes poliméricos. As aplicações dos revestimentos foram realizadas depositando-se uma camada homogênea sobre toda a superfície metálica, sendo a área de contato elétrico (centro da placa de aço) delimitada por fita. Após as aplicações, os corpos foram colocados na estufa a 50 °C para a secagem.

4.4 INVESTIGAÇÃO ELETROQUÍMICA DA CAPACIDADE INIBIDORA DO REVESTIMENTO

Para investigar o comportamento de óleos essenciais em ambientes corrosivos foi feito um estudo a partir de ensaios eletroquímicos, com o intuito de simular ambientes salinos com alta taxa de corrosão. Para isso, foi preparada uma solução de NaCl (3,5% m/v) como eletrólito para as medidas eletroquímicas. As análises foram realizadas utilizando uma célula eletroquímica impressa em uma impressora 3D (Figura 13), contendo três eletrodos: um de referência de prata/cloreto de prata (Ag/AgCl), um contra eletrodo de aço inoxidável e as placas de aço carbono como eletrodo de trabalho (com área de análise de 2,8 cm²).

As medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS), bem como de potencial de circuito aberto (OCP) foram realizadas com o Potenciostato/Galvanostato Autolab modelo PGSTAT204 (Metrohm) equipado com módulo de impedância, utilizando o software NOVA 2.1.5 para aquisição e tratamento dos dados. Todas as medidas foram realizadas dentro de uma gaiola de Faraday fechada. Antes da obtenção dos espectros, o OCP foi medido no intervalo de tempo de 300 s. As leituras de EIS foram realizadas na faixa de frequência de 10 mHz a 100 kHz, com 10 pontos por década, e amplitude de 10 mV aplicada a partir do OCP médio. Todos os ensaios foram feitos em temperatura ambiente com as amostras imersas na célula contendo a solução de NaCl 3,5% (m/v) (GUENTHER, 2020).

Figura 13 – Célula eletroquímica utilizada para as análises de potencial de circuito aberto (OCP) e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS).



Fonte: Autor (2022)

Tanto os diagramas de Nyquist como o de Bode módulo foram ajustados com base no melhor circuito equivalente para descrever o comportamento de um substrato metálico com revestimento orgânico na presença de um eletrólito (ZIMMERMANN, 2019).

Para a discussão dos resultados, os dados obtidos foram tratados em termos da resistência total (R_t) e da capacitância dos revestimentos (C_c), de acordo com Zimmermann (2019). Para isso, os valores de R_t foram analisados pelo próprio módulo de impedância na região de baixa frequência, isto é, 10 mHz e a capacitância do revestimento (C_c) foi calculada pelo módulo da impedância na região de alta frequência, 100 kHz, com base na Equação 5, em que ω é a frequência angular, f é a frequência e $|Z|$ é o módulo da impedância.

$$C_c = \frac{1}{\omega \cdot |Z|} = \frac{1}{2\pi f \cdot |Z|_{100 \text{ kHz}}} \quad (\text{Equação 5})$$

Outro parâmetro calculado para a interpretação dos resultados foi a eficiência de inibição ($E\%$) do inibidor a partir dos valores de resistência de transferência de carga. Para os cálculos, utilizou-se a Equação 6, em que R_{corr}^o e R_{corr} são a resistência de transferência de carga na presença e na ausência do inibidor, respectivamente (POPOOLA, 2019).

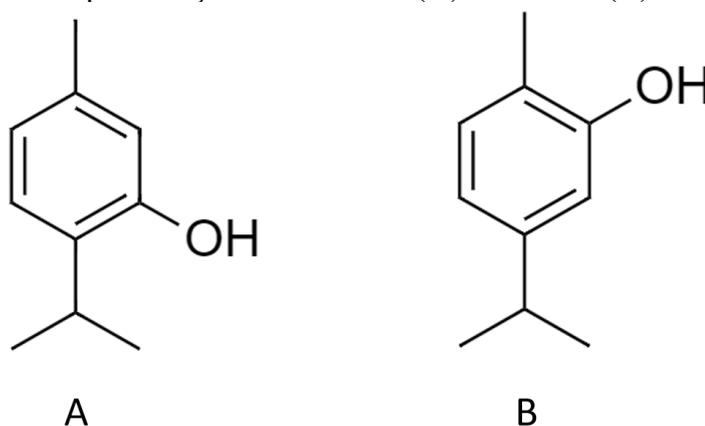
$$E(\%) = \frac{R_{corr}^o - R_{corr}}{R_{corr}^o} \times 100\% \quad (\text{Equação 6})$$

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 CAPACIDADE ANTIOXIDANTE DO ÓLEO ESSENCIAL

O óleo essencial de orégano foi escolhido pelas características antioxidantes que o mesmo apresenta. A capacidade de derivados de plantas aromáticas em retardar o processo de oxidação de maneira eficiente tem sido tema de alguns estudos presentes na literatura (COSTA *et al.*, 2020; KULISIC *et al.*, 2004). Esta propriedade antioxidante está relacionada à presença de compostos fenólicos na composição desse óleo, como o timol e o carvacrol (Figura 14), por exemplo (COSTA *et al.*, 2020; KULISIC *et al.*, 2004).

Figura 14 – Representação estrutural do (A) timol e do (B) carvacrol.



Fonte: Autor (2022)

A avaliação da capacidade antioxidante do OEO foi avaliada por duas técnicas distintas. Primeiramente, aplicou-se o método de captação de radical DPPH, que é um ensaio espectrofotométrico normalmente utilizado para determinar a capacidade antioxidante de alimentos e bebidas (BENBOUGUERRA *et al.*, 2020). De forma complementar, empregou-se a voltametria cíclica, que é uma técnica comumente usada para caracterizar e determinar o teor de fenóis totais e a capacidade antioxidante total em diferentes amostras (BENBOUGUERRA *et al.*, 2020; ALVES *et al.*, 2010).

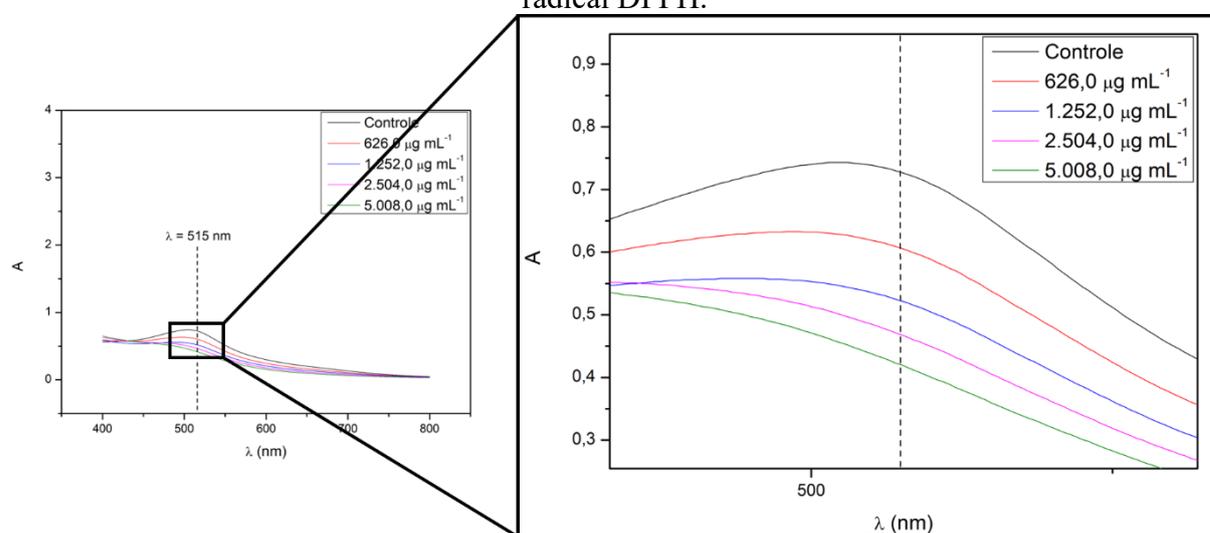
5.1.1 Captação de radical DPPH

O objetivo dessa análise foi verificar a capacidade do OEO em agir como doador de átomos de hidrogênio ou elétrons na transformação de DPPH para a sua forma reduzida (difenilpicrilhidrazina). Isso porque, a temperatura ambiente, o DPPH é um radical livre e estável, produzindo uma solução violeta em etanol. Contudo, na presença de componentes

antioxidantes, como é o caso do OEO, o DPPH é reduzido, e a solução etanólica assume uma coloração amarelo pálido (CANSIAN *et al.*, 2010; OLIVEIRA, 2015).

Os resultados obtidos neste ensaio estão representados na Figura 15. Analisando o gráfico, observou-se que as medidas de absorvância foram diminuindo proporcionalmente à medida que a concentração de OEO aumentou, indicando a capacidade antioxidante do óleo essencial.

Figura 15 – Gráfico da absorvância em função do comprimento de onda para as diferentes concentrações de OEO a fim de avaliar a capacidade antioxidante do óleo pela captação de radical DPPH.



Fonte: Autor (2022)

A partir do gráfico gerado, foi possível obter os valores de absorvância no comprimento de onda 515 nm e verificar a captação de radical DPPH em termos de porcentagem de atividade antioxidante (AA%) através da Equação 4. Os resultados desta análise foram compilados na Tabela 2. Dessa forma, foi possível obter uma correlação linear entre a atividade antioxidante e a concentração de óleo utilizado, a qual fornece o parâmetro de IC_{50} , ou seja, a concentração de óleo essencial necessária para atingir 50% de atividade antioxidante (CANSIAN *et al.*, 2010).

Fazendo a extrapolação da reta obtida graficamente, o valor de IC_{50} encontrado foi $6.055,8 \mu\text{g mL}^{-1}$. Moraes-Lovison (2017) argumenta que esta propriedade antioxidante do OEO se deve à presença dos compostos timol e carvacrol, podendo ainda apresentar um efeito sinérgico dos componentes com oxigênio que constituem o óleo essencial.

Tabela 2 – Atividade antioxidante do óleo essencial pela captação de radical DPPH.

Concentração de OEO ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	AA (%)
626,0	16,64
1.252,0	28,20
2.504,0	35,63
5.008,0	42,23

Fonte: Autor (2022)

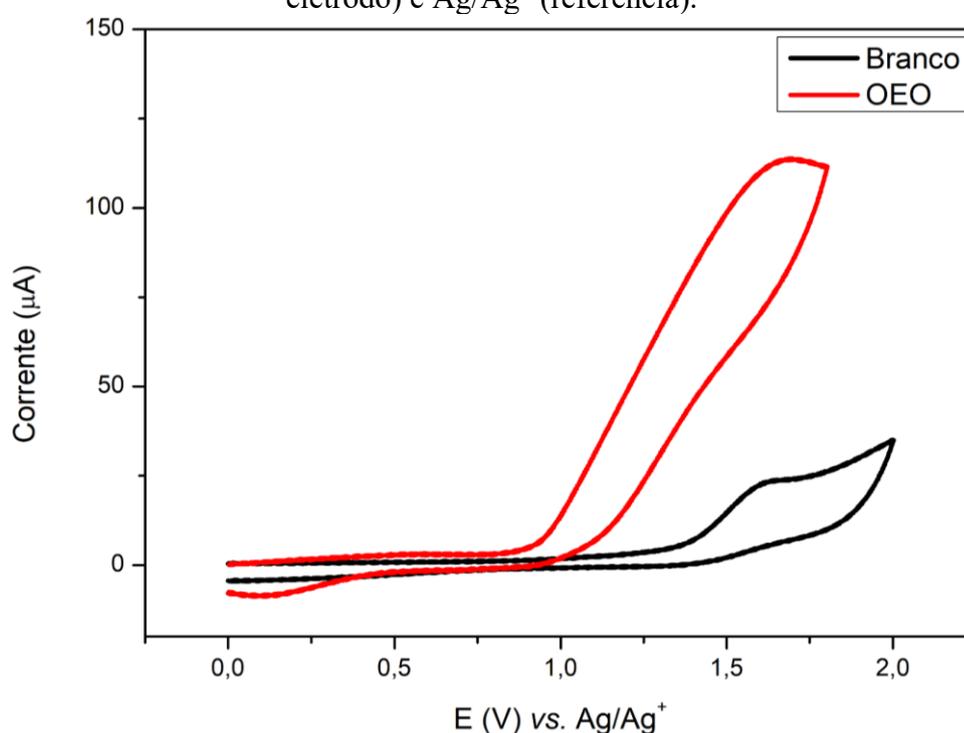
O valor de IC_{50} encontrado está dentro do esperado, pois, na literatura, há estudos em que esse parâmetro varia de 60 a 15.840 $\mu\text{g mL}^{-1}$ para o OEO (ŞAHIN *et al.*, 2004; KULISIC *et al.*, 2004; BABILI *et al.*, 2011; STAMENIC *et al.*, 2014). Isso ocorre pois comparar resultados de atividade antioxidante de óleos essenciais com a literatura não é fácil, haja vista que os valores podem variar devido à composição dos óleos. Esta, por sua vez, depende de fatores como a espécie do vegetal, as estações de crescimento da planta, bem como do cultivo (MORAES-LOVISON, 2017). No entanto, esta concentração de IC_{50} encontrada pode ser considerada alta ao se comparar com o ácido ascórbico e o butilhidroxitolueno (BHT), compostos tidos como padrões antioxidantes (CANSIAN *et al.*, 2010). O mesmo ensaio, empregando a mesma metodologia, foi realizado para ambos os compostos citados e para o ácido ascórbico, o valor de IC_{50} encontrado foi de 10,54 $\mu\text{g mL}^{-1}$, enquanto que para o BHT o IC_{50} foi de 38,10 $\mu\text{g mL}^{-1}$. Dessa forma, entende-se que uma atividade antioxidante, embora menor que os padrões de comparação, ainda está presente no OEO, podendo-se considerar um forte indicativo de que o OEO pode atuar como um antioxidante natural, podendo ser aplicado na inibição da corrosão metálica, além de ser uma alternativa mais segura em comparação aos antioxidantes sintéticos.

5.1.2 Medidas voltamétricas

O OEO também foi investigado empregando uma técnica eletroquímica, a voltametria cíclica, pois ela permite correlacionar potenciais de oxidação com o mecanismo de ação antioxidante de determinado composto. Isso acontece devido a sua capacidade de caracterizar com eficiência a habilidade redutora de um composto antioxidante (REIS *et al.*, 2009; KILMARTIN; ZOU; WATERHOUSE, 2001). Com base nisso, a análise foi feita para 0,94 mg mL^{-1} de OEO, utilizando como eletrólito suporte uma solução 0,05 mol L^{-1} de hexafluorofosfato de tetrabutílamônio em diclorometano e o voltamograma cíclico obtido está representado pela

Figura 16. A ausência de um pico catódico na varredura reversa indica a irreversibilidade do processo de oxidação, que pode ser correlacionado a uma reação química acoplada, que consome rapidamente o produto gerado. Embora geralmente se acredite que o estágio inicial na oxidação de fenóis leva à formação de um íon fenoxônio, há relatos de que o produto principal também pode ser um radical fenoxi. Esses produtos podem sofrer reações químicas adicionais, como acoplamento, perda de prótons ou ataque nucleofílico (SIMIĆ *et al.*, 2007).

Figura 16 – Voltamograma obtido para a análise (—) Branco (diclorometano contendo $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ de $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$ como eletrólito) (—) $0,94 \text{ mg mL}^{-1}$ de OEO obtidos com velocidade de varredura de 100 mV s^{-1} , empregando eletrodo de carbono vítreo (trabalho), platina (contra eletrodo) e Ag/Ag^+ (referência).



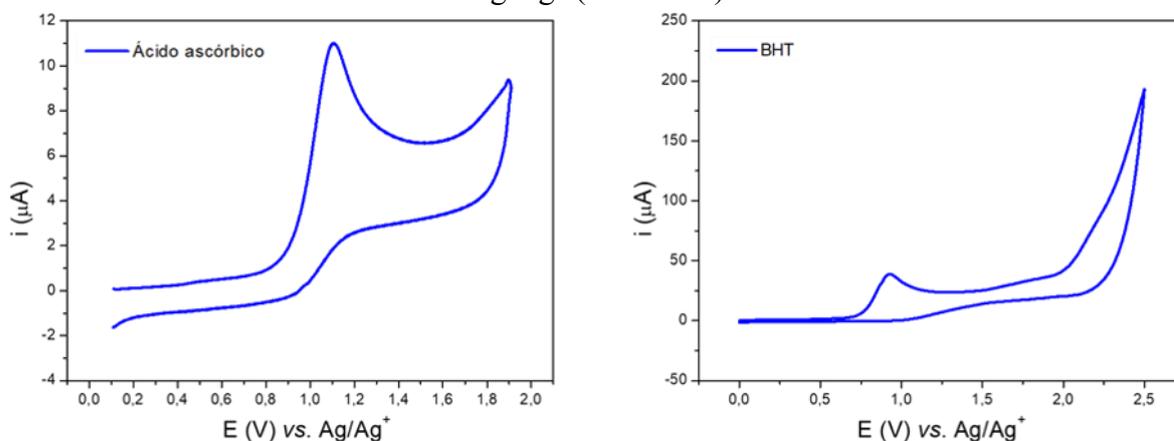
Fonte: Autor (2022)

A partir do valor de potencial anódico (potencial de início do processo) obtidos no voltamograma cíclico ($0,94 \text{ V vs. Ag}/\text{Ag}^+$), é possível avaliar a correlação com as propriedades antioxidantes de compostos fenólicos. Compostos com fortes capacidades de eliminação de radicais são oxidados em potenciais relativamente baixos. No entanto, os agentes redutores mais poderosos são os compostos fenólicos com baixo potencial redutor e podem, por autooxidação, exercer atividade pró-oxidante (SIMIĆ *et al.*, 2007). Segundo Simić e colaboradores (2007), compostos com baixo potencial anódico ($<0,45 \text{ V}$) atuam prevenindo a oxidação no meio, enquanto compostos com alto potencial anódico ($>0,45 \text{ V}$) atuam como pró-oxidantes.

Conforme já mencionado, o ácido ascórbico e o BHT são compostos tidos como excelentes antioxidantes (CANSIAN *et al.*, 2010), dessa forma foram empregados como padrões para comparar a atividade antioxidante do OEO. Na Figura 17, estão representados os voltamogramas cíclicos para esses dois compostos, sendo os valores de potencial medidos para o ácido ascórbico e BHT de 0,87 V *vs.* NHE e 0,86 V *vs.* NHE, respectivamente. Os valores foram convertidos para escala NHE (eletrodo normal de hidrogênio), empregando o par redox ferroceno/ferrôcenio, para facilitar a comparação em diferentes meios eletrolíticos de medida.

Dessa forma, com os resultados obtidos nos ensaios por voltametria cíclica e captação de radical DPPH é possível classificar o OEO como um pró-oxidante, devido ao seu valor de potencial de (0,89 V *vs.* NHE), além disso os valores de potencial do início da oxidação, embora superiores, são próximos aos valores obtidos para os padrões de antioxidantes, corroborando com o comportamento observado.

Figura 17 – Voltamogramas cíclicos para os padrões ácido ascórbico e BHT em acetonitrila contendo 0,05 mol L⁻¹ de n-Bu₄NPF₆ como eletrólito obtidos com velocidade de varredura de 100 mV s⁻¹, empregando eletrodo de carbono vítreo (trabalho), platina (contra eletrodo) e Ag/Ag⁺ (referência).



Fonte: Autor (2022)

5.2 ESTABILIDADE DAS EMULSÕES

Como o estudo proposto consiste no uso do OEO atuando na inibição da corrosão metálica como aditivo de um revestimento à base de água, deve-se levar em consideração que o óleo possui baixa polaridade e, conseqüentemente, baixa solubilidade em água. Sendo assim, para a incorporação do OEO no polímero base, o procedimento utilizado foi a emulsificação da mistura, que são sistemas interfaciais produzidos espontaneamente pela auto-organização de moléculas tensoativas nas interfaces óleo-água, formando microestruturas dispersas. Através

da agitação da mistura de água e óleo, que são líquidos imiscíveis, e com a adição de um tensoativo, obteve-se a emulsão. Esta, por sua vez, consiste em um sistema termodinamicamente instável, portanto há necessidade de incorporar um agente emulsificante, que são os tensoativos capazes de diminuir a "tensão interfacial" entre a fase interna e a externa, fazendo com que as fases se misturem e a dispersão permaneça estável (DALTIM, 2011).

O estudo da estabilidade preliminar das emulsões foi feito analisando-se três diferentes agentes tensoativos preparados nas suas respectivas concentrações micelares críticas (CMC). O método mais simples e barato de analisar a estabilidade de emulsões é a observação visual (MCCLEMENTS, 2007). Para cada agente tensoativo, tentou-se preparar três emulsões com diferentes concentrações de OEO: 14,1 mg mL⁻¹, 23,5 mg mL⁻¹ e 47,0 mg mL⁻¹, em que todas as misturas ficaram sob agitação por 24 h. Após esse tempo, realizou-se uma análise pela inspeção visual dos sistemas em repouso (sem agitação) e os sistemas em que, visualmente, se observou mais de uma fase foram descartados (Tabela 3).

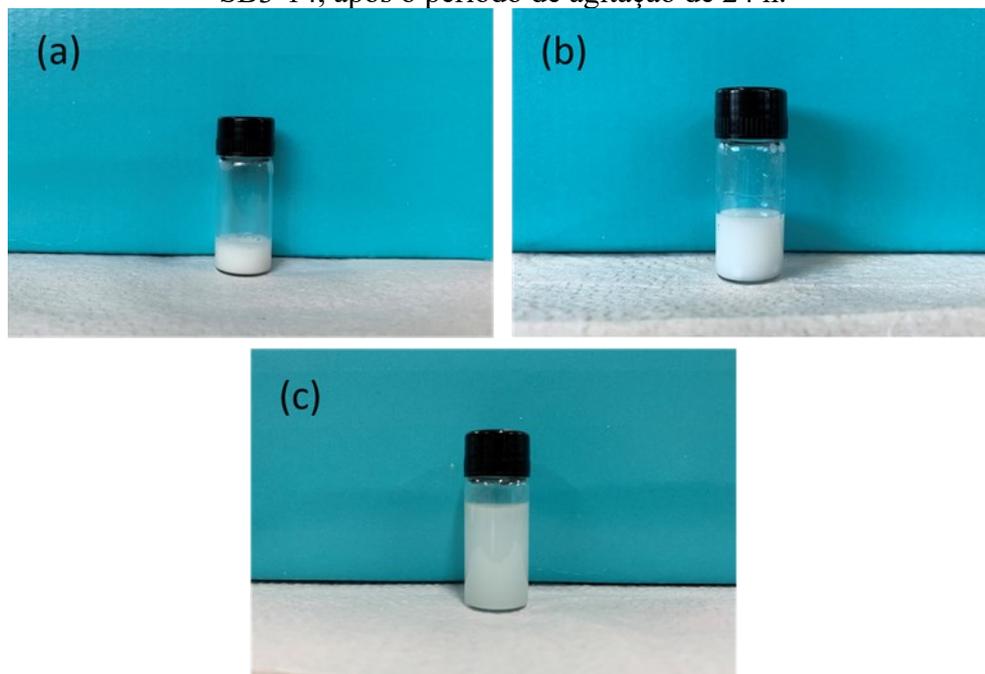
Tabela 3 – Resultados do estudo de estabilidade preliminar das formulações obtidas com 14,1 mg mL⁻¹, 23,5 mg mL⁻¹ e 47,0 mg mL⁻¹ de OEO em SDS, CTAB e SB3-14, após o período de agitação de 24 h.

Concentração de OEO (mg mL ⁻¹)	Avaliação da estabilidade		
	SDS	CTAB	SB3-14
14,1	Instável	Instável	Instável
23,5	Estável	Estável	Estável
47,0	Instável	Instável	Instável

Fonte: Autor (2022)

Com base nisso, verificou-se que, para a concentração de 14,1 mg mL⁻¹ de OEO, as misturas com os surfactantes não ficaram completamente emulsionadas. Por outro lado, para 47,0 mg mL⁻¹ de OEO, as misturas produziram mais espuma se comparadas com as emulsões de concentração 23,5 mg mL⁻¹ de óleo essencial. Dessa forma, para seguir com o preparo do revestimento anticorrosivo, optou-se pelas emulsões de 23,5 mg mL⁻¹ de OEO, que foram as formulações que apresentaram características adequadas quanto ao estudo de estabilidade preliminar. A Figura 18 é o registro da aparência das amostras após o período de agitação de 24 h.

Figura 18 – Formulação da emulsão com $23,5 \text{ mg mL}^{-1}$ de OEO em (a) SDS, (b) CTAB e (c) SB3-14, após o período de agitação de 24 h.



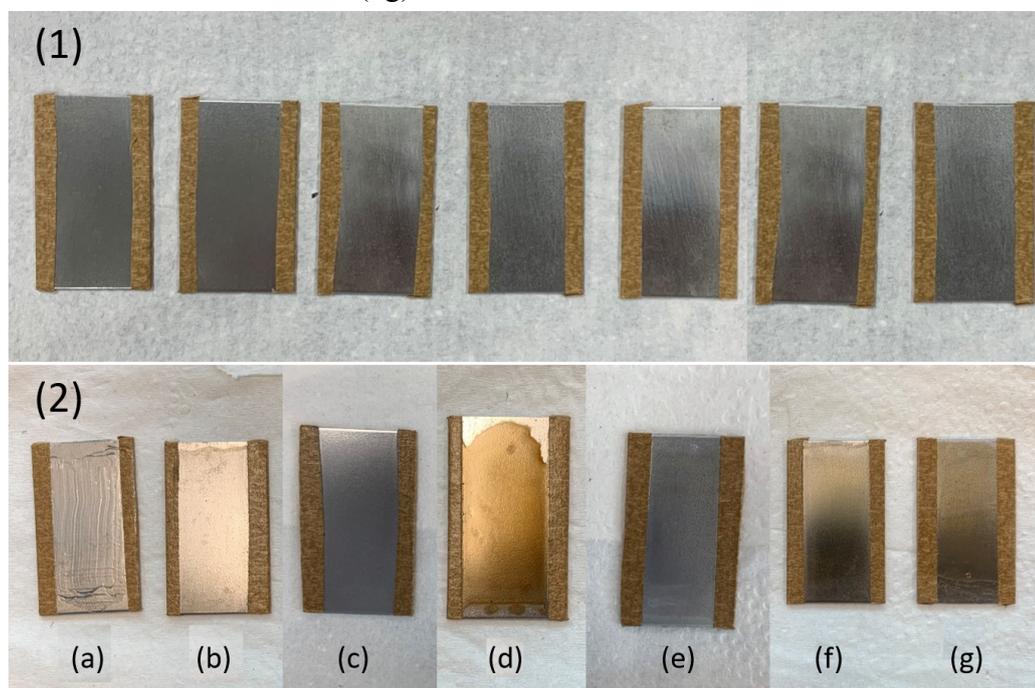
Fonte: Autor (2022)

5.3 OBTENÇÃO DO REVESTIMENTO ANTICORROSIVO

Para realizar a investigação eletroquímica e avaliar o comportamento do OEO em ambientes corrosivos, foram preparadas as amostras de aço revestido com polímero base e agente tensoativo sem a presença do OEO, aço revestido com a mistura de polímero base e $23,5 \text{ mg mL}^{-1}$ de OEO emulsificado em SDS, CTAB e SB3-14. Além disso, foram analisadas as amostras de aço sem nenhum tipo de revestimento e aço com revestimento apenas do polímero base. A Figura 19 ilustra as placas de aço antes da aplicação dos revestimentos anticorrosivos (1) e após a aplicação dos mesmos (2).

Preparados os corpos de prova, as placas com os diferentes revestimentos anticorrosivos foram, então, caracterizadas por ensaios eletroquímicos a fim de avaliar a capacidade de inibição do óleo essencial de orégano em um ambiente corrosivo. A placa de aço sem revestimento e a amostra revestida apenas com o polímero base também foram avaliadas para comparar a eficiência de inibição do OEO.

Figura 19 – Placas de aço (1) antes da aplicação dos revestimentos anticorrosivos e após a aplicação de (2a) Acronal S790, (2b) Acronal S790 + CTAB, (2c) Acronal S790 + CTAB + OEO, (2d) Acronal S790 + SB3-14, (2e) Acronal S790 + SB3-14 + OEO, (2f) Acronal S790 + SDS, (2g) Acronal S790 + SDS + OEO.



Fonte: Autor (2022)

5.4 INVESTIGAÇÃO ELETROQUÍMICA

5.4.1 Potencial de Circuito Aberto (OCP)

Os inibidores de corrosão, nesse caso compostos antioxidantes, podem atuar na proteção anticorrosiva, a partir de um mecanismo de proteção anódica. Evidências deste mecanismo podem ser obtidas pela análise dos valores e deslocamento dos valores do potencial de circuito aberto em direção à região de enobrecimento, isto é, passividade. Portanto, a primeira técnica de caracterização utilizada para verificar a inibição do processo corrosivo apresentada pelo OEO foi o valor de OCP. As medidas de OCP do aço revestido com as diferentes composições estudadas, quando as amostras foram imersas em NaCl 3,5% (m/v), encontram-se na Tabela 4. O aço sem revestimento foi submetido às mesmas etapas de preparação de superfície dos corpos de prova revestidos e incluído para comparação.

Com base na Tabela 4, observa-se o deslocamento do OCP para valores mais positivos, em direção à região de passividade, nos corpos de prova revestidos com Acronal S790, Acronal S790 + CTAB, Acronal S790 + CTAB + OEO, Acronal S790 + SB3-14, Acronal S790 + SB3-14 + OEO, Acronal S790 + SDS e Acronal S790 + SDS + OEO, em relação ao aço não

revestido, que se manteve durante todo o ensaio com o OCP na região ativa de corrosão do aço carbono, ou seja, próximo de -530 mV vs. Ag/AgCl.

Tabela 4 – Valores de OCP para aço carbono com diferentes revestimentos em meio de NaCl 3,5% (m/v).

Amostra	OCP (V) vs. Ag/AgCl
Sem revestimento	-0,530
Acronal S790	-0,456
Acronal S790 + CTAB	-0,479
Acronal S790 + CTAB + OEO	-0,380
Acronal S790 + SB3-14	-0,469
Acronal S790 + SB3-14 + OEO	-0,378
Acronal S790 + SDS	-0,376
Acronal S790 + SDS + OEO	-0,289

Fonte: Autor (2022)

Como já esperado, a placa sem revestimento apresentou o menor valor de OCP e as amostras contendo OEO emulsionados com auxílio de diferentes tensoativos apresentaram maiores potenciais. Para avaliar a contribuição de cada variável dos revestimentos estudados, também foi medido o OCP da placa revestida com o polímero base e cada um dos componentes usados como aditivo do revestimento. Era esperada uma crescente variação nos OCP na presença do OEO, pois se trata de um composto com atividade antioxidante. Contudo, além do efeito causado pelo OEO, foi observado também variações positivas no OCP com a adição apenas dos tensoativos.

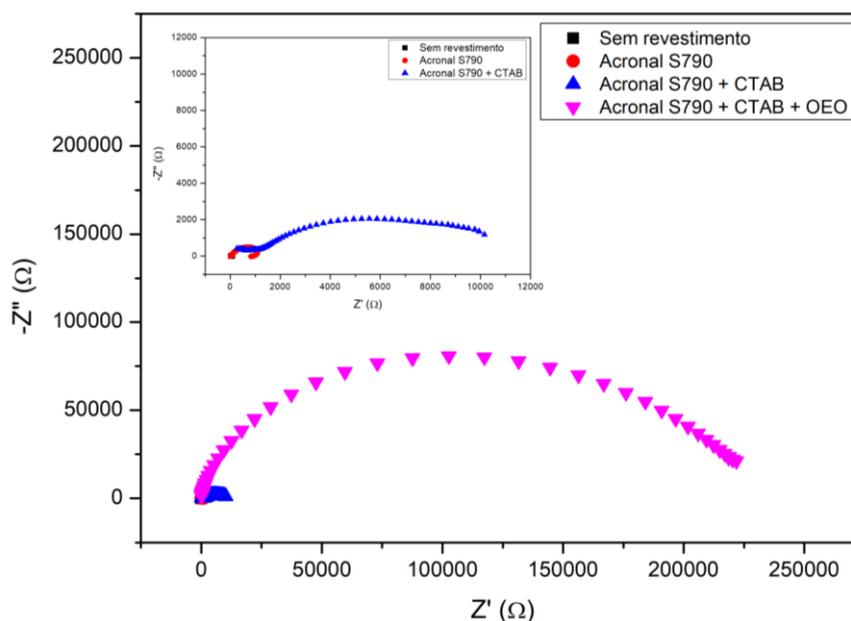
Segundo Riggs e colaboradores (1973), a classificação de um composto como inibidor do tipo anódico ou catódico é viável quando o deslocamento do OCP é de pelo menos 85 mV em relação ao medido para a amostra do branco (sem inibidor). Para as amostras Acronal S790 + CTAB e Acronal S790 + SB3-14, a variação positiva do potencial é inferior a 25 mV, enquanto que a amostra Acronal S790 + SDS teve um valor de 80 mV. Essa mudança positiva no potencial das duas primeiras amostras é muito pequena para uma classificação razoável com base nos resultados do OCP. Esses resultados revelam que as composições investigadas diminuem tanto a dissolução anódica do ferro quanto a reação de desprendimento de hidrogênio, mas não causam alterações apreciáveis nos valores de OCP (FARAG; EL-DIN,

2012). Portanto, os tensoativos CTAB e SB3-14 podem ser considerados como inibidores do tipo misto com predominância anódica. O SDS, por sua vez, apresentou um valor próximo ao valor de corte, dessa forma é possível classificá-lo como um inibidor do tipo anódico. Esses dados podem ser evidenciados pela observação visual das placas na Figura 19, em que um escurecimento do filme foi observado na presença dos revestimentos contendo apenas os surfactantes na composição. Na presença do óleo essencial, todas as amostras apresentaram variação positiva do potencial. Foram observados valores próximos ao valor de corte, 76 mV para a amostra Acronal S790 + CTAB + OEO e 78 mV para a amostra Acronal S790 + SB3-14 + OEO, enquanto a amostra Acronal S790 + SDS + OEO apresentou uma variação positiva igual a 167 mV, portanto pode ser classificado como um inibidor anódico (FARAG; EL-DIN, 2012).

5.4.2 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS)

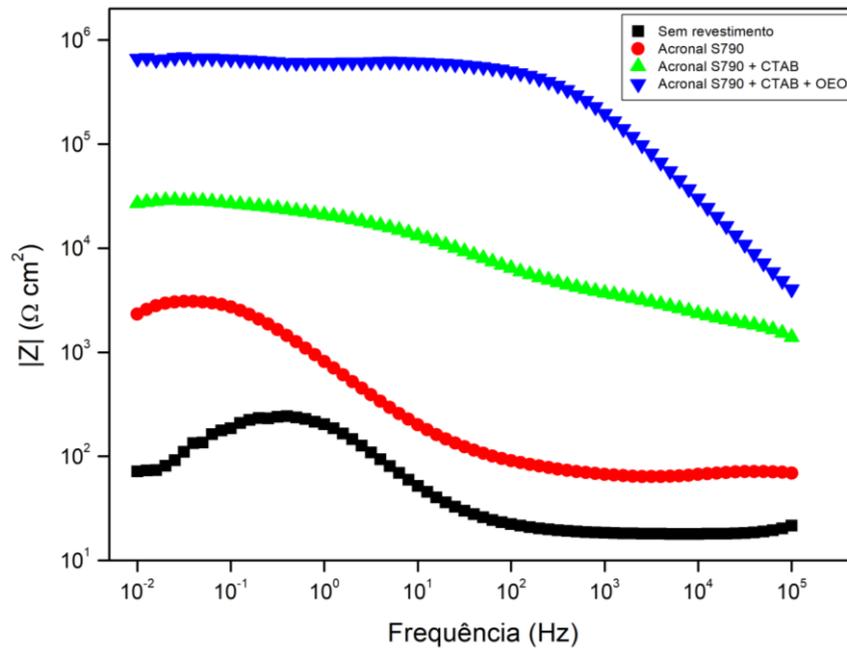
Os resultados da análise de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) serão apresentados e discutidos através dos diagramas de Nyquist e de Bode módulo (Figuras 20 a 25) para o aço sem revestimento e para as composições estudadas.

Figura 20 – Diagrama de Nyquist para as diferentes composições de CTAB imersas em NaCl 3,5% (m/v).



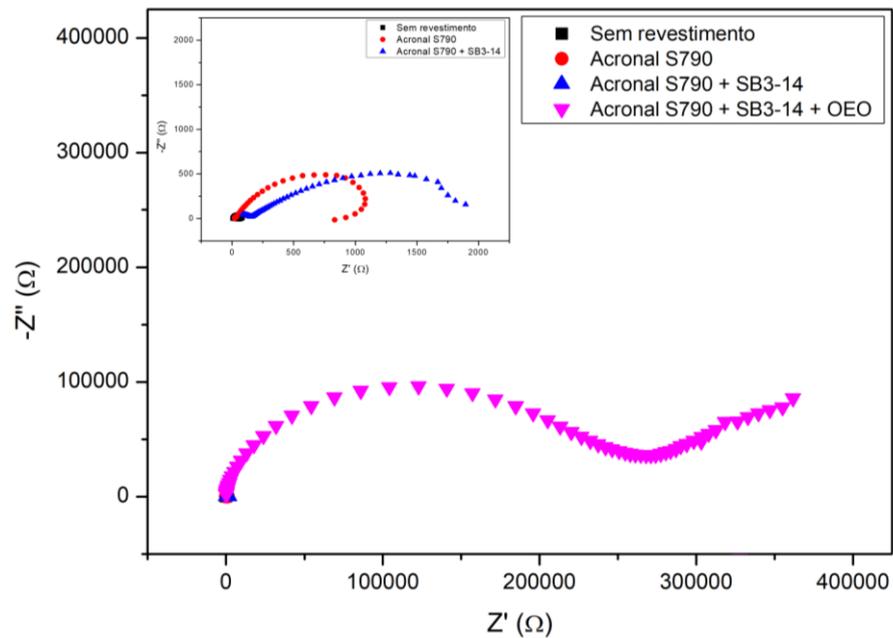
Fonte: Autor (2022)

Figura 21 – Diagrama de Bode módulo para as diferentes composições de CTAB imersas em NaCl 3,5% (m/v).



Fonte: Autor (2022)

Figura 22 – Diagrama de Nyquist para as diferentes composições de SB3-14 imersas em NaCl 3,5% (m/v).



Fonte: Autor (2022)

Figura 23 – Diagrama de Bode módulo para as diferentes composições de SB3-14 imersas em NaCl 3,5% (m/v).

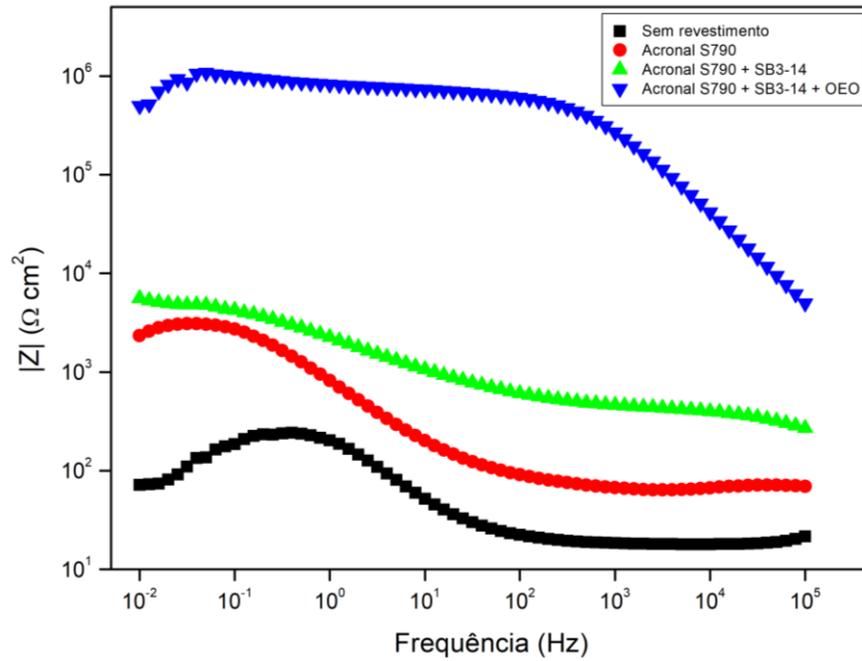


Figura 24 – Diagrama de Nyquist para as diferentes composições de SDS imersas em NaCl 3,5% (m/v).

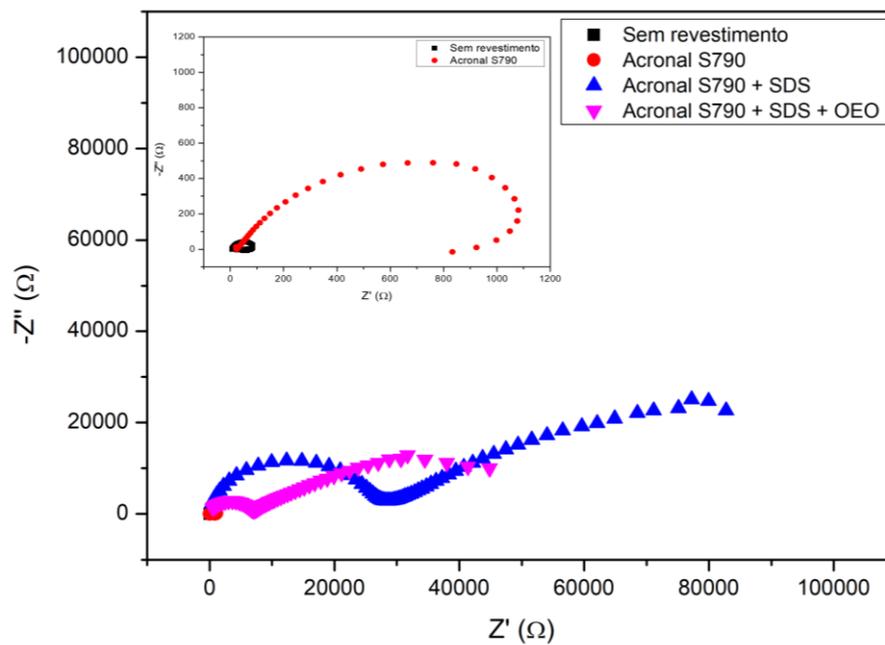
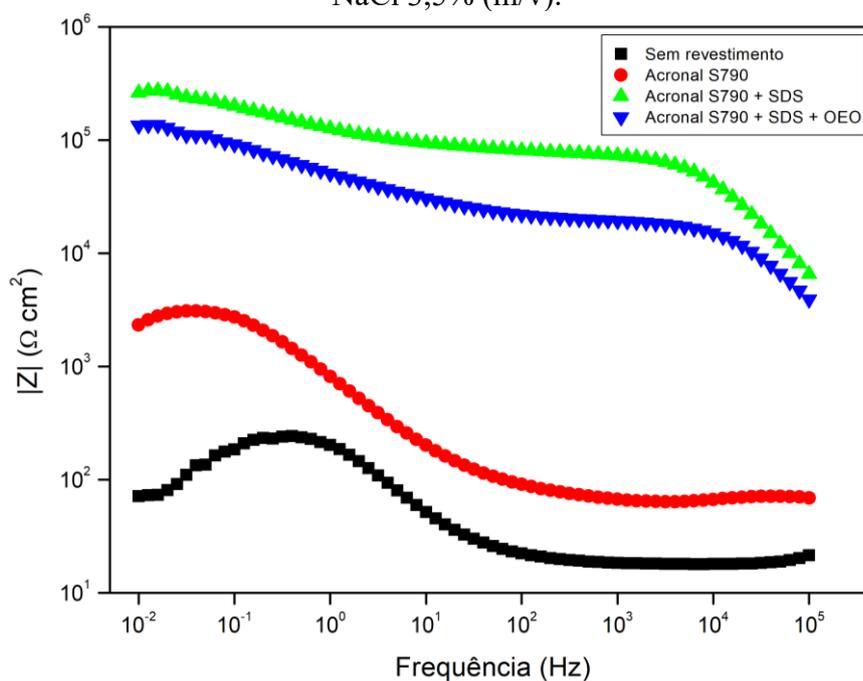


Figura 25 – Diagrama de Bode módulo para as diferentes composições de SDS imersas em NaCl 3,5% (m/v).



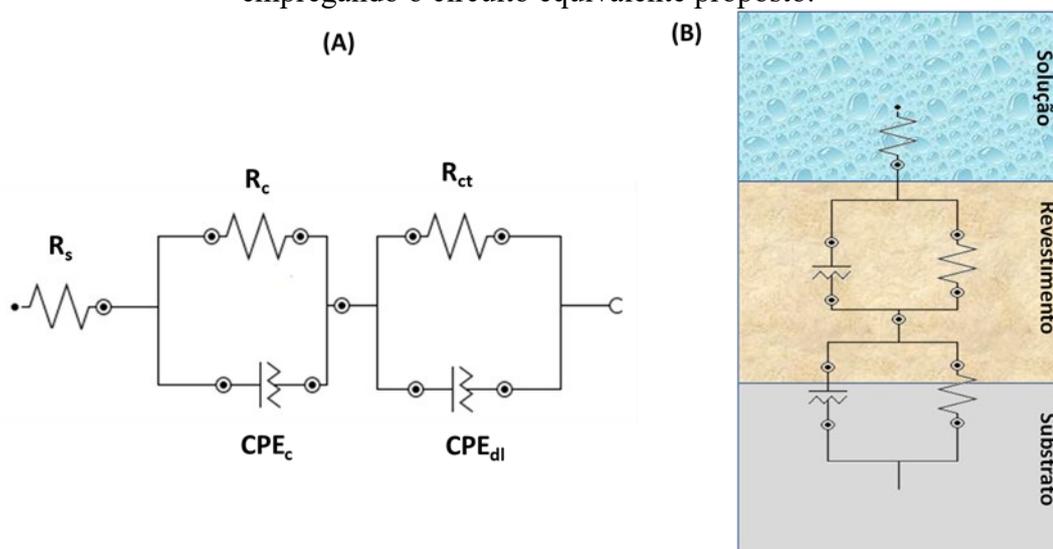
Fonte: Autor (2022)

Como observado nas figuras acima, a amostra de aço sem revestimento (ausência do polímero base e do inibidor) apresenta um pequeno arco que pode ser atribuído aos processos de transferência de cargas na interface metal/solução, característico desse sistema, devido à rugosidade da superfície na presença do meio corrosivo NaCl 3,5% (m/v) (PRABAKARAN *et al.*, 2016; TEIXEIRA *et al.*, 2015). Para as amostras contendo o inibidor emulsionado na composição, é possível observar um significativo aumento do arco capacitivo, indicando que a resistência à polarização aumenta com a presença do OEO emulsionado, sugerindo um menor fluxo de elétrons na interface metal/revestimento, resultando em uma maior proteção contra a corrosão (CONTRI, 2015).

De acordo com as Figuras 20 a 25, é possível observar apenas um arco capacitivo achatado, característica esta de eletrodos sólidos por conta da rugosidade da superfície metálica durante o processo de corrosão em toda a faixa de frequência, tanto na ausência como na presença do óleo essencial. Este arco indica a relaxação da dupla camada elétrica e está associado a uma constante de transferência de carga. Nesse sentido, foi introduzido um elemento de fase constante (CPE) no lugar do capacitor puro da dupla camada elétrica a fim de se obter com mais precisão o ajuste aos dados (TORRES *et al.*, 2016; ARAÚJO, 2016). Dessa

forma, os espectros de impedância das amostras contendo inibidores foram analisados utilizando o circuito equivalente apresentado na Figura 26.

Figura 26 – (A) Circuito equivalente utilizado para interpretar os diagramas de impedância eletroquímica obtidos para o aço sem revestimento e aço revestido. (B) Modelo de interpretação da interface do metal revestido e imerso em solução de NaCl 3,5% (m/v) empregando o circuito equivalente proposto.



Fonte: Autor (2022)

O circuito equivalente mostrado na Figura 26 apresenta a resistência da solução (R_s), resistência do revestimento (R_c), resistência à transferência de carga (R_{ct}), capacitor não ideal do revestimento (CPE_c) e capacitor não ideal da dupla camada (CPE_{dl}). Nesse sentido, os elementos foram combinados considerando um revestimento que atua como barreira, mas ainda se mostrou suscetível à permeação da solução do eletrólito quando imerso na solução de corrosão. À medida que o tempo de imersão fica maior, os efeitos de barreira dos revestimentos são representados, principalmente, por R_c . O meio corrosivo pode permear até a interface entre o revestimento e o substrato, gerando a dupla capacitância e a resistência à transferência de carga, mostrando, então, a decomposição gradual do revestimento (ZHANG *et al.*, 2021). O único elemento que apresentou maiores erros na modelagem empregada foi a resistência da solução, esses erros gerados na região de alta frequência dos espectros podem ser atribuídos a problemas de calibração ou nas conexões dos cabos do equipamento (ZIMMERMANN, 2019).

A partir dos diagramas de Bode módulo, é possível ter uma melhor visualização do comportamento dos revestimentos, pois os pontos ficam igualmente distribuídos, além de apresentar de forma explícita os valores de frequência (VERGÉS, 2005). Pode-se observar nas

Figuras 20 a 25 que o corpo de prova revestido apenas com o polímero base já apresenta valores de $|Z|$ maiores que o aço sem revestimento. Para as amostras revestidas com o polímero base e o surfactante, o mesmo comportamento foi observado, além de uma relativa melhora dos valores de $|Z|$, corroborando com os dados observados para as medidas de OCP. Os corpos de prova com adição de OEO emulsificado em surfactante apresentaram os maiores valores de $|Z|$ na região de baixa frequência (10 mHz), com destaque para a amostra de Acronal S790 + SB3-14 + OEO, que apresentou o maior valor de $|Z|$, indicando uma maior proteção anticorrosiva propiciada por esta composição quando aplicada no revestimento.

Os valores de resistência e capacitância para todas as amostras foram estimados com base na resistência total (R_t) dos corpos de prova revestidos e da capacitância dos revestimentos (C_c), conforme detalhado na metodologia, e estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 – Valores de resistência total (R_t) e da capacitância dos revestimentos (C_c) dos revestimentos para as amostras avaliadas.

Amostra	R_t ($\Omega \text{ cm}^2$)	C_c (F cm^{-2})
Sem revestimento	71,6	$7,38 \times 10^{-8}$
Acronal S790	2.332,9	$2,30 \times 10^{-8}$
Acronal S790 + CTAB	27.056,6	$1,14 \times 10^{-9}$
Acronal S790 + CTAB + OEO	664.258,0	$3,95 \times 10^{-10}$
Acronal S790 + SB3-14	5.104,4	$5,90 \times 10^{-9}$
Acronal S790 + SB3-14 + OEO	700.000,0	$3,19 \times 10^{-10}$
Acronal S790 + SDS	263.120,8	$2,41 \times 10^{-10}$
Acronal S790 + SDS + OEO	134.873,5	$4,06 \times 10^{-10}$

Fonte: Autor (2022)

Observa-se, a partir da Tabela 5, que houve um aumento da R_t e uma redução da C_c para as amostras empregando apenas o polímero base quando comparada ao aço sem revestimento. O mesmo comportamento pôde ser observado para as amostras revestidas com o polímero base e o agente tensoativo. A proteção contra corrosão do metal pelo surfactante é comumente atribuída à adsorção do mesmo na superfície do metal (FOUDA *et al.*, 2016). Ao comparar esses últimos dados com os corpos de prova contendo o OEO emulsificado em surfactante, foi possível verificar que houve um aumento significativo da R_t acompanhado de

uma redução da C_c para as amostras Acronal S790 + CTAB + OEO e Acronal S790 + SB3-14 + OEO, com destaque para a amostra de Acronal S790 + SB3-14 + OEO, que apresentou o maior aumento da R_t . A diminuição em C_c e aumento nos valores de R_t , está ligada à menor constante dielétrica local (devido à substituição contínua das moléculas de água pelas moléculas de surfactante na superfície do eletrodo), além do aumento da espessura da dupla camada elétrica associada ao processo de adsorção das moléculas inibidoras (OEO e surfactante) na superfície do metal/solução (ZIMMERMANN, 2019; SOUTO *et al.*, 2012).

Inesperadamente, a amostra Acronal S790 + SDS + OEO apresentou um comportamento invertido em relação aos outros sistemas, apresentando uma redução na R_t acompanhada de um aumento da C_c . O aumento de C_c está associado ao aumento da absorção de água no filme polimérico (eletrólito) que pode ser atribuído à formação de um filme menos compacto, resultando em uma menor propriedade de barreira destes revestimentos e elevada porosidade relacionada à presença e quantidade de defeitos, permitindo, assim, à permeação de eletrólito através do revestimento e preenchimento dos poros (ZIMMERMANN, 2019). Enquanto a redução dos valores de R_t reflete um sistema com menos comportamento de barreira contra a penetração de água (eletrólito) (FOUDA *et al.*, 2016).

Outro fator que pode ter contribuído para esse comportamento inverso da amostra é o alto valor do balanço hidrofílico lipofílico (HLB) do SDS que é 40,0 (DOOLAANEA *et al.*, 2015). Este parâmetro indica justamente um balanço entre a parte hidrofílica e lipofílica de um composto anfifílico, como um surfactante. Este valor estando em uma faixa de 8 a 15 indica que o surfactante age como um bom emulsionante óleo em água (O/A), que era o almejado na obtenção das emulsões. No entanto, surfactantes cujos valores de HLB excedem demasiadamente esse intervalo são caracterizados como solubilizantes e não agem exatamente como agentes emulsionantes, o que pode ter ocasionado a diminuição da resistência do revestimento contendo SDS emulsionado com o óleo essencial em detrimento à amostra que apresenta apenas o surfactante na sua composição (DALVIN, 2011). Com relação ao CTAB e ao SB3-14, observou-se uma maior resistência dos revestimentos que apresentavam o OEO emulsionado com o surfactante, isso porque eles são caracterizados como bons agentes emulsionantes O/A, tendo em vista os seus valores de HLB, que para o CTAB é 10,0 e para o SB3-14 é 20,3 (DOOLAANEA *et al.*, 2015).

Outro parâmetro determinado foi a eficiência de inibição (E%) do inibidor a partir dos valores de resistência de transferência de carga utilizando a Equação 6, conforme detalhado na metodologia. A Tabela 6 apresenta os resultados da eficiência de inibição para as amostras de

aço revestido com diferentes composições em solução de NaCl (3,5% m/v) em relação a placa de aço sem revestimento.

Os valores obtidos apontam para resultados comparáveis/similares ao estudo de Seifeddine e colaboradores (2012) realizado com óleo essencial de eucalipto. Contudo, como observado nos ensaios por OCP e EIS, o óleo essencial de orégano mostrou características melhores de inibição com eficiência de inibição de 99,99% em relação ao aço sem revestimento.

Tabela 6 – Valores de eficiência de inibição (E%) para as diferentes composições estudadas em relação ao aço sem revestimento.

Amostra	E (%)
Sem revestimento	–
Acronal S790	96,93
Acronal S790 + CTAB	99,74
Acronal S790 + CTAB + OEO	99,99
Acronal S790 + SB3-14	98,60
Acronal S790 + SB3-14 + OEO	99,99
Acronal S790 + SDS	99,97
Acronal S790 + SDS + OEO	99,95

Fonte: Autor (2022)

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Considerando os objetivos propostos, pode-se afirmar que os mesmos foram alcançados ao longo do presente trabalho. Foi possível avaliar a capacidade antioxidante do óleo essencial de orégano por duas metodologias distintas. O estudo pela captação de radical DPPH apresentou um valor de IC_{50} de $6.055,8 \mu\text{g mL}^{-1}$, que está dentro da faixa reportada na literatura. No entanto, é considerado um valor alto se comparado com compostos antioxidantes frequentemente adotados como padrões, como o ácido ascórbico e o BHT. Outra técnica que permitiu medir a capacidade antioxidante do OEO foi a voltametria cíclica. A partir dos ensaios realizados, o OEO apresentou um valor de potencial de $0,89 \text{ V vs. NHE}$, sendo, então, classificado como um pró-oxidante, corroborando com a análise espectrofotométrica.

Para avaliar o comportamento do OEO em revestimentos anticorrosivos à base de água com diferentes composições, foram obtidas emulsões, as quais foram alcançadas em

concentração de $23,5 \text{ mg mL}^{-1}$ de OEO em CTAB, SB3-14 e SDS nas suas respectivas CMC. A partir dos ensaios eletroquímicos, foi possível investigar a eficiência de inibição dos revestimentos obtidos contra o processo corrosivo em solução de NaCl 3,5% (m/v). As medições por OCP mostraram que, na presença do OEO, todas as amostras apresentaram uma variação positiva do potencial. Além disso, foi possível também constatar que o próprio surfactante quando incorporado ao polímero base também atuava como um potencial inibidor, sendo o CTAB e SB3-14 inibidores mistos com predominância anódica e o SDS um inibidor do tipo anódico. No entanto, imprevistamente, a variação do potencial desta última amostra não corroborou com os dados obtidos por EIS. Diferentemente dos outros revestimentos, o corpo de prova Acronal S790 + SDS apresentou uma maior R_t e um menor C_c se comparado à mesma composição contendo o OEO, o que pode ter sido ocasionado por um aumento da absorção de água no filme polimérico (eletrolito), levando à formação de um filme menos compacto. Por outro lado, foi possível verificar que houve um aumento da R_t e uma redução da C_c para as amostras Acronal S790 + CTAB + OEO e Acronal S790 + SB3-14 + OEO, com destaque para esta última, que apresentou o maior aumento da R_t . Por fim, calculou-se a eficiência de inibição para as diferentes composições estudadas em relação ao aço sem revestimento e verificou-se que os valores para as amostras contendo o OEO superaram 99%, mostrando, assim, um avanço nos estudos de corrosão eletroquímica e no desenvolvimento de compostos verdes como inibidores, o que implica em benefícios econômicos e ambientais, uma vez que o OEO é um inibidor barato, que apresenta baixa toxicidade e disponível a partir de fontes renováveis.

PERSPECTIVAS

- Realizar ensaios de degradação dos revestimentos com o tempo;
- Avaliar a eficiência da inibição à corrosão frente a defeitos causados no filme.

REFERÊNCIAS

- AL-MOUBARAKI, A. H.; OBOT, I. B. Corrosion challenges in petroleum refinery operations: sources, mechanisms, mitigation, and future outlook. **Journal Of Saudi Chemical Society**, [S.L.], v. 25, n. 12, p. 1-28, dez. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jscs.2021.101370>.
- ALVES, C. Q.; DAVID, J. M.; DAVID, J. P.; BAHIA, M. V.; AGUIAR, R. M. Métodos para determinação de atividade antioxidante in vitro em substratos orgânicos. **Química Nova**, [S.L.], v. 33, n. 10, p. 2202-2210, 2010. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40422010001000033>.
- ANDREANI, S.; ZNINI, M.; PAOLINI, J.; MAJIDI, L.; HAMMOUTI, B.; COSTA, J.; MUSELLI, A. Study of Corrosion Inhibition for Mild Steel in Hydrochloric Acid Solution by Limbarda crithmoides (L.) Essential Oil of Corsica. **Journal of Materials and Environmental Science**, Mohammed Premier University, v. 7, n. 1, p. 187-195, 2016.
- ARAÚJO, P. C. S. **Estudo da ação antioxidante e anticorrosiva de extratos do engaço e bagaço provenientes do processo de vinificação em tinto**. 2016. 90 p. TCC (Graduação) - Curso de Química com Atribuições Tecnológicas, Centro de Ciências Matemáticas e da Natureza, Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2016.
- BABILI, F. El; BOUAJILA, J.; SOUCHARD, J. P.; BERTRAND, C.; BELLVERT, F.; FOURASTE, I.; MOULIS, C.; VALENTIN, A. Oregano: chemical analysis and evaluation of its antimalarial, antioxidant, and cytotoxic activities. **Journal Of Food Science**, [S.L.], v. 76, n. 3, p. 512-518, abr. 2011. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1750-3841.2011.02109.x>.
- BATHILY, M.; NGOM, B.; GASSAMA, D.; TAMBA, S. Review on Essential Oils and Their Corrosion-inhibiting Properties. **American Journal Of Applied Chemistry**, [S.L.], v. 9, n. 3, p. 65-73, 2021. Science Publishing Group. <http://dx.doi.org/10.11648/j.ajac.20210903.12>.
- BATISTA, F. E. F. **Rejeitos da indústria de polpas aplicados como inibidores de corrosão do aço carbono em meio ácido**. 106 p. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência de Materiais) - Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2021.
- BENBOUGUERRA, N.; RICHARD, T.; SAUCIER, C.; GARCIA, F. Voltammetric Behavior, Flavanol and Anthocyanin Contents, and Antioxidant Capacity of Grape Skins and Seeds during Ripening (Vitis vinifera var. Merlot, Tannat, and Syrah). **Antioxidants**, [S.L.], v. 9, n. 9, p. 1-19, ago. 2020. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/antiox9090800>.
- BERROCAL, C. G. **Corrosion of Steel Bars in Fibre Reinforced Concrete: Corrosion mechanisms and structural performance**. 2017. 107 p. Tese (Doutorado em Engenharia de Estruturas) - Department Of Architecture And Civil Engineering, Chalmers University Of Technology, Gotemburgo, 2017.

CARDOSO, S. P. **Avaliação Experimental e Teórica de Potenciais Inibidores de Corrosão para Aços em Ácido Clorídrico**. 149 p. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Rio de Janeiro, 2005.

CANSIAN, R. L.; MOSSI, A. J.; OLIVEIRA, D.; TONIAZZO, G.; TREICHEL, H.; PAROUL, N.; ASTOLFI, V.; SERAFIN, L. A. Atividade antimicrobiana e antioxidante do óleo essencial de ho-sho (*Cinnamomum camphora* Ness e Eberm Var. *Linaloolifera fujita*). **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 30, n. 2, p. 378-384, 2010.
<https://doi.org/10.1590/S0101-20612010000200014>

CONTRI, G. **Obtenção de nanocompósitos de resina epóxi/montmorilonita-polipirrol: avaliação das propriedades físico-químicas**, 2015. 115 p. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2015.

COSTA, R. C. da; DAITX, T. S.; MAULER, R. S.; SILVA, N. M. da; MIOTTO, M.; CRESPO, J. S.; CARLI, L. N. Poly(hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate)-based nanocomposites for antimicrobial active food packaging containing oregano essential oil. **Food Packaging And Shelf Life**, [S.L.], v. 26, p. 1-10, dez. 2020. Elsevier BV.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.fpsl.2020.100602>.

DALTIN, D. **Tensoativos: química, propriedades e aplicações**. São Paulo: Edgard Blucher, 2011.

DOLABELLA, L. de M. P. **Estudo eletroquímico sobre a corrosão de aço carbono e aço inoxidável em meio contendo cloreto na presença de extrato etanólico de própolis**. 140 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2016.

DOOLAANEA, A. A.; ISMAIL, A. F. H.; MANSOR, N.; NOR, N. H. .; MOHAMED, F. Effect of Surfactants on Plasmid DNA Stability and Release from Poly (D,L-lactide-co-glycolide) Microspheres. **Tropical Journal Of Pharmaceutical Research**, [S.L.], v. 14, n. 10, p. 1769-1778, nov. 2015. African Journals Online (AJOL).
<http://dx.doi.org/10.4314/tjpr.v14i10.6>.

FANG, Y.; SUGANTHAN, B.; RAMASAMY, R. P. Electrochemical characterization of aromatic corrosion inhibitors from plant extracts. **Journal Of Electroanalytical Chemistry**, [S.L.], v. 840, p. 74-83, mai. 2019. Elsevier BV.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jelechem.2019.03.052>.

FARAG, A. A.; EL-DIN, M. R. N. The adsorption and corrosion inhibition of some nonionic surfactants on API X65 steel surface in hydrochloric acid. **Corrosion Science**, [S.L.], v. 64, p. 174-183, nov. 2012. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2012.07.016>.

FERNANDES, L. D.; RUAS, L. V.; SILVA, A. A. da; CASTRO, D. L. de; CARDOSO, S. P. Extratos de folhas e flores como inibidores de corrosão de origem vegetal. **Research, Society And Development**, [S.L.], v. 8, n. 1, p. 1-14, jan. 2019. Research, Society and Development.
<http://dx.doi.org/10.33448/rsd-v8i1.628>.

FINAMORE, D. J. **Avaliação da corrosão uniforme e puntiforme em meio aquoso aerado utilizando a técnica de cupons de perda de massa.** 120 p. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais) - Centro de Ciência e Tecnologia, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Rio de Janeiro, 2016.

FOUDA, A. S.; MIGAHED, M. A.; ATIA, A. A.; MOUSA, I. M.. Corrosion Inhibition and Adsorption Behavior of Some Cationic Surfactants on Carbon Steel in Hydrochloric Acid Solution. **Journal Of Bio- and Tribo-Corrosion**, [S.L.], v. 2, n. 4, p. 1-12, ago. 2016. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s40735-016-0052-1>.

GENTIL, V. **Corrosão**, 6ª ed. Rio de Janeiro: LTC, 2017.

GUENTHER, B. L. **Avaliação da taxa de corrosão, resistência a corrosão e taxa de delaminação de um aço baixo carbono revestido com polímero de dispersão aquosa.** 2020. 59 p. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia de Materiais, Departamento de Ciências Exatas e Educação, Universidade Federal de Santa Catarina, Blumenau, 2020.

KENY, S.J.; KUMBHAR, A.G.; THINAHARAN, C.; VENKATESWARAN, G. Gallic acid as a corrosion inhibitor of carbon steel in chemical decontamination formulation. **Corrosion Science**, [S.L.], v. 50, n. 2, p. 411-419, fev. 2008. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2007.06.024>.

KILMARTIN, P. A.; ZOU, H.; WATERHOUSE, A. L. A Cyclic Voltammetry Method Suitable for Characterizing Antioxidant Properties of Wine and Wine Phenolics. **Journal Of Agricultural And Food Chemistry**, [S.L.], v. 49, n. 4, p. 1957-1965, mar. 2001. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/jf001044u>.

KULISIC, T.; RADONIC, A.; KATALINIC, V.; MILOS, M. Use of different methods for testing antioxidative activity of oregano essential oil. **Food Chemistry**, [S.L.], v. 85, n. 4, p. 633-640, mai. 2004. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2003.07.024>.

LACERDA, J. C. **Comportamento em fadiga e corrosão de um aço UNS S31803 com diferentes frações de ferrita austenita.** 161 p. Tese (Doutorado Engenharia de Materiais) - Departamento de Engenharia Metalúrgica, Escola de Minas, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2015.

LINO, F. M. A.; SÁ, L. Z.; TORRES, I. M. S.; ROCHA, M. L.; DINIS, T. C. P.; GHEDINI, P. C.; SOMERSET, V. S.; Gil, E. S. Voltammetric and spectrometric determination of antioxidant capacity of selected wines, **Electrochimica Acta**, v. 128, n. 1, p. 25-31, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.08.109>.

MCCLEMENTS, D. J. Critical Review of Techniques and Methodologies for Characterization of Emulsion Stability. **Critical Reviews In Food Science And Nutrition**, [S.L.], v. 47, n. 7, p. 611-649, set. 2007. Informa UK Limited. <http://dx.doi.org/10.1080/10408390701289292>.

MORAES-LOVISON, M. **Óleo essencial de orégano nanoemulsionado: produção, caracterização físico-química, atividade antimicrobiana e antioxidante *in vitro* e aplicação em patê de frango.** 2017. 130 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) - Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, Universidade de São Paulo, Pirassununga, 2017.

NANDI, L. G. **Caracterização e modificação hidrofóbica do polissacarídeo Lentinan extraído do cogumelo Shiitake (*Lentinula edodes*) e estudos da sua auto-associação na presença de sulfobetainas.** 2011. 108 p. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Química, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2011.

OLIVEIRA, G. L. S. Determinação da capacidade antioxidante de produtos naturais *in vitro* pelo método do DPPH•: estudo de revisão. **Revista Brasileira de Plantas Mediciniais**, [S.L.], v. 17, n. 1, p. 36-44, mar. 2015. FapUNIFESP (SciELO).
http://dx.doi.org/10.1590/1983-084x/12_165.

POPOOLA, L. T. Organic green corrosion inhibitors (OGCIs): a critical review. **Corrosion Reviews**, [S.L.], v. 37, n. 2, p. 71-102, mar. 2019. Walter de Gruyter GmbH.
<http://dx.doi.org/10.1515/corrrev-2018-0058>.

PRABAKARAN, M.; KIM, S.; HEMAPRIYA, V.; CHUNG, I. Evaluation of polyphenol composition and anti-corrosion properties of *Cryptostegia grandiflora* plant extract on mild steel in acidic medium. **Journal Of Industrial And Engineering Chemistry**, [S.L.], v. 37, p. 47-56, mai. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jiec.2016.03.006>.

REIS, N. S.; SERRANO, S. H. P.; MENEGHATTI, R.; GIL, E. de S. Métodos eletroquímicos usados para avaliação da atividade antioxidante de produtos naturais. **Latin American Journal of Pharmacy**, v. 28, n. 6, p. 949-953, 2009.

RIBEIRO, D. V.; SOUZA, C. A. C.; ABRANTES, J. C. C. Use of Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) to monitoring the corrosion of reinforced concrete. **Revista IBRACON de Estruturas e Materiais**, v. 8, n. 4, p. 538-546, 2015.

RIGGS, O. L. Jr. Theoretical aspects of corrosion inhibitors and inhibition, in: **Corrosion inhibitors**, NATHAN, C. C. (Ed.), National Association of Corrosion Engineers (NACE), Houston, 1973.

ROCHA, J. C. da. **Obtenção de inibidores de corrosão a partir de extratos de produtos naturais.** 90 p. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Rio de Janeiro, 2013.

ROSSI, C. G. F. T.; SCATENA, H.; MACIEL, M. A. M.; DANTAS, T. N. C. Comparative effectiveness microemulsions of diphenylcarbazine and saponified coconut oil in the carbon steel corrosion inhibition process. **Quim. Nova**, v. 30, n. 5, p. 1128-1132, 2007.
<https://doi.org/10.1590/S0100-40422007000500014>

ŞAHİN, F.; GÜLLÜCE, M.; DAFERERA, D.; SÖKMEN, A.; SÖKMEN, M.; POLISSIOU, M.; AGAR, G.; ÖZER, H. Biological activities of the essential oils and methanol extract of *Origanum vulgare* ssp. *vulgare* in the Eastern Anatolia region of Turkey. **Food Control**, [S.L.], v. 15, n. 7, p. 549-557, out. 2004. Elsevier BV.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.foodcont.2003.08.009>.

SEIFEDDINE, R.; ZARROK, H.; SALGHI, R.; ZARROUK, A.; BAZZI, L.; HAMMOUTI, B.; KABOUCHE, Z. Green corrosion inhibitor from essential oil of *Eucalyptus globulus* (Myrtaceae) for C38 steel in sulfuric acid Solution. **Journal of Materials and Environmental Sciences**, v. 3, n. 4, p. 613-627, 2012.

SHANG, Z.; ZHU, J. Overview on plant extracts as green corrosion inhibitors in the oil and gas fields. **Journal Of Materials Research And Technology**, [S.L.], v. 15, p. 5078-5094, nov. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.10.095>.

SIMIĆ, A.; MANOJLOVIĆ, D.; ŠEGAN, D.; TODOROVIĆ, M. Electrochemical Behavior and Antioxidant and Prooxidant Activity of Natural Phenolics. **Molecules**, [S.L.], v. 12, n. 10, p. 2327-2340, out. 2007. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/12102327>.

SINGH, V.; TYAGI, R. Investigations of mixed surfactant systems of lauryl alcohol-based bisulfosuccinate anionic gemini surfactants with conventional surfactants: a fluorometric study. **Journal Of Taibah University For Science**, [S.L.], v. 9, n. 4, p. 477-489, out. 2015. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jtusci.2015.01.010>.

SOUTO, R. M.; MORENO, C.; HERNÁNDEZ, S.; SANTANA, J. J.; GONZÁLEZ-GUZMÁN, J.; GONZÁLEZ, S. Characterization of Water Uptake by Organic Coatings Used for the Corrosion Protection of Steel as Determined from Capacitance Measurements. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 7, n. 9, p. 7390-7403, 2012.

STAMENIC, M.; VULIC, J.; DJILAS, S.; MISIC, D.; TADIC, V.; PETROVIC, S.; ZIZOVIC, I. Free-radical scavenging activity and antibacterial impact of Greek oregano isolates obtained by SFE. **Food Chemistry**, [S.L.], v. 165, p. 307-315, dez. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2014.05.091>.

TEIXEIRA, V. M.; SANTOS, E. C. dos; REZENDE, M. J. C.; D'ELIA, E. Estudo da ação inibidora do extrato de *Camellia sinensis* na corrosão do aço-carbono 1020 em HCl 1 mol L⁻¹. **Revista Virtual de Química**, v. 7, n. 5, p. 1780-1794, jul. 2015. <http://dx.doi.org/10.5935/1984-6835.20150102>.

TORRES, V. V.; CABRAL, G. B.; SILVA, A. C. G. da; FERREIRA, K. C. R.; D'ELIA, E.. Ação inibidora de extratos da semente do mamão papaia na corrosão do aço-carbono 1020 em HCl 1 mol L⁻¹. **Química Nova**, [S.L.], v. 39, n. 4, p. 423-430, mai. 2016. GN1 Genesis Network. <http://dx.doi.org/10.5935/0100-4042.20160046>.

WOLYNEC, S. **Técnicas Eletroquímicas em Corrosão**. São Paulo, EDUSP, 2003.

VERGÉS, G. R. **Estudo do desempenho de sistemas de pintura para materiais das redes de distribuição de energia elétrica situadas em regiões litorâneas**. 2005. 214 p. Dissertação (Mestrado) - Curso em Engenharia, Área de Concentração em Engenharia e Ciências dos Materiais, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005.

ZHANG, K.; CHEN, X.; XIAO, Y.; LIU, R.; LIU, J. Enhanced Anticorrosion Properties through Structured Particle Design of Waterborne Epoxy-Styrene-Acrylate Composite Emulsion. **Coatings**, [S.L.], v. 11, n. 11, p. 1-19, nov. 2021. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/coatings11111422>.

ZIMMERMANN, C. A. **Obtenção de revestimento poliuretano de base aquosa com polianilina para proteção anticorrosiva do aço carbono**. 2019. 218 p. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciência e Engenharia de Materiais, Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2019.

ZNINI, M. Application of Essential Oils as green corrosion inhibitors for metals and alloys in different aggressive mediums - A review-. **Arabian Journal Of Medicinal & Aromatic Plants**, Errachidia, v. 5, n. 3, p. 1-34, 2019.

APÊNDICE A - Material de divulgação científica

Como o presente trabalho está relacionado à formação de um licenciando em química, é importante que o projeto apresente uma relação com a área de ensino. Nesse sentido, foi desenvolvido um material de divulgação científica que promova a aproximação da comunidade com a temática da corrosão. Para isso, foi feito um vídeo de curta duração com o intuito de chamar a atenção do espectador para o assunto. Isso porque parte da divulgação científica deste trabalho está atrelada a um projeto de extensão desenvolvido pelo próprio autor com a mesma temática. Dessa forma, o material desenvolvido teve o intuito de funcionar como uma chamativa para os outros vídeos já desenvolvidos e publicados anteriormente nas redes sociais do CReATe (*Chemical Research and Application Team*).

Os vídeos em questão abordam os principais conceitos do processo corrosivo, como ele está presente nas situações cotidianas, quais os impactos sociais, econômicos e ambientais causados pela corrosão e como os óleos essenciais podem atuar na inibição desse processo. A divulgação desse material ao público foi feita através da página do CReATe - <https://create.paginas.ufsc.br/> -, como um *post* no Instagram - @createufsc - e com a publicação do vídeo no canal do CReATe na plataforma YouTube - <https://bit.ly/3PluABL>.