

ANAIIS

Volume 01

50SSS

Simpósio sobre Sistemas Sustentáveis



Porto Alegre/RS, 2019



Copyright © 2019, by Editora GFM.

Direitos Reservados em 2019 por Editora GFM.

Editoração: Cristiano Poletto

Organização Geral da Obra: Cristiano Poletto; Julio Cesar de Souza Inácio Gonçalves; Fernando Periotto

Diagramação: Espaço Histórico e Ambiental

Revisão Geral: Angela Gunther

Capa: Espaço Histórico e Ambiental

CIP-Brasil. Catalogação na Fonte

Cristiano Poletto; Julio Cesar de Souza Inácio Gonçalves; Fernando Periotto (Organizadores)

ANAIS do 5º Simpósio sobre Sistemas Sustentáveis - Vol. 1 / Cristiano Poletto; Julio Cesar de Souza Inácio Gonçalves; Fernando Periotto (Organizadores) – Porto Alegre, RS: Editora GFM, 2019.

1.537p.: il.; 29,7 cm

ISBN 978-85-6030-896-5

É AUTORIZADA a livre reprodução, total ou parcial, por quaisquer meios, sem autorização por escrito da Editora ou dos Organizadores.



5SSS128

A PROTEÇÃO À CORROSÃO DO AÇO CARBONO NUMA PERSPECTIVA SUSTENTÁVEL

Guilherme Kusler Possani¹, Eduardo Luis Schneider², Lisete Cristine Scienza³

¹LAMATES (Laboratório de Materiais e Tecnologias Sustentáveis) - Departamento de Materiais- Escola de Engenharia Universidade Federal do Rio Grande do Sul; e-mail: guilhermepossani@hotmail.com

²PPGE3M (Programa de Pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul; e-mail: 00096217@ufrgs.br

³LAMATES - PPGE3M - Universidade Federal do Rio Grande do Sul; e-mail: lisete.scienza@ufrgs.br

Palavras-chave: Aço carbono; Corrosão, Sustentabilidade.

Resumo

A degradação de metais pela ação do meio no qual estão expostos conduz a perdas de propriedades, principalmente mecânicas e térmicas, entre outras, comprometendo o desempenho dos mesmos em condições normais de uso. Como consequência disto, vários custos diretos e indiretos estão relacionados aos processos corrosivos. As medidas mitigatórias para conter a corrosão metálica envolvem o uso de revestimentos (metálicos, cerâmicos, poliméricos ou compostos), inibidores de corrosão (compostos orgânicos ou inorgânicos), proteção catódica (por corrente impressa ou anodo de sacrifício), bem como considerações de projeto e remoção de espécies agressivas do meio, quando isto é possível. Em se tratando do aço carbono, metal de maior consumo e emprego em diferentes setores tecnológicos, a corrosão é extremamente deletéria, exigindo o uso de sistemas de proteção efetivos. Alguns métodos ainda muito usados atualmente na proteção à corrosão de aços carbono são baseados na cromatização ou na fosfatização da superfície. Na cromatização faz-se o uso de Cr^{6+} , o qual é reconhecido por sua toxicidade e ação carcinogênica, o que fez com que a legislação internacional exigisse a sua substituição por compostos menos tóxicos. Os processos à base de fosfatos sofrem restrições devido ao lodo e efluentes gerados, ricos em fosfatos, os quais são prejudiciais ao ecossistema quando presentes nos cursos de água em quantidades excessivas. Nas últimas décadas a química verde na área de tratamentos de superfícies metálicas tem enfatizado a importância na proteção do meio ambiente e da saúde humana de maneira econômica, evitando o uso de substâncias tóxicas e minimizando a geração de resíduos. Os atuais avanços nesta área convergem para o desenvolvimento de sistemas de proteção capazes de inibir a corrosão de múltiplos modos, agindo de maneira sinérgica com os componentes que atuam no sistema, empregando compostos naturais, que podem ser considerados eco-amigáveis desde a sua obtenção até a sua disposição final. Um novo tipo de revestimento de conversão química baseado na nanotecnologia consiste na formação de óxidos de titânio e zircônio, e não contém metais como cromo, chumbo ou níquel, e compostos orgânicos. Inibidores "verdes" denominados de *green inhibitors* abrangem compostos de terras raras, como sais de cério e lantânio, polímeros orgânicos, extratos de plantas, mel, quitosana e proteínas, entre outros. Apesar dos vários estudos apontarem uma aplicação promissora de diversos produtos "verdes", em termos de proteção à corrosão há um ceticismo quanto ao seu emprego em larga escala relativo a sua eficácia protetora e reprodutibilidade de resultados. O desenvolvimento de novos produtos abrange muitas áreas da ciência dos materiais, exigindo um entendimento básico de química fundamental, metalurgia e eletroquímica a fim de compreender os aspectos microestruturais, de superfície e as propriedades de transporte dentro através dos revestimentos, entre outros fatores relacionados ao processo corrosivo. Os resultados dos estudos atuais têm apontado a eficácia do emprego de inibidores naturais baseados em compostos naturais como a quitosana, a carboximetilcelulose e ácido tânico, encorajando, assim, as pesquisas no aprimoramento dos sistemas de proteção à corrosão.

Introdução

Corrosão é um processo de degradação espontânea resultante de reações químicas ou eletroquímicas do meio sobre um metal, revertendo-o sua forma termodinâmica mais estável. Este processo resulta em perda de propriedades do material, o que conduz a perda e substituição do material em serviço, perda de tempo em operações de manutenção, paradas não previstas no processo e falhas severas em algumas estruturas, que, em alguns casos, pode conduzir prejuízos à saúde e à vida. A corrosão é, sem dúvida, um dos maiores problemas globais. Estruturas de aços, tais como pontes, plantas industriais, trilhos de trem, tubulações industriais, peças, veículos, navios, etc. são todas afetadas pela ação do meio ambiente. A Figura 1 ilustra a corrosão ocorrendo em diferentes situações cotidianas.



Figura 1: Situações diversas envolvendo a corrosão de metais.

Diariamente toneladas de metais são destruídas pela corrosão, e frequentemente necessitam de reparos, consumindo com isto uma grande quantidade de energia. Isto inevitavelmente conduz a perdas diretas e indiretas sob aspectos econômicos, de segurança e ambientais, o que torna o desenvolvimento de sistemas de proteção efetivos para substratos metálicos uma questão de primordial importância. Goni e Mazumder (2019) apresentaram a subdivisão dos custos de corrosão conforme ilustrado na Figura 2.

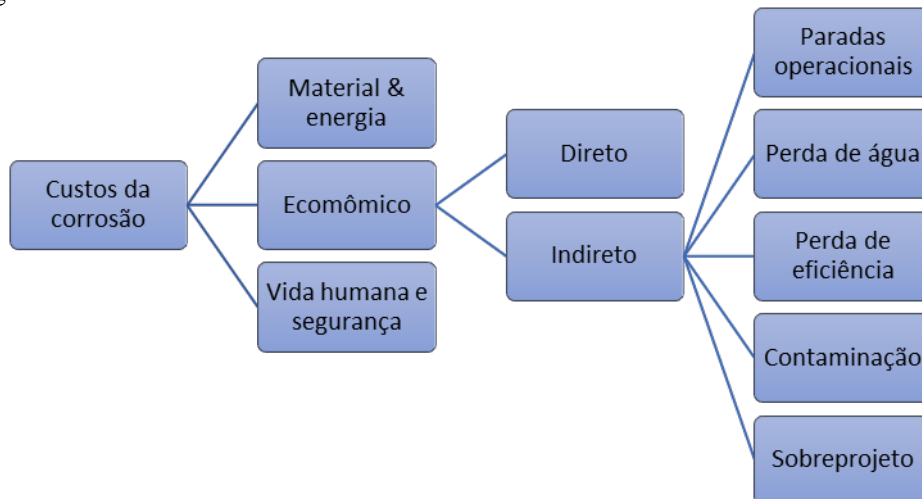


Figura 2: Subdivisão dos custos da corrosão. (Adaptado de GONI e MAZUMDER, 2019)

Aspectos básicos da corrosão e mecanismos de proteção

Em termos básicos, a maioria dos metais e ligas usados na engenharia, tais como o ferro, cobre, alumínio e zinco, por exemplo, são oxidáveis, isto é, possuem a tendência termodinâmica natural de retornarem ao seu estado original na natureza, ou seja, sua forma oxidada. Estes metais quando expostos a meios que contêm água (Figura 3), como a atmosfera ou soluções aquosas, comuns para a maioria das aplicações envolvendo artefatos metálicos, o mecanismo de ataque será governado sob aspecto eletroquímico.

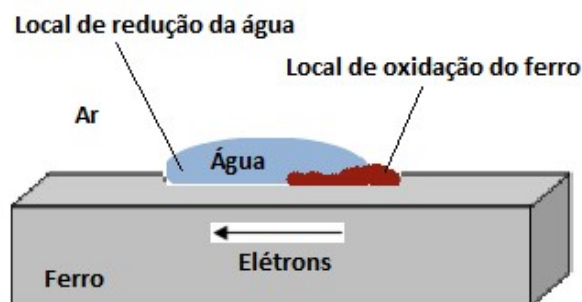
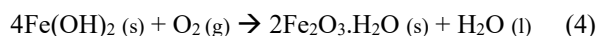
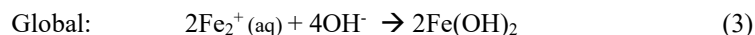
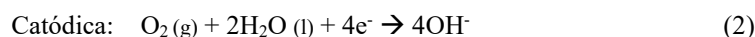
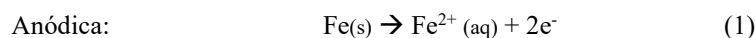


Figura 3: Esquema representando o processo de corrosão do ferro em presença de umidade

As reações redox entre o metal e o oxigênio, em presença de água, envolverão reações anódicas e catódicas que, para o caso do ferro, principal elemento dos aços, podem ser escritas como segue (DENNIS et al., 2015):



Ligas estruturais tendem a ser mais suscetíveis à corrosão desde que elas são frequentemente heterogêneas em termos de microestrutura superficial e faces cristalográficas expostas, permitindo que meias-células de corrosão se estabeleçam ao longo da região exposta da superfície metálica. As reações de corrosão representadas nas equações (3) e (4) estão fortemente abaixo da perspectiva termodinâmica devido a uma contribuição entálpica substancialmente isotérmica e, assim, os esforços para inibir a corrosão concentram-se principalmente em restringir o transporte de carga e massa a fim de dificultar as meias-reações de corrosão representadas nas equações (1) e (2).

A proteção à corrosão de superfícies metálicas visa a minimizar o consumo de recursos naturais através do aumento da vida útil dos materiais metálicos, o que induz a um menor consumo energético, de água e outros recursos naturais, contribuindo ainda para uma menor geração de resíduos. Em geral, a corrosão pode ser retardada por diferentes mecanismos: isolamento do metal do meio agressivo (usando revestimento ou agentes formadores de filme), compensando a perda de elétrons da estrutura corroída (proteção catódica), promovendo a passivação da superfície, ou por compostos capazes de inibir as reações anódicas e/ou catódicas da corrosão (inibidores) (DENNIS et al., 2015; SHEHATA et al., 2017). Os atuais avanços nesta área convergem para o desenvolvimento de sistemas de proteção capazes de inibir a corrosão de múltiplos modos, agindo de maneira sinérgica com os componentes que atuam no sistema. Obviamente o fator custo precisa ser considerado em termos de desenvolvimento industrial, mas a sustentabilidade rapidamente emerge como um critério de considerável significância.

A utilização de recursos renováveis e recicláveis, a proteção do ambiente natural, a criação de um ambiente saudável e não tóxico e a procura de qualidade estão incluídas no chamado desenvolvimento sustentável. A Diretiva EU IPPC (*Integrated Pollution Prevention and Control-96/61/CE*) aponta para o desenvolvimento da “melhor técnica disponível” requerido como um rótulo para diferentes setores industriais, obviamente incluindo o da proteção à corrosão (BENEDETTI et al., 2003).

O conceito de “verde” evoluiu ao longo do tempo para um contexto mais amplo de sustentabilidade, onde o foco inicial em questões ambientais passou a se concentrar no uso de materiais mais ecológicos e em tornar os revestimentos mais sustentáveis, empregando materiais naturais e processos mais limpos que produzam formulações eco-amigáveis. Paralelamente há um esforço significativo para encontrar materiais mais seguros para aplicações em que trabalhadores e usuários finais possam ser expostos a produtos químicos perigosos (ASMARA et al., 2018). As tendências atuais têm focado estudos de sistemas de proteção envolvendo inibidores “verdes”, sais de terras raras, revestimento sol-gel à base de organossilanos e revestimentos nanocerâmicos, estão entre as novas tendências. Certamente o desenvolvimento de novos produtos requer um entendimento básico da química fundamental bem como dos parâmetros que influenciam os tratamentos efetuados (FIGUEIRA et al., 2016), os quais envolvem fatores relacionados às características do meio corrosivo, incluindo esforços mecânicos, como àqueles pertinentes ao metal a ser protegido. Assim, é necessário desenvolver sistemas particulares para cada situação específica. Neste trabalho foi dada especial atenção ao tratamento nanocerâmico e aos inibidores verdes na proteção à corrosão do aço carbono.

A nanotecnologia e a corrosão

O aço carbono é um substrato versátil para várias aplicações. A fim de promover a resistência à corrosão e a adesão de um revestimento orgânico (tintas, por exemplo), pré-tratamentos são efetuados em superfícies metálicas. Entre os tratamentos comuns destacam-se aqueles de conversão química, ou seja, revestimentos inorgânicos oriundos da reação química entre o metal e um eletrólito específico, tais como a fosfatização e a cromatização. Tais tratamentos têm limitações relevantes. Na fosfatização os banhos concentrados de fosfatos têm efeitos prejudiciais na ecologia das águas subterrâneas e superficiais (o fósforo é a causa mais comum da eutrofização de águas em lagos e reservatórios), o lodo gerado do tratamento de efluentes da fosfatização é classificado como resíduo perigosos. Além disso, as camadas de conversão por fosfatização são porosas e requerem uma posterior selagem com ácido crômico (MOHAMADLOO et al., 2013). Na cromatização, o cromo hexavalente presente nas formulações é comprovadamente carcinogênico, mutagênico e tóxico para reprodução, de forma que o uso de revestimentos de cromatos tem sido fortemente limitado por autoridades regulatórias internacionais, dando suporte para alternativas ecológicas (POKOMY et al., 2016).

Em anos recentes novas tecnologias para substituir os tratamentos à base de cromatos e fosfatos têm sido propostas. Tratamentos à base de organossilanos tem apresentado proteção à corrosão e adesão de tintas razoável para diversos substratos, porém são de afinidade restrita a certas tintas, as soluções de silanos terem curta vida útil e o substrato torna-se mais suscetível à corrosão localizada, inviabilizando o seu uso em aplicações em larga escala (ADHIKARI et al., 2011; MOHAMADLOO et al., 2012).

Tratamentos de superfícies baseados em nanopartículas de cerâmicas obtidos por conversão química têm sido propostos como uma alternativa para adesão de tintas substituindo a fosfatização para superfícies metálicas pintadas. As vantagens dos tratamentos nanocerâmicos incluem o fato de que não requerem aquecimento (economia de energia), não necessitam de rígido controle de parâmetros, são de simples utilização, formam muito pouco lodo (operações de disposição são simples e de baixo custo) e não são agressivos ao meio ambiente (ABRASHOV et al, 2015). Estes tratamentos permitem a conversão de uma fina camada (espessura < 50 nm) nanoestruturada de óxido de metais como titânio e zircônio (DRONIOU, 2005). Podem ser obtidos a partir de um método sol-gel ou por imersão em uma solução de H_2ZrF_6 . Estes revestimentos encontram uso crescente em várias aplicações industriais para providenciar resistência ao uso e erosão, proteção à corrosão e isolamento térmico (MOHAMADLOO et al., 2013). Estes pré-tratamentos são considerados mais ecológicos em termos de redução do consumo de energia, bem como de custos com tratamento e disposição de efluentes, limpeza e manutenção. Além disso, são compatíveis com diversos substratos metálicos e oferecem o benefício da construção leve, por produzir uma camada de espessura nanométrica (SCHULTZ e SCHULTZ, 2013).

Kerstner et al. (2014) comprovaram a eficiência de um tratamento nanocerâmico comercial na substituição da fosfatização para aços carbono pintados. Wu et al. (2018) apontaram como desvantagem o fato do revestimento não ter coloração, o que pode dificultar um controle visual da evidência direta de formação da camada em uma linha de produção, por exemplo. Esta característica pode ser contornada pela adição de polímeros solúveis em água e outros auxiliares atóxicos no banho nanocerâmico a fim de atribuir cor ao revestimento. Segundo Mohammadloo et al. (2014) parâmetros como pH, temperatura e tempo de imersão influenciam fortemente na morfologia e resistência à corrosão dos revestimentos nanocerâmicos em aços carbono, definindo uma melhor *performance* anticorrosiva para pH de 5,0, temperatura de 20°C e tempo de imersão de 90 s. Os banhos nanocerâmicos podem conter aditivos orgânicos para aumentar a adesão de revestimentos orgânicos sobre eles, surfactantes ou outros aditivos inorgânicos, tais como cobre e manganês, a fim de aumentar a espessura da camada, modificar a sua estrutura, ou adicionar uma funcionalidade como autorreparação (*self-healing*) (MILOSEV e FRANKEL, 2018). O trabalho de Santos (2016) mostrou os efeitos benéficos na qualidade da barreira protetora nanocerâmica para aço SAE 1006 pela adição de polietilenoglicol no banho nanocerâmicos.

Os inibidores "verdes" (*green inhibitors*)

O uso de inibidores de corrosão tem se mostrado ser o meio mais efetivo e prático para reduzir a corrosão metálica (DHARMARAJ et al., 2017). Inibidores de corrosão são definidos como substâncias capazes de prevenir e controlar a corrosão quando presentes no meio em quantidades muito pequenas. Podem atuar por (i) formando um filme adsorvido na superfície do metal, (ii) produzindo produtos de corrosão que passavam a superfície, e (iii) formando precipitados que podem eliminar ou inativar um constituinte agressivo (GONI e MAZUMDER, 2019). Infelizmente, a maioria dos inibidores efetivos para mitigar a corrosão é altamente tóxica, aumentando a preocupação com o meio ambiente, ocasionando restrições ao uso de tais produtos. A toxicidade pode surgir em ambos os processos de síntese e de aplicação do produto. Fatores envolvendo o tratamento de materiais e efluentes contaminados, transporte, acondicionamento e disposição dos produtos, além das questões envolvendo a segurança e saúde humana, são adicionados aos custos do controle da corrosão, encorajando o emprego de sistemas eco-amigáveis com eficiência aceitável (EL-HADDAD et al., 2019). Dentro deste contexto surgem os chamados “inibidores verdes” (*green inhibitors*).

Assim, os inibidores verdes incluem compostos não tóxicos para o ser humano, com baixo impacto ambiental, biodegradáveis e com eficiência e relação custo-benefício aceitáveis. Os extratos de partes de diversas plantas (ex. manga, laranja, tabaco, cebola, batata-doce, bambu, pimenta preta, erva-mate, etc.) tais como folhas, cascas, sementes, frutos e raízes, ou ainda rejeitos e subprodutos de processos da agroindústria, tem sido relatados como inibidores eficazes da corrosão de metais como o aço carbono em diferentes ambientes agressivos (SHARMA, 2018). Exemplos incluem aminoácidos, alcalóides, flavonóides, polifenóis, o que inclui compostos como cisteína, quitosana, ácido tânico, carboximetil celulose, ácido ascórbico, pectina, e muitos outros. O Quadro 1 apresenta alguns exemplos de inibidores naturais para o aço carbono. Estudos atuais têm apontado a eficácia de compostos naturais como a quitosana, a carboximetilcelulose e ácido tânico.

Quadro 1: Exemplos de “green inhibitors”

Inibidor	Breve descrição	Referências
Quitosana	Polissacarídeo catiônico obtido da desacetilação da quitina (oriunda de exoesqueleto de crustáceos).	Solomon et al., 2018 Gupta et al. 2018 Verma et al., 2018
Ácido tânico	Ácido pertencente à classe dos taninos (oriundos de diversos vegetais), composto de glucose e ácidos fenólicos (C ₇₆ H ₅₂ O ₄₆).	Oki et al., 2013 Benali, 2013 Dargahi et al., 2015 Kaco et al., 2018 Xu et al., 2019
Carboximetilcelulose (CMC)	Polímero aniônico derivado da celulose muito solúvel em água, normalmente se apresenta na forma de sal sódico.	Manimaran et al., 2013 Bayol et al., 2008 AlAhmary et al., 2018 Umoren et al., 2018
Extratos de cascas e sementes de frutas	Extrato de casca de laranja, manga e maracujá. Extrato de semente de mamão formosa. Resíduos de biomassa.	Rocha e Gomes, 2017 Marinho et al., 2018 Marzorati et al., 2019
Extratos de flores ou folhas	Extrato da <i>Cammelia sinensis</i> . Extrato de <i>Adhatoda vasica</i> . Extrato de erva-mate e chá verde Extrato de folha de café	Teixeira et al, 2015 Dharmaraj et al., 2017 Silva et al., 2018 Araújo et al., 2018

Apesar da natureza promissora dos inibidores verdes em termos de eficiência, custo e sustentabilidade, existe uma grande lacuna tecnológica relacionada ao mecanismo de proteção, reprodutibilidade de resultados, estabilidade dos compostos e produção industrial em larga-escala. No entanto estas dificuldades e obstáculos devem ser superados com constante crescimento dos estudos científicos nesta área.

Considerações finais

O grande desafio atual da engenharia consiste em dar continuidade à evolução tecnológica sem comprometer a disponibilidade de recursos para as gerações futuras desenvolvendo produtos e processos que sejam economicamente viáveis, eficientes e sustentáveis, visando reduzir ao máximo o impacto ambiental desde sua produção até o seu descarte. Materiais “verdes” (ecologicamente corretos), materiais recicláveis, novas e mais limpas tecnologias e o uso de materiais biodegradáveis, são algumas soluções para esse problema. Em se tratando de proteção à corrosão, o desenvolvimento de sistemas de proteção eco-amigáveis envolve a eliminação do uso de substâncias tóxicas, promovendo o emprego de espécies biodegradáveis, não tóxicas, oriundas de fontes naturais e que sejam capazes de proporcionar efeito sinérgico, ampliando a eficácia na proteção de materiais metálicos. O emprego de inibidores naturais, como aqueles oriundos de extratos de plantas, compostos híbridos do tipo organossilanos e os tratamentos à base de nanocerâmicas têm se mostrado promissores e, cada vez mais, vem ganhando espaço junto aos mais variados setores da economia mundial, encorajando as pesquisas no aprimoramento dos sistemas de proteção à corrosão.

Agradecimentos

Os autores agradecem o suporte financeiro recebido da CAPES PROEX Proc. n. 23038.00341/2019-71.

Referências bibliográficas

- Abrashov, A.A.; Grigoryan, N.S.; Vagramyan, T.A.; Kolesnikov, A.V.; Zhilenko, D.Y. 2015. Protective ceramic titanium-oxide nanocoatings, *Coatings*, 11, p. 17-21.
- Adhikari, S.; Unicic, K.A.; Zhai, Y.; Frankel, G.S.; Zimmermann, J.; Fri stad, W. 2011. Hexafluorozirconic acid based surface pretreatments: Characterization and performance assessment. *Electrochimica Acta*, 56, p.1912-1924.

AlAhmary, A.A.; Umoren, S.A.; Gasem, Z.M.; Solomon, M.M. 2018. Evaluation of chitosan and carboxymethyl cellulose (CMC) as ecofriendly corrosion inhibitors for steel. *International Journal of Biological Macromolecules*, 1(117), p. 1017-1028.

Araújo, L.P.; Lago, D.C.B.; Senna, I.F. 2018. Avaliação do uso de inibidores de corrosão naturais na proteção à corrosão do aço carbono em meio de NaCl 0,5 mol/L. In: 23º CBECiMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais 04 a 08 de Novembro de 2018, Foz do Iguaçu, p. 5150-5161.

Asmara, Y.P.; Kurniawan, T.; Sujipto, A.G.E.; Jafar, J. 2018. Application of plant extracts as green corrosion inhibitors for steel in concrete- A review. *Indonesian Journal of Science and Technology*, 3(2), p. 158-170.

Bayol, E.; Gurten, A.A.; Dursun, M.; Kayak, R.; Imaz, K. 2008. Adsorption behavior and inhibition corrosion effect of sodium carboxymethyl cellulose on mild steel in acid medium. *Acta Physico-chimica Sinica*, 24(12), p. 2236-2242.

Benali, O., Benmehdi, H., Hasnaoui, O., Selles, C., Salghi, R. 2013. Green corrosion inhibitor: inhibitive action of tannin extract of chamaerops humilis plant for the corrosion of mild steel in 0.5M H₂SO₄. *Journal of Materials Environment Science*, 4(1), p. 127-138.

Benedetti, B.; Baldo, G.L.; Carlo, A.D.; Maglioni, A. Environmental sustainability of steel active corrosion protection processes. 2003, *Materials Transactions*, 44(7), p. 1262-1265.

Dennis, R.V.; Patil, V.; Andrews, J.L.; Aklinger, J.P.; Yadav, G.D.; Banerjee, S. 2015. Hybrid nanostructured coatings for corrosion protection of base metals, a sustainable perspective. *Materials Research Express*, p. 1-22.

Dhamaraj, E.; Pragathiswaran, C.; Govidhan, P.; Sahayaraj, P.A.; Amalraj, A.J.; Dharmalingam. Corrosion inhibition of mild steel by plant extracts in acid media. *International Journal of Nanoscience and Engineering*. 1(1), p. 106-120.

Droniou, P. Nanoceramic-based conversion coatings. 2005. *Organic Finishing*, 103(12), p. 41-49.

El-Haddad, M.A.M.; Radwan, A.B.; Sliem, M.H.; Hassan, W.M.I.; Abdullah, A.M. 2019. Highly efficiency eco-friendly corrosion inhibitors for mild steel in 5M HCl at elevated temperatures: experimental & molecular dynamics study. *Scientific Reports*, p. 1-15.

Figueira, R.B.; Fontinha, I.R.; Silva, C.J.R.; Prereira, E. 2016. Hybrid sol-gel-coatings: smart and green materials for corrosion mitigation. *Coatings*, 6(12), p. 1-19.

Goni, L.K.M.O.; Mazumder, M.A.J. 2019. Green Corrosion Inhibitors, *IntechOpen*, Disponível em: <https://www.intechopen.com/online-first/green-corrosion-inhibitors>. Acesso em 02/09/2019.

Gupta, N.K., Joshi, P.G., Srivastava, V., Quraishi, M.A. 2018. Chitosan: A macromolecule as green corrosion inhibitor for mild steel in sulfamic acid useful for sugar industry. *International Journal of Biological Macromolecules*, 106, p. 704-711.

Kaco, H. Talib, N.A.A., Zacaria, S., Jaafar, S.N.S., Othman, N.K., Chia, C.H., Gan, S. 2018. Enhanced corrosion inhibition using purified tannin in HCl medium. *Malaysian Journal of Analytical Sciences*, 22(6), p. 931-942.

Kerstner, E.K., Kunst, S.R., Beltrami, L.V.R., Veja, M.R.O.; Scienza, L.C.; Malfatti, C. 2014. Anticorrosive performance of commercial nanoceramic coatings on AISI 1010 steel, *Materials Research*, 17(6), p. 1497-1506.

Manimaran, N.; Rajendran, S. Manivannan, M.; Thangakani, J.A.; Prabha, A.S. 2013, Corrosion inhibition by carboxymethyl cellulose. *European Chemical Bulletin*, 2(7), p. 494-498.

Marinho, B.M.A.; Ferreira, B.P.; Vieira, C.P.; Costa, F.C.R. 2018. Reaproveitamento da semente de mamão formosa como inibidor de corrosão. In: Congresso Nacional do Meio Ambiente, 28 a 28 de setembro de 2018, Poços de Caldas, p. 1-5.

Marzorati, S.; Verotta, L.; Trasatti, S. 2019. Green corrosion inhibitors from natural sources and biomass wastes. *Molecules*, 24(48), p. 1-24.

- Millosev, L.; Frankel, G.S. 2018. Review-Conversion coatings based on zirconium and/or titanium. *Journal of the Electrochemical Society*, 2018, 163(3), p. 127-144.
- Mohamadloo, H.E., Sarabi, A. A., Alvani, A.A.S. 2013. The effect of solution temperature and pH on corrosion performance and morphology of nanoceramic-based conversion thin film. *Materials and Corrosion*, .64(6), p. 535-543.
- Mohamadloo, H.E., Sarabi, A. A., Hosseini, R.M., Sarryloo, M., Sameie, H, Salimi, R. 2014. A comprehensive study of green hexafluorozirconic acid-based conversion coating. *Progress in Organic Coatings*, .77, p. 322-330.
- Oki, M., Charles, E., Alaka, C., Oki, T.K. 2011. Corrosion inhibition of mild steel in hydrochloric acid by tannins from *rhizophora racemosa*. *Materials Science and Applications*, 2, p. 592-595.
- Pokorny, P.; Tej, P.; Szlag, P. 2016. Chromate conversion coatings and their current application, *Metalurgia*, 2, p. 253-256.
- Rocha, J.C.; Gomes, J.A.C.P. 2017. Inibidores de corrosão naturais- Proposta de obtenção de produtos ecológicos de baixo custo a partir de resíduos industriais. *Revista Matéria*, suplemento.
- Santos, F.S. 2016. Estudo da adição de polietilenoglicol em ácido hexafluorzircônio na formação da camada barreira. (Dissertação de Mestrado), PPGE3M, UFRGS, 55 p.
- Schultz, D.; Schultz, O. Paint trends in the automotive industry. 2013. *Metalfinishing*, p. 38-40.
- Sharma, V. 2018. Green inhibitors (plant extracts) for corrosion protection of mild steel in different acid conditions: an overview. *International Journal of Research*, 7(4), p. 1142-1150.
- Shehata, S.O.; Korshed, A.L.; Attia, A. 2017. Green Corrosion Inhibitors, Past, Present, and Future, *Corrosion Inhibitors, Principles and Recent Applications*, IntechOpen. Disponível em: <https://www.intechopen.com/books/corrosion-inhibitors-principles-and-recent-applications/green-corrosion-inhibitors-past-present-and-future>. (Acesso em 04/07/2019)
- Silva, J.A.; Capo, G.S.; Ribeiro, M.M.S. Silva, M.M.P. 2018. Análise comparativa do efeito de compostos naturais como inibidores de corrosão para o aço AISI 304 em meio ácido. *In: 15º Congresso Nacional de Meio Ambiente, 25-28 de setembro de 2018, Poços de Caldas*, p. 1-6.
- Teixeira, V.M.; Santos, E.C.; Rezende, M.J.C.; D'Élia, E. 2015. Estudo da ação inibidora do extrato de *Camelia sinensis* na corrosão do aço-carbono 1020 em HCl 1 mol L⁻¹. *Revista Virtual de Química*, 7(5), p. 1780-1794.
- Umoren, S.A.; AlAhmary, A.A.; Casen, Z. M.; Solomon, M.M. 2018. Evaluation of chitosan and carboxymethylcellulose as ecofriendly corrosion inhibitors for steel. *International Journal of Biological Macromolecules*, 117, p. 1017-1028.
- Verma, C., Kumar, A.M., Mazunder, M.A.J., Queaih, M.A. 2018. Chitosan-Based Green and Sustainable Corrosion Inhibitors for Carbon Steel, *Chitin-Chitosan - MyriaFunctionalities in Science and Technology*, IntechOpen, Disponível em: <https://www.intechopen.com/books/chitin-chitosan-myriad-functionalities-in-science-and-technology/chitosan-based-green-and-sustainable-corrosion-inhibitors-for-carbon-steel>. (Acesso em 04/07/2019)
- Xu, W.; Han, E.-H.; Wang, Z. 2019. Effect of tannic acid on corrosion behavior of carbon steel in NaCl. *Journal of Materials Science and Technology*, 35, p. 64-75.