



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DE
MATERIAIS

OTILIO BRAULIO FREIRE DIOGENES

ESTUDO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE SUPERFÍCIES METÁLICAS
RECOBERTAS COM REVESTIMENTO À BASE DE LIGNINA

FORTALEZA

2019

OTILIO BRAULIO FREIRE DIOGENES

ESTUDO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE SUPERFÍCIES METÁLICAS
RECOBERTAS COM REVESTIMENTO À BASE DE LIGNINA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de mestre em Engenharia e Ciência de Materiais. Área de concentração: Degradação de materiais.

Orientador: Prof. Dr. Walney Silva Araújo.

FORTALEZA

2019

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo autor

- D622e Diógenes, Otilio Bráulio Freire.
Estudo da resistência à corrosão de superfícies metálicas recobertas com revestimento à base de lignina / Otilio Bráulio Freire Diógenes. – 2019.
93 f. : il. color.
- Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais, Fortaleza, 2019.
Orientação: Prof. Dr. Walney Silva Araújo.
1. Revestimento anticorrosivo. 2. Lignina. 3. Latas para conservação de alimentos. 4. Bisfenol A (BPA).
I. Título.

OTILIO BRAULIO FREIRE DIOGENES

ESTUDO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE SUPERFÍCIES METÁLICAS
RECOBERTAS COM REVESTIMENTO À BASE DE LIGNINA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de mestre em Engenharia e Ciência de Materiais. Área de concentração: Degradação de materiais.

Aprovada em: 06/02/2019.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Walney Silva Araújo (Orientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Ricardo Emílio F. Quevedo Nogueira
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Diego Lomonaco Vasconcelos de Oliveira
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Marcelo Monteiro Valente Parente
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará (IFCE)

A Deus e aos meu queridos pais: Aldenira e
Cícero.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pelo cuidado, proteção e por ser a razão pela qual eu acredito que podemos ser melhores a cada dia.

Aos meus pais, pelo amor, cuidado e apoio dado desde a minha empreitada em sair de casa para trilhar minha vida acadêmica.

À minha namorada, amiga e companheira Raphaella, pelo amor e incentivo.

Ao professor Walney pelo acolhimento, confiança e orientação ao longo dos últimos anos.

Ao professor Mén de Sá pela parceria ao longo do desenvolvimento deste projeto.

Aos meus amigos e familiares que contribuíram de alguma forma para o meu crescimento pessoal e profissional.

Aos amigos do LPC, pela convivência harmoniosa e auxílio no desenvolvimento deste trabalho.

Aos colegas de pós-graduação que compartilharam seus conhecimentos nos grupos de estudo das diversas disciplinas cursadas.

Aos professores Ricardo Emílio, Diego Lomonaco e Marcelo Parente, participantes da banca examinadora, pelo tempo e importantes contribuições.

Ao Laboratório de Tecnologia da Biomassa da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – Embrapa, por me receber de portas abertas para o desenvolvimento dos revestimentos.

Ao Laboratório de Pesquisa e Tecnologia em Soldagem, em especial ao professor Cleiton e ao Emerson Miná, pela disponibilidade em fazer as análises de MEV.

À Central Analítica do Programa de Pós-graduação em Química da UFC, em especial à Nádia Pitombeira, pela realização dos ensaios de FTIR.

Ao Laboratório de Materiais Avançados, em especial ao Samuel, pela realização dos ensaios de DSC e TGA.

À empresa Mecesa embalagens pelo fornecimento do aço estanhado.

À empresa Robinson Crusóé pelo fornecimento do verniz industrial.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências dos Materiais da Universidade Federal do Ceará pela excelência em sua equipe de professores e infraestrutura.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pelo apoio financeiro com a manutenção da bolsa de auxílio e pelo investimento em pesquisas.

“A menos que modifiquemos a nossa maneira de pensar, não seremos capazes de resolver os problemas causados pela forma como nos acostumamos a ver o mundo”. (Albert Einstein)

RESUMO

Vernizes comerciais utilizados na parte interna de embalagens metálicas para conservação de alimentos apresentam em sua formulação química o composto Bisfenol A (BPA). Durante o processo de fabricação das embalagens, principalmente na etapa de esterilização, é possível que ocorra a migração do BPA do revestimento para o alimento em conserva, ocasionando a exposição humana ao composto. Estudos comprovaram que o BPA atua como desregulador endócrino no organismo. Portanto, encontrar um material alternativo ao BPA para a síntese de revestimentos orgânicos torna-se necessário. Este trabalho tem como objetivo desenvolver revestimentos orgânicos protetores contra corrosão e livres de BPA para aplicação substitutiva aos vernizes comerciais. Os revestimentos serão produzidos por meio da mistura de solução hidroalcoólica de gelatina alimentícia com diferentes concentrações de lignina alcalina. Amostras de aço estanhado (folha de flandres) e alumínio, com dimensões de 50 mm x 50 mm x 0,19 mm e 50 mm x 50 mm x 0,5 mm, respectivamente, foram utilizadas como substratos. Corpos de prova foram revestidos com o verniz comercial, para fins comparativos. A lignina e os revestimentos foram caracterizados pelas técnicas de espectroscopia de infravermelho com transformadas de Fourier (*FTIR - Fourier Transform Infrared Spectroscopy*), calorimetria exploratória diferencial (*DSC - Differential Scanning Calorimetry*) e análise termogravimétrica (*TGA - Thermogravimetric Analysis*). A avaliação da resistência à corrosão do sistema revestimento/substrato foi realizada por meio dos ensaios eletroquímicos de monitoramento do potencial de circuito aberto e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). Como eletrólito foi utilizado uma solução 0,9% de NaCl, à temperatura ambiente. A resistência à tração dos revestimentos foi estudada pelo conforme a norma ASTM D882. Os resultados de impedância eletroquímica indicaram uma melhora na proteção contra corrosão dos substratos metálicos com o aumento de concentração de lignina no revestimento.

Palavras-chave: Revestimento anticorrosivo. Lignina. Latas para conservação de alimentos. Bisfenol A (BPA).

ABSTRACT

Commercial varnishes used inside metal packaging for food preservation contain in their chemical formulation the compound Bisphenol A (BPA). During the manufacturing process of the packages, especially in the sterilization step, it is possible that migration of the BPA from the coating to the canned food occurs, causing human exposure to the compound. Studies have shown that BPA acts as an endocrine disruptor in the body. Therefore, finding an alternative material to BPA for the synthesis of organic coatings becomes necessary. This work aims to develop organic protective coatings against corrosion and free of BPA for substitutive application to commercial varnishes. The coatings were produced by mixing hydroalcoholic solution of edible gelatine with different concentrations of alkaline lignin. Samples of tinned steel (tinplate) and aluminium, with dimensions of 50 mm x 50 mm x 0.19 mm and 50 mm x 50 mm x 0.5 mm, respectively, were used as substrates. Test specimens were coated with commercial varnish for comparison. Lignin and coatings were characterized by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetric analysis (TGA) techniques. The corrosion behaviour of the coatings was performed by electrochemical tests of open circuit potential and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). A 0.154 mol/L NaCl solution was used as the electrolyte at room temperature. The tensile strength of the coatings was studied by the tensile test according to ASTM D882. EIS results indicated an improvement in the corrosion protection of the metal substrates with increasing lignin concentration in the coating.

Keywords: Anticorrosive coatings. Lignin. Food storage tins. Bisphenol A (BPA).

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	-	Seção transversal da folha de flandres e espessuras aproximadas de seus componentes.	18
Figura 2	-	Ciclo dos metais.....	20
Figura 3	-	Imagem esquemática da superfície interna de embalagem de aço estanhado.	21
Figura 4	-	Estrutura das unidades constituintes da lignina.	25
Figura 5	-	Curva de decomposição térmica de um material.	27
Figura 6	-	Diagrama Tensão x Defomação.....	28
Figura 7	-	Diagrama de Nyquist para um sistema eletroquímico simples.....	31
Figura 8	-	a) Aço estanhado; b) Alumínio.....	32
Figura 9	-	Fluxograma da preparação dos revestimentos.	33
Figura 10	-	Espectros de infravermelho com transformadas de Fourier para a amostra de lignina.	38
Figura 11	-	Espectros de infravermelho com transformadas de Fourier para as amostras estudadas.....	40
Figura 12	-	Diagrama de decomposição térmica da lignina.	42
Figura 13	-	Diagrama de decomposição térmica dos revestimentos LN1, LN2, LN3 e SLN.	43
Figura 14	-	Diagrama de decomposição térmica da gelatina.....	45
Figura 15	-	Diagrama de decomposição térmica do revestimento comercial.....	46
Figura 16	-	Termograma da amostra de lignina obtido por DSC.	46
Figura 17	-	Termogramas dos revestimentos LN1, LN2, LN3 e SLN obtidos por DSC.....	47
Figura 18	-	Imagens do corpo de prova de aço estanhado sem revestimento antes do ensaio de imersão obtidas em sistema MEV-EDS.	49
Figura 19	-	Espectro de EDS correspondente às regiões de cor a) vermelha (espectro 1) e b) azul (espectro 2) e da Figura 21.	50
Figura 20	-	Imagem de microscopia óptica da amostra de aço estanhado (a) sem revestimento e com os revestimentos (b) LN1, (c) LN2, (d) LN3, (e) SLN e (f) comercial.....	51

Figura 21	-	Aspecto visual das amostras de aço estanhado estudadas após 48 horas de imersão em solução 0,9% de NaCl.	52
Figura 22	-	Imagens de microscopia óptica da amostra de aço estanhado sem revestimento após 48h de imersão em solução 0,9% de NaCl.	52
Figura 23	-	Imagens de microscopia óptica da amostra de aço estanhado recoberta com revestimento LN1 após 48h de imersão em solução 0,9% de NaCl.	53
Figura 24	-	Imagens de microscopia óptica da amostra de aço estanhado recoberta com revestimento LN2 após 48h de imersão em solução 0,9% de NaCl.	54
Figura 25	-	Imagens de microscopia óptica da amostra de aço estanhado recoberta com revestimento LN3 após 48h de imersão em solução 0,9% de NaCl.	55
Figura 26	-	Imagens de microscopia óptica da amostra de aço estanhado recoberta com revestimento SLN após 48h de imersão em solução 0,9% de NaCl.	55
Figura 27	-	Imagens de microscopia óptica da amostra de aço estanhado recoberta com revestimento comercial após 48h de imersão em solução 0,9% de NaCl.	56
Figura 28	-	Imagens do corpo de prova de aço estanhado revestido com o revestimento LN2 após ensaio de imersão obtidas em sistema MEV-EDS.	57
Figura 29	-	Espectro de EDS correspondente às regiões de cor a) vermelha (espectro 1) e b) azul (espectro 2) e da Figura 28.	57
Figura 30	-	Evolução do Potencial de Circuito Aberto em função do tempo das amostras estudadas.	58
Figura 31	-	Diagramas de Nyquist das amostras a) SR, b) LN1, c) LN2, d) LN3, e) SLN e f) Comercial nos tempos de 0,5h, 1h, 6h e 48h de imersão em solução 0,9% de NaCl.	59
Figura 32	-	Evolução da resistência à polarização das amostras submetidas ao ensaio de imersão em solução 0,9% de NaCl.	61
Figura 33	-	Evolução da Capacitância em função do tempo de imersão em solução 0,9% de NaCl das amostras estudadas.	61
Figura 34	-	Imagens do corpo de prova de alumínio sem revestimento antes do ensaio de imersão obtidas em sistema MEV-EDS.	63
Figura 35	-	Espectro de EDS correspondente às regiões de cor a) vermelha (espectro 1) e b) azul (espectro 2) e da Figura 34.	64

Figura 36	- Imagem de microscopia óptica da amostra de alumínio (a) sem revestimento e com os revestimentos (b) LN1, (c) LN2, (d) LN3, (e) SLN e (f) comercial.....	65
Figura 37	- Aspecto visual das amostras de alumínio estudadas após 48 horas de imersão em solução 0,9% de NaCl.	65
Figura 38	- Imagens de microscopia óptica da amostra de alumínio sem revestimento após 48h de imersão em solução 0,9% de NaCl.	66
Figura 39	- Imagens de microscopia óptica da amostra de alumínio recoberta com revestimento LN1 após 48h de imersão em solução 0,9% de NaCl.	67
Figura 40	- Imagens de microscopia óptica da amostra de alumínio recoberta com revestimento LN2 após 48h de imersão em solução 0,9% de NaCl.	67
Figura 41	- Imagens de microscopia óptica da amostra de alumínio recoberta com revestimento LN3 após 48h de imersão em solução 0,9% de NaCl.	68
Figura 42	- Imagens de microscopia óptica da amostra de alumínio recoberta com revestimento SLN após 48h de imersão em solução 0,9% de NaCl.	68
Figura 43	- Imagens de microscopia óptica da amostra de alumínio recoberta com revestimento comercial após 48h de imersão em solução 0,9% de NaCl.	69
Figura 44	- Imagens do corpo de prova de alumínio recoberta com o revestimento LN3 após ensaio de imersão obtidas em sistema MEV-EDS.	70
Figura 45	- Espectro de EDS correspondente às regiões de cor a) vermelha (espectro 1) e b) azul (espectro 2) e da Figura 44.	70
Figura 46	- Evolução do Potencial de Circuito Aberto em função do tempo das amostras estudadas.	71
Figura 47	- Diagramas de Nyquist das amostras a) SR, b) LN1, c) LN2, d) LN3, e) SLN e f) comercial nos tempos de 0,5h, 1h, 6h e 48h de imersão em solução 0,9% de NaCl.	72
Figura 48	- Evolução da resistência à polarização das amostras submetidas ao ensaio de imersão em solução 0,9% de NaCl.	74
Figura 49	- Evolução da Capacitância em função do tempo de imersão em solução 0,9% de NaCl das amostras estudadas.	74
Figura 50	- Evolução ideal da capacitância de revestimento com o tempo de teste em soluções aquosas.	75

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	- Perfil de rugosidade dos materiais metálicos.....	34
Tabela 2	- Espessura média dos revestimentos aplicados nos corpos de prova de aço estanhado.	34
Tabela 3	- Espessura média dos revestimentos aplicados nos corpos de prova de alumínio.	34
Tabela 4	- Dimensões dos filmes para o ensaio mecânico de tração.	36
Tabela 5	- Principais bandas de absorção presentes na lignina e suas respectivas atribuições espectrais e movimentos vibracionais.	38
Tabela 6	- Faixas de temperatura e perda de massa dos eventos térmicos observados para os revestimento LN, LN2, LN3 e SLN.	44
Tabela 7	- Temperatura de transição vítrea dos revestimentos estudados.	48
Tabela 8	- Valores de tensões e deformações de ruptura dos revestimentos.	48
Tabela 9	- Percentual em massa dos elementos Fe e Sn nas análises de EDS da amostra SR.	50

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
2	OBJETIVOS	17
2.1	Objetivo geral.....	17
2.2	Objetivos específicos.....	17
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
3.1	Embalagens metálicas	18
3.1.1	<i>Aço estanhado - folha de flandres</i>	18
3.1.2	<i>Alumínio</i>	19
3.2	Corrosão interna de embalagens para alimentos	20
3.2.1	<i>Corrosão interna em embalagens de aço-estanhado</i>	20
3.2.2	<i>Corrosão interna em embalagens de alumínio</i>	21
3.3	Revestimentos orgânicos - vernizes.....	23
3.4	Bisfenol A.....	23
3.5	Lignina.....	25
3.6	Técnicas de Caracterização	26
3.6.1	<i>Espectroscopia de Infravermelho com Transformadas de Fourier (FTIR)</i>	26
3.6.2	<i>Análise Termogravimétrica (TGA) e Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)</i>	27
3.6.3	<i>Ensaio Mecânico de Tração em Filmes</i>	27
3.6.4	<i>Microscopia Óptica (MO) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV/EDS)</i>	29
3.6.5	<i>Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)</i>	29
4	MATERIAIS	32
4.1	Substrato metálico	32
4.2	Revestimentos.....	32

5	METODOLOGIA.....	33
5.1	Preparação dos revestimentos	33
5.2	Preparação dos corpos de prova	33
5.3	Aplicação dos revestimentos	34
5.4	Espectroscopia de Infravermelho com Transformadas de Fourier (FTIR)...	35
5.5	Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) e Análise Termogravimétrica (TGA).....	35
5.6	Ensaio de Tração	35
5.7	Ensaio Eletroquímicos	36
5.8	Microscopia Óptica (MO), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)	37
6	RESULTADOS	38
6.1	Espectroscopia de Infravermelho com Transformadas de Fourier (FTIR)...	38
6.2	Análise Termogravimétrica	41
6.3	Calorimetria Diferencial de Varredura.....	46
6.4	Ensaio de Tração	48
6.5	Aço Estanhado	49
6.5.1	<i>Microscopia Óptica (MO), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS).....</i>	49
6.5.2	<i>Ensaio Eletroquímicos</i>	58
6.5.2.1	<i>Potencial de Circuito Aberto (OCP).....</i>	58
6.5.2.2	<i>Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE).....</i>	59
6.6	Alumínio	63
6.6.1	<i>Microscopia Óptica (MO), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS).....</i>	63
6.6.2	<i>Ensaio Eletroquímicos</i>	71
6.6.2.1	<i>Potencial de Circuito Aberto (OCP).....</i>	71
6.6.2.2	<i>Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE).....</i>	72

7	CONCLUSÃO.....	76
8	SUGESTÃO DE TRABALHOS FUTUROS.....	78
	REFERÊNCIAS.....	79
	ANEXO A	89

1 INTRODUÇÃO

As embalagens metálicas desempenham múltiplas funções na indústria alimentícia, apresentando papel essencial na manutenção da qualidade e integridade do alimento: atuam como barreira contra fatores responsáveis pela deterioração química, física e microbiológica; e tornam mais fácil o transporte e armazenamento do alimento (LEE; YAM; PIERGIOVANNI, 2008) (ROBERTSON, 2009). O emprego de embalagens metálicas para conserva de alimentos requer, na maioria dos casos, aplicação de revestimento, o verniz, que tem como principal função o isolamento da superfície metálica, evitando o contato direto do produto alimentício com a metal, minimizando as reações de interação lata/alimento, como as reações de corrosão e sulfuração (JORGE, 2013).

As principais resinas utilizadas na composição dos vernizes pertencem aos grupos epóxis, fenólicos, vinílicos, acrílicos, poliésteres e organossóis, assim como combinações entre elas, como o verniz epóxi-fenólico, utilizado universalmente como revestimento interno das embalagens metálicas (DANTAS, 1999).

As resinas epóxi são resultados da reação dos compostos químicos epocloridrina e bisfenol A (BPA). Quando aplicado internamente nas embalagens de alimentos e bebidas, é possível que ocorra a migração de BPA do revestimento para o alimento em conserva. Esta migração ocorre principalmente durante o processo de produção na etapa de esterilização, devido à exposição do material a temperaturas elevadas (KANG; KITO; KONDO, 2003).

A ingestão de BPA pode causar disfunções no organismo, induzindo o estresse oxidativo pela superprodução de espécies reativas de oxigênio (ROS), levando à lesão tecidual em vários órgãos, como cérebro, fígado, testículo, rim e coração (USMAN; AHMAD, 2016) (JIANG et al., 2018).

Em vista disso, faz-se necessário encontrar um material alternativo ao BPA para a síntese de revestimentos orgânicos. Na literatura, um composto natural está ganhando destaque para esta aplicação: a lignina. A síntese de resinas epóxi e fenólicas pela utilização da lignina foi relatada Sasaki et al. (2013) e Santos e Curvelo (1999), respectivamente.

A lignina é o segundo material mais abundante do reino vegetal, logo depois da celulose, e constitui cerca de 15 a 30% do peso seco da madeira, dependendo da espécie vegetal (ROWELL et al, 2005). A lignina tem um papel relevante no transporte de água, nutrientes e metabólitos. É também responsável pela resistência mecânica de vegetais e protege os tecidos

contra o ataque de microrganismos (SANTOS, 2008). As ligninas são moléculas amorfas, altamente complexas, cujo polímero é formado principalmente por unidades aromáticas de fenilpropano, que é considerada uma substância incrustante (SARKANEN; HERGERT, 1972).

O estudo deste trabalho baseou-se em desenvolver um revestimento obtido por meio da mistura de solução hidroalcoólica de gelatina alimentícia contendo diferentes concentrações de lignina, objetivando encontrar uma alternativa para revestimento interno livre de BPA, protetor contra a corrosão, para aplicação em embalagens metálicas. A variação na concentração da lignina (0, 500, 750 e 1000 ppm) foi realizada com o intuito de encontrar a concentração adequada do composto que fosse capaz de aliar melhores propriedades anticorrosivas, de resistência térmica e de resistência mecânica quando aplicado nos principais substratos metálicos utilizados na fabricação de embalagens alimentícias: aço estanhado e alumínio.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Avaliar a resistência à corrosão de substratos metálicos recobertos com revestimentos obtidos por meio da mistura de solução hidroalcoólica de gelatina alimentícia com diferentes concentrações de lignina para aplicação na indústria alimentícia.

2.2 Objetivos específicos

- Desenvolver revestimento por meio da adição de lignina em solução hidroalcoólica gelatina alimentícia;
- Caracterizar a lignina por meio de técnicas de Espectroscopia de Infravermelho com Transformadas de Fourier (FTIR), Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) e Análise Termogravimétrica (TGA);
- Caracterizar os revestimentos por meio de técnicas de Espectroscopia de Infravermelho com Transformadas de Fourier (FTIR), Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) e Análise Termogravimétrica (TGA);
- Caracterizar as superfícies metálicas revestidas por Microscopia Óptica (MO) antes e após ensaio de imersão;
- Estudar a resistência à tração dos revestimentos conforme a norma ASTM D882;
- Avaliar a degradação dos revestimentos por meio dos ensaios eletroquímicos de monitoramento do potencial de circuito aberto e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) e comparar o desempenho à corrosão dos revestimentos desenvolvidos com o revestimento comercialmente utilizado;
- Caracterizar a morfologia e a estrutura dos produtos de corrosão por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) após imersão em solução 0,9% de NaCl.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Embalagens metálicas

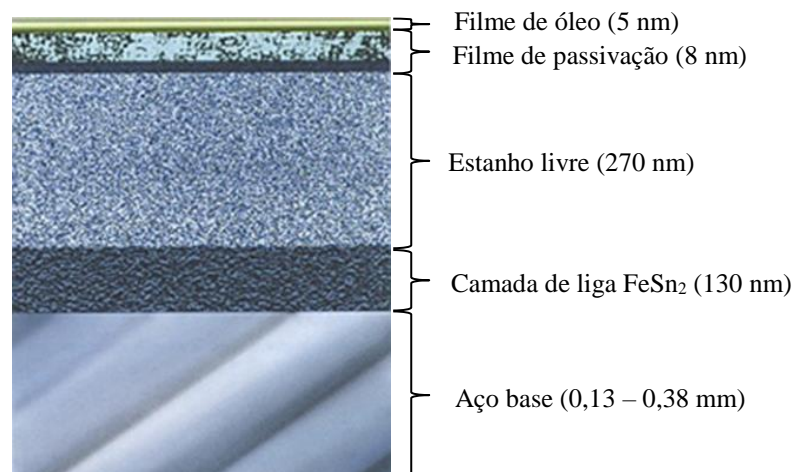
As embalagens metálicas são utilizadas na indústria alimentícia desde 1810, sendo essenciais para a integridade dos alimentos armazenados nelas (ROBERTSON, 2009). O aço e o alumínio são os principais constituintes destas embalagens (FRANSSEN; KROCHTA, 2003), sendo as de aço mais resistentes aos danos mecânicos (BOTT; STÖRMER; ALBERS, 2018).

Os requisitos necessários para uma embalagem que será destinada à conserva de alimentos e bebidas são: resistência mecânica e térmica, essenciais quando se trata do acondicionamento de produtos processados termicamente; e hermeticidade, garantindo a não-interação do produto com o meio externo, evitando a penetração de micro-organismos, umidade e gases (DANTAS, 1999).

3.1.1 Aço estanhado - folha de flandres

A folha de flandres é o material metálico mais antigo a ser utilizado como embalagem de alimentos, sendo constituída de aço com baixo teor de carbono com espessura de 0,13 – 0,38 mm, revestido, em ambas as faces, com camadas de estanho comercialmente puro com espessura de 0,2 – 2,5 μm , aplicadas por deposição eletrolítica, combinando então as características de propriedades mecânicas do aço com a elevada resistência à corrosão, soldabilidade e aspectos estéticos do estanho (BLUNDEN; WALLACE, 2003) (LEE; YAM; PIERGIOVANNI, 2008). A folha de flandres possui camadas distintas, como representado na Figura 1.

Figura 1 - Seção transversal da folha de flandres e espessuras aproximadas de seus componentes.



Fonte: Adaptado de Lee, 2008 e www.csn.com.br.

A eletrodeposição de estanho no aço base ocorre em um banho ácido de sulfato de estanho. A camada final do revestimento metálico é de aproximadamente 0,4 μm . Em seguida, o aço revestido passa por um tratamento térmico (260 – 270 °C) seguido de resfriamento brusco, ocasionando a formação de uma camada de liga ferro-estanho (FeSn_2) com espessura aproximada de 0,13 μm . A próxima etapa é a passivação química: o material entra em contato com solução de dicromato de sódio para que ocorra a formação de óxidos de cromo e estanho na superfície, estabilizando o revestimento. Por fim, um óleo lubrificante é aplicado no material, protegendo contra a corrosão atmosférica e aumentando a proteção contra arranhões na superfície (LEE; YAM; PIERGIOVANNI, 2008).

3.1.2 Alumínio

O alumínio é o elemento metálico mais abundante na crosta terrestre (8,1%), sendo encontrado apenas na forma de óxidos hidratados ou silicatos, e não em sua forma pura. A produção de alumínio puro é feita por meio de um processo eletrolítico aplicado ao óxido de alumínio (Al_2O_3), que é obtido da bauxita, principal minério do qual é extraído o alumínio (DANTAS, 1999). Este processo demanda grande quantidade de energia, tornando o alumínio o material mais caro utilizado na produção de embalagens alimentícias (LEE; YAM; PIERGIOVANNI, 2008).

Na indústria alimentícia, o alumínio é empregado na forma de folhas, para a fabricação de embalagens flexíveis e descartáveis; e em chapas, para a fabricação de aerossóis e latas para bebidas e alimentos (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DO ALUMÍNIO – ABAL, 2017).

O emprego das latas de alumínio se dá principalmente quando existe alguma vantagem sobre o uso de latas de aço estanhado, tal como menor custo de transporte, devido a leveza do material, e utilização para alimentos sulfurados (DANTAS, 1999). No Brasil, estas embalagens são utilizadas para armazenar bebidas carbonatadas, como refrigerantes e cerveja (ESTEVEES et al., 2014).

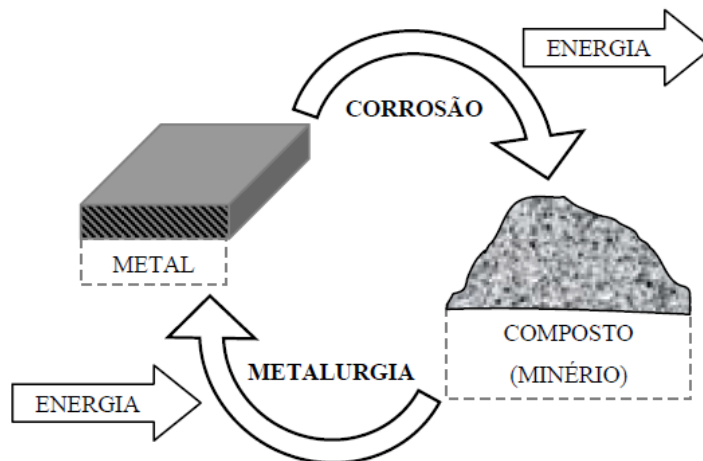
Em 2014, o consumo de alumínio no Brasil pela indústria de embalagens foi de 476 mil toneladas, o que corresponde a 33% do total de alumínio transformado destinado ao mercado interno. Desse total, foram consumidas 401 mil toneladas de chapas e 74 mil toneladas de folhas de alumínio (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DO ALUMÍNIO – ABAL, 2017).

3.2 Corrosão interna de embalagens para alimentos

A corrosão é a transformação de um material por meio da sua interação química ou eletroquímica com o meio em que se encontra (PANOSSIAN, 1993). O produto da corrosão de um determinado metal apresenta-se semelhante ao minério do qual é originalmente extraído, retornando à sua condição de estabilidade (GENTIL, 2003).

Os processos de corrosão ocorrem de forma espontânea, contínua e liberam energia, sendo considerados reações químicas heterogêneas ou reações eletroquímicas que ocorrem geralmente na interface entre o metal e o meio corrosivo (SICA, 2006). A Figura 2 apresenta o ciclo dos metais.

Figura 2 - Ciclo dos metais.



Fonte: Adaptado de SICA, 2006.

Nas embalagens metálicas para conserva de alimentos, a corrosão interna envolve a oxidação do metal base, redução dos íons H^+ e oxigênio, e outras reações, cuja combinação e potencial elétrico diferem com as condições ambientais (LEE; YAM; PIERGIOVANNI, 2008).

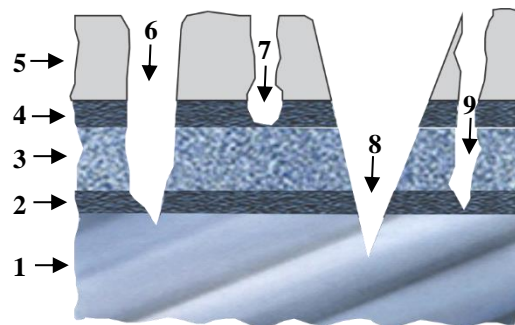
3.2.1 Corrosão interna em embalagens de aço-estanhado

O revestimento de verniz na superfície da folha de flandres não elimina completamente as preocupações relacionadas à corrosão. A folha de flandres é um material heterogêneo, não apresentando continuidade nos revestimentos, tanto metálicos quanto orgânicos, permitindo que o produto em conserva entre em contato com os distintos materiais constituintes da folha. Este contato ocasiona a formação de múltiplas pilhas galvânicas, onde o líquido de conserva do alimento atua como eletrólito. O processo de corrosão em latas revestidas ocorre por meio da permeação deste eletrólito nos poros microscópicos, promovendo

o ataque lento ao estanho e ao aço base (LEE; YAM; PIERGIOVANNI, 2008) (DANTAS, 1999).

A Figura 3 representa de forma esquemática a superfície interna de uma embalagem metálica feita de aço estanhado.

Figura 3 - Imagem esquemática da superfície interna de embalagem de aço estanhado.



Fonte: Adaptado de DANTAS (1999).

As regiões numeradas de 1 a 5 representam as camadas da folha de flandres sendo elas: 1 - Aço base; 2 - Liga de FeSn₂; 3 - Estanho livre; 4 - Filme de passivação; e 5 - Película de verniz.

As regiões numeradas de 6 a 9 representam os materiais metálicos em contato com o eletrólito (alimento): 6 - Aço base / liga FeSn₂ / estanho; 7 - Estanho; 8 - Aço base / liga FeSn₂ / estanho; e 9 - Liga FeSn₂.

3.2.2 Corrosão interna em embalagens de alumínio

O alumínio puro e suas ligas apresentam excelente resistência à corrosão, devido à camada contínua fortemente passivante de óxido de alumínio (Al₂O₃ e Al₂O₃.3H₂O), formada naturalmente em sua superfície quando exposto em meio contendo oxigênio ou água. Este filme passivo é insolúvel em água, muito aderente, tenaz e se mantém estável em meios levemente ácidos ou alcalinos (pH entre 5 e 8) (SICA, 2006).

Apesar de se manter estável em meios com pH entre 5 e 8, fora desses limites, o alumínio corrói: em soluções ácidas ocorre a dissolução do filme de óxido (Equação 1) e em soluções alcalinas, há a formação do íon insolúvel Al³⁺ (Equação 2), mas em meios muito básicos há a formação do íon solúvel aluminato, Al⁴⁺ (Equação 3). Por esta razão, produtos contendo ácidos cítrico, málico e fosfórico, sulfitos, componentes oleosos, ou pigmentos de

antocianina podem iniciar o processo corrosivo das embalagens de alumínio (LEE; YAM; PIERGIOVANNI, 2008).



Mesmo em soluções que apresentam valores de pH em que o óxido de alumínio é estável, a presença de ânions agressores, como o Cl^{-} , que se absorvem aos defeitos da camada de óxido ocasionam a formação de complexos solúveis $Al(OH)_2Cl$, que pode resultar em ataques localizados, os pites (GENTIL, 2006). Com a propagação da corrosão por pites, os íons cloreto ocasionam a perfuração da embalagem metálica de alumínio.

A corrosão por pites é o tipo de corrosão localizada mais comum e destrutiva em alumínio. A formação de pites é uma forma de corrosão localizada que produz cavidades a partir da superfície metálica, tornando-se um caso extremo quando áreas muito pequenas da superfície metálica são atacadas, enquanto a parte principal da superfície permanece intacta. Este tipo de corrosão ocorre, geralmente, em metais que apresentam uma fina camada de óxido passivante em sua superfície, como o alumínio, sendo as regiões de ataque determinadas pelas características microscópicas do material e podendo ocorrer em sistemas metal-meio aparentemente livre de heterogeneidades (RAMANATHAN, 1992).

O rompimento e dissolução da camada de óxido ocasionados pela presença de halogenetos (Cl, Br, I, F), principalmente o íon cloreto, produz uma área ativa na superfície metálica, que diante da área restante circundante passivada consideravelmente maior, produz uma corrosão muito intensa e localizada (GENTIL, 2006).

Em contato com meio aquoso clorado, a seguinte sequência de reações na superfície do alumínio foi relatada: i) ionização da superfície do alumínio (Equação 4); ii) rápida hidrólise (Equação 5); iii) hidróxido de alumínio reage com íons cloreto (Equação 6) e em seguida com a água (Equação 7) ocasionando a acidificação do meio (SZKLARSKA-SMIALOWSKA, 1999).



3.3 Revestimentos orgânicos - vernizes

A utilização de revestimentos orgânicos é o método mais utilizado para proteção de materiais contra os processos de corrosão. Esses revestimentos são produtos complexos que consistem em vários aditivos sólidos funcionais descontínuos, comumente conhecidos como pigmentos, que estão contidos em uma fase polimérica contínua conhecida como aglutinante (MORSCH; LYON; GIBBON, 2017).

Os revestimentos orgânicos são utilizados em embalagens metálicas para evitar o contato entre o metal e o produto alimentício, reduzindo as reações de interação entre alimento e embalagem, como as reações de corrosão e sulfuração. Um bom verniz deve possuir boa resistência térmica, devido às etapas de esterilização e pasteurização; resistência aos ácidos orgânicos e à sulfuração (DANTAS, 1999).

Os principais tipos de vernizes são compostos pelas resinas pertencentes aos grupos epóxis, fenólicos, vinílicos, acrílicos, poliésteres e organossóis, assim como combinações entre elas, como o verniz epóxi-fenólico, utilizado universalmente como revestimento interno das embalagens metálicas (DANTAS, 1999).

3.4 Bisfenol A

O bisfenol A (BPA, 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano) é um composto orgânico pertencente ao grupo dos derivados de difenilmetano e bisfenóis. Este composto é amplamente utilizado na produção de policarbonato e resinas epoxídicas, tornando-se um dos compostos sintéticos mais utilizados no mundo (CRAIN et al., 2007). Outros usos incluem resinas de poliéster insaturado e resinas poliácrlato, polieterimida e polissulfona. Uma grande variedade de materiais para contato com alimentos se destacam entre seus usos, principalmente derivados de policarbonatos (mamadeiras infantis, louças, fornos micro-ondas, recipientes de armazenamento de água retornável, garrafas de leite e canos de água) e resinas epóxi (revestimento protetor interno para latas de alimentos e bebidas, revestimento em tampas de metal para frascos de vidro e garrafas, revestimento de superfície para tanques de armazenagem de água potável e cubas de vinho) (BALLESTEROS-GÓMEZ; RUBIO; PÉREZ-BENDITO, 2009).

Em 1993, estudo realizado por Krishnan et al. revelou que uma substância estrogênica se libertava de recipientes de policarbonato. Esta substância foi posteriormente identificada como Bisfenol A. Desde então, cientistas destinaram seus estudos a investigar os possíveis efeitos da exposição humana a este composto.

Experimentos realizados em animais verificaram que ratos que consumiram doses de BPA consideradas normais para humanos anteciparam a puberdade, provocaram alterações na síntese de DNA e aumentaram a presença de receptores de progesterona no endométrio das fêmeas durante o crescimento pós-natal, enquanto em fetos masculinos, o BPA aumentou o crescimento da próstata, levando ao aumento em número e tamanho dos canais dorsolaterais (MARKEY et al., 2005) (PATISAUL et al., 2006) (TIMMS et al., 2005).

Estudos em humanos também foram realizados: Meeker et al. (2010) recrutaram 167 homens por meio de uma clínica de infertilidade e mediram a concentração de BPA em suas urinas, assim como os níveis séricos de hormônios tireoidianos e reprodutivos. 89% das amostras analisadas apresentaram o BPA. Observou-se uma relação inversa entre a concentração de BPA na urina e a razão sérica E2:T (estradiol: testosterona), sugerindo que o BPA pode alterar os níveis hormonais em homens; Melzer et al. (2011) reuniram uma população de 96 homens e examinaram *in vivo* a presença de seis receptores de estrogênio, receptores relacionado ao estrogênio e genes do receptor de andrógeno em leucócitos do sangue periférico. Os resultados do estudo evidenciaram que o BPA funciona como xenoestrogênio (substância artificial que atua com disruptor endócrino) nesta população representativa de adultos.

O BPA atua como um oponente ao receptor do hormônio da tireoide (TR), suprimindo a atividade transcricional que este hormônio estimula por meio do recrutamento do corepressor N-CoR (FREITAS et al., 2011) (MORIYAMA et al., 2002). O BPA induz o estresse oxidativo pela superprodução de espécies reativas de oxigênio (ROS, do inglês), levando à lesão tecidual em vários órgãos, como testículo, cérebro, fígado, rim e coração (USMAN; AHMAD, 2016). A indução de estresse oxidativo correlacionado com os níveis de 8-hidroxidesoxiguanosina (8-OHdG) ou malondialdeído (MDA) foi confirmada por estudos populacionais (YI et al., 2011) (YANG et al. 2009).

Após a descoberta da atividade estrogênica do BPA, órgãos de saúde da União Europeia e dos Estados Unidos estabeleceram o limite de ingestão de 0,05 miligramas de BPA por quilograma de massa corpórea por dia em seus territórios. No Brasil, a Agência Nacional de Vigilância Sanitária - Anvisa determinou a proibição da venda e da fabricação de mamadeiras de plástico que contenham BPA, justificando que estudos realizados com animais mostraram que o BPA pode causar problemas neurológicos, sobretudo, em crianças expostas à

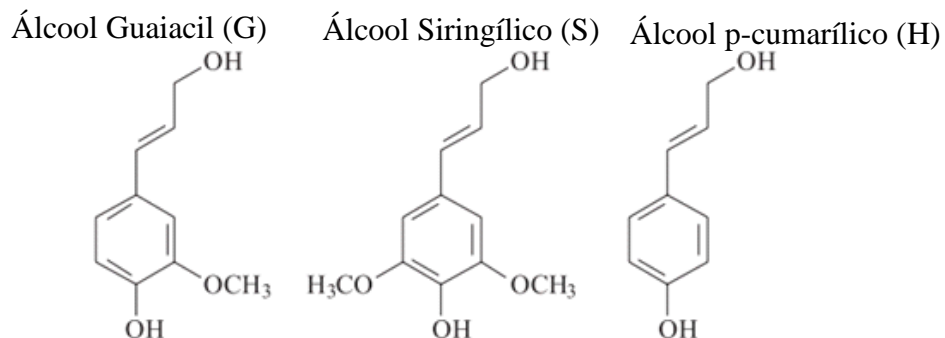
substância química nos primeiros anos de vida. Esta medida entrou em vigor em de janeiro de 2012 (BESERRA et al., 2012).

A migração de BPA do revestimento para o alimento em conserva ocorre principalmente durante o processo de produção na etapa de esterilização, devido à exposição do material a temperaturas elevadas (ERRICO et al., 2014) (SUNGUR et al., 2013). Kang et al. (2003) observaram que o tempo de aquecimento e a temperatura podem influenciar a migração de BPA das embalagens metálicas para o alimento. Em estudo sobre a migração de BPA, Kawamura et al. (2001) relataram que os níveis de migração deste composto de embalagens para água após aquecimento a 120 °C por 10 e 60 minutos foram 64 e 87 ng / mL para latas de uma empresa A, respectivamente, e 99 e 166 ng / mL para latas de uma empresa B, respectivamente. Embora as condições de aquecimento possam diferir para o enlatamento de diferentes alimentos, as temperaturas utilizadas no processamento térmico são geralmente $\leq 121^{\circ}\text{C}$ (MUNGUIA-LOPEZ; SOTO-VALDEZ, 2001).

3.5 Lignina

A lignina é o segundo material mais abundante do reino vegetal, logo depois da celulose, e constitui cerca de 15 a 30% do peso seco da madeira, dependendo da espécie vegetal. A lignina é um polímero fenólico formado pelo acoplamento oxidativo de três unidades fenilpropanóides principais: álcool guaiacil (G), álcool siringílico (S), e álcool p-cumarílico (H), que formam uma estrutura aleatória em uma rede tridimensional dentro da parede celular (SUN; TOMKINSON; BOLTON, 1999). Esses álcoois possuem como monômeros a guaiacila (G), siringila (S) e p-hidroxifenila (H), respectivamente. A classificação da lignina se dá de acordo com a quantidade relativa desses monômeros (Figura 4) (ROWELL et al, 2005) (SARKANEN; HERGERT, 1972).

Figura 4 - Estrutura das unidades constituintes da lignina.



Fonte: Adaptado de BARBOSA et al., 2008; SATHAWONG; SRIDACH; TECHATO, 2018

A lignina tem um papel relevante no transporte de água, nutrientes e metabolitos. É também responsável pela resistência mecânica de vegetais e protege os tecidos contra o ataque de microrganismos. As ligninas são obtidas em larga escala, em todo o mundo, como subproduto da indústria de polpação, cujo principal aproveitamento ainda é como fonte de energia, pela queima, em caldeiras de recuperação (SANTOS, 2008).

Existem diferentes tipos de preparação de ligninas, porém nenhum deles permite a obtenção delas como se encontram no vegetal, devido sempre ocorrer interferência entre o procedimento de isolamento químico e as estruturas das ligninas *in situ*. Um bom método de isolamento deve eliminar os extrativos presentes na madeira e ser o mais brando possível, para evitar alterações drásticas na natureza química da lignina. (PILÓ et al, 1993).

Atualmente, a principal utilização da lignina é como fonte de energia, devido os processos químicos de recuperação estarem baseados na incineração do licor negro obtido ao fim do processo de polpação (MARABEZI, 2009).

Sasaki et al. (2013) trabalharam na extração da lignina de bambu e aplicaram o material na síntese de resinas epóxi, obtendo resinas com propriedades térmicas e mecânicas favoráveis quando utilizadas na indústria eletroeletrônica. Anteriormente, Santos e Curvelo (1999) prepararam resinas fenólicas utilizando lignossulfonado de amônio e lignossulfonado de sódio, obtendo resinas com maior reatividade com o agente de reticulação hexametilenotetramina.

3.6 Técnicas de Caracterização

3.6.1 Espectroscopia de Infravermelho com Transformadas de Fourier (FTIR)

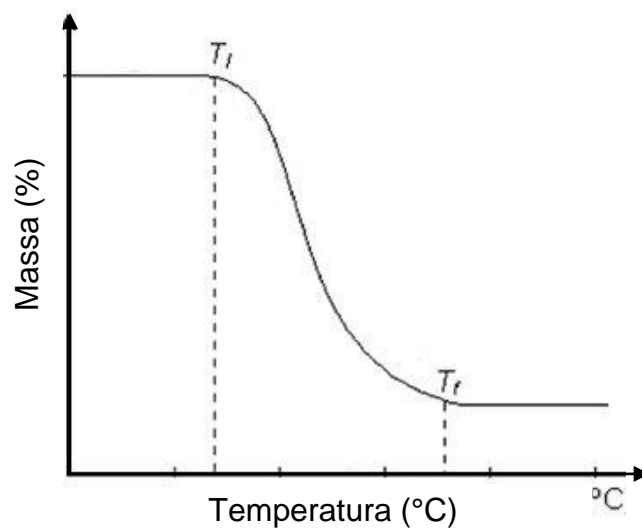
A Espectroscopia de Infravermelho com Transformadas de Fourier fornece evidências da presença de grupos funcionais presentes na estrutura de substâncias, podendo ser usada para identificar um composto ou investigar sua composição química.

Para realizar as medidas, a radiação no infravermelho passa através da amostra e é comparada com aquela transmitida na ausência de amostra. O espectrofotômetro registra o resultado na forma de bandas de absorção. A região do espectro eletromagnético de maior interesse para essa técnica se encontra entre 4000 e 400 cm^{-1} (SETTLE, 1997).

3.6.2 *Análise Termogravimétrica (TGA) e Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)*

A análise termogravimétrica é um processo contínuo que envolve a medida da variação de massa de uma amostra em função da variação de temperatura. A partir da curva de TGA, é possível determinar a temperatura na qual se inicia o processo de degradação de um material. O resultado da análise é mostrado na forma de gráfico como o apresentado na Figura 5.

Figura 5 - Curva de decomposição térmica de um material.



Fonte: Adaptado de Lucas, Soares e Monteiro (2001).

A análise de Calorimetria Diferencial de Varredura observa a variação de entalpia do material devido a mudança de temperatura. Através desta análise é possível determinar a temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura na qual a cadeia polimérica passa do estado vítreo para o estado viscoso. Não é desejável que revestimentos orgânicos anticorrosivos operem em temperaturas acima da T_g porque nessa condição eles se tornam mais complacentes à permeação por agentes corrosivos.

3.6.3 *Ensaio Mecânico de Tração em Filmes*

Um dos ensaios de tensão-deformação mais comuns, o ensaio mecânico de tração consiste na aplicação de uma carga de tração uniaxial crescente em um corpo de prova até promover a sua ruptura. O resultado do ensaio de tração fica registrado na forma de gráfico ou tabela com os valores de carga ou força em função do alongamento do material.

O cálculo da tensão corresponde à razão entre força e área da seção sobre a qual a força é aplicada (equação 8), enquanto a deformação é definida pela razão entre a diferença da variação de comprimento pelo comprimento inicial (equação 9).

$$\sigma = \frac{F}{A_0} \quad (8)$$

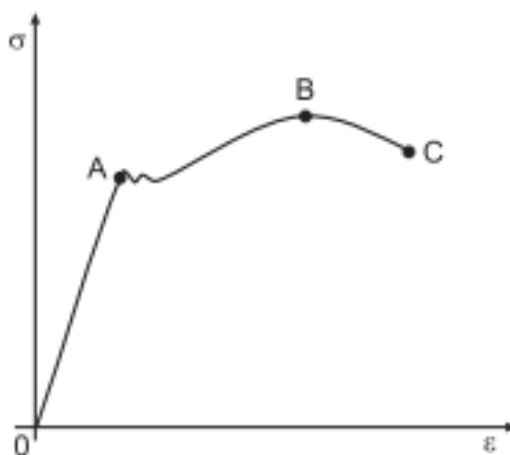
$$\varepsilon = \frac{l_i - l_0}{l_0} \quad (9)$$

Onde:

- σ : tensão;
- F: força aplicada;
- A_0 : área inicial da seção sobre a qual a força é aplicada;
- ε : deformação;
- l_i : comprimento inicial;
- l_0 : comprimento final.

A partir dos valores de tensão e deformação, é possível obter o gráfico tensão x deformação do material e analisar o comportamento do material. A Figura 6 mostra um exemplo deste tipo de gráfico.

Figura 6 - Diagrama Tensão x Deformação



Fonte: CESGRANRIO, 2011.

Os pontos A, B e C correspondem às tensões de escoamento, máxima e de ruptura do material, respectivamente.

Os ensaios de tração realizados neste trabalho seguiram a norma técnica ASTM D 882 – Método para determinação de propriedades de tração em folhas finas de plástico.

3.6.4 Microscopia Óptica (MO) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV/EDS)

As técnicas de microscopia permitem a caracterização de materiais, descrevendo os aspectos de composição e estrutura (incluindo defeitos) dos mesmos, dentro de um contexto de relevância para um processo, produto ou propriedade em particular (CALLISTER JUNIOR, 2002).

A microscopia óptica permite a análise de grandes áreas em curto espaço de tempo, sua utilização é simples, rápida, com ampliações tipicamente de 10 a 1500x. Essa técnica será aplicada para caracterizar a superfície dos substratos metálicos revestidos antes e depois dos ensaios de corrosão.

A microscopia eletrônica de varredura (MEV), por apresentar excelente profundidade de foco, permite a análise com grandes aumentos (até 300000x) de superfícies irregulares. A processo de formação da imagem eletrônica de varredura se inicia com a emissão de elétrons por uma fonte. Em seguida, os elétrons são enfocados com uma ou duas lentes condensadoras em um feixe com tamanho de spot muito fino. A interação do feixe primário de elétrons com a amostra ocasiona uma perda de energia dos elétrons pelos fenômenos de espalhamento e absorção que ocorrem dentro do volume de interação da amostra, que pode ir de menos de 100 nm até por volta de 5 μm dentro da superfície. O intercâmbio de energia entre o feixe e a amostra tem como resultado a emissão de elétrons e radiação eletromagnética que podem ser detectados para produzir a imagem. Ao MEV pode ser acoplado o sistema de EDS (Energy Dispersive System), o qual possibilita a determinação da composição qualitativa e semiquantitativa das amostras, a partir da emissão de raios X característicos (OLIVEROS, 2012).

3.6.5 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

A técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica é uma técnica de caracterização elétrica que fornece uma visão completa e detalhada das características elétricas da interface eletrodo/solução, informações de grande interesse no ramo da eletroquímica aplicada ou básica. Esta técnica permite o estudo do comportamento geral de um sistema quando um número grande de processos correlacionados ocorre em diferentes velocidades (LASIA, 2014).

A técnica é fundamentada na aplicação de um estímulo elétrico (contínuo) fixo (com voltagem ou corrente conhecida) ao eletrodo de trabalho, onde adicionalmente é sobreposto outro estímulo elétrico (alternado) de amplitude fixa e frequência variante com o tempo. Esta abordagem permite se observar a impedância frente à perturbação alternada realizada num extenso intervalo de frequência. É assumido nos estudos de EIE que as propriedades do sistema eletródico são invariantes com o tempo (SILVA, 2013).

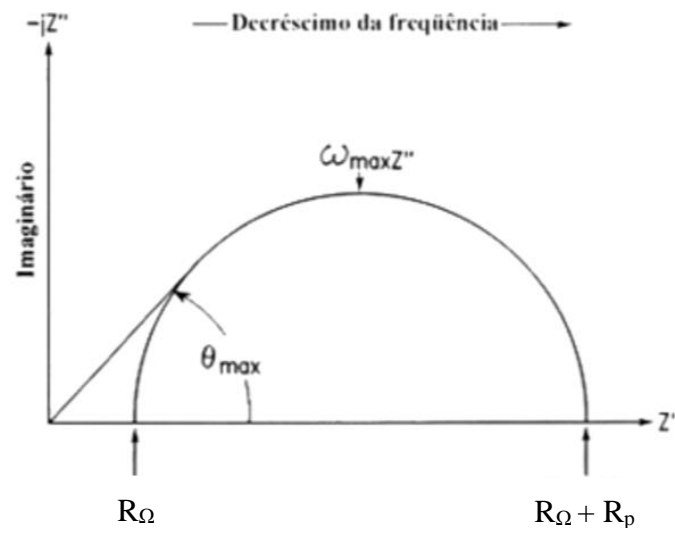
O método de impedância eletroquímica apresenta diversas vantagens com relação às técnicas de corrente contínua, destacando-se as seguintes (WOLYNEC, 2003):

- Utilização de sinais muito pequenos que não perturbam as propriedades do eletrodo;
- Possibilidade de estudar reações de corrosão e medir taxas de corrosão em meios de baixa condutividade;
- A resistência de polarização e a capacitância da dupla camada podem ser determinadas numa mesma medida.

A representação gráfica da impedância determinada experimentalmente pode de ser feita de diferentes formas, cada uma delas oferece vantagens específicas em determinar certos parâmetros do sistema (SCULLY, 1993). O objetivo dessas representações é fornecer os valores individuais de cada um dos componentes do sistema.

O diagrama de Nyquist apresenta a componente imaginária da impedância (Z'') representada em função da componente real (Z') para cada frequência de excitação. Normalmente, para sistemas simples, um semicírculo é obtido e os pontos de sua intersecção com o eixo real fornecem os valores de resistência ôhmica (R_{Ω}) e da resistência de polarização (R_p) (Figura 7). Na região de frequências intermediárias, desenvolve-se um arco capacitivo cujo máximo valor do eixo imaginário permite o cálculo da capacitância da dupla camada (CDL). A grande vantagem do gráfico de Nyquist é a fácil avaliação de R_p e R_{Ω} , contudo, o fato de que a dependência da impedância em relação à frequência não ser explicitamente mostrada no gráfico se torna a maior desvantagem do método.

Figura 7 - Diagrama de Nyquist para um sistema eletroquímico simples.



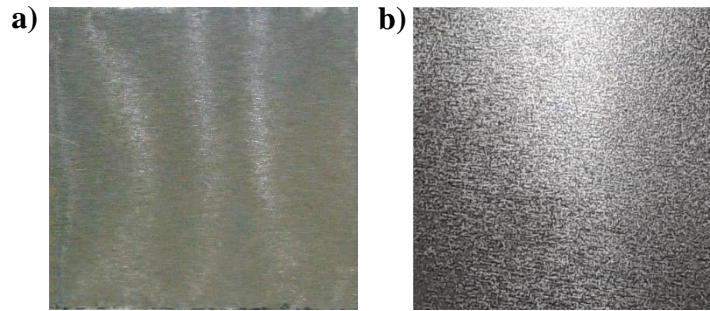
Fonte: SCULLY, 1993.

4 MATERIAIS

4.1 Substrato metálico

Foram utilizados dois materiais metálicos como substratos: aço estanhado, fornecido pela MECESA Embalagens e a liga 1100A H14 de alumínio (Figura 8).

Figura 8 - a) Aço estanhado; b) Alumínio.



Fonte: Elaborada pelo autor, 2018.

4.2 Revestimentos

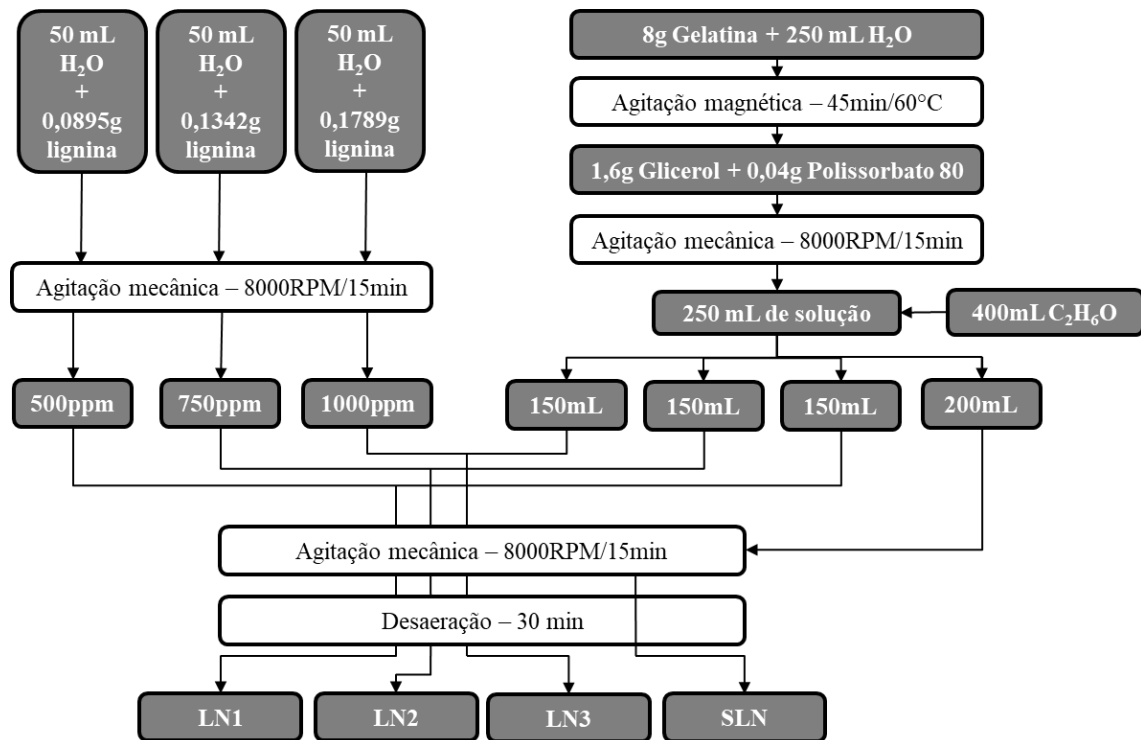
Foram desenvolvidos *in situ* quatro revestimentos com diferentes concentrações de lignina. Os revestimentos foram preparados a partir dos seguintes ingredientes: Lignina Alkali (adquirido da Sigma-Aldrich), gelatina alimentícia (adquirida da Rousselot), álcool etílico P.A. (C_2H_6O), glicerina P.A. ($C_3H_5(OH)_3$), ambos adquiridos da Dinâmica Química Contemporânea Ltda., Polysorbato 80 (adquirido da Vetec Química) e água deionizada. Verniz epóxi comercial fornecido pela empresa Robinson Crusoe foi investigado para fins comparativos.

5 METODOLOGIA

5.1 Preparação dos revestimentos

O fluxograma apresentado na Figura 9 ilustra a metodologia adotada na preparação do revestimento. O procedimento encontra-se detalhado no ANEXO 01.

Figura 9 - Fluxograma da preparação dos revestimentos.



Fonte: Elaborada pelo autor, 2018.

5.2 Preparação dos corpos de prova

Os corpos de prova de alumínio possuem dimensões de 50 mm x 50 mm x 0,5 mm, enquanto os de aço estanhado possuem as dimensões 50 mm x 50 mm x 0,19 mm. O desengraxe dos corpos de prova de aço estanhado foi feito com Acetona P.A., enquanto o desengraxe das amostras de alumínio foi feito com solução 0,75 mol/L de hidróxido de sódio. Após desengraxe, as amostras foram secas com ar quente.

O perfil de rugosidade dos corpos de prova foi medido por meio da utilização do rugosímetro digital para superfície PosiTector SPG. Os valores medidos estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 - Perfil de rugosidade dos materiais metálicos.

Material	Perfil de rugosidade (μm)	Desvio padrão (μm)
Aço estanhado	4,26	2,25
Alumínio	54,9	5,86

Fonte: Elaborada pelo autor, 2018.

5.3 Aplicação dos revestimentos

A aplicação dos revestimentos foi feita por meio de aerografia (Aerógrafo Vonder AJ 008) operando com pressão de 30 Lb/cm². A cura dos revestimentos foi realizada em estufa na temperatura de 100 °C durante trinta minutos.

A espessura do revestimento foi medida com o aparelho medidor de espessura de revestimento PosiTector®6000. Foram feitas 3 medidas em cada amostra e a média foi considerada como espessura final. As espessuras medidas estão representadas na Tabela 2 e Tabela 3.

Tabela 2 - Espessura média dos revestimentos aplicados nos corpos de prova de aço estanhado.

Revestimento	Espessura (μm)	Desvio padrão (μm)
LN1	8,78	2,59
LN2	9,78	1,39
LN3	8,78	1,09
SLN	10,44	1,94
Comercial	7,33	1,22

Fonte: Elaborada pelo autor, 2018.

Tabela 3 - Espessura média dos revestimentos aplicados nos corpos de prova de alumínio.

Revestimento	Espessura (μm)	Desvio padrão (μm)
LN1	10,22	2,17
LN2	8,67	1,81
LN3	10,00	2,00
SLN	9,33	2,78
Comercial	11,44	1,59

Fonte: Elaborada pelo autor, 2018.

5.4 Espectroscopia de Infravermelho com Transformadas de Fourier (FTIR)

A caracterização dos revestimentos pela presença de grupos funcionais foi realizada a partir do espectro de FTIR, obtido em espectrofotômetro IRTracer- (Shimadzu) pertencente à Central Analítica da Pós-graduação em Química. O equipamento operou em modo de transmitância na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} . Os espectros foram construídos pela utilização de 64 scans com resolução de 4 cm^{-1} . As amostras foram preparadas em forma de pastilha de KBr 1,0 % m/m.

5.5 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) e Análise Termogravimétrica (TGA)

As análises de DSC e TGA foram realizadas no analisador térmico simultâneo STA 449 F3 Jupiter® da marca NETZSCH pertencente a Laboratório de Materiais Avançados da Universidade Federal do Ceará. 10 mg de cada revestimento foi adicionado ao cadinho de alumina para as análises. As amostras foram submetidas a um programa de aquecimento, em que a temperatura variou de 25 a 800°C, a uma taxa de aquecimento de 10°C/min sob atmosfera de nitrogênio com purga de 20 mL/min.

5.6 Ensaio de Tração

O ensaio de tração foi realizado na máquina universal para ensaios mecânicos de tração, compressão, flexão, etc; modelo EMIC 23-10, eletromecânica, micro processada, marca INSTRON/EMIC pertencente ao Laboratório de Ensaios Mecânicos da EMBRAPA. A leitura dos ensaios foi realizada com a utilização do software Tesc versão 3.04. A velocidade do ensaio foi de 50 mm por minuto e a deformação foi calculada pelo deslocamento do próprio travessão da máquina.

Para a realização do ensaio, amostras dos filmes de revestimentos foram confeccionadas nas dimensões apresentadas na Tabela 4. Após confeccionadas, as amostras foram acondicionadas em um dessecador com umidade relativa de 50 +/- 5 % e temperatura de 23 °C pelo período de 48 horas, seguindo a norma ASTM D882.

Tabela 4 - Dimensões dos filmes para o ensaio mecânico de tração.

Revestimento	Largura média (mm)	Comprimento médio (mm)	Espessura média (μm)
LN1	13,13	63,65	12,6
LN2	12,5	63,65	17,8
LN3	12,5	63,65	19,9
SLN	12,5	63,65	18,13
Comercial	13,18	63,60	155,1

Fonte: Elaborada pelo autor, 2018.

5.7 Ensaio Eletroquímicos

Foram realizados os ensaios eletroquímicos de potencial de circuito aberto (OCP) e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). Os ensaios foram realizados em um potenciostato/galvanostato da marca Autolab modelo PGSTAT302N, pertencente ao Laboratório de Pesquisa em Corrosão da Universidade Federal do Ceará. A leitura dos ensaios foi realizada com a utilização do software NOVA 1.11.

Uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos foi utilizada nas medidas, sendo estes eletrodos: I – Eletrodo de referência: $\text{Ag}_{(s)} / \text{AgCl}_{(s)} / \text{Cl}^{-}_{(aq)}$ (KCl saturado); II – Contra eletrodo: rede de platina; e III – Eletrodo de trabalho: substratos metálicos de aço estanhado e alumínio recobertos com os revestimentos LN1, LN2, LN3, SLN e comercial, assim como substratos metálicos de aço estanhado e alumínio sem revestimento. O eletrólito utilizado foi a solução 0,9% de NaCl na temperatura ambiente. A área dos eletrodos de trabalho em contato com o eletrólito foi delimitada pela área do tubo de PVC que compôs a célula eletroquímica, sendo ela $6,16 \text{ cm}^2$.

A técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) foi utilizada para avaliar o desempenho da proteção contra corrosão dos eletrodos de trabalho durante a imersão em solução 0,9% de NaCl em temperatura ambiente. Substratos metálicos revestidos com verniz comercial foram utilizados como amostras de controle, e substratos metálicos sem revestimento foram estudados para fins comparativos. As medidas de EIE foram realizadas a partir do potencial de circuito aberto após 0,5h, 1h, 6h e 48h de imersão em solução de NaCl. Uma perturbação de potencial senoidal de 15 mV foi aplicada na faixa de frequência de 10^5 Hz - $6 \times 10^{-3} \text{ Hz}$.

5.8 Microscopia Óptica (MO), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

A técnica de microscopia óptica foi utilizada para caracterização morfológica dos corpos de prova com e sem revestimento antes e após o ensaio de imersão em solução 0,9% de NaCl. A análise foi realizada no microscópio óptico da marca Leica modelo DMI 3000 M pertencente ao Laboratório de Pesquisa em Corrosão da Universidade Federal do Ceará.

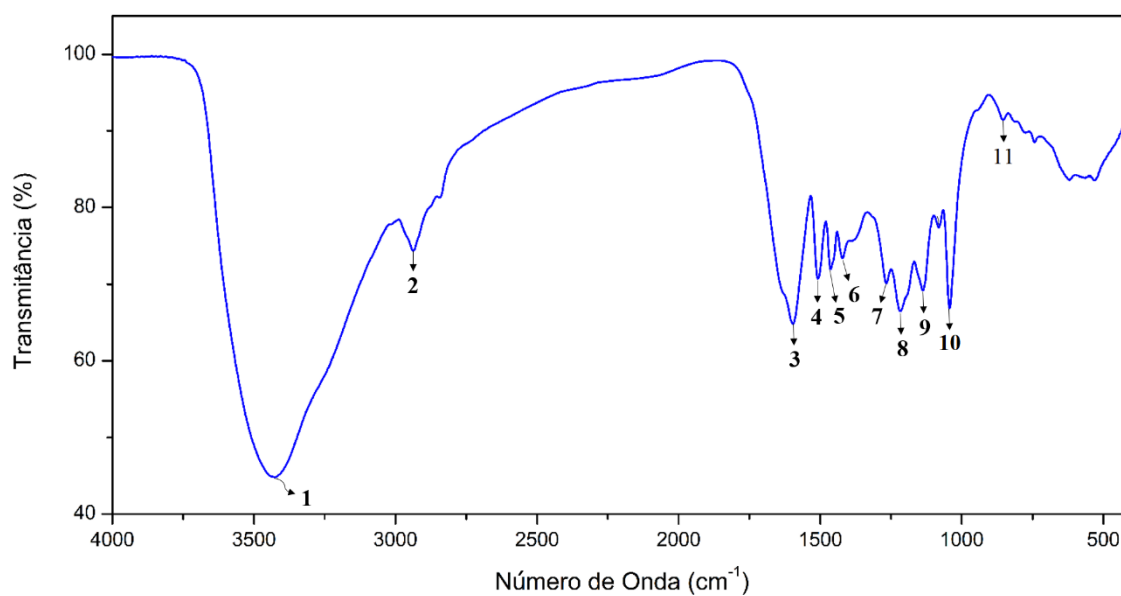
As técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva foram utilizadas nos corpos de prova para identificar a morfologia e os componentes presentes na superfície dos substratos metálicos revestidos após o ensaio de imersão em solução 0,9% de NaCl. O microscópio eletrônico de varredura utilizado foi o FEI QUANTA 250, operando a 20kV com o sistema de EDS acoplado pertencente ao Laboratório de Pesquisa e Tecnologia em Soldagem (LPTS) da Universidade Federal do Ceará (UFC).

6 RESULTADOS

6.1 Espectroscopia de Infravermelho com Transformadas de Fourier (FTIR)

O espectro de infravermelho da Figura 10 mostra as principais bandas de absorção relativas aos diversos grupos funcionais da lignina.

Figura 10 - Espectros de infravermelho com transformadas de Fourier para a amostra de lignina.



Fonte: Elaborada pelo autor, 2018.

As bandas de absorção presentes no espectro e suas respectivas atribuições espectrais e movimentos vibracionais estão apresentadas na Tabela 5. As letras G e S referem-se às unidades monoméricas formadoras da lignina: Guaicila e Siringila.

Tabela 5 - Principais bandas de absorção presentes na lignina e suas respectivas atribuições espectrais e movimentos vibracionais.

Número da Banda	Número de onda obtido (cm ⁻¹)	Número de onda da literatura (cm ⁻¹)	Atribuição espectral	Referência
1	3427	3412 - 3460	v (O-H)	FAIX, 1991
2	2938	3000 - 2842	v (C-H) de CH ₂ e CH ₃	FAIX, 1991
3	1595	1593 - 1605	v (C-H) do anel aromático	FAIX, 1991
4	1506	1505-1515	v (C-H) do anel aromático	FAIX, 1991
5	1463	1460-1470	v (C-H) do anel	FAIX, 1991

			aromático e vibração do esqueleto aromático	
6	1422	1422-1430	v (C – H) do anel aromático	FAIX, 1991
7	1267	1266-1270	s (C=O) de ésteres	FAIX, 1991
8	1217	1210-1235	v (C-O) aromático	ZHAO; LIU, 2010
9	1136	1140-1100	s (C-H) de G e S	BYKOV, 2008
10	1043	1060 - 1040	S=O	PAVIA et al., 2010
11	854	844	(C-H) de G	NADA et al, 1998

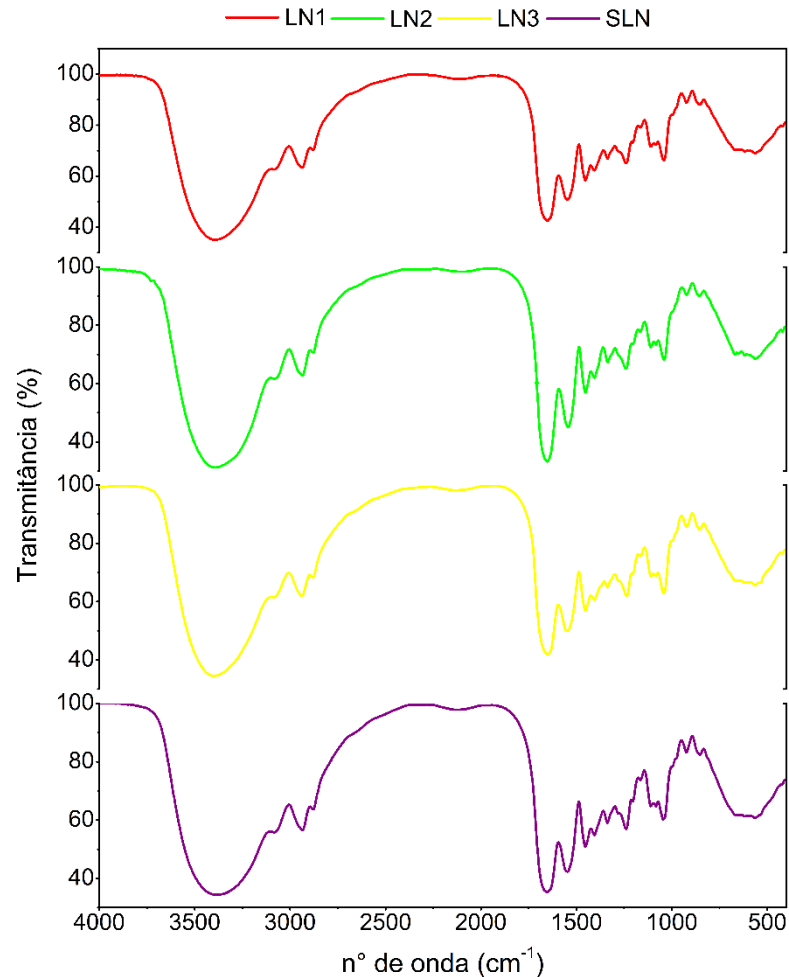
Fonte: Elaborada pelo autor, 2018.

A banda de absorção larga e intensa presente no espectro de infravermelho da lignina (Figura 10) em 3427 cm^{-1} é referente ao estiramento do grupo hidroxila (OH) oriundo da presença de água adsorvida ou de grupos alifáticos e aromáticos totais presentes na lignina. A banda em 2938 cm^{-1} é atribuída ao estiramento das ligações C-H em grupos aromáticos de metila ($-\text{CH}_3$) ou metileno ($-\text{CH}_2$), presentes em metoxilas aromáticas, grupo funcional presente nas unidades monoméricas constituintes da lignina: Siringila e Guaicila (TEJADO et al., 2007) (PAVIA et al., 2010).

O espectro da amostra lignina também apresentou bandas em: 1595 e 1506 cm^{-1} , relativas aos estiramentos/deformações das ligações C-H do anel aromático, que é o esqueleto da estrutura tridimensional da lignina; 1463 cm^{-1} , atribuída ao estiramento das ligações C-H em grupos aromáticos de metil ou metileno; 1043 cm^{-1} , associada às vibrações das ligações S=O (sulfóxido), oriundos das reações do processo de extração da lignina; 1422 cm^{-1} , relativa ao estiramento das ligações C-H em grupos aromáticos de metil; 1267 cm^{-1} atribuídas às unidades de guaicila na molécula de lignina; 1217 cm^{-1} oriunda do estiramento da ligações C=O de ésteres; 1136 cm^{-1} do estiramento das ligações C-H de guaicila e siringila; e 854 cm^{-1} relativa à vibração de deformação fora do plano de ligações C-H de guaicila (NADA; EL-SAKHAWY; KAMEL, 1998).

Os espectros de infravermelho dos revestimentos LN1, LN2, LN3 e SLN estão representados na Figura 11.

Figura 11 - Espectros de infravermelho com transformadas de Fourier para as amostras estudadas.



Fonte: Elaborada pelo autor, 2018.

Os espectros de infravermelho das amostras LN1, LN2, LN3 e SLN apresentaram-se de forma semelhante, compartilhando as mesmas bandas. Este resultado sugere que a variação da concentração de lignina nos revestimentos não proporcionou alterações nos resultados de caracterização pelo método de espectrometria de infravermelho por transformadas de Fourier.

Observou-se que todos os espectros apresentaram em comum uma banda larga e intensa em 3400 cm^{-1} referente ao estiramento do grupo hidroxila (OH) oriundo da presença de água adsorvida ou de grupos alifáticos e aromáticos. Outras bandas em comum apareceram em: 2938 cm^{-1} , atribuída ao estiramento das ligações C-H em grupos aromáticos de metil ou metileno; 1650 cm^{-1} , relacionada com as vibrações dos anéis aromáticos; e em 1040 cm^{-1} ,

associada com as vibrações das ligações S=O (sulfóxido) (TEJADO et al., 2007) (PAVIA et al., 2010).

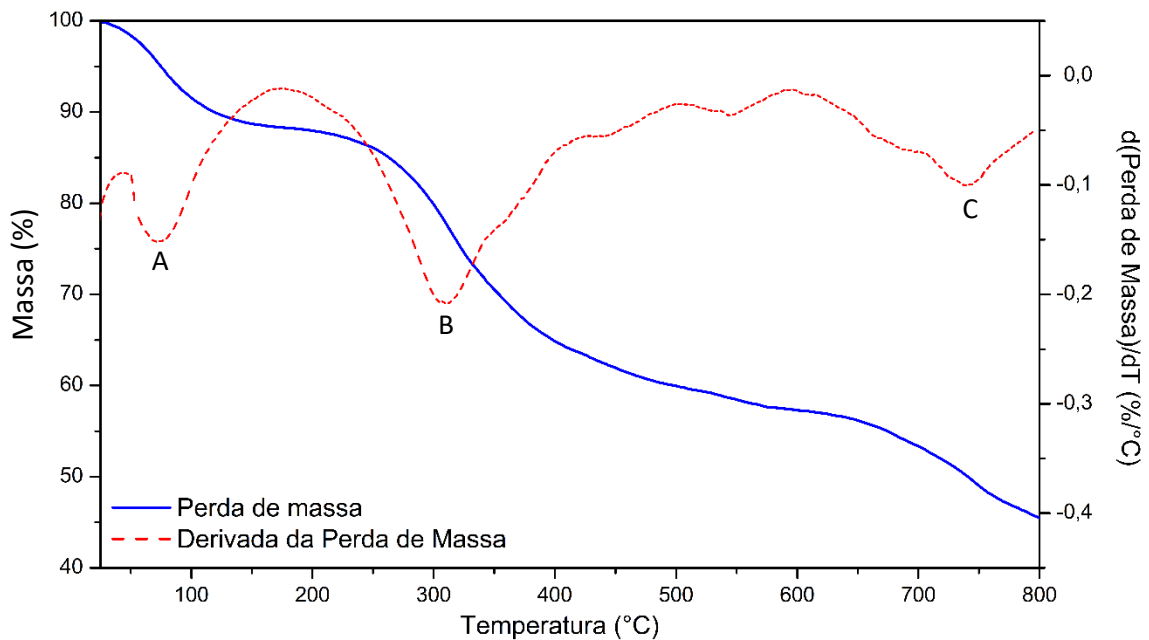
Bandas de absorção em 1550 cm^{-1} e 1450 cm^{-1} apareceram nos espectros das amostras LN1, LN2, LN3 e SLN. A primeira banda corresponde às vibrações de deformações angulares das ligações -NH_2 , enquanto a segunda está associada às vibrações de dobramento das ligações C-H. As demais bandas detectadas para as amostras LN1, LN2, LN3 e SLN encontram-se na região de 1500 a 600 cm^{-1} . A absorção nesta região está associada a diversos tipos de vibrações: deformações axiais e angulares de ligações C-O, C-N, C-C e C-X (halogênios). Estas bandas são: 1400 cm^{-1} (C-F); 1340 cm^{-1} (C-N de aromáticos); 1240 e 1200 cm^{-1} , atribuídas ao estiramento das ligações C-O do fenol; 1160 cm^{-1} (C-O de álcoois terciários); e 1100 cm^{-1} (C-O de álcoois terciários) (PAVIA et al., 2010).

Bandas de absorção atribuídas às unidades de guaicila e siringila não foram detectadas, confirmando a hipótese de que a variação da concentração de lignina nos revestimentos não proporcionou alterações nos resultados de caracterização pelo método de espectrometria de infravermelho por transformadas de Fourier.

6.2 Análise Termogravimétrica

A partir do ensaio de análise termogravimétrica foi obtido o gráfico de decomposição térmica da lignina. A utilização da curva da derivada da perda de massa (DTG) possibilitou identificar em quantas etapas ocorreu a decomposição térmica dos materiais. O gráfico de decomposição térmica da lignina está representado na Figura 12.

Figura 12 - Diagrama de decomposição térmica da lignina.



Fonte: Elaborada pelo autor, 2018.

Pela curva da derivada de perda de massa é possível observar três pontos mínimos mais acentuados, indicando a ocorrência de três processos de degradação durante o aquecimento: A, B e C.

O evento térmico A ocorreu entre 47 e 110 °C com perda de massa de 9%, o que pode ser atribuído à perda de voláteis presentes na amostra.

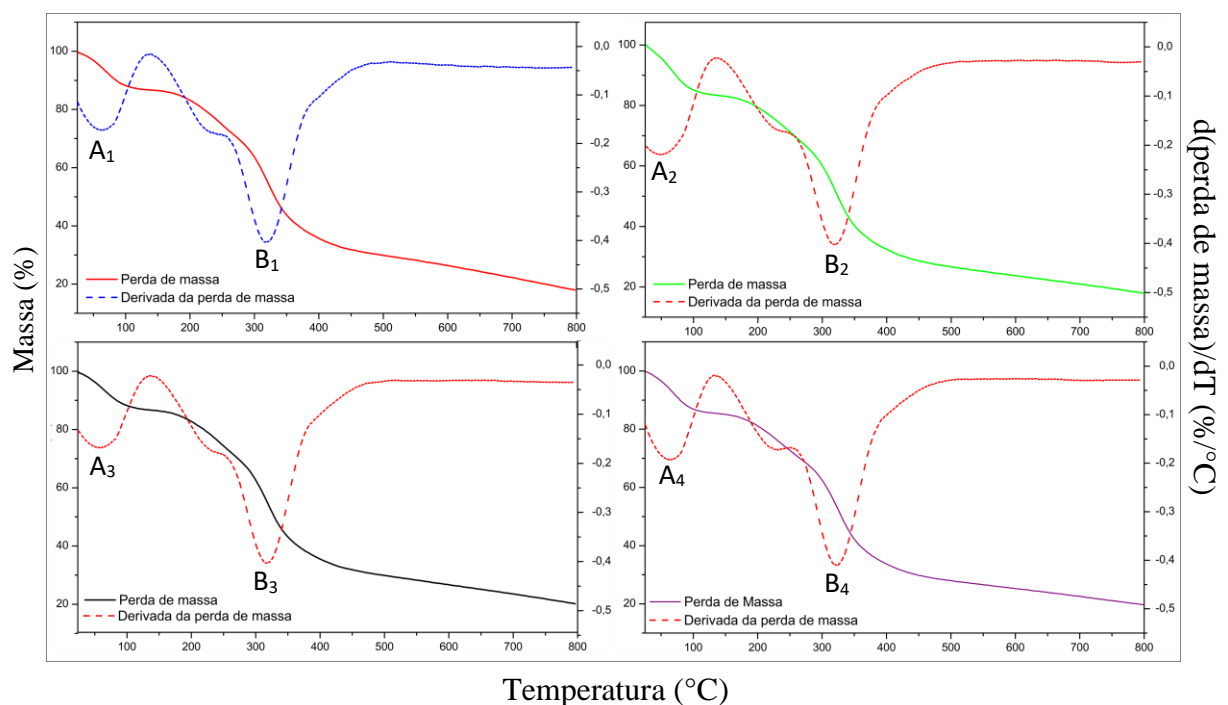
O evento térmico B ocorreu na faixa de temperatura de 185 a 400 °C com perda de massa de 32%. Este evento pode ser atribuído à degradação da lignina, pois esta se decompõe termicamente ao longo de uma ampla faixa de temperatura (BREBU; VASILE, 2010). A presença de diferentes grupos funcionais de oxigênio com diferentes estabilidades térmicas justifica esta ampla faixa de temperatura de decomposição da lignina. Nesta faixa de temperatura ocorre sucessivos processos de decomposição da estrutura polimérica da lignina, havendo a formação de hidrocarbonetos aromáticos, compostos fenólicos, hidroxifenólicos e dos tipos guaicila/siringila (FIGUEREDO SOBRINHO, 2017).

Em seus estudos sobre a degradação térmica da lignina, Brebu e Vesile (2010) atribuíram ao fenômeno de desidratação de grupos hidroxilas presentes em grupos benzílicos o evento térmico que ocorre na faixa de temperatura de 150 a 275 °C. De 275 a 350 °C, o evento térmico atribuído foi o início da clivagem das ligações entre as cadeias laterais alifáticas e os anéis aromáticos, enquanto que a ocorrência da clivagem das ligações carbono-carbono das unidades estruturais se dá entre 370 e 400 °C.

O último evento térmico observado (C) ocorreu na faixa de temperatura de 700 a 770 °C. Este evento pode ser atribuído à decomposição dos anéis aromáticos, levando à formação de cinzas e à liberação de compostos voláteis, como CO, CO₂, CH₄ e H₂ (BREBU; VASILE, 2010).

O estudo da decomposição térmica dos revestimentos desenvolvido *in situ* foi realizado para analisar a contribuição da lignina nas propriedades térmicas dos mesmos. Os gráficos de decomposição térmica dos revestimentos LN1, LN2, LN3 e SLN estão representados na Figura 13.

Figura 13 - Diagrama de decomposição térmica dos revestimentos LN1, LN2, LN3 e SLN.



Fonte: Elaborada pelo autor, 2018.

Todos os revestimentos apresentaram dois eventos térmicos principais e em faixas de temperatura similares (Tabela 6), representados pelos índices A₁, B₁, A₂, B₂, A₃, B₃, A₄ e B₄.

Tabela 6 - Faixas de temperatura e perda de massa dos eventos térmicos observados para os revestimentos LN, LN2, LN3 e SLN.

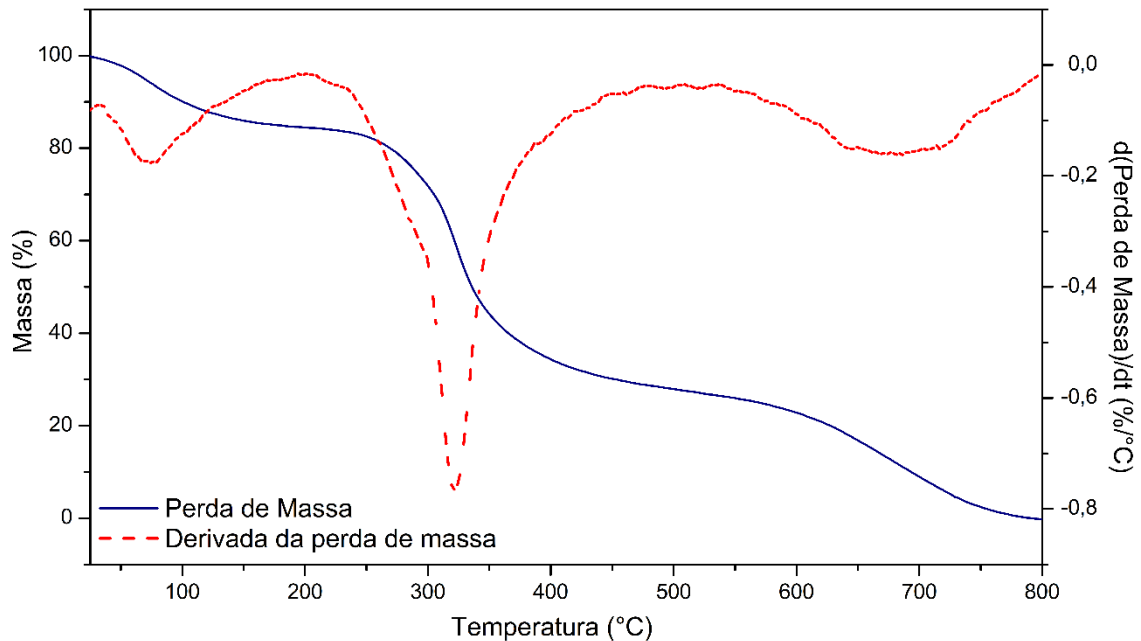
REVESTIMENTO	EVENTO TÉRMICO	FAIXA DE TEMPERATURA (°C)	PERDA DE MASSA (%)
LN1	A ₁	29 – 110	13
	B ₁	283 – 360	69
LN2	A ₂	35 – 110	17
	B ₂	279 – 364	74
LN3	A ₃	30 – 108	13
	B ₃	275 – 362	70
SLN	A ₄	33 – 107	15
	B ₄	274 – 376	70

Fonte: Elaborada pelo autor, 2018.

Os primeiros eventos térmicos (A₁, A₂, A₃ e A₄) podem ser atribuído à perda de água e evaporação de voláteis nas amostras.

O segundo evento térmico de cada amostra (B₁, B₂, B₃ e B₄) pode estar associado à degradação da lignina e também à degradação proteica da gelatina. Esta última associação pode explicar a semelhança das curvas de TGA das amostras, uma vez que o revestimento SLN não apresenta lignina em sua composição, não podendo apresentar um pico de degradação para esta. O diagrama de decomposição térmica da gelatina está representado na Figura 14.

Figura 14 - Diagrama de decomposição térmica da gelatina.

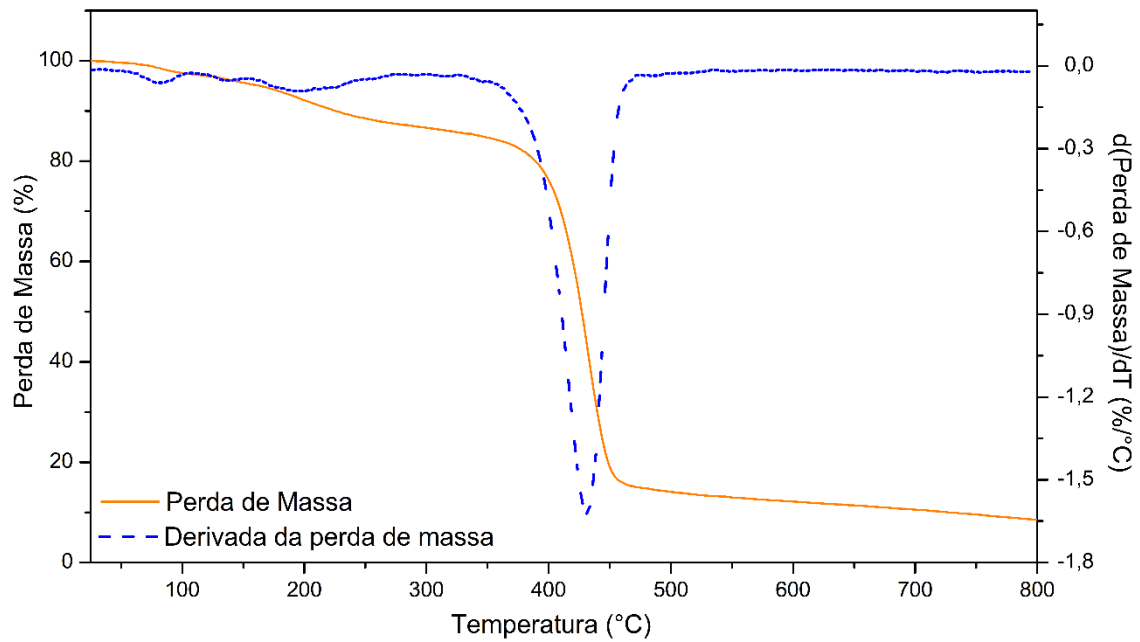


Fonte: Elaborada pelo autor, 2018.

A degradação da gelatina ocorreu em três estágios diferentes. O primeiro estágio ocorreu em torno de 80 °C, referente à perda de água da gelatina. Esta possui uma alta capacidade de absorção de água, podendo reter grandes quantidades. O segundo estágio ocorreu entre 240 e 450 °C, apresentando a maior taxa de decomposição na temperatura de 321 °C, que está associado com a degradação de proteínas. Este resultado apresenta concordância com os estudos de Barreto, Pires e Soldi (2003). Dentro dessa faixa de temperatura também ocorreu os eventos térmicos B₁, B₂, B₃ e B₄ das amostras LN1, LN2, LN3 e SLN, respectivamente, indicando que estes eventos podem estar associados à degradação proteica da gelatina. O terceiro estágio, para temperaturas acima de 550 °C, está relacionado com a decomposição térmica de redes de gelatinas (CORREIA et al., 2013).

O comportamento térmico do revestimento comercial também foi estudado (Figura 15). A decomposição térmica deste revestimento ocorreu em duas etapas: a primeira etapa, que ocorreu até 200 °C, está associada com a evaporação de solvente, enquanto a segunda etapa, que ocorreu na faixa de temperatura de 360 a 460 °C, está relacionada com a decomposição de segmentos de cadeia na estrutura reticulada da matriz de resina epóxi (MILAGRES, 2015).

Figura 15 - Diagrama de decomposição térmica do revestimento comercial.

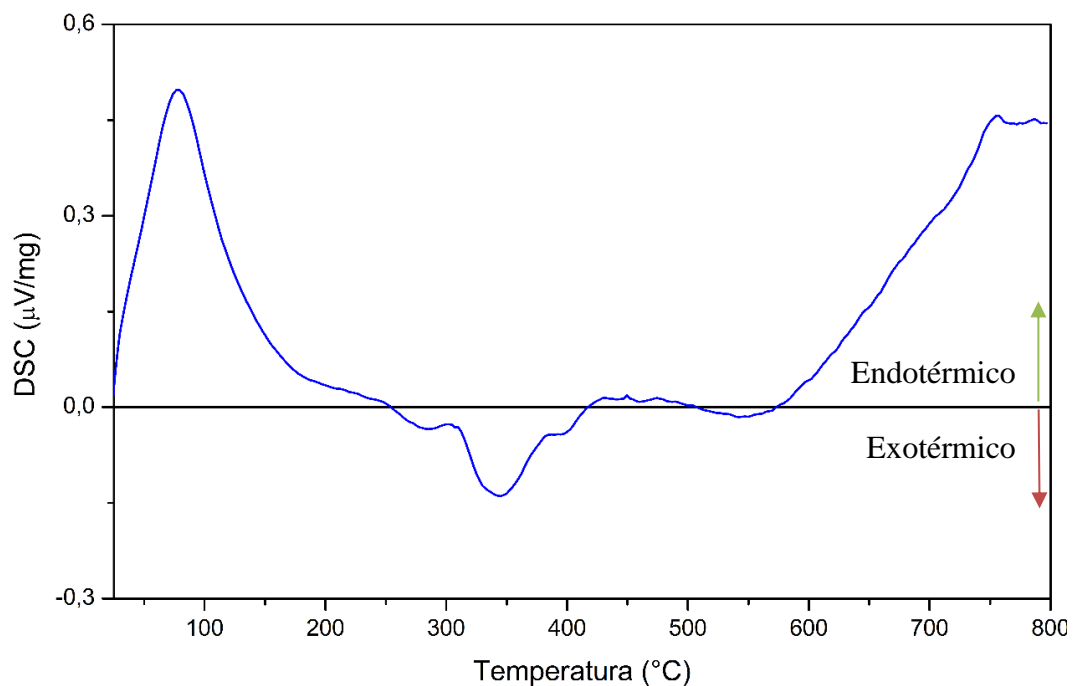


Fonte: Elaborada pelo autor, 2018.

6.3 Calorimetria Diferencial de Varredura

Além das curvas de TGA e DTA do aquecimento da lignina e dos revestimentos, a curva de DSC mostrando o consumo de energia durante o aquecimento também foi medida. O resultado para a lignina está representado na Figura 16.

Figura 16 - Termograma da amostra de lignina obtido por DSC.



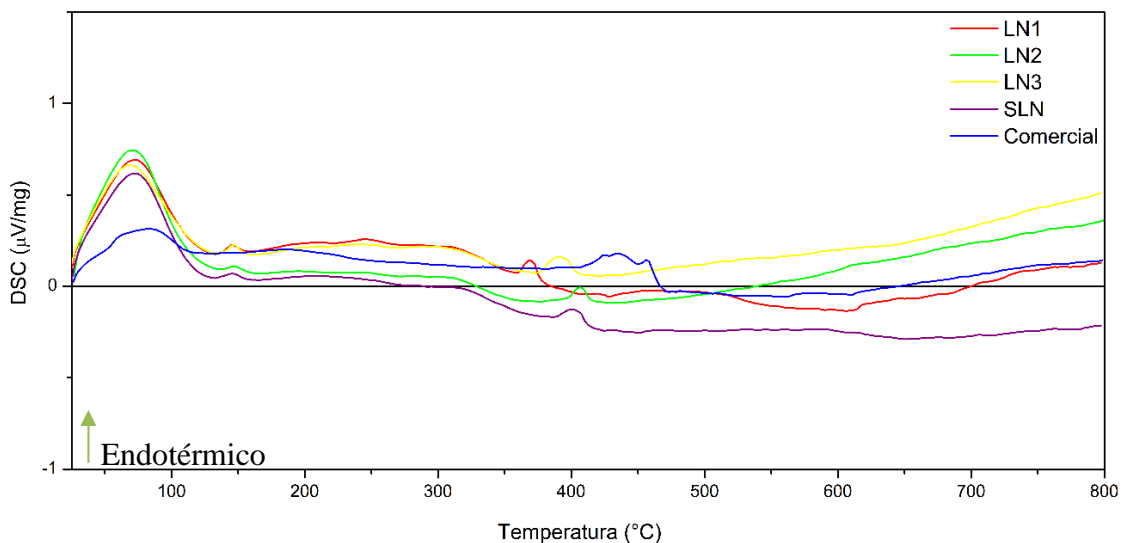
Fonte: Elaborada pelo autor, 2018.

O termograma relacionado ao aquecimento da lignina mostra a presença de um pico endotérmico seguido por um pico exotérmico. O primeiro, abaixo de 100 °C, corresponde à desidratação. O segundo, acima de 100 °C, é atribuído à decomposição da lignina. O máximo deste último se encontra a aproximadamente 345 °C e coincide com a área onde o pico de DTA está localizado (Figura 12). Este resultado também foi observado nos trabalhos de Yang et al. (2007) e Moustaqim et al. (2018). O pico endotérmico foi associado por Ball et al. (2004) ao processo de volatilização, enquanto o pico exotérmico ao processo de carbonização.

A partir do termograma da Figura 16, a temperatura de transição vítrea da lignina, T_g , foi determinada. O valor encontrado foi de 155 °C. Os valores de T_g relatados na literatura para diferentes ligninas estão por volta de 150 °C (HUIJGEN et al., 2014) (GREGOROVA, 2013).

As análises de DSC para os revestimentos LN1, LN2, LN3 e SLN estão representadas na Figura 17. O cálculo da T_g de cada revestimento foi realizado e o resultado está representado na Tabela 7.

Figura 17 - Termogramas dos revestimentos LN1, LN2, LN3 e SLN obtidos por DSC.



Fonte: Elaborada pelo autor, 2018.

A partir da determinação da temperatura de transição vítrea dos revestimentos, foi possível observar que a adição de lignina promoveu o aumento da temperatura de transição vítrea dos revestimentos. O valor de T_g do revestimento LN3 superou o valor do revestimento comercial, sugerindo o melhor desempenho do revestimento desenvolvido em relação ao comercial.

Tabela 7 - Temperatura de transição vítrea dos revestimentos estudados.

FILME	T_g (°C)
LN1	109
LN2	115
LN3	122
SLN	110
COMERCIAL	112

Fonte: Elaborada pelo autor, 2018.

Como base neste resultado, foi possível afirmar então que a incorporação de lignina no revestimento melhora as suas propriedades térmicas. Resultados semelhantes foram encontrados no trabalho de Victor (2014).

6.4 Ensaio de Tração

A Tabela 8 apresenta os resultados do ensaio mecânico de tração em termos de tensão na ruptura (σ) e alongação na ruptura (ϵ) dos filmes LN1, LN2, LN3, SLN e Comercial no sentido longitudinal.

Tabela 8 - Valores de tensões e deformações de ruptura dos revestimentos.

FILME	σ (MPa)	ϵ (%)
LN1	6,63	95,8
LN2	3,02	115,6
LN3	6,76	142,4
SLN	18,70	61,94
COMERCIAL	2,15	1,11

Fonte: Elaborada pelo autor, 2018.

Os revestimentos desenvolvidos *in situ* apresentaram valores de resistência à tração superiores à resistência do filme comercial, todavia, o filme sem lignina apresentou o melhor resultado de resistência à tração. A provável explicação para este resultado está na possível presença de heterogeneidade nos filmes pela adição de lignina, ocasionando regiões que facilitam a propagação de falhas, facilitando a ruptura na presença de cargas mais leves que as suportadas pelo filme SLN.

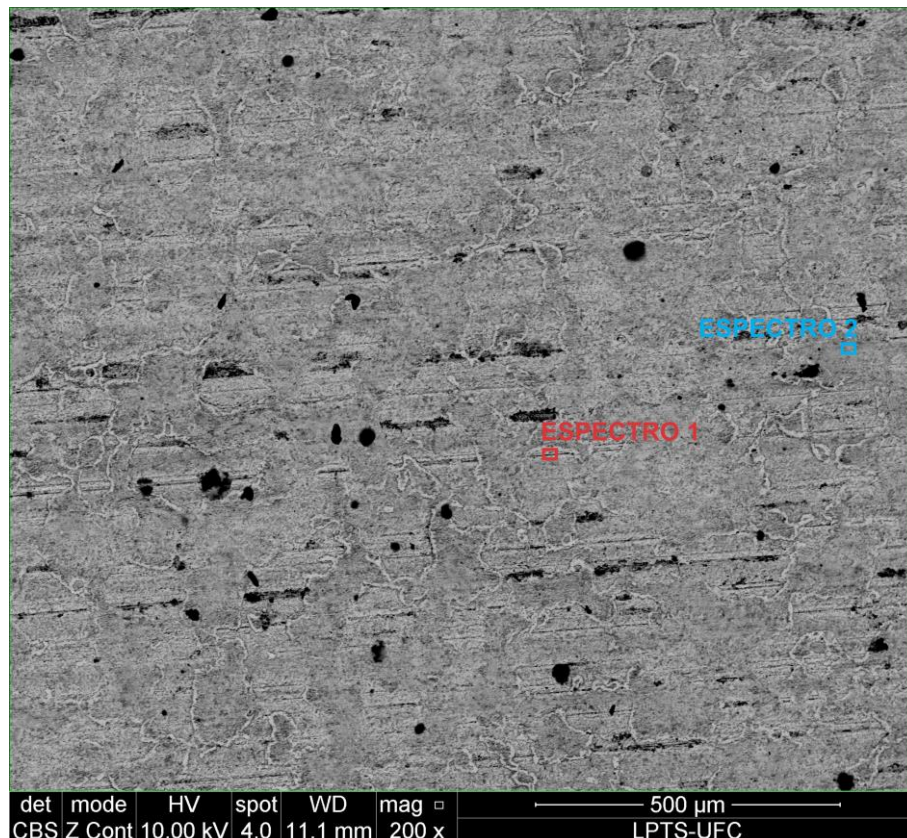
O alongamento na ruptura (ϵ) dos filmes aumentou gradualmente com o aumento da concentração de lignina, sugerindo que a presença deste composto ajuda a melhorar a flexibilidade dos filmes desenvolvidos.

6.5 Aço Estanhado

6.5.1 Microscopia Óptica (MO), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

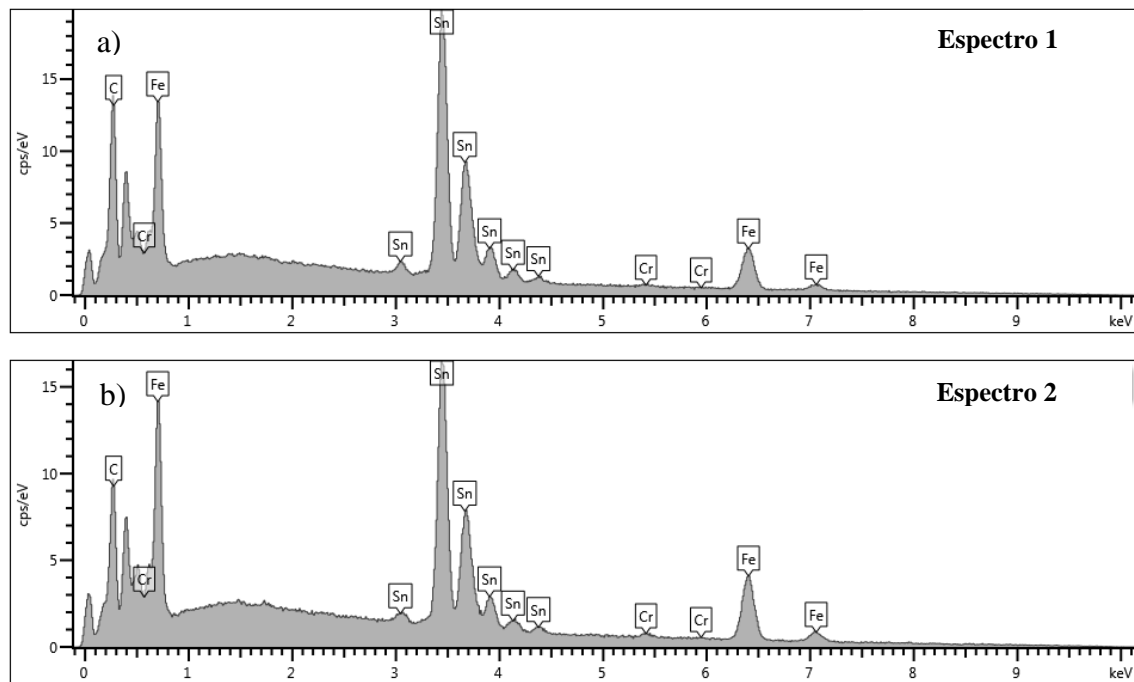
O aço estanhado utilizado neste trabalho apresentou duas regiões distintas quando observado no microscópio eletrônico de varredura (Figura 18). O ensaio de EDS foi realizado para diferenciar estas duas regiões (Figura 19).

Figura 18 - Imagens do corpo de prova de aço estanhado sem revestimento antes do ensaio de imersão obtidas em sistema MEV-EDS.



Fonte: Elaborada pelo autor, 2018.

Figura 19 – Espectro de EDS correspondente às regiões de cor a) vermelha (espectro 1) e b) azul (espectro 2) e da Figura 21.



Fonte: Elaborada pelo autor, 2018.

Os espectros de EDS para as duas regiões observadas na Figura 18, apresentaram picos de estanho e ferro de forma majoritária, entretanto o espectro 1 (Figura 19 a) apresentou picos de estanho com maiores intensidades que o espectro 2 (Tabela 9), sugerindo a distribuição heterogênea de estanho ao longo da superfície da folha de flandres. Este resultado entra em concordância com resultados obtidos por Álvarez et al. (2014).

Tabela 9 - Percentual em massa dos elementos Fe e Sn nas análises de EDS da amostra SR.

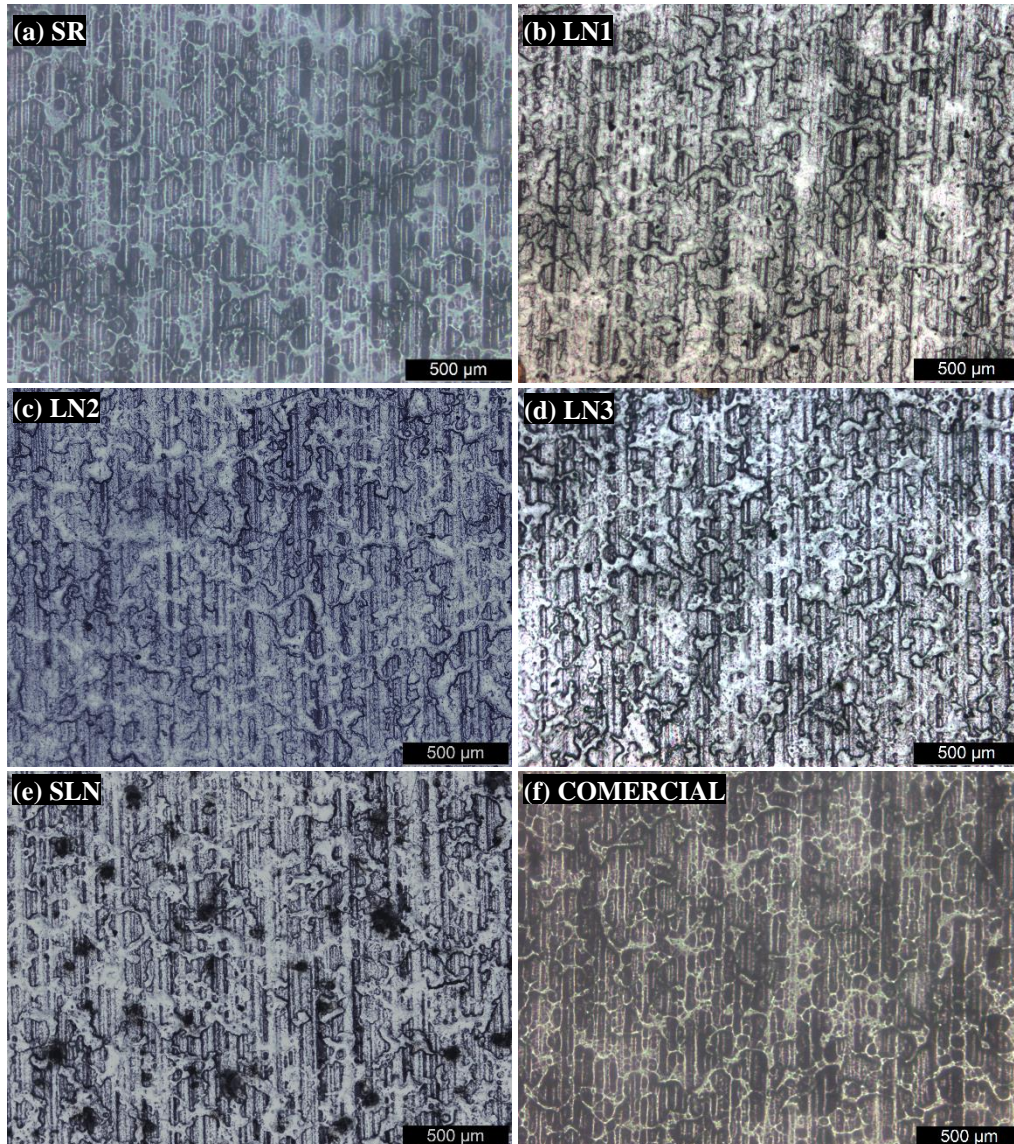
Espectro	Elemento	Percentual (% em massa)
1	Sn	65,74
	Fe	29,11
2	Sn	56,46
	Fe	39,26

Fonte: Elaborada pelo autor, 2018.

Na Figura 20 são apresentadas as micrografias das amostras de (a) aço estanhado sem revestimento e das amostras pintadas com os revestimentos (b) LN1, (c) LN2, (d) LN3, (e) SLN e (f) comercial antes do ensaio de imersão em solução 0,9% de NaCl com aumento de 5x. Foi possível observar que todas as micrografias se apresentam semelhantes, fato

justificado pela natureza transparente dos revestimentos, sendo possível observar a microestrutura do aço estanhado.

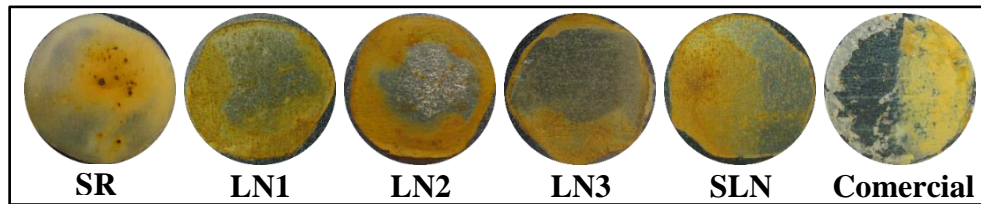
Figura 20 - Imagem de microscopia óptica da amostra de aço estanhado (a) sem revestimento e com os revestimentos (b) LN1, (c) LN2, (d) LN3, (e) SLN e (f) comercial.



Fonte: Elaborada pelo autor, 2018.

Após o ensaio de imersão em solução 0,9% de NaCl durante 48 horas, as amostras se apresentaram com os aspectos mostrados na Figura 21. Foi observado que a amostra SR apresentou o aspecto mais degradado dentre as amostras estudadas. Observou-se também a presença dos revestimentos nos substratos metálicos, indicando que os mesmos não sofreram completa degradação.

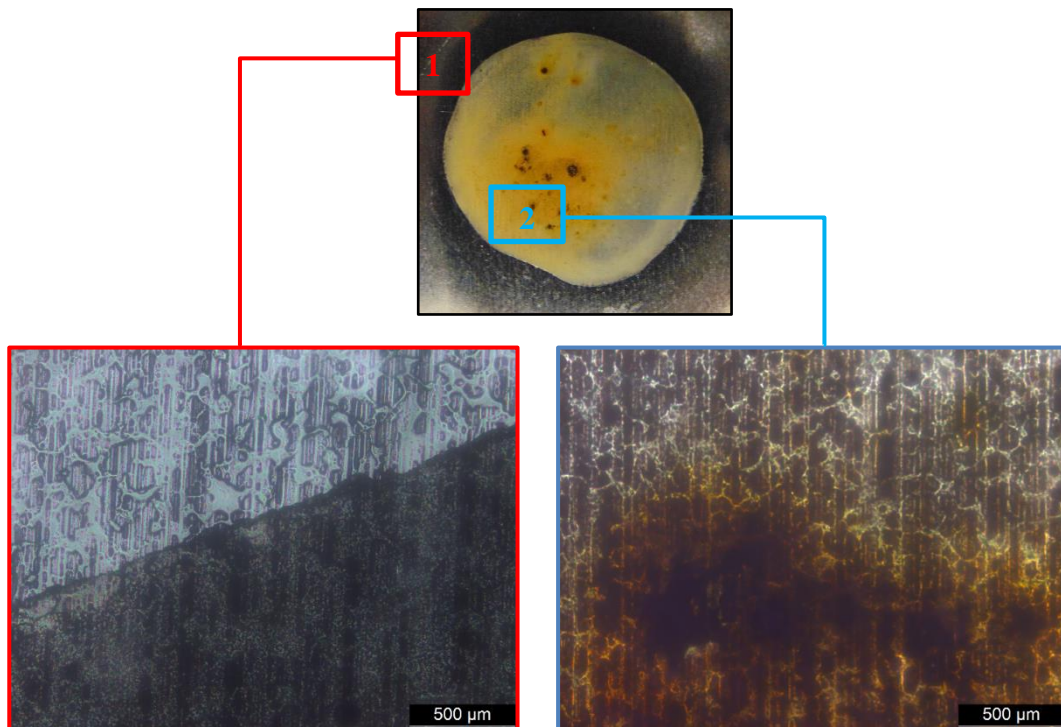
Figura 21 - Aspecto visual das amostras de aço estanhado estudadas após 48 horas de imersão em solução 0,9% de NaCl.



Fonte: Elaborada pelo autor, 2018.

Na região 1 da Figura 22 é possível observar a estrutura do aço estanhado que não foi exposto à solução de NaCl e a presença de um filme uniforme sobre a área do substrato que esteve em contato com o eletrólito, enquanto na região 2 é possível observar a presença de produto de corrosão de natureza alaranjada.

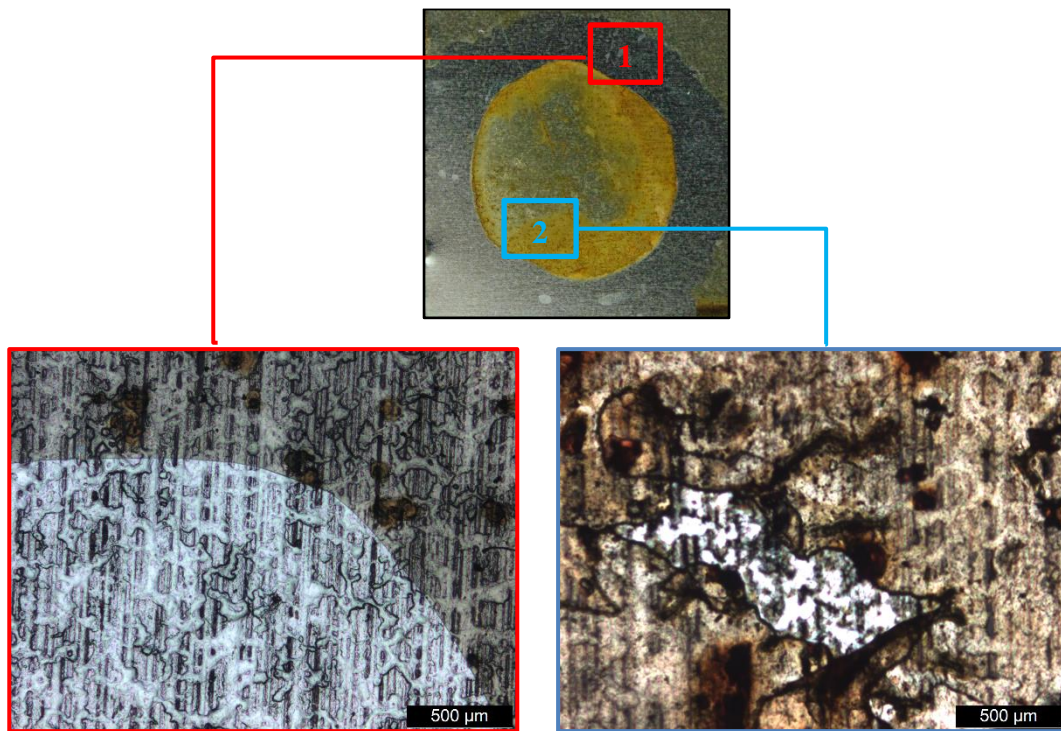
Figura 22 - Imagens de microscopia óptica da amostra de aço estanhado sem revestimento após 48h de imersão em solução 0,9% de NaCl.



Fonte: Elaborada pelo autor, 2018.

A Figura 23 apresenta micrografias da amostra recoberta com o revestimento LN1. Na região 1 é observado a presença do revestimento em uma região que não foi exposta à presença do eletrólito e da região que teve o revestimento removido pelo destacamento do aro de PVC utilizado na preparação da célula eletroquímica. A região 2 apresenta um rompimento do revestimento, promovido, provavelmente, pela maior presença de poros no revestimento, permitindo maior permeação de eletrólito.

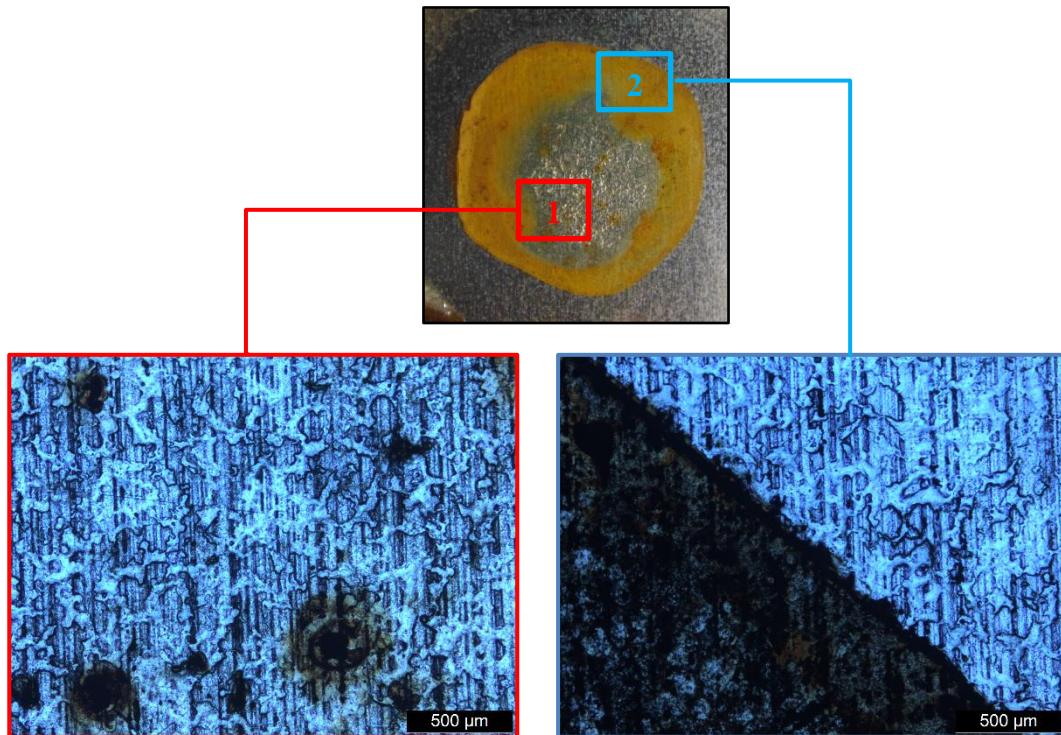
Figura 23 - Imagens de microscopia óptica da amostra de aço estanhado recoberta com revestimento LN1 após 48h de imersão em solução 0,9% de NaCl.



Fonte: Elaborada pelo autor, 2018.

Na Figura 24, é possível observar as micrografias da amostra recoberta com revestimento LN2. A presença de pequenos pontos de desenvolvimento de reações de corrosão é observada na região 1, enquanto a mudança de coloração do revestimento para uma coloração alaranjada é observada na região 2.

Figura 24 - Imagens de microscopia óptica da amostra de aço estanhado recoberta com revestimento LN2 após 48h de imersão em solução 0,9% de NaCl.

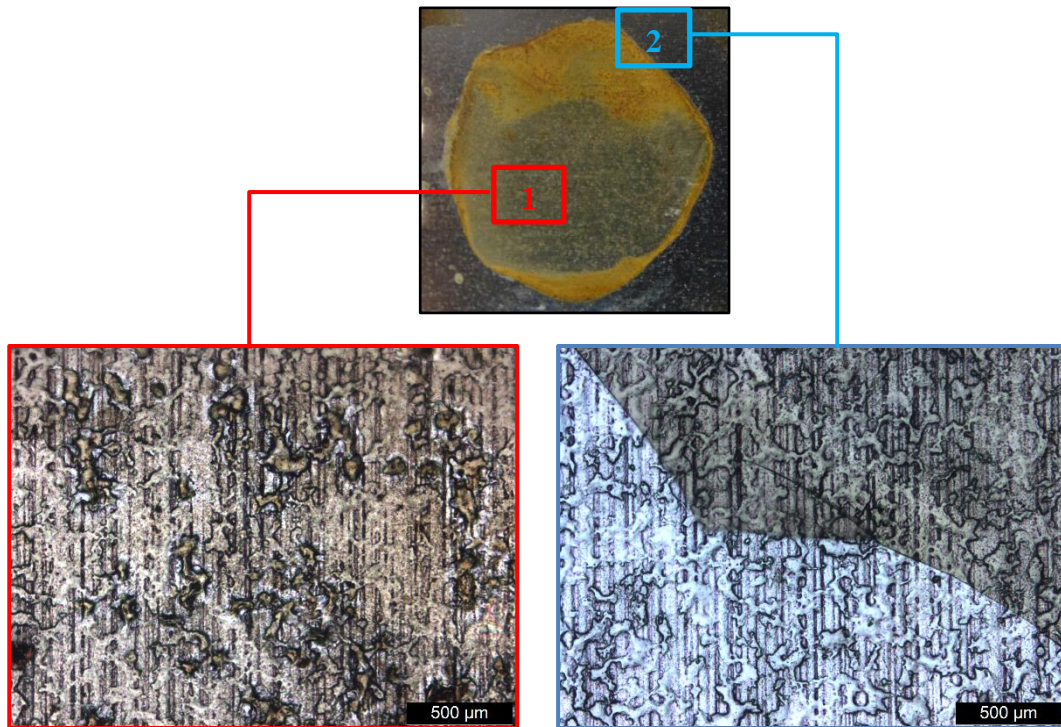


Fonte: Elaborada pelo autor, 2018.

As micrografias para a amostra pintada com revestimento LN3 estão apresentadas na Figura 25. Não foi possível observar rompimento do filme de tinta, assim como presença de pontos que evidenciam a evolução de produtos de corrosão (região 1). Na região 2 é observado a presença do revestimento (região escura) em uma região que não foi exposta à presença do eletrólito e da região que teve o revestimento removido pelo destacamento do aro de PVC (região clara).

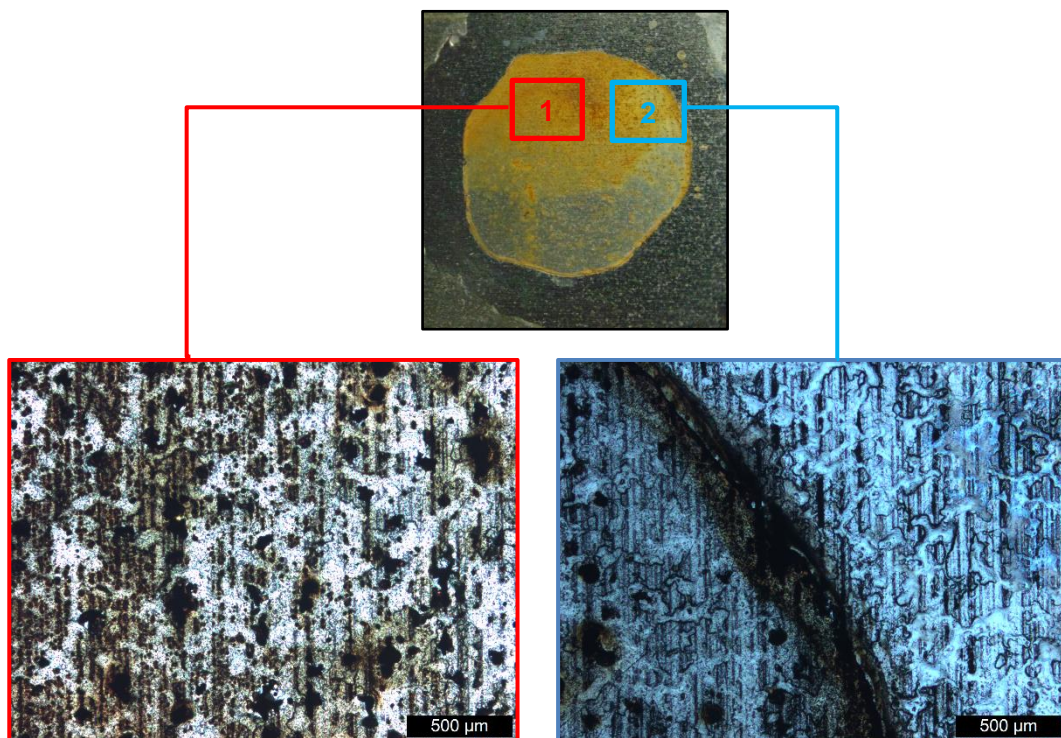
Na Figura 26, as micrografias referentes à amostra pintada com revestimento SLN são apresentadas. A presença de pontos relacionados ao desenvolvimento de produtos de corrosão é observada na região 1, enquanto na região 2 é possível identificar a degradação do revestimento/substrato em contraste com a área da amostra que não ficou imersa em solução de NaCl.

Figura 25 - Imagens de microscopia óptica da amostra de aço estanhado recoberta com revestimento LN3 após 48h de imersão em solução 0,9% de NaCl.



Fonte: Elaborada pelo autor, 2018.

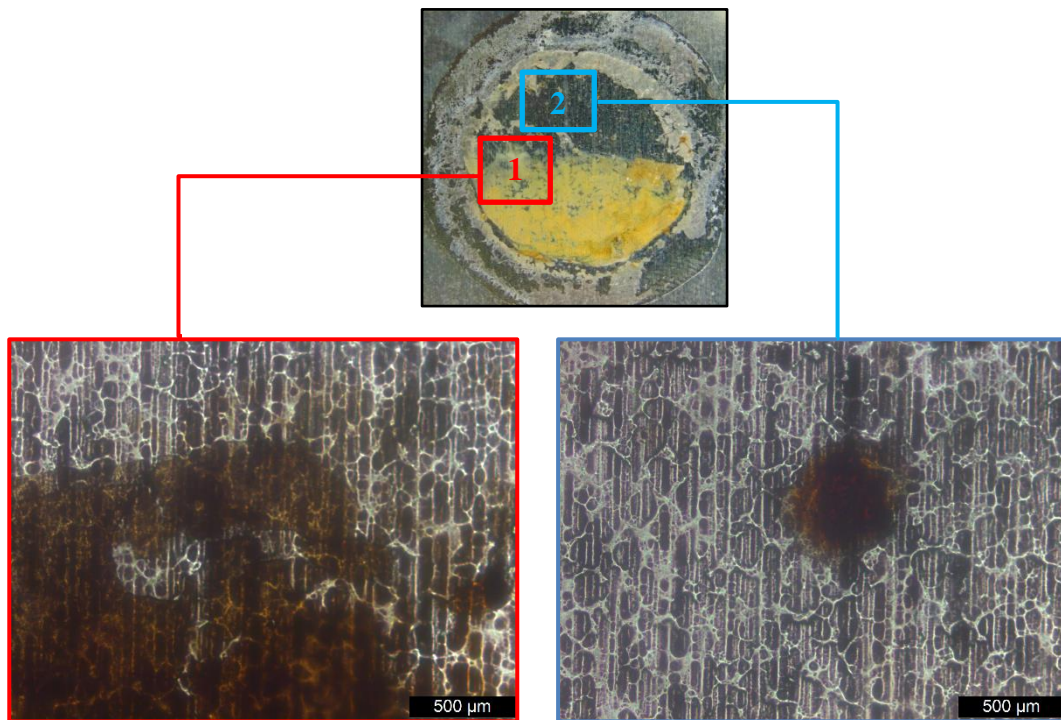
Figura 26 - Imagens de microscopia óptica da amostra de aço estanhado recoberta com revestimento SLN após 48h de imersão em solução 0,9% de NaCl.



Fonte: Elaborada pelo autor, 2018.

As micrografias referentes à amostra pintada com revestimento comercial estão representadas na Figura 27. É possível observar que parte do revestimento mudou de coloração após o ensaio de imersão (região 1) e a presença de pontos que indicam a degradação do material (região 2).

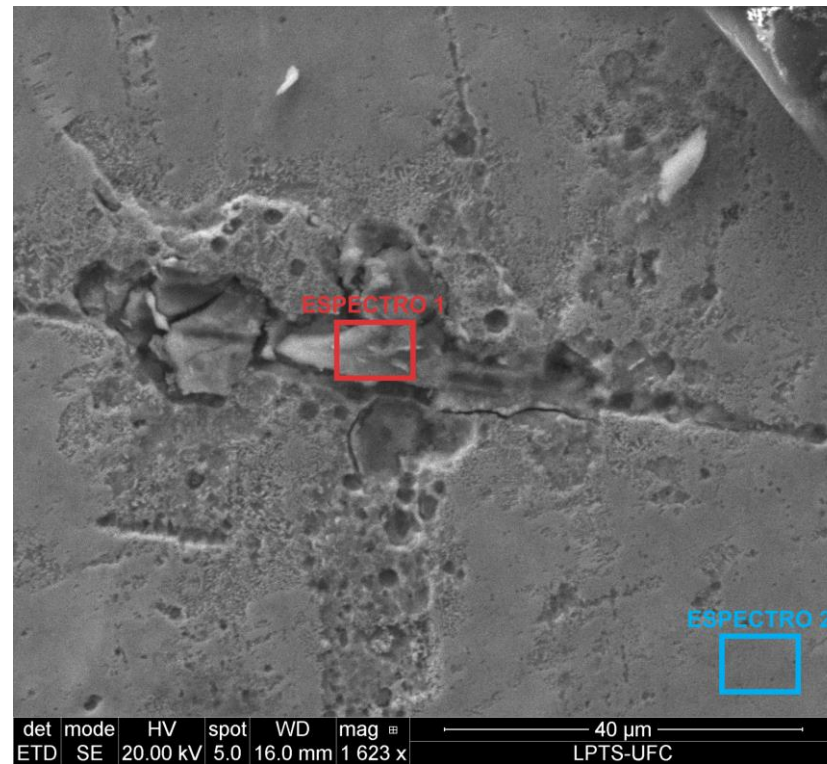
Figura 27 - Imagens de microscopia óptica da amostra de aço estanhado recoberta com revestimento comercial após 48h de imersão em solução 0,9% de NaCl.



Fonte: Elaborada pelo autor, 2018.

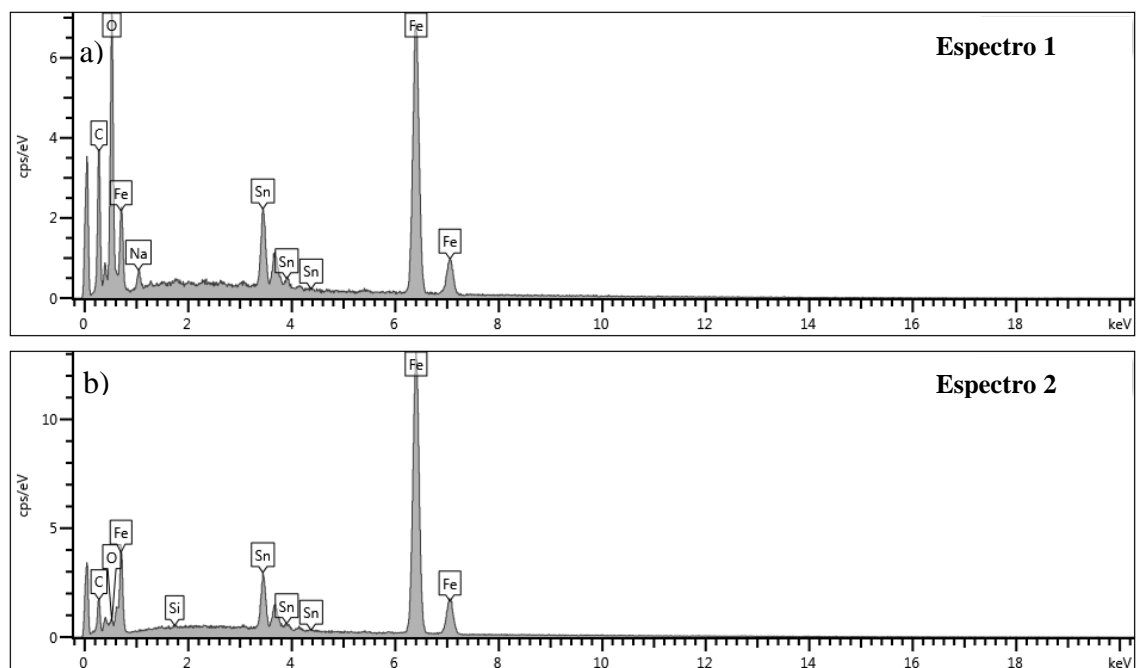
Ensaio de EDS realizados em todas as amostras mostraram que a região alaranjada possui a presença predominante dos elementos ferro e oxigênio, evidenciando a presença do óxido de ferro como produto do processo corrosivo das amostras. A Figura 28 representa uma micrografia da amostra de aço estanhado revestido com o revestimento LN2. A composição química dos espectros 1 e 2 está representada na Figura 29.

Figura 28 - Imagens do corpo de prova de aço estanhado revestido com o revestimento LN2 após ensaio de imersão obtidas em sistema MEV-EDS.



Fonte: Elaborada pelo autor, 2018.

Figura 29 - Espectro de EDS correspondente às regiões de cor a) vermelha (espectro 1) e b) azul (espectro 2) e da Figura 28.



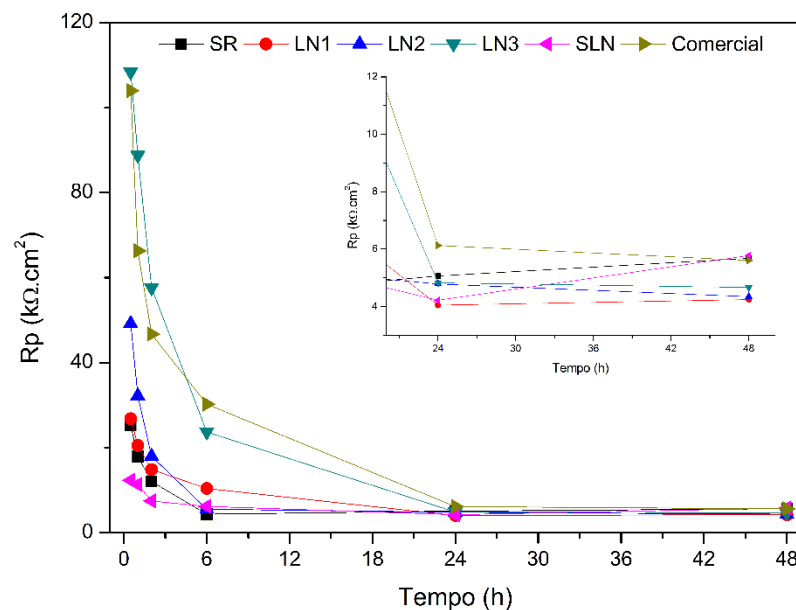
Fonte: Elaborada pelo autor, 2018.

6.5.2 Ensaio Eletroquímicos

6.5.2.1 Potencial de Circuito Aberto (OCP)

A evolução do potencial de circuito aberto (OCP) com o tempo relativo às amostras de aço estanhado recobertas com os revestimentos LN1, LN2, LN3, SLN e COMERCIAL, assim como da amostra sem revestimento (SR) está representada na Figura 30.

Figura 30 - Evolução do Potencial de Circuito Aberto em função do tempo das amostras estudadas.



Fonte: Elaborada pelo autor, 2018.

É possível observar que os valores do potencial de circuito aberto no estágio inicial de imersão apresentam-se com valores menos negativos em relação aos valores observados ao final do ensaio de imersão. Este fato ocorre principalmente devido ao molhamento do revestimento pela penetração do eletrólito, fazendo com que os valores de OCP dos sistemas compostos por corpos de prova revestidos aproximem-se gradualmente do potencial do aço estanhado sem revestimento (WANG et al., 2019).

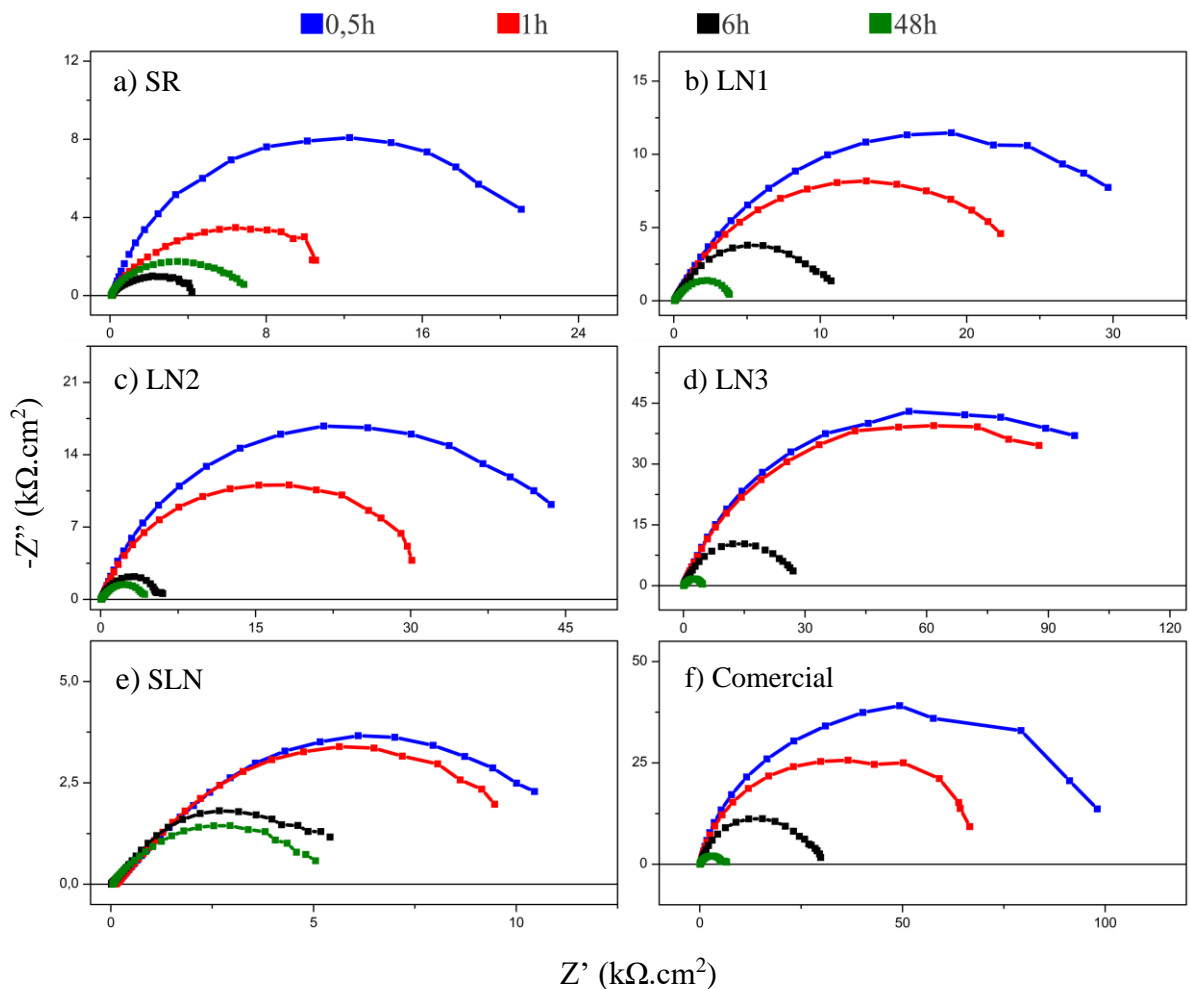
Os potenciais de circuito aberto para os substratos metálico revestidos imersos em solução 0,9% de NaCl apresentaram um evidente aumento nas duas primeiras horas de imersão. Essa evolução pode ser explicada pelo fato de que a maior concentração de oxigênio na interface ocorre apenas no início da imersão, conseqüentemente, o potencial muda anodicamente. Com o desenvolvimento do processo de corrosão, ocorre a diminuição da concentração local de oxigênio devido à baixa mobilidade de oxigênio, deslocando o OCP na direção catódica até atingir o estado estacionário (ÁLVAREZ et al., 2014).

Ao final do experimento, os valores dos potenciais se apresentaram bastante estáveis e mais negativos para a amostra de aço estanhado sem revestimento em comparação com as amostras resvestidas. Dentre as amostras com revestimento, a que apresentou potencial de circuito aberto menos negativo foi a amostra com revestimento comercial, mas é válido observar que as amostras com revestimentos LN1, LN2, LN3 e SLN apresentaram valores de OCP menos negativos que o apresentado pelo aço estanhado após o tempo de seis horas de ensaio.

6.5.2.2 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

Os diagramas de Nyquist referentes às amostras SR, LN1, LN2, LN3, SLN e Comercial submetidas ao ensaio de imersão em solução 0,9% de NaCl durante os tempos de 0,5h, 1h, 6h e 48h estão representados na Figura 31.

Figura 31 - Diagramas de Nyquist das amostras a) SR, b) LN1, c) LN2, d) LN3, e) SLN e f) Comercial nos tempos de 0,5h, 1h, 6h e 48h de imersão em solução 0,9% de NaCl.



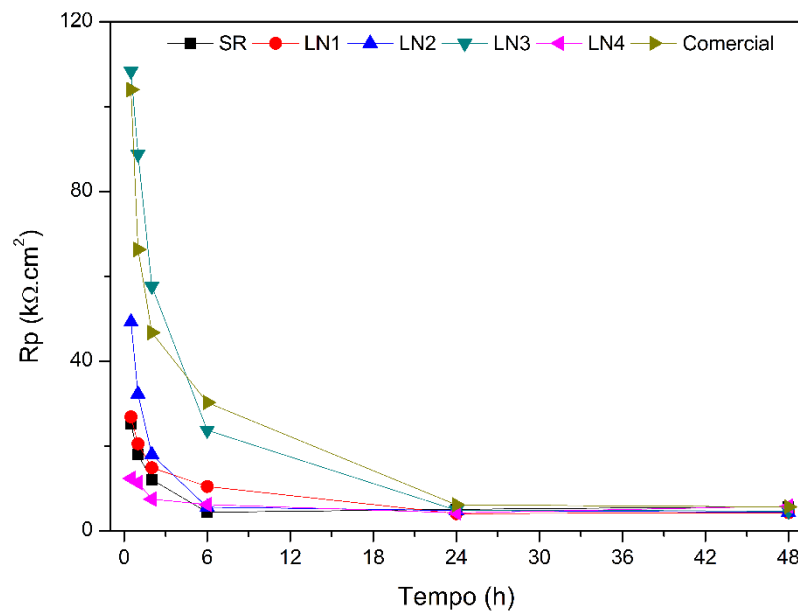
Fonte: Elaborada pelo autor, 2018.

O aço estanhado sem revestimento apresentou os menores valores de resistência à polarização ao longo do tempo de ensaio dentre todas as amostras (Figura 32), justificando a necessidade de um revestimento protetor neste material.

A partir da análise dos diagramas de Nyquist, pode-se observar que o comportamento resistivo das amostras se alternou de forma significativa durante o tempo de teste. Nas primeiras 2 horas, a amostra LN3 foi a que apresentou os maiores valores de resistência à polarização, seguida das amostras comercial, LN2, LN1, SR e SLN (Figura 32). A partir de 6 horas e durante o tempo de imersão restante, a amostra com revestimento comercial apresenta o maior valor de resistência à polarização.

Esse comportamento pode estar relacionado à morfologia apresentada pelos filmes. O comportamento mais resistivo da amostra LN3 nas primeiras 2 horas de teste está relacionado com a uniformidade da camada de revestimento depositada, podendo ter prejudicado a permeabilidade do eletrólito através do revestimento, reduzindo o efeito de polarização. A alternância dos valores de resistência à polarização das amostras de LN3 e comercial acontece devido à porosidade existente nos revestimentos. Moutarlier et al. (2003) e Yasakau et al. (2013) constataram que a presença de defeitos nos filmes atuam como depósitos de compostos inibidores. Pressupõe-se que à medida que o eletrólito seja gradualmente incorporado nos poros dos revestimentos ao longo do ensaio de imersão, os compostos inibidores são liberados, causando o aumento do efeito protetor do filme. Comportamento similar ao encontrado neste estudo foi observado por Baldin et al. (2016) no estudo da adição de molibdato de amônio em filmes híbridos aplicados em folha de flandres.

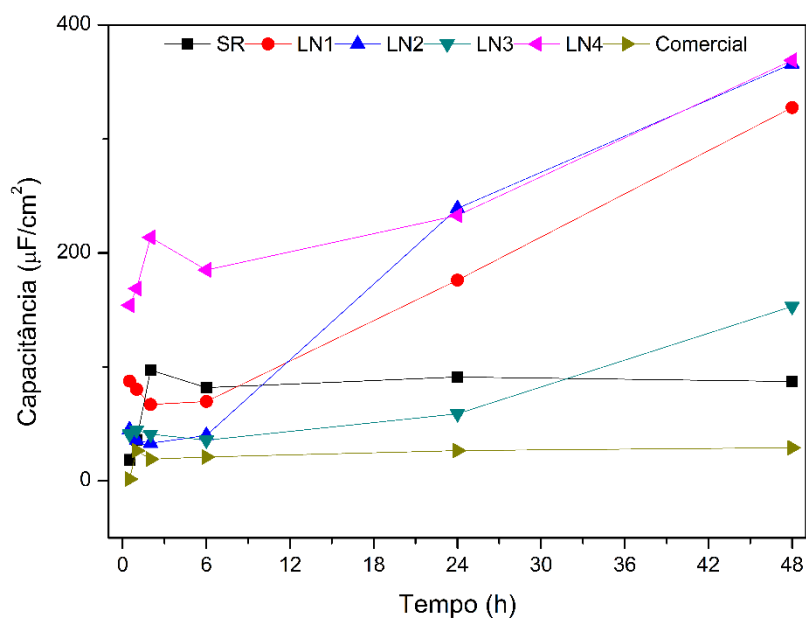
Figura 32 - Evolução da resistência à polarização das amostras submetidas ao ensaio de imersão em solução 0,9% de NaCl.



Fonte: Elaborada pelo autor, 2018.

O estudo da evolução da capacitância das amostras com o tempo está representado na Figura 33.

Figura 33 - Evolução da Capacitância em função do tempo de imersão em solução 0,9% de NaCl das amostras estudadas.



Fonte: Elaborada pelo autor, 2018.

É possível observar que a amostra com revestimento comercial apresentou os menores valores de capacitância durante todo o tempo de ensaio, seguido da amostra com revestimento LN3, concordando com o resultado da análise de variação de resistência à polarização com o tempo.

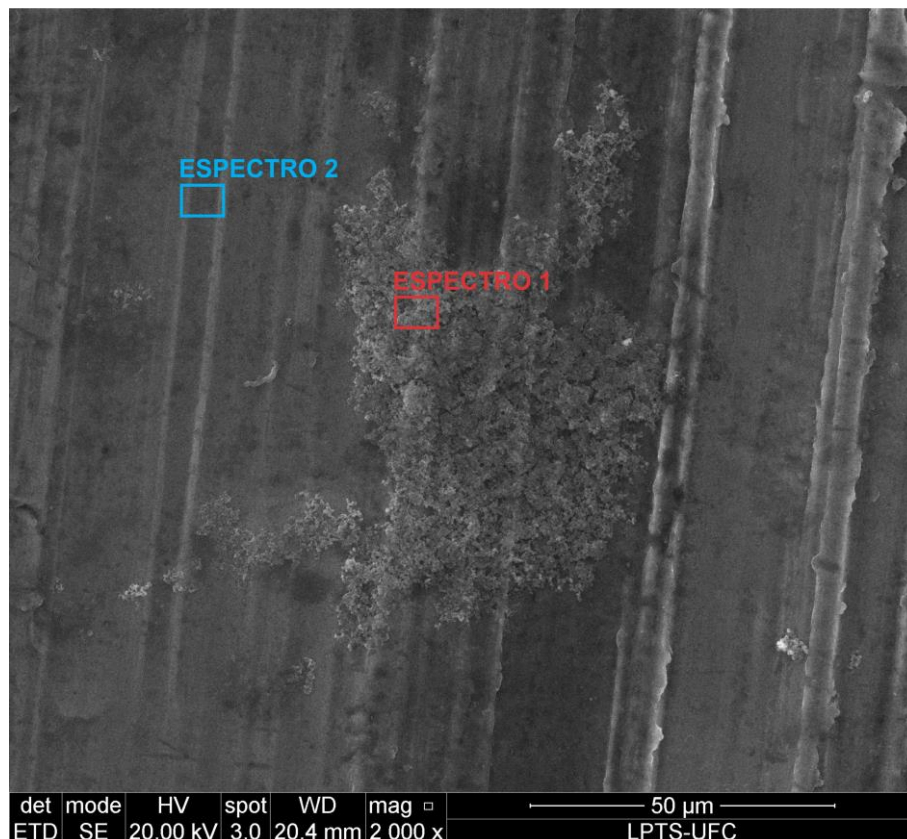
Observa-se também que o valor da capacitância ao final do ensaio apresenta valor superior ao valor inicial medido para todas as amostras. À medida que o eletrólito permeia o revestimento, ocorre o aumento da área superficial do substrato metálico em contato com a solução salina, ocasionando a diminuição da resistência e o aumento da capacitância. Isso mostra que o eletrólito condutor forma uma via elétrica que resulta na diminuição da resposta de impedância (GHANBARI; ATTAR, 2014), justificando o fato do valor da capacitância ao final do ensaio apresentar valor superior ao valor inicial medido para todas as amostras (Figura 33).

6.6 Alumínio

6.6.1 Microscopia Óptica (MO), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

A imagem da superfície do alumínio obtida por microscopia eletrônica de varredura está representada na Figura 34. Observou-se duas regiões de morfologias distintas.

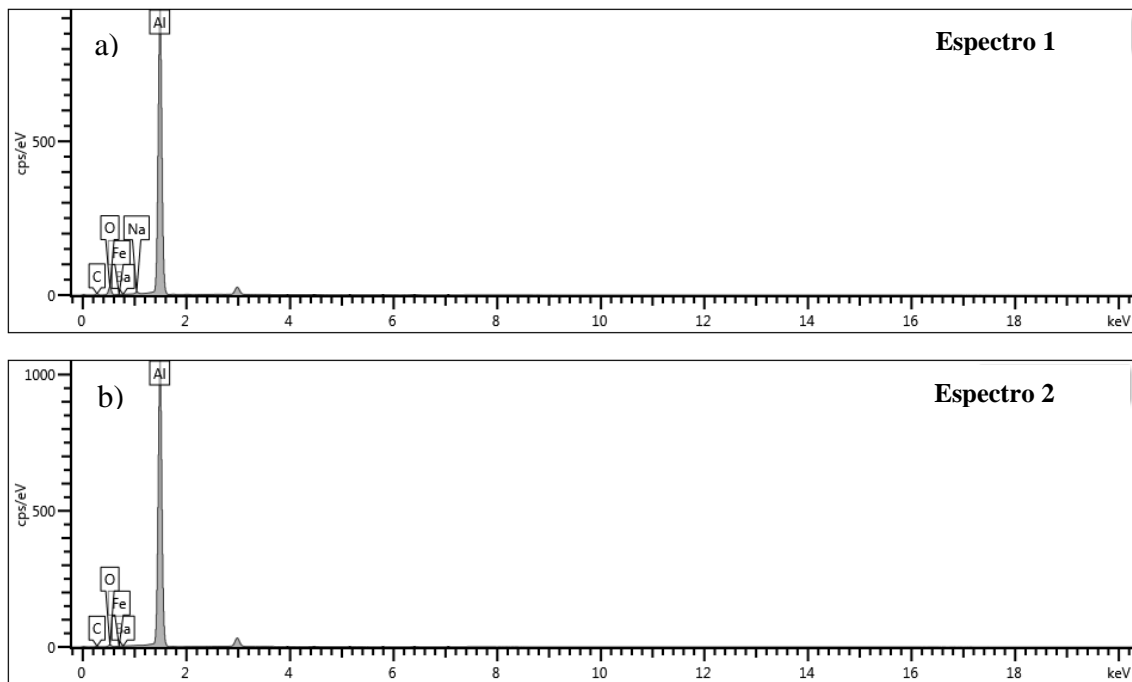
Figura 34 - Imagens do corpo de prova de alumínio sem revestimento antes do ensaio de imersão obtidas em sistema MEV-EDS.



Fonte: Elaborada pelo autor, 2018.

A composição química das regiões vermelha e azul são apresentadas na Figura 35. Apesar das duas regiões se apresentarem morfologicamente diferentes, a composição detectada no ensaio de EDS apresentou-se semelhante, com a presença predominante de alumínio na superfície.

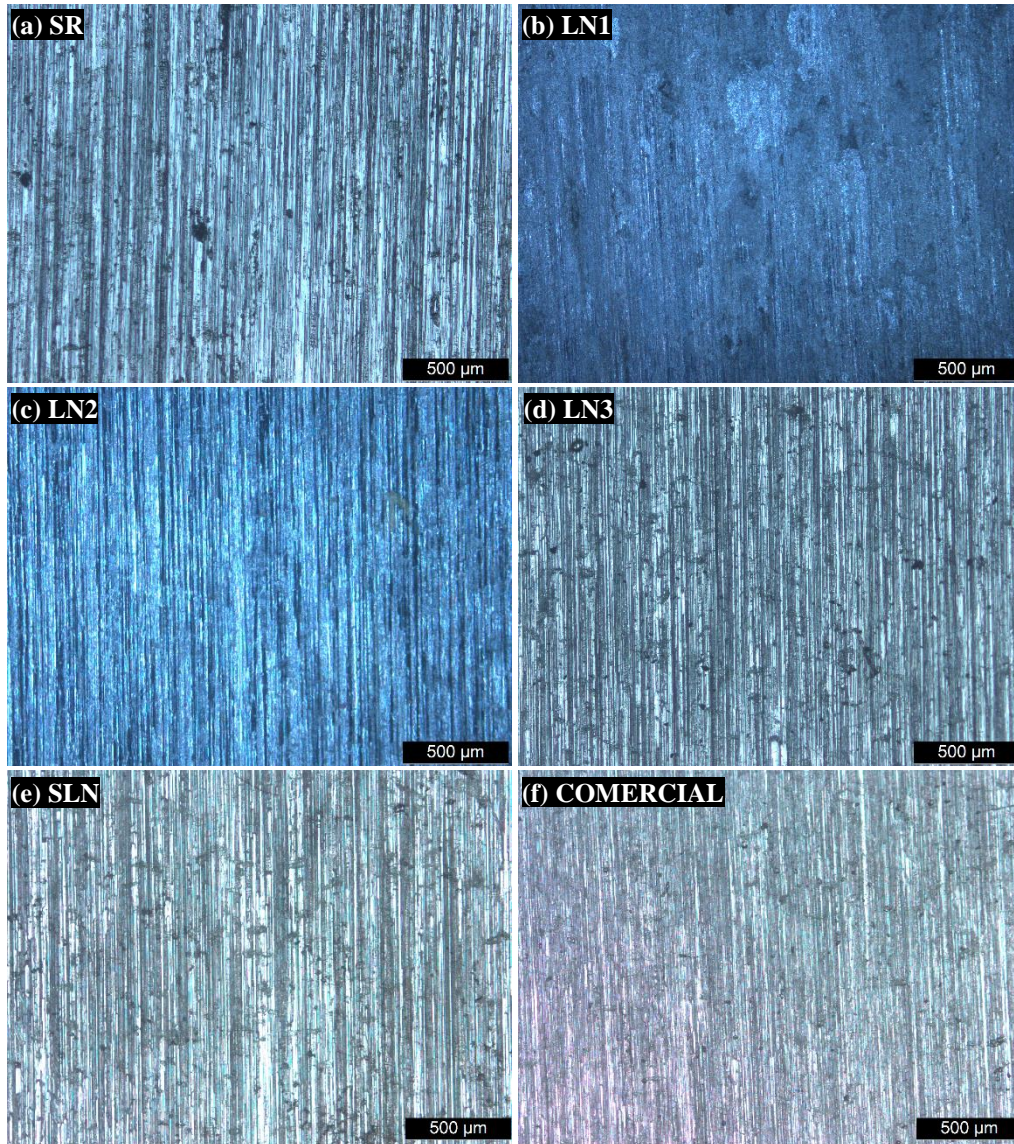
Figura 35 - Espectro de EDS correspondente às regiões de cor a) vermelha (espectro 1) e b) azul (espectro 2) e da Figura 34.



Fonte: Elaborada pelo autor, 2018.

Na Figura 36 as micrografias das amostras de alumínio (a) sem revestimento e das amostras pintadas com os revestimentos (b) LN1, (c) LN2, (d) LN3, (e) SLN e (f) comercial antes do ensaio de imersão em solução 0,9% de NaCl com aumento de 5x são apresentadas. Assim como as amostras de aço estanhado, é possível observar que todas as micrografias se apresentam semelhantes, pela natureza transparente dos revestimentos

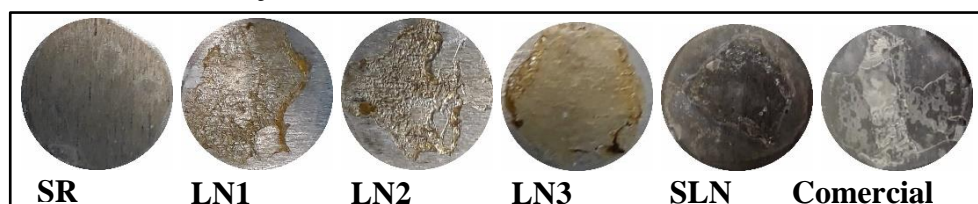
Figura 36 - Imagem de microscopia óptica da amostra de alumínio (a) sem revestimento e com os revestimentos (b) LN1, (c) LN2, (d) LN3, (e) SLN e (f) comercial.



Fonte: Elaborada pelo autor, 2018.

Após o ensaio de imersão em solução 0,9% de NaCl durante 48 horas, as amostras se apresentaram com os aspectos mostrados na Figura 37.

Figura 37 - Aspecto visual das amostras de alumínio estudadas após 48 horas de imersão em solução 0,9% de NaCl.

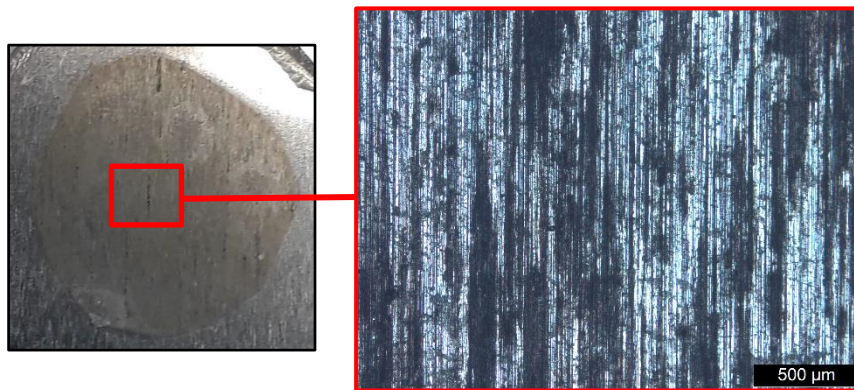


Fonte: Elaborada pelo autor, 2018.

Foi observado a presença de um filme fino na superfície da amostra de alumínio sem revestimento após ensaio em solução de NaCl. As amostras LN1, LN2, LN3, SLN e Comercial apresentaram-se parcialmente recobertas com os revestimentos, indicando que os mesmos iniciaram o processo de degradação.

A imagem de microscopia óptica do filme fino apresentado na amostra de alumínio sem revestimento (Figura 38), mostrou a presença de duas regiões distintas: uma região clara, atribuída ao substrato metálico protegido pela camada de Al_2O_3 , e uma região escura, atribuída à degradação da camada passiva do óxido protetor pela presença dos íons cloreto.

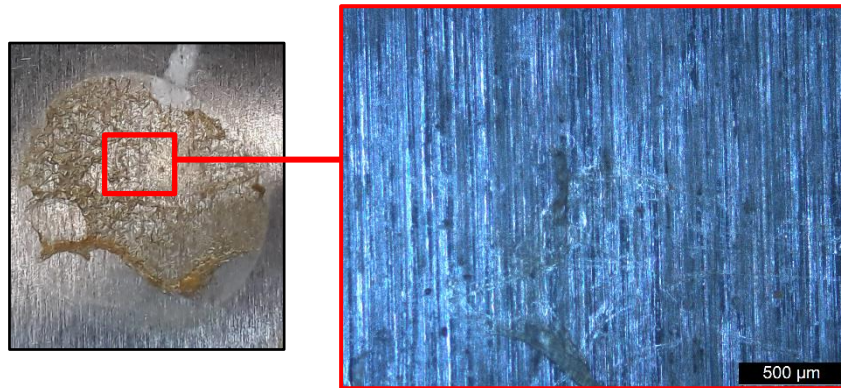
Figura 38 - Imagens de microscopia óptica da amostra de alumínio sem revestimento após 48h de imersão em solução 0,9% de NaCl.



Fonte: Elaborada pelo autor, 2018.

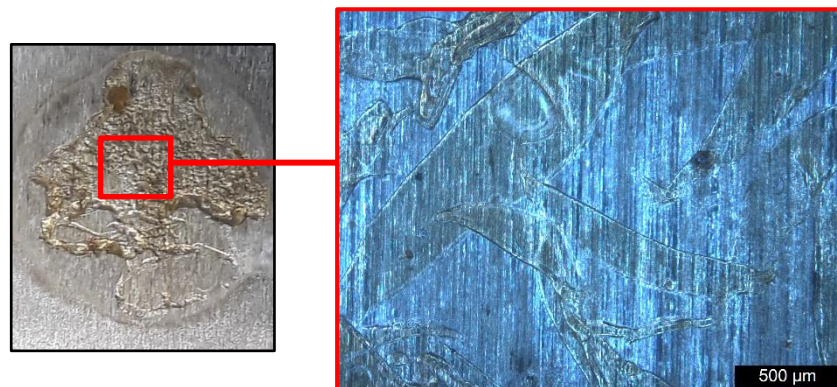
A Figura 39 apresenta imagem obtida por microscopia óptica da amostra de alumínio recoberta com o revestimento LN1. Observou-se que o revestimento apresentou uma forma enrugada após 48 horas de ensaio de imersão, devido a permeação do eletrólito no revestimento. Comportamento semelhante aconteceu nos substratos recobertos com o revestimento LN2 (Figura 40), LN3 (Figura 41) e SLN (Figura 42). Os substratos metálicos recobertos com os revestimentos LN3 e SLN apresentaram na imagem de microscopia óptica alguns pontos escuros que podem ser associados à presença de corrosão por pites.

Figura 39 - Imagens de microscopia óptica da amostra de alumínio recoberta com revestimento LN1 após 48h de imersão em solução 0,9% de NaCl.



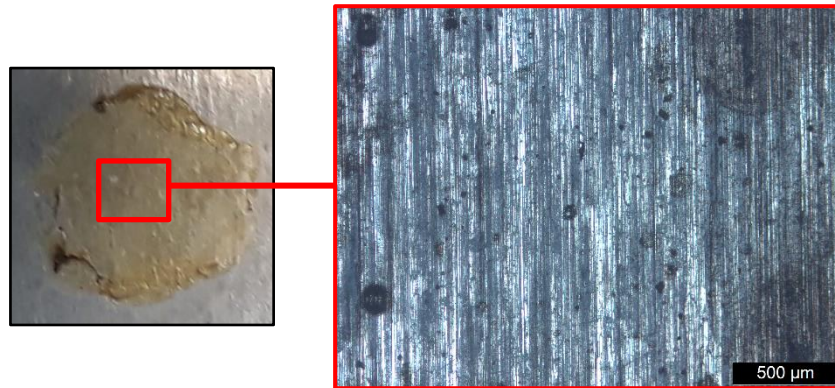
Fonte: Elaborada pelo autor, 2018.

Figura 40 - Imagens de microscopia óptica da amostra de alumínio recoberta com re-vestimento LN2 após 48h de imersão em solução 0,9% de NaCl.



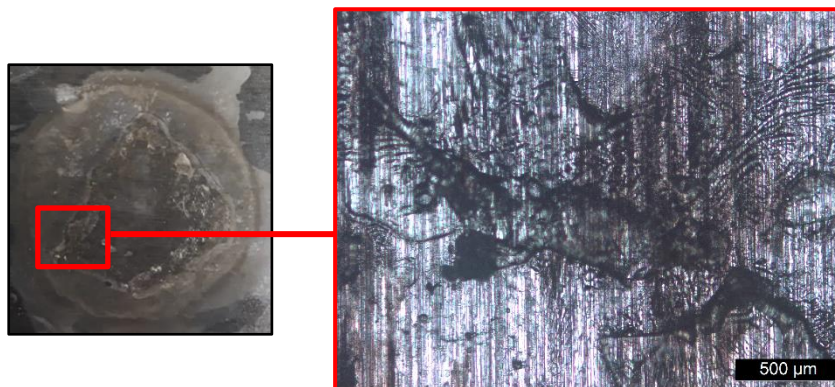
Fonte: Elaborada pelo autor, 2018.

Figura 41 - Imagens de microscopia óptica da amostra de alumínio recoberta com revestimento LN3 após 48h de imersão em solução 0,9% de NaCl.



Fonte: Elaborada pelo autor, 2018.

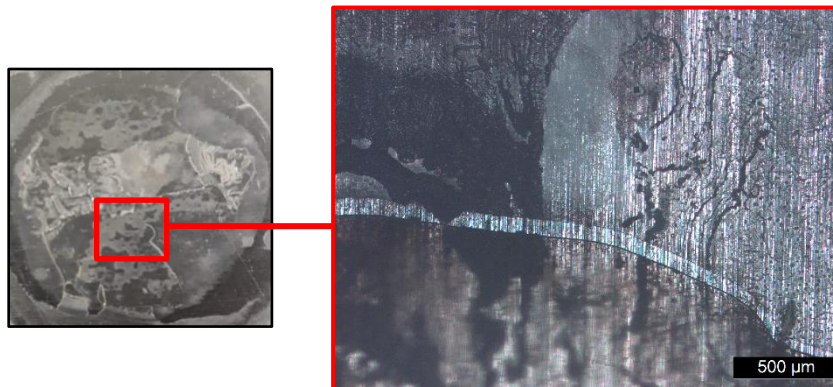
Figura 42 - Imagens de microscopia óptica da amostra de alumínio recoberta com revestimento SLN após 48h de imersão em solução 0,9% de NaCl.



Fonte: Elaborada pelo autor, 2018.

A Figura 43 apresenta a imagem obtida por microscopia óptica do substrato metálico recoberto com revestimento comercial. Observou-se a quebra do filme de revestimento, que pode ter sido ocasionada pela permeação de eletrólito no revestimento.

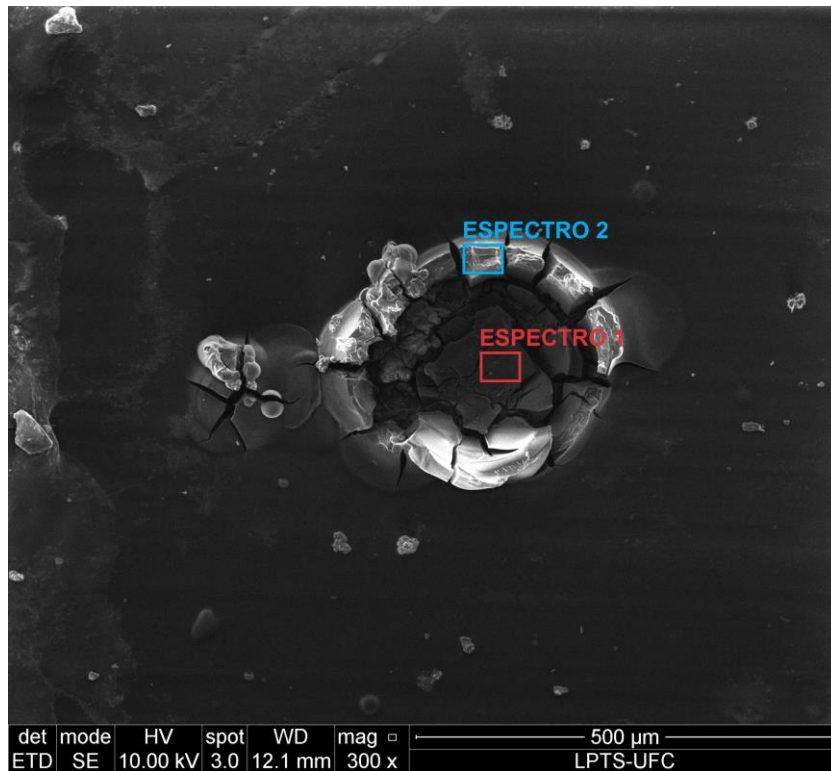
Figura 43 - Imagens de microscopia óptica da amostra de alumínio recoberta com revestimento comercial após 48h de imersão em solução 0,9% de NaCl.



Fonte: Elaborada pelo autor, 2018.

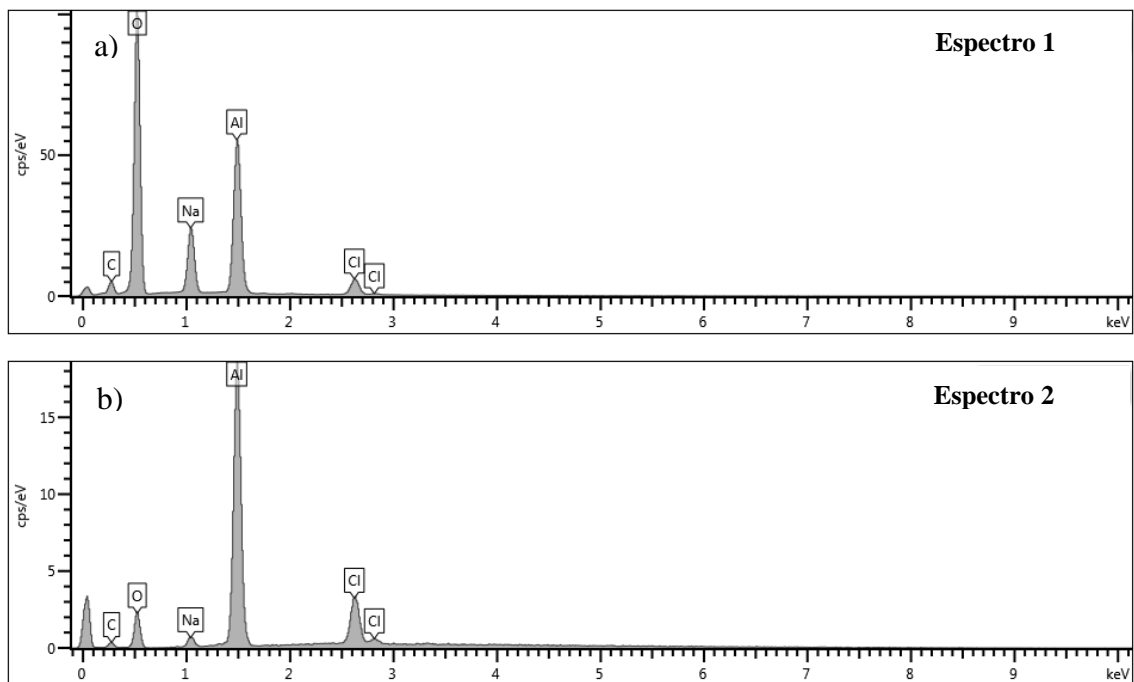
A Figura 44 representa uma micrografia da amostra de alumínio revestida com o revestimento LN3 após ensaio de imersão em solução 0,9% de NaCl. Na imagem é possível observar a formação de uma cavidade na superfície da amostra. Ensaios de EDS realizados em dois pontos desta cavidade (regiões vermelha e azul), mostraram a presença predominante dos elementos alumínio e oxigênio, evidenciando a presença do óxido de alumínio como produto do processo corrosivo das amostras (Figura 45). A presença de cloro também foi detectada, indicando a formação de complexos solúveis do tipo $\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$, responsáveis por ataques localizados no alumínio na forma de pites (GENTIL, 2006).

Figura 44 - Imagens do corpo de prova de alumínio recoberta com o revestimento LN3 após ensaio de imersão obtidas em sistema MEV-EDS.



Fonte: Elaborada pelo autor, 2018.

Figura 45 - Espectro de EDS correspondente às regiões de cor a) vermelha (espectro 1) e b) azul (espectro 2) e da Figura 44.



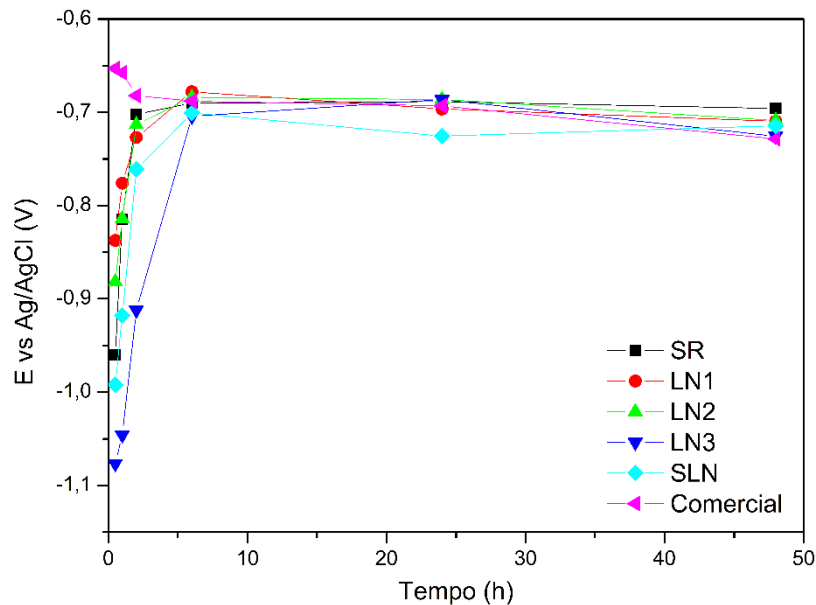
Fonte: Elaborada pelo autor, 2018.

6.6.2 Ensaios Eletroquímicos

6.6.2.1 Potencial de Circuito Aberto (OCP)

A evolução do potencial de circuito aberto (OCP) com o tempo relativo às amostras de alumínio sem revestimento (SR) e recobertas com os revestimentos LN1, LN2, LN3, SLN e COMERCIAL está representada na Figura 46.

Figura 46 - Evolução do Potencial de Circuito Aberto em função do tempo das amostras estudadas.



Fonte: Elaborada pelo autor, 2018.

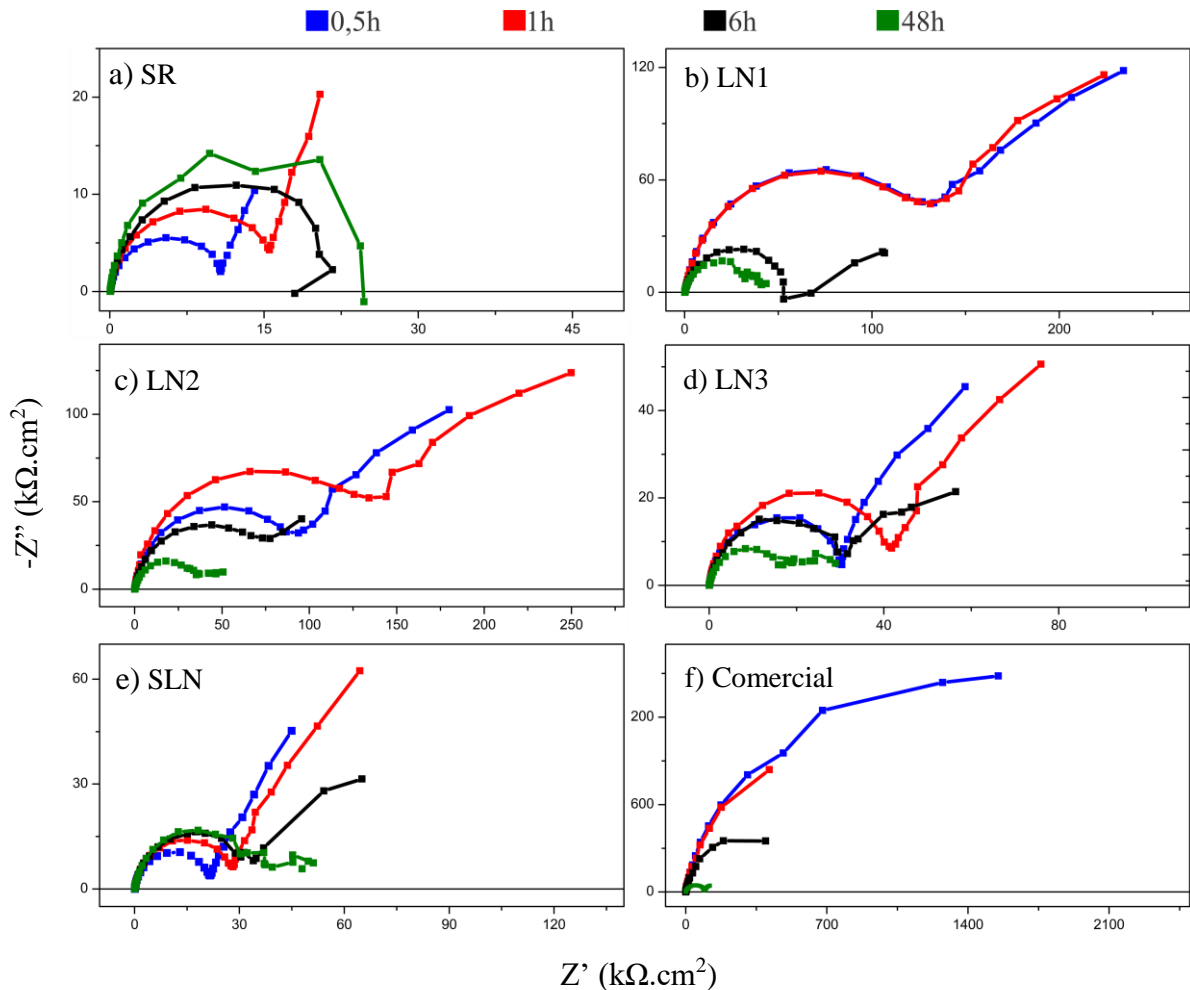
Os eletrodos LN1, LN2 e Comercial apresentaram valores de OCP mais positivos nas primeiras duas horas de imersão, indicando que estes eletrodos apresentam superfícies menos ativas.

Nas primeiras seis horas de ensaio, os valores de OCP para as amostras LN1, LN2, LN3 e SR aumentaram com o tempo de imersão. Este comportamento pode estar relacionado com a regeneração da camada passiva de óxido de alumínio na interface formada pelo revestimento e o substrato metálico (BANDEIRA et al., 2018). Este comportamento também foi observado na amostra de alumínio sem revestimento. Após seis horas de imersão, todos os eletrodos apresentaram valores de OCP estáveis e semelhantes.

6.6.2.2 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

Os diagramas de Nyquist referentes às amostras SR, LN1, LN2, LN3, SLN e Comercial submetidas ao ensaio de imersão em solução 0,9% de NaCl durante os tempos de 0,5h, 1h, 6h e 48h estão representados na Figura 47.

Figura 47 - Diagramas de Nyquist das amostras a) SR, b) LN1, c) LN2, d) LN3, e) SLN e f) comercial nos tempos de 0,5h, 1h, 6h e 48h de imersão em solução 0,9% de NaCl.



Fonte: Elaborada pelo autor, 2018.

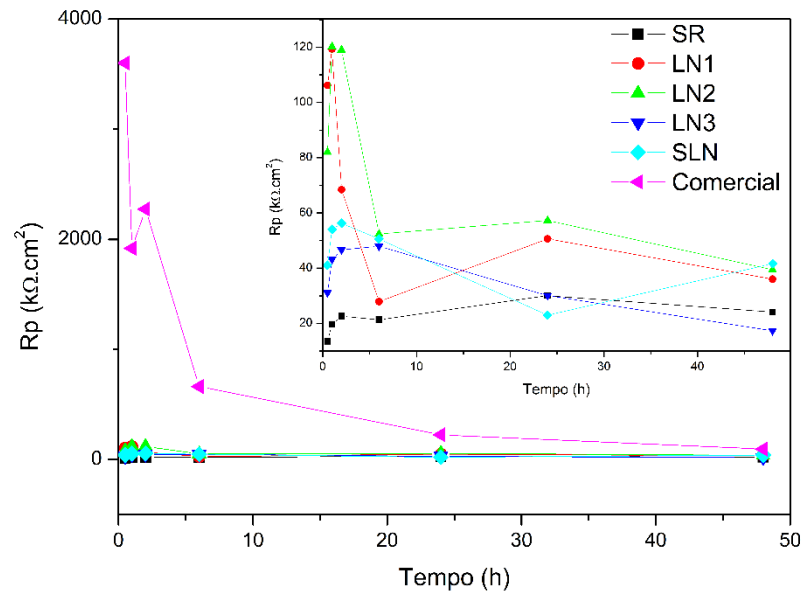
O gráfico de Nyquist para o eletrodo de alumínio sem revestimento (Figura 47 a) apresentou, para os tempos iniciais de imersão, um grande arco capacitivo na região de maior frequência e um pequeno arco capacitivo na região de baixa frequência. O arco capacitivo de maior frequência pode estar relacionado com a reação de transferência de carga durante o desenvolvimento do processo de corrosão que ocorre na interface metal/óxido/eletrolito. A transferência de carga ocorre por meio da formação de Al^{3+} , OH^- e O^{2-} na interface metal/filme de óxido superficial/eletrolito. O arco capacitivo formado na região de baixa frequência pode

estar relacionado com a difusão de íons ou a permeação de eletrólito na camada de produto de corrosão (PRAKASHAIAH et al., 2018). Foi possível observar ainda que os valores de impedância aumentaram com o aumento do tempo de imersão, indicando a formação da camada protetora de óxido de alumínio na superfície do substrato (BINSABT et al., 2019). Este comportamento também foi observado no eletrodo recoberto com revestimento SLN (Figura 47 e), sugerindo a degradação do revestimento e o consequente contato direto entre o eletrólito e a superfície metálica.

As amostras com os revestimentos LN1, LN2 e LN3 apresentaram arcos semelhantes com comportamentos capacitivos e difusionais. Os arcos capacitivos estão relacionados com a presença dos revestimentos. Com o aumento do tempo de imersão, os raios dos semi-círculos diminuíram, assim como a resistência dos revestimentos (Figura 48). Essa diminuição na resistência dos revestimentos pode estar relacionada com a permeação do eletrólito na camada de revestimento, aumentando a condutividade do mesmo. O segundo semi-círculo observado, formado na região de baixa frequência, indica o avanço das reações eletroquímicas na interface entre o revestimento e a superfície metálica. Neste ponto, a permeação do eletrólito no revestimento já ocorreu e a superfície metálica entrou em contato com o eletrólito (MIRABEDINI et al., 2003). É válido observar que, apesar de apresentarem melhores resultados de impedância que os eletrodos sem revestimento e com revestimento SLN, os revestimentos LN1, LN2 e LN3 não apresentaram aumento de resistência à proteção contra corrosão com o aumento da concentração de lignina, comportamento este observado nos resultados dos eletrodos de aço estanhado.

Os eletrodos com revestimento comercial, por sua vez, apresentaram os melhores resultados de impedância. O espectro de impedância revelou o comportamento capacitivo e com resistência à polarização elevada (Figura 48).

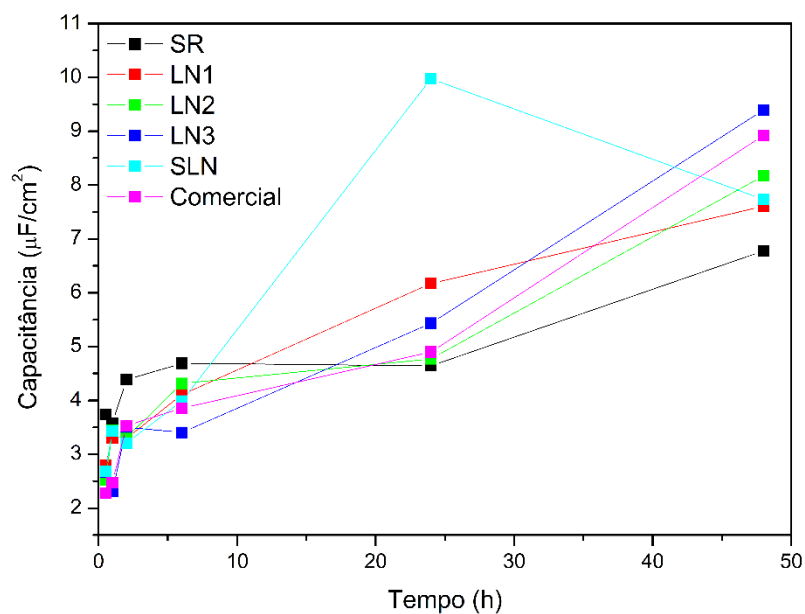
Figura 48 - Evolução da resistência à polarização das amostras submetidas ao ensaio de imersão em solução 0,9% de NaCl.



Fonte: Elaborada pelo autor, 2018.

O estudo da evolução da capacitância dos eletrodos com o tempo está representado na Figura 49.

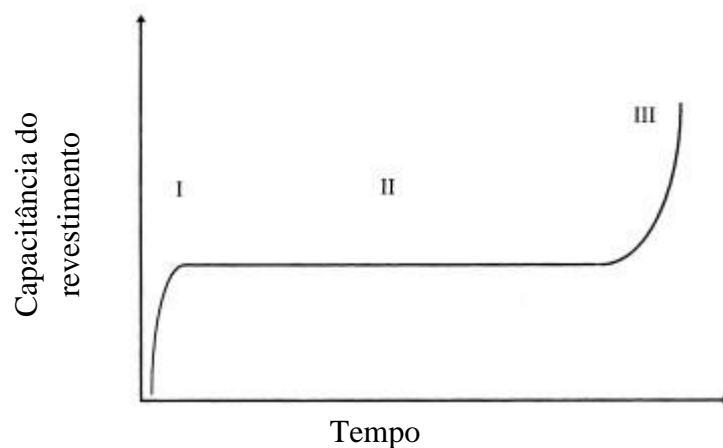
Figura 49 - Evolução da Capacitância em função do tempo de imersão em solução 0,9% de NaCl das amostras estudadas.



Fonte: Elaborada pelo autor, 2018.

Nas primeiras vinte e quatro horas de imersão, todas as amostras revestidas apresentaram aumento no valor de capacitância. Este aumento continuou a acontecer nas amostras LN1, LN2, LN3 e COMERCIAL até o final do ensaio. Deflorian et al. (1999) associaram este fenômeno à difusão homogênea de água no revestimento. Este comportamento concorda com o modelo ideal de permeação de eletrólito em revestimentos orgânicos (Figura 50). Segundo este modelo, três regiões distintas são observadas no gráfico de capacitância versus tempo: I – difusão homogênea de eletrólito no revestimento; II – saturação da matriz polimérica com valor constante de capacitância (plateau); e III – aumento adicional no teor de eletrólito devido ao maior acúmulo de água no revestimento, provavelmente de maneira heterogênea. Neste trabalho, no tempo de imersão estudado, apenas a região I foi observada.

Figura 50 - Evolução ideal da capacitância de revestimento com o tempo de teste em soluções aquosas.



Fonte: Adaptada de Deflorian et al. (1999).

7 CONCLUSÃO

A partir da técnica de espectroscopia de infravermelho com transformadas de Fourier, foi possível observar que não houve picos de absorção relativos aos grupos funcionais da lignina nos revestimentos. Este fato leva à conclusão de que o aumento da concentração de lignina até 1000 ppm não foi suficiente para que os picos de absorção aparecessem.

No ensaio de TGA, os revestimentos desenvolvidos *in situ* apresentaram faixas de decomposição semelhantes (entre 274 e 376 °C) e na mesma região de decomposição da lignina e da gelatina, principais componentes dos revestimentos. Todavia, o revestimento comercial apresentou faixa de decomposição mais elevada (360 a 460 °C).

Os ensaios de DSC mostraram que a temperatura de transição vítrea (T_g) dos revestimentos desenvolvidos *in situ* aumentou com a adição de lignina nos revestimentos, tendo o revestimento LN3 apresentado valor de T_g maior que o revestimento comercial.

Os ensaios mecânicos de tração mostraram que os revestimentos desenvolvidos *in situ* apresentaram valores de resistência à tração superiores à resistência do filme comercial e que a adição de lignina nos revestimentos elevou o alongamento na ruptura (ϵ) dos filmes, sugerindo que a presença deste composto ajuda a melhorar a flexibilidade dos filmes desenvolvidos.

Para as amostras de aço estanhado, após o ensaio de imersão durante 48 horas, a amostra de aço estanhado SR apresentou o aspecto mais degradado e os revestimentos não sofreram completa degradação. Todavia, os mesmos apresentaram coloração alaranjada. Ensaio de EDS mostraram que esta coloração está relacionada com a presença dos elementos ferro e oxigênio, evidenciando a presença do óxido de ferro como produto do processo corrosivo das amostras.

Os ensaios eletroquímicos, para as amostras de aço estanhado, indicaram que a amostra sem revestimento apresentou os menores valores de resistência à polarização ao longo do tempo de ensaio, justificando a necessidade de um revestimento protetor neste material. Dentre as amostras pintadas, o aumento da concentração de lignina nos revestimentos proporcionou aumento nos valores de resistência à polarização, tendo o revestimento LN3 (com maior concentração de lignina) apresentado valores de resistência à polarização semelhantes ao apresentado pelo revestimento comercial.

Ataques localizados na forma de pites foram observados nas amostras de alumínio por microscopia eletrônica de varredura. Estes pites foram formados pela presença de complexos solúveis do tipo $\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$, responsáveis por ataques localizados no alumínio.

Os ensaios eletroquímicos das amostras de alumínio indicaram que não houve uma relação de dependência entre o aumento da concentração de lignina nos revestimentos e os valores de resistência à polarização, como foi observado no aço estanhado.

8 SUGESTÃO DE TRABALHOS FUTUROS

- Estudo da interação substrato/revestimento por microscopia eletrônica de transmissão;
- Estudo da aderência dos revestimentos ao substrato metálico;
- Estudo do grau de reticulação dos revestimentos;
- Utilizar a lignina extraída do endocarpo do coco seco na preparação dos revestimentos.

REFERÊNCIAS

- ÁLVAREZ, D. et al. Electrochemical behavior of organic/inorganic films applied on tinplate in different aggressive media. **Progress In Organic Coatings**, v. 77, n. 12, p.2066-2075, dez. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.porgcoat.2014.02.004>.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DO ALUMÍNIO (São Paulo). Aplicações do alumínio. Disponível em: <<http://abal.org.br/aplicacoes/embalagens/>>. Acesso em: 20 maio 2017.
- AZEEZ, A. A.; RHEE, H. Y.; PARK, S. J.; HUI, D. Epoxy clay nanocomposites - Processing, properties and applications: A review. **Composites Part B: Engineering**, v.45, p.308–320, 2013.
- BALDIN, Estela K. K. et al. Ammonium molybdate added in hybrid films applied on tinplate: Effect of the concentration in the corrosion inhibition action. **Thin Solid Films**, v. 600, p.146-156, fev. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2016.01.034>.
- BALL, R; MCINTOSH, A C; BRINDLEY, J. Feedback processes in cellulose thermal decomposition: implications for fire-retarding strategies and treatments. **Combustion Theory And Modelling**, [s.l.], v. 8, n. 2, p.281-291, jun. 2004. Informa UK Limited. <http://dx.doi.org/10.1088/1364-7830/8/2/005>.
- BALLESTEROS-GÓMEZ, Ana; RUBIO, Soledad; PÉREZ-BENDITO, Dolores. Analytical methods for the determination of bisphenol A in food. **Journal Of Chromatography A**, v. 1216, n. 3, p.449-469, jan. 2009. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chroma.2008.06.037>.
- BANDEIRA, Rafael M. et al. Chemically synthesized polyaniline/polyvinyl chloride blended coatings for the corrosion protection of AA7075 aluminum alloy. **Corrosion Science**, v. 139, p.35-46, jul. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2018.04.031>.
- BARBOSA, Luiz C. A. et al. Determinação da relação siringila/guaiacila da lignina em madeiras de eucalipto por pirólise acoplada à cromatografia gasosa e espectrometria de massas (pi-cg/em). **Química Nova**, Viçosa, v. 31, n. 8, p.2035-2041, nov. 2008.
- BARRETO, P. L. M.; PIRES, A. T. N.; SOLDI, V.. Thermal degradation of edible films based on milk proteins and gelatin in inert atmosphere. **Polymer Degradation And Stability**, v. 79, n. 1, p.147-152, jan. 2003. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0141-3910\(02\)00267-7](http://dx.doi.org/10.1016/s0141-3910(02)00267-7).

BESERRA, Marli R. et al. O Bisfenol A: Sua Utilização e a Atual Polêmica em Relação aos Possíveis Danos à Saúde Humana. **Revista Eletrônica Teccen**, v. 5, n. 1, p.37-45, 1 abr. 2012. Universidade Severino Sombra. <http://dx.doi.org/10.21727/198409932012.teccen.v5i1.37-46>.

BINSABT, Mohammad H. et al. Improving corrosion protection of Al97Mg3 alloy in neutral sodium chloride solution by 1,2-bis(triethoxysilyl)ethane coating. **Applied Surface Science**, v. 465, p.143-153, jan. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.09.111>.

BLUNDEN, Steve; WALLACE, Tony. Tin in canned food: a review and understanding of occurrence and effect. **Food And Chemical Toxicology**, v. 41, n. 12, p.1651-1662, dez. 2003. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0278-6915\(03\)00217-5](http://dx.doi.org/10.1016/s0278-6915(03)00217-5).

BOTT, Johannes; STÖRMER, Angela; ALBERS, Peter. Investigation into the release of nanomaterials from can coatings into food. **Food Packaging And Shelf Life**, v. 16, p.112-121, jun. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fpsl.2018.03.004>.

BREBU, M.; VASILE, C. Thermal degradation of lignin—a review. **Cellulose Chemistry & Technology**, v. 44, n. 9, p. 353–363, 2010.

BYKOV, I. Characterization of Natural and Technical Lignins using FTIR Spectroscopy. **Construction**, p. 43, 2008.

CALLISTER JUNIOR, William D. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. 5. ed. (quinta edição). Rio de Janeiro: Ltc - Livros Técnico e Científicos Editora S.a., 2002. 620 p.

CORREIA, D. M. et al. Thermal and hydrolytic degradation of electrospun fish gelatin membranes. **Polymer Testing**, v. 32, n. 5, p.995-1000, ago. 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymertesting.2013.05.004>.

CRAIN, D. Andrew et al. An ecological assessment of bisphenol-A: Evidence from comparative biology. **Reproductive Toxicology**, v. 24, n. 2, p.225-239, ago. 2007. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.reprotox.2007.05.008>.

DANTAS, Silvia T. **Embalagens Metálicas e a sua Interação com Alimentos e Bebidas**. Campinas, SP: CETEA/ITAL, 1999. 232 p.

DEFLORIAN, F. et al. Organic coating capacitance measurement by EIS: ideal and actual trends. **Electrochimica Acta**, v. 44, n. 24, p.4243-4249, jul. 1999. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0013-4686\(99\)00139-5](http://dx.doi.org/10.1016/s0013-4686(99)00139-5).

ERRICO, Sonia et al. Migration of bisphenol A into canned tomatoes produced in Italy: Dependence on temperature and storage conditions. **Food Chemistry**. Italia, p. 157-164. 24 mar. 2014. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/journal/food-chemistry>>. Acesso em: 11 ago. 2017.

ESTEVES, Luiza et al. Resistência à corrosão de latas de alumínio em contato com cerveja. **Tecnologia em Metalurgia Materiais e Mineração**, v. 11, n. 3, p.229-235, 2014. Editora Cubo Multimedia. <http://dx.doi.org/10.4322/tmm.2014.034>.

FAIX, O. Classification of Lignins from Different Botanical Origins by FT-IR Spectroscopy. *Holzforschung*, v. 45, p. 21–28, 1991.

FAZENDA, J. M. R. et al. **Tintas - ciência e tecnologia**. ABRAFATI, 4. ed. (quarta edição), São Paulo, 2009, p.925-988.

FIGUEREDO SOBRINHO, Francisco de Assis Avelino de. **Poliuretanos à base de lignina do endocarpo do coco seco como potencial sistema de liberação controlada de fertilizantes**. 2017. 161 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2017.

FRANSSEN, L.r.; KROCHTA, J.m.. Edible coatings containing natural antimicrobials for processed foods. **Natural Antimicrobials For The Minimal Processing Of Foods**, p.250-262, 2003. Elsevier. <http://dx.doi.org/10.1533/9781855737037.250>.

FREITAS, Jaime et al. Detection of thyroid hormone receptor disruptors by a novel stable in vitro reporter gene assay. **Toxicology In Vitro**, v. 25, n. 1, p.257-266, fev. 2011. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tiv.2010.08.013>.

GENTIL, V. **Corrosão**. 4. ed. (quarta edição) Rio de Janeiro: LTC-Livros Técnicos e Científicos S.A., 2003. 341 p.

GHANBARI, A.; ATTAR, M. M.. The effect of zirconium-based surface treatment on the cathodic disbonding resistance of epoxy coated mild steel. **Applied Surface Science**, v. 316, p.429-434, out. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.07.178>.

GREGOROVA, Adriana. Application of Differential Scanning Calorimetry to the Characterization of Biopolymers. **Applications Of Calorimetry In A Wide Context - Differential Scanning Calorimetry, Isothermal Titration Calorimetry And Microcalorimetry**, 23 jan. 2013. InTech. <http://dx.doi.org/10.5772/53822>.

HUIJGEN, W. J. J. et al. Characteristics of wheat straw lignins from ethanol-based organosolv treatment. **Industrial Crops And Products**, v. 59, p.85-95, ago. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2014.05.003>.

JIANG, Hao et al. Estrogenic activity research of a novel fluorinated bisphenol and preparation of an epoxy resin as alternative to bisphenol A epoxy resin. **European Polymer Journal**, v. 108, p.507-516, nov. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2018.09.020>.

JORGE, Neuza. **Embalagens para alimentos**. São Paulo - Cultura Acadêmica : Universidade Estadual Paulista, Pró-Reitoria de Graduação, 2013. 194 p.

KANG, Jeong-hun; KITO, Kazunori; KONDO, Fusao. Factors Influencing the Migration of Bisphenol A from Cans. **Journal Of Food Protection**, v. 66, n. 8, p.1444-1447, ago. 2003. International Association for Food Protection. <http://dx.doi.org/10.4315/0362-028x-66.8.1444>.

KAWAMURA, Yoko et al. Cause of Bisphenol A Migration from Cans for Drinks and Assessment of Improved Cans. **Food Hygiene And Safety Science (shokuhin Eiseigaku Zasshi)**, v. 42, n. 1, p.13-17, 2001. Japanese Society for Food Hygiene and Safety. <http://dx.doi.org/10.3358/shokueishi.42.13>.

KRISHNAN, A. V. et al. Bisphenol-A: an estrogenic substance is released from polycarbonate flasks during autoclaving.. **Endocrinology**, v. 132, n. 6, p.2279-2286, jun. 1993. The Endocrine Society. <http://dx.doi.org/10.1210/endo.132.6.8504731>.

LASIA, Andrzej. **Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications**. Nova Iorque: Springer-verlag New York, 2014.

LEE, Dong Sun; YAM, Kit L.; PIERGIOVANNI, Luciano. **Food Packaging Science and Technology**. Boca Raton, Fl: Taylor And Francis Group, Llc, 2008. 631 p.

LUCAS, Elizabete F.; SOARES, Bluma G.; MONTEIRO, Elisabeth E. C. **Caracterização de Polímeros: Determinação do peso molecular e análise térmica**. Rio de Janeiro: E-papers, 2001. 366 p.

MARABEZI, Karen. **Estudo sistemático das reações envolvidas na determinação dos teores de lignina e holocelulose em amostras de bagaço e palha de cana-de-açúcar**. 2009. Dissertação (Mestrado em Físico-Química) - Instituto de Química de São Carlos, University of São Paulo, São Carlos, 2009. doi:10.11606/D.75.2009.tde-07102009-100309. Acesso em: 2018-06-05.

MARKEY, Caroline M. et al. Long-Term Effects of Fetal Exposure to Low Doses of the Xenoestrogen Bisphenol-A in the Female Mouse Genital Tract1. **Biology Of Reproduction**, v. 72, n. 6, p.1344-1351, 1 jun. 2005. Oxford University Press (OUP). <http://dx.doi.org/10.1095/biolreprod.104.036301>.

MEEKER, John D.; CALAFAT, Antonia M.; HAUSER, Russ. Urinary Bisphenol A Concentrations in Relation to Serum Thyroid and Reproductive Hormone Levels in Men from an Infertility Clinic. **Environmental Science & Technology**, v. 44, n. 4, p.1458-1463, 15 fev. 2010. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/es9028292>.

MELZER, David et al. Bisphenol A Exposure Is Associated with in Vivo Estrogenic Gene Expression in Adults. **Environmental Health Perspectives**, v. 119, n. 12, p.1788-1793, dez. 2011. Environmental Health Perspectives. <http://dx.doi.org/10.1289/ehp.1103809>.

MILAGRES, Kátia Isabel. **Formulação e caracterização de uma resina epóxi com memória de forma**. 2015. 92 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia e Ciência dos Materiais. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro – Uenf, Campos dos Goytacazes, 2015. Disponível em: <<http://uenf.br/posgraduacao/engenharia-de-materiais/wp-content/uploads/sites/2/2013/07/Disserta%C3%A7%C3%A3o-Katia.pdf>>. Acesso em: 22 nov. 2018.

MIRABEDINI, S. M et al. Corrosion performance of powder coated aluminium using EIS. **Progress In Organic Coatings**, v. 46, n. 2, p.112-120, mar. 2003. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0300-9440\(02\)00218-7](http://dx.doi.org/10.1016/s0300-9440(02)00218-7).

MORIYAMA, Kenji et al. Thyroid Hormone Action Is Disrupted by Bisphenol A as an Antagonist. **The Journal Of Clinical Endocrinology & Metabolism**, v. 87, n. 11, p.5185-5190, nov. 2002. The Endocrine Society. <http://dx.doi.org/10.1210/jc.2002-020209>.

MORSCH, S.; LYON, S.; GIBBON, S. R. The degradation mechanism of an epoxy-phenolic can coating. **Progress In Organic Coatings**, v. 102, p.37-43, jan. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.porgcoat.2016.03.019>.

MOUTARLIER, V. et al. Molybdate/sulfuric acid anodising of 2024-aluminium alloy: influence of inhibitor concentration on film growth and on corrosion resistance. **Surface And Coatings Technology**, v. 173, n. 1, p.87-95, ago. 2003. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0257-8972\(03\)00511-5](http://dx.doi.org/10.1016/s0257-8972(03)00511-5).

MUNGUÍA-LOPEZ, Elvia M.; SOTO-VALDEZ, Herlinda. Effect of Heat Processing and Storage Time on Migration of Bisphenol A (BPA) and Bisphenol A–Diglycidyl Ether (BADGE) to Aqueous Food Simulant from Mexican Can Coatings. **Journal Of Agricultural And Food Chemistry**, v. 49, n. 8, p.3666-3671, ago. 2001. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/jf0009044>.

MOUSTAQIM, Mehdi El et al. Thermal and thermomechanical analyses of lignin. **Sustainable Chemistry And Pharmacy**, v. 9, p.63-68, set. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scp.2018.06.002>.

NADA, Abd-alla M. A.; EL-SAKHAWY, Mohamed; KAMEL, Samir M.. Infra-red spectroscopic study of lignins. **Polymer Degradation And Stability**, v. 60, n. 2-3, p.247-251, jan. 1998. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0141-3910\(97\)00072-4](http://dx.doi.org/10.1016/s0141-3910(97)00072-4).

OLIVEROS, Martín Emilio Mendoza. **Produção e Caracterização Analítico/Estrutural/Propriedades de Nanocompósitos Cu-MWCNT**. 2012. 1 v. Tese (Doutorado) - Curso de Programa de Pós-graduação em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos, Departamento de Engenharia de Materiais, Puc-rio, Rio de Janeiro, 2012. Cap. 4. Disponível em: <https://www.maxwell.vrac.puc-rio.br/21808/21808_5.PDF>. Acesso em: 14 nov. 2018.

PANOSSIAN, Zehbour. **Corrosão e proteção contra corrosão em equipamentos e estruturas metálicas**. São Paulo; IPT, 1993. 2v.

PATISAUL, H; A FORTINO,.; POLSTON, e. Neonatal genistein or bisphenol-A exposure alters sexual differentiation of the AVPV. **Neurotoxicology And Teratology**, [s.l.], v. 28, n. 1, p.111-118, jan. 2006. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ntt.2005.11.004>.

PAVIA, Donald L. et al. **Introdução à Espectroscopia**. 4. ed. (quarta edição) Washington: Cengage Learning, 2010. 716 p.

PILO-VELOSO, D., NASCIMENTO, E. A., MORAIS, S. A. L. Isolamento e análise estrutural de ligninas. **Química Nova**, v.16, p.435-448, 1993.

PRAKASHAIAH, B. G. et al. Corrosion inhibition of 2024-T3 aluminum alloy in 3.5% NaCl by thiosemicarbazone derivatives. **Corrosion Science**, v. 136, p.326-338, maio 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2018.03.021>.

RAMANATHAN, L. V. **Corrosão e seu controle**. 1. ed. (primeira edição), São Paulo: Editora Hemus, 1992, 344 p.

ROBERTSON, Gordon L. **Food Packagin and Shelf Life: A Practical Guide**. Boca Raton, FL: Taylor And Francis Group, LLC, 2010. 388 p.

ROWELL, R. M.; PETTERSEN, R.; HAN, J. S.; ROWELL, J. S.; TSHABALALA, M. A. **Cell Wall Chemistry**. Capítulo 03 do livro Handbook of Wood Chemistry and Wood Composites. Taylor & Francis Group. New York, 2005.

SANTOS, Iris Dias. **Influência dos teores de lignina, holocelulose e extrativos na densidade básica e na contração da madeira e no rendimento e densidade do carvão vegetal de cinco espécies lenhosas do cerrado**. 2008. 57 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Florestais)-Universidade de Brasília, Brasília, 2008.

SANTOS, Fernando dos; CURVELO, Antônio Aprígio S. Utilização de ligninas em resinas fenólicas: 1. Preparação de novolacas a partir de lignossulfonatos. **Polímeros**, v. 9, n. 1, p.49-58, 1999. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0104-14281999000100007>.

SARKANEN, K. V.; HERGERT, H. L. Em **Lignins-occurrence, formation, structure and reaction**; John Wiley: New York, 1971, cap. 2.

SASAKI, Chizuru et al. Evaluation of epoxy resins synthesized from steam-exploded bamboo lignin. **Industrial Crops And Products**, v. 43, p.757-761, maio 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2012.08.018>.

SATHAWONG, Sidthipong; SRIDACH, Waranyou; TECHATO, Kua-anan. Lignin: Isolation and preparing the lignin based hydrogel. **Journal Of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 5, p.5879-5888, out. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2018.05.008>.

SCULLY, J. R., SILVERMAN, D. C., KENDING, M. W. **Electrochemical Impedance: Analysis and Interpretation**. Frederickburg, VA, ASTM Special Technical Publication: 1188 (1993)

SETTLE F. A. **Handobook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry**. Prentice Hall. New Jersey. USA.1997.

SICA, Yuri Cleverthon. **Mapeamento da corrosividade atmosférica de São Luís – Ma e a correlação das variáveis ambientais que influenciaram na degradação dos materiais metálicos**. 2006. 146 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós-graduação em Engenharia e Ciências dos Materiais, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2006.

SILVA, L. M. **Introdução à análise de sistemas eletroquímicos no domínio da frequência**, Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, Programa de Pós Graduação em Química, 2013.

SUN, Runcang; TOMKINSON, Jeremy; BOLTON, James. Effects of precipitation pH on the physico-chemical properties of the lignins isolated from the black liquor of oil palm empty fruit bunch fibre pulping. **Polymer Degradation And Stability**, v. 63, n. 2, p.195-200, fev. 1999. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0141-3910\(98\)00091-3](http://dx.doi.org/10.1016/s0141-3910(98)00091-3).

SUNGUR, Şana; KÖROĞLU, Muaz; ÖZKAN, Abdo. Determination of bisphenol a migrating from canned food and beverages in markets. **Food Chemistry**, v. 142, p.87-91, jan. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2013.07.034>.

SZKLARSKA-SMIALOWSKA, Z. Pitting corrosion of aluminum. **Corrosion Science**, v. 41, n. 9, p.1743-1767, ago. 1999. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0010-938x\(99\)00012-8](http://dx.doi.org/10.1016/s0010-938x(99)00012-8).

TEJADO, A. et al. Physico-chemical characterization of lignins from different sources for use in phenol–formaldehyde resin synthesis. **Bioresource Technology**, v. 98, n. 8, p.1655-1663, maio 2007. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2006.05.042>.

TIMMS, B. G. et al. Estrogenic chemicals in plastic and oral contraceptives disrupt development of the fetal mouse prostate and urethra. **Proceedings Of The National Academy Of Sciences**, [s.l.], v. 102, n. 19, p.7014-7019, 2005. Proceedings of the National Academy of Sciences. <http://dx.doi.org/10.1073/pnas.0502544102>.

USMAN, Afia; AHMAD, Masood. From BPA to its analogues: Is it a safe journey?. **Chemosphere**, v. 158, p.131-142, set. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.05.070>.

VICTOR, Priscilla Araújo. **Compósitos poliméricos obtidos pela combinação de estireno e lignina**.2014. 97 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Instituto de Química, Universidade de Brasília, Brasília, 2014.

WANG, Yi-cheng et al. Development of an electrochemical sensor and measuring the shelf life of tinplate cans. **Measurement**, v. 134, n. 1, p.500-508, fev. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.measurement.2018.10.096>.

WOLYNEC, S. **Técnicas Eletroquímicas em Corrosão**, São Paulo, Editora da Universidade de São Paulo - Edusp, 2003.

YANG, Haiping et al. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. **Fuel**, v. 86, n. 12-13, p.1781-1788, ago. 2007. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2006.12.013>.

YANG, Yoon Jung et al. Bisphenol A exposure is associated with oxidative stress and inflammation in postmenopausal women. **Environmental Research**, v. 109, n. 6, p.797-801, ago. 2009. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.envres.2009.04.014>.

YASAKAU, K. A. et al. Active corrosion protection of AA2024 by sol–gel coatings with cerium molybdate nanowires. **Electrochimica Acta**, v. 112, p.236-246, dez. 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2013.08.126>.

YI, Bitna et al. Inhibition by wheat sprout (*Triticum aestivum*) juice of bisphenol A-induced oxidative stress in young women. **Mutation Research/genetic Toxicology And Environmental Mutagenesis**, v. 724, n. 1-2, p.64-68, set. 2011. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.mrgentox.2011.06.007>.

ZHAO, X.; LIU, D. Chemical and thermal characteristics of lignins isolated from Siam weed stem by acetic acid and formic acid delignification. **Industrial Crops and Products**, v. 32, n. 3, p. 284–291, 2010.

ANEXO A – PROCEDIMENTO DE PREPARAÇÃO DOS REVESTIMENTOS

- 1ª ETAPA: Pesagem das massas de lignina para preparação dos revestimentos

Foram pesadas três massas de lignina para a preparação das soluções com concentrações de 500, 750 e 1000 ppm de lignina. A concentração foi calculada em relação ao volume final de revestimento, 200 mL. A Tabela 01 apresenta as massas de lignina utilizadas nas soluções.

Tabela 01 - Massa de Lignina utilizada nos revestimentos LN1, LN2 e LN3.

Revestimento	Concentração de Lignina (ppm)	Massa de lignina utilizada (g)
LN1	500	0,0895
LN2	750	0,1342
LN3	1000	0,1789

- 2ª ETAPA: Dissolução da lignina em água deionizada

As massas de lignina foram misturadas, em diferentes beakers, a 50 mL de água deionizada (Figura 01) e misturadas sob agitação mecânica no aparelho Ultra-Turrax® operando na frequência de 8000 rpm durante 15 minutos (Figura 02).

Figura 01 - Diluição de lignina em água deionizada.



Fonte: Próprio autor, 2018.

Figura 02 - Agitação mecânica da solução.



Fonte: Próprio autor, 2018.

- 3ª ETAPA: Solução hidro alcoólica de gelatina alimentícia

A solução de gelatina foi preparada por meio da diluição de 8 gramas de gelatina alimentícia em 250 mL de água destilada. A mistura passou por agitação magnética na temperatura de 60°C durante 45 minutos.

Em seguida, foram adicionados à mistura 1,6 gramas de glicerol e 0,04 gramas do emulsificante Polissorbato 80 (Tween®80). A mistura passou por agitação mecânica no aparelho Ultra-Turrax® operando na frequência de 8000 rpm durante 15 minutos.

A mistura foi dividida em três lotes de 50 mL e um lote de 100 mL. Aos quatro lotes, foram adicionados 100 mL de álcool etílico.

- 4ª ETAPA: Mistura da solução hidro alcoólica de gelatina alimentícia com as soluções aquosas de lignina

A solução composta por 0,0895g de lignina dissolvida em água deionizada, preparada inicialmente, foi adicionada ao primeiro lote, para produzir o revestimento com concentração de 500 ppm de lignina (LN1); a solução contendo 0,1342g de lignina dissolvida em água deionizada foi adicionada ao segundo lote, para produzir o revestimento com concentração de 750 ppm de lignina (LN2); e a solução contendo 0,1789g de lignina dissolvida em água deionizada foi adicionada ao terceiro lote, para produzir o revestimento com concentração de 1000 ppm de lignina (LN3). O quarto lote, contendo 100 mL de solução hidro alcoólica de gelatina e 100 mL de álcool, foi classificado como revestimento branco (SLN).

As soluções foram agitadas mecanicamente no aparelho Ultra-Turrax® operando com frequência de 8000 rpm durante 15 minutos.

- 5ª ETAPA: Desaeração

A desaeração dos revestimentos foi realizada por meio da utilização de bomba de vácuo e do banho ultrassônico, durante 30 minutos (Figura 03).

Figura 03 - Desaeração dos revestimentos.



Fonte: Próprio autor, 2018.