



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE  
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE  
MATERIAIS**

**JOANA SUEVENY BARBOSA BATISTA**

**DESENVOLVIMENTO E AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DE FILME  
COMPÓSITO ANTICORROSIVO REFORÇADO DE FORMA SUSTENTÁVEL COM  
RESÍDUO DE CASCA DE ARROZ**

Julho de 2025

Cidade Universitária “Prof. José Aloísio de Campos”

São Cristóvão/SE

JOANA SUEVENY BARBOSA BATISTA

**DESENVOLVIMENTO E AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DE FILME  
COMPÓSITO ANTICORROSIVO REFORÇADO DE FORMA SUSTENTÁVEL COM  
RESÍDUO DE CASCA DE ARROZ**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Sergipe para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais, na área de Polímeros, Blendas e seus Compósitos.

Orientadora: Dra. Zélia Soares Macedo

Coorientadora: Dra. Tatiane Strelow Lilge

Julho de 2025

Cidade Universitária “Prof. José Aloisio de Campos”

São Cristóvão/SE

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL  
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE

B333d Batista, Joana Sueveny Barbosa.  
Desenvolvimento e avaliação do desempenho de filme compósito anticorrosivo reforçado de forma sustentável com resíduo de casca de arroz / Joana Sueveny Barbosa Batista; orientadora Zélia Soares Macedo. – São Cristóvão, SE, 2025.  
108 f.: il.

Dissertação (mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais)  
– Universidade Federal de Sergipe, 2025.

1. Engenharia de materiais. 2. Corrosão e anticorrosivos. 3. Aço-carbono. 4. Resistência de materiais. 5. Metais – Biodegradação.. I. Macedo, Zélia Soares, orient. II. Título.

CDU 620.193

DESENVOLVIMENTO E AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DE  
FILME COMPÓSITO ANTICORROSIVO REFORÇADO DE FORMA  
SUSTENTÁVEL COM RESÍDUO DE CASCA DE ARROZ

**Joana Sueveny Barbosa Batista**

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS.

Aprovada por:



---

Profa. Dra. Zélia Soares Macedo



---

Profa. Dra. Katlin Ivon Barrios Eguluz



---

Prof. Dr. Sandro Griza

SÃO CRISTÓVÃO, SE – BRASIL

Julho/2025

Resumo da Dissertação apresentada ao P<sup>2</sup>CEM/UFS como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais (M.Sc.)

DESENVOLVIMENTO E AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DE FILME COMPÓSITO  
ANTICORROSIVO REFORÇADO DE FORMA SUSTENTÁVEL COM RESÍDUO DE  
CASCA DE ARROZ

Joana Sueveny Barbosa Batista

Orientadora: Prof. Dr. Zélia Soares Macedo

Coorientadora: Prof. Dr. Tatiane Strelow Lilge

O presente estudo investigou a incorporação de cinza de casca de arroz (CCA) variando de 5 a 40% em uma matriz de poli(álcool vinílico) (PVA) para o desenvolvimento de filmes compósitos com o objetivo de melhorar a resistência à corrosão do aço carbono SAE 1020. Os resultados indicaram que, filmes com 40% de CCA apresentaram o melhor desempenho protetor, sem corrosão visível no substrato após 72 horas de exposição em solução de NaCl a 3,5%. As análises por microscopia eletrônica de varredura (MEV), confocal e de força atômica (AFM) revelaram que os filmes com 40% de CCA apresentaram uma melhor uniformização da superfície, com duas microrregiões distintas. A espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) demonstrou interação entre a matriz de PVA e as partículas de CCA, com deslocamentos no pico do grupo hidroxila e mudanças nas bandas relacionadas a interações das partículas com a matriz polimérica. A análise térmica diferencial (DTA) e a termogravimetria (TG) mostraram que a CCA é termicamente estável, com uma perda de massa associadas à perda da água livre e decomposição dos compostos orgânicos. Testes eletroquímicos confirmaram que os filmes com 40% de CCA apresentaram resistência à corrosão superior, em comparação tanto ao PVA puro quanto ao substrato de aço não revestido. Ensaio de molhabilidade demonstraram uma diminuição da hidrofobicidade à medida que a concentração de CCA aumenta, e os testes de adesividade confirmaram uma excelente adesão em todas as concentrações testadas. Além disso, os filmes foram capazes de reduzir a perda de massa em 20,7% em relação ao substrato não revestido e em 8,5% em comparação ao PVA sem adições, após 15 dias de exposição. Estes resultados indicam que os filmes compostos de PVA-CCA são promissores para a proteção contra corrosão de substratos metálicos.

PALAVRAS-CHAVE

Corrosão; Cinza da Casca de Arroz; Dióxido de Silício; Filme Anticorrosivo; Álcool Polivinílico.

Abstract of Dissertation presented to P<sup>2</sup>CEM/UFS as fulfillment of the requirements for the degree of Master in Materials Science and Engineering (M.Sc.)

DEVELOPMENT AND PERFORMANCE EVALUATION OF A SUSTAINABLY  
REINFORCED ANTICORROSIVE COMPOSITE FILM USING RICE HUSK ASH

Joana Sueveny Barbosa Batista

Advisor: Prof. Dr. Zélia Soares Macedo

Co-advisor: Prof. Dr. Tatiane Strelow Lilge

This study investigated the incorporation of rice husk ash (CCA) ranging from 5 to 40% into a poly(vinyl alcohol) (PVA) matrix for the development of composite films aimed at improving the corrosion resistance of SAE 1020 carbon steel. The results indicated that films with 40% CCA exhibited the best protective performance, with no visible corrosion on the substrate after 72 hours of exposure in a 3.5% NaCl solution. Scanning electron microscopy (SEM), confocal microscopy, and atomic force microscopy (AFM) analyses revealed that films with 40% CCA presented better surface uniformity with two distinct micro-regions. Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) demonstrated interactions between the PVA matrix and CCA particles, with shifts in the hydroxyl group peak and changes in bands related to particle-polymer matrix interactions. Differential thermal analysis (DTA) and thermogravimetry (TG) showed that CCA is thermally stable, with mass loss associated with free water evaporation and organic compound decomposition. Electrochemical tests confirmed that films with 40% CCA exhibited superior corrosion resistance compared to both pure PVA and uncoated steel substrates. Wettability tests demonstrated a decrease in hydrophilicity as CCA concentration increased, and adhesion tests confirmed excellent adhesion at all tested concentrations. Additionally, the films were able to reduce mass loss by 20.7% compared to the uncoated substrate and by 8.5% compared to PVA without additives after 15 days of exposure, suggesting that PVA-CCA composite films are promising for corrosion protection of metallic substrates.

KEYWORDS

Corrosion; Rice Husk Ash; Silicon Dioxide; Anticorrosive Film; Polyvinyl Alcohol.

*“Veni, creator Spiritus. Per te sciamus da Patrem, noscamus atque Filium,  
teque utriusque Spiritum, credamus omni tempore”.*

## AGRADECIMENTOS

Graças e louvores sejam dados ao bom Deus pelo dom da vida, que hoje me permite concluir mais uma pequena etapa desta existência. Não sei quanto tempo ainda terei aqui, mas sou profundamente grata por poder viver a vida que Ele me permite ter. Tenho plena consciência de que foi Ele quem me concedeu uma boa família — da qual recebo constante de apoio e amparo. Uma família inconsequente, que criou uma filha igualmente inconsequente, livre para sonhar sem se preocupar se algo era ou não possível (mesmo muitas vezes não sendo possível), porque a ousadia deles me permitiu ousar também.

À minha querida mãe, Maria Filomena Barbosa Batista; ao meu amado pai, José Batista Filho; aos meus irmãos queridos, Tiago Barbosa Batista e Ronald Jean Barbosa de Menezes; e à minha cunhada, Caroline dos Santos Rodrigues — Minha eterna gratidão e amor.

Agradeço também ao meu amado país, que por meio de leis e políticas assistencialistas tornou possível minha trajetória no caminho do conhecimento. Sou fruto de programas como o Bolsa Família, o SUS, a Assistência estudantil e as ações de erradicação do trabalho infantil. Políticas públicas que me permitiram acesso à educação e pesquisa de qualidade.

Agradeço também ao papel fundamental das agências de fomento (FAPITEC, CNPq, CAPES e FINEP), que apoiam tanto minha pesquisa quanto a manutenção do laboratório ao qual pertenço. Por cada edital, cada recurso, cada incentivo, obrigada!

A grandeza do socialismo não está em apagar o indivíduo, mas em multiplicar sua força pelo bem comum, permitindo que seus passos ecoem nos espaços onde antes só se ouvia o poder. Não se trata de apagar o indivíduo, mas de ampliá-lo — até que o sucesso de um deixa de ser exceção, e passa a refletir a vitória de todos.

Um agradecimento especial à minha orientadora, Zélia Macedo, que desde o início acreditou na minha capacidade de trilhar este caminho, mesmo que tantas outras pessoas descreditassem. Seu carinho, paciência e sensibilidade foram fundamentais nessa trajetória. Sensibilidade essa que a levou a me confiar à melhor coorientadora que eu poderia ter: Tatiane Lilge. Como um anjo, ela me guiou com cuidado, me tranquilizou nos momentos difíceis e me ajudou em todos os momentos. Sou profundamente grata a vocês e desejo, de coração, que a vida retribua tudo de bom que vocês me deram.

Agradeço também à Claudinha, que com seu dom divino torna o laboratório um lugar leve, acolhedor, organizado e cheio de alegria. E, é claro, agradeço a todas as pessoas que trabalham na manutenção do LPCM — os vigias, as meninas da limpeza, os moços que cuidam das plantas, o pessoal da manutenção — cada um contribui para que o nosso espaço exista e funcione.

Ao prof. Mário e à equipe de pós-doutorandos que esteve ao meu lado nesse período: Obrigada pelo suporte técnico e intelectual. Vocês foram fundamentais em várias etapas!

Quero agradecer, de forma muito especial, aos alunos de Iniciação Científica e Tecnológica, que me ensinaram com paciência e generosidade como o laboratório funcionava, como usar os equipamentos, como lidar com cada rotina. Foram vocês que me acolheram no início, e com seus ensinamentos silenciosos, me ajudaram a caminhar com segurança.

Aos colegas de outros laboratórios que sempre me auxiliaram com gentileza e disponibilidade: o pessoal do LAMP, LCNT e LNnano — Muito obrigada pela disponibilidade e acolhimento de sempre!

Sou muito grata ao LPCM, laboratório ao qual pertenço e onde aprendi tanto, conheci amigos incríveis e cresci como pesquisadora e como pessoa. Às minhas queridas amigas de laboratório — Anny, Élvia, Hellen, Mariane, Naiara, Nátaly e Thaise — Obrigada pelos dias divertidos, pelos ensinamentos e pela parceria diária.

À minha dupla da Agronomia, Ana Paula e Thamires; à dupla da Civil, Thauane e Thayná; minha amiga Larissa Karine e aos amigos da Elétrica, da Agrícola e de tantos outros cursos — Minha gratidão eterna pela convivência, parceria, trocas e amizade.

Aos meus amigos de internet, que sempre me mandam mensagens lindas e engraçadas para alegrar meus dias — Em especial Victor e Danilo — Obrigada pela companhia constante, mesmo virtualmente.

Um agradecimento também muito especial à minha amiga Jaqueline Ferro — Tenho certeza de que fomos colocadas no mesmo laboratório e na mesma época por uma força maior, para que pudéssemos construir uma amizade verdadeira e duradoura (que assim seja, com a graça de Deus).

Por fim, agradeço a todas as pessoas que fizeram, fazem e farão parte da minha vida enquanto eu a tiver. Do fundo do meu coração, sou muito feliz por tudo o que Deus me permitiu viver — pelas pessoas que conheci, pelos caminhos que trilhei e por este mundo que Ele criou para que eu pudesse além de viver, amar.

Como este é meu espaço de fala, peço que ao lerem esse agradecimento, possam fazer uma prece de coração sincero. Que o ser humano volte a ser humano, que o amor e a piedade retornem aos nossos corações, e que o mal, a fome, a miséria e as guerras não prevaleçam. Que Deus toque o coração de cada um de nós, para que vivamos com gratidão, paz e bem.

Muito obrigada a todos, de coração!

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	18
<b>2. OBJETIVOS</b> .....	21
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	22
3.1. CORROSÃO E SEUS IMPACTOS .....	22
3.2. INFLUÊNCIA DOS ATAQUES QUÍMICOS ATMOSFÉRICOS NA CORROSÃO DE METAIS.....	24
3.3. O AÇO CARBONO E O AÇO SAE 1020: CLASSIFICAÇÃO, PROPRIEDADES, E SUSCETIBILIDADE À CORROSÃO .....	25
3.4. FILMES POLIMÉRICOS ANTICORROSIVOS.....	28
3.5. FILMES COMPOSITOS POLIMÉRICOS ANTICORROSIVOS .....	30
3.6. POLI(ÁLCOOL VINÍLICO) (PVA) E SUA INTERAÇÃO COM O SiO <sub>2</sub> .....	31
3.7. A CINZA DA CASCA DE ARROZ (CCA).....	33
<b>4. FUNDAMENTAÇÃO DAS TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO UTILIZADAS</b> 36	
4.1. ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL/ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (DTA/TG).....	36
4.2. DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX) .....	37
4.3. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET).....	38
4.4. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) E ESPECTROSCOPIA DE RAIOS X POR DISPERSÃO DE ENERGIA (EDS) .....	39
4.5. MICROSCOPIA CONFOCAL A LASER (LSCM) .....	40
4.6. MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA .....	42
4.7. ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR) .....	43
4.8. TESTE DE MOLHABILIDADE.....	45
4.9. TESTE DE ADESIVIDADE.....	46
4.10. DESEMPENHO DOS FILMES FRENTE A AMBIENTES CORROSIVOS .....	47
4.11. TESTES ELETROQUÍMICOS.....	48
<b>5. MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	50
5.1. OBTENÇÃO DA CINZA DA CASCA DE ARROZ .....	50
5.2. PREPARO DA SOLUÇÃO DE PVA E INCORPORAÇÃO DA CINZA DE CASCA DE ARROZ (CCA) .....	50
5.3. PRODUÇÃO DE FILMES AUTOSSUSTENTÁVEIS DE PVA/CCA.....	53

5.4.	PREPARAÇÃO DO SUBSTRATO E DEPOSIÇÃO DOS FILMES .....	54
5.5.	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS .....	55
5.5.1.	Análise térmica diferencial/análise termogravimétrica (DTA/TG) .....	55
5.5.2.	Difração de raios X (DRX).....	55
5.5.3.	Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) .....	55
5.5.4.	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia de raios x por dispersão de energia (EDS) .....	56
5.5.5.	Microscopia confocal a laser (LSCM).....	56
5.5.6.	Microscopia de força atômica (AFM) .....	56
5.5.7.	Espectroscopia no infravermelho com transformada de fourier (FTIR).....	57
5.5.8.	Teste de molhabilidade .....	58
5.5.9.	Teste de adesividade.....	58
5.5.10.	Desempenho dos filmes frente a ambientes corrosivos .....	59
5.5.11.	Testes eletroquímicos .....	60
<b>6.</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>63</b>
6.1.	ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL / ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (DTA/TG).....	63
6.2.	DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX) .....	64
6.3.	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET).....	64
6.4.	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	65
6.5.	ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR) .....	68
6.6.	DESEMPENHO DOS FILMES EM AMBIENTES CORROSIVOS E AVALIAÇÃO DE PERDA DE MASSA.....	70
6.7.	MICROSCOPIA CONFOCAL.....	73
6.8.	MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA .....	77
6.9.	TESTE DE MOLHABILIDADE.....	79
6.10.	TESTE DE ADESIVIDADE .....	81
6.11.	TESTES ELETROQUÍMICOS.....	82
6.11.1.	Potencial de circuito aberto (OCP) .....	82
6.11.2.	Curva de polarização potenciodinâmica e análise de Tafel .....	83
6.11.3.	Gráfico de Nyquist .....	86
6.11.4.	Diagramas de Bode.....	88

<b>7. CONCLUSÕES .....</b>	<b>93</b>
<b>8. PERSPECTIVAS .....</b>	<b>94</b>
<b>9. REFERÊNCIAS .....</b>	<b>95</b>

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Macropilha de corrosão em tubulação submersa.....	23
Figura 2- Exemplos das principais classificações morfológicas de corrosão.....	24
Figura 3- Exemplos da microestrutura do aço SAE 1020, evidenciando regiões de ferrita (fase clara) e perlita (fase escura).....	27
Figura 4- Representação esquemática dos principais tipos de revestimentos poliméricos. ....	28
Figura 5- Para o PVA: a) representação esquemática do monômero, (b) representação esquemática das estruturas do mero e da cadeia, e (c) perspectiva da molécula.....	29
Figura 6- Representação esquemática da sequência de síntese do PVA.....	31
Figura 7- Representação esquemática do PVA-SiO <sub>2</sub> .....	32
Figura 8- Componentes básicos de um equipamento DTA/TG.....	36
Figura 9- Componentes básicos de um equipamento de DRX.....	37
Figura 10- Componentes básicos de um equipamento de microscopia eletrônica de transmissão. ....	39
Figura 11- Componentes básicos de um equipamento de MEV.....	40
Figura 12- Componentes básicos de um equipamento de microscopia confocal a laser.....	41
Figura 13- Componentes básicos de um equipamento de AFM.....	42
Figura 14- Princípios básicos de funcionamento de um equipamento de FTIR-ATR.....	44
Figura 15- Esquema de interpretação de dados para o teste da gota séssil. ....	45
Figura 16- Procedimento para realização do teste de adesão (Tape-Test).....	47
Figura 17- Diagramas eletroquímicos típicos: Nyquist, extrapolação de Tafel e Bode, utilizados para análise da resistência à corrosão e comportamento eletroquímico de revestimentos.....	49
Figura 18- Cinza da casca de arroz obtida através da pirólise rápida a 700 °C. ....	50
Figura 19- Metodologia de preparo das soluções com 10% em massa de PVA e incorporação das diferentes concentrações de CCA na solução polimérica. ....	52
Figura 20- Aparato utilizado para medidas de viscosidade das soluções com diferentes concentrações de CCA.....	53
Figura 21- Filmes moldados em placas petri.....	53
Figura 22- Imagens do substrato e do filme, em diferentes etapas da preparação. ....	54
Figura 23- Procedimento de preparação de amostra para o módulo HATR.....	57
Figura 24- Aparato experimental para obtenção de medidas de ângulo de contato. ....	58
Figura 25- Aparato para acompanhamento da evolução da corrosão em amostras de aço SAE 1020.....	59

Figura 26- Amostras de aço SAE 1020 soldadas e embutidas a frio com resina epóxi.....	60
Figura 27- Modelos de preparação para realização de ensaios eletroquímicos.....	61
Figura 28- Curva TG/DTA da CCA utilizada neste estudo (após pirólise rápida a 700 °C).....	63
Figura 29- Padrão de DRX da CCA submetida ao tratamento térmico a 700°C, confirmando a presença do material predominantemente amorfo. O padrão da ficha cristalográfica do SiO <sub>2</sub> foi incluído para comparação.....	64
Figura 30- Micrografias da cinza de casca de arroz (CCA), em diferentes ampliações onde observa-se a presença de nanopartículas esféricas com diâmetro inferior a 10nm. ....	65
Figura 31- Imagens de MEV das seções transversais dos filmes com diferentes concentrações de CCA: (a), (b) e (c) 5% (d), (e) e (f) 20%, e (g), (h) e (i) 40% em massa.....	66
Figura 32- Imagens e mapas de composição da região mais homogênea da seção transversal dos filmes com 5 e 40% em massa de CCA, obtidos por MEV/EDS. ....	67
Figura 33- Espectros de FTIR do filme de PVA e dos filmes compósitos PVA-CCA. ....	68
Figura 34- Micrografias ópticas obtidas das amostras imersas em solução de NaCl a 3,5% por um período de 72 horas. ....	72
Figura 35- Imagens de microscopia confocal do substrato sem revestimento e revestido com PVA e PVA com 5%, 20% e 40% em massa de CCA.....	74
Figura 36- Imagens de microscopia de força atômica do substrato sem revestimento e revestido com diferentes concentrações de CCA. ....	78
Figura 37- Imagens do teste de condutividade em filmes de PVA com e sem adição de CCA. ....	79
Figura 38- Ângulo de contato em função da concentração de cinza de casca de arroz (CCA) nos filmes de PVA.....	80
Figura 39- Amostras de PVA, 5CCA e 40CCA antes e após o teste de adesão (ASTM D3359). As imagens mostram três réplicas por grupo, com evidência de que nenhuma formulação apresentou destacamento do filme após a remoção da fita adesiva. ....	82
Figura 40- Monitoramento do potencial de circuito aberto no substrato de SAE 1020 puro e revestido com filmes de PVA com diferentes concentrações de CCA. ....	83
Figura 41- Curvas de polarização potenciodinâmica e análise de Tafel evidenciando a região anódica e catódica do substrato de aço SAE 1020 sem revestimento e revestido com filmes de PVA e PVA com 40% em massa de CCA. ....	85
Figura 42- Gráfico de Nyquist do substrato de SAE 1020 e do substrato revestido com filmes de PVA com diferentes concentrações de CCA. A linha contínua representa a função ajustada a cada conjunto de pontos experimentais. ....	88

Figura 43- Diagrama de Bode do ângulo de fase da impedância em função da frequência para o substrato SAE 1020 sem revestimento e revestido com filmes de PVA e PVA-40% em massa de CCA. ....	90
Figura 44- Diagrama de Bode correlacionando frequência com ângulo de fase para o substrato de aço SAE 1020 sem revestimento e revestido com filmes de PVA e PVA-40% em massa de CCA. ....	91

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Classificação do aço quanto ao teor de carbono.....	26
Tabela 2- Percentual de óxidos encontrados na cinza da casca de arroz. ....	34
Tabela 3- Testes exploratórios realizados para definição do método de preparo. Observa-se um menor volume de material decantado quando a homogeneização é feita por agitação magnética. ....	52
Tabela 4- EDS da seção transversal do filme de 40% CCA em diferentes pontos.....	67
Tabela 5- Composição da seção transversal dos filmes com 5 e 40% em massa de CCA, analisada na região contemplada na Figura 31, onde fica evidente a presença de nanopartículas de sílica na matriz de PVA, para a amostra contendo 40 % de CCA. ....	68
Tabela 6- Avaliação da perda de massa do substrato com e sem revestimento após 15 dias de exposição ao ambiente salino. ....	73
Tabela 7- Altura Máxima de Pico (rp), Rugosidade Média (ra) e Rugosidade Quadrática Média (rq) do Substrato, PVA e PVA/CCA Antes e Após 7 Dias de Imersão em Solução de NaCl a 3,5%, avaliadas por Microscopia Confocal. ....	76
Tabela 8- Ângulo de contato e energia de superfície de filmes com e sem adição de CCA. O desvio padrão foi obtido a partir da média de 3 medidas sucessivas. ....	80
Tabela 9- Análise de polarização potenciodinâmica do substrato de SAE 1020 puro e dos revestidos com filmes de PVA e PVA com 40% em massa de CCA. ....	86
Tabela 10- Parâmetros obtidos pelo ajuste dos dados de EIS ao circuito equivalente $R_s(R_p//CPE)$ . ....	88

## LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1 – Lei de Bragg.....	37
Equação 2 – Lei de Beer-Lambert.....	43
Equação 3 – Profundidade de penetração evanescente.....	44
Equação 4 – Equação de Young-Dupré.....	45
Equação 5 – Energia superficial por Young-Dupré modificada.....	46
Equação 6 – Trabalho de adesão.....	46
Equação 7 – Impedância complexa.....	48
Equação 8 – Impedância do Elemento de Fase Constante (CPE).....	48
Equação 9 – Modelo generalizado com o Elemento de Fase Constante (CPE).....	49
Equação 10 – Modelo de circuito utilizado para ajuste.....	61
Equação 11 – Equação de Stern–Geary.....	84
Equação 12 – Equação da eficiência de inibição.....	86

## LISTA DE ABREVIATURAS

°C	Graus Celsius
μL	Microlitro
μm	Micrômetros
AFM	Microscopia de Força Atômica
ASTM	Sociedade Americana de Testes e Materiais
ATR	Reflectância Total Atenuada
BSE	Elétrons Retroespalhados
C-AFM	Microscopia De Força Atômica Condutiva
CCA	Cinza Da Casca De Arroz
cm	Centímetros
CMNANO	Centro Multiusuário de Nanotecnologia da Universidade Federal do Sergipe
CNPEN	Centro Nacional De Pesquisa Em Energia E Materiais
CO <sup>2</sup>	Dióxido de Carbono
CP	Centipoise
CPE	Capacitância de Elemento Constante de Fase
DDP	Diferença de Potencial
DRX	Difração de Raios X
DTA	Análise Térmica Diferencial
Ecorr	Potencial de corrosão
EDS	Espectroscopia de Raios X por Dispersão de Energia
EIS	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
Fe <sub>3</sub> C	Cementita
FEG	Canhão de Emissão de Campo
FeS	Sulfeto Ferroso
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier
H <sub>2</sub> O	Água
H <sub>2</sub> S	Sulfeto de Hidrogênio
HATR	Reflexão Total Atenuada Horizontal
ICDD	Centro Internacional de Dados de Difração
Icorr	Densidade de Corrente de Corrosão
JCPDS	Comitê Conjunto sobre Padrões de Difração de Pó
K	Curtose
kHz	Quilo-hertz
LNNANO	Laboratório Nacional de Nanotecnologia

LSCM	Microscopia Confocal a Laser
MET	Microscopia Eletrônica de Varredura
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MHz	Mega-hertz
mL/min	Mililitros por minuto
mV	Milivolt
N/m	Newton por metro
N <sup>2</sup>	Nitrogênio
NACE	Associação Internacional dos Engenheiros de Corrosão
NaCl	Cloreto de sódio
Nm	Nanômetro
Nox	Óxido de nitrogênio
O <sup>3</sup>	Ozônio
OCP	Potencial de Circuito Aberto
OH	Hidroxila
ONU	Organização das Nações Unidas
PH	Potencial Hidrogeniônico
PIB	Produto Interno Bruto
PVA	Poli(álcool vinílico)
PVAc	Acetato de Polivinila
Ra	Rugosidade Média
Rct	Resistência a transferência de carga
Rf	Resistência do filme
Rp	Altura Máxima de Pico
RPM	Rotações por minuto
Rq	Rugosidade quadrática média
Rs	Rio Grande do Sul
Rz	Rugosidade Máxima
SAE	Sociedade de Engenheiros Automotivos
SEI	Elétrons Secundários
SiO <sup>2</sup>	Dióxido de Silício
SK	Assimetria do Perfil
SO <sup>2</sup>	Dióxido de Enxofre
SS	Spot Size
STM	Microscópio de Tunelamento

TG	Análise Termogravimétrica
UFpel	Universidade Federal de Pelotas
VAc	Acetato de Vinila
Wa	Trabalho de Adesão
Z	Impedância
Z'	Impedância Real
Z''	Impedância imaginária
$\alpha$ -Fe	Ferrita
$\beta_a$	Constante de Taffel do Ramo Anódico
$\beta_c$	Constante de Taffel do Ramo Catódico
$\gamma_{fs}$	Energia de Superfície do Filme e do Substrato
$\gamma_{LV}$	Tensão Superficial Líquido-Vapor
$\gamma_s$	Tensão Superficial Sólido-Líquido
$\gamma_{sv}$	Tensão Superficial Sólido-Vapor
$\Delta G$	Energia Livre de Gibbs
E	Coefficiente de Absorção de Mola
$\theta$	Ângulo de Contato
$\lambda$	Comprimento de Onda
$\mu\text{m}^2$	Micrômetros Quadrados
$\phi$	Ângulo de Fase

## 1. INTRODUÇÃO

A corrosão é um processo destrutivo e irreversível de deterioração de materiais metálicos, resultante de ações físicas, reações químicas e interações eletroquímicas com o ambiente. Esses fatores combinados podem levar à formação de uma camada de óxido na superfície do metal, alterando suas propriedades físico-químicas (Patiño Jaimes et al., 2024). Estudos recentes destacam a importância de compreender detalhadamente os mecanismos de corrosão para desenvolver novos materiais anticorrosivos, dado o aumento significativo dos custos econômicos associados à oxidação e à consequente perda de qualidade dos componentes metálicos (Alzahrani; Alamry; Hussein, 2025; De Freitas Cunha Lins; Fedel; Mohedano, 2025; Jiang et al., 2022; Ma et al., 2025). De acordo com a Associação Nacional dos Engenheiros de Corrosão (NACE International), o custo global dos impactos da corrosão em 2016 foi estimado em mais de US\$ 2,5 trilhões, representando aproximadamente 3,4% do PIB mundial (Bowman et al., 2016; Renner et al., 2006).

O aço carbono SAE 1020 (SAE International, 1989), também conhecido como aço de baixo carbono, é amplamente utilizado em diversos setores industriais devido à sua excelente combinação de resistência mecânica e ductilidade. No entanto, é altamente suscetível à corrosão em ambientes agressivos como atmosferas marinhas, ambientes industriais contendo gases ácidos (por exemplo, SO<sub>2</sub> ou HCl) ou locais com alta umidade e presença de íons cloreto. A corrosão no aço 1020 é tipicamente eletroquímica, envolvendo a formação de microcélulas galvânicas — pares anodo/cátodo em escala microscópica — que surgem devido a pequenas variações na composição química, estrutura metalográfica (por exemplo, contornos de grão ou fases segregadas) ou condições superficiais do material (Dwivedi; Lepková; Becker, 2017; Zhang et al., 2020). Essas microcélulas surgem de pequenas variações na composição, estrutura ou superfície do aço, criando regiões anódicas e catódicas. Nessas condições, o ferro atua como ânodo, sofrendo oxidação ( $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$ ), liberando íons ferro e elétrons livres. Enquanto nas regiões catódicas, ocorrem reações de redução, como a redução do oxigênio dissolvido na água ( $\text{O}_2 + 4\text{e}^- + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{OH}^-$ ). A diferença de potencial entre essas regiões gera correntes elétricas localizadas dentro do material, acelerando sua degradação. Embora as microcélulas estejam distribuídas aleatoriamente na superfície, sua atividade progressiva leva à perda de material e compromete a integridade estrutural do aço ao longo do tempo (Cox; Lyon, 1994).

Estudos recentes têm investigado novas estratégias e tratamentos de superfície para retardar os processos corrosivos, incluindo o uso de barreiras físicas baseadas em materiais compósitos projetados para minimizar a degradação (Hu et al., 2024). Filmes compósitos poliméricos

surgiram como uma solução eficaz, atuando como barreiras protetoras que reduzem a exposição do metal a agentes corrosivos, como água e oxigênio (Lucena et al., 2013; Wang et al., 2001). Esses filmes podem incorporar partículas para melhorar a proteção, interrompendo a formação de micropilhas galvânicas e aumentando a resistência elétrica, reduzindo assim a geração de microcorrentes na superfície metálica. Para aços carbono, materiais poliméricos como epóxi, polipropileno e poliamida são amplamente utilizados devido às suas propriedades protetoras e estabilidade em diferentes condições ambientais (Hsissou, 2021).

Na classe dos polímeros, o álcool polivinílico (PVA), um polímero biodegradável com excelente adesão, é comumente empregado na formação de filmes homogêneos e quimicamente estáveis (Verma; Quraishi, 2022). Pesquisas indicam que a incorporação de materiais nanoestruturados, como grafeno e sílica, em matrizes de PVA proporciona melhor adesão, rugosidade, tenacidade e resistência à corrosão devido à hidrofobicidade intrínseca do PVA (Abdul Hamza; Habeeb, 2024; Othman et al., 2019). O PVA é um polímero termoplástico sintético derivado da hidrólise do acetato de polivinila (PVAc), obtido por meio da polimerização por adição de radicais livres do monômero acetato de vinila (VAc) (Lee; Yoon; Lee, 2025). Trata-se de um polímero semicristalino, com domínios cristalinos que apresentam uma estrutura de célula unitária ortorrômbica influenciada pelas interações das cadeias poliméricas, uma estrutura em zigue-zague planar e boa solubilidade em água devido à sua alta polaridade. Reconhecido por sua viscosidade em soluções aquosas, o PVA é atóxico, inodoro, translúcido e flexível (Kanatt; Makwana, 2020).

Embora o PVA apresente boas propriedades para a formação de filmes como boa resistência mecânica, adesividade e conformabilidade, ele pode ser funcionalizado com aditivos para potencializar seu desempenho. Um desses aditivos é a cinza de casca de arroz (CCA), uma fonte sustentável e econômica de dióxido de silício ( $\text{SiO}_2$ ). A produção de  $\text{SiO}_2$  por meio da pirólise da casca de arroz mostrou-se eficaz na geração de nanopartículas que melhoram o desempenho de filmes poliméricos, uma vez que o  $\text{SiO}_2$  facilita a reticulação química em polímeros ricos em grupos funcionais -OH (Almeida et al., 2019; Moayedi et al., 2019). Estudos de Di et al. (2015) e Nana et al. (2021) demonstraram que a incorporação de partículas de  $\text{SiO}_2$  em matrizes poliméricas melhora as propriedades mecânicas, aumentando a resistência à tração em até 40% e aprimorando a elasticidade (Di et al., 2015; Nana et al., 2021). Esses aprimoramentos são atribuídos à dispersão uniforme das partículas, que reforçam a estrutura do polímero, aumentando a durabilidade e minimizando falhas mecânicas que poderiam expor os metais a ambientes corrosivos (Montemor et al., 2006). Além disso, o  $\text{SiO}_2$  contribui para a criação de

barreiras físicas ao dificultar a penetração de agentes corrosivos no revestimento, por meio do chamado "efeito labirinto". Esse efeito ocorre porque as partículas de sílica dificultam a difusão de íons corrosivos, além de modificar ligações do tipo van der Waals presentes na cadeia do PVA, para ligações do tipo covalentes, aumentando a força da ligação entre as cadeias do polímero, aumentando a eficiência do filme como barreira protetora (Di et al., 2015; Nana et al., 2021). Além da melhoria do filme proposto, a incorporação da CCA está alinhada com os objetivos de sustentabilidade da Organização das Nações Unidas (ONU), especificamente o ODS 12, ao promover a utilização responsável de resíduos industriais no tratamento e proteção de metais (Alp et al., 2021).

Apesar dos avanços no desenvolvimento de filmes anticorrosivos à base de  $\text{SiO}_2$ , a sílica derivada de resíduos industriais, como a CCA, ainda é subutilizada, servindo principalmente como pigmento ou em sistemas convencionais que utilizam aditivos sintetizados quimicamente para aplicações anticorrosivas (Ahmed et al., 2016; Almeida et al., 2019; Andreola; Barbieri; Bondioli, 2012; Maekawa; Ohishi, 1994; Reyes-Tesillo et al., 2024; Yongvanich; Soysom; Ratkasemsak, 2023). No entanto, pesquisas recentes destacaram o potencial anticorrosivo de nanocompósitos à base de sílica sintetizados a partir de casca de arroz em combinação com polipirrol (Mahalingam et al., 2024a), pontos quânticos de carbono (Dhongde et al., 2024) e sílica com polipirrol e alumina (Mahalingam et al., 2024b), demonstrando melhorias significativas na proteção de substratos metálicos.

Diante desses avanços recentes e da busca por alternativas sustentáveis, este estudo propõe o desenvolvimento de um filme compósito anticorrosivo utilizando uma matriz de PVA incorporada com nanopartículas de  $\text{SiO}_2$  obtidas da CCA. O objetivo é investigar o impacto da adição de  $\text{SiO}_2$  nas propriedades anticorrosivas do compósito, contribuindo para a proteção do aço carbono SAE 1020 e promovendo o uso responsável de resíduos industriais. Vale ressaltar que a combinação de PVA com sílica obtida da CCA como um sistema de barreira integrado ainda não foi relatada na literatura.

## 2. OBJETIVOS

O objetivo geral desta dissertação é desenvolver e avaliar filmes compósitos anticorrosivos à base de poli(álcool vinílico) (PVA), reforçados com diferentes proporções de cinza de casca de arroz (CCA), obtida através do método de pirólise rápida.

Os objetivos específicos são:

- Caracterizar a CCA quanto à sua microestrutura, grau de cristalinidade, composição química e propriedades térmicas.
- Desenvolver uma metodologia para a preparação do substrato metálico (aço SAE 1020);
- Desenvolver e padronizar uma metodologia para a produção dos filmes compósitos à base de poli(álcool vinílico) (PVA) e cinza da casca de arroz (CCA);
- Otimizar os parâmetros dos filmes, avaliando o efeito da variação da proporção relativa de PVA e CCA sobre as propriedades finais do compósito;
- Caracterizar a microestrutura dos filmes produzidos, avaliando morfologia, homogeneidade, distribuição das partículas e rugosidade superficial;
- Analisar as interações físico-químicas entre a matriz polimérica (PVA) e as partículas de CCA, visando entender os mecanismos de compatibilização e dispersão;
- Avaliar as interações físico-químicas entre a matriz polimérica (PVA) e as partículas de CCA, visando entender os mecanismos de compatibilização e dispersão;
- Avaliar o desempenho anticorrosivo dos filmes, por meio de ensaios eletroquímicos (potencial de circuito aberto, curvas de polarização, EIS) e testes de perda de massa em ambiente salino simulado.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

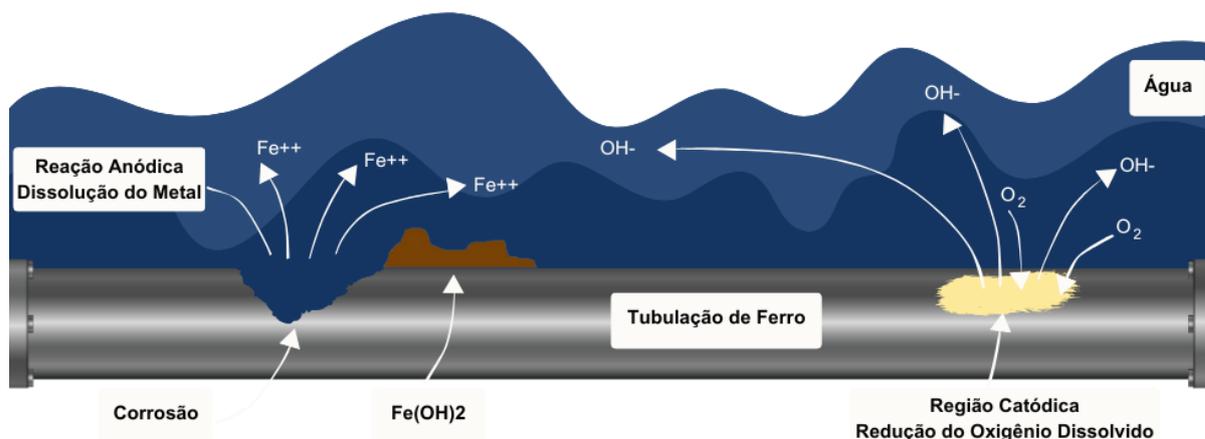
#### 3.1. CORROSÃO E SEUS IMPACTOS

A corrosão é um processo destrutivo e irreversível que envolve reações de oxidação entre materiais metálicos e agentes oxidantes, decorrentes de ações físicas, químicas ou eletroquímicas. Esse fenômeno gera produtos indesejáveis, como óxidos e sulfetos, comprometendo a integridade dos materiais (Jafar Mazumder, 2020; Patiño Jaimes et al., 2024; Renner et al., 2006; Tullmin; Roberge, 1995). Em ambientes industriais, os prejuízos são significativos, consumindo de 3% a 4% do PIB global anualmente, com impactos críticos em setores como petróleo, gás e infraestrutura (Bowman et al., 2016).

O processo ocorre devido à instabilidade termodinâmica dos metais, que tendem a retornar para estados mais estáveis termodinamicamente, como óxidos, hidróxidos ou sais - compostos naturalmente encontrados na crosta terrestre. No caso do ferro (Fe), por exemplo, quando em contato de oxigênio ou outros agentes presentes na atmosfera, ocorre uma reação de oxidação na região anódica ( $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$ ) ao mesmo tempo que ocorre a reação de redução na região catódica, geralmente com o oxigênio dissolvido ( $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$ ). Os íons  $\text{Fe}^{2+}$  produzidos reagem com os íons hidroxila ( $\text{OH}^-$ ), formando hidróxido ferroso ( $\text{Fe}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2$ ) que, ao ser exposto ao oxigênio, sofre oxidação formando hidróxido férrico ( $4\text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{Fe}(\text{OH})_3$ ), além de outros produtos como óxidos hidratados, que compõem a ferrugem visível ( $2\text{Fe}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ ). A formação e deposição desses produtos de corrosão são responsáveis pela perda de massa metálica e pela fragilização de estruturas (Lijesh; Mahmoudi; Khonsari, 2024). Em ambientes marinhos, por exemplo, os íons cloreto ( $\text{Cl}^-$ ) são particularmente agressivos, rompendo a camada passiva de óxidos que normalmente protege o aço, acelerando a corrosão. De forma semelhante, gases como  $\text{H}_2\text{S}$  e  $\text{CO}_2$ , quando em contato com a umidade, formam ácidos — como o ácido sulfídrico ( $\text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{S}(\text{aq})$ ) e o ácido carbônico ( $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{CO}_3$ ) que corroem rapidamente estruturas metálicas (Guo et al., 2024).

Os processos de interação que ocorrem entre o metal e a atmosfera criam uma pilha eletroquímica com duas regiões distintas (Figura 1): uma região anódica, onde os íons de ferro ( $\text{Fe}^{2+}$ ) são liberados e uma região catódica, onde o oxigênio ( $\text{O}_2$ ) é reduzido, formando hidróxidos ( $\text{OH}^-$ ). Esses hidróxidos, por sua vez, reagem para produzir hidróxido de ferro ( $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ). Esse processo de oxidação e redução tende a ser intensificado com a presença de heterogeneidades, tanto do material quanto do meio, ampliando diferenças de potencial e, conseqüentemente, acelerando a degradação do metal (Carter, 1995; Cox; Lyon, 1994).

Figura 1- Macropilha de corrosão em tubulação submersa.



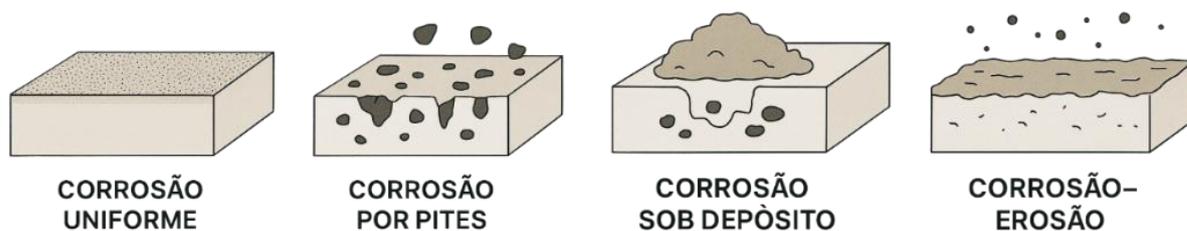
Fonte: Adaptado de Lima, 2015.

Além da corrosão eletroquímica, há também a corrosão química, que ocorre em altas temperaturas ou na ausência de água, como na reação direta entre ferro e sulfeto de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{S}$ ), formando uma película de sulfeto ferroso ( $\text{Fe} + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{FeS} + \text{H}_2$ ). Enquanto a corrosão química depende apenas da reação superficial, a eletroquímica envolve fluxo de elétrons e íons, sendo mais comum em estruturas expostas a líquidos ou umidade (Cookings, 2022).

A corrosão pode se manifestar de várias formas, incluindo corrosão uniforme (caracterizada pela perda generalizada de espessura), corrosão puntiforme ou por pites (gerando cavidades profundas) ou corrosão intergranular (que se propaga ao longo dos contornos de grão do metal). Cada uma dessas modalidades está associada a mecanismos específicos e fatores ambientais distintos (Jambo; Fófano, 2008). Por exemplo, a presença de cloretos favorece a corrosão por pites, as altas temperaturas podem acelerar a corrosão intergranular e ambientes úmidos podem proporcionar a corrosão uniforme.

A morfologia da forma de corrosão também varia a depender de como os processos de oxidação e redução ocorrem (Figura 2). Na corrosão uniforme, a perda de material é homogênea, reduzindo a espessura de forma previsível. Já a corrosão por pites, típica em aços inoxidáveis em presença de cloretos, cria cavidades profundas que podem levar a falhas repentinas. Outros tipos, como a corrosão sob depósito, ocorrem quando sedimentos criam zonas de aeração diferencial, tornando áreas ocultas mais suscetíveis. A combinação de erosão mecânica e corrosão (corrosão-erosão) é particularmente devastadora em minerodutos, onde partículas em suspensão desgastam revestimentos protetivos e expõem o metal ao meio corrosivo (Jambo; Fófano, 2008; Ribeiro et al., 2009).

Figura 2- Exemplos das principais classificações morfológicas de corrosão.



Fonte: Adaptado de Associação Brasileira De Corrosão, 2017.

Os aços carbonos, quando expostos ao ambiente atmosférico, sofrem principalmente corrosão uniforme, devido à reação com oxigênio e umidade, formando ferrugem (óxidos de ferro). Esse processo é acelerado por poluentes (como  $\text{CO}_2$  e  $\text{SO}_2$ ) e em climas úmidos ou litorâneos. Embora outros tipos, como corrosão por pites, possam ocorrer em condições específicas, a degradação generalizada é a mais comum (Alcántara et al., 2017).

### 3.2. INFLUÊNCIA DOS ATAQUES QUÍMICOS ATMOSFÉRICOS NA CORROSÃO DE METAIS

A investigação da influência da atmosfera no ataque corrosivo aos metais é amplamente estudada desde o século passado por ser um dos principais mecanismos de degradação de materiais metálicos, além de ser intensificado pela presença de agentes químicos agressivos no ambiente. Esses agentes, provenientes de poluentes industriais, emissões veiculares e condições climáticas, aceleram os processos eletroquímicos que levam à deterioração de superfícies metálicas (Frankel, 1998; Nong et al., 2025).

Regiões com elevadas concentrações de cloretos ou poluentes atmosféricos como dióxido de enxofre ( $\text{SO}_2$ ), óxidos de nitrogênio ( $\text{NO}_x$ ), ozônio ( $\text{O}_3$ ) e compostos orgânicos voláteis dispersos em sua atmosfera tendem a oxidar e corroer metais presentes no meio, devido à grande diferença de potencial gerada entre esse meio e o material, conforme mostrou Helene (1993) em seu trabalho, analisando o aço contido em estruturas de concreto armado e confirmando que a presença desses contaminantes promovendo a oxidação acelerada do aço em estruturas, e demonstrando o papel corrosivo das atmosferas urbanas e industriais (Frankel, 1998; Helene, 1993).

A influência negativa dos processos corrosivos, principalmente em ambientes externos ou em maiores concentrações de poluentes atmosféricos são relatadas no relatório anual da multinacional de mineração e metalurgia Nexa Resources (2019) onde se estima que 30% da

produção mundial de ferro e aço é perdida em processos corrosivos. No Brasil, o gasto de manutenção contra este fenômeno foi equivalente a 4% do Produto Interno Bruto (PIB) no ano de 2019, o que corresponde a R\$ 290 bilhões de reais (Bowman et al., 2016; Hou et al., 2018).

Uma das soluções encontradas para a minimização dos danos causados por ataques gerados pelas altas concentrações de cloretos e substâncias poluentes na atmosfera, é a proteção dos materiais metálicos. Diversas estratégias de proteção vêm sendo desenvolvidas, sendo os revestimentos protetores uma das abordagens mais eficazes (Udoh et al., 2022).

Além da função de barreira, alguns revestimentos podem atuar por meio de proteção catódica ou pela liberação controlada de inibidores de corrosão onde, além de ser produzido um filme capaz de inibir a corrosão no metal, polímeros sintetizados foram utilizados nessas aplicações. Avanços recentes têm demonstrado o uso de revestimentos poliméricos modificados com resíduos industriais, que agregam valor a materiais descartados e oferecem proteção eficaz ao substrato metálico (Hassan et al., 2020; Silva et al., 2012). Uma classe de materiais que se adequam ao desenvolvimento de revestimento é a dos materiais poliméricos devido a sua versatilidade, facilidade de processamento e possibilidade de modificação de suas propriedades com pequenas alterações estruturais, permitindo modificar propriedades com poucas variações em suas estruturas moleculares (Callister, 2006; Dutra; De Paula Nunes, 1999; Lutz et al., 2015; Wang et al., 2001).

### 3.3.O AÇO CARBONO E O AÇO SAE 1020: CLASSIFICAÇÃO, PROPRIEDADES, E SUSCETIBILIDADE À CORROSÃO

No universo dos metais, o aço carbono destaca-se como uma das ligas mais utilizadas, por possuir características interessantes para aplicações variadas, como alta resistência mecânica, alta ductibilidade e baixo custo de produção (SAE International, 1989). Sua composição é basicamente ferro (Fe) e carbono (C), cuja concentração pode variar de 0,02% a aproximadamente 2,11% em massa. Além disso, pode conter elementos residuais ou adicionados intencionalmente em pequenas quantidades, como manganês (Mn), silício (Si), enxofre (S) e fósforo (P), o que influencia em suas propriedades finais. A classificação do aço carbono baseia-se no teor de carbono, e sua classificação pode ser vista na Tabela 1.

Tabela 1- Classificação do aço quanto ao teor de carbono.

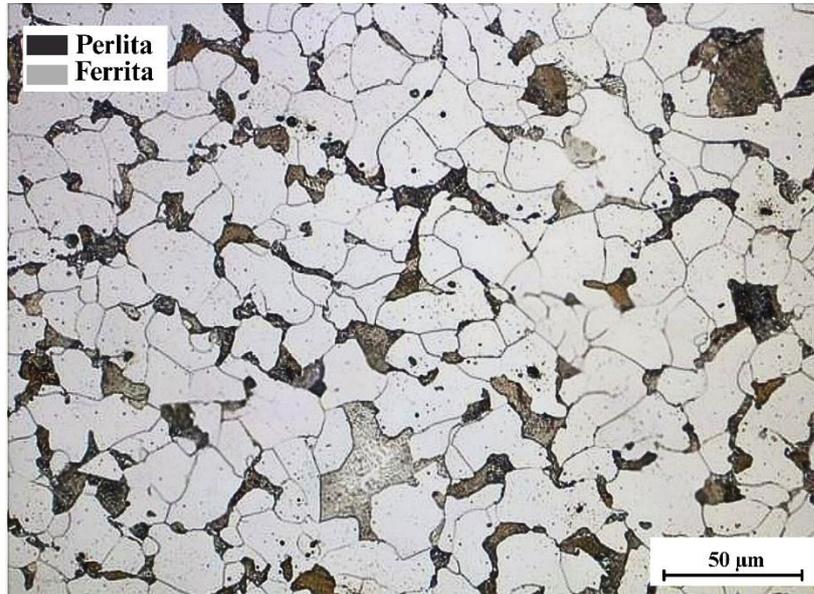
Classificação	Teor de C (%)	Propriedades	Aplicações
Baixo Carbono	$\leq 0,30$	Alta ductilidade, boa soldabilidade, não temperável.	Chapas, tubos, estruturas soldadas, peças estampadas.
Médio Carbono	0,30 – 0,60	Maior resistência mecânica, pode ser temperado.	Engrenagens, eixos, bielas.
Alto Carbono	0,60 – 1,00	Alta dureza, baixa tenacidade.	Molas, ferramentas, facas, componentes agrícolas.

Fonte: Adaptado de TC 9-237, 1993.

Dentre os aços de baixo carbono, o aço SAE 1020 se destaca por ser um aço que contém de 0,18% a 0,23%, que possui excelente conformabilidade mecânica, soldabilidade e ductilidade, tornando-o assim, ideal para aplicações que exigem processos de fabricação, como estampagem, dobra e soldagem. (Bramfitt, 1997).

Analisando a microestrutura, o aço SAE 1020 possui em sua composição majoritariamente ferrita ( $\alpha$ -Fe), uma fase de estrutura cúbica de corpo centrado (CCC), macia e dúctil, e perlita, com morfologia laminar formada pela alternância de lamelas de ferrita e cementita ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ) (Figura 3). Essa combinação microestrutural permite que o aço tenha um equilíbrio de características de resistência e ductilidade, permitindo uma fácil conformação, além de alta molhabilidade, características desejáveis em processos de fabricação. Contudo, a coexistência de fases com diferentes potenciais eletroquímicos, torna-o suscetível à corrosão galvânica. Nesse contexto, a ferrita e cementita caracterizam duas regiões distintas, a ferrita, sendo mais reativa, atuando como região anódica, enquanto a cementita, mais nobre, funcionando como cátodo, fazendo com que haja uma diferença de potencial (DDP) entre essas duas microrregiões e favorecendo a formação de micropilhas galvânicas quando em contato com água ou regiões úmidas (Karimi et al., 2023; López et al., 2003).

Figura 3- Exemplos da microestrutura do aço SAE 1020, evidenciando regiões de ferrita (fase clara) e perlita (fase escura).



Fonte: Adaptado de Santos, 2021.

Apesar de suas vantagens, os aços carbono – e em especial o aço 1020 – são altamente suscetíveis à corrosão quando exposto a ambientes agressivos, cloretos em ambientes marinhos, a exposição a ácidos naftênicos de indústrias petroquímicas ou mesmo atmosferas úmidas poluídas, como presença de dióxido de carbono ou dióxido de enxofre presentes nas chuvas ácidas (Cox; Lyon, 1994; Liu; Shi, 2022).

Buscando prolongar a vida útil do aço carbono em ambientes corrosivos, são empregadas diferentes técnicas de proteção, tais como:

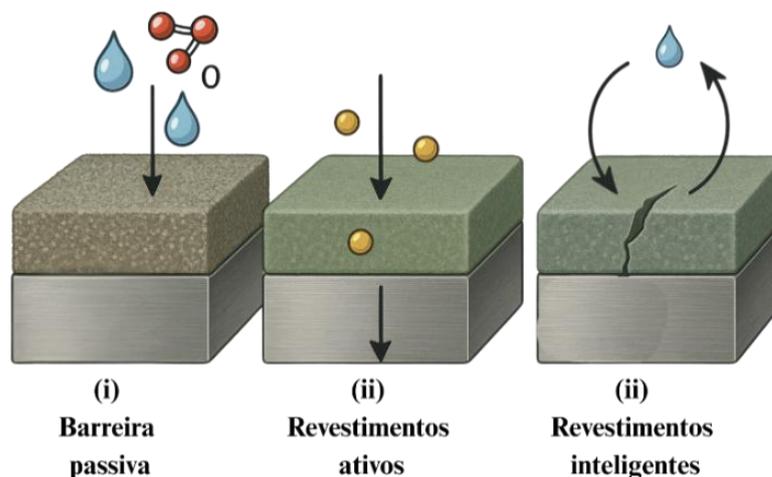
- Revestimentos Anticorrosivos como tintas, resinas ou galvanização;
- Uso de ânodos de sacrifício ou corrente impressa como proteção catódica;
- Aditivação química reduzindo a atividade eletroquímica e inibindo a corrosão;
- Tratando termicamente ou adicionando elementos de liga para fazer uma modificação estrutural.

Dentre essas estratégias de proteção, os revestimentos anticorrosivos se destacam por sua ampla aplicabilidade e versatilidade, sendo capazes de atuar tanto como barreiras físicas quanto como sistemas ativos de proteção. Em especial, os filmes poliméricos vêm ganhando relevância por sua facilidade de processamento, aderência ao substrato e possibilidade de incorporação de aditivos funcionais (He et al., 2022; Othman et al., 2019).

### 3.4.FILMES POLIMÉRICOS ANTICORROSIVOS

Os filmes anticorrosivos vêm sendo amplamente estudados como uma estratégia eficaz para proteção de superfícies metálicas contra os efeitos da corrosão. Eles podem ser classificados em três categorias principais: (i) barreiras passivas, que bloqueiam a difusão de água e oxigênio; (ii) revestimentos ativos, que liberam inibidores de corrosão; e (iii) revestimentos inteligentes, que respondem a estímulos ambientais para autorreparo (Figura 4). O principal desafio no desenvolvimento desses materiais é equilibrar propriedades como adesão, flexibilidade e resistência química, garantindo que o filme mantenha sua integridade ao longo do tempo e sob diferentes condições ambientais (Hu et al., 2024; Prasai et al., 2012; Udoh et al., 2022).

Figura 4- Representação esquemática dos principais tipos de revestimentos poliméricos.



Fonte: Autor, 2025.

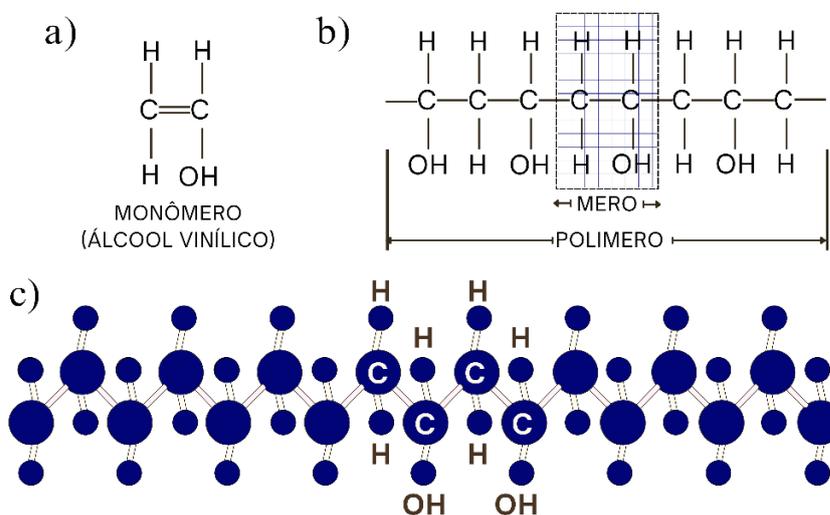
Dependendo das características requeridas, esses revestimentos podem ser de natureza orgânica, inorgânica ou compósita (Lucena et al., 2013; Wang et al., 2001). Filmes orgânicos, especialmente os baseados em epóxi, são amplamente empregados por sua elevada resistência química e mecânica. Por outro lado, revestimentos cerâmicos e compósitos, especialmente os que utilizam compostos à base de sílica, aluminatos ou fosfatos, apresentam desempenho superior em situações que exigem elevada resistência térmica e estrutural (Atteya et al., 2024; Morsch et al., 2016).

Do ponto de vista estrutural, os polímeros são macromoléculas formadas por unidades repetitivas chamadas monômeros, ligadas por ligações covalentes ao longo de cadeias de carbono. Essas cadeias apresentam diferentes comprimentos e massas molares, o que resulta em uma distribuição conhecida como polimolecularidade (Callister, 2006), o que influencia

diretamente a organização interna do polímero e suas propriedades físico-químicas, como flexibilidade e resistência térmica (MANO; MENDES, 2004).

A Figura 5 apresenta uma representação esquemática da estrutura do polivinil-álcool (PVA), um polímero sintético derivado da hidrólise do acetato de vinila, amplamente utilizado como matriz para formação de filmes protetores. Sua estrutura é composta por grupos hidroxila ao longo da cadeia, o que favorece interações intermoleculares por pontes de hidrogênio, contribuindo para maior coesão estrutural e estabilidade mecânica.

Figura 5- Para o PVA: a) representação esquemática do monômero, (b) representação esquemática das estruturas do mero e da cadeia, e (c) perspectiva da molécula.



Fonte: Adaptado de Callister, 2006, p. 72.

A produção dos filmes é dada a partir da mistura entre o polímero e o solvente, podendo ter a adição ou não de partículas diversas. A produção ocorre na presença de macromoléculas, que se unem para criar uma estrutura polimérica com os componentes e adições utilizados. Esse processo geralmente compreende associações dentro e entre as moléculas, resultando em ligações cruzadas entre as cadeias de polímeros e a formação de uma estrutura tridimensional parcialmente rígida, que é capaz de reter o solvente utilizado (Rindlav-Westling; Stading; Gatenholm, 2002).

Os filmes poliméricos têm se destacado como uma solução eficaz para a proteção de materiais metálicos, sendo leves, flexíveis e, muitas vezes, de fácil aplicação. Esses filmes oferecem uma barreira eficaz contra a água, oxigênio e outros agentes corrosivos. Polímeros como o polietileno, polipropileno e o polivinil-álcool (PVA) são amplamente utilizados devido às suas boas propriedades de resistência química e mecânica (Verma; Quraishi, 2022).

Dentre esses materiais, o PVA se destaca pela sua capacidade de sofrer modificações estruturais e funcionais por meio da incorporação de aditivos, como óxidos metálicos ou sílica. Tais modificações promovem a melhoria das propriedades de barreira do filme, sejam por meio de mecanismos como o efeito labirinto, que dificulta a difusão de espécies agressivas ou pela capacidade de modificação da microestrutura. Estudos demonstram a eficácia de filmes de PVA modificados na proteção de superfícies metálicas. Verma e Quraishi (2022) utilizaram PVA incorporado com ZnO e observaram redução significativa nas taxas de corrosão. Outros trabalhos, como o de Jeong et al. (2024), demonstram que a adição de sílica coloidal ao PVA proporcionou um aumento expressivo na densidade e na coesão do filme, dificultando a penetração de cloretos. Adicionalmente, o uso de resíduos agroindustriais como a CCA tem sido investigado como alternativa sustentável, com destaque para sua alta concentração de sílica amorfa e capacidade de reforçar mecanicamente a matriz polimérica. (Jeong et al., 2024; Verma; Quraishi, 2022).

### 3.5.FILMES COMPOSITOS POLIMÉRICOS ANTICORROSIVOS

Os filmes compósitos poliméricos anticorrosivos combinam a matriz polimérica com cargas inorgânicas, resultando em revestimentos com desempenho superior frente à corrosão. Esses aditivos melhoram propriedades como impermeabilidade, adesão, rigidez mecânica e estabilidade térmica (Dodda et al., 2015; Mahalingam et al., 2024).

A incorporação de partículas inorgânicas em escala nano ou micro promove o denominado efeito labirinto, dificultando o trajeto de água, oxigênio e íons corrosivos através do filme, retardando a passagem de espécies agressivas ao substrato metálico e reduzindo a permeabilidade global do revestimento (Jeong et al., 2024; Verma & Quraishi, 2022). Além disso, esses aditivos podem atuar como âncoras mecânicas, aumentando a aderência à superfície metálica, e também formar interações químicas com a matriz polimérica, como ligações de hidrogênio ou reticulação, conferindo coesão e estabilidade extra ao filme (Andrade et al., 2008; Wu et al., 2010).

Estudos como os de Quan et al. (2009) demonstram que filmes híbridos tipo IPN (interpenetrating polymer network) PVA/SiO<sub>2</sub> apresentam forte interação química entre sílica e polímero (ligações Si–O–C e Si–O–Si), com dispersão homogênea da sílica e aumento do ponto de transição vítrea (T<sub>g</sub>) e estabilidade térmica. Outra abordagem relevante foi mostrada por Liu et al. (2019), com filmes PVA/xilano reforçados com nano-SiO<sub>2</sub>, observando melhoria nas

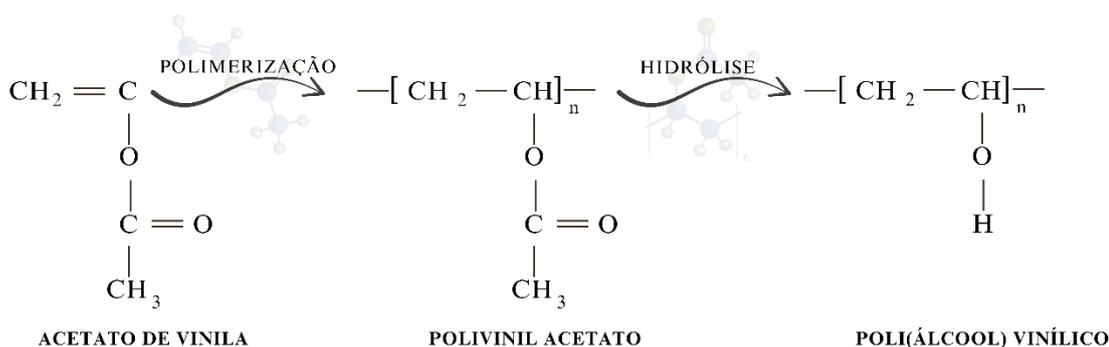
propriedades mecânicas e de barreira, e redução da absorção de água, o que contribui para menor taxa de corrosão.

Por fim, compósitos como poliuretano-acrílico reforçado com SiO<sub>2</sub>-GO (óxido de grafeno funcionalizado com sílica) mostraram excelente isolamento elétrico e valores muito elevados de resistência de impedância (Z), indicando grande eficácia no bloqueio de transporte iônico e proteção anticorrosiva. A seguir, serão abordadas as principais características do PVA e sua interação com partículas de SiO<sub>2</sub>, visando entender os mecanismos que conferem melhorias nas propriedades de barreira, estabilidade e desempenho anticorrosivo desses sistemas híbridos.

### 3.6. POLI(ÁLCOOL VINÍLICO) (PVA) E SUA INTERAÇÃO COM O SiO<sub>2</sub>

O poli(álcool vinílico) (PVA) é um polímero termoplástico sintético obtido através de um processo de hidrólise do polivinil acetato (PVAc), que por sua vez é produzido pela polimerização por radicais livres do monômero acetato de vinilo (VAc). A Figura 6 representa o esquema de síntese do PVA, a qual tem início com a polimerização do monômero acetato de vinilo, no qual os iniciadores de radicais livres promovem a formação do PVAc. Após essa etapa, o polímero PVA pode ser obtido por meio do processo de hidrólise, no qual os grupos funcionais acetato são convertidos em grupos funcionais hidroxila (Arantes, 2018; Liu et al., 2016). Esta transformação química é crucial, pois confere ao PVA suas propriedades únicas, incluindo sua notável solubilidade em água e biodegradabilidade.

Figura 6- Representação esquemática da sequência de síntese do PVA.



Fonte: Adaptado de Arantes, 2018.

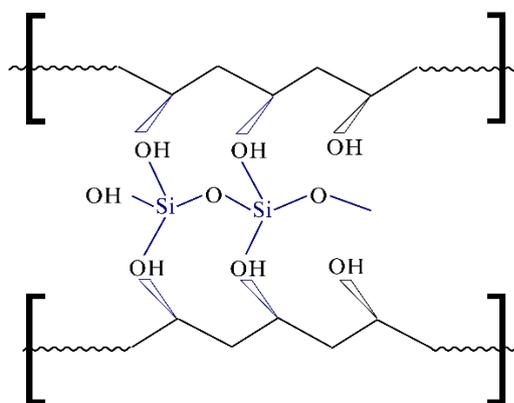
O PVA possui uma estrutura planar em ziguezague que, combinada com sua alta polaridade conferida por sua alta densidade de grupos hidroxila, resulta em excelentes propriedades adesivas e capacidade de conformação variada auxiliando na formação de filmes e películas.

Essas características, somadas ao fato de ser não tóxico, inodoro e translúcido, tornam-no um material versátil com aplicações que vão desde o processamento de papel e fibras até a estabilização de emulsões, sendo o único polímero sintético com estrutura completamente biodegradável (Muppalla et al., 2014; Verma; Quraishi, 2022; Wang et al., 2015).

Sobre sua utilização como revestimento anticorrosivo, o PVA consegue se adequar por alguns motivos. Sua estrutura rica em grupos hidroxila permite a formação de filmes coesos com excelente adesão a substratos metálicos, suas longas cadeias de pequenos monômeros o confere uma boa resistência a solventes, além de propriedades mecânicas que podem ser ajustadas variando-se seu grau de hidrólise do PVAc. Para aplicações anticorrosivas, utiliza-se PVA com alto grau de hidrólise ( $\geq 98\%$ ), formando filmes menos hidrofílicos, reduzindo assim a permeabilidade à água - um fator crítico para a proteção contra corrosão (Umoren et al., 2015; Verma; Quraishi, 2022).

Entretanto, o PVA apresenta limitações em ambientes altamente agressivos, como alta absorção de umidade, baixa resistência à penetração de íons corrosivos e tendência a degradação sob condições severas de pH e temperatura. Para superar essas limitações, é relatada a incorporação de cargas inorgânicas que promovam reforço físico e redução da permeabilidade, como a sílica ( $\text{SiO}_2$ ). A interação entre o PVA e a sílica, esquematizada na Figura 7, ocorre principalmente através de ligações de hidrogênio entre os grupos  $-\text{OH}$  do polímero e os grupos  $-\text{Si}-\text{OH}$  da sílica, podendo também ocorrer uma reticulação química. Em certos casos, também podem ocorrer ligações covalentes do tipo  $\text{Si}-\text{O}-\text{C}$ , especialmente em processos de reticulação. Esta combinação resulta em melhorias significativas nas propriedades mecânicas e na condutividade iônica da membrana, adesividade, além de aumentar a estabilidade térmica do material (Dodda et al., 2015; Martinelli et al., 2006; Wu et al., 2010).

Figura 7- Representação esquemática do PVA- $\text{SiO}_2$ .



Fonte: Adaptado de Dodda et al., 2015.

Como revestimento anticorrosivo, os filmes de PVA e seus compósitos atuam formando uma barreira física que impede o contato direto entre o substrato metálico e agentes corrosivos como umidade, oxigênio e sais. A incorporação de partículas cerâmicas como a sílica melhora ainda mais esta proteção, aumentando a tortuosidade do caminho de difusão para as espécies corrosivas entre o filme e o metal, a ancoragem mecânica na superfície do substrato e a incorporação das partículas menores entre as estruturas da matriz polimérica, conferindo maior resistência mecânica ao filme, permitindo superar as limitações do PVA puro, mantendo suas vantagens de fácil aplicação, baixo custo e biocompatibilidade (Andrade et al., 2008; Habeeb; Mahdi, 2025).

A combinação entre PVA e sílica já vem sendo estudada, com o objetivo de aprimorar suas propriedades estruturais, térmicas, elétricas e funcionais. Di et al. (2015) observaram que a adição de SiO<sub>2</sub> aos filmes de PVA promoveu melhorias significativas nas propriedades mecânicas, como resistência à tração, módulo elástico e capacidade de amortecimento. Já Liu et al. (2019) relataram que a presença de nanopartículas de SiO<sub>2</sub> favoreceu a formação de filmes mais resistentes, com maior hidrofobicidade e melhores propriedades de barreira à umidade e ao oxigênio. Membranas híbridas também foram exploradas por Wu et al. (2010) e Dodda et al. (2015), onde eles demonstraram que a incorporação de sílica contribuiu para o aumento da estabilidade térmica, da resistência mecânica e da durabilidade em ambientes agressivos. Além disso, Abdul Hamza e Habeeb (2024) mostraram que a adição de SiO<sub>2</sub> em blendas de PVA e carboximetilcelulose resultou em nanocompósitos com estrutura mais coesa, maior condutividade dielétrica e desempenho promissor em sensores flexíveis e nanodispositivos eletrônicos. Sendo assim, a utilização da sílica como aditivo funcional é capaz de aprimorar as propriedades de PVA, expandindo sua aplicabilidade em diferentes frentes tecnológicas, incluindo o desenvolvimento de revestimentos protetores.

### 3.7.A CINZA DA CASCA DE ARROZ (CCA)

A cinza da casca de arroz (CCA), é um resíduo agrícola obtido a partir da pirólise ou combustão controlada da casca de arroz, subproduto abundante da indústria orizícola (Almeida et al., 2019). Sua composição é majoritariamente constituída por dióxido de silício (SiO<sub>2</sub>), podendo atingir de 77 a 98% em massa, conforme reportado por Alvarez et al. (2014) e mostrado na Tabela 2, acompanhado por teores residuais de óxidos de alumínio, ferro, cálcio, magnésio e potássio (Alvarez et al., 2014).

Tabela 2- Percentual de óxidos encontrados na cinza da casca de arroz.

<b>Componentes</b>	<b>% (peso seco)</b>
SiO <sub>2</sub>	98,02
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,52
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,11
MnO	0,01
MgO	0,11
CaO	0,23
Na <sub>2</sub> O	0,10
K <sub>2</sub> O	0,38
TiO <sub>2</sub>	0,02
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,08
Outros	0,42

Fonte: Adaptado de Alvarez et al., 2014.

A morfologia, estrutura e reatividade da sílica presente na CCA variam significativamente em função das condições de queima (Silva; Tashima; Akasaki, 2007). Temperaturas entre 600 °C e 800 °C sob atmosfera controlada favorecem a obtenção de sílica amorfa — altamente reativa —, enquanto temperaturas elevadas ou queimas descontroladas conduzem à cristalização da sílica e ao aumento do teor de carbono residual, o que compromete algumas de suas propriedades industriais (Almeida et al., 2019).

Estudos pioneiros de Mehta; Monteiro, 2008, evidenciaram o elevado potencial da CCA como material pozolânico em matrizes cimentícias. Contudo, avanços mais recentes têm direcionado o uso da CCA para sistemas poliméricos, nos quais atua como agente de reforço, promovendo melhorias em adesão, estabilidade térmica, resistência ao desgaste e desempenho anticorrosivo. Essas propriedades decorrem, em grande parte, da morfologia microporosa da CCA e de sua capacidade de estabelecer ancoragem mecânica eficaz na matriz (Mahalingam et al., 2024a, 2024b).

A eficácia funcional da CCA está intimamente relacionada ao teor de sílica amorfa presente no material, o qual depende fortemente das condições de queima. Temperaturas controladas entre 600 °C e 800 °C favorecem a formação de sílica amorfa altamente reativa, enquanto queimas excessivas ou descontroladas podem levar à cristalização da sílica e ao aumento do teor de carbono residual, comprometendo seu desempenho (Silva; Tashima; Akasaki, 2007; Rêgo et al., 2015).

As interações moleculares entre os grupos hidroxila do PVA e as superfícies silanol da sílica criam uma rede tridimensional coesa através de ligações de hidrogênio, dependendo da concentração de carga inorgânica (Riyanto et al., 2024). Essa estrutura híbrida apresenta ainda a capacidade adicional de sequestrar íons agressivos, particularmente  $\text{Cl}^-$ , através dos poros mesoestruturados da sílica (2-5 nm de diâmetro). Do ponto de vista de desempenho aplicado, esses materiais demonstram características excepcionais quando depositados como revestimentos protetores (Zhong et al., 2025).

Do ponto de vista industrial, esses compósitos se destacam especialmente em regiões litorâneas e tropicais, onde a umidade elevada e a maresia fazem com que os metais interajam mais, gerando assim uma corrosão acelerada, pois além da proteção inicial, a estrutura porosa da sílica apresenta a capacidade adicional de absorver e reter produtos de corrosão que eventualmente se formem na interface filme-metal, impedindo que esses compostos acelerem ainda mais o processo de degradação.

Estudos recentes reforçam o potencial multifuncional da CCA em sistemas poliméricos. Gendy et al. (2023) utilizaram a CCA como núcleo em pigmentos anticorrosivos revestidos com ferritas para aplicação em tintas epóxi, observando desempenho superior à corrosão. Abdelwahab et al. (2022) incorporaram CCA funcionalizada em nanocompósitos de poliamida 6 com óxido de grafeno, obtendo melhorias significativas nas propriedades mecânicas e térmicas. De forma semelhante, Hassan et al. (2022) desenvolveram nanocompósitos de sílica/polipirrol via rota hidrotérmica e verificaram resistência à corrosão superior à de sistemas com sílica não modificada. Além do desempenho estrutural, também se destacam os efeitos da CCA sobre as propriedades ópticas e elétricas dos filmes poliméricos. Ali et al. (2022) relataram modificações na estrutura eletrônica de filmes de PVA com a adição de CCA, enquanto Ahmed et al. (2023) demonstraram a eficácia de nanocompósitos de CMC/PVA dopados com  $\text{SnO}_2$  e CCA como materiais promissores para sensores dielétricos flexíveis.

Assim, ao reunir propriedades estruturais, térmicas, eletroquímicas e ópticas em uma única formulação, a cinza da casca de arroz se consolida como um aditivo de elevado valor funcional para o desenvolvimento de compósitos poliméricos anticorrosivos, especialmente em ambientes agressivos. A escolha de parâmetros adequados de queima e concentração da carga é, portanto, essencial para o pleno aproveitamento de seu potencial técnico e ambiental.

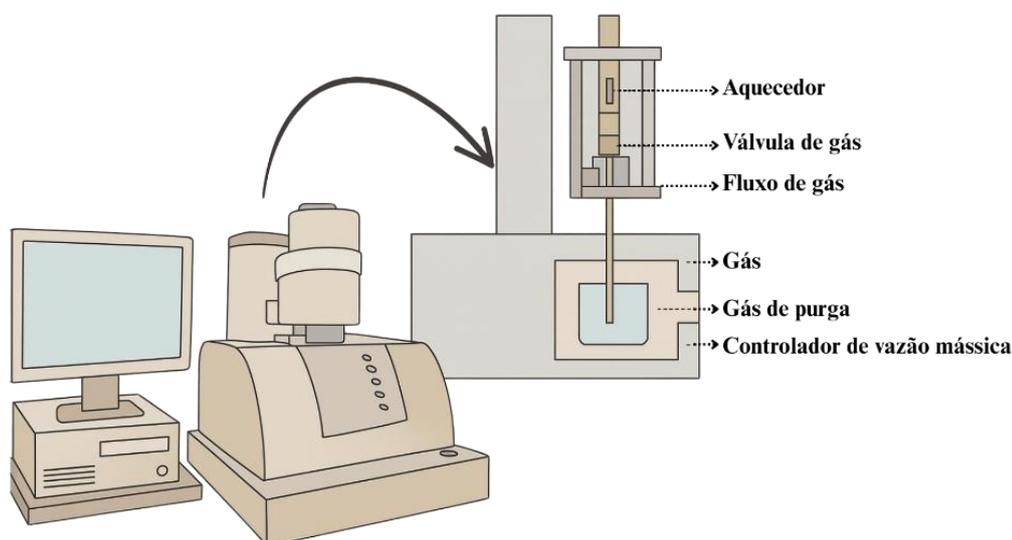
## 4. FUNDAMENTAÇÃO DAS TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO UTILIZADAS

### 4.1. ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL/ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (DTA/TG)

A análise térmica diferencial (DTA) e a termogravimetria (TG) são técnicas complementares amplamente utilizadas para investigar o comportamento térmico de materiais. Ambas se destacam por fornecerem informações essenciais sobre estabilidade térmica, mecanismos de degradação e transições físicas ou químicas (Ozawa, 2000).

A termogravimetria (TG) consiste na medição da variação de massa da amostra em função da temperatura ou do tempo, sob uma atmosfera controlada (geralmente nitrogênio ou ar sintético). Essa técnica permite identificar etapas de perda de massa associadas à evaporação de umidade, à degradação térmica de componentes orgânicos e à formação de resíduos inorgânicos. Por sua vez, a análise térmica diferencial (DTA) baseia-se na medição da diferença de temperatura entre a amostra e uma referência inerte quando ambas são aquecidas simultaneamente sob as mesmas condições. Essa diferença reflete eventos endotérmicos, como fusão e desidratação, ou exotérmicos, como oxidação e decomposição (Groenewoud, 2001; Wunderlich, 1996; Zainal et al., 2021). Os componentes básicos do equipamento podem ser vistos na Figura 8.

Figura 8- Componentes básicos de um equipamento DTA/TG.



Fonte: Adaptado de RMI Analytical & Testing Instruments, 2025.

As análises térmicas também possibilitam inferir propriedades fundamentais dos materiais. A partir da curva TG, pode-se estimar o teor de carga inorgânica no compósito — o resíduo final a altas temperaturas está associado à fração mineral da CCA (Mohalik; Panigrahi; Singh,

2009). Essas informações são essenciais para a compreensão da estabilidade térmica dos compósitos e fornece subsídios para correlações com as demais propriedades físico-químicas analisadas.

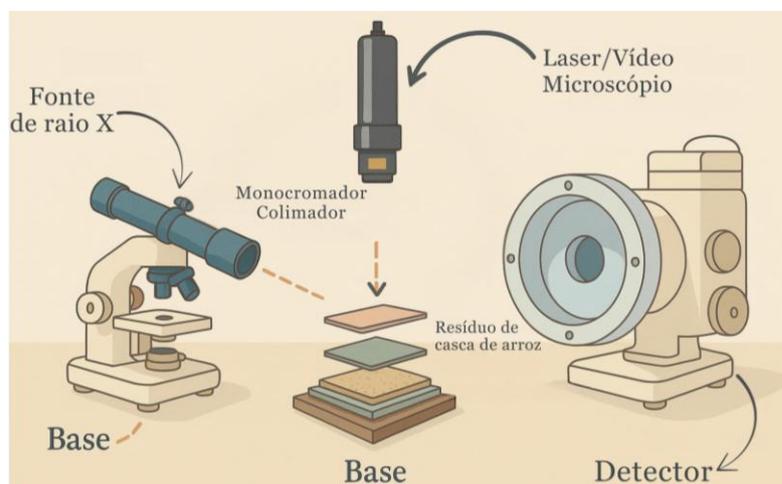
#### 4.2. DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX)

A difratometria de raios X (DRX) é uma técnica consolidada de caracterização estrutural utilizada para investigar a organização atômica e o grau de cristalinidade em materiais sólidos. Essa técnica baseia-se na interação da radiação eletromagnética de comprimento de onda compatível com distâncias interatômicas ( $\sim 1 \text{ \AA}$ ) entre os átomos, os quais se encontram organizados periodicamente no interior de materiais cristalinos. Quando o feixe de raios X incide sobre um arranjo cristalino (como o ilustrado na Figura 9), ocorre espalhamento coerente dos raios, que podem sofrer interferência construtiva sob certas condições geométricas, formando um padrão de difração, que é característico para cada fase cristalina. Esse fenômeno é descrito pela lei de Bragg (Equação 1):

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (1)$$

Onde  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação incidente,  $d$  é a distância entre planos cristalinos,  $\theta$  o ângulo de incidência e  $n$  um número inteiro (Callister, 2006; Napolitano et al., 2007). Na identificação das fases cristalinas presentes no material, utilizam-se bancos de dados cristalográficos, como o JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) ou o ICDD (International Centre for Diffraction Data).

Figura 9- Componentes básicos de um equipamento de DRX.



Fonte: Adaptado de Estrada et al., 2005.

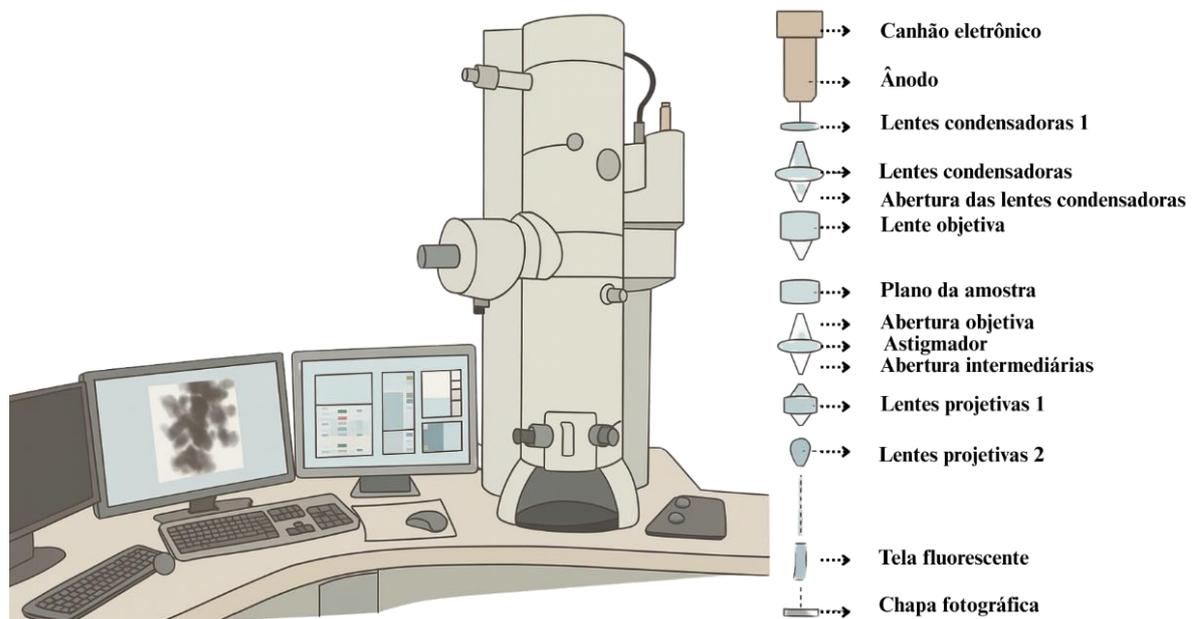
Em contraste com os materiais cristalinos, os materiais amorfos não apresentam uma estrutura periódica de longo alcance. Isso significa que seus átomos estão dispostos de forma desordenada, sem formar planos cristalinos definidos que possam satisfazer as condições da equação de Bragg. Como resultado, os padrões de DRX de materiais amorfos não exibem picos de difração nítidos e bem definidos, característicos das fases cristalinas, mas sim uma banda larga, também chamada de halo amorfo. Esses halos correspondem a correlações estatísticas de curto alcance entre os átomos, indicando alguma organização local, porém sem repetição periódica ao longo do material.

#### 4.3.MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET)

A Microscopia Eletrônica de Transmissão representa uma das técnicas mais poderosas para a caracterização avançada de materiais em escala microestrutural. Baseada nos princípios da mecânica quântica e da interação elétron-matéria, esta técnica permite a visualização direta da estrutura interna dos materiais com resolução sem precedentes. O fundamento físico da MET está na dualidade onda-partícula dos elétrons, descrita pela equação de Broglie, onde elétrons acelerados em altas tensões (tipicamente entre 60-300 kV) comportam-se como ondas com comprimentos de onda extremamente curtos (da ordem de picômetros) (Padilha; Ambrozio Filho, 2004).

A Figura 10 apresenta os componentes básicos do microscópio eletrônico de transmissão (MET). O sistema básico consiste em três componentes principais: a fonte de elétrons, as lentes eletromagnéticas e o sistema de detecção. O feixe de elétrons pode ser gerado por emissão termiônica (utilizando filamentos de tungstênio ou hexaboreto de lantânio) ou por emissão de campo (FEG, utilizando uma agulha de tungstênio e campos elétricos de alta intensidade). As lentes eletromagnéticas focalizam e direcionam o feixe de elétrons, que interage com a matéria, gerando múltiplos sinais, como elétrons transmitidos, raios X e elétrons difratados. Esses sinais, que contêm informações sobre a estrutura e composição do material (Padilha; Ambrozio Filho, 2004), são coletados por diferentes detectores, localizados próximo à amostra. Para os ensaios de MET, a amostra é posicionada no caminho do feixe e deve ser preparada com espessura inferior a 100 nm para permitir a transmissão dos elétrons.

Figura 10- Componentes básicos de um equipamento de microscopia eletrônica de transmissão.

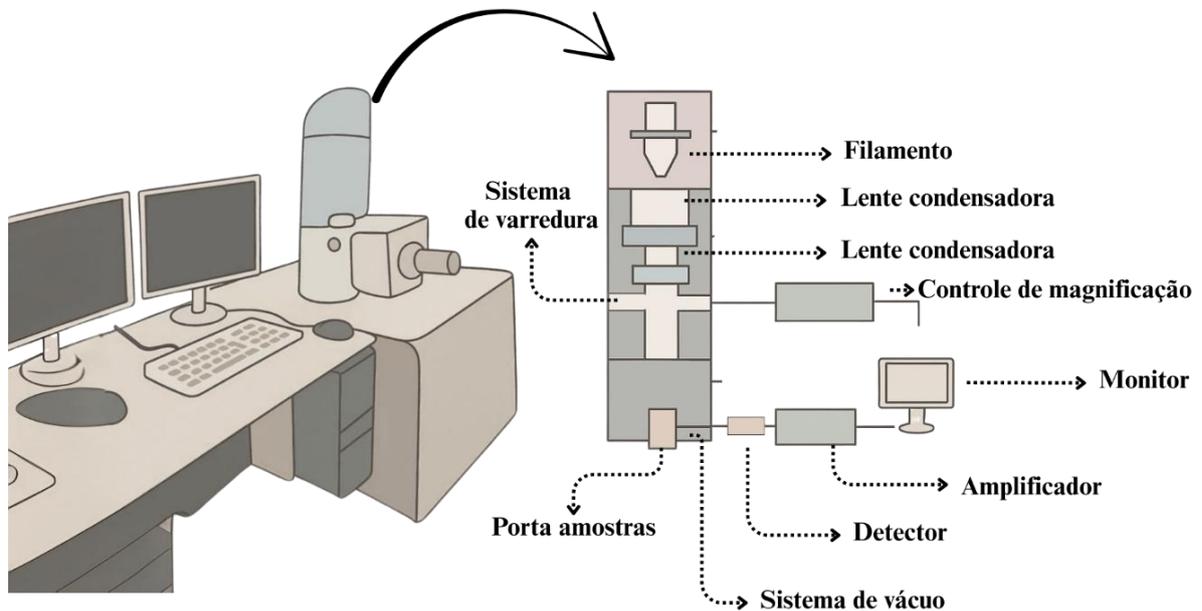


Fonte: Adaptado de Fernando, 2021.

#### 4.4.MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) E ESPECTROSCOPIA DE RAIOS X POR DISPERSÃO DE ENERGIA (EDS)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma técnica amplamente empregada na caracterização de materiais devido à sua capacidade de gerar imagens de alta resolução da superfície das amostras. Seu princípio baseia-se na interação entre um feixe focalizado de elétrons, acelerado a tensões tipicamente entre 1-30 kV, e a superfície da amostra (Figura 11). A colisão dos elétrons primários com os átomos da amostra gera diferentes sinais, sendo os elétrons secundários (SE) responsáveis pela formação de imagens topográficas e os elétrons retroespalhados (BSE) úteis para contrastes de composição. A emissão de raios X, por sua vez, permite a identificação dos elementos químicos presentes por meio da espectroscopia de dispersão de energia (EDS), frequentemente acoplada ao MEV (Anina Dedavid; Isse Gomes; Machado, 2007; Padilha; Ambrozio Filho, 2004).

Figura 11- Componentes básicos de um equipamento de MEV.



Fonte: Adaptado de Dias, 2019.

Entre as principais aplicações do sistema MEV-EDS, destacam-se: (i) avaliação da homogeneidade dos filmes poliméricos; (ii) identificação de defeitos superficiais que podem comprometer a proteção anticorrosiva; (iii) verificação da distribuição espacial das nanopartículas; e (iv) análise da morfologia em interfaces críticas. A técnica é especialmente útil em materiais poliméricos, cerâmicos e metálicos, permitindo observar a microestrutura em escalas micrométricas e nanométricas. Quando combinado ao sistema de EDS, amplia-se a capacidade de caracterização, possibilitando a identificação qualitativa e semiquantitativa de elementos presentes na superfície analisada. No entanto, é importante ressaltar que o EDS possui limitações na detecção de elementos leves, como hidrogênio, carbono e oxigênio, sendo mais eficaz para elementos de maior número atômico. Ainda assim, a combinação MEV/EDS constitui uma ferramenta valiosa na ciência dos materiais, fornecendo informações complementares sobre morfologia e composição elementar em diferentes contextos de aplicação.

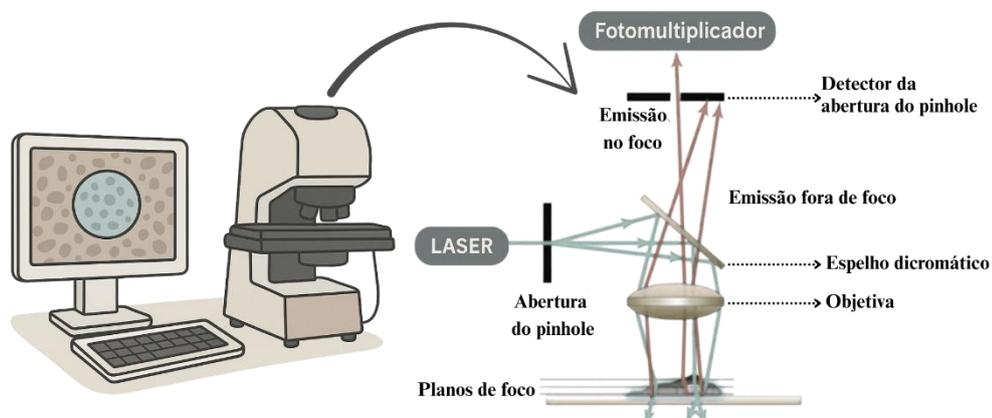
#### 4.5. MICROSCOPIA CONFOCAL A LASER (LSCM)

A microscopia confocal laser representa uma evolução significativa da microscopia óptica tradicional, permitindo a obtenção de imagens tridimensionais de alta resolução com capacidade de seccionamento óptico. O princípio fundamental desta técnica baseia-se na

utilização de um sistema de pinhole (orifício de diâmetro controlado) que atua como filtro espacial, bloqueando a luz proveniente de planos fora de foco e permitindo que apenas o sinal do plano focal atinja o detector. Esse arranjo óptico proporciona imagens com nitidez e contraste superiores, além de possibilitar a reconstrução tridimensional precisa da topografia da amostra (Oliveira, 2012).

O sistema básico de um microscópio confocal é composto por quatro componentes principais: uma fonte de luz laser monocromática que fornece iluminação intensa e coerente; um conjunto de filtros ópticos e espelhos dicróicos para seleção precisa do comprimento de onda; um sistema de varredura ponto a ponto que pode ser realizado por espelhos galvanométricos ou por movimento do estágio da amostra; e um detector fotomultiplicador altamente sensível que podem ser vistos na Figura 12. A operação do equipamento envolve a aquisição sequencial de imagens em diferentes planos focais (z-stack), que são posteriormente processadas por software especializado para gerar reconstruções 3D da superfície (Oliveira, 2012).

Figura 12- Componentes básicos de um equipamento de microscopia confocal a laser.



Fonte: Adaptado de Oliveira, 2012.

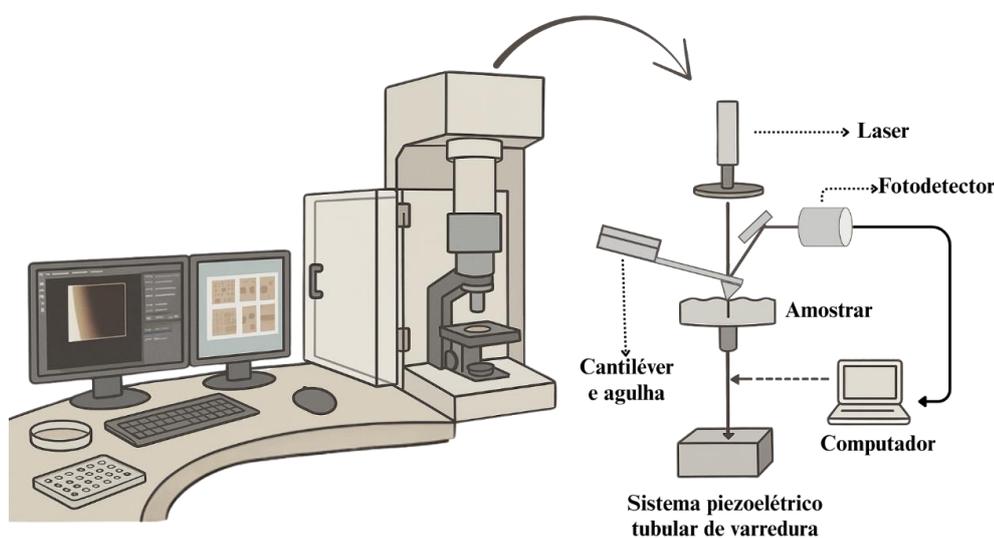
Na caracterização de materiais, especialmente no estudo de filmes finos e revestimentos funcionais, a microscopia confocal oferece vantagens significativas, permitindo medições quantitativas de rugosidade superficial com resolução vertical na faixa de nanômetros, fornecendo parâmetros essenciais como a rugosidade média ( $R_a$ ), a raiz quadrática média das alturas ( $R_q$ ) e a rugosidade máxima ( $R_z$ ). Estes dados são particularmente relevantes para correlacionar a morfologia superficial com propriedades funcionais como molhabilidade, resistência à corrosão e desempenho como barreira.

#### 4.6.MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA

A Microscopia de Força Atômica (AFM) representa uma das técnicas mais versáteis para caracterização de materiais em nanoescala, permitindo a investigação detalhada de propriedades topográficas, mecânicas e funcionais de superfícies. Desenvolvida como uma evolução do Microscópio de Tunelamento (STM), a técnica AFM superou a principal limitação do STM ao permitir o estudo de qualquer tipo de material, independentemente de sua condutividade elétrica. O princípio de funcionamento baseia-se na detecção precisa das forças interatômicas entre uma ponta extremamente afiada (com raio de curvatura na faixa de 5 a 20 nm) e a superfície da amostra, fornecendo imagens tridimensionais com resolução atômica em condições ideais (Bajpai; Bhatt; Katare, 2016; Herrmann et al., 1997).

O sistema básico de um AFM consiste em quatro componentes principais interligados: uma sonda micrométrica composta por um cantilever (alavanca) com constante de mola conhecida (tipicamente entre 0,01 e 100 N/m) e uma ponta nanométrica; um sofisticado sistema de detecção óptica que utiliza um laser de diodo e um fotodetector de quatro quadrantes para medir deflexões do cantilever com precisão subnanométrica; um sistema de posicionamento piezoelétrico que permite movimentos controlados com resolução abaixo de 0,1 nm; e um sistema computacional avançado para controle dos parâmetros de operação e processamento dos dados adquiridos que podem ser vistos na Figura 13. Durante a operação, as interações entre a ponta e a superfície - que podem incluir forças de van der Waals, forças capilares, ligações químicas ou repulsão eletrostática - causam deflexões no cantilever que são convertidas em sinais elétricos proporcionais à força aplicada (Butt; Cappella; Kappl, 2005).

Figura 13- Componentes básicos de um equipamento de AFM.



Fonte: Adaptado de Herrmann et al., 1997.

Entre os parâmetros quantitativos que o AFM pode fornecer, destacam-se a rugosidade superficial (Ra e Rq), calculada como o desvio médio das irregularidades em relação a um plano de referência; a assimetria do perfil (Sk), que indica a predominância de picos ou vales na topografia; e a curtose (K), que descreve a "agudez" da distribuição de alturas. Estes parâmetros são fundamentais para correlacionar a microestrutura superficial com propriedades funcionais como molhabilidade, adesão e resistência à corrosão. Além da topografia, técnicas avançadas de AFM permitem mapear propriedades mecânicas locais (módulo elástico, dureza, energia de adesão) através de medidas de força-volume, e propriedades elétricas (condutividade, potencial de superfície) ou magnéticas em variações especializadas da técnica.

#### 4.7. ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

A Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) é uma técnica analítica poderosa baseada na interação da radiação eletromagnética na região do infravermelho (4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ ) com os momentos dipolares das ligações químicas presentes na amostra. Quando uma molécula é irradiada com luz infravermelha, ocorre a absorção de energia em frequências específicas que correspondem às energias vibracionais características de suas ligações químicas. O princípio físico fundamental da técnica baseia-se na lei de Beer-Lambert (Equação 2), que estabelece uma relação linear entre a absorbância (A), o coeficiente de absorção molar ( $\epsilon$ ), a concentração (c) e o caminho óptico (l). (Amir; Oghli, 2023).

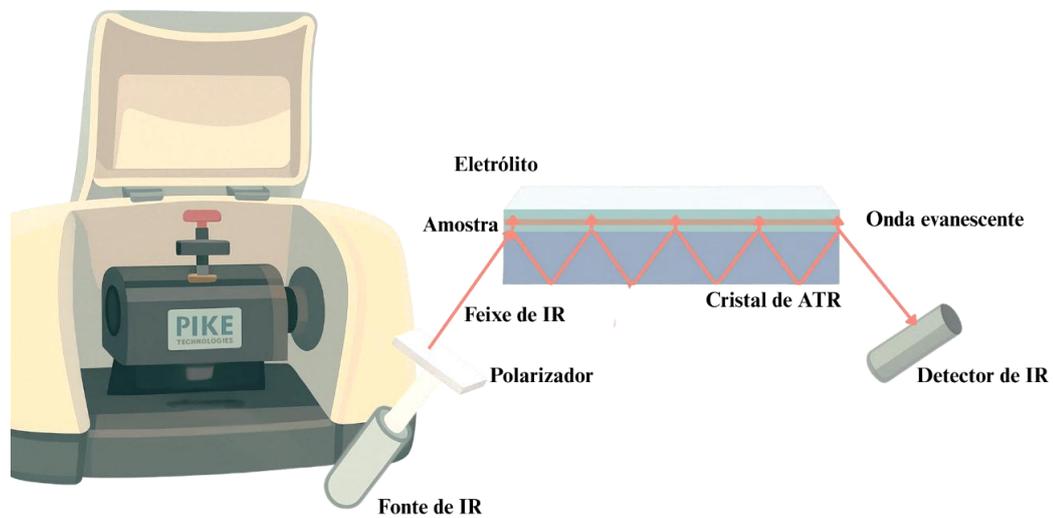
$$A = \epsilon \cdot c \cdot l \quad (2)$$

O espectrômetro FTIR moderno opera segundo o princípio do interferômetro de Michelson, onde um feixe de luz infravermelha é dividido em dois caminhos ópticos por um divisor de feixe. Um dos feixes é refletido por um espelho fixo, enquanto o outro é refletido por um espelho móvel. A recombinação desses feixes gera um padrão de interferência (interferograma) que contém informações sobre todas as frequências simultaneamente. A aplicação da transformada de Fourier a este interferograma converte os dados do domínio do tempo para o domínio da frequência, gerando o espectro de infravermelho convencional (Stuart, 2004).

A técnica de reflectância total atenuada (ATR) acoplada à espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) revolucionou a análise de materiais poliméricos, tornando-se um método indispensável para caracterização química de superfícies e interfaces.

Diferentemente dos métodos tradicionais de transmissão, a ATR-FTIR baseia-se no fenômeno de onda evanescente que ocorre quando a radiação infravermelha é totalmente refletida na interface entre um cristal óptico de alto índice de refração (como diamante, germânio ou ZnSe) e a amostra de menor índice de refração (Figura 14). Este princípio físico permite a obtenção de espectros de alta qualidade com preparo mínimo de amostra, sendo particularmente adequado para filmes finos, materiais opacos ou amostras que são difíceis de preparar na forma convencional para FTIR (Subramanian; Rodriguez-Saona, 2009).

Figura 14- Princípios básicos de funcionamento de um equipamento de FTIR-ATR.



Fonte: Adaptado de Souza et al. 2021.

O princípio fundamental do sistema ATR consiste em um cristal óptico onde ocorre a reflexão interna total. Quando o feixe de infravermelho incide no cristal com um ângulo maior que o ângulo crítico ( $\theta_c = \arcsen(n_2/n_1)$ ), onde  $n_1$  é o índice de refração do cristal e  $n_2$  da amostra, forma-se uma onda evanescente que penetra na amostra numa profundidade característica, tipicamente entre 0,5 a 5 micrômetros, dependendo do comprimento de onda da radiação, dos índices de refração dos materiais e do ângulo de incidência. Esta penetração superficial é descrita pela Equação (3):

$$dp = \lambda/[2\pi n_1(\sen^2\theta - (n_2/n_1)^2)]^{0.5} \quad (3)$$

Onde  $\lambda$  é o comprimento de onda e  $\theta$  o ângulo de incidência. A absorção desta onda evanescente pela amostra gera o espectro característico, que embora semelhante ao de

transmissão, apresenta diferenças nas intensidades relativas das bandas que devem ser consideradas na interpretação (Subramanian; Rodriguez-Saona, 2009).

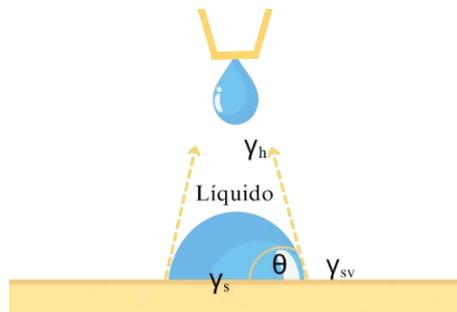
#### 4.8. TESTE DE MOLHABILIDADE

No estudo de filmes anticorrosivos, a molhabilidade e o ângulo de contato fornecem parâmetros importantes para caracterização de superfícies, onde as leis da termodinâmica se manifestam através da variação da energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ ) do sistema. Quando uma gota d'água entra em contato com uma superfície (Figura 15), seu formato resulta do equilíbrio entre forças de coesão (que mantêm a gota unida) e forças de adesão (que a atraem para a superfície). Esse equilíbrio é descrito pela equação de Young-Dupré (Equação 4), que relaciona as tensões superficiais entre sólido-vapor ( $\gamma_{sv}$ ), sólido-líquido ( $\gamma_{sl}$ ) e líquido-vapor ( $\gamma_{lv}$ ) (Barrera et al., 2025; Luz; Ribeiro; Pandolfelli, 2008).

$$\gamma_{sv} = \gamma_{sl} + \gamma_{lv} \cdot \cos\theta \quad (4)$$

A equação 4 demonstra como o ângulo de contato ( $\theta$ ) emerge do balanço energético: quanto maior a adesão, menor o  $\theta$  diminui e mais a gota se espalha; por outro lado, quando a coesão prevalece,  $\theta$  aumenta e a gota se contrai. Assim, valores de  $\theta > 90^\circ$  indicam baixa energia superficial (comportamento hidrofóbico), enquanto  $\theta < 90^\circ$  denota alta energia superficial (comportamento hidrofílico).

Figura 15- Esquema de interpretação de dados para o teste da gota séssil.



Fonte: Autor, 2025.

A condição ideal de  $\theta = 180^\circ$ , prevista para superfícies perfeitamente lisas, homogêneas e rígidas, não é observada experimentalmente devido à existência de microtexturas e heterogeneidades químicas, que transformam cada superfície em um sistema único. Nesse

contexto, os modelos de Wenzel e Cassie-Baxter atuam como ferramentas para interpretar essas complexidades (Ucar et al., 2011).

Para complementar a caracterização termodinâmica, a energia superficial ( $\gamma_s$ ) dos filmes foi estimada através da função modificada de Young-Dupré, dada pela Equação (5) utilizando o valor conhecido da tensão superficial da água destilada ( $\gamma_{lv} = 72,8 \times 10^{-3} \text{ N/m}$  a  $25^\circ\text{C}$ ) e os ângulos de contato médios ( $\theta$ ) obtidos experimentalmente.

A equação aplicada:

$$\gamma_s = \frac{\gamma_{lv}(1+\cos\theta)^2}{4} \quad (5)$$

onde:

- $\gamma_s$  = Energia superficial do sólido ( $\text{mJ/m}^2$ )
- $\gamma_{lv}$  = Tensão superficial líquido-vapor da água ( $\text{N/m}$ )
- $\theta$  = Ângulo de contato médio entre a superfície sólida e a tangente à superfície da gota na linha de contato.

#### 4.9. TESTE DE ADESIVIDADE

A adesão de filmes poliméricos a substratos metálicos constitui uma propriedade crítica que determina o desempenho e durabilidade de revestimentos protetivos. Do ponto de vista termodinâmico, assim como ocorre na molhabilidade, a adesão resulta do equilíbrio entre as energias superficiais do filme, do substrato e do ambiente, conforme descrito pela equação de Young-Dupré (Luz; Ribeiro; Pandolfelli, 2008).

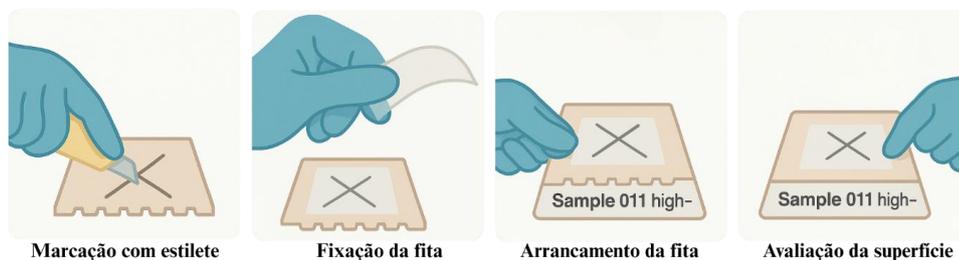
O método tape-test, também conhecido como teste de adesão por fita, baseia-se nos princípios da mecânica da fratura aplicada a interfaces. Quando uma fita adesiva é aplicada e subsequentemente removida da superfície do filme (Figura 16), a energia necessária para provocar a delaminação está relacionada com o trabalho de adesão ( $W_a$ ) entre o filme e o substrato, que pode ser expresso pela Equação (6):

$$W_a = \gamma_f + \gamma_s - \gamma_{fs} \quad (6)$$

onde  $\gamma_f$  e  $\gamma_s$  representam as energias superficiais do filme e do substrato, respectivamente, e  $\gamma_{fs}$  é a energia da interface entre eles. A norma ASTM D3359 padroniza este método, estabelecendo protocolos para aplicação da tensão e critérios para avaliação dos danos,

tornando-o amplamente aceito para avaliação comparativa de sistemas revestidos (ASTM-D3359-22, 2022).

Figura 16- Procedimento para realização do teste de adesão (Tape-Test).



Fonte: Autor, 2025.

A análise quantitativa dos resultados do tape-test considera tanto a área de filme removida quanto o modo de falha observado. Falhas adesivas (na interface filme-substrato) indicam incompatibilidade termodinâmica ou preparação inadequada do substrato, enquanto falhas coesivas (dentro do filme) sugerem limitações na resistência mecânica do próprio revestimento.

A relevância do tape-test no desenvolvimento de filmes anticorrosivos reside em sua capacidade de simular, de maneira controlada, os esforços mecânicos que o revestimento sofrerá em serviço, como impactos, abrasão ou tensões térmicas. A adesão adequada é pré-requisito para que o filme mantenha sua integridade e propriedades protetoras ao longo do tempo, impedindo a penetração de espécies corrosivas na interface.

#### 4.10. DESEMPENHO DOS FILMES FRENTE A AMBIENTES CORROSIVOS

O estudo do comportamento de materiais frente à corrosão é essencial para o desenvolvimento de sistemas de proteção eficazes, especialmente em aplicações industriais que envolvem estruturas metálicas sujeitas a ambientes agressivos. Dentre os métodos empregados para avaliar a eficiência de recobrimentos protetores, os ensaios de exposição direta em soluções corrosivas têm se mostrado eficientes, por simular condições reais de uso e permitir a observação da degradação ao longo do tempo (Revie; Uhlig, 2008).

A exposição de amostras metálicas a soluções contendo cloreto de sódio (NaCl) a 3,5% é amplamente utilizada para simular ambientes marinhos, devido à alta agressividade dessa solução e à sua capacidade de promover reações típicas da corrosão do aço carbono (Braga; Blumtritt, 1993). Durante esse tipo de ensaio, podem ser monitoradas tanto a perda de massa

quanto aspectos visuais da superfície metálica, como a formação de produtos de corrosão, descascamento do filme e alterações morfológicas.

A perda de massa é uma técnica consagrada na quantificação da taxa de corrosão, sendo baseada na diferença entre a massa inicial e final do substrato após a remoção cuidadosa dos produtos de corrosão (ASTM G1-03, 2017). Essa abordagem permite uma avaliação direta da degradação sofrida pelo metal, possibilitando comparações quantitativas entre diferentes tratamentos superficiais. Além disso, o uso de microscopia ótica como ferramenta complementar permite acompanhar a evolução da superfície ao longo da exposição, fornecendo subsídios qualitativos sobre a eficiência das barreiras protetoras (Rios et al., 2014).

#### 4.11. TESTES ELETROQUÍMICOS

Buscando avaliar a eficiência dos filmes protetores, a espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) destaca-se por sua capacidade de analisar, de forma não destrutiva, mecanismos de transporte de carga, propriedades dielétricas e a integridade da interface filme/substrato ao longo do tempo. O teste é realizado por meio da aplicação de um potencial de pequena amplitude (geralmente entre 5 e 10 mV) com frequência variando de MHz a mHz. A resposta do sistema em corrente permite determinar a impedância complexa, dada pela Equação (7):

$$Z(\omega) = \frac{V_t}{I_t} \quad (7)$$

A partir da qual se extraem informações sobre os processos resistivos e capacitivos que ocorrem na superfície metálica recoberta (Randolfo et al., 2023).

Para sistemas ideais, a representação de Nyquist resulta em um semicírculo perfeito, associado a uma única constante de tempo. No entanto, filmes poliméricos como os de PVA/CCA usualmente apresentam respostas não ideais, refletindo a heterogeneidade estrutural, defeitos, poros e dispersões de relaxação associadas à fase inorgânica.

Para descrever esse comportamento, modelos elétricos equivalentes incorporam elementos como o elemento de fase constante (CPE), cujos parâmetros refletem tanto a capacidade dielétrica do filme quanto sua morfologia interna. A impedância do CPE é expressa pela Equação (8):

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Q(i\omega)^\psi}, \quad (8)$$

Onde  $Q$  representa um coeficiente empírico e  $\psi$  (entre 0 e 1) indica a dispersão dos tempos de relaxação. Assim, a Equação (9) generalizada:

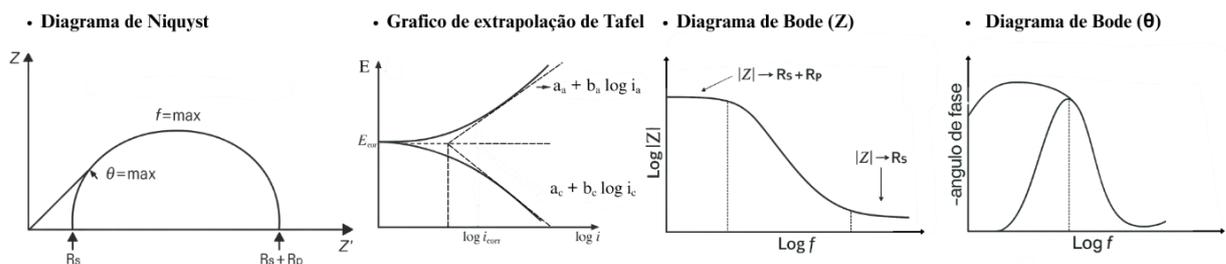
$$Z^* = \frac{R}{1+(i\omega RC)^\psi} \quad (9)$$

Fornecer um arcabouço para ajustar sistemas reais, como os filmes poliméricos com carga inorgânica incorporada (Lazanas; Prodromidis, 2023; Macedo, 2003).

Além da EIS, outras técnicas eletroquímicas complementam a análise do desempenho anticorrosivo. O potencial de circuito aberto (OCP) oferece um diagnóstico preliminar da tendência termodinâmica à corrosão: potenciais mais nobres indicam menor propensão à oxidação espontânea. As curvas de polarização potenciodinâmica (ou voltametria de varredura linear) fornecem parâmetros cinéticos importantes como o potencial de corrosão ( $E_{corr}$ ), densidade de corrente de corrosão ( $I_{corr}$ ) e as constantes de Tafel ( $\beta_a, \beta_c$ ), os quais permitem estimar diretamente a taxa de corrosão (Mello, 2011).

Os diagramas de EIS (Figura 17) auxiliam na interpretação dos resultados. O diagrama de Nyquist apresenta a impedância imaginária ( $Z''$ ) em função da real ( $Z'$ ), onde semicírculos em altas frequências estão associados à resistência do filme protetor ( $R_f$ ), e em baixas frequências à resistência de transferência de carga ( $R_{ct}$ ) na interface filme/metal. O diagrama de Bode, por sua vez, permite visualizar a magnitude da impedância ( $|Z|$ ) e o ângulo de fase ( $\phi$ ) em função da frequência, evidenciando regiões com comportamento resistivo, capacitivo ou transitório. Filmes eficazes mostram elevado  $|Z|$  e ângulos de fase próximos de  $90^\circ$  em baixas frequências ( $< 0,1$  Hz), sugerindo barreiras altamente isolantes e estáveis (Mei et al., 2018).

Figura 17- Diagramas eletroquímicos típicos: Nyquist, extrapolação de Tafel e Bode, utilizados para análise da resistência à corrosão e comportamento eletroquímico de revestimentos.



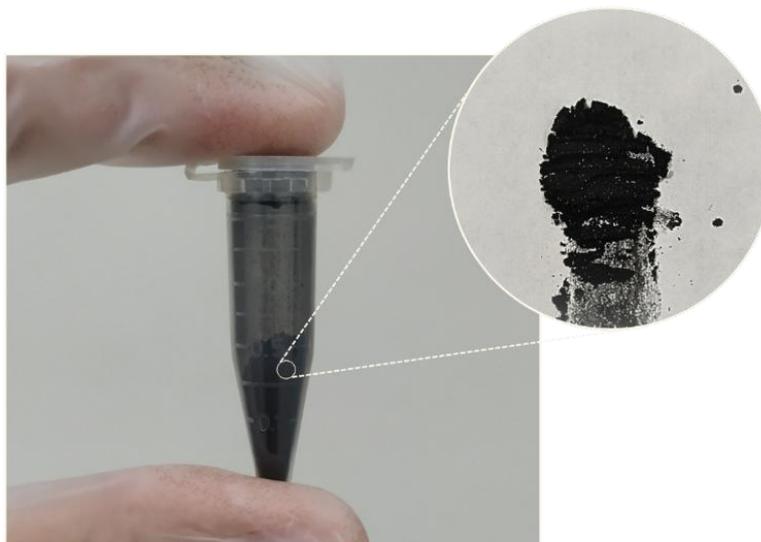
Fonte: Adaptado de Vasques, 2016.

## 5. MATERIAIS E MÉTODOS

### 5.1. OBTENÇÃO DA CINZA DA CASCA DE ARROZ

A cinza da casca de arroz (CCA) utilizada neste estudo foi obtida por Almeida e colaboradores (2019), em colaboração com a UFPel/Pelotas. A casca de arroz in natura foi coletada na cidade de Capão do Leão, RS, Brasil. Inicialmente, o material foi seco em estufa a 105 °C por 24 horas para remoção da umidade e, em seguida, triturado utilizando moinho tipo Wiley (Modelo nº 2, Arthur H. Thomas, Philadelphia, EUA). Após a trituração, o material foi peneirado em malha de 1,0 mm. A pirólise rápida foi realizada a 700 °C em um forno tubular de leito fixo, sob fluxo de nitrogênio a 0,5 L/min por 10 minutos, com taxa de aquecimento de 100 °C/min. Após o processo de pirólise, a cinza obtida (apresentada na Figura 18) foi moída em almofariz de ágata e peneirada em peneira com malha de 100 mesh (Almeida et al., 2019).

Figura 18- Cinza da casca de arroz obtida através da pirólise rápida a 700 °C.



Fonte: Autor, 2025.

### 5.2. PREPARO DA SOLUÇÃO DE PVA E INCORPORAÇÃO DA CINZA DE CASCA DE ARROZ (CCA)

Primeiramente, uma solução polimérica de PVA a 10% em massa foi preparada, adicionando-se gradualmente o PVA (NEON, P.A.) em água destilada a 70 °C, sob agitação magnética em torno de 600 rpm. A completa dissolução foi observada após 7 horas.

Foram realizados testes exploratórios visando avaliar o método de dispersão da cinza da casca de arroz (CCA) na solução polimérica de PVA. Inicialmente, foi testada a dispersão de 40% (m/m) de CCA na solução com 10% de PVA, utilizando ultrassom de ponta (Ultrasonic Processor – modelo VCX 750, Sonics & Materials Inc.). No entanto, observou-se rápida decantação das partículas. Ao aumentar-se a concentração de PVA para 20%, o aumento da viscosidade dificultou a atuação eficiente do ultrassom, comprometendo a homogeneização da mistura. Além disso, considerou-se que o uso prolongado de ultrassom de ponta poderia romper as cadeias poliméricas do PVA, de modo que optou-se por substituir o método de sonicação por agitação magnética convencional, utilizando um agitador da marca Kansi, e testando-se inicialmente uma proporção de 40% (m/m) de CCA em 10% em massa de PVA. Essa abordagem resultou em uma suspensão mais homogênea e estável. Para verificar a viabilidade de usar concentrações menores, foi realizado também um teste com 40% de CCA em 5% de PVA, com homogeneização por agitação magnética. Essa formulação apresentou boa estabilidade, demonstrando que a agitação magnética garante boa dispersão mesmo com viscosidade reduzida da suspensão, porém os filmes com 5% de PVA não apresentaram uma boa conformação, quebrando ao serem retirados da placa petri.

A Tabela 3 apresenta as concentrações inicialmente testadas, o método de dispersão e a imagem do fundo do béquer, onde se observa um menor volume de material decantado quando a homogeneização é feita por agitação magnética. Desse modo, definiu-se a continuidade dos trabalhos com o método de agitação magnética para incorporação da CCA, realizada à temperatura ambiente, com rotação constante em torno de 600 rpm, por 10 minutos, conforme esquematizado na Figura 19. Suspensões contendo 0, 5, 10, 20, 30 e 40% em massa de CCA nas soluções com diferentes concentrações de PVA foram preparadas seguindo essa metodologia.

Tabela 3- Testes exploratórios realizados para definição do método de preparo. Observa-se um menor volume de material decantado quando a homogeneização é feita por agitação magnética.

Concentração da solução de PVA (% m/v)	Método de dispersão	Fundo do becker
10	Ultrassom de ponta	
20	Ultrassom de ponta	-
10	Agitação magnética	
5	Agitação magnética	

Fonte: Autor, 2025.

Figura 19- Metodologia de preparo das soluções com 10% em massa de PVA e incorporação das diferentes concentrações de CCA na solução polimérica.



Fonte: Autor, 2025.

A viscosidade das soluções de PVA, com e sem CCA, foi medida em um reômetro Brookfield modelo RVDV-II+P (tensão 115V, frequência 50/60Hz, potência 30VA), equipado com um spindle de medição adequado (Figura 20). As medições foram realizadas em taxas de cisalhamento variando de 5 a 100 rpm, sob temperatura controlada de  $25 \pm 1$  °C. Os valores completos de viscosidade (em cP) e porcentagens de retenção foram registrados para todas as rotações.

Figura 20- Aparato utilizado para medidas de viscosidade das soluções com diferentes concentrações de CCA.



Fonte: Adaptado de Gemini BV, 2025.

### 5.3. PRODUÇÃO DE FILMES AUTOSSUSTENTÁVEIS DE PVA/CCA

A fim de realizar caracterizações estruturais e microestruturais do filme de PVA/CCA, filmes autossustentáveis foram produzidos pela técnica de casting, ilustrada na Figura 10. Neste processo, 5 mL da suspensão de PVA/CCA foi vertida em placa de Petri de vidro. Os filmes foram secos em uma câmara fechada, à temperatura ambiente por 48 horas. (Figura 21). Após a secagem, os filmes foram cuidadosamente removidos das placas de Petri e armazenados até o momento das análises. Foram produzidos filmes com proporções CCA/PVA de 0, 5, 10, 20, 30 e 40% em massa.

Figura 21- Filmes moldados em placas petri.



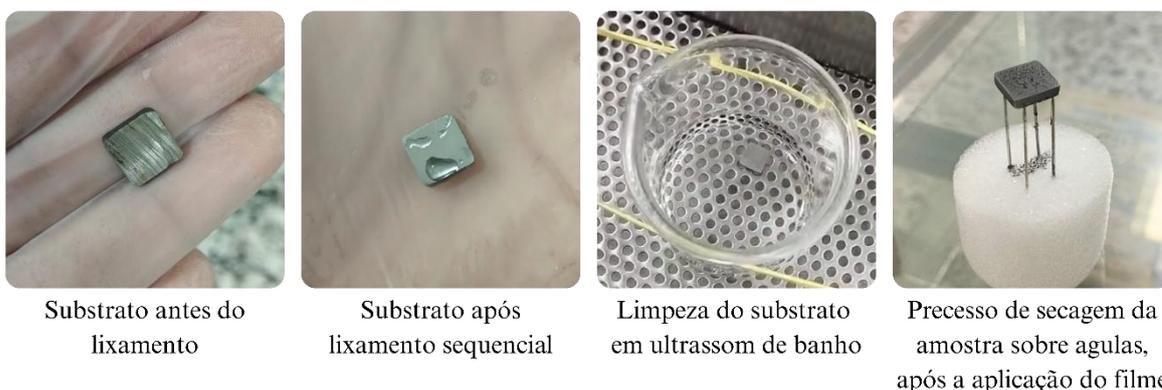
Fonte: Autor, 2025.

#### 5.4. PREPARAÇÃO DO SUBSTRATO E DEPOSIÇÃO DOS FILMES

Inicialmente, foi utilizado um tarugo de aço de liga ANSI 1020 com dimensões aproximadas de 94 x 94 mm, que foi seccionado em amostras com espessura aproximada de 20 mm. Após o corte, as superfícies das amostras foram regularizadas por lixamento sequencial, homogeneizando as seis faces do material e em seguida deu-se início com lixa de número 120 para nivelar as faces e as amostras foram submetidas a lixamento progressivo com lixas de número 120, 600, 800, 1000 e 1200, em cada face, incluindo as arestas, e voltando ao fim para a lixa 120 para garantir rugosidade a peça agora sem presença visível de óxido de ferro. Após o lixamento, as amostras foram cuidadosamente limpas em banho ultrassônico com álcool absoluto 99,3° INPM, durante 5 minutos, para remover resíduos particulados e quaisquer traços de contaminantes que impedissem a aplicação do filme.

Após a limpeza do substrato, as suspensões PVA/CCA foram cuidadosamente aplicadas por pincelamento em todas as faces e arestas dos substratos. Foi utilizado um pincel de cerdas macias, com o objetivo de formar uma fina camada superficial sobre o substrato. Esse procedimento visa garantir uma cobertura uniforme do material, essencial para a análise das propriedades anticorrosivas e a avaliação do desempenho do filme. Imagens do substrato e do filme aplicado são apresentadas na Figura 22.

Figura 22- Imagens do substrato e do filme, em diferentes etapas da preparação.



Fonte: Autor, 2025.

Considerando a grande suscetibilidade do aço SAE 1020 à oxidação, para cada amostra, a deposição do filme foi realizada imediatamente após a preparação do substrato. Esta abordagem visou minimizar a formação de óxidos de ferro antes da aplicação do filme, o que poderiam comprometer a integridade da superfície e influenciar os resultados de estudos subsequentes.

## 5.5. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS

### 5.5.1. Análise térmica diferencial/análise termogravimétrica (DTA/TG)

No presente trabalho, as medidas de DTA/TG foram realizadas no Condomínio de Laboratórios Multiusuário do Departamento de Ciência e Engenharia de Materiais (CLMDCEM), utilizando a cinza da casca de arroz obtida através da pirólise rápida a 700° C, buscando analisar comportamentos de variação de perda de massa, processos de degradação e reações térmicas durante o aquecimento controlado da CCA. As análises de DTA/TG foram conduzidas utilizando um equipamento STA 449 F3 Jupiter (Netsch), em modo simultâneo permitindo a análise combinada de DTA e TG, a uma taxa de aquecimento constante de 25°C/min, em um intervalo entre 25 e 1000°C em atmosfera de N<sub>2</sub> com vazão de 50 mL/min.

### 5.5.2. Difração de raios X (DRX)

Medidas de DRX foram realizadas no Condomínio de Laboratórios Multiusuário do Departamento de Ciência e Engenharia de Materiais (CLMDCEM) para verificar o estado de amorfização da CCA. Para essas medidas, a CCA foi peneirada diretamente sobre a porta-amostra de vidro, utilizando uma peneira metálica de abertura de 150 µm (malha 100 mesh), até ficar bem distribuída e nivelada. As medidas foram realizadas em difratômetro Shimadzu DRX 6000 com anodo rotatório, à temperatura ambiente, com radiação K $\alpha$  do cobre ( $\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$ ), tensão de 40 kV e corrente de 30 mA e filtro de Ni para remover a radiação K $\beta$ . Os difratogramas foram obtidos na faixa 2 $\theta$  de 10° a 60° em modo de varredura contínua, passo de 0,02° e taxa de 2°/min.

### 5.5.3. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

Análises de microscopia eletrônica de transmissão foram realizadas no Centro Multiusuário de Nanotecnologia da Universidade Federal do Sergipe (CMNano-UFS), utilizando um microscópio JEOL, modelo JEM 1400Plus, operando em 120 kV. As amostras foram suspensas em álcool isopropílico e dispersas com auxílio de ultrassom de ponta (modelo CP 505, potência máxima de 500 W, 20 kHz) por 3 minutos, operando a 100 W (20% da potência total). Após 30 minutos de repouso, 5,00 µL das dispersões foram pipetadas sobre telas de cobre recobertas com filme de carbono.

#### 5.5.4. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia de raios x por dispersão de energia (EDS)

Nesse trabalho, a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi associada à Espectroscopia de Raios X por Energia Dispersiva (EDS) para a caracterização dos filmes, combinando análise morfológica de alta resolução com identificação química elementar. Análises de MEV e EDS foram realizadas no Centro Multiusuário de Nanotecnologia da Universidade Federal do Sergipe (CMNano-UFS), utilizando os filmes preparados por casting, como descrito no item 4.3. Após a remoção das placas, a região central de cada filme foi cortada e fixada em fita de carbono para expor a seção transversal. Para as análises de MEV, as amostras foram metalizadas com prata por 200 segundos. O microscópio (JEOL JSM-6510LV) foi operado em tensão de 10 kV em modo elétrons secundários (SEI), largura de feixe (spot size - SS) de 25 e 30, com ampliações de 0,1k, 0,5k, 1k, 2,5k, 5k e 10k vezes. As análises de EDS foram realizadas em amostras não recobertas, com detecção dos raios X característicos emitidos pelos átomos de silício presentes na amostra.

#### 5.5.5. Microscopia confocal a laser (LSCM)

As análises foram realizadas no Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM), no Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNANO) (Proposta n° 20242545) utilizando um microscópio confocal de varredura a laser LSCM VK-X200 (Keyence). O equipamento utilizou um laser de comprimento de onda violeta (408 nm), e lentes com ampliações de 10, 50 e 150x, em amostras de substrato sem a aplicação do filme e com a aplicação de filmes contendo 5%, 10%, 20%, 30% e 40% de cinza de casca de arroz (CCA). Foram avaliadas amostras em duas condições: sem exposição prévia a solução e após aplicação em uma solução de 3,5% de NaCl, considerando tanto o substrato com filme aplicado quanto o substrato sem filme, em condições normais e sob exposição ao ambiente salino.

#### 5.5.6. Microscopia de força atômica (AFM)

As análises foram realizadas no Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM), no Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano) (Proposta n° 20241095), sendo realizada com um microscópio de força atômica Park systems NX10 no Laboratório de Microscopia de Força Atômica do LNNano. As amostras utilizadas foram o substrato com e sem a aplicação do filme com concentrações de 5,20 e 40% de massa de CCA adicionadas, em

condições normais e submetidos a exposição em solução de 3,5% de NaCl. O processo de imagem foi conduzido registrando varreduras de  $4096 \times 4096$  pixels cobrindo áreas de 5 e 15  $\mu\text{m}^2$ . A ponta foi operada em modo de contato, com uma frequência de acionamento de 250 kHz.

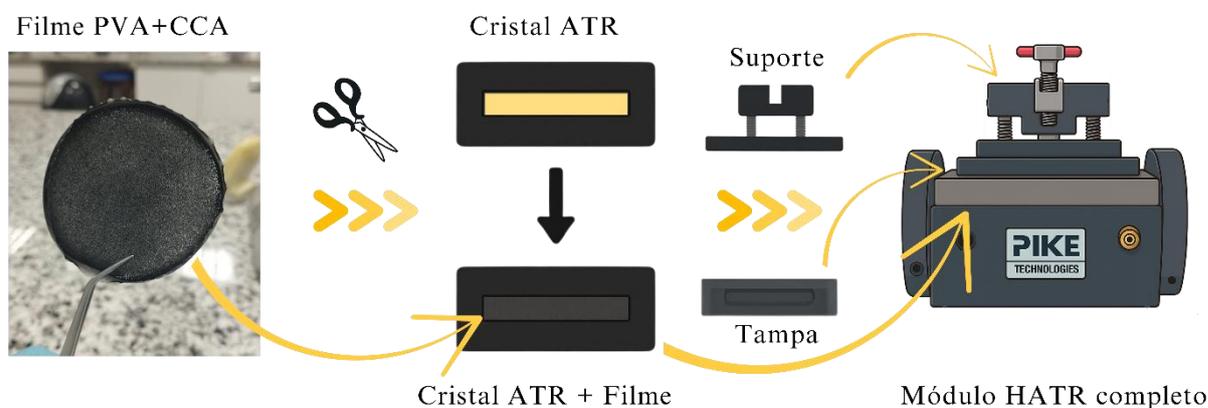
Além disso, uma técnica de microscopia de força atômica condutiva (C-AFM) foi utilizada para mapear simultaneamente a topografia e a condutividade elétrica das amostras. Essas análises foram realizadas em um AFM Park Systems NX10, utilizando uma ponta condutiva PPP-EFM com revestimento de Pt/Ir (75 kHz–2,8 N/m, raio de 25 nm), em atmosfera de  $\text{N}_2$  e condições ambientais controladas (<10% UR, 25°C). Durante a análise, uma tensão de polarização de 5 volts foi aplicada entre a ponta e uma amostra, permitindo especificidade de transporte de carga e condutividade com alta resolução em escala nanométrica.

#### 5.5.7. Espectroscopia no infravermelho com transformada de fourier (FTIR)

Medidas de FTIR foram realizadas no Sergipe Parque Tecnológico (SergipeTec) para identificar a interação entre a matriz de PVA e as partículas de CCA. Foi utilizado um espectrômetro PerkinElmer FT-IR Spectrum Two equipado com módulo HATR (Reflexão Total Atenuada Horizontal).

Foram utilizados os filmes produzidos por casting, cortados no tamanho da área de amostragem do módulo HATR. As medições foram realizadas na faixa de  $4000\text{ cm}^{-1}$  a  $650\text{ cm}^{-1}$ , com resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$  e 20 varreduras por amostra. A Figura 23 mostra a preparação da amostra e o aparato utilizado.

Figura 23- Procedimento de preparação de amostra para o módulo HATR.



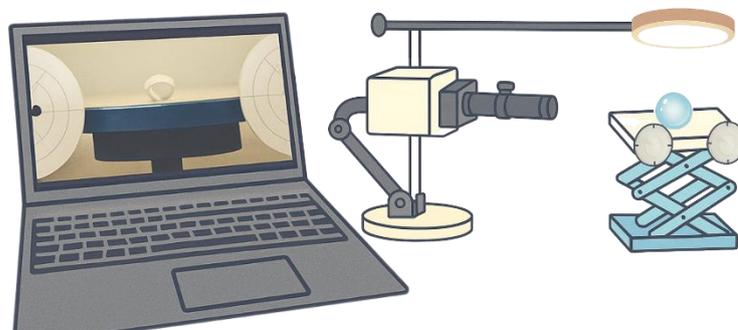
Fonte: Autor, 2025.

#### 5.5.8. Teste de molhabilidade

A caracterização da molhabilidade e propriedades superficiais dos filmes compósitos de PVA com e sem adição de CCA foi realizada através do método da gota sésil, uma técnica usada para medir interações sólido-líquido. O procedimento envolveu a deposição controlada de gotas de água destilada (200  $\mu\text{L}$ ) em oito pontos distintos de cada amostra, garantindo a representatividade estatística das medições. Os filmes, preparados por casting em placas de Petri, eram montados em lâminas de vidro com fita dupla face, assegurando superfícies planas e uniformes para análise.

O sistema de captura de imagens, representado esquematicamente na Figura 24, foi configurado com a câmera posicionada perpendicularmente à superfície da amostra, otimizando a precisão das medições angulares. As imagens dos perfis das gotas foram analisadas utilizando o software ImageJ com protocolos específicos para determinação do ângulo de contato. Este método permite a quantificação precisa da tangente à interface líquido-vapor no ponto de contato tríplice, fornecendo dados reproduzíveis sobre as propriedades de molhabilidade dos materiais.

Figura 24- Aparato experimental para obtenção de medidas de ângulo de contato.



Fonte: Autor, 2025.

#### 5.5.9. Teste de adesividade

Os testes foram realizados de acordo com a norma ASTM D3359, em amostras revestidas com PVA, com e sem CCA. Foram analisadas oito réplicas por concentração, totalizando 48 amostras. Após a secagem por sete dias em temperatura ambiente, uma fita adesiva transparente (tesa®) foi aplicada sobre o filme e posteriormente removida em um ângulo de 180° (ASTM-D3359-22, 2022).

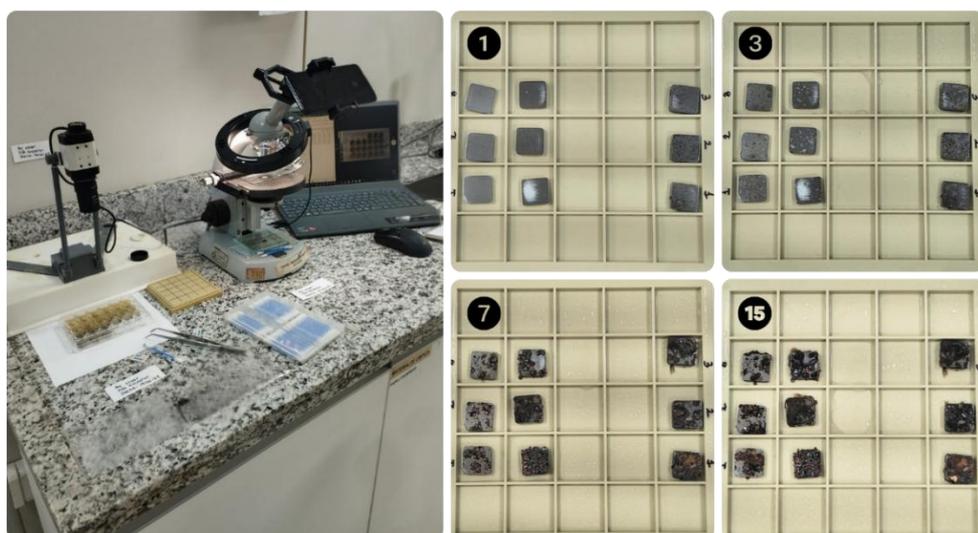
#### 5.5.10. Desempenho dos filmes frente a ambientes corrosivos

No presente estudo, o desempenho anticorrosivo de filmes de PVA contendo CCA foi avaliado por meio de exposição prolongada em solução de NaCl a 3,5%. Após períodos determinados de imersão e ao final de 15 dias, as amostras foram submetidas à limpeza padronizada com solução de Nital (98° álcool 99,2 e 2% de ácido nítrico em volume) e avaliação da perda de massa e variações dimensionais, com o objetivo de quantificar a eficiência da proteção conferida pelos recobrimentos, bem como entender a relação entre a concentração de CCA e a resistência à corrosão.

As dimensões das amostras de aço SAE 1020 foram medidas com um paquímetro com exatidão de 0,05 mm (altura, largura e espessura). Foram preparados substratos com filmes de PVA 0, 5, 10, 20, 30, e 40% de CCA. Cada amostra foi exposta separadamente a uma solução contendo 3,5% de NaCl, e análises microscópicas foram registradas em um microscópio ótico Carl Zeiss (magnificação de 40 e 125x) imediatamente após a imersão e após intervalos de 30 minutos, 1, 2, 3, 12, 24, 48 e 72 horas. Detalhes do ensaio podem ser vistos na Figura 25.

Após 15 dias, as amostras foram retiradas, lavadas com água destilada e auxílio de uma escova de cerdas macias, e por fim, o processo de limpeza com ultrassom de banho por 5 minutos e imersões em solução Nital por 20 minutos, repetindo o processo de limpeza em banho ultrassônico até que a peça apresentasse um aspecto homogêneo, sem a presença visível de óxidos de ferro em sua superfície. Por fim, as dimensões foram novamente medidas e a massa de cada amostra foi registrada para avaliar a perda de massa ao fim do processo.

Figura 25- Aparato para acompanhamento da evolução da corrosão em amostras de aço SAE 1020.



Fonte: Autor, 2025.

### 5.5.11. Testes eletroquímicos

Para os testes eletroquímicos, o substrato de aço SAE 1020 previamente limpo teve um fio de cobre soldado em uma de suas faces para garantir o contato elétrico entre o metal e o potenciostato. Em seguida, as amostras foram embutidas a frio com resina epóxi, após a cura, as superfícies expostas foram novamente lixadas (Figura 26), limpas e recobertas com o filme, conforme os procedimentos descritos para preparação do substrato e aplicação do revestimento.

Figura 26- Amostras de aço SAE 1020 soldadas e embutidas a frio com resina epóxi.



Fonte: Autor, 2025.

Foi utilizada como eletrólito uma solução simulando a salinidade da água do mar. Para sua preparação, água destilada à temperatura ambiente recebeu 3,5% em massa de cloreto de sódio (NaCl), mantido sob agitação magnética por 10 minutos a 600 RPM. O pH final das soluções com 3,5% de NaCl variou entre 4,94 e 5,20.

A fim de comparar o comportamento e as propriedades do substrato sem revestimento e revestido com filmes de PVA com diferentes concentrações de cinza de casca de arroz (CCA), foram realizados ensaios eletroquímicos em meio salino, para investigar processos como corrosão e transferência de carga. Todos os ensaios foram conduzidos em célula eletroquímica convencional de três eletrodos (Figura 27), utilizando-se o aço SAE 1020 como eletrodo de trabalho, uma haste de platina como contra-eletrodo e um eletrodo de Ag/AgCl como referência.

Figura 27- Modelos de preparação para realização de ensaios eletroquímicos.



Fonte: Autor, 2025.

Foram realizadas medições de OCP, curvas de polarização e EIS. As curvas de Tafel foram obtidas a partir do OCP, com variação de  $\pm 250$  mV e velocidade de varredura de 1 mV/s. Para o ensaio de EIS, a frequência foi variada entre  $10^4$  e  $10^{-2}$  Hz, com amplitude de 100 mV. Em todos os casos, foi mantido um tempo de estabilização do OCP de 60 minutos. O ensaio de OCP monitorou o comportamento eletroquímico espontâneo das amostras durante 3600 segundos em solução de NaCl a 3,5%, fornecendo informações sobre seu estado de equilíbrio. A polarização eletroquímica foi realizada com aplicação de variação de potencial de -1,5 V a 0 V, permitindo a extração de parâmetros como densidade de corrente de corrosão e potencial de passivação. Já a espectroscopia de impedância eletroquímica foi empregada para avaliar a resistência e a capacitância do sistema a partir de pequenas perturbações em corrente alternada, possibilitando a modelagem de processos interfaciais em nível molecular.

Para análise dos dados de EIS, utilizou-se a modelagem por circuitos elétricos equivalentes, com adoção do modelo  $R_s$ -( $R_p$ //CPE), onde,  $R_s$  representa a resistência da solução eletrolítica (resistência ôhmica),  $R_p$  e CPE estão associados à resistência e elemento de fase constante do filme. A impedância total do sistema é descrita pela Equação (10):

$$Z(\omega) = R_s + \frac{1}{\frac{1}{R_p} + Q(i\omega)^n} \quad (10)$$

Onde:

- $R_s$  é a resistência ôhmica da solução eletrolítica,
- $R_p$  é a resistência de polarização do filme,
- $Q$  é o parâmetro do CPE (em  $S \cdot s^n$ ),

- $N$  é o expoente de fase ( $0 \leq n \leq 1$ ),
- $i = (-1)^{1/2}$ ,
- $\omega$  é a frequência angular.

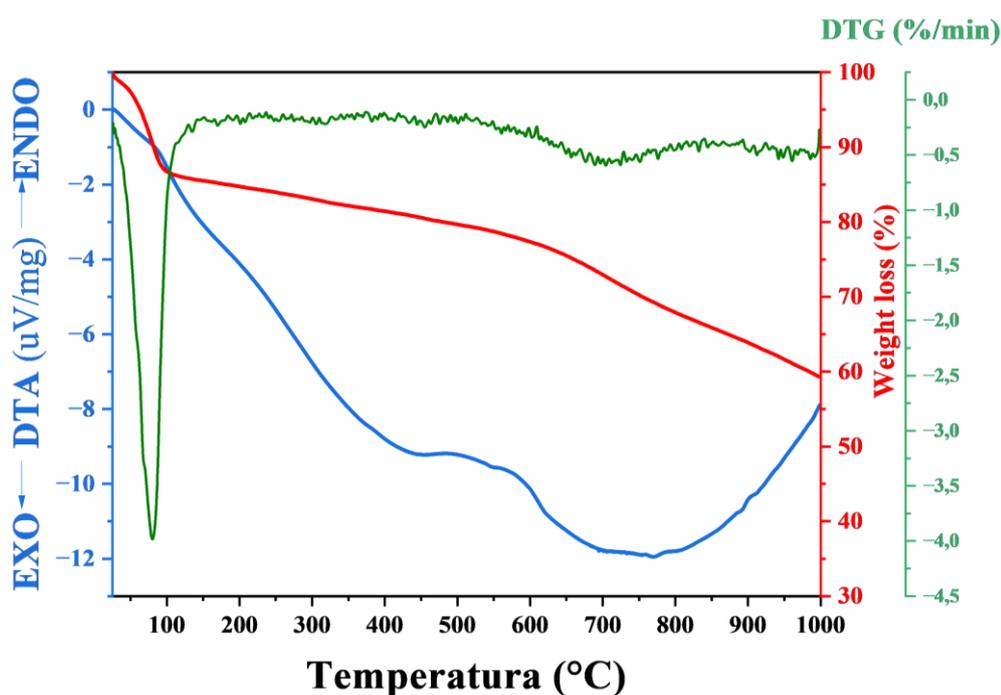
Para ajustar os dados experimentais, um algoritmo computacional em Python foi desenvolvido, utilizando o método dos mínimos quadrados não lineares com a função `curve_fit` da biblioteca SciPy. O ajuste foi conduzido por meio de múltiplas iterações com diferentes estimativas iniciais para os parâmetros  $R_s$ ,  $R_p$ ,  $Q$  e  $n$ , buscando minimizar o erro médio absoluto entre os módulos das impedâncias experimentais e as calculadas pelo modelo. A qualidade do ajuste foi verificada graficamente por meio de diagramas de Nyquist ( $Z'$  vs.  $-Z''$ ) e Bode ( $|Z|$  e ângulo de fase em função da frequência), além da análise quantitativa dos erros. Os parâmetros obtidos permitiram a comparação do desempenho anticorrosivo entre as diferentes amostras, evidenciando os efeitos da incorporação de CCA à matriz de PVA sobre a resistência à corrosão.

## 6. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 6.1. ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL / ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (DTA/TG)

A Figura 28 apresenta as curvas de DTA/TG/DTG da CCA após pirólise rápida a 700 °C. Observa-se uma perda de massa inicial de aproximadamente 13,86% até cerca de 103 °C, provavelmente devido à desidratação. Entre 103 °C e 570 °C, ocorre uma perda de massa contínua de cerca de 7,75%, possivelmente associada à decomposição de materiais orgânicos fixos e voláteis. Uma perda de massa mais significativa, iniciando-se em 570 °C e se estendendo até 1000 °C — resultando em uma perda total de 19,01% — está provavelmente relacionada à remoção de carbono residual presente na cinza. Esse comportamento também é refletido na curva de DTG, que mostra um leve aumento na taxa de perda de massa nessa faixa de temperatura. O processo é acompanhado por uma ampla banda exotérmica na curva de DTA, devido à cristalização do SiO<sub>2</sub> (Almeida et al., 2019). De modo geral, o perfil térmico da CCA utilizado neste estudo é semelhante ao relatado na referência (Almeida et al., 2019). Nessa referência, os autores determinam, através de medidas de espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES), que a sílica (Si) é o elemento predominante nesse material, reforçando que o método de pirólise é eficiente na produção de SiO<sub>2</sub>.

Figura 28- Curva TG/DTA da CCA utilizada neste estudo (após pirólise rápida a 700 °C).

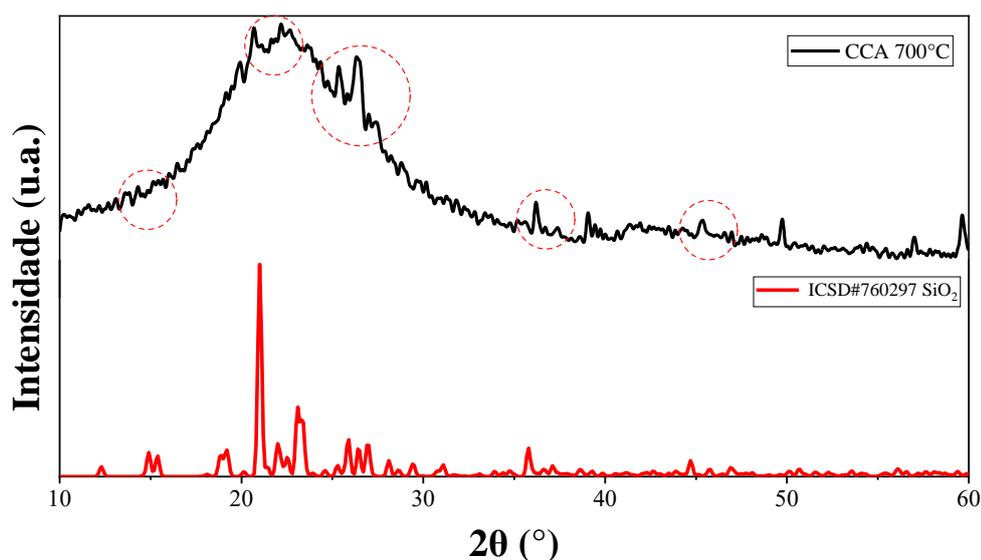


Fonte: Autor, 2025.

## 6.2. DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX)

A análise de DRX da CCA após pirólise rápida a 700°C é apresentada na Figura 29 e revela a presença de um halo amorfo entre 10° e 30° que coincide com padrões cristalográficos do banco de dados JCPDS 51-1379. A predominância desse halo indica uma estabilidade térmica da sílica amorfa, no entanto, observa-se também a presença de picos residuais que coincidem com posições indicativas de fases cristalinas de sílica, conforme comparação com os padrões de difração do banco de dados ICSD 760297. Esses picos sugerem a existência de pequenas quantidades de sílica com estrutura parcialmente ordenada, ainda que o material seja majoritariamente amorfo.

Figura 29- Padrão de DRX da CCA submetida ao tratamento térmico a 700°C, confirmando a presença do material predominantemente amorfo. O padrão da ficha cristalográfica do SiO<sub>2</sub> foi incluído para comparação.



Fonte: Autor, 2025.

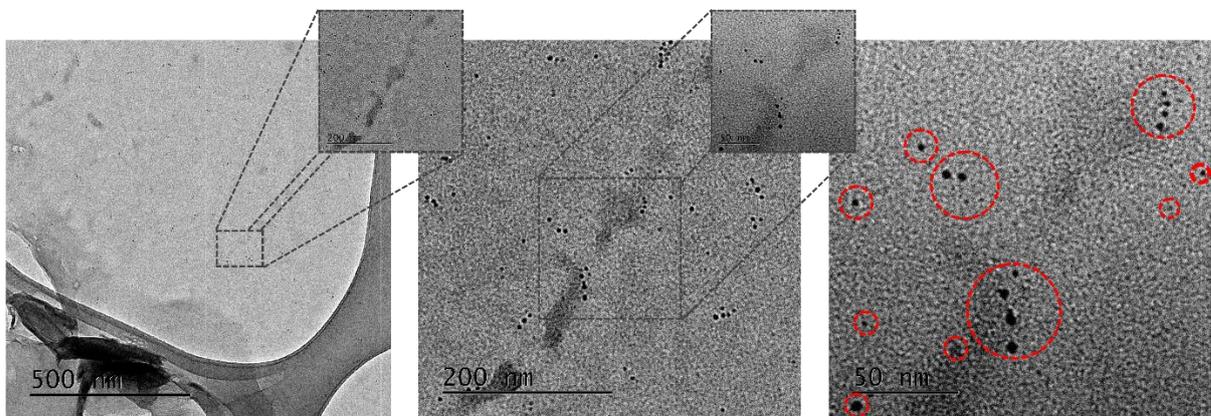
## 6.3. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET)

A morfologia da CCA foi analisada por microscopia eletrônica de transmissão (MET) com o objetivo de confirmar a presença de partículas em escala nanométrica relatada anteriormente por Almeida et al., (2019) para amostras de CCA tratadas termicamente por pirólise rápida a 700°C. A Figura 30 apresenta as micrografias obtidas em diferentes ampliações, nas quais é possível identificar a presença de nanopartículas esféricas com diâmetros inferiores a 10 nm, distribuídas de forma relativamente homogênea em determinadas regiões do material. Essas observações reforçam a presença de estruturas

nanométricas na CCA, alinhando-se a relatos anteriores da literatura (Athinarayanan et al., 2015; Trinh et al., 2024).

Nanopartículas com tamanhos médios entre 10 e 20 nm também foram observadas por Almeida et al. (2019), corroborando os resultados obtidos neste trabalho. A identificação dessas estruturas é relevante, pois contribui para explicar a interação do material com matrizes poliméricas, como será discutido nas seções seguintes.

Figura 30- Micrografias da cinza de casca de arroz (CCA), em diferentes ampliações onde observa-se a presença de nanopartículas esféricas com diâmetro inferior a 10nm.



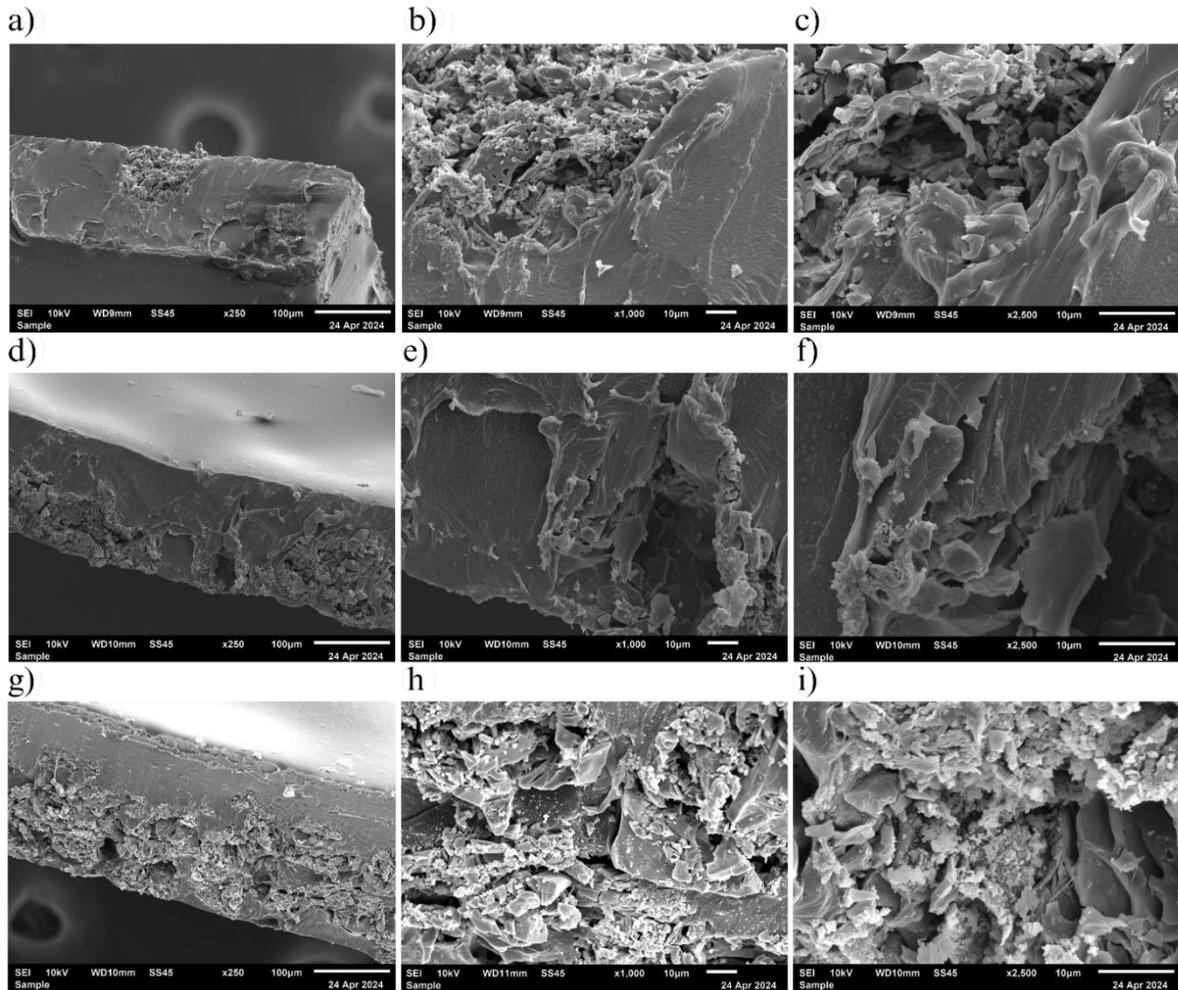
Fonte: Autor, 2025.

#### 6.4. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

Para entender a interação entre a CCA e a matriz polimérica de PVA, foi realizada a microscopia eletrônica de varredura (MEV) nas seções transversais dos filmes. A Figura 30 apresenta as imagens de MEV dos filmes contendo PVA com 5%, 20% e 40% em massa de CCA. Para as amostras com 5% em massa de CCA (Fig. 31a), observa-se uma estrutura uniforme, com algumas ilhas de CCA, revelando que a CCA possui partículas em escala micrométrica que não dispersam de forma homogênea no PVA, formando regiões de aglomerados. As Figuras 31(b) e 31(c) mostram detalhes da região onde se concentra um aglomerado de CCA, e se observa uma maior porosidade, se comparada com as regiões apenas com PVA. Na Figura 31 (d), (e) e (f), imagens do perfil do filme contendo 20% em massa de CCA são mostradas. Nota-se uma proporção maior das regiões ocupadas pela CCA, que se distribui de maneira mais uniforme pelo filme. A Figura 31 (g), (h) e (i) mostra os filmes contendo 40% em massa de CCA, onde uma maior região é ocupada pela CCA, o que aprimora a sua distribuição no filme. Apesar de ainda se observarem duas micro-regiões distintas no filme,

com porosidade na região onde se concentra a CCA, pode-se afirmar que a uma distribuição mais uniforme é observada à medida que a proporção de CCA aumenta para 20 (Figura 31b) e 40% (Figura 30c), formando uma estrutura com duas microrregiões bem definidas.

Figura 31- Imagens de MEV das seções transversais dos filmes com diferentes concentrações de CCA: (a), (b) e (c) 5% (d), (e) e (f) 20%, e (g), (h) e (i) 40% em massa.



Fonte: Autor, 2025.

Análises por espectroscopia de dispersão de energia de raios X (EDS), acoplada ao MEV, forneceram mais detalhes sobre a interação entre o PVA e a CCA nos filmes. A Tabela 4 apresenta dados obtidos na região mais heterogênea do filme com 40% em massa de CCA, onde se observa predominância morfológica de partículas. Embora o EDS não seja adequado para quantificação precisa de elementos leves como carbono e oxigênio, a presença significativa de silício nos pontos analisados confirma que as partículas observadas correspondem à CCA. Esses dados reforçam a incorporação de carga inorgânica ao compósito, especialmente em regiões onde há maior heterogeneidade, conforme indicado pelas imagens de MEV.

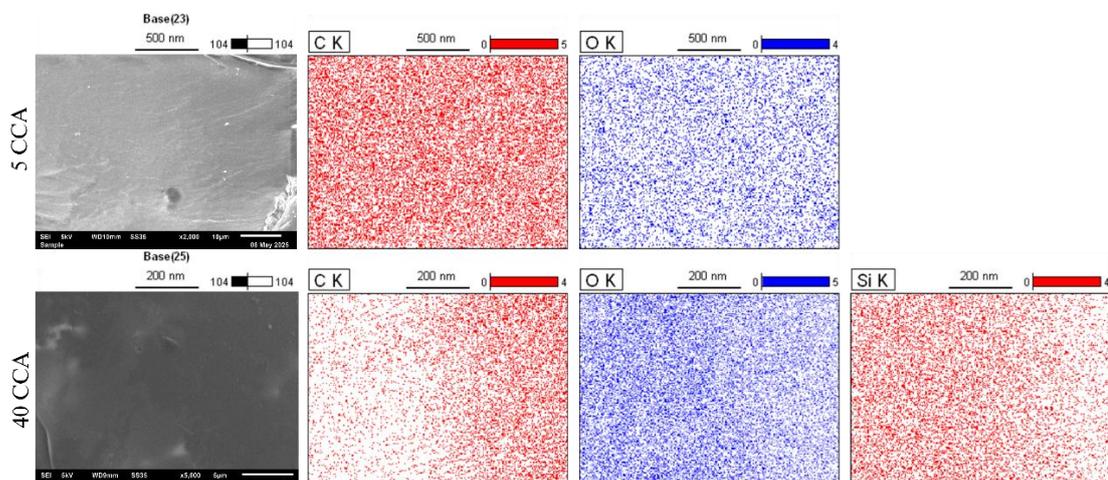
Tabela 4- EDS da seção transversal do filme de 40% CCA em diferentes pontos.

Elemento	Ponto 1 (wt%)	Ponto 2 (wt%)	Ponto 3 (wt%)	Ponto 4 (wt%)
C	100,00	48,81	7,22	0,00
	+/-	+/-	+/-	+/-
	70,60	13,39	7,22	0,00
O	00,00	30,17	87,59	0,00
	+/-	+/-	+/-	+/-
	0,00	20,38	24,84	0,00
Si	00,00	21,02	5,19	0,00
	+/-	+/-	+/-	+/-
	0,00	8,61	5,19	0,00

Fonte: Autor, 2025.

A Figura 32 apresenta mapas de distribuição elementar das seções transversais em regiões visualmente homogêneas dos filmes, onde não foi possível identificar presença de partículas no MEV, sugerindo a presença apenas de matriz polimérica. O intuito foi avaliar a eventual dispersão de partículas em escala nanométrica não detectáveis no microscópio utilizado, mas passíveis de serem reveladas por análises química. Foram avaliados filmes com a menor e maior concentração de CCA (5 e 40%), cujas proporções podem ser vistas na Tabela 5. Nos filmes com 5% de CCA, não foram identificados sinais de silício na área observada, o que indica uma baixa ou nula dispersão da CCA na região analisada. Por outro lado, nos filmes com 40% de CCA, foi possível observar a presença de silício em toda a área analisada, juntamente com carbono e oxigênio, o que sugere uma dispersão mais eficaz da carga na matriz, e corrobora com os dados obtidos por MET, que apontaram a presença de nanopartículas de sílica.

Figura 32- Imagens e mapas de composição da região mais homogênea da seção transversal dos filmes com 5 e 40% em massa de CCA, obtidos por MEV/EDS.



Fonte: Autor, 2025.

Tabela 5- Composição da seção transversal dos filmes com 5 e 40% em massa de CCA, analisada na região contemplada na Figura 31, onde fica evidente a presença de nanopartículas de sílica na matriz de PVA, para a amostra contendo 40 % de CCA.

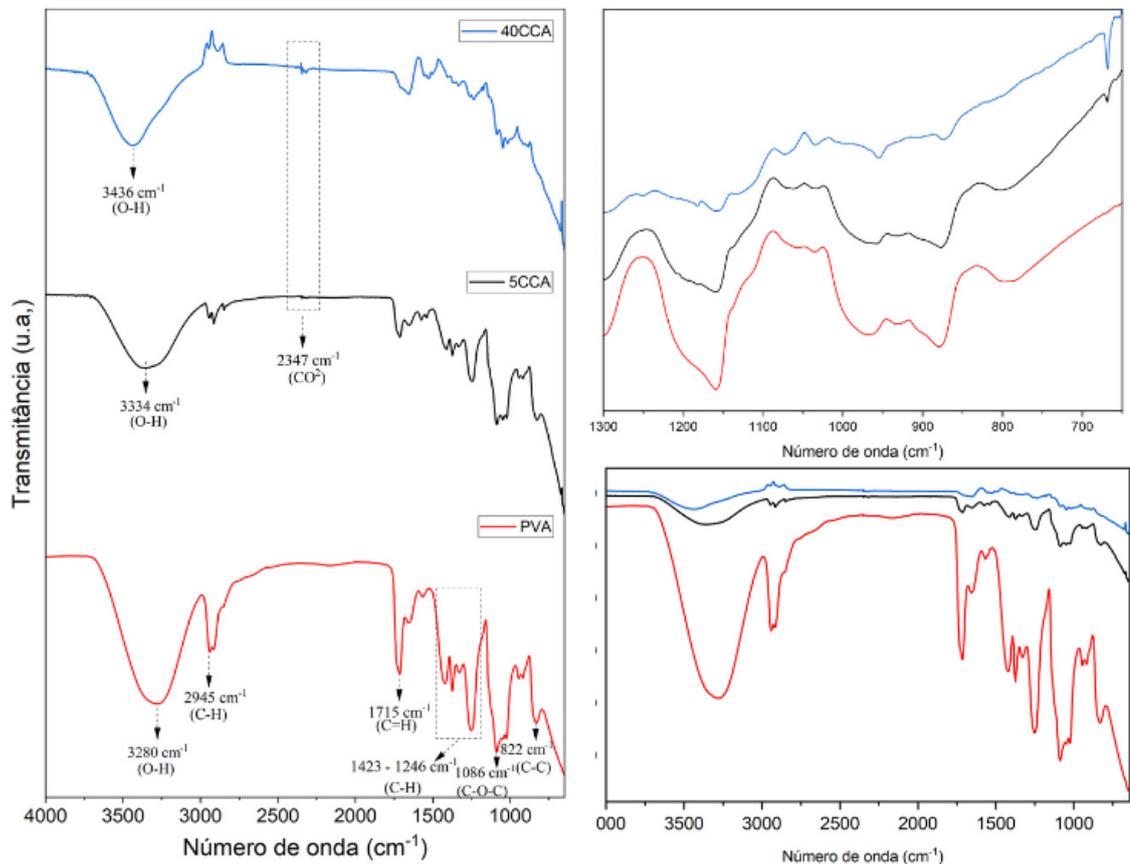
Elemento	5% de CCA	40% de CCA
C	46,11 +/- 0,32	11,97 +/- 0,14
O	53,89 +/- 0,69	50,30 +/- 0,39
Si	00,00 +/- 0,00	37,74 +/- 0,38

Fonte: Autor, 2025.

### 6.5. ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

A espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), foi utilizada para investigar as modificações vibracionais do PVA devido à presença da CCA. Os espectros obtidos para os filmes de PVA sem adições e contendo 5 e 40% em massa de CCA são apresentados na Figura 33.

Figura 33- Espectros de FTIR do filme de PVA e dos filmes compósitos PVA-CCA.



Fonte: Autor, 2025.

No espectro do PVA sem carga adicionada (curva em vermelho), foram identificadas bandas características da estrutura polimérica, como a banda larga centrada em  $3280\text{ cm}^{-1}$  atribuída ao estiramento da ligação O–H, evidenciando a presença de ligações de hidrogênio intra e intermoleculares entre as cadeias do polímero. Outras bandas significativas foram observadas em  $2945\text{ cm}^{-1}$ , correspondente ao estiramento C–H de grupos metila/metileno; em  $1715\text{ cm}^{-1}$ , associada ao estiramento C=O de resíduos de acetato remanescentes da hidrólise parcial do poli(acetato de vinila) (PVAc) e uma banda secundária em  $\sim 1658\text{ cm}^{-1}$ , possivelmente relacionada a sobreposições vibracionais; em  $1376\text{ cm}^{-1}$ , atribuída à deformação angular C–H; e em  $1086\text{ cm}^{-1}$ , relacionada ao estiramento das ligações C–O da estrutura polimérica (Chaudhuri; Ghosh; Mondal, 2025; Jamali; Shaikh; Chandio, 2023).

A incorporação da CCA ao PVA provocou alterações significativas nos espectros obtidos, particularmente no posicionamento da banda referente ao grupo hidroxila. Enquanto o PVA sem carga adicionada apresentou essa banda em  $3280\text{ cm}^{-1}$ , a amostra com 5% de CCA mostrou um deslocamento para  $3334\text{ cm}^{-1}$ , e o filme contendo 40% de CCA apresentou a banda ainda mais deslocada, para  $3436\text{ cm}^{-1}$ . Esse deslocamento progressivo para maiores números de onda sugere a redução de ligações de hidrogênio intramoleculares no PVA, com possível formação de interações mais fracas entre OH do PVA e grupos silanol (Si-OH) da CCA (Liu et al., 2019).

O fato do deslocamento ter sido observado na amostra contendo 5 % do CCA revela que nesse caso pode haver nanopartículas difundidas na matriz polimérica, em concentração abaixo da necessária para sua detecção por EDS, como discutido na seção anterior.

Segundo Liu e co-autores (2019), deslocamentos ascendentes dessa natureza indicam que as partículas presentes estão interagindo diretamente com os grupos OH<sup>-</sup> do PVA, perturbando a rede original de ligações de hidrogênio e resultando em uma reorganização conformacional da matriz. Assim, a adição de CCA não apenas interrompe as ligações hidroxílicas pré-existentes, como também promove o estabelecimento de novos sítios interativos polares, que potencialmente contribuem para a formação de domínios híbridos funcionalizados (Liu et al., 2019; Martinelli et al., 2006; Wu et al., 2010).

De forma ainda mais expressiva, a faixa espectral entre  $1300$  e  $650\text{ cm}^{-1}$  revelou importantes evidências da atuação da CCA na estrutura do compósito. No espectro do PVA sem carga adicionada, a banda em  $1086\text{ cm}^{-1}$  está associada ao estiramento assimétrico C–O no arranjo polimérico. No entanto, com a adição da CCA, observa-se o alargamento desta banda e o surgimento de novas contribuições vibracionais em  $\sim 1060\text{ cm}^{-1}$  (Si-O-Si assimétrico) e  $\sim 800\text{ cm}^{-1}$  (Si-O-Si simétrico), evidenciando a presença de sílica amorfa da CCA. A intensificação

dessa região indica uma sobreposição entre as vibrações da matriz polimérica e das unidades siloxano da fase inorgânica (Andrade et al., 2008; Riyanto et al., 2024).

Adicionalmente, a banda observada em torno de  $950\text{ cm}^{-1}$  nas amostras com CCA é atribuída a grupos silanol (Si-OH) da superfície da cinza, indicando sítios reativos para interações com  $\text{OH}^-$  do PVA. Tais grupos são altamente reativos e favorecem interações de caráter hidrofílico com os grupos  $\text{OH}^-$  do PVA, fortalecendo a hipótese de uma interação sinérgica entre a matriz polimérica e a carga inorgânica (Andrade et al., 2008; Riyanto et al., 2024).

Na região entre  $800$  e  $750\text{ cm}^{-1}$ , foi identificado um ombro característico associado ao estiramento simétrico das ligações Si-O-Si em redes silicatadas tridimensionais desordenadas, compatível com a morfologia amorfa da sílica presente na CCA. No intervalo de  $650$  a  $700\text{ cm}^{-1}$ , o surgimento de bandas mais difusas pode estar relacionado a modos de flexão de Si-O ou acoplamentos vibracionais com a matriz (Andrade et al., 2008; Habeeb; Mahdi, 2025; Riyanto et al., 2024). A evolução do espectro nessa faixa evidencia que a CCA não atua meramente como uma fase dispersa inerte, mas interage de maneira ativa com a matriz de PVA, modificando seu arranjo vibracional, confirmando que a adição da CCA altera significativamente a estrutura vibracional do PVA, à medida que uma maior concentração é adicionada à matriz polimérica, tanto pelas mudanças nas interações hidroxílicas quanto pelas evidências diretas da incorporação de silício e da formação de uma rede híbrida funcional.

## 6.6. DESEMPENHO DOS FILMES EM AMBIENTES CORROSIVOS E AVALIAÇÃO DE PERDA DE MASSA

Para avaliar o desempenho anticorrosivo dos revestimentos de PVA/CCA quando expostos à solução salina, foi realizada microscopia óptica nos filmes após diferentes tempos de exposição, ao longo de um período de 72 horas. A Figura 34 mostra as imagens obtidas por microscopia óptica antes e após a exposição à solução salina de 3,5% de NaCl. As imagens revelam a evolução da corrosão nos diferentes sistemas avaliados: o substrato metálico sem revestimento, o filme contendo apenas PVA e os filmes contendo 5%, 20% e 40% em massa de CCA. As manchas pretas que aparecem com mais frequência nas amostras com maior teor de CCA referem-se às partículas desse material, enquanto as regiões amarronzadas correspondem às áreas de corrosão.

O substrato metálico sem revestimento apresentou sinais significativos de corrosão nos primeiros minutos de exposição à solução salina. Esse comportamento pode ser atribuído à

tendência do aço de baixo carbono em formar óxidos e à sua interação com íons cloreto, que aceleram os processos corrosivos por meio de reações eletroquímicas como a oxidação do ferro metálico ( $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$ ), redução do oxigênio dissolvido ( $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$ ) e a formação do hidróxido de ferro ( $\text{Fe}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2$ ) (Xue et al., 2019). Após 30 minutos, a superfície do substrato mostra claros sinais de pites e descontinuidades, características da corrosão localizada.

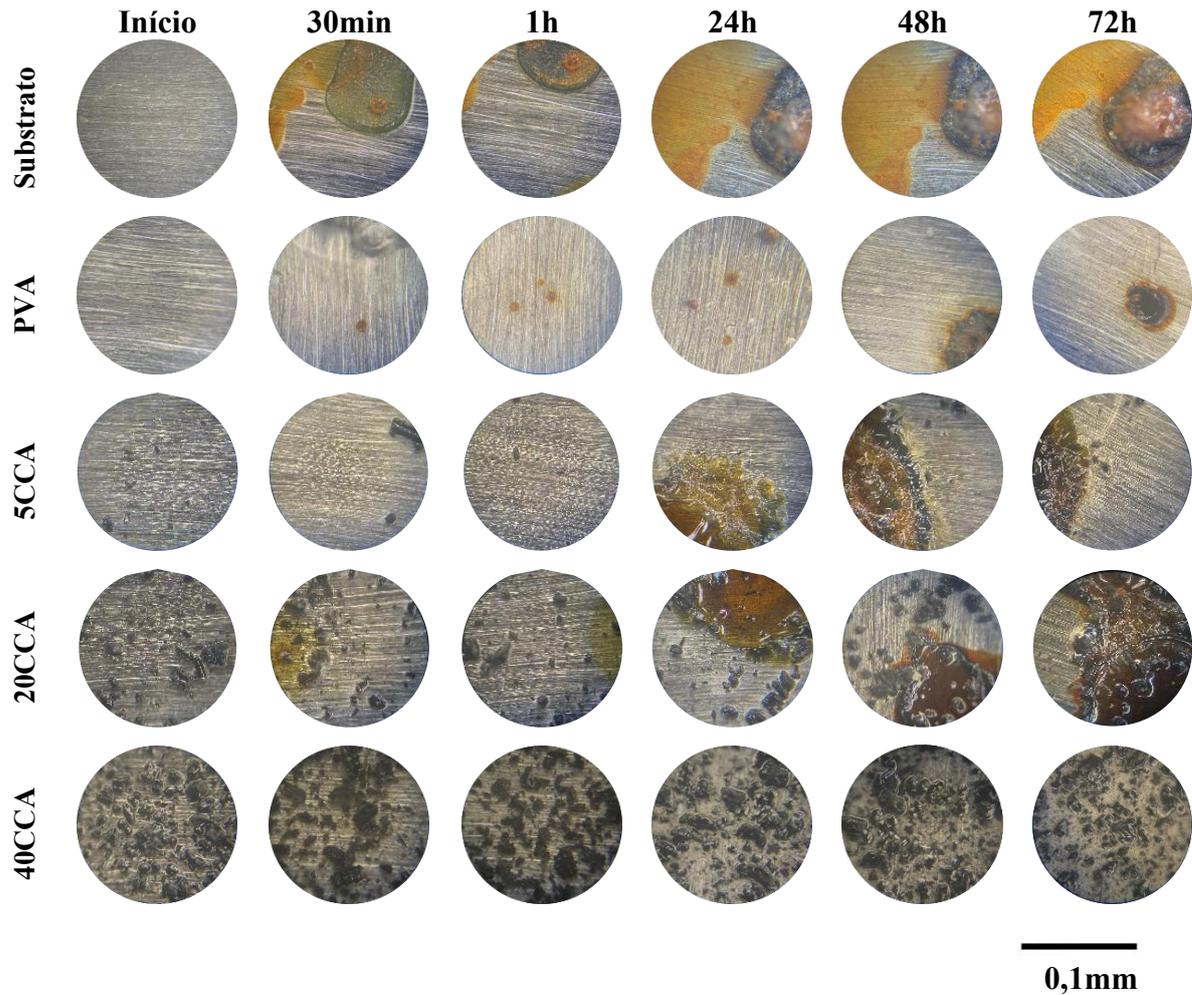
No caso do aço revestido apenas com PVA, a estrutura de PVA inicialmente atua como barreira contra os agentes corrosivos, porém, também foram observadas limitações no desempenho protetivo. Apesar de uma proteção inicial, houve degradação significativa ao longo do período de exposição. Essa degradação está amplamente relacionada à tendência do PVA em absorver água e à sua porosidade inerente, o que facilita a penetração dos íons cloreto na interface filme-substrato (Ye et al., 2017). Como resultado, a proteção oferecida torna-se insuficiente a médio prazo. A incorporação da cinza de casca de arroz (CCA) nos filmes de PVA levou a uma melhoria progressiva no desempenho anticorrosivo. Amostras contendo 5% e 10% em massa de CCA apresentaram redução moderada nos sinais de corrosão, com pequenas áreas de degradação. Em concentrações mais altas (20% e 30% em massa de CCA), a proteção tornou-se mais evidente, com menor número de pontos de pite e melhor integridade do substrato. No entanto, os melhores resultados foram obtidos com a amostra contendo 40% em massa de CCA: mesmo após 72 horas de exposição, não foram observados sinais visíveis de corrosão no substrato revestido.

Esse comportamento pode ser atribuído às interações químicas entre os grupos hidroxila do PVA e os grupos silanol (Si–OH) da CCA, conforme evidenciado pelos deslocamentos progressivos observados na banda de estiramento O–H nos espectros de FTIR. A presença da CCA modifica a rede original de ligações de hidrogênio do PVA, onde parte da CCA interage ativamente com a matriz de PVA, promovendo uma reorganização da matriz polimérica e favorecendo a formação de domínios híbridos com maior densidade de interações polares. Tais interações, predominantemente do tipo ligação de hidrogênio, foram também relatadas em estudos de simulação molecular envolvendo PVA e superfícies de sílica, onde se demonstrou que grupos –OH do PVA interagem fortemente com grupos Si–OH por meio de ligações em distâncias abaixo de 3,5 Å (Wei et al., 2017). Essa reorganização estrutural reduz a mobilidade da água dentro da matriz e dificulta a difusão de íons cloreto, mitigando os processos corrosivos.

Além disso, a sobreposição vibracional das bandas C–O do PVA com bandas associadas ao Si–O–Si e Si–OH da CCA indica a formação de uma rede estruturada mais coesa e menos

porosa. Portanto, diferente do PVA os filmes com adição de CCA demonstram resistência aprimorada pela estrutura híbrida densificada, o que justifica o desempenho superior dos compósitos frente à corrosão.

Figura 34- Micrografias ópticas obtidas das amostras imersas em solução de NaCl a 3,5% por um período de 72 horas.



Fonte: Autor, 2025.

A análise da perda de massa das amostras após 15 dias de exposição ao meio salino (Tabela 6) revelou que o revestimento de PVA proporcionou uma redução média de 13,3% na degradação do substrato, indicando seu efeito como barreira parcial frente à ação corrosiva da solução de NaCl. A incorporação de 40% de CCA à matriz de PVA resultou em um desempenho ainda superior, com redução média de 20,7% na perda de massa em comparação ao substrato sem revestimento. Ao comparar diretamente os filmes com e sem CCA, observa-se uma diferença de 8,5%, o que confirma o papel positivo da cinza como aditivo funcional nos

compósitos. Esses resultados demonstram que a CCA não apenas mitiga a degradação do material, como também aumenta sua estabilidade frente ao ataque de íons agressivos.

Tabela 6- Avaliação da perda de massa do substrato com e sem revestimento após 15 dias de exposição ao ambiente salino.

Amostra	Perda de massa média (g)	Perda percentual média (%)	Redução média da perda de massa (%)
Substrato	0,0178 ± 0,0002	1,35 ± 0,21	0,0
PVA	0,0155 ± 0,001	1,17 ± 0,23	13,3
PVA+40CCA	0,0146 ± 0,0008	1,07 ± 0,16	20,7

Fonte: Autor, 2025.

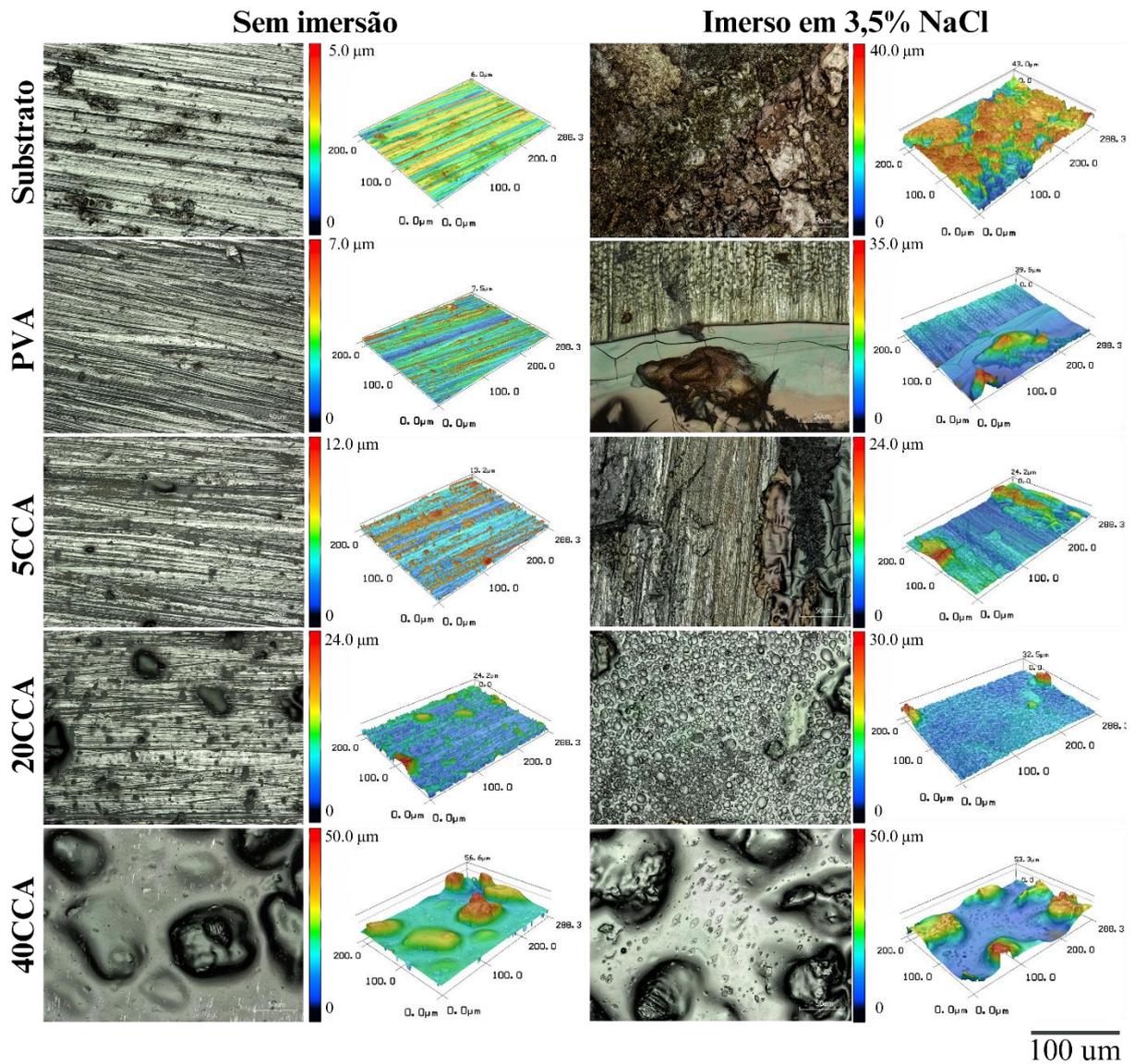
O alto teor de sílica presente na CCA ( $81,60 \pm 0,85\%$ ) contribui significativamente para o desempenho protetivo dos filmes, ao permitir interações entre seus grupos silanol (Si–OH) e os grupos hidroxila do PVA. Essas interações favorecem a formação de regiões de ligação que aumentam a estabilidade estrutural do compósito. Embora não tenham sido observadas alterações morfológicas que indiquem compactação ou redução da porosidade dos filmes, estudos prévios sugerem que esse tipo de interação pode originar redes poliméricas mais coesas e funcionalizadas, capazes de melhorar a adesão ao substrato e retardar mecanismos de falha química e mecânica (Almeida et al., 2019; Allahbakhsh et al., 2017; Martinelli et al., 2006; Wu et al., 2010).

Os resultados obtidos evidenciam, portanto, a eficácia da CCA como aditivo funcional em revestimentos poliméricos, promovendo maior proteção ao substrato metálico exposto a ambientes agressivos.

#### 6.7.MICROSCOPIA CONFOCAL

Com o objetivo de obter imagens de alta resolução das superfícies das amostras e dados quantitativos de rugosidade, foi realizada microscopia confocal nos substratos revestidos com PVA e PVA/CCA após 7 dias de exposição à solução salina. A Figura 35 apresenta as imagens e os mapas topográficos obtidos antes e depois da imersão.

Figura 35- Imagens de microscopia confocal do substrato sem revestimento e revestido com PVA e PVA com 5%, 20% e 40% em massa de CCA.



Fonte: Autor, 2025.

O substrato metálico sem revestimento apresentou, inicialmente, marcas lineares de polimento e leve variação topográfica. Após a exposição, sua superfície tornou-se áspera e granulada, provavelmente devido à formação de óxidos de ferro — comportamento típico em aço carbono em presença de íons cloreto (Liu; Li; Wang, 2012).

Nas amostras revestidas apenas com PVA, sinais visíveis de corrosão já estavam presentes antes da imersão, e se intensificaram após a exposição. Ainda assim, a presença do filme proporcionou redução nos danos, atuando como barreira física (Elessawy et al., 2022). As amostras com 5% de CCA apresentaram superfície semelhante à do PVA puro inicialmente,

com leve heterogeneidade. Após a exposição, observaram-se pequenas irregularidades, indicando desempenho levemente superior ao do PVA isolado, mas com desgaste progressivo. Com 20% de CCA, a superfície inicial já era mais heterogênea devido à maior carga de partículas, porém com maior resistência após a exposição: a topografia permaneceu mais preservada, com controle de rugosidade. Os filmes com 40% de CCA exibiram superfície inicial mais irregular, com picos e vales acentuados, mas apresentaram os menores danos entre todas as amostras, com preservação significativa da topografia tridimensional.

Esse comportamento pode estar relacionado à maior presença de sílica no filme com 40% de CCA, o que foi confirmado por EDS, e às modificações estruturais do PVA induzidas pela CCA, conforme discutido nas análises de FTIR. A redução progressiva na intensidade das ligações de hidrogênio do PVA, aliada à interação entre os grupos  $-OH$  do polímero e os grupos silanol ( $Si-OH$ ) da CCA, sugere o surgimento de uma rede híbrida menos propensa à absorção de água e à difusão de íons cloreto. Essa reorganização estrutural pode ter contribuído para a diminuição dos sítios ativos disponíveis para a penetração de espécies agressivas, favorecendo a estabilidade do filme em meio salino. Estudos anteriores também demonstraram que materiais à base de CCA contribuem para a formação de barreiras químicas por meio da incorporação de fases silicatadas que atuam como obstáculo à condução iônica (Chandra-Ambhorn et al., 2023). No presente trabalho, embora esse mecanismo não tenha sido investigado diretamente, os resultados obtidos sustentam essa hipótese, considerando a evolução da rugosidade e a integridade das superfícies na Figura 35.

Além das imagens qualitativas, os dados de rugosidade apresentados na Tabela 7 forneceram informações quantitativas relevantes. Antes da exposição, os substratos com maiores concentrações de CCA apresentaram valores iniciais de rugosidade mais elevados devido à incorporação das partículas da cinza. No entanto, após a exposição à solução de NaCl, esses compósitos com maiores concentrações de CCA apresentaram menores variações nos parâmetros de rugosidade (RP, RA e RQ). Para os filmes de PVA puro, foram observados aumentos significativos na rugosidade após a exposição, refletindo a degradação da superfície do substrato devido à corrosão. O substrato com 5% em massa de CCA apresentou variações menos intensas, porém ainda significativas, indicando resistência melhorada ao ambiente corrosivo, embora insuficiente para evitar alterações severas na rugosidade. Por outro lado, os filmes com 20% e 40% em massa de CCA demonstraram reduções significativas na rugosidade após a exposição, indicando que a maior concentração de CCA não apenas preservou a integridade do substrato, como também limitou os danos à camada superficial, mantendo a

estrutura interna intacta. Esses achados estão em consonância com estudos que demonstram a eficácia de filmes híbridos na proteção contra corrosão em ambientes salinos (Wei et al., 2019).

Tabela 7- Altura Máxima de Pico (rp), Rugosidade Média (ra) e Rugosidade Quadrática Média (rq) do Substrato, PVA e PVA/CCA Antes e Após 7 Dias de Imersão em Solução de NaCl a 3,5%, avaliadas por Microscopia Confocal.

	Rugosidade antes da imersão (um)			Rugosidade depois da imersão (um)		
	rp	ra	rq	rp	ra	rq
Substrato	3,4108	0,7339	0,9376	-	-	-
PVA	6,0000	1,0000	1,0000	30,0000	3,0000	5,0000
PVA/5CCA	3,3383	0,7637	0,9375	13,0000	1,0000	2,0000
PVA/20CCA	28,0000	4,0000	5,0000	23,0000	2,0000	3,0000
PVA/40CCA	51,0000	8,0000	11,0000	33,0000	6,0000	8,0000

Fonte: Autor, 2025.

Além das imagens qualitativas, os dados de rugosidade apresentados na Tabela 7 revelaram uma correlação direta entre o aumento da concentração de CCA no filme e a diminuição da rugosidade superficial.

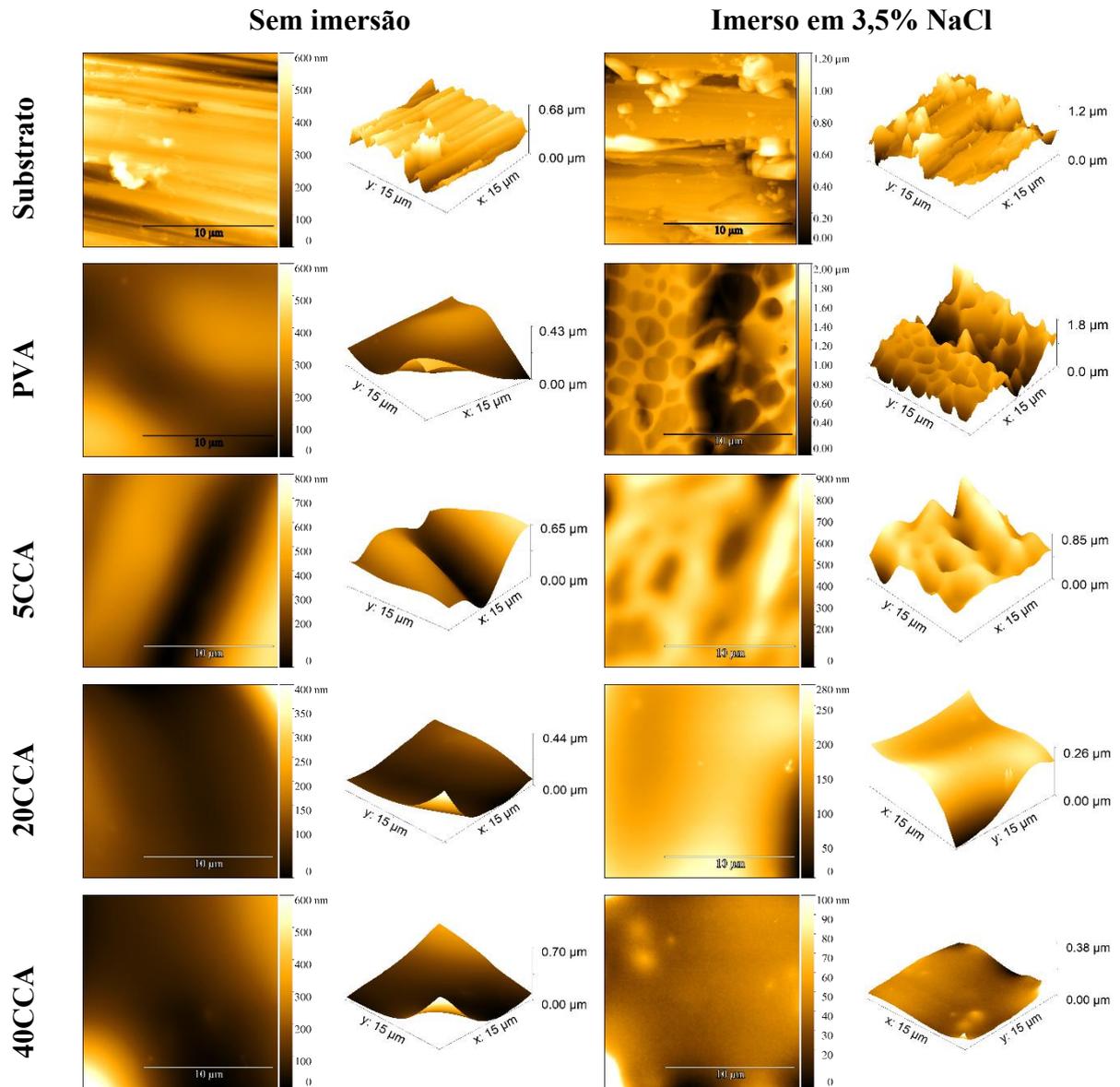
De modo geral, a imersão em solução de NaCl a 3,5% gerou impactos variados nas amostras: o substrato sem revestimento foi o mais suscetível à corrosão, o PVA puro apresentou baixa resistência, e os compósitos contendo CCA demonstraram desempenho superior. O aumento da concentração de cinza contribuiu para uma maior resistência à corrosão, especialmente no caso dos filmes com 40% em massa de CCA. Esse comportamento pode ser explicado pela melhor dispersão das partículas de CCA na matriz polimérica, promovendo maior coesão e estabilidade do filme (Kim et al., 2016).

## 6.8.MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA

Para visualizar a topografia da superfície com resolução na escala atômica, substratos revestidos com PVA e PVA/CCA, antes e depois da exposição à solução salina por 7 dias, foram analisados utilizando microscopia de força atômica (AFM). A Figura 36 apresenta os resultados, com varreduras de 15x15µm, e revela que o substrato sem revestimento exibe uma superfície irregular com depósitos pontuais pronunciados, que se intensificam após a exposição ao ambiente salino. Essas características indicam uma suscetibilidade a processos de corrosão localizada e à formação de produtos de corrosão. Para o substrato revestido com filme de PVA puro, observa-se uma superfície lisa com mínimas irregularidades antes da exposição à solução de NaCl. Isso reflete a capacidade do PVA de formar uma barreira uniforme e coesa, com valores de rugosidade baixos. No entanto, após 7 dias de exposição ao meio salino, o filme de PVA sofre alterações morfológicas significativas. Estas incluem a formação de estruturas porosas e um aumento na rugosidade da superfície, indicativo da integridade comprometida do filme e redução na sua eficácia anticorrosiva. De maneira geral, amostras não imersas na solução salina apresentam uma superfície lisa com mínimas discontinuidades, características atribuídas à matriz polimérica, comum em filmes de PVA sem reforços particulados (Rahim et al., 2024).

A incorporação de CCA demonstrou uma melhoria progressiva das propriedades estruturais e anticorrosivas, com desempenho superior em concentrações mais altas. Filmes contendo 5% em massa de CCA apresentaram leve rugosidade inicial, que aumentou após a exposição ao meio salino, apresentando não uniformidades na superfície e áreas com características morfológicas típicas da corrosão por pite, como descrito em estudos sobre o desenvolvimento de padrões morfológicos em tais processos (Asanuma; Aogaki, 1995). Para as amostras com 20% em massa de CCA, observou-se um comportamento similar, mas com melhor uniformidade e uma redução significativa na formação de poros após a exposição. Isso reflete um desempenho anticorrosivo mais eficaz em comparação com concentrações menores de CCA. Finalmente, os filmes com 40% em massa de CCA demonstraram excepcional estabilidade topográfica e preservação estrutural quase completa, com uma matriz lisa e isenta de poros, mesmo após a exposição salina (Prasad et al., 2024). Esses filmes formaram uma barreira robusta e coesa, como confirmado pela microscopia confocal, análise de MEV e análises de desempenho em ambientes corrosivos. Isso pode ser atribuído à maior concentração de CCA, que ajuda a formar uma barreira física mais eficaz contra a penetração de íons corrosivos (Liu et al., 2016).

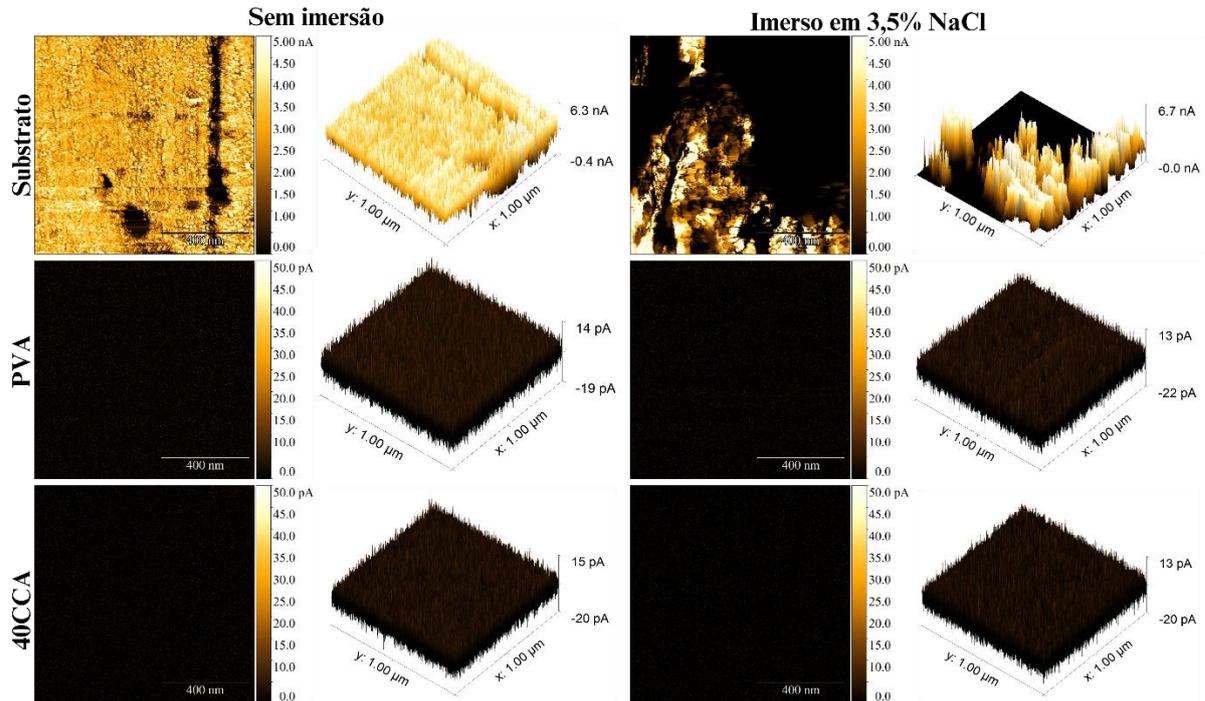
Figura 36- Imagens de microscopia de força atômica do substrato sem revestimento e revestido com diferentes concentrações de CCA.



Fonte: Autor, 2025.

Além das análises topográficas da AFM, também foram realizadas análises de condutividade utilizando microscopia de força atômica condutiva (C-AFM). Os resultados da análise de condutividade (Figura 37) revelaram a ausência de corrente elétrica passando pelas amostras revestidas, indicando que os filmes depositados formaram uma barreira eficiente contra a condução elétrica. Esse comportamento contrasta com o substrato sem revestimento, que exibiu condutividade elétrica devido à ausência de uma camada protetora. Essa técnica não revelou diferenças perceptíveis entre os filmes com e sem a CCA.

Figura 37- Imagens do teste de condutividade em filmes de PVA com e sem adição de CCA.



Fonte: Autor, 2025.

## 6.9. TESTE DE MOLHABILIDADE

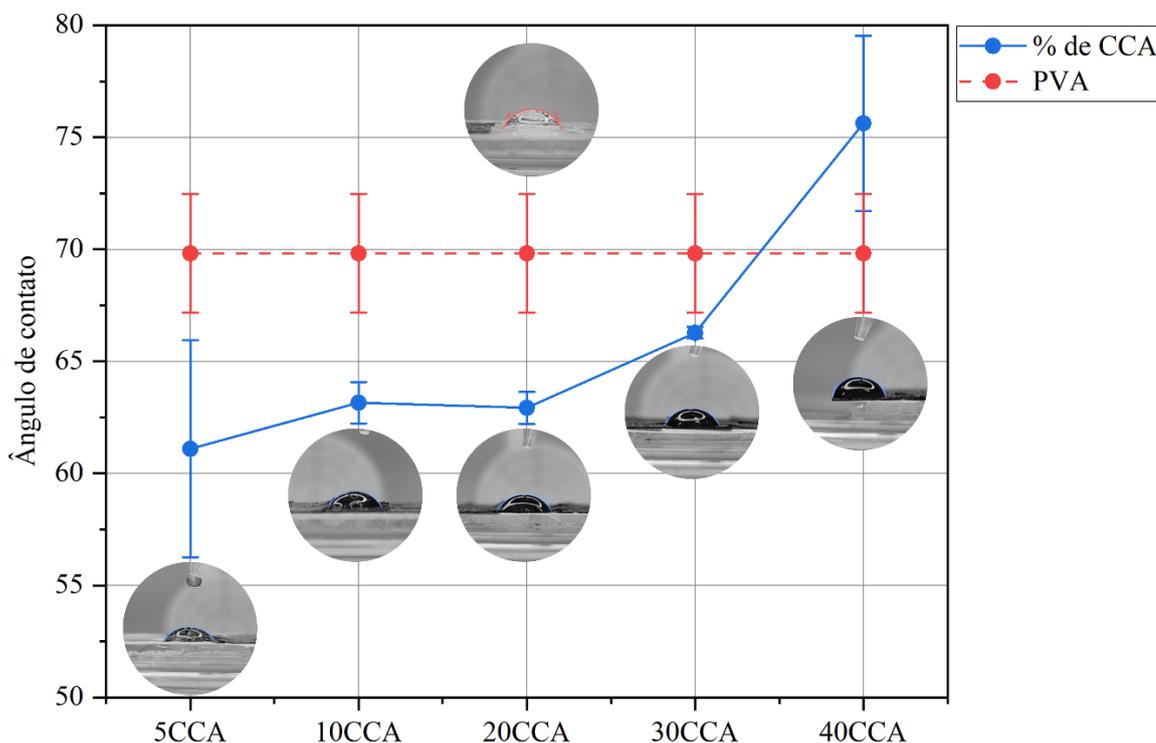
A análise de molhabilidade dos filmes de PVA com e sem adição de CCA foi realizada por meio de medições do ângulo de contato e cálculo da energia de superfície ( $\gamma_s$ ). Os resultados são apresentados na Tabela 8 e ilustrados na Figura 38. Os valores de  $\gamma_s$  foram calculados de acordo com a Equação (5), discutida na sub-seção 4.5.8. Os resultados de ângulo de contato obtidos para o PVA estão de acordo com os determinados por Yang e colaboradores (2017), que investigaram filmes de PVA obtidos a partir da saponificação heterogênea de filmes de poli(acetato de vinila) (PVAc) e observaram características superficiais semelhantes, como morfologia homogênea e valores comparáveis de ângulo de contato. Observou-se que, para baixas concentrações de CCA no filme, até 30 %, houve uma redução no ângulo de contato, o que promoveu um aumento na energia de superfície. No entanto, para filmes com 30-40% em massa de CCA, essa tendência se inverteu, com o compósito de 40% em massa de CCA apresentando um ângulo de contato de superior e energia de superfície inferior à determinada para o PVA, indicando uma transição para comportamento hidrofóbico. Essa mudança pode ser atribuída ao estabelecimento do regime de Cassie-Baxter (onde a rugosidade aprisiona o ar sob as gotas) e aglomeração de partículas reduzindo os sites polares ativos (Ucar et al., 2011).

Tabela 8- Ângulo de contato e energia de superfície de filmes com e sem adição de CCA. O desvio padrão foi obtido a partir da média de 3 medidas sucessivas.

%CCA	Ângulo de contato médio (°)	Energia de superfície (mN/m)
0	70 ± 3	33± 1
5	61 ± 4	40± 3
10	63 ± 1	38,3± 0,6
20	62,9 ± 0,7	38,6 ± 0,4
30	66,3 ± 0,3	35,8 ± 0,2
40	77 ± 4	28 ± 11

Fonte: Autor, 2025.

Figura 38- Ângulo de contato em função da concentração de cinza de casca de arroz (CCA) nos filmes de PVA.



Fonte: Autor, 2025.

Os dados de molhabilidade e energia de superfície mostraram forte correlação com o desempenho anticorrosivo. O composto com 5% em massa de CCA, apesar de maior hidrofiliidade, apresentou menor aumento de rugosidade após imersão (+113% em Rq) em comparação com o PVA puro (+500%), sugerindo proteção química moderada via interação entre os grupos -OH da sílica e o substrato metálico. Já o composto com 40% em massa de CCA apresentou comportamento hidrofóbico ( $\theta = 77^\circ$ ) e alta rugosidade inicial ( $Rq = 11,00$

$\mu\text{m}$ ), características que se refletiram em maior estabilidade dimensional após imersão, com reduções de até 35,3% em Rz.

Essa combinação entre caráter hidrofóbico e microestrutura rugosa favorece o regime de Cassie-Baxter, onde o aprisionamento de ar entre as irregularidades dificulta o contato direto com a solução salina. Assim, os resultados demonstram que a CCA atua sinergicamente com a matriz de PVA, preenchendo defeitos e microporos na estrutura do polímero e criando uma rede tortuosa que dificulta a difusão de espécies corrosivas, estabilizando a interface revestimento-substrato.

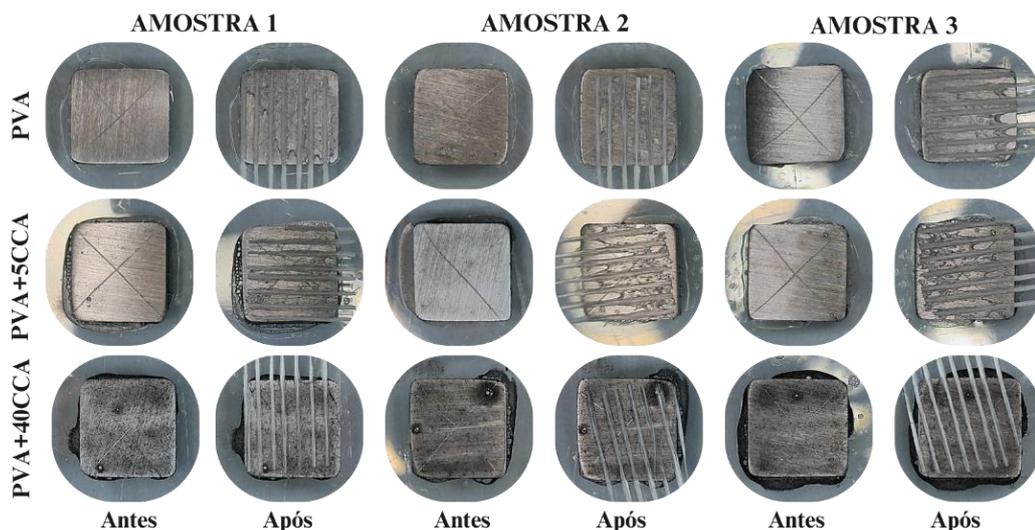
#### 6.10. TESTE DE ADESIVIDADE

Os resultados do teste de adesão, realizado conforme a norma ASTM D3359, classificaram todas as amostras com a nota 5B, o que indica ausência total de descolamento do filme após a remoção da fita adesiva (Figura 39). Esse desempenho foi observado tanto no PVA sem adições quanto nos compósitos com diferentes concentrações de CCA, demonstrando adesão excelente e comportamento coeso em todas as formulações.

Um efeito adicional observado durante o ensaio foi a retenção de filamentos da própria fita sobre a superfície do filme, visível após a remoção da mesma. Isso ocorreu devido à alta adesividade do filme, que foi suficiente para reter parte dos fios da fita, mesmo sob tração a  $180^\circ$ . Esse aspecto visual incomum pode inicialmente ser interpretado como resíduo ou defeito, mas na verdade reforça o desempenho adesivo do material, indicando que a interação filme-substrato foi superior à adesão entre os filamentos da fita.

A ausência de falhas visuais ou destacamento após o ensaio aponta para uma interface filme-substrato termodinamicamente compatível, o que pode ser atribuído à combinação de três fatores: (i) as boas propriedades adesivas intrínsecas do PVA, (ii) a eficácia do pré-tratamento superficial (lixamento + limpeza ultrassônica), e (iii) a estabilidade do filme após a secagem completa. A presença de CCA, mesmo em altas concentrações, não comprometeu a adesão ao substrato metálico, o que reforça a hipótese de que os compósitos mantêm sua integridade mecânica e química mesmo sob esforço de destacamento.

Figura 39- Amostras de PVA, 5CCA e 40CCA antes e após o teste de adesão (ASTM D3359). As imagens mostram três réplicas por grupo, com evidência de que nenhuma formulação apresentou destacamento do filme após a remoção da fita adesiva.



Fonte: Autor, 2025.

#### 6.11. TESTES ELETROQUÍMICOS

Os testes eletroquímicos forneceram informações detalhadas sobre o desempenho dos filmes de PVA e PVA/CCA, com base em três métodos principais: potencial de circuito aberto (OCP), curvas de Tafel e diagramas de impedância eletroquímica, incluindo os gráficos de Nyquist e de Bode.

##### 6.11.1. Potencial de circuito aberto (OCP)

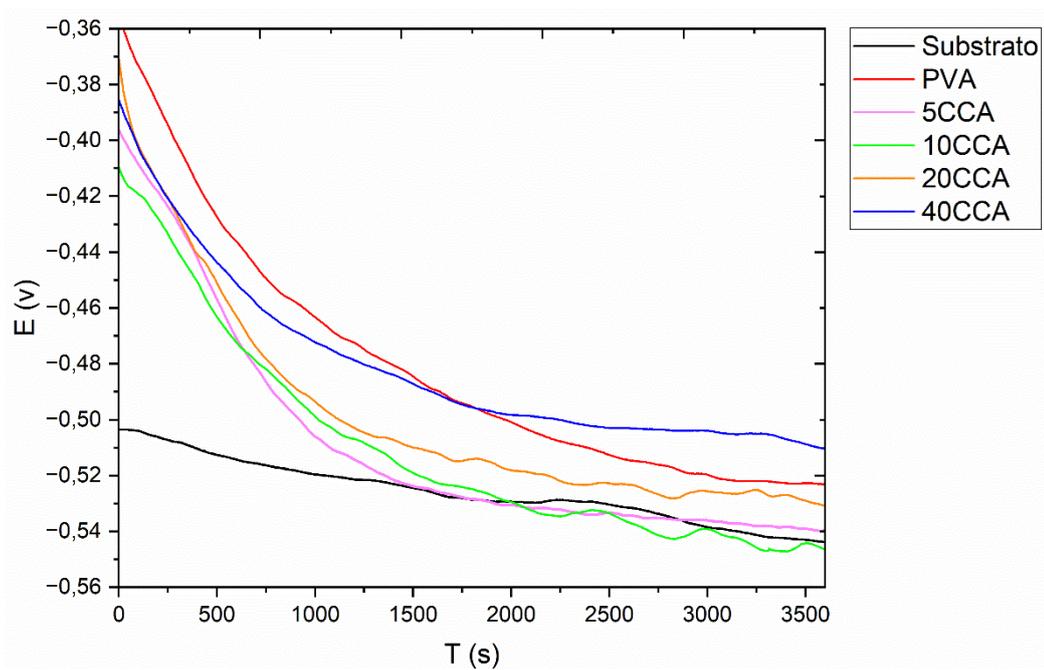
O potencial de circuito aberto (OCP) é o potencial de equilíbrio medido entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência na ausência de qualquer corrente aplicada ou estímulo externo. Este parâmetro permite observar a tendência termodinâmica de um material à oxidação ou redução. As medições de OCP de um filme anticorrosivo fornecem informações importantes sobre sua eficácia na proteção do substrato metálico. Essa proteção anticorrosiva pode ocorrer de três maneiras: i. pela formação de uma barreira física, em que um revestimento impermeável isola o metal do meio corrosivo, impedindo o contato com água, oxigênio ou íons agressivos, (ii) pela absorção de espécies protetoras na superfície, que reduzem os locais ativos de corrosão, e (iii) pela atuação como inibidor, alterando o mecanismo de corrosão (Liu et al., 2021).

A Figura 40 apresenta o gráfico de OCP em função do tempo, mostrando as curvas médias obtidas para o substrato de aço carbono SAE 1020 sem revestimento, revestido com PVA sem aditivos e revestido com PVA/CCA em concentrações variando de 5% a 40%. Como referência, foi utilizado um eletrodo de Ag/AgCl, cujo potencial foi considerado constante. Valores de OCP

mais próximos de zero indicam uma menor tendência à oxidação, sugerindo maior eficácia do revestimento em proporcionar resistência à corrosão do substrato. Na Fig. 40, nota-se que, no início do ensaio, o potencial do sistema com PVA é o mais próximo de zero (-0,36 V), enquanto o substrato sem revestimento apresenta o valor mais negativo (-0,52 V), indicando que o filme de PVA oferece maior proteção inicial à superfície metálica em comparação com o substrato não revestido.

Com o passar do tempo, todas as amostras estabilizam seus potenciais, com o comportamento dos filmes com 5 % e 10 % de CCA se aproximando ao desempenho do substrato sem filme, o filme com 20 % de CCA atingindo valores de potenciais próximos ao do PVA e o filme com 40 % de CCA estabilizando seu OCP com potenciais mais positivos, demonstrando maior eficácia protetiva.

Figura 40- Monitoramento do potencial de circuito aberto no substrato de SAE 1020 puro e revestido com filmes de PVA com diferentes concentrações de CCA.



Fonte: Autor, 2025.

### 6.11.2. Curva de polarização potenciodinâmica e análise de Tafel

As curvas de polarização potenciodinâmica representam o comportamento eletroquímico dos materiais e são comumente utilizadas para avaliar seu desempenho em ambientes corrosivos. Por meio da voltametria linear (LV), o potencial é varrido ao longo do tempo no eletrodo de trabalho, enquanto a corrente resultante é registrada. Essa técnica permite o estudo das reações

de oxidação e redução, bem como a identificação de parâmetros importantes, como a cinética de transferência de carga (Pandey et al., 2024; Paul et al., 2021). Em uma curva de polarização potenciodinâmica, duas regiões principais são avaliadas: a região anódica, que examina os processos de oxidação, e a região catódica, que corresponde aos processos de redução. A transição entre essas regiões ocorre no potencial de corrosão, onde as taxas de oxidação e redução estão em equilíbrio. A LV possibilita não apenas a determinação do potencial de corrosão (região onde as taxas das reações de oxidação e redução são iguais), mas também a estimativa da densidade de corrente de corrosão e das constantes de Tafel ( $\beta_a$  e  $\beta_c$ ), que estão associadas às inclinações das curvas anódica e catódica (obtidas através das tangentes às curvas de Tafel) respectivamente, e permitem calcular a resistência a polarização do sistema ( $R_p$ ). A densidade de corrente de corrosão ( $I_{corr}$ ) e a resistência de polarização ( $R_p$ ) foram calculadas com base na Equação (11) de Stern–Geary:

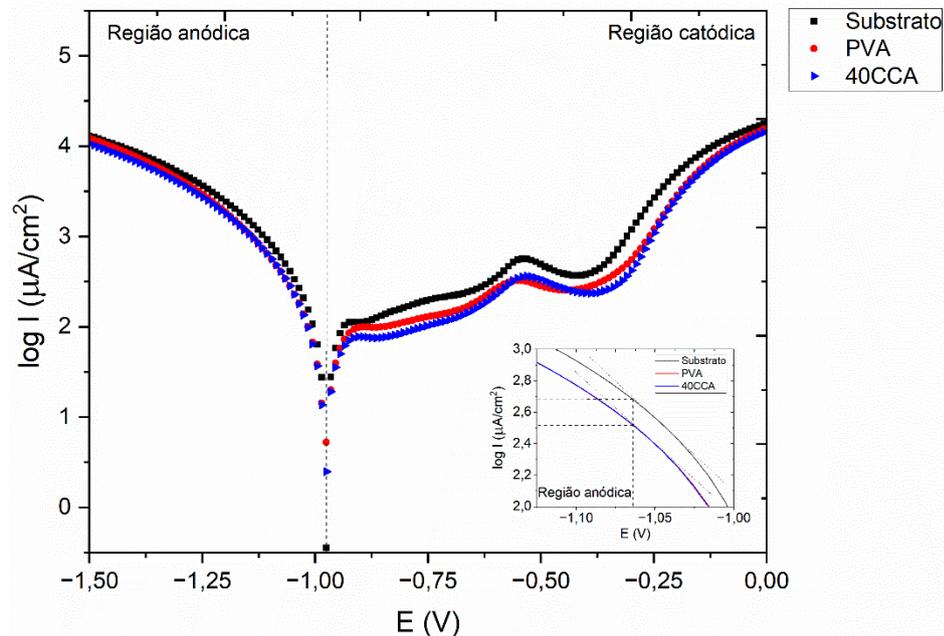
$$R_p = \frac{\beta_a \cdot \beta_c}{2,303 \cdot I_{corr} \cdot (\beta_a + \beta_c)} \quad (11)$$

Onde:

- $R_p$  = resistência de polarização ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )
- $\beta_a, \beta_c$  = constantes de Tafel anódica e catódica (mV/dec)
- $I_{corr}$  = densidade de corrente de corrosão ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )

A Figura 41 apresenta as curvas de polarização obtidas para as diferentes amostras estudadas neste trabalho. O potencial de corrosão, definido pelo ponto de menor densidade de corrente entre as regiões catódica e anódica (Vijayakumar; Mohan, 2011), apresenta variações significativas. A curva de polarização, que relaciona a densidade de corrente ( $\log I$ ) em função do potencial aplicado ( $E$ ), indica que os potenciais de corrosão do substrato não revestido, do substrato revestido com PVA e do substrato revestido com 40% em massa de CCA são similares, em torno de -1,0 V. Isto sugere que o potencial onde as taxas de oxidação e redução se equilibram não varia significativamente entre estes materiais.

Figura 41- Curvas de polarização potenciodinâmica e análise de Tafel evidenciando a região anódica e catódica do substrato de aço SAE 1020 sem revestimento e revestido com filmes de PVA e PVA com 40% em massa de CCA.



Fonte: Autor, 2025.

Por outro lado, a amostra com 40% em massa de CCA consistentemente apresenta valores menores de densidade de corrente para todo potencial aplicado. Quando linhas tangentes são traçadas nas curvas de polarização, o filme de CCA demonstra uma inclinação similar à do substrato não revestido e do revestido com PVA. Contudo, a densidade de corrente para o CCA permanece menor em todos os pontos da curva, refletindo cinéticas de corrosão mais lentas.

A Tabela 9 apresenta parâmetros adicionais, como as constantes de Tafel ( $\beta_a$  e  $\beta_c$ ), a densidade de corrente de corrosão ( $I_{\text{corr}}$ ) e a resistência de polarização ( $R_p$ ). Entre os filmes testados, o revestimento com 40CCA apresentou a menor densidade de corrente de corrosão ( $I_{\text{corr}} = 0,6418 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ), refletindo uma redução de aproximadamente 44% em relação ao substrato não revestido. Essa redução também foi observada em outros estudos que utilizaram a casca de arroz como agente inibidor de corrosão (Fakir et al., 2023). A diminuição indica uma redução substancial na taxa de corrosão, atribuída às melhores propriedades físicas e químicas de barreira do filme.

Tabela 9- Análise de polarização potenciodinâmica do substrato de SAE 1020 puro e dos revestidos com filmes de PVA e PVA com 40% em massa de CCA.

Amostra	$E_{corr}$ (V)	$I_{corr}$ ( $\mu A/cm^2$ )	$\beta_a$ (mV/dec)	$\beta_c$ (mV/dec)	$R_p$ ( $\Omega \cdot cm^2$ )
Substrato	-0.9744	1.1384	-36.22	-31.71	2113.27
PVA	-0.9744	0.9933	-24.08	29.22	3551.61
40 CCA	-0.9744	0.6418	-21.24	26.72	4852.49

Fonte: Autor, 2025.

A eficiência da inibição foi calculada em relação à  $I_{corr}$  do substrato utilizando a Equação 12 como correlação:

$$IE(\%) = \left( \frac{I_{corr_{substrato}} - I_{corr_{amostra}}}{I_{corr_{substrato}}} \right) \times 100 \quad (12)$$

A análise das constantes de Tafel revela que a eficiência de inibição da corrosão (IE%) dos revestimentos foi estimada com base nos valores de  $I_{corr}$ , utilizando o substrato não revestido como referência (Laadam et al., 2022). Assim, o filme de PVA puro apresentou uma eficiência de inibição de 12,73%, refletindo um efeito protetor moderado atribuído às propriedades de barreira intrínsecas do polímero, conforme discutido nas análises topográficas e micrografias. Por outro lado, o filme contendo 40% de CCA apresentou uma eficiência de inibição significativamente maior, de 43,65%, indicando uma melhora pronunciada na resistência à corrosão. Além disso, a resistência à polarização foi calculada utilizando a equação 10, que relaciona os coeficientes de Tafel à densidade de corrente de corrosão: onde  $\beta_a$  e  $\beta_c$  são os coeficientes de Tafel anódico e catódico, respectivamente, e  $i_{corr}$  é a densidade de corrente de corrosão (Badr; Aghajani; Abbaszadeh, 2024; Mahalingam et al., 2024a). Permitindo uma análise quantitativa da capacidade do filme em resistir à degradação eletroquímica. A amostra com 40% p/p de CCA apresentou a maior resistência à polarização ( $R_p = 4852,49 \Omega \cdot cm^2$ ), confirmando seu comportamento protetor superior. Os menores valores absolutos dos coeficientes de Tafel também sugerem uma reatividade eletroquímica reduzida na interface.

### 6.11.3. Gráfico de Nyquist

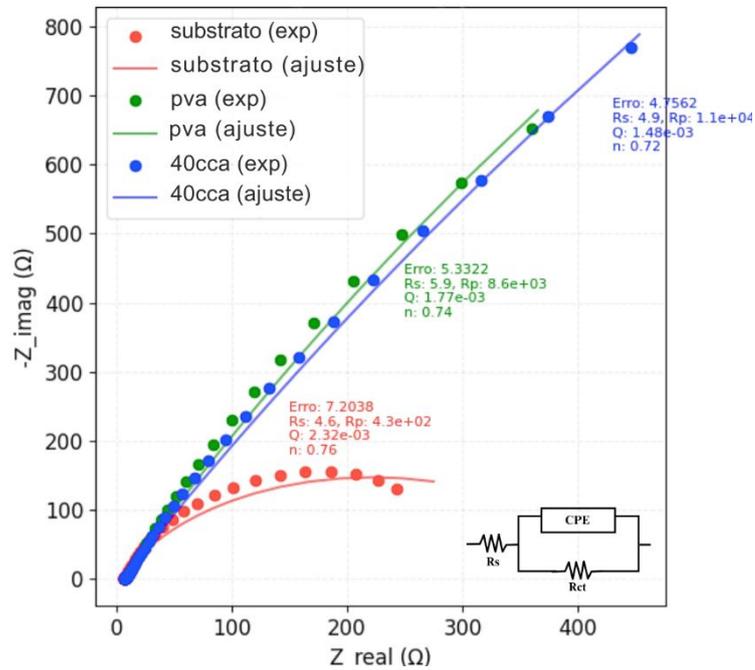
A Figura 42 apresenta o gráfico de Nyquist para o substrato sem revestimento, revestido com PVA e revestido com PVA contendo 40% em massa de CCA. O gráfico de Nyquist apresenta a impedância elétrica no plano complexo, onde o eixo real representa a resistência e

o eixo imaginário representa a reatância capacitiva. Seu formato geralmente apresenta um ou mais semicírculos, sendo que o diâmetro do semicírculo representa a resistência à transferência de carga, a qual está relacionada à cinética da reação de corrosão. No diagrama de Nyquist, cada ponto corresponde a uma medição realizada em uma frequência específica.

Na Figura 42, as amostras de PVA sem adição de carga e com 40% em massa de CCA exibem um arco semicircular mais pronunciado do que o substrato sem revestimento, indicando uma barreira mais eficiente à transferência de carga, corroborando a necessidade do filme protetor (Elessawy et al., 2022). O fato do substrato não revestido apresentar um diagrama semicircular, ao invés de ter um comportamento puramente resistivo, como seria de se esperar para um metal, é indicativo da deposição de produtos de corrosão sobre o substrato, produzindo o comportamento capacitivo observado no diagrama.

Ajustando os dados experimentais à Equação 10, que representa o circuito equivalente  $R_s(R_p//CPE)$  como discutido na seção 4.5.11, foi possível obter os parâmetros elétricos característicos de cada sistema. Dentre esses, destaca-se a resistência à polarização ( $R_p$ ), diretamente associada à capacidade do filme em dificultar o fluxo de corrente. Embora as curvas de Nyquist para o PVA e para o PVA com 40% de CCA pareçam visualmente semelhantes, o ajuste revela valores superiores de resistência elétrica no caso do filme aditivado com CCA, onde observa-se que a adição de 40% de cinza de casca de arroz (CCA) ao PVA promoveu um aumento expressivo da resistência elétrica do filme: o valor de  $R_p$  passou de  $8,59 \times 10^3 \Omega$  para  $1,11 \times 10^4$ . Ainda com base no ajuste dos dados experimentais utilizando o circuito elétrico equivalente  $R_s(R_p//CPE)$ , foi possível quantificar os parâmetros relacionados à pseudo-capacitância das amostras, também apresentados na Tabela 10. Os valores de pseudo-capacitância das três amostras foram semelhantes, da ordem de  $10^{-3} S \cdot s^n$ , com expoente de fase variando entre  $n = 0,72$  e  $0,78$ , comportamento capacitivo não ideal (mistura de efeitos capacitivos/resistivos).

Figura 42- Gráfico de Nyquist do substrato de SAE 1020 e do substrato revestido com filmes de PVA com diferentes concentrações de CCA. A linha contínua representa a função ajustada a cada conjunto de pontos experimentais.



Fonte: Autor, 2025.

Tabela 10- Parâmetros obtidos pelo ajuste dos dados de EIS ao circuito equivalente  $R_s(R_p//CPE)$ .

Amostra	$R_s$	$R_p$	$Q (S*s^n)$	$n$	Erro médio
Substrato	4,64	4,34e+02	2,32e-03	0,76	7,2038
PVA	5,88	8,59e+03	1,77e-03	0,74	5,3322
40CCA	4,89	1,11e+04	1,48e-03	0,72	4,7562

Fonte: Autor, 2025.

#### 6.11.4. Diagramas de Bode

Os diagramas de Bode complementam os gráficos de Nyquist ao fornecer diferentes parâmetros em função da frequência do potencial aplicado. O módulo de impedância ( $|Z| = \sqrt{Z_{real}^2 + Z_{imag}^2}$ ) em função da frequência revela fenômenos típicos de sistemas corrosivos, como a resistência ao transporte iônico na solução eletrolítica, a transferência de carga na interface metal/eletrólito e os efeitos difusionais associados à corrosão.

Em altas frequências, a impedância é menor, dominada pela resistência ao movimento de eletrólitos e indicando comportamento puramente resistivo. Nas regiões de frequência

intermediária, a impedância é dominada pela resistência à transferência de carga e pela capacitância da dupla camada na interface eletrodo/eletrólito. Nesta faixa, o comportamento capacitivo está mais relacionado à dupla camada do que ao filme protetor. Esta análise permite inferir informações sobre o desempenho eletroquímico do sistema, incluindo a resistência do material à corrosão.

Nas regiões de baixa frequência, os valores de impedância são maiores e podem ser influenciados por processos de difusão mais lentos relacionados à corrosão, como a difusão de oxigênio dissolvido, necessário para a reação de redução catódica. Quanto mais lento o transporte de espécies químicas (como oxigênio) do eletrólito para a superfície do metal, mais efetivamente a superfície é protegida. Por esta razão, materiais que exibem maior impedância em baixas frequências correspondem a taxas de reação mais lentas, sugerindo melhor comportamento protetor contra corrosão.

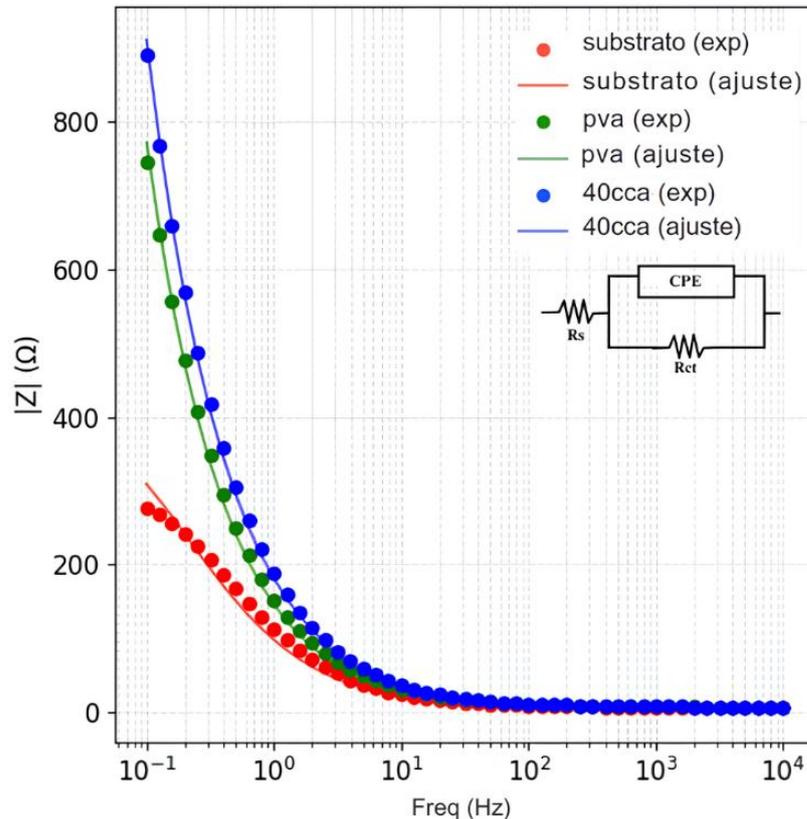
Na Figura 43, os diagramas de Bode para as amostras em baixas frequências mostram um aumento significativo na magnitude da impedância para as amostras revestidas com PVA e PVA-40% em massa de CCA. Este aumento indica a predominância da resistência à transferência de carga, diretamente associada à eficiência do revestimento como barreira protetora (Farhan; Akef; Nasar, 2020). Em contraste, o substrato não revestido exibe os menores valores de impedância, refletindo a falta de proteção e maior a transferência de carga. A presença de CCA no filme aumenta a magnitude da impedância em baixas frequências, com a amostra de 40% em massa de CCA mostrando os valores mais altos. Este comportamento sugere a formação de um revestimento mais denso e homogêneo, que atua efetivamente como barreira capacitiva, limitando a difusão de espécies corrosivas (Kraljić; Mandić; Duić, 2003).

Em frequências intermediárias, a inclinação das curvas destaca o comportamento capacitivo do sistema, típico de revestimentos protetores que restringem a corrente eletroquímica. Embora o revestimento de PVA apresente melhor desempenho que o substrato não revestido, ele tem impedância menor em comparação com as amostras de 40% em massa de CCA, indicando menor resistência à corrosão.

Finalmente, em altas frequências, todas as curvas convergem para valores baixos similares de impedância, representando a resistência ôhmica, que é quase independente do tipo de revestimento. Este comportamento é esperado em sistemas eletroquímicos, onde processos resistivos dominam em altas frequências, minimizando o impacto de elementos capacitivos ou indutivos. Estes resultados demonstram que revestimentos contendo CCA proporcionam

proteção superior, como evidenciado pela alta impedância em baixas frequências, que reflete excelente desempenho anticorrosivo.

Figura 43- Diagrama de Bode do ângulo de fase da impedância em função da frequência para o substrato SAE 1020 sem revestimento e revestido com filmes de PVA e PVA-40% em massa de CCA.

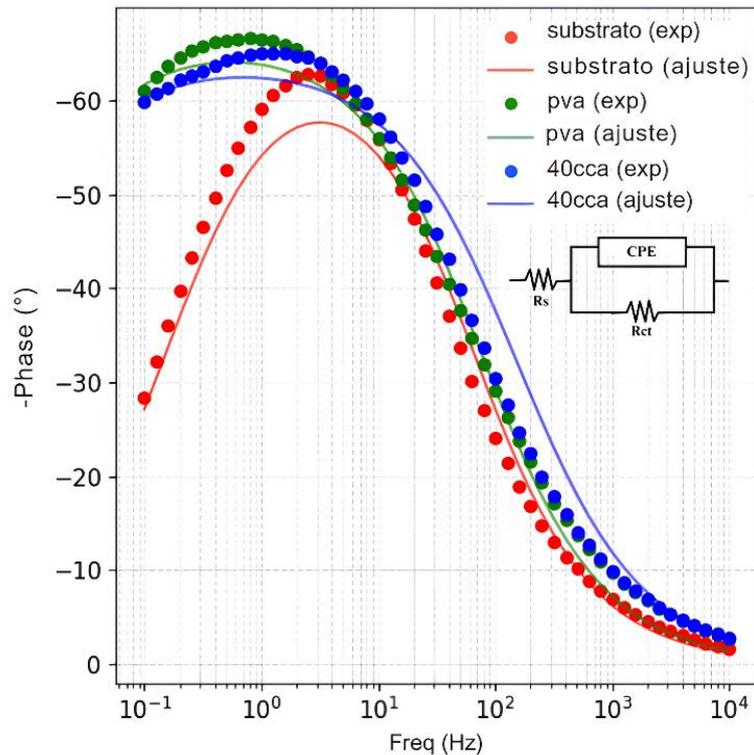


Fonte: Autor, 2025.

A Figura 44 apresenta o diagrama de Bode mostrando a relação entre o ângulo de fase de impedância ( $\phi$ ) e a frequência. O ângulo de fase ( $\phi = \arctan \frac{Z_{imag}}{Z_{real}}$ ) revela os fenômenos típicos relacionados ao processo de corrosão. Este ângulo é caracterizado pelo arco tangente entre a reatância capacitiva e a resistência, medido em cada frequência da faixa aplicada.

Um ângulo de fase próximo a  $0^\circ$  reflete um comportamento puramente resistivo, enquanto ângulos de fase maiores revelam um caráter mais capacitivo do filme protetor. Ângulos de fase próximos a  $90^\circ$  indicam comportamento puramente capacitivo, associado à formação de uma barreira eficaz contra o ataque corrosivo.

Figura 44- Diagrama de Bode correlacionando frequência com ângulo de fase para o substrato de aço SAE 1020 sem revestimento e revestido com filmes de PVA e PVA-40% em massa de CCA.



Fonte: Autor, 2025.

Em baixas frequências, o ângulo de fase do substrato não revestido mantém-se em valores baixos, próximos a  $25^\circ$ , indicando um comportamento predominantemente resistivo devido à ausência de um revestimento protetor. Por outro lado, as amostras revestidas com PVA e PVA-40% em massa de CCA apresentam ângulos de fase mais elevados (acima de  $55^\circ$ ), característicos de um comportamento capacitivo. Essa resposta capacitiva demonstra que os revestimentos limitam efetivamente o transporte de íons corrosivos para o substrato metálico (Zuo et al., 2008).

Em altas frequências, o ângulo de fase se aproxima de  $0^\circ$  para todas as amostras, refletindo a dominância da resistência ôhmica do eletrólito, com influência mínima dos efeitos capacitivos ou resistivos dos revestimentos. Esse comportamento é consistente com sistemas eletroquímicos, nos quais altas frequências reduzem o impacto das propriedades do revestimento (Zuo et al., 2008). Pequenos deslocamentos nos picos também sugerem variações na resistência ou capacitância do sistema, dependendo da espessura e composição do revestimento aplicado.

O substrato não revestido exibe menor comportamento capacitivo em todas as frequências, confirmando a ausência de uma barreira eficaz contra a corrosão. Em contraste, os revestimentos, especialmente a amostra com 40% de CCA, apresentam ângulos de fase elevados e um comportamento próximo ao de um capacitor ideal, confirmando a formação de uma barreira protetora densa e eficiente.

Com base nos resultados dos quatro métodos analisados, a composição com 40% de cinza de casca de arroz (CCA) apresentou um melhor desempenho anticorrosivo, confirmado pelo valor de OCP mais próximo de zero, menor densidade de corrente e maior resistência de polarização nas curvas de Tafel, maior resistência a polarização e comportamento pseudo-capacitivo destacado nos diagramas de Nyquist e Bode. Os dados ajustados justificam a superioridade protetiva do filme com 40% de CCA.

Dessa forma, os testes eletroquímicos comprovam de maneira consistente a eficiência dos filmes de PVA com 40% em massa de cinza de casca de arroz como revestimentos anticorrosivos, sendo uma alternativa viável, econômica e ambientalmente adequada para aplicação em superfícies de aço carbono SAE 1020.

## 7. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos demonstram que a incorporação de cinza de casca de arroz (CCA) na matriz de PVA contribui significativamente para a melhoria das propriedades anticorrosivas dos filmes aplicados ao aço carbono SAE 1020. Dentre as formulações avaliadas, o compósito contendo 40% em massa de CCA apresentou o melhor desempenho, com uma redução média de 20,7% na perda de massa em relação ao substrato não revestido. Essa eficiência superior está associada à formação de uma barreira protetora mais densa e coesa, de natureza tanto física quanto química, resultado de interações moleculares entre os grupos hidroxila do PVA e os constituintes da CCA.

As análises eletroquímicas e morfológicas confirmaram a eficácia dos filmes, mesmo nas formulações com maior concentração de CCA, que, apesar de introduzirem algumas heterogeneidades superficiais, atuaram de forma eficiente na contenção da penetração de agentes agressivos. Imagens tridimensionais e mapas topográficos reforçaram a contribuição da CCA na resistência à corrosão, evidenciando o papel do compósito com 40% de CCA como o mais eficiente entre os estudados.

Microscopias eletrônicas de transmissão (MET), espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS) forneceram evidências complementares do mecanismo de proteção. Foi possível observar a presença de nanopartículas de sílica, originadas da CCA, que se incorporam à estrutura da matriz polimérica e interagem com os grupos funcionais do PVA, promovendo alterações nas ligações  $-OH$  e resultando em um material mais estável e resistente.

Além dos avanços técnicos, este estudo ressalta a importância da valorização de resíduos agroindustriais como alternativa sustentável para o desenvolvimento de materiais funcionais. A utilização da CCA como agente ativo em revestimentos protetores não apenas amplia o ciclo de vida de um subproduto agrícola, como também oferece uma solução inovadora, eficiente e ambientalmente responsável para a proteção de metais expostos a ambientes agressivos. Essa abordagem está alinhada com os objetivos globais de sustentabilidade e reforça o potencial dos filmes à base de CCA como revestimentos promissores e ecologicamente corretos.

## 8. PERSPECTIVAS

Como próximos passos, esta pesquisa pretende avançar em três frentes principais:

Na otimização de composição, na validação em condições realistas e na ampliação de aplicabilidade, onde se pretende:

- Investigar concentrações superiores a 40% de CCA para determinar a proporção ideal que maximize as propriedades anticorrosivas, mecânicas e adesivas dos filmes.
- Explorar a incorporação de modificadores hidrofóbicos e cargas funcionais (óxidos metálicos, nanomateriais ou argilas) para atribuir propriedades adicionais, como resistência térmica e condutividade elétrica controlada.
- Testar técnicas alternativas de aplicação, como técnicas de spray eletrostático e imersão controlada e métodos de secagem, como secagem por radiação UV (já empregada em outros sistemas poliméricos).
- Realizar ensaios de envelhecimento acelerado, incluindo: Ciclos de imersão-secagem e exposição à névoa salina cíclica para simular condições reais de uso e prever a vida útil dos revestimentos. Ampliação de Aplicações Industriais
- Estender os estudos a diferentes ligas de aço carbono, avaliando a adesão e eficácia anticorrosiva em substratos metálicos variados.
- Conduzir testes de escala piloto e análises de custo-benefício

## 9. REFERÊNCIAS

ABDUL HAMZA, Rehab Shather; HABEEB, Majeed Ali. Structural and Dielectric Parameters of PVA/CMC Blend Reinforced with SiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> Nanoparticles for Nanoelectronics Applications. **Transactions on Electrical and Electronic Materials**, v. 25, n. 1, p. 77–88, 1 fev. 2024.

AHMED, N. M. *et al.* Introducing rice husk after utilizing new technology as anticorrosive pigments in organic coatings. **Progress in Organic Coatings**, v. 101, p. 309–321, 1 dez. 2016.

ALCÁNTARA, Jenifer *et al.* Marine Atmospheric Corrosion of Carbon Steel: A Review. **Materials** 2017, Vol. 10, Page 406, v. 10, n. 4, p. 406, 13 abr. 2017.

ALLAHBAKHSI, Ahmad *et al.* 3-Aminopropyl-triethoxysilane-functionalized rice husk and rice husk ash reinforced polyamide 6/graphene oxide sustainable nanocomposites. **European Polymer Journal**, v. 94, p. 417–430, 1 set. 2017.

ALMEIDA, Suelen R. *et al.* Black SiO<sub>2</sub> nanoparticles obtained by pyrolysis of rice husk. **Dyes and Pigments**, v. 164, p. 272–278, 1 maio 2019.

ALP, Gürkan *et al.* Utilization of Agricultural Wastes for Sustainable Development. **Black Sea Journal of Agriculture**, v. 4, n. 4, p. 146–152, 1 out. 2021.

ALVAREZ, Jon *et al.* Bio-oil production from rice husk fast pyrolysis in a conical spouted bed reactor. **Fuel**, v. 128, p. 162–169, 15 jul. 2014.

ALZHRANI, Mona M.; ALAMRY, Khalid A.; HUSSEIN, Mahmoud A. Recent advances of Fiber-reinforced polymer composites for defense innovations. **Results in Chemistry**, v. 15, p. 102199, 1 maio 2025.

AMIR, Puhandoy; OGHLI, Mohammad Khair. Determining of Chemical Bond Properties in Hydrocarbons by Using Infrared Spectrum. **Journal for Research in Applied Sciences and Biotechnology**, v. 2, n. 5, p. 128–131, 9 nov. 2023.

ANDRADE, Giovanna I. *et al.* Small-angle X-ray scattering and FTIR characterization of nanostructured poly (vinyl alcohol)/silicate hybrids for immunoassay applications. **Journal of Materials Science**, v. 43, n. 2, p. 450–463, 30 jan. 2008.

ANDREOLA, Fernanda; BARBIERI, Luisa; BONDIOLI, Federica. Agricultural waste in the synthesis of coral ceramic pigment. **Dyes and Pigments**, v. 94, n. 2, p. 207–211, 1 ago. 2012.

ARANTES, Sara Cristina Vintena. **Filmes baseados em PVA e Grafeno para Aplicações Biomédicas**. 2018. Dissertação de Mestrado. Universidade do Minho (Portugal).

ASANUMA, Miki; AOGAKI, Ryoichi. Morphological pattern formation in pitting corrosion. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 396, n. 1–2, p. 241–249, 31 out. 1995.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CORROSÃO. **Corrosão: uma abordagem geral**. Disponível em: <[http://paginapessoal.utfpr.edu.br/israel/teoria/Teoria\\_Corrosao\\_ABRACO.pdf/at\\_download/file](http://paginapessoal.utfpr.edu.br/israel/teoria/Teoria_Corrosao_ABRACO.pdf/at_download/file)>. Acesso em: 16 maio. 2025.

ASTM G1-03. **Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens**. West Conshohocken, PA ASTM International, , 1 nov. 2017. Disponível em: <<http://www.astm.org/cgi-bin/resolver.cgi?G1-03R17E1>>

ASTM-D3359-22. **Test Methods for Rating Adhesion by Tape Test**. West Conshohocken, PA ASTM International, , 1 jul. 2022. Disponível em: <<http://www.astm.org/cgi-bin/resolver.cgi?D3359-22>>

ATHINARAYANAN, Jegan *et al.* Synthesis of biogenic silica nanoparticles from rice husks for biomedical applications. **Ceramics International**, v. 41, n. 1, p. 275–281, 1 jan. 2015.

ATTEYA, Yosra M. *et al.* Optimization of Nano and Micro Filler Concentration in Epoxy Matrix for Better Mechanical and Anticorrosion Properties. **Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science**, v. 55, n. 5, p. 1448–1468, 1 maio 2024.

BADR, Atefeh; AGHAJANI, Hossein; ABBASZADEH, Omid. Evaluation of Microstructure, Corrosion, and Surface Properties of Plasma-Assisted Oxy-Nitrided Ti–6Al–4V Alloy. **Journal of Bio- and Tribo-Corrosion**, v. 10, n. 2, p. 1–15, 1 jun. 2024.

BAJPAI, Anil Kumar; BHATT, Rinkesh; KATARE, Ravi. Atomic force microscopy enabled roughness analysis of nanostructured poly (diaminonaphthalene) doped poly (vinyl alcohol) conducting polymer thin films. **Micron**, v. 90, p. 12–17, 1 nov. 2016.

BARRERA, Maria *et al.* Surface wettability modification of polymers for use in electrocaloric heat pumps. **Surface and Coatings Technology**, v. 505, p. 132080, 1 jun. 2025.

BOWMAN, Elaine *et al.* **Project Manager**. 2016.

BRAGA, Elisabete de Santis; BLUMTRITT, Alexandra. Determinação química da salinidade da água do mar. **Resumos**, 1993.

BRAMFITT, Bruce L. Effects of Composition, Processing, and Structure on Properties of Irons and Steels. **Materials Selection and Design**, p. 357–382, 7 dez. 1997.

BUTT, Hans Jürgen; CAPPELLA, Brunero; KAPPL, Michael. Force measurements with the atomic force microscope: Technique, interpretation and applications. **Surface Science Reports**, v. 59, n. 1–6, p. 1–152, 1 out. 2005.

CALLISTER, William D. **Fundamentos da ciência e engenharia de materiais: uma abordagem integrada**. LTC, 2006.

CARTER, D. E. Oxidation-reduction reactions of metal ions. **Environmental Health Perspectives**, v. 103, n. SUPPL. 1, p. 17–19, 1995.

CHANDRA-AMBHORN, Walairat *et al.* Corrosion Resistance Enhancement of Reinforced Concrete in Marine Environment by Partial Replacement of Black Rice Husk Ash. **Key Engineering Materials**, v. 963, p. 137–144, 2023.

CHAUDHURI, Biswadeep; GHOSH, S.; MONDAL, B. N. Green synthesized silver nanoparticles and PVA composite films showing enhanced protein adsorption, conductivity and dielectric permittivity: Suitable candidate for electronic and biomedical applications. **Materials Science and Engineering: B**, v. 317, p. 118221, 1 jul. 2025.

COOKINGS, Hollie. High Temperature Corrosion. *Encyclopedia of Materials: Metals and Alloys*, p. 464–475, 1 jan. 2022.

COX, A.; LYON, S. B. An electrochemical study of the atmospheric corrosion of iron—II. Cathodic and anodic processes on uncorroded and pre-corroded iron. **Corrosion Science**, v. 36, n. 7, p. 1177–1192, 1 jul. 1994.

DE FREITAS CUNHA LINS, Vanessa; FEDEL, Michele; MOHEDANO, Marta. Editorial: Anti-corrosion coatings. **Surface and Coatings Technology**, v. 503, p. 132035, 1 maio 2025.

DEDAVID, Berenice Anina; GOMES, Carmem Isse; MACHADO, Giovanna. **Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores**. EdiPUCRS, 2007.

DHONGDE, Nikhil Rahul *et al.* Synthesis of carbon quantum dots from rice husk for anti-corrosive coating applications: Experimental and theoretical investigations. **Industrial Crops and Products**, v. 212, p. 118329, 1 jun. 2024.

DI, Yang *et al.* The preparation and mechanical properties of novel PVA/SiO<sub>2</sub> film. **Journal of Experimental Nanoscience**, v. 10, n. 15, p. 1137–1142, 13 out. 2015.

DIAS, Heloisa Pinto. **Avaliação da Taxa de Corrosão do Aço AISI 1020 em Petróleo Bruto e Padrões de Ácidos Naftênicos**. 2019. Tese (doutorado em química). Universidade Federal do Espírito Santo. Espírito Santo, 2019.

DODDA, Jagan Mohan *et al.* Comparative study of PVA/SiO<sub>2</sub> and PVA/SiO<sub>2</sub>/glutaraldehyde (GA) nanocomposite membranes prepared by single-step solution casting method. **Journal of Materials Science**, v. 50, n. 19, p. 6477–6490, 25 out. 2015.

DUTRA, Aldo Cordeiro; DE PAULA NUNES, Laerce. **Proteção catódica: técnica de combate à corrosão**. Interciência, 1999.

DWIVEDI, Deepak; LEPKOVÁ, Kateřina; BECKER, Thomas. Carbon steel corrosion: a review of key surface properties and characterization methods. **RSC Advances**, v. 7, n. 8, p. 4580–4610, 10 jan. 2017.

ELESSAWY, Noha A. *et al.* Polyvinyl Alcohol/Polyaniline/Carboxylated Graphene Oxide Nanocomposites for Coating Protection of Cast Iron in Simulated Seawater. **Polymers**, v. 14, n. 9, p. 1791, 1 maio 2022.

ESTRADA, Najla Maroun *et al.* Química combinatória de materiais com análise por microdifração de raios X. Primeira parte: fundamentos. **Química Nova**, v. 28, n. 4, p. 670–677, 2005.

FAKIR, Shasanowar H. *et al.* Synthesis and evaluation of green corrosion inhibitor from rice husk to mitigate corrosion of carbon steel in NaCl environment. **Materials Today: Proceedings**, v. 82, p. 29–37, 1 jan. 2023.

FARHAN, Sabeeh; AKEF, Venus; NASAR, Zuhair. The transformation of the inherited historical urban and architectural characteristics of Al-Najaf's Old City and possible preservation insights. **Frontiers of Architectural Research**, v. 9, n. 4, p. 820–836, 1 dez. 2020.

- FRANKEL, G. S. Pitting Corrosion of Metals: A Review of the Critical Factors. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 145, n. 6, p. 2186–2198, 1 jun. 1998.
- GROENEWOUD, W. M. **Characterisation of Polymers by Thermal Analysis**, p. 61–76, Elsevier. 2001.
- GUO, Ding *et al.* Effects of marine eutrophication environment on microbial corrosion: A review. **Marine Pollution Bulletin**, v. 205, p. 116637, 1 ago. 2024.
- HABEEB, Majeed Ali; MAHDI, Shaimaa Mazhar. A comprehensive study on morphological, structural, optical, dielectric, and piezoelectric properties of polyvinyl alcohol/tantalum carbide—silicon dioxide nanocomposites for flexible energy storage devices. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 36, n. 5, p. 1–25, 1 fev. 2025.
- HASSAN, Nazly *et al.* Experimental and computational investigations of a novel quinoline derivative as a corrosion inhibitor for mild steel in salty water. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 607, p. 125454, 20 dez. 2020.
- HE, Xiaoling *et al.* A high-performance waterborne polymeric composite coating with long-term anti-corrosive property based on phosphorylation of chitosan-functionalized Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> MXene. **Advanced Composites and Hybrid Materials**, v. 5, n. 3, p. 1699–1711, 11 set. 2022.
- HELENE, P. R. do L. **Contribuição ao estudo da corrosão em armaduras de concreto armado**. São Paulo, v. 231, p. 14, 1993.
- HERRMANN, Paulo S. P. *et al.* Microscopia de varredura por força: uma ferramenta poderosa no estudo de polímeros. **Polímeros**, v. 7, n. 4, p. 51–61, dez. 1997.
- HOU, Xiangyu *et al.* Corrosion and Protection of Metal in the Seawater Desalination. **IOP Conference Series: Earth and Environmental Science**, v. 108, n. 2, 30 jan. 2018.
- HSISSOU, Rachid. Review on epoxy polymers and its composites as a potential anticorrosive coatings for carbon steel in 3.5% NaCl solution: **Computational approaches**. **Journal of Molecular Liquids**, v. 336, p. 116307, 15 ago. 2021.
- HU, X. P. *et al.* Polydopamine wrapped polyaniline nanosheets: Synthesis and anticorrosion application for waterborne epoxy coatings. **Journal of Materials Science & Technology**, v. 176, p. 155–166, 20 mar. 2024.

- JAFAR MAZUMDER, Mohammad A. Global Impact of Corrosion: Occurrence, Cost and Mitigation. **Global Journal of Engineering Sciences**, v. 5, n. 4, 2 jun. 2020.
- JAMALI, Abdul Rauf; SHAIKH, Asif Ahmed; CHANDIO, Ali Dad. Enhancing the Flexibility of PVA Membrane through Glycerol Addition. 10 jul. 2023.
- JAMBO, H, C, M.; FÓFANO, S. **Corrosão: fundamentos, monitoração e controle**. Ciência Moderna, 2008.
- JEONG, Jae Pil *et al.* Structural and Physiochemical Properties of Polyvinyl Alcohol–Succinoglycan Biodegradable Films. **Polymers** 2024, Vol. 16, Page 1783, v. 16, n. 13, p. 1783, 24 jun. 2024.
- JIANG, Li *et al.* Recent advances of metal–organic frameworks in corrosion protection: From synthesis to applications. **Chemical Engineering Journal**, v. 430, p. 132823, 15 fev. 2022.
- KANATT, Sweetie R.; MAKWANA, Sweta H. Development of active, water-resistant carboxymethyl cellulose-poly vinyl alcohol-Aloe vera packaging film. **Carbohydrate Polymers**, v. 227, p. 115303, jan. 2020.
- KARIMI, Shabnam *et al.* Role of cementite morphology on corrosion layer formation of high-strength carbon steels in sweet and sour environments. **Corrosion Science**, v. 214, p. 111031, 15 abr. 2023.
- KIM, Sunhyung *et al.* Structural Development of Nanoparticle Dispersion during Drying in Polymer Nanocomposite Films. **Macromolecules**, v. 49, n. 23, p. 9068–9079, 13 dez. 2016.
- KRALJIĆ, M.; MANDIĆ, Z.; DUIĆ, Lj. Inhibition of steel corrosion by polyaniline coatings. **Corrosion Science**, v. 45, n. 1, p. 181–198, 1 jan. 2003.
- LAADAM, G. *et al.* Anti-corrosion performance of novel pyrazole derivative for carbon steel corrosion in 1 M HCl: Computational and experimental studies. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 145, p. 109963, 1 nov. 2022.
- LAZANAS, Alexandros Ch; PRODRMIDIS, Mamas I. Electrochemical Impedance Spectroscopy—A Tutorial. **ACS Measurement Science Au**, v. 3, n. 3, p. 162–193, 21 jun. 2023.
- LEE, Seulah; YOON, Sungyoung; LEE, Jongbok. Precise Polymerization Control and Applications of Polyvinyl Acetate. **폴리머**, v. 49, n. 1, p. 1–16, 1 jan. 2025.

LIJESH, K. P.; MAHMOUDI, Ali; KHONSARI, M. M. Experimentally verified thermodynamic framework for corrosion. **Corrosion Science**, v. 233, p. 112063, 1 jun. 2024.

LIMA, Eduardo Galdino Alves. Avaliação da capacidade inibidora da corrosão de aminas a partir do aspecto molecular. 2015.

LIU, Ang *et al.* Bioinspired layered hybrid coatings with greatly enhanced barrier effect and active corrosion protection performance. **Progress in Organic Coatings**, v. 152, p. 106131, 1 mar. 2021.

LIU, Di *et al.* Effect of oxidation degrees of graphene oxide on the structure and properties of poly (vinyl alcohol) composite films. **Composites Science and Technology**, v. 129, p. 146–152, 6 jun. 2016.

LIU, Li; LI, Ying; WANG, Fuhui. Corrosion behavior of metals or alloys with a solid NaCl deposit in wet oxygen at medium temperature. **Science China Technological Sciences**, v. 55, n. 2, p. 369–376, 28 dez. 2012.

LIU, Xinxin *et al.* Effects of nano-ZnO and nano-SiO<sub>2</sub> particles on properties of PVA/xylan composite films. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 132, p. 978–986, 1 jul. 2019.

LIU, Yongqi; SHI, Jinjie. Corrosion resistance of carbon steel in alkaline concrete pore solutions containing phytate and chloride ions. **Corrosion Science**, v. 205, p. 110451, 15 ago. 2022.

LÓPEZ, D. A. *et al.* The influence of carbon steel microstructure on corrosion layers: An XPS and SEM characterization. **Applied Surface Science**, v. 207, n. 1–4, p. 69–85, 28 fev. 2003.

LUCENA, Danielly Vieira de *et al.* Uso do planejamento experimental para o desenvolvimento de tintas e adesivos anticorrosivos. **Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração**, v. 10, n. 1, p. 64–71, 3 abr. 2013.

LUTZ, Alexander *et al.* A shape-recovery polymer coating for the corrosion protection of metallic surfaces. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 7, n. 1, p. 175–183, 14 jan. 2015.

LUZ, A. P.; RIBEIRO, S.; PANDOLFELLI, V. C. Artigo revisão: uso da molhabilidade na investigação do comportamento de corrosão de materiais refratários. **Cerâmica**, v. 54, n. 330, p. 174–183, 2008.

MA, Xiaoqing *et al.* Toward self-healing two dimensional MXene coatings for corrosion protection on metals: Design strategies and mechanisms. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 335, p. 103340, 1 jan. 2025.

MACEDO, Zélia Soares et al. **Sinterização a laser e caracterização física dos compostos Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub> e Bi<sub>4</sub>Ge<sub>3</sub>O<sub>12</sub>**. Tese (doutorado em física) Instituto de Física de São Carlos. São Carlos, 2003.

MAEKAWA, S.; OHISHI, T. Evaluation of SiO<sub>2</sub> thin films prepared by sol-gel method using photoirradiation. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 169, n. 1–2, p. 207–209, 11 mar. 1994.

MAHALINGAM, V. *et al.* Synergistic effect of silica/polypyrrole nanocomposites synthesized by hydrothermal method using rice husk as a silica source for corrosion protection. **Materials Chemistry and Physics**, v. 313, p. 128752, 1 fev. 2024a.

MAHALINGAM, V. *et al.* Synergistic effect of  $\alpha$ -alumina integrated silica ceramic nanocomposites prepared using waste beverage cans and rice husk for corrosion protection application. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 990, p. 174381, 30 jun. 2024b.

MANO, ELOISA BISASOTTO; MENDES, LUIS CLAUDIO. **Introdução a Polímeros–2**, ed, ver e ampl. Editora Edgard Blucher Ltda. São Paulo, 2004.

MARTINELLI, A. *et al.* Structural analysis of PVA-based proton conducting membranes. **Solid State Ionics**, v. 177, n. 26–32, p. 2431–2435, 31 out. 2006.

MEHTA, Povindar Kumar; MONTEIRO, Paulo Jose Melaragno. Concreto: microestrutura, propriedades e materiais. **Ibracon**, 2008.

MEI, Bing Ang *et al.* Physical Interpretations of Electrochemical Impedance Spectroscopy of Redox Active Electrodes for Electrical Energy Storage. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 122, n. 43, p. 24499–24511, 1 nov. 2018.

MELLO, Livia da Silva. **Estudo de corrosão localizada dos aços inoxidáveis em sistemas de resfriamento industrial**. Universidade Federal do Rio de Janeiro. 2011.

MOAYEDI, Hossein *et al.* Applications of rice husk ash as green and sustainable biomass. **Journal of Cleaner Production**, v. 237, p. 117851, 10 nov. 2019.

- MOHALIK, N. K.; PANIGRAHI, D. C.; SINGH, V. K. Application of thermal analysis techniques to assess proneness of coal to spontaneous heating: AAn overview. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 98, n. 2, p. 507–519, 12 nov. 2009.
- MONTEMOR, M. F. *et al.* The corrosion resistance of hot dip galvanized steel pretreated with Bis-functional silanes modified with microsilica. **Surface and Coatings Technology**, v. 200, n. 9, p. 2875–2885, 8 fev. 2006.
- MORSCH, Suzanne *et al.* Insights into Epoxy Network Nanostructural Heterogeneity Using AFM-IR. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 8, n. 1, p. 959–966, 13 jan. 2016.
- MUPPALLA, Shobita R. *et al.* Carboxymethyl cellulose–polyvinyl alcohol films with clove oil for active packaging of ground chicken meat. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 2, n. 2, p. 51–58, 1 dez. 2014.
- NANA, Achile *et al.* Mechanical strength and microstructure of metakaolin/volcanic ash-based geopolymer composites reinforced with reactive silica from rice husk ash (RHA). **Materialia**, v. 16, p. 101083, 1 maio 2021.
- NAPOLITANO, Hamilton B. *et al.* Análise da difração dos Raios X. **Revista Processos Químicos**, v. 1, n. 1, p. 35–45, 2 jan. 2007.
- NONG, Yumei *et al.* Molecular insights into the effect of adsorption and reaction of H<sub>2</sub>O-O<sub>2</sub>-Cl<sup>-</sup> on initial electrochemical corrosion of steel. **Electrochimica Acta**, v. 511, p. 145385, 20 jan. 2025.
- OLIVEIRA, André Rezende de Figueiredo *et al.* **Desenvolvimento de um microscópio confocal de varredura laser para caracterização topográfica de superfícies**. 2012.
- OTHMAN, Nurul Husna *et al.* Graphene-based polymer nanocomposites as barrier coatings for corrosion protection. **Progress in Organic Coatings**, v. 135, p. 82–99, 1 out. 2019.
- OZAWA, T. Thermal analysis — review and prospect. **Thermochimica Acta**, v. 355, n. 1–2, p. 35–42, 31 jul. 2000.
- PADILHA, Angelo Fernando; AMBROZIO FILHO, Francisco. **Técnicas de análise microestrutural**. 2004.

PANDEY, Minakshi *et al.* Development and characterization of fly ash enriched epoxy coatings for corrosion protection in deep sea water. **Surface and Coatings Technology**, v. 485, p. 130882, 15 jun. 2024.

PATIÑO JAIMES, Karen Y. *et al.* Distinct Mechanism of Anti-Corrosion and Swelling-Adhesion Modeling of Low-Dimensional Nylon-Fluoropolymer Composite Coatings. **ACS Applied Polymer Materials**, v. 6, n. 6, p. 3049–3059, 22 mar. 2024.

PAUL, Anila *et al.* Electroanalytical and surface studies on the protective action of a coating of PVA@3WGO on mild steel in acidic and saline environment. **Results in Surfaces and Interfaces**, v. 4, p. 100018, 1 ago. 2021.

PRASAD, V. J. S. N. *et al.* Silver-doped ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> nanocomposite coatings on 316L stainless steel for enhanced corrosion resistance and bio applications. **Surface and Coatings Technology**, v. 493, 15 out. 2024.

PRASAI, Dhiraj *et al.* Graphene: Corrosion-inhibiting coating. **ACS Nano**, v. 6, n. 2, p. 1102–1108, 28 fev. 2012.

RAHIM, Erwin Abdul *et al.* Sintesis dan Karakterisasi Polivinil Alkohol (PVA) Terlapis Polieugenol. Kovalen: **Jurnal Riset Kimia**, v. 10, n. 1, p. 69–76, 1 maio 2024.

RANDOLFO, Doutor *et al.* Espectroscopia de Impedância Eletroquímica: Princípios Básicos e Algumas Aplicações Electrochemical Impedance Spectroscopy: Basic Principles and Some Applications. **Rev. Virtual Quim**, v. 2023, n. 3, p. 536–552, 2023.

RENNER, F. U. *et al.* Initial corrosion observed on the atomic scale. **Nature**, v. 439, n. 7077, p. 707–710, 9 fev. 2006.

REVIE, R. Winston; UHLIG, Herbert H. **Corrosion and Corrosion Control: An Introduction to Corrosion Science and Engineering: Fourth Edition.**, p. 1–490, 10 mar. 2008.

REYES-TESILLO, Bryanda G. *et al.* Effect of SiO<sub>2</sub> concentration on the mechanical and anticorrosive properties of the hybrid PMMA/SiO<sub>2</sub> coating synthesized in situ by sol-gel process. **Journal of Physics: Conference Series**, v. 2804, p. 12002, 2024.

RIBEIRO, R. B. *et al.* Análise morfológica da corrosão por pites em aço inoxidável austenítico AISI 310S submetido à exposição em névoa salina. **Matéria** (Rio de Janeiro), v. 14, n. 3, p. 957–964, 2009.

RINDLAV-WESTLING, Åsa; STADING, Mats; GATENHOLM, Paul. Crystallinity and morphology in films of starch, amylose and amylopectin blends. **Biomacromolecules**, v. 3, n. 1, p. 84–91, 2002.

RIOS, Emerson C. *et al.* Analysis of AISI 1020 steel corrosion in seawater by coupling electrochemical noise and optical microscopy. **Electrochimica Acta**, v. 124, p. 211–217, 1 abr. 2014.

RIYANTO, A. *et al.* Effect of amorphous silica from rice husk on the structure and optical properties of PVA. **Journal of Physics: Conference Series**, v. 2900, n. 1, p. 012011, 2024.

RMI ANZLYTICAL & TESTING INSTRUMENTS. STA L81 | RMI, s.r.o. Disponível em: <<http://www.rmi.cz/STA-L81>>. Acesso em: 7 abr. 2025.

SANTOS, Hedipo Pereira dos. **Caracterização Microestrutural dos Aços 1020, 1045, 5160, 8620 Após os Determinados Tipos de Tratamentos Térmicos de Têmpera, Revenimento, Normalização E Recozimento**. Universidade Federal do Ceará. 2021.

SAE INTERNATIONAL. **Carbon and Alloy Steels**. 400 Commonwealth Drive, Warrendale, PA, United StatesSAE International, , nov. 1989.

SILVA, Everton Jose da; TASHIMA, Mauro Mitsuuchi; AKASAKI, Jorge Luis. Estudo de reações expansivas em argamassas de cimento portland com cinza de casca de arroz (CCA). **Holos Environment**, v. 7, n. 1, p. 72–86, 31 dez. 2007.

SILVA, Rodrigo S. *et al.* Filme autosuportado de polianilina desdopada para aplicações anticorrosivas. **Polímeros**, v. 22, n. 3, p. 288–294, 2012.

STUART, Barbara. **Infrared spectroscopy : fundamentals and applications**. J. Wiley. 2004.

SUBRAMANIAN, Anand; RODRIGUEZ-SAONA, Luis. Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy. **Infrared Spectroscopy for Food Quality Analysis and Control**, p. 145–178, 1 jan. 2009.

TC 9-237. **Operator’s circular welding theory and application reporting errors and recommending improvements**. 1993.

TRINH, Thong Quang *et al.* Morphological characteristics of silica nanoparticles derived from rice husk for expected agricultural application. **Ceramics International**, v. 50, n. 21, p. 42072–42080, 1 nov. 2024.

TULLMIN, Martin; ROBERGE, Pierre R. Tutorial Corrosion of Metallic Materials. **IEEE Transactions on Reliability**, v. 44, n. 2, p. 271–278, 1995.

UCAR, I. O. *et al.* Combined XPS and contact angle studies of ethylene vinyl acetate and polyvinyl acetate blends. **Applied Surface Science**, v. 257, n. 22, p. 9587–9594, 1 set. 2011.

UDOH, Inime Ime *et al.* Active anticorrosion and self-healing coatings: A review with focus on multi-action smart coating strategies. **Journal of Materials Science & Technology**, v. 116, p. 224–237, 20 jul. 2022.

UMOREN, S. A. *et al.* Effect of degree of hydrolysis of polyvinyl alcohol on the corrosion inhibition of steel: Theoretical and experimental studies. **Journal of Adhesion Science and Technology**, v. 29, n. 4, p. 271–295, 16 fev. 2015.

VERMA, Chandrabhan; QURAIISHI, M. A. Polyvinyl alcohol (PVA) as a biodegradable polymeric anticorrosive material: A review on present advancements and future directions. **Corrosion Engineering, Science and Technology**, v. 57, n. 8, p. 796-812, 2022.

VIJAYAKUMAR, J.; MOHAN, S. Comparative study of microstructure and corrosion properties in 3.5% NaCl solution of electrodeposited nickel obtained from various baths. **Surface Engineering**, v. 27, n. 1, p. 32–36, fev. 2011.

WANG, Hualin *et al.* Kinetics and functional effectiveness of nisin loaded antimicrobial packaging film based on chitosan/poly(vinyl alcohol). **Carbohydrate Polymers**, v. 127, p. 64–71, 20 ago. 2015.

WANG, Ki Hyun *et al.* Synthesis and characterization of maleated polyethylene/clay nanocomposites. **Polymer**, v. 42, n. 24, p. 9819–9826, 1 nov. 2001.

WEI, Liang *et al.* Effect of roughness on general corrosion and pitting of (FeCoCrNi)<sub>0.89</sub>(WC)<sub>0.11</sub> high-entropy alloy composite in 3.5 wt.% NaCl solution. **Corrosion Science**, v. 146, p. 44–57, 1 jan. 2019.

WEI, Qinghua *et al.* A molecular dynamic simulation method to elucidate the interaction mechanism of nano-SiO<sub>2</sub> in polymer blends. **Journal of Materials Science**, v. 52, n. 21, p. 12889–12901, 21 nov. 2017.

WU, Yonghui *et al.* PVA–silica anion-exchange hybrid membranes prepared through a copolymer crosslinking agent. **Journal of Membrane Science**, v. 350, n. 1–2, p. 322–332, 15 mar. 2010.

WUNDERLICH, B. Thermal analysis of macromolecules. A personal review. **Journal of Thermal Analysis**, v. 46, n. 3–4, p. 643–679, 1996.

XUE, Fang *et al.* Effect of chloride ion on corrosion behavior of low carbon steel in 0.1 M NaHCO<sub>3</sub> solution with different dissolved oxygen concentrations. **Journal of Materials Science & Technology**, v. 35, n. 4, p. 596–603, 1 abr. 2019.

YANG, Seong Baek *et al.* Surface Properties of a Novel Poly(vinyl alcohol) Film Prepared by Heterogeneous Saponification of Poly(vinyl acetate) Film. **Polymers** 2017, Vol. 9, Page 493, v. 9, n. 10, p. 493, 9 out. 2017.

YE, Bei *et al.* Degradation of polyvinyl alcohol (PVA) by UV/chlorine oxidation: Radical roles, influencing factors, and degradation pathway. **Water Research**, v. 124, p. 381–387, 1 nov. 2017.

YONGVANICH, Niti; SOYSOM, Peerapat; RATKASEMSAK, Worachet. Synthesis of zircon pigments from rice husk ash and their performance in ceramic glaze. **Journal of Metals, Materials and Minerals**, v. 33, n. 1, p. 47–55, 28 mar. 2023.

ZAINAL, Nurul Fatahah Asyqin *et al.* Thermal analysis: Basic concept of differential scanning calorimetry and thermogravimetry for beginners. **Chemistry Teacher International**, v. 3, n. 2, p. 59–75, 1 jun. 2021.

ZHANG, Shaohua *et al.* A study on the interaction between chloride ions and CO<sub>2</sub> towards carbon steel corrosion. **Corrosion Science**, v. 167, p. 108531, 1 maio 2020.

ZHONG, Shuiping *et al.* Organic-inorganic composite film enhances antioxidation and corrosion resistance of lithium battery copper foil. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 705, p. 135629, 20 jan. 2025.

ZUO, Y. *et al.* The evaluation of coating performance by the variations of phase angles in middle and high frequency domains of EIS. **Corrosion Science**, v. 50, n. 12, p. 3322–3328, 1 dez. 2008.