



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Augusto Versteg

**Revestimentos compósitos de quitosana modificada com vanilina e haloisita para  
proteção anticorrosiva de alumínio comercialmente puro**

Florianópolis  
2022

Augusto Versteg

**Revestimentos compósitos de quitosana modificada com vanilina e haloisita para  
proteção anticorrosiva de alumínio comercialmente puro**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-graduação  
em Química da Universidade Federal de Santa Catarina  
para a obtenção do título de Mestre em Química.  
Orientador: Prof. Thiago Ferreira da Conceição, Dr.

Florianópolis

2022

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

Versteg, Augusto

Revestimentos compósitos de quitosana modificada com vanilina e haloisita para proteção anticorrosiva de alumínio comercialmente puro / Augusto Versteg ; orientador, Thiago Ferreira da Conceição, 2022.

61 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Programa de Pós-Graduação em Química, Florianópolis, 2022.

Inclui referências.

1. Química. 2. Quitosana. 3. Proteção Anticorrosiva. 4. Alumínio. 5. Revestimentos. I. Ferreira da Conceição, Thiago. II. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.

Augusto Versteg

**Revestimentos compósitos de quitosana modificada com vanilina e haloisita para  
proteção anticorrosiva de alumínio comercialmente puro**

O presente trabalho em nível de mestrado foi avaliado e aprovado por banca examinadora  
composta pelos seguintes membros:

Prof. Tiago Falcade, Dr.

Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Prof. Almir Spinelli, Dr.

Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Guilherme Mariz de Oliveira Barra, Dr.

Universidade Federal de Santa Catarina

Certificamos que esta é a **versão original e final** do trabalho de conclusão que foi  
julgado adequado para obtenção do título de mestre em Química.

---

Coordenação do Programa de Pós-Graduação

---

Prof. Thiago Ferreira da Conceição, Dr.

Orientador

Florianópolis, 2022.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a rede pública de educação, em especial aos professores e técnicos do IFRS-BG, da UFRGS e da UFSC aos quais sou grato por todo apoio e todo conhecimento. Sem a educação pública eu nada seria.

Aos meus pais, Gerson e Cleonice e aos meus irmãos, Carina, Sidnei, Gustavo e Minéia, pelo suporte e apoio em todas as minhas escolhas.

Ao Alex, por me receber tão bem quando eu cheguei em Florianópolis sem conhecer ninguém.

A Letícia, por fazer parte do meu dia a dia e manter-se por perto mesmo com a distância física nos separando, teu apoio e saber que tenho com quem compartilhar minhas angústias e reclamações me fazem mais forte.

A Natali, ao André, a Beatriz e aos demais amigos que me acompanharam durante a graduação e que continuam fazendo parte da minha vida.

Aos amigos que fiz no LABECORR-UFRGS, em especial ao Lázaro e à Silvia Rosane por me receberem em todas as vezes que a saudade de PoA me fez querer voltar.

Ao Tiago Falcade pela amizade, parceria e disposição de sempre, e pelas imagens de MEV. Agradeço também ao LAMEF-UFRGS pela utilização do microscópio.

Ao Flávio, Carlos, Lucas e Victor por todo o tempo dividido no laboratório e por tornarem o ambiente de trabalho leve e descontraído.

A Yara, Mari, Andressa, Carla, Rodrigo e João, pelos Bugios, almoços e cafés.

Aos demais amigos que fiz ao longo da minha trajetória acadêmica e que hoje se espalham pelo Brasil.

Ao GEPEEA-UFSC pelo empréstimo do potenciostato.

Por fim, ao meu orientador, Thiago, pela troca de conhecimento e orientação as quais tornaram a realização desse trabalho possível.

## RESUMO

Revestimentos de quitosana modificada com vanilina e contendo haloisita como componente de carga foram produzidos para proteção anticorrosiva de ligas de alumínio. A anodização prévia das ligas de alumínio foi realizada para aumentar a adesão da quitosana ao metal e o efeito positivo do pré-tratamento foi confirmado através ensaios qualitativos. As modificações foram avaliadas através de espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) que confirmou a formação de bases de Schiff entre o aldeído e os grupamentos amina da quitosana. O grau de modificação foi determinado através do ensaio da ninidrina e o valor máximo de modificação obtido foi de 36,95% para um excesso molar de 100 vezes entre o aldeído e as aminas livres da quitosana. Os revestimentos modificados com vanilina tiveram sua performance anticorrosiva avaliada em solução de NaCl 3,5%(m/v) através de ensaios de polarização potenciodinâmica e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS). Os resultados evidenciaram um aumento da eficiência anticorrosiva dos filmes com o aumento do grau de modificação, o que foi relacionado com a diminuição da permeação de eletrólito pelos revestimentos. Tomando como partida as amostras com o maior grau de modificação, foram adicionas 3 concentrações de nanotubos de haloisita (1%, 5% e 10% em relação a massa de quitosana). O efeito da adição do material de carga sobre as propriedades de barreira dos revestimentos foi avaliado através de análises de EIS, imagens de MEV acoplado com EDS e análises do grau de inchamento em NaCl 3,5%(m/v). Os ensaios eletroquímicos demonstraram que a adição de baixas concentrações de haloisita (até 1%) melhora as propriedades de barreira dos filmes levando a uma maior eficiência anticorrosiva. Em proporções maiores do que 1%, a adição de haloisita leva a formação aglomerados que reduzem a eficiência anticorrosiva. Observou-se ainda que com 10% de haloisita ocorre uma separação de fases responsável pelo aumento expressivo no grau de inchamento das amostras e perda das propriedades de barreira.

**Palavras-chave:** Quitosana. Alumínio. Proteção Anticorrosiva, Revestimentos, Corrosão, Biopolímeros.

## ABSTRACT

Coatings of modified chitosan with vanillin and containing halloysite as filler were produced for anticorrosive protection of aluminum alloys. The previous anodization of aluminum alloys was performed to increase the adhesion of chitosan to the metal and the positive effect of pretreatment was confirmed qualitatively. The modifications were characterized by Fourier transform infra-red spectroscopy (FTIR) that confirmed the formation of Schiff bases between the aldehyde and the amine groups of chitosan. The degree of modification was determined by the ninhydrin assay and the maximum modification value obtained was 36.95% for a molar excess of 100 times between the aldehyde and the free amines of chitosan. The coatings modified with vanillin had their anticorrosive performance evaluated in NaCl solution 3.5 wt.% through linear polarization and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The results showed an increase in the anticorrosive efficiency of the films with the increase of the degree of modification, which was related to the decrease of the electrolyte permeation through the coatings. Taking as a starting point the samples with the highest degree of modification, 3 concentrations of halloysite nanotubes (1%, 5% and 10% in relation to chitosan mass) were added to the coating's formulation. The effect of the filler's addition was evaluated by EIS analysis, SEM images coupled with EDS and analysis of the degree of swelling in NaCl 3.5 wt.%. The electrochemical assays demonstrated that the addition of halloysite in low concentrations (up to 1%) improves the barrier properties of the films leading to a higher anticorrosive efficiency. It was also observed that with 10% halloysite occurs a phase separation responsible for the expressive increase in the degree of swelling of the samples and loss of barrier properties.

**Keywords:** Chitosan. Aluminum Alloys. Anticorrosion Behavior, Corrosion, Coatings, Biopolymers.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Diagramas apresentando a resistência nominal à tensão (A) e a resistência específica à tensão (B) para diferentes ligas de metais leves em comparação com ligas de aço. Adaptado de: DAVIS, 1999. ....	14
Figura 2. Diagrama de Pourbaix para o alumínio puro. <i>Fonte: GHALI, 2011.</i> .....	17
Figura 3. Esquemática do mecanismo de propagação de <i>pites</i> em ligas de alumínio na presença de cloretos. <i>Fonte: GHALI, 2011.</i> .....	19
Figura 4. Polarização potenciodinâmica de alumínio em meio contendo cloreto na faixa passiva de pH. Adaptado de: GHALI, 2011.....	20
Figura 5. Estrutura química (a) da quitina e (b) da quitosana. ....	21
Figura 6. Esquema reacional da formação de iminas entre a quitosana e vanilina. ...	31
Figura 7. Espectros de FTIR para as amostras de quitosana modificadas com diferentes proporções de vanilina. ....	32
Figura 8. Espectro de FTIR ampliado da amostra Q0V, em preto, e da amostra Q100V, em vermelho. ....	32
Figura 9. Resultados dos ensaios de adesão de revestimentos aplicados em amostras (a) sem anodização prévia e (b) com anodização prévia da liga de alumínio. ....	35
Figura 10. Micrografias de MEV da superfície da amostra Al0V com (a) aumento de 100x e (b) aumento de 1000x. ....	36
Figura 11. Micrografias de MEV do corte transversal da amostra Al100V, com aumento de 500x.....	37
Figura 12. Variação do potencial de circuito aberto (OCP) durante a primeira hora de imersão em NaCl 3,5%(m/v) das amostras com diferentes graus de modificação,.....	38
Figura 13. Diagramas de polarização potenciodinâmica para as amostras revestidas com quitosana modificada com vanilina em diferentes graus. ....	40
Figura 14. Diagramas de Bode para o módulo de impedância, $ Z $ , e do ângulo de fase, $\theta$ , em função da frequência de perturbação para amostras com diferentes graus de modificação imersas em NaCl 3,5%(m/v) por (a) 1 h, (b) 7 dias e (c) 14 dias. ....	43
Figura 15. Aspecto visual e microscopia óptica das amostras após 14 dias de imersão em NaCl 3,5%(m/v). Anodizada (a) sem aumento, (b) com aumento de 10 vezes e (c) com aumento de 75 vezes; Al0V (d) sem aumento, (e) com aumento de 10 vezes e (f) com	



aumento de 75 vezes; e Al100V (g) sem aumento, (h) com aumento de 10 vezes e (i) com aumento de 75 vezes.....	44
Figura 16. Circuito elétrico equivalente utilizando no ajuste dos dados de EIS das amostras de alumínio revestidas com quitosana modificada.....	45
Figura 17. Variação da resistência associada com o revestimento de quitosana, $R_{\text{Filme}}$ , com o tempo de imersão obtidos pela análise de circuitos elétricos equivalentes. ....	46
Figura 18. Variação do parâmetro Q da CPE associada com o revestimento de quitosana, $Q_{\text{Filme}}$ , com o tempo de imersão obtidos pela análise de circuitos elétricos equivalentes. ....	47
Figura 19. Digramas de Bode para o módulo de impedância, $ Z $ , e para o ângulo de fase, $\theta$ , em função da frequência de perturbação para amostras com diferentes concentrações de haloisita, imersas em NaCl 3,5%(m/v) por (a) 1 h, (b) 7 dias e (c) 14 dias.....	50
Figura 20. Ganho percentual de massa, S, em relação ao tempo de imersão em NaCl 3,5%(m/v) para as amostras Q100V, em verde, Q100V1NC, em preto, Q100V5NC, em azul, e Q100V10NC, em vermelho. ....	51
Figura 21. Imagens de MEV com aumento de 500x para as amostras (a) Al100V1NC, (b) Al100V5NC e (c) Al100V10NC; e respectivos mapas de EDS para alumínio e silício (d) Al100V1NC, (e) Al100V5NC, (f) Al100V10NC e mapas de EDS para carbono (g) Al100V1NC, (h) Al100V5NC e (i) Al100V10NC.....	53

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Série eletroquímica evidenciando o potencial padrão ( $E^{\circ}$ ) de alguns metais com aplicação industrial. Adaptado de: DAVIS, 1999 .....	16
Tabela 2. Códigos das amostras modificadas e respectivas quantidades de vanilina para 50 mL de solução de quitosana.....	27
Tabela 3. Atribuições das principais bandas obtidas nas análises de FTIR da quitosana pura e da quitosana modificada com vanilina. ....	33
Tabela 4. Absorbâncias medidas no teste da ninidrina e respectivos graus de modificação calculados para as amostras modificadas com diferentes proporções de vanilina. ....	34
Tabela 5. Resultados dos elementos relativos aos revestimentos obtidos no ajuste de circuitos equivalentes para os dados de EIS dos revestimentos de quitosana modificada em diferentes tempos de imersão em NaCl 3,5%(m/v).....	47

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BPA – Bisfenol A

cp-Al – Alumínio comercialmente puro

CPE – Elemento de Fase Constante, do inglês *Constant Phase Element*

EIS – Espectroscopia de Impedância Eletroquímica, do inglês *Electrochemical Impedance Spectroscopy*

EEC – Circuito Elétrico Equivalente, do inglês *Electrical Equivalent Circuit*

FTIR – Espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier

HNT – Nanotubos de haloisita, do inglês *Halloysite Nanotubes*.

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

OCP – Potencial de Circuito Aberto, do inglês *Open Circuit Potential*

SHE – Eletrodo Padrão de Hidrogênio, do inglês *Standard Hydrogen Electrode*

VOC – Compostos Orgânicos Voláteis, do inglês *Volatile Organic Compounds*

## SUMÁRIO

<b>1.</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>11</b>
1.1.	OBJETIVOS .....	13
1.1.1.	<b>Objetivo Geral.....</b>	<b>13</b>
1.1.2.	<b>Objetivos Específicos .....</b>	<b>13</b>
<b>2.</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>14</b>
2.1.	ALUMÍNIO E SUAS LIGAS.....	14
2.1.1.	<b>Corrosão do alumínio e de suas ligas .....</b>	<b>15</b>
2.2.	ESTUDOS UTILIZANDO QUITOSANA COMO REVESTIMENTOS ANTICORROSIVOS .....	20
2.3.	COMPÓSITOS DE QUITOSANA CONTENDO HALOISITA.....	25
<b>3.</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>27</b>
3.1.	PREPARO DOS FILMES E DOS REVESTIMENTOS.....	27
3.2.	CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES E REVESTIMENTOS .....	28
3.3.	ADESÃO .....	29
3.4.	AVALIAÇÃO DO INCHAMENTO DAS AMOSTRAS CONTENDO HALOISITA.....	29
3.5.	ANÁLISES ELETROQUÍMICAS PARA AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO ANTICORROSIVO .....	30
<b>4.</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>31</b>
4.1.	CARACTERIZAÇÃO DAS MODIFICAÇÕES.....	31
4.2.	ADESÃO, ESPESSURA E MORFOLOGIA DOS REVESTIMENTOS.....	34
4.3.	INFLUÊNCIA DO GRAU DE MODIFICAÇÃO NO COMPORTAMENTO ANTICORROSIVO .....	37
4.4.	INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE HALOISITA NO COMPORTAMENTO ANTICORROSIVO DOS REVESTIMENTOS .....	48
<b>5.</b>	<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>54</b>
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>56</b>
	<b>APÊNDICE A .....</b>	<b>61</b>



## 1. INTRODUÇÃO

O alumínio é o metal mais abundante na crosta terrestre e suas ligas apresentam propriedades que possibilitam sua aplicação em diversas áreas da engenharia, arquitetura e indústria. Dentre essas características, destacam-se a elevada resistência à tensão aliada com a baixa massa específica e a alta resistência à corrosão gerada pela formação de uma camada de óxidos estável e aderente que passiva as ligas. (TOTTEN; MACKENZIE, 2003)

Contudo, apesar da elevada resistência contra a corrosão, em comparação com outras matrizes metálicas, a camada passiva é desestabilizada em meios com pH acima de 8,5 ou abaixo de 4, levando à corrosão ativa do material. Além disso, alguns íons como o cloreto (Cl<sup>-</sup>) têm a capacidade de se adsorver na superfície da camada passiva, ocasionando desestabilização local e gerando corrosão por *pites*. (GHALI, 2011; HOLLINGSWORTH; HUNSICKER, 1987)

Dessa forma, o desenvolvimento de métodos protetivos para evitar a corrosão das ligas de alumínio e aumentar a vida útil e performance desses materiais é de extrema importância. Dentre os métodos protetivos mais utilizados, destaca-se a aplicação de revestimentos que possuam a capacidade de atuar como barreiras físicas, bloqueando o contato entre a liga e o meio corrosivo. Resinas poliméricas, principalmente acrílicas, epóxis e poliésteres, apresentam boa performance e são comumente utilizadas como revestimentos anticorrosivos para alumínio em diversas aplicações. (TATOR; ROBERTS; LEGGAT, 2018)

Contudo, resultados mostrando riscos potenciais associados à ingestão humana de BPA (bisfenol A), as problemáticas ambientais associadas com utilização de solventes orgânicos voláteis (VOCs) e a tentativa de substituição de matrizes provenientes do petróleo por alternativas renováveis, levaram ao crescimento da pesquisa em busca do desenvolvimento de novas alternativas, com apelo sustentável e que ofereçam maior segurança ao ambiente e a saúde humana. (ATHAWALE; NIMBALKAR, 2011; KOMARTIN et al., 2021)

Revestimentos a base de água, que não utilizem, ou utilizem minimamente, solventes orgânicos voláteis, se apresentam como tendência atual na pesquisa e desenvolvimento de novos revestimentos. Dentre as diversas matrizes que podem ser utilizadas na produção desses revestimentos, destacam-se polímeros naturais como a quitosana e pectina. (CARNEIRO; TEDIM; FERREIRA, 2015) Essas substâncias são solúveis em meio aquoso – e determinados pHs – e apresentam capacidade de formação de filmes, que podem ter sua afinidade com a

água alterada ao serem submetidos a reações de reticulação ou modificação das cadeias. (HEISE; VIRTANEN; BOCCACCINI, 2016; POZZO et al., 2018)

A quitosana é um polissacarídeo abundante derivado da quitina, que por sua vez é extraída de exoesqueletos de crustáceos, sendo assim um produto de fonte renovável. Por sua capacidade para formação de filmes, a possibilidade da aplicação de quitosana como matriz em revestimentos anticorrosivos vem sendo estudada e aprimorada nos últimos anos. (GIULIANI et al., 2018; POZZO et al., 2019; SZŐKE et al., 2019) No entanto, a alta afinidade com a água e consequente alto grau de inchamento dos filmes de quitosana ainda permanecem como principal empecilho para aplicação efetiva do material em revestimentos anticorrosivos. (CARNEIRO; TEDIM; FERREIRA, 2015)

Beraldo, *et al.* (2022) mostraram que a modificação dos grupos amina da quitosana através da formação de bases de Schiff com aldeídos naturais, *e. g.* vanilina, reduz o grau de inchamento dos filmes e consequentemente aumenta a proteção anticorrosiva para ligas de magnésio. (BERALDO et al., 2022)

Por outro lado, a produção de compósitos com nanoargilas também se apresenta como uma estratégia utilizada para melhorar as propriedades de barreira de revestimentos anticorrosivos, dificultando a permeação de eletrólitos pelo filme. (TOMIĆ et al., 2014) Nanoargilas de haloisita vêm sendo utilizadas como *nano-containers* para liberação controlada de inibidores de corrosão em *smart coatings*. (BERTOLINO et al., 2020; KHAN et al., 2020; ZAHIDAH et al., 2017)

Dessa forma, considerando os resultados promissores obtidos com as modificações com vanilina e o potencial do uso de haloisita em revestimentos compósitos, o presente trabalho buscou responder ao seguinte questionamento:

- Qual a influência do grau de modificação com vanilina e da incorporação de haloisita na eficiência anticorrosiva de revestimentos a base de quitosana depositados sobre alumínio?

Para tanto, postula-se como hipótese o seguinte:

O processo de modificação da quitosana com vanilina se dá pela reação do grupamento amina da quitosana com a carbonila do aldeído, levando a formação de uma imina. Uma vez que as aminas livres da quitosana têm grande contribuição para sua solubilidade e incorporação de água, o aumento do grau de modificação com vanilina deve aumentar a estabilidade dos filmes em água e reduzir o grau de inchamento. (BERALDO et al., 2022) Assim, o aumento do grau de modificação deve ser acompanhado de um aumento na

capacidade protetiva dos revestimentos. Quanto à questão da incorporação de haloisita como carga, sabe-se que a adição de nano-argilas a revestimentos pode melhorar as propriedades de barreiras dos filmes, dificultando a permeação de eletrólitos. (TOMIĆ et al., 2014) No entanto, a adição de carga em excesso pode gerar regiões de acúmulo, nas quais os filmes apresentam defeitos e fissuras, diminuindo a eficiência anticorrosiva. (VAN DER WEL; ADAN, 1999) Dessa forma, deve existir uma concentração de carga ótima na qual os revestimentos apresentam a maior eficiência anticorrosiva e acima da qual a eficiência é diminuída com o aumento da concentração de carga.

## 1.1. OBJETIVOS

### 1.1.1. Objetivo Geral

O presente trabalho objetiva produzir revestimentos de quitosana modificada com vanilina em diferentes graus e diferentes concentrações de haloisita e avaliar os efeitos do grau de modificação e da concentração da carga sobre a eficiência anticorrosiva dos revestimentos para proteção de alumínio comercialmente puro (cp-Al).

### 1.1.2. Objetivos Específicos

A fim de alcançar o objetivo geral descrito acima, os seguintes objetivos específicos foram traçados:

- Avaliar o efeito da anodização prévia do alumínio na adesão dos revestimentos de quitosana;
- Avaliar o efeito do grau de modificação na proteção anticorrosiva dos revestimentos;
- Determinar a influência da concentração de haloisita no ganho de massa dos filmes em NaCl 3,5%;
- Avaliar o efeito da concentração de haloisita na impedância das amostras revestidas;



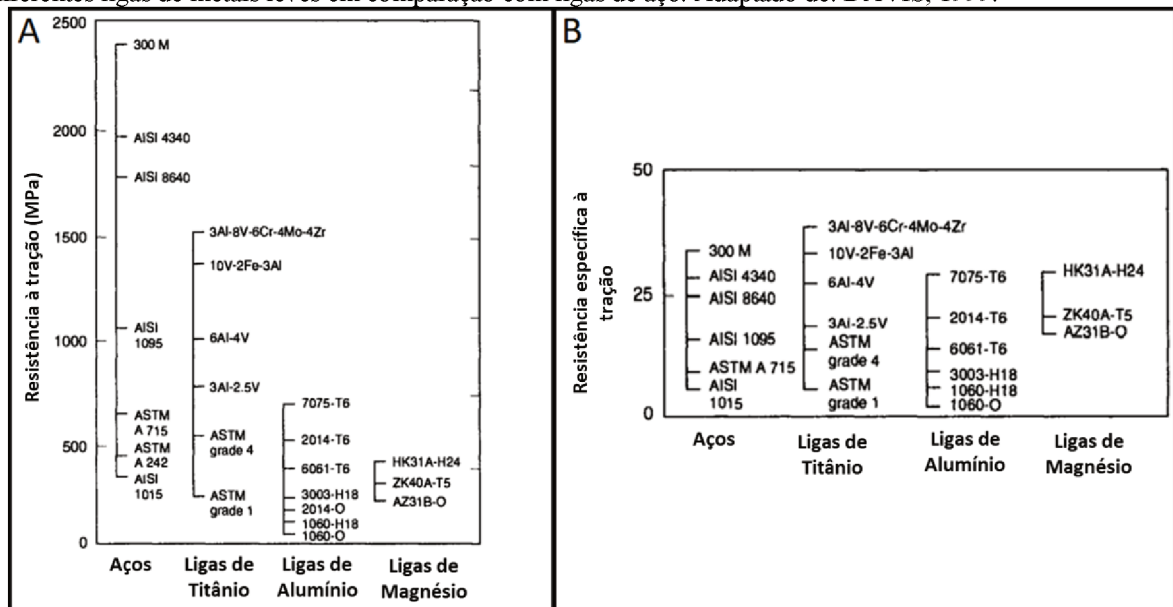
## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Esse capítulo objetiva apresentar os principais aspectos relacionados ao estudo da corrosão de ligas de alumínio e à quitosana aplicada a revestimentos.

### 2.1. ALUMÍNIO E SUAS LIGAS

As ligas de alumínio podem ser classificadas, juntamente com as de titânio e magnésio, como ligas leves. Ligas leves apresentam alta resistência específica à tração (resistência à tração nominal dividida pela densidade do material), o que possibilita a aplicação em diversos setores que requerem materiais leves e resistentes. Os diagramas apresentados na Figura 1 apresentam a resistência à tração de diferentes ligas leves comparada com a resistência de ligas de aço. É notável, no diagrama A da Figura 1, que as ligas de aço apresentam resistência nominal à tração muito superior do que as ligas de Ti, Mg e Al. No entanto, ao realizar a análise da resistência específica à tração (diagrama B da Figura 1), observa-se que as ligas leves apresentam desempenho similar ou até superior que as ligas de aço. (DAVIS, 1999)

Figura 1. Diagramas apresentando a resistência nominal à tensão (A) e a resistência específica à tensão (B) para diferentes ligas de metais leves em comparação com ligas de aço. Adaptado de: DAVIS, 1999.



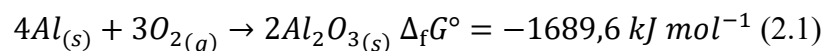
Comparando os valores apresentados no diagrama B da Figura 1 para ligas leves, algumas ligas de titânio, como Ti-3Al-8V-6Cr-4Mo-4Zr, apresentam performance superior ao alumínio enquanto as ligas de magnésio, com menor densidade, apresentam desempenho

comparável com o do alumínio. No entanto, o titânio possui menor abundância natural do que o alumínio, tendo sua obtenção dificultada e levando ao encarecimento do material. Dessa forma, a utilização atual de ligas de titânio destina-se a aplicações de maior nobreza, como a área biomédica e aeroespacial de alta performance. Por outro lado, apesar de altamente disponível, o magnésio apresenta baixa resistência à corrosão, o que dificulta sua aplicação industrial. (DAVIS, 1999; TOTTEN; MACKENZIE, 2003)

Por sua vez, alumínio é o metal mais abundante na crosta terrestre, constituindo cerca de 8% de sua massa total. Além da alta disponibilidade e da já mencionada baixa densidade do metal ( $2,70 \text{ g cm}^{-3}$  para cp-Al à  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ ) aliada com alta resistência mecânica específica, a resistência à corrosão e as propriedades elétricas do material possibilitam a aplicação do alumínio e de suas ligas em diversos setores da economia, como a construção civil, a indústria automobilística, indústria alimentícia entre outros. Dessa forma, as ligas de alumínio assumem posição de destaque entre as ligas leves mencionadas anteriormente. (TOTTEN; MACKENZIE, 2003)

### 2.1.1. Corrosão do alumínio e de suas ligas

Dentre os metais estruturais, o alumínio se apresenta como o terceiro mais ativo à oxidação considerando a série eletroquímica apresentada na Tabela 1. No entanto, tanto o alumínio puro quanto suas ligas apresentam elevada resistência à corrosão devido a formação de uma camada de óxidos aderente e compacta com propriedades de barreira capazes de passivar o metal. (DAVIS, 1999; GHALI, 2011) A Equação 2.1 apresenta a reação de formação de alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), um dos principais constituintes da camada passiva de óxidos em ligas de alumínio. (COX; WAGMAN; MEDVEDEV, 1984) Como pode ser inferido pelo valor de  $\Delta_f G^\circ$  apresentado junto à reação, a formação da camada passiva é termodinamicamente favorável.



Os mecanismos de formação, a composição global e morfologia da camada passiva dependem de fatores externos como a composição do meio ao qual o metal está exposto e a temperatura. Em geral, em temperatura ambiente ( $\sim 20 \text{ }^\circ\text{C}$ ) e na presença de ar, forma-se uma camada compacta de alumina amorfa com cerca de 2 nm a 4 nm de espessura. A presença de umidade no ambiente leva a formação de óxidos hidratados na parte externa da camada

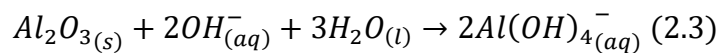
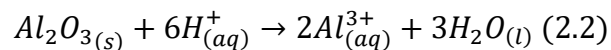
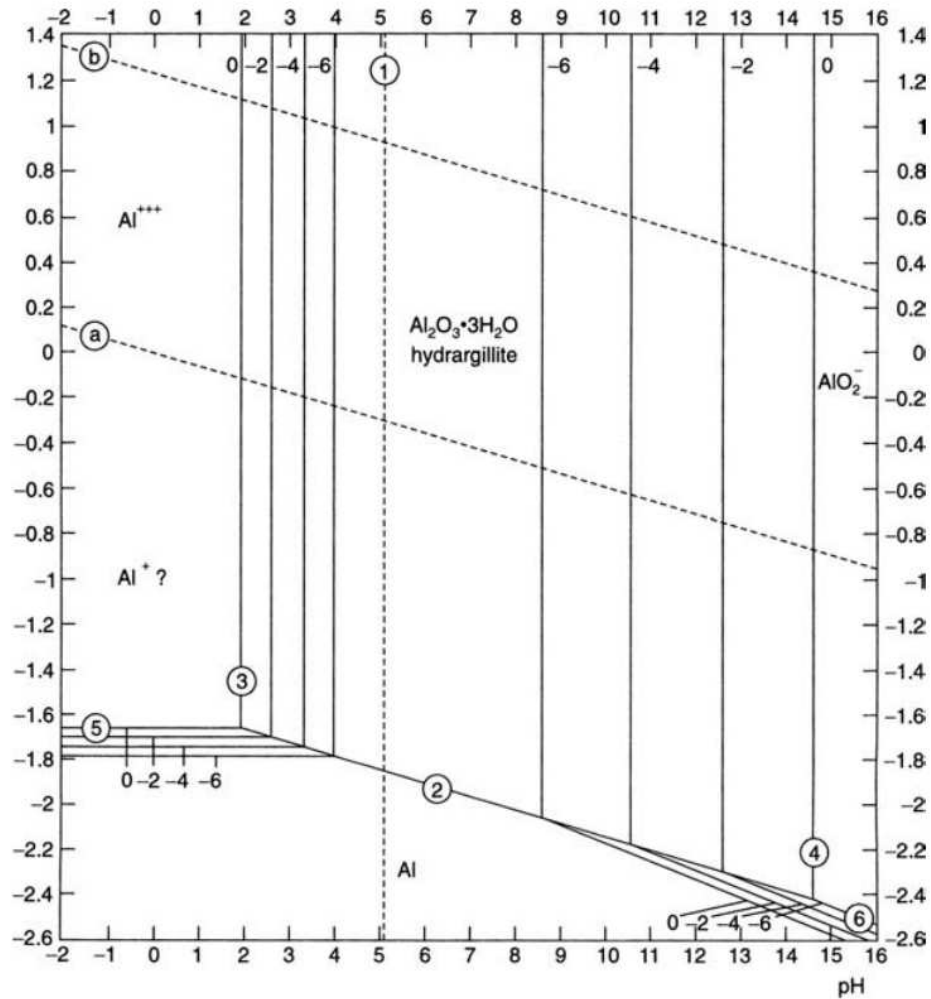
passiva, principalmente bayerita ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ). Em temperaturas superiores à  $100\text{ }^\circ\text{C}$  a formação de boehmita ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) também é expressiva. Assim, morfologicamente, as camadas passivas depositadas sobre as ligas de alumínio podem ser descritas como bicamadas, contendo uma camada interna rica em alumina com alta compactação e aderência, que é responsável pela passividade do material gerando o efeito barreira, e uma camada externa rica em hidróxidos e óxidos hidratados que possui maior porosidade. (DAVIS, 1999; GHALI, 2011)

Tabela 1. Série eletroquímica evidenciando o potencial padrão ( $E^\circ$ ) de alguns metais com aplicação industrial. Adaptado de: DAVIS, 1999

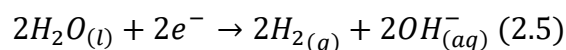
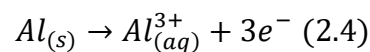
Semirreação de redução	$E^\circ$ à $25\text{ }^\circ\text{C}$ ( $V_{\text{SHE}}$ )
$\text{Cu}^+ + e^- \rightarrow \text{Cu}$	+0,521
$\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Cu}$	+0,337
$\text{Fe}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Fe}$	-0,440
$\text{Zn}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Zn}$	-0,763
$\text{Ti}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Ti}$	-1,63
$\text{Al}^{3+} + 3e^- \rightarrow \text{Al}$	-1,66
$\text{Be}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Be}$	-1,85
$\text{Mg}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Mg}$	-2,37

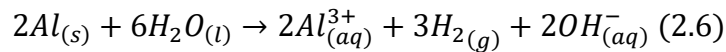
Como pode ser observado no diagrama de Pourbaix para o alumínio, apresentado na Figura 2, em água, sob pressão e temperatura ambientes, e na ausência de substâncias capazes de reagir com os óxidos, a camada passiva é estável na faixa de pH compreendida entre aproximadamente 4,0 e 8,5. Em meios com pH inferior a 4,0, os óxidos de alumínio são desestabilizados pelo processo apresentado na Equação 2.2, levando a formação da espécie iônica solúvel  $\text{Al}^{3+}$ . Já na presença de meios alcalinos, a reação apresentada na Equação 2.3 leva a formação de aluminato ( $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ ), também solúvel. Em ambos os casos, a dissolução da camada passiva acarreta à exposição da superfície metálica ativa, e conseqüente perda da resistência à corrosão. (FRANKE; ERNST; MYERSON, 1987; GHALI, 2011; HOLLINGSWORTH; HUNSICKER, 1987; VISSER et al., 2018)

Figura 2. Diagrama de Pourbaix para o alumínio puro. Fonte: GHALI, 2011.



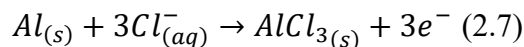
Na ausência da camada passiva, o processo corrosivo é governado termodinamicamente pela alta tendência à oxidação apresentada pelo alumínio metálico. Assim, na presença de água, ocorre a corrosão generalizada do metal, conduzida pela formação anódica de  $Al^{3+}$  (Equação 2.4) e pelo desprendimento catódico de hidrogênio (Equação 2.5). A Equação 2.6 dá a reação global de corrosão do alumínio em água evidenciando a alcalinização do meio, o que leva a formação de  $Al(OH)_3(s)$  como principal produto de corrosão das ligas.



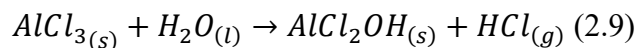


Dentro da faixa passiva observada no diagrama de Pourbaix da Figura 2, a camada de óxidos pode interagir com espécies agressivas levando a processos de corrosão localizada. A principal espécie agressiva para alumínio é o íon cloreto ( $Cl^-$ ) que tem a capacidade de se adsorver e penetrar a camada de óxidos, levando ao processo denominado corrosão por *pites*, caracterizado pela formação de cavidades profundas de diâmetro pequeno nas peças metálicas. (DRAŽIĆ et al., 1983; GHALI, 2011; NATISHAN; O'GRADY, 2014)

Como o ponto isoelétrico da camada de óxidos é de 9,5, na faixa mencionada anteriormente (pH entre 4,0 – 8,5) a superfície do material apresenta carga positiva, permitindo interações eletrostáticas entre a camada de óxidos e os íons cloreto. Considerando que o raio dos íons cloreto (1,81 Å) é apenas ligeiramente superior ao raio de um íon óxido (1,40 Å) a permeação de  $Cl^-$  pela camada passiva pode ocorrer através de vacâncias de oxigênio. (MCCAFFERTY, 2003) Uma vez que os cloretos encontram a interface metal/óxido, a formação de  $AlCl_3$  é iniciada, como demonstrado na Equação 2.7. (FOLEY, 1978; REBOUL, et al., 1997)

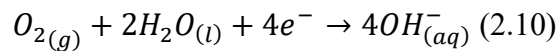
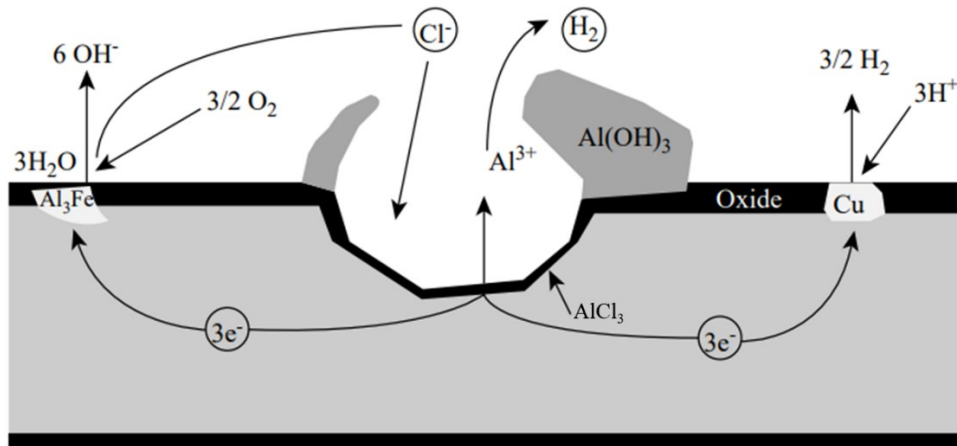


A hidrólise do complexo formado leva ao desprendimento de HCl gasoso (Equação 2.9), além disso o processo de corrosão descrito na Equação 2.6 também ocorre, levando a formação de  $H_2$  gasoso. A liberação desses gases gera pressão sobre a camada de óxidos que é rompida, levando a permeação de mais eletrólito e finalizando a etapa de iniciação do *pite*. (GHALI, 2011; MCCAFFERTY, 2003; REBOUL, et al., 1997)



Com o *pite* formado, o aprofundamento da cavidade ocorre pelo mecanismo de propagação esquematizado na Figura 3. Dentro do *pite*, as reações de hidrólise da camada de  $AlCl_3$  (Equação 2.9) levam a acidificação local impedindo a repassivação. Assim, o aprofundamento da cavidade se dá pela dissolução anódica do alumínio conforme a Equação 2.4 equilibrada pela redução de oxigênio (Equação 2.10) nos sítios catódicos formados na parte externa do *pite*. Pelo gradiente de concentração formado entre o interior da cavidade e o meio externo, os íons  $Al^{3+}$  formados no processo de dissolução difundem para fora do *pite* e precipitam na forma de  $Al(OH)_3$  nas bordas externas da cavidade, como mostrado na Figura 3. (DAVIS, 1999; GHALI, 2011; REBOUL, et al., 1997)

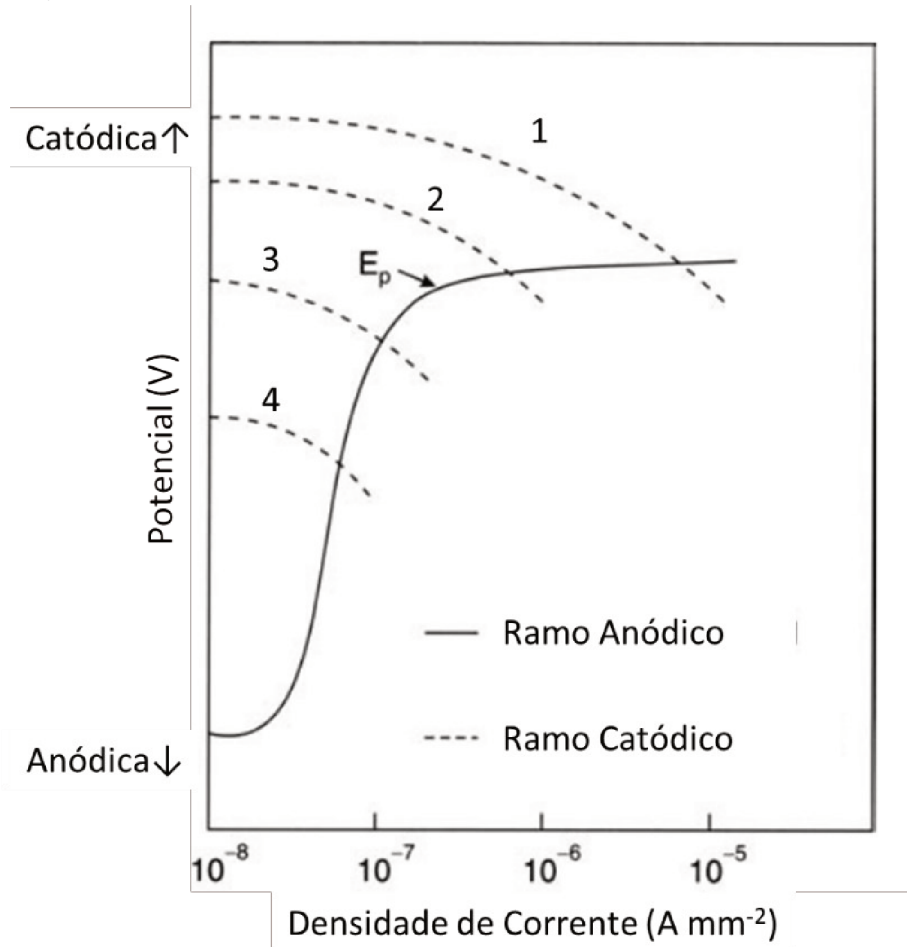
Figura 3. Esquematização do mecanismo de propagação de *pites* em ligas de alumínio na presença de cloretos.  
 Fonte: GHALI, 2011.



A presença de fases precipitadas contendo metais menos ativos que o alumínio, como Fe ou Cu, também influencia a corrosão por *pites*. A presença dessas fases gera células galvânicas localizadas e favorecem a ocorrência das reações catódicas em sua superfície, favorecendo assim a propagação do *pite*. (GHALI, 2011)

Além da presença de íons agressivos, a iniciação do processo de corrosão por *pites* também depende do tipo de reação catódica que ocorre no sistema. A Figura 4 apresenta a curva de polarização potenciodinâmica para alumínio puro, em meio contendo cloretos na faixa de pH em que a liga é passiva. Pode-se observar que existe um valor de potencial,  $E_p$ , a partir do qual a densidade de corrente é abruptamente aumentada com pequenas variações de potencial e, portanto, o material deixa de ser passivo. Esse potencial é denominado potencial de *pite* e para que o processo de corrosão ocorra é necessário que a reação do ramo catódico seja capaz de polarizar o metal para valores superiores que  $E_p$ . Como exemplo, na Figura 4, observa-se que as reações catódicas das curvas 1 e 2 polarizam o material acima de  $E_p$  levando a formação de *pites*, enquanto nos sistemas representados pelas curvas 3 e 4, mesmo na presença de cloretos os *pites* não são formados e o material permanece passivo. Na prática, o alumínio só sofre corrosão por *pites* em meios aerados, nos quais o ramo catódico é governado pela Equação 2.10, que é suficiente para gerar a polarização necessária. (GHALI, 2011)

Figura 4. Polarização potenciodinâmica de alumínio em meio contendo cloreto na faixa passiva de pH. Adaptado de: GHALI, 2011.

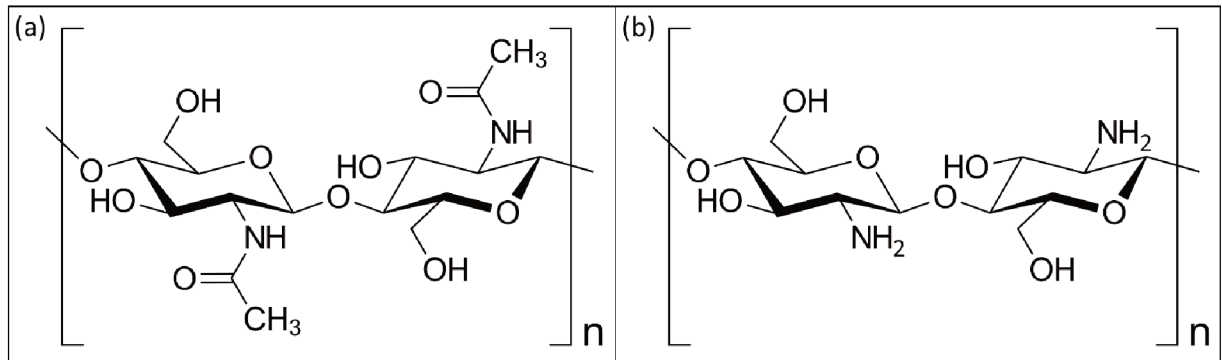


## 2.2. ESTUDOS UTILIZANDO QUITOSANA COMO REVESTIMENTOS ANTICORROSIVOS

A quitosana é um polissacarídeo derivado da desacetilação da quitina, que por sua vez é amplamente disponível na natureza por constituir parte dos exoesqueletos de crustáceos. A quitina se apresenta como um polímero constituído de unidades de N-acetil-D-glucosamina conectadas por ligação glicosídica do tipo  $\beta$ -1,4, como apresentado na Figura 3a. (THOMAS; PIUS; GOPI, 2020) Sua desacetilação – hidrólise do grupamento amida para formação de aminas – pode ser conduzida química ou enzimaticamente e o composto obtido (com grau de desacetilação superior a 50%) é denominado quitosana, apresentada na Figura 3b. As características físico-químicas da quitosana dependem da origem da quitina, do método de extração utilizado e do grau de desacetilação. A quitosana é insolúvel em água à pH neutro, contudo, a presença de aminas livres (o  $pK_a$  das aminas protonadas é igual a 6,0) faz com que

o composto possa ser facilmente dissolvido em soluções de ácidos orgânicos diluídos, como ácido acético e ácido láctico, dando origem a um polícatión em solução. (THOMAS; PIUS; GOPI, 2020) As soluções aquosas de quitosana apresentam alta viscosidade e a habilidade de formar filmes com a evaporação da água, o que a torna um material de interesse para produção de revestimentos sobre substratos metálicos.

Figura 5. Estrutura química (a) da quitina e (b) da quitosana.



Em um estudo de revisão relativamente recente, Carneiro e colaboradores compilaram uma série de artigos utilizando quitosana como revestimentos para ligas de alumínio 2024. Dessa análise, os autores concluíram que apesar do potencial de aplicação do polissacarídeo como revestimento anticorrosivo, principalmente pela capacidade de formação de filmes, a literatura especializada ainda não apresenta alternativas eficazes para melhora efetiva das propriedades de barreira dos revestimentos de quitosana. Dessa forma, existe a necessidade do desenvolvimento de novos métodos de modificação ou da produção de compósitos que diminuam a absorção de água dos filmes, permitindo a aplicação efetiva. (CARNEIRO; TEDIM; FERREIRA, 2015)

O primeiro estudo aplicando quitosana como revestimento protetivo contra corrosão data de 1999. Sugama e Milian-Jimenez produziram revestimentos de quitosana misturada com diferentes proporções de dextrina derivada do amido e modificada com cério para proteção de alumínio 6061. Uma vez que a quitosana absorve água, a incorporação de dextrina objetivava diminuir essa absorção, aumentando a eficiência anticorrosiva dos filmes. Os resultados das análises de EIS, utilizando NaCl 0,5 mol L<sup>-1</sup> como eletrólito, obtidos pelos autores, mostram que os filmes puros de quitosana aumentaram a resistência de poro do sistema ( $1,7 \cdot 10^4 \Omega \text{ cm}^2$ ) em uma ordem de grandeza quando comparado com a liga não revestida ( $5 \cdot 10^3 \Omega \text{ cm}^2$ ), indicando que os filmes geram um pequeno aumento na estabilidade



das ligas. Com a incorporação de dextrina, a resistência de poro dos filmes foi aumentada, chegando em seu máximo na proporção quitosana:dextrina de 70:30 ( $4 \cdot 10^5 \Omega \text{ cm}^2$ ). A incorporação de dextrina em proporções maiores do que 30% levou a diminuição da resistência de poro. Contudo, todos os filmes contendo dextrina apresentaram resistência maior do que as amostras revestidas com quitosana pura. Os ângulos de contato medidos mostraram o mesmo comportamento da resistência de poro em relação à proporção quitosana:dextrina, o que comprova que o aumento da resistência está associado com a maior hidrofobicidade dos revestimentos, levando a menor permeação de eletrólito através do filme e consequentemente maior resistência à corrosão. Para avaliação do comportamento das amostras ao longo do tempo, os autores realizaram teste de corrosão acelerada em câmara de névoa salina e observaram que as amostras revestidas com quitosana pura ofereceram 72 horas de resistência, apenas 24 horas a mais do que a liga não revestida, o que demonstra a baixa efetividade de filmes não modificados. Contudo, corroborando com as análises de EIS, o melhor resultado foi obtido para os revestimentos com 30% de dextrina, apresentando resistência de 720 horas. (SUGAMA; MILIAN-JIMENEZ, 1999)

Em um segundo trabalho do mesmo grupo, Sugama e Cook, 2000, produziram revestimentos a base de quitosana modificados com ácido poli(itacônico) (PIA) para proteção de ligas de alumínio 6061-T6. Da mesma forma que no trabalho com dextrina, a incorporação de PIA visou aumentar a estabilidade dos filmes em água e reduzir a absorção de eletrólito, aumentando a capacidade anticorrosiva do revestimento. Os grupamentos ácidos do PIA, reagem com as aminas presentes na quitosana, levando a formação de amidas, que são insolúveis em água, a pH neutro. Além disso, como o PIA apresenta duas carboxilas, a reação de amidação pode ocorrer simultaneamente com duas aminas da quitosana, levando à reticulação do polímero, o que também aumenta a estabilidade em água. Contudo, os resultados de EIS mostraram que, assim como no caso do estudo com dextrina, existe uma proporção ideal que apresenta a maior resistência de poro. A resistência dos filmes modificados na proporção 80:20 (quitosana:PIA) apresentou resistência de poro igual a  $1,2 \cdot 10^6 \Omega \text{ cm}^2$ , um aumento de 3 ordens de grandeza em relação a liga não revestida e duas ordens de grandeza em relação a liga revestida com o filme de quitosana pura. Quantidades maiores de PIA nos filmes levam ao decréscimo das resistências de poro, provavelmente pela presença de PIA livre, que tem caráter altamente hidrofílico. Os resultados de corrosão acelerada em câmara de névoa salina corroboraram com as análises de EIS, apresentando uma resistência de 694 horas para a amostra revestida na proporção 80:20. O estudo ainda

demonstrou que a incorporação de PIA ao filme aumenta a adesão ao substrato metálico, gerando a capacidade de ancoramento do filme via ligação covalente do tipo COO-Al proporcionada pelos grupamentos COO<sup>-</sup> do ácido. (SUGAMA; COOK, 2000)

Além das modificações com compostos orgânicos citadas anteriormente, esforços para aumentar a estabilidade dos filmes de quitosana em água também foram realizados utilizando reticulação iônica. Lundvall *et al.*, 2007, utilizaram soluções de acetato de cobre e sulfato de cobre para reticular filmes de quitosana depositados sobre alumínio AA2024-T3. Nesse estudo as amostras reticuladas apresentaram menor permeabilidade a água quando comparadas a quitosana pura, no entanto as discussões dos efeitos da reticulação na proteção anticorrosiva conferida pelos revestimentos não foram aprofundadas. Com base em resultados da evolução do potencial de circuito aberto de amostras imersas em Borax, os autores mostraram um aumento na estabilidade termodinâmica dos sistemas com o aumento da concentração de cobre. Contudo, o período de avaliação foi curto, não permitindo obter informações conclusivas do comportamento real dos filmes. (LUNDVALL *et al.*, 2007)

Zheludkevich, *et al.*, 2011, utilizaram filmes de quitosana como reservatório para inibidores de corrosão em *coatings* compósitos. Para tanto, os revestimentos foram produzidos contendo uma primeira camada de quitosana impregnada com cério (que atuou como inibidor no estudo) seguida da deposição de um revestimento sol-gel híbrido. Nesse caso, uma vez que a quitosana apresenta pouca efetividade como barreira à permeação de eletrólito, o polímero foi utilizado apenas para a imobilização do cério. Em combinação com a baixa permeação oferecida pelo revestimento sol-gel, os compósitos apresentaram eficiência anticorrosiva superior do que os revestimentos contendo apenas o sol-gel, resultado atribuído à capacidade de liberação controlada e contínua de cério pelo pré-revestimento de quitosana. Nesse trabalho, os autores também demonstraram a capacidade do cério de complexar com a quitosana, levando a maior imobilização. (ZHELUDKEVICH *et al.*, 2011) Em um trabalho do mesmo grupo, seguindo o estudo das interações entre a quitosana e o cério, Carneiro, *et al.*, 2012, produziram filmes de quitosana modificada com glicidil 2,2,3,3-tetrafluoropropil éter (GTFE) a fim de aumentar as propriedades de barreira do material e os impregnaram com cério. Os resultados de EIS, em solução de NaCl 0,5 mol L<sup>-1</sup> apresentados pelos autores mostram que a modificação com GTFE não gera grandes mudanças no comportamento dos filmes logo após a imersão, o que é observado pelos valores próximos do módulo de impedância em baixas frequências para amostras com e sem modificação. No entanto, com uma semana de imersão, as amostras com quitosana modificada passam a apresentar melhores

resultados do que as não modificadas, possivelmente devido a maior hidrofobicidade dos filmes modificados e, por consequência, menor permeação de eletrólito por esses filmes. Assim como no estudo de Zheludkevich, *et al.*, a impregnação de cério foi bem-sucedida, gerando um efeito de proteção prolongada, em comparação com as amostras sem cério, devido a liberação controlada do inibidor pelos filmes de quitosana. Considerando os resultados dos ensaios, no entanto, os filmes não tiveram performances suficientes para aplicação em produtos que exijam proteção por longos períodos e que estejam expostos a meios corrosivos extremos. Dessa forma, os autores recomendaram a utilização de quitosana como base para revestimentos temporários, ou seja, revestimentos aplicados durante o transporte de matéria prima, ou manutenções de equipamentos para evitar a corrosão local em curtos períodos. (CARNEIRO *et al.*, 2012)

Nessa mesma linha de pensamento, tentando aumentar as propriedades barreira dos filmes de quitosana, Pozzo, *et al.*, 2018, produziram revestimentos de quitosana reticulada com genipina e avaliaram a influência do grau de reticulação no comportamento anticorrosivo aplicado às ligas de magnésio. Os autores observaram que o aumento do grau de reticulação está diretamente relacionado com a maior proteção dos revestimentos, o que foi evidenciado por ensaios de polarização potenciodinâmica que mostraram uma eficiência anticorrosiva de 98,8% para as amostras com o maior grau de reticulação. Através da avaliação do grau de inchamento, os autores correlacionaram os melhores resultados obtidos nos ensaios de corrosão com a diminuição da absorção de água nos revestimentos reticulados. Contudo, apesar dos resultados promissores, as amostras com menor grau de inchamento continuaram apresentando 176% de ganho de massa no equilíbrio, o que prejudica a aplicação a longo prazo. (POZZO *et al.*, 2018) Em um segundo estudo do mesmo grupo, a capacidade anticorrosiva dos filmes de quitosana reticulados com genipina também foi evidenciada em fluidos corpóreos simulados, indicando o potencial da utilização dos revestimentos em aplicações biomédicas. (POZZO *et al.*, 2019)

Mais recentemente, Beraldo e colaboradores demonstraram o potencial da modificação dos grupamentos amino da quitosana com aldeídos naturais para formação de iminas, reduzindo a absorção de água no produto modificado. A reação foi realizada pela mistura direta dos aldeídos com soluções aquosas de quitosana em temperatura ambiente. Nos melhores resultados, os autores observaram um ganho de massa de cerca de 50% no equilíbrio para ensaios de grau de inchamento de amostras modificadas com vanilina. Comparado com os valores reportados comumente para quitosana não modificada, esse resultado demonstra

uma melhora expressiva nas propriedades barreira dos filmes. Ainda no mesmo trabalho, os autores utilizaram os polímeros modificados para revestir ligas de magnésio e evidenciaram a relação direta entre o aumento do grau de modificação e a capacidade anticorrosiva dos revestimentos avaliada por análises de EIS. Novamente, os melhores resultados foram obtidos para amostras modificadas com vanilina. (BERALDO et al., 2022) Considerando a simplicidade do método de modificação e a utilização de reagentes ambientalmente amigáveis e renováveis, essa abordagem parece apresentar um alto potencial para formulação de revestimentos anticorrosivos eficazes a base de quitosana.

### 2.3. COMPÓSITOS DE QUITOSANA CONTENDO HALOISITA

Haloisita é um alumínio-silicato natural, com fórmula química genérica  $Al_2(OH)_4Si_2O_5 \cdot nH_2O$ . A haloisita pode ser obtida na morfologia de nanotubos (HNT) com comprimento variável desde a escala nanométrica até comprimentos maiores que 30  $\mu m$ . A superfície interna dos nanotubos é composta por óxidos de alumínio, enquanto a superfície externa é recoberta por grupos silanos. O diâmetro interno dos tubos pode variar entre 10 nm e 100 nm, enquanto o externo varia entre 30 nm e 190 nm, dependendo da quantidade de  $H_2O$  presentes na intercâmara. Essa diferença de composição entre o exterior e o interior do nanotubo permite a realização de diferentes modificações e aumenta a seletividade para aplicações que envolvem o carregamento do interior dos tubos com espécies de interesse. (YUAN; TAN; ANNABI-BERGAYA, 2015) A haloisita é biocompatível, não-tóxica e é considerada uma substância segura ao meio ambiente. (LEE; PARK, 2015)

Dessa forma, a produção de compósitos poliméricos contendo HNT como material de carga tem sido reportada como forma de aumentar a resistência à tensão, diminuir o ganho de massa em ensaios de inchamento e melhorar as propriedades barreira de diversas matrizes poliméricas. (ALHUTHALI; LOW, 2013; CHEN et al., 2017; SWAPNA et al., 2016)

No que tange diretamente as matrizes de quitosana, compósitos do polissacarídeo com HNTs vêm sendo produzidos via dispersão direta dos nanotubos em soluções da matriz. Uma vez que os nanotubos possuem carga de superfície negativa e a quitosana assume o comportamento catiônico em solução, os HNTs podem interagir com a matriz de forma eletrostática, estabilizando a dispersão. Além disso, interações do tipo ligação de hidrogênio também contribuem para qualidade das dispersões e facilidade da produção dos compósitos. (LIU et al., 2016)

Dessa forma, Huang e colaboradores observaram melhoras nas propriedades mecânicas de hidrogéis de quitosana com a adição de nanotubos de haloisita. Além disso, os autores demonstraram que a adição de HNT leva a uma diminuição expressiva da absorção de água dos compósitos, o que evidencia a contribuição do componente de carga sobre as propriedades de barreira dos filmes. (HUANG; LIU; ZHOU, 2017)

Lee, *et al.*, 2018, produziram filmes compósitos de quitosana contendo óleo essencial de dente de alho e diferentes concentrações de HNT, e avaliaram o efeito dos nanotubos sobre a estabilidade dos filmes, suas propriedades mecânicas e o efeito barreira contra permeação de vapor d'água. Os autores observaram que o aumento da concentração de HNT leva à diminuição da permeação de vapor pelos filmes, evidenciando a contribuição dos nanotubos para a capacidade barreira dos filmes. Além disso, os resultados dos ensaios mecânicos mostraram que até a concentração de 10%(m/m), o aumento da concentração de HNT aumenta a resistência à tensão dos filmes, no entanto, concentrações superiores levam a fragilização do filme. (LEE; KIM; PARK, 2018)

Nos estudos relacionados à corrosão, revestimentos compósitos de quitosana com HNTs têm sido produzidos por deposição eletroforética para conferir proteção anticorrosiva em aplicações biomédicas. Contudo, esses trabalhos não objetivaram avaliar os efeitos da incorporação da haloisita sobre a eficiência anticorrosiva dos revestimentos. (DEEN; PANG; ZHITOMIRSKY, 2012; MOLAEI *et al.*, 2016; MOLAEI; LASHGAROO; YOUSEFPOUR, 2020) No entanto, ainda que pouco explorado em revestimentos a base de quitosana, nanotubos de haloisita têm sido largamente utilizados como nano-reservatórios de inibidores de corrosão para produção de *smart coatings*. (MANASA *et al.*, 2017; XU *et al.*, 2019; ZAHIDAH *et al.*, 2017) Dessa forma, considerando os trabalhos acima que mostram a capacidade dos nanotubos de melhorar as propriedades barreira dos revestimentos, e o potencial para aplicação de HNT em *smart coatings*, a produção de revestimentos compósitos de quitosana com haloisita pode ser uma estratégia interessante para fabricação de revestimentos anticorrosivos eficazes a base de quitosana.

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1. PREPARO DOS FILMES E DOS REVESTIMENTOS

Partindo de 50 mL de uma solução de quitosana 2%(m/v) (massa molar média de 250.000 e grau de desacetilação igual à 69,4%) dissolvida em solução aquosa de ácido acético, 1%(v/v), adicionou-se vanilina nas quantidades listadas na Tabela 1, a fim de obter soluções com diferentes graus de modificação. O pH das soluções iniciais de quitosana foi de 4,0. A seguir, as misturas obtidas foram mantidas sob agitação magnética por 1 h em temperatura ambiente e então vertidas em placas de Petri para moldagem dos filmes e submetidas à secagem em estufa de circulação com temperatura de 50 °C durante 24 h, para permitir a completa evaporação do solvente. As amostras foram então identificadas como Q0V, Q30V, Q70V e Q100V, onde o numeral do código indica o excesso de aldeído em relação à quantidade de aminas livres da quitosana em solução, calculado a partir da equação de Henderson-Hasselbalch, considerando pH 4,0.

Partindo das soluções com maior grau de modificação (Q100V) foram produzidos filmes com a adição nano-argilas de haloisita (HNT) como carga. Para tanto, adicionou-se às soluções modificadas de Q100V diferentes frações de HNT, nas proporções de 1%, 5% e 10% (em relação mássica com o total de quitosana na solução). Em seguida, utilizou-se um dispersor UltraTurrax® IKA T25, à 8000 rpm por 10 minutos para completa dispersão do material na solução de quitosana modificada. Os mesmos procedimentos de secagem anteriormente citados foram utilizados e as amostras foram identificadas como Q100V1NC, Q100V5NC e Q100V10NC.

Tabela 2. Códigos das amostras modificadas e respectivas quantidades de vanilina para 50 mL de solução de quitosana.

<b>Código da amostra</b>	<b>Massa de vanilina adicionada (g)</b>
Q0V	0
Q30V	0,0620
Q70V	0,1446
Q100V	0,2065

Para a produção dos revestimentos sobre alumínio, amostras de alumínio comercialmente puro (teor de alumínio de 99,98%, calculado por XRF/EDX), com dimensões retangulares de 2 cm por 4 cm, foram submetidas a um pré-tratamento mecânico, com lixas de granulometria #400 a #1200. Em seguida, as amostras foram lavadas em banho ultrassônico com etanol absoluto por 10 minutos e então imersas em solução de NaOH 2 mol L<sup>-1</sup> por 2 min e lavadas com água destilada. Previamente a deposição dos revestimentos de quitosana, realizou-se o processo de anodização do alumínio para melhorar a adesão dos filmes ao substrato metálico. (LUNDVALL et al., 2007) Para tanto, as amostras de alumínio foram conectadas ao terminal positivo de uma célula eletrolítica contendo H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 10%(v/v) cujo cátodo consiste em uma barra de grafite. O processo de anodização foi conduzido com a aplicação de 12 V<sub>DC</sub> durante 30 minutos. A seguir, as amostras foram lavadas com água destilada e secadas com ar frio.

Para produção dos revestimentos as placas de alumínio comercialmente puro foram acondicionadas em placas de Petri (diâmetro de 5,5 cm) e as soluções descritas anteriormente foram vertidas sobre o alumínio, mantendo a altura de solução fixa em todas as placas, e submetidas a secagem em estufa de circulação com temperatura de 50 °C durante 24 h. As amostras revestidas foram nomeadas como Al0V, Al30V, Al50V, Al70V, Al100V, Al100V1NC, Al100V5NC e Al100V10NC.

### 3.2. CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES E REVESTIMENTOS

Os filmes foram caracterizados por análise de espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), medida no modo de transmissão utilizando filmes finos. Para tanto foi utilizado um espectrômetro Shimadzu® modelo IRPrestige-21, e foram obtidos espectros na faixa compreendida entre 400 cm<sup>-1</sup> e 4000 cm<sup>-1</sup>, com resolução de 1 cm<sup>-1</sup>.

O grau de modificação dos filmes foi determinado pelo método de ensaio da ninidrina. (YUAN et al., 2007) A solução de ninidrina foi preparada a partir de duas soluções. Na solução A, 1,05 g de ácido cítrico, 10 mL de NaOH 1 mol L<sup>-1</sup> e 0,04 g de SnCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O foram dissolvidos em água num volume total de 25 mL. A solução B foi preparada pela dissolução de 1 g de ninidrina em 25 mL de etilenoglicol. Por fim, as soluções A e B foram misturadas e mantidas sob agitação magnética por 45 minutos antes de ser utilizada na análise. Para análise, 2 mg de amostra foram dissolvidos em 1 mL da solução de ninidrina e mantida sobre

aquecimento em banho-maria por 20 minutos. A seguir, a mistura foi resfriada, diluída na proporção de 1:25 com isopropanol 50%(v/v) e submetida a análise de absorção molecular na região do visível, no comprimento de onda de 570 nm, utilizando um espectrômetro Nova® 1800UV. O grau de modificação, MD, foi então calculado a partir das absorbâncias obtidas, tendo como referência a amostra não modificada Q0V, utilizando a Equação 3.1.

$$MD = \frac{A_{amostra} - A_{Q0V}}{A_{Q0V}} \cdot 100 \quad (3.1),$$

onde  $A_{amostra}$  é a absorbância medida para a amostra e  $A_{Q0V}$  é a absorbância medida para quitosana não modificada.

A morfologia dos revestimentos foi observada por análises de microscopia eletrônica de varredura acoplada a detector de energia dispersiva (MEV-EDS), Zeiss® modelo EVO MA10, série EVO-33-57. Foram obtidas imagens de superfície e do corte de seção transversal das amostras revestidas. A espessura dos filmes foi determinada pelas imagens do corte de seção transversal.

### 3.3. ADESÃO

A adesão dos revestimentos foi avaliada de forma qualitativa seguindo os padrões estabelecidos na norma técnica ABNT NBR 14622. Para tanto, foram realizados cortes em retas perpendiculares, formando uma grade de corte sobre o revestimento, expondo a superfície metálica. Uma tira de fita filamentosa Tesa® 4590 foi aplicada sobre o corte e após um minuto da aplicação da fita a mesma foi removida com movimento rápido e contínuo, em um ângulo de aproximadamente 180 °. O destacamento observado nos revestimentos foi comparado aos padrões especificados e classificado como aprovado ou reprovado de acordo com a norma ABNT NBR 15807. (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2006, 2010)

### 3.4. AVALIAÇÃO DO INCHAMENTO DAS AMOSTRAS CONTENDO HALOISITA

A fim de determinar o efeito da incorporação do material de carga nas propriedades barreira dos filmes, foi realizada avaliação do grau de inchamento com o tempo de imersão das amostras. Para tanto, as amostras dos filmes Q100V, Q100V1NC, Q100V5NC e Q100V10NC foram cortadas em quadrados de 2 cm de lado e imersas em solução de



NaCl 3,5%(m/v). A massa inicial foi determinada por pesagem em uma balança analítica Bioprecisa® FA2104N com precisão de 0,0005 g. A partir da imersão, as amostras foram retiradas em diferentes tempos, as superfícies secadas com papel toalha e a massa determinada com a aparelhagem anteriormente descrita. O ganho percentual de massa, S, foi determinado utilizando a Equação 3.2.

$$S = \frac{(m_t - m_0)}{m_0} \cdot 100 \quad (3.2),$$

onde  $m_t$  é a massa da amostra no tempo t após a imersão e  $m_0$  é a massa da amostra seca antes da imersão.

### 3.5. ANÁLISES ELETROQUÍMICAS PARA AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO ANTICORROSIVO

Para avaliação do comportamento anticorrosivo dos revestimentos foram realizadas análises de potencial de circuito aberto (OCP) durante a primeira hora de imersão em solução aquosa neutra de NaCl 3,5%(m/v), utilizando um potenciostato PalmSens® 4 em uma célula de 3 eletrodos, sendo um eletrodo de referência Ag/AgCl, um contra-eletrodo de grafite e as amostras de alumínio conectadas como eletrodo de trabalho. Análises de polarização potenciodinâmica foram realizadas após uma hora de imersão com o mesmo arranjo de célula supracitado, utilizou-se uma faixa de varredura de -0,500 V<sub>OCP</sub> até +1,000 V<sub>OCP</sub> com taxa de 1 mV s<sup>-1</sup>. Análises de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) foram realizadas aplicando uma perturbação de 10 mV de amplitude sobre o potencial de circuito aberto do sistema, com frequência variando entre 50000 Hz e 1,0·10<sup>-2</sup> Hz. Os dados dessas análises foram ajustados com circuitos elétricos equivalentes utilizando o software NOVA 2.0 (Metrohm®). Foram realizadas análises em diferentes tempos de imersão entre 1 h e 14 dias.

Para comparações qualitativas da integridade dos filmes após a exposição ao ambiente corrosivo, foram obtidas imagens de microscopia óptica das superfícies submetidas a imersão por 14 dias.

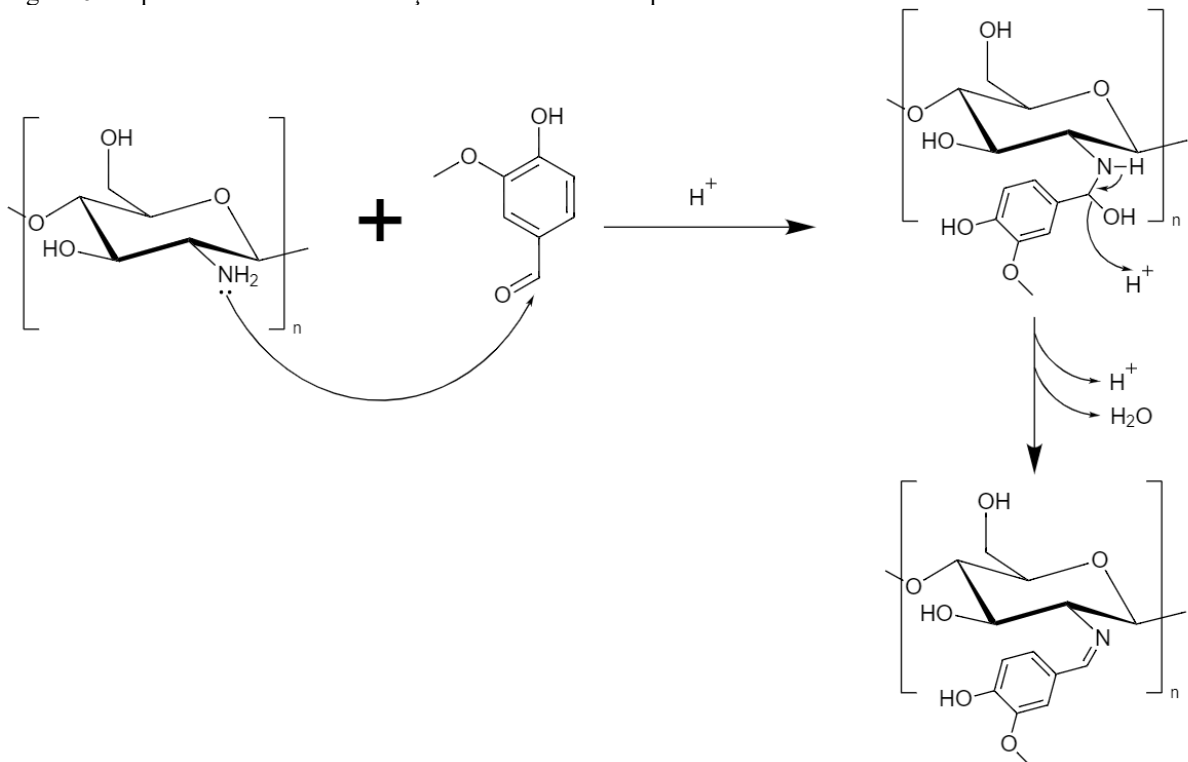
## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1. CARACTERIZAÇÃO DAS MODIFICAÇÕES

A reação da vanilina com a quitosana se dá pela formação de uma base de Schiff, catalisada por ácido, como evidenciado pela reação esquematizada na Figura 6. Poucos minutos após a mistura dos reagentes, a solução passa de incolor para uma coloração amarelada, devido ao início da formação dos grupamentos imina. Após a etapa de secagem, obteve-se a formação de filmes contínuos amarelados, de superfície lisa.

Observou-se que com o aumento da quantidade de vanilina adicionada na formulação os filmes perdem maleabilidade, tornando-se mais quebradiços, o que está de acordo com os resultados obtidos por Zhang, *et al.* 2015, que mostraram que o aumento da concentração de vanilina nas formulações diminui o alongamento máximo pré-ruptura dos filmes em ensaios de tração. Tal efeito é atribuído à possibilidade de interação entre as cadeias por ligações de hidrogênio entre os grupamentos OH e O-CH<sub>3</sub> da vanilina e os grupamentos OH do polissacarídeo, diminuindo a mobilidade das cadeias e, conseqüentemente, aumentando a rigidez do polímero. (ZHANG *et al.*, 2015)

Figura 6. Esquema reacional da formação de iminas entre a quitosana e vanilina.



A Figura 7 apresenta os resultados das análises de FTIR para os filmes de quitosana pura e de quitosana modificada com diferentes proporções de vanilina. Os espectros obtidos para todas as amostras de quitosana modificada apresentam bandas equivalentes em posição, diferindo apenas na intensidade. Portanto, para melhor análise, a Figura 8 apresenta a comparação entre o espectro da quitosana não modificada (Q0V) e da amostra Q100V.

Figura 7. Espectros de FTIR para as amostras de quitosana modificadas com diferentes proporções de vanilina.

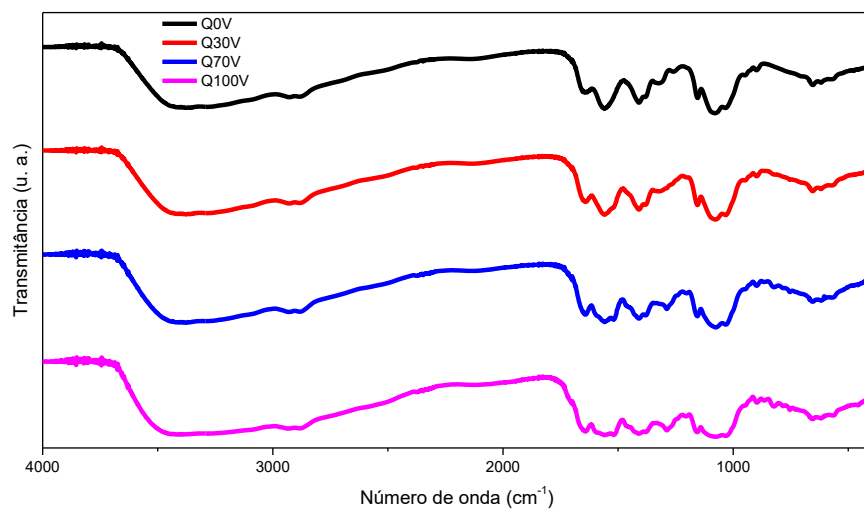
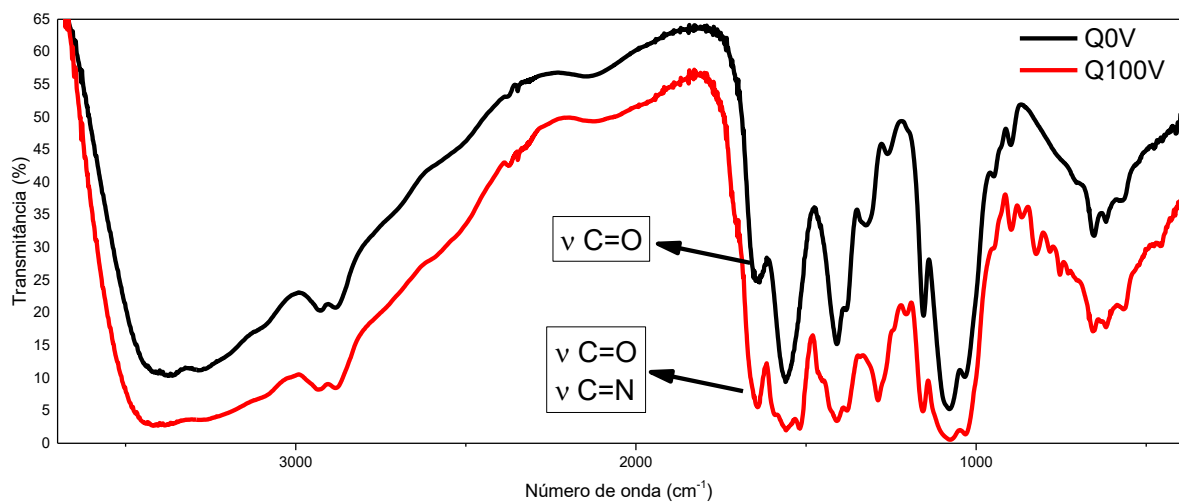


Figura 8. Espectro de FTIR ampliado da amostra Q0V, em preto, e da amostra Q100V, em vermelho.



A Tabela 3 apresenta as principais bandas observadas nos espectros da quitosana pura e modificada e atribui os modos vibracionais relacionados com cada banda. No espectro do filme de quitosana não modificada, amostra Q0V, mostrado na Figura 8, nota-se a presença de uma banda larga e intensa entre  $3200\text{ cm}^{-1}$  e  $3400\text{ cm}^{-1}$  atribuída aos estiramentos simétricos das ligações O-H e N-H presentes no polímero. As bandas em  $2930\text{ cm}^{-1}$  e  $2880\text{ cm}^{-1}$  estão relacionadas com os estiramentos simétrico e antissimétrico das ligações C-H do polímero, enquanto as bandas em  $1383\text{ cm}^{-1}$  e  $1410\text{ cm}^{-1}$  podem ser associadas com a deformação angular em grupamentos  $\text{CH}_2$  presentes na estrutura do polissacarídeo. A banda observada em  $1325\text{ cm}^{-1}$  é atribuída a combinação dos modos de estiramento simétrico das ligações N-H das aminas da quitosana com o estiramento das ligações C-N. Em  $1560\text{ cm}^{-1}$  observa-se uma banda característica da deformação angular nos grupamentos  $\text{NH}_2$  das aminas. Em  $1639\text{ cm}^{-1}$ , observa-se ainda uma banda de menor intensidade relativa ao estiramento de ligações C=O provenientes de amidas residuais do processo de desacetilação da quitina. (RODRIGUES et al., 2020; RUBENTHEREN et al., 2015; ZHANG et al., 2015)

Nas amostras de quitosana modificada com vanilina, o aparecimento de novas bandas em  $812\text{ cm}^{-1}$ ,  $1518\text{ cm}^{-1}$  e  $1590\text{ cm}^{-1}$ , relacionadas com estiramentos das ligações carbono-carbono de compostos aromáticos, confirmam a presença de vanilina nos filmes. (PENG et al., 2010) O modo de estiramento das ligações C=N das iminas formadas na reação de modificação é observado em  $1639\text{ cm}^{-1}$ , sobrepondo o pico de C=O observado na quitosana não modificada. (ZHANG et al., 2015) No entanto, tomando como referência o pico característico de aminas em  $1560\text{ cm}^{-1}$ , observa-se um aumento na razão entre as intensidades de  $1639\text{ cm}^{-1}/1540\text{ cm}^{-1}$ , o que confirma a formação da base de Schiff.

Tabela 3. Atribuições das principais bandas obtidas nas análises de FTIR da quitosana pura e da quitosana modificada com vanilina.

<b>Quitosana não-modificada</b>	
$\bar{\nu}(\text{cm}^{-1})$	<b>Modo vibracional</b>
1085	$\nu$ C-O
1325	$\nu_s$ N-H + $\nu_s$ C-N
1383 (s)	$\nu_s$ $\text{CH}_2$
1410	$\nu_s$ $\text{CH}_2$
1560	$\delta$ $\text{NH}_2$
1639	$\nu$ C=O

2880	$\nu_{as} \text{ CH}_3$
2930	$\nu_s \text{ CH}_3$
3300	$\nu_s \text{ O-H e } \nu_s \text{ N-H}$
<b>Quitosana modifica com vanilina</b>	
$\bar{\nu}(\text{cm}^{-1})$	<b>Modo vibracional</b>
812	$\nu \text{ C=C}$ (anel benzênico)
1518	$\nu \text{ C=C}$ (anel benzênico)
1554	$\delta \text{ NH}_2$
1590	$\nu \text{ C=C}$ (anel benzênico)
1639	$\nu \text{ C=O} + \nu \text{ C=N}$
3300	$\nu_s \text{ O-H e } \nu_s \text{ N-H}$

A Tabela 4 traz o grau de modificação obtido pelo teste da ninidrina para cada uma das diferentes proporções quitosana/vanilina. Observa-se que a relação entre o grau de modificação e quantidade de vanilina adicionada na formulação não apresenta linearidade. Para as menores quantidades de vanilina adicionada, como Q30V, o grau de modificação é proporcionalmente muito maior do que para quantidades maiores de quitosana adicionada. Esse comportamento é esperado uma vez que para graus de modificação maiores a quantidade de amins livres disponíveis para reação diminui, reduzindo assim a cinética da reação. (BERALDO et al., 2022)

Tabela 4. Absorbâncias medidas no teste da ninidrina e respectivos graus de modificação calculados para as amostras modificadas com diferentes proporções de vanilina.

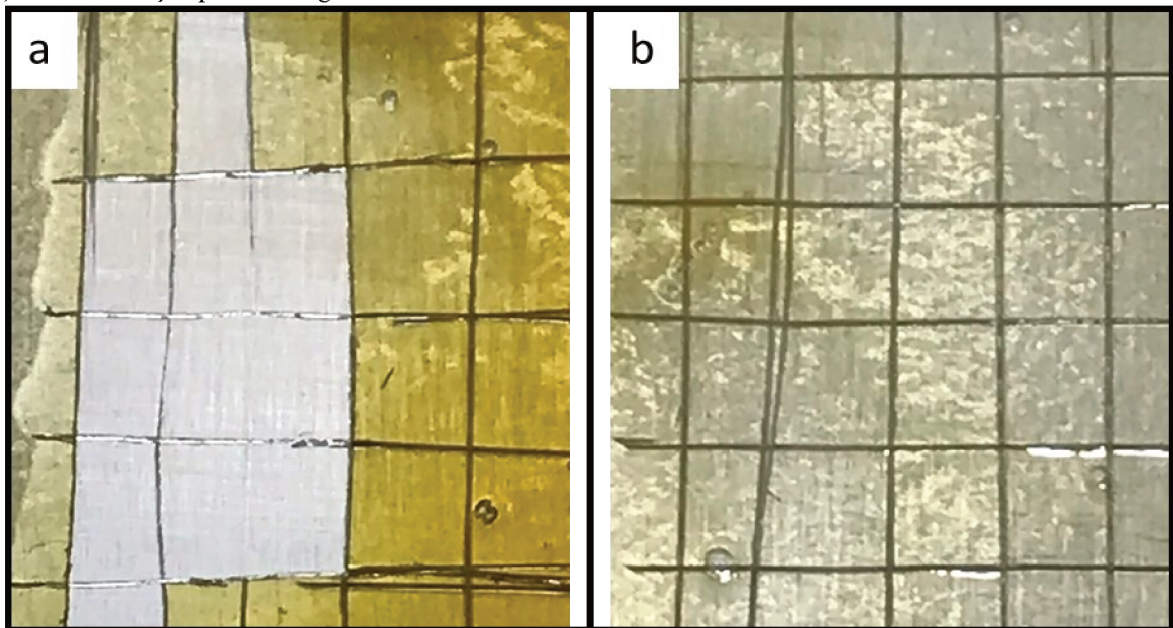
<b>Amostra</b>	<b>Absorbância em 570 nm (U.A.)</b>	<b>Grau de modificação (%)</b>
Q0V	0,3727	0
Q30V	0,3010	19,23
Q70V	0,2647	28,98
Q100V	0,2350	36,95

#### 4.2. ADESÃO, ESPESSURA E MORFOLOGIA DOS REVESTIMENTOS

Foram realizados ensaios de adesão para confirmação dos efeitos da anodização prévia das ligas sobre a ancoragem dos revestimentos de quitosana. Como pode ser observado

na Figura 9a, a adesão dos revestimentos em amostras não anodizadas é extremamente baixa, o que é confirmado pelo deslocamento observado após o teste de adesão. Contudo, após o processo de anodização, a adesão dos revestimentos ao substrato é melhorada e não se observa deslocamento após a retirada da fita, como evidenciado na Figura 9b. Estudos anteriores demonstraram, utilizando XPS, que a quitosana não é capaz criar ligações químicas efetivas com a superfície de ligas de alumínio, o que explica a baixa adesão observada nas amostras não anodizadas. (SUGAMA; COOK, 2000) Contudo o processo de anodização gera uma camada de óxidos porosa na superfície do metal. (FEDEL; FRANCH; ROSSI, 2021) Dessa forma, a ancoragem física do revestimento ao substrato é favorecida, gerando os efeitos observados na Figura 9b. Esses resultados corroboram com os efeitos observados por Lundvall e colaboradores. (LUNDVALL et al., 2007)

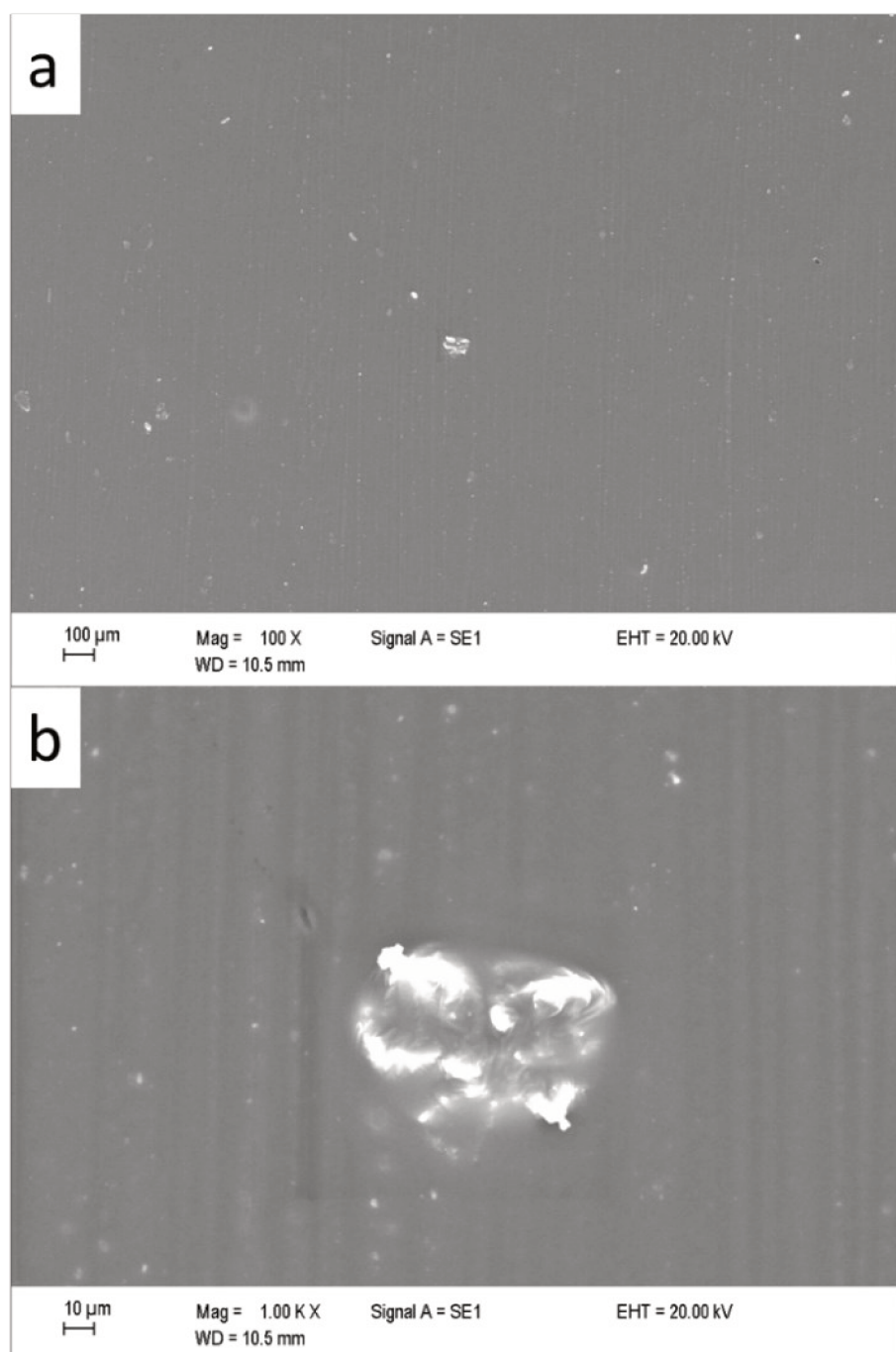
Figura 9. Resultados dos ensaios de adesão de revestimentos aplicados em amostras (a) sem anodização prévia e (b) com anodização prévia da liga de alumínio.



As análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) das superfícies das amostras revestidas indicaram a presença de um filme homogêneo e liso sem falhas e fissuras evidentes. A Figura 10a mostra a superfície da amostra Al0V, cujo comportamento é representativo de todas as amostras, uma vez que as modificações com vanilina não geraram mudanças no perfil de superfície dos revestimentos. Pode-se observar a presença de aglomerados brancos na imagem. Uma vez que em sua grande maioria, os aglomerados possuem menos de 10  $\mu\text{m}$  de diâmetro, e as soluções de quitosana foram filtradas com

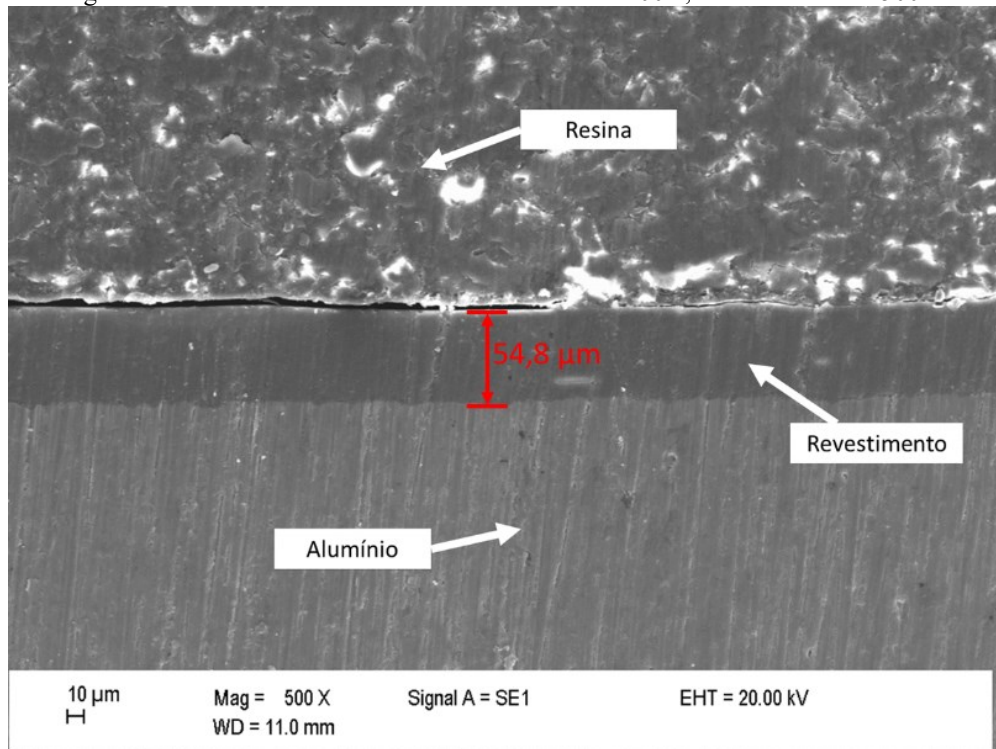
peneiras de 90  $\mu\text{m}$ , esses aglomerados possivelmente são provenientes de impurezas do polímero de origem, em sua maioria quitina. Além disso, alguns pontos de elevação maiores foram observados com maior atenção. A Figura 10b, mostra o aumento de 1000 vezes para um desses pontos. As bordas claras indicam a elevação dos filmes seguida de um aprofundamento no centro do objeto, o que pode ser associado com a presença de pequenos vales nos revestimentos, causados por imperfeições na superfície do substrato metálico.

Figura 10. Micrografias de MEV da superfície da amostra Al0V com (a) aumento de 100x e (b) aumento de 1000x.



A análise dos cortes transversais das amostras também indicou a ausência de fissuras nos revestimentos, como pode ser notado na Figura 11. A espessura é praticamente contínua em toda a superfície e não variou significativamente com o grau de modificação. A espessura média das amostras foi de 54,8 ( $\pm 1,1$   $\mu\text{m}$ ). Além disso, não foi observado nenhum tipo de deslocamento na interface entre o revestimento e o substrato metálico, o que corrobora com os resultados dos testes de adesão mencionados anteriormente.

Figura 11. Micrografias de MEV do corte transversal da amostra Al100V, com aumento de 500x.



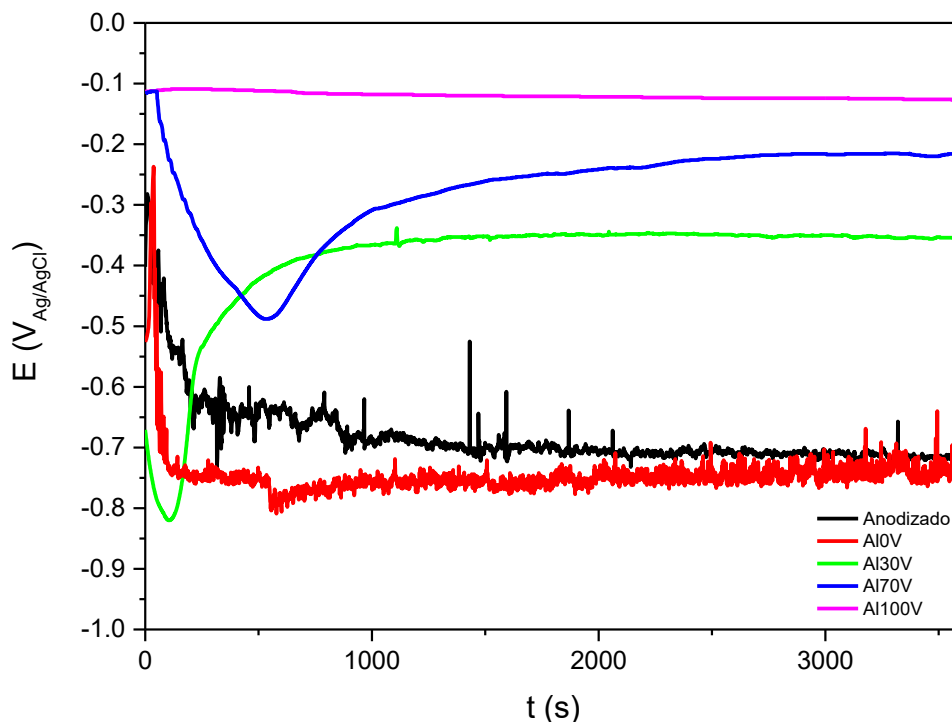
#### 4.3. INFLUÊNCIA DO GRAU DE MODIFICAÇÃO NO COMPORTAMENTO ANTICORROSIVO

A Figura 12 apresenta a variação do potencial de circuito aberto (OCP) com o tempo, durante a primeira hora de imersão em NaCl 3,5%(m/v), para as amostras revestidas com os filmes modificados. Observa-se que, assim como a liga não revestida e apenas anodizada, em preto, a amostra Al0V, em vermelho, apresenta uma queda abrupta de potencial nos minutos iniciais após a imersão, indicando a permeação de eletrólito pelo revestimento. (WEI et al., 2022) Após essa queda, o potencial oscila levemente por volta de  $-750 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ ,



comportamento similar ao da liga nua, que oscila em valor ligeiramente superior ( $-700 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ ). Tal fato sugere que o revestimento de quitosana não-modificada permite o contato direto entre o eletrólito e a superfície da liga, não oferecendo proteção como barreira física.

Figura 12. Variação do potencial de circuito aberto (OCP) durante a primeira hora de imersão em NaCl 3,5%(m/v) das amostras com diferentes graus de modificação,



Após a modificação com vanilina, o comportamento de OCP das amostras muda drasticamente. As amostras com menores graus de modificação, Al30V e Al70V, continuam apresentando uma queda de potencial nos tempos iniciais, indicando a permeação de eletrólito pelo filme. No entanto, após atingir um valor mínimo,  $-820 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$  para Al30V e  $-488 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$  para Al70V, o potencial volta a subir, estabilizando em  $-355 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$  para Al30V e  $-216 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$  para Al70V. Esse comportamento pode estar associado com a saturação de eletrólito no revestimento. (CHAUDHRY et al., 2017) Além disso, a queda de potencial em Al70V ocorre durante um tempo mais longo, indicando que a permeação do eletrólito até atingir o valor de saturação ocorre mais lentamente com o aumento do grau de modificação.

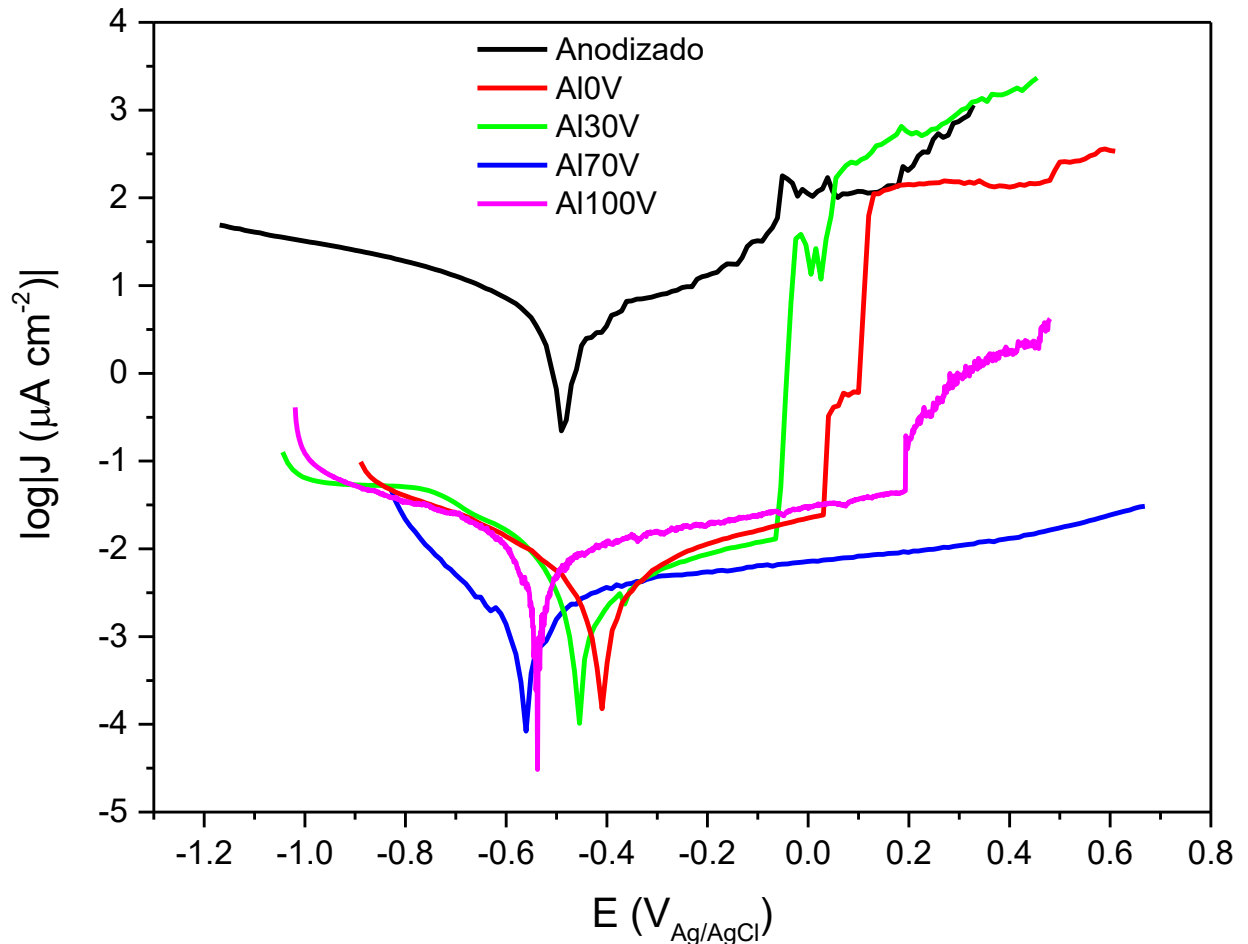
Corroborando com os resultados anteriores, a amostra Al100V apresentou o valor de potencial menos ativo após 1 h de imersão,  $-127 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ , e não apresentou o comportamento de queda abrupta nos tempos iniciais, indicando a maior dificuldade de permeação do eletrólito pelo revestimento durante o período observado.

O potencial de circuito aberto pode ser associado com a tendência termodinâmica à oxidação. Logo, superfícies com valores de OCP mais negativos tendem a ser mais ativos frente aos processos corrosivos. (LUNDVALL et al., 2007; PASHA et al., 2022) Assim, nota-se que o aumento do grau de modificação com vanilina está associado a um aumento na proteção conferida pelo revestimento, o que deve estar associado com a menor permeação de eletrólito nas amostras com maior grau de modificação.

Como pode ser observado na Figura 13, os resultados de polarização potenciodinâmica para as amostras revestidas evidenciam o efeito protetivo dos revestimentos para todas as amostras revestidas quando comparadas com a liga apenas anodizada, em preto, uma vez que todas as amostras revestidas apresentam diminuição expressiva das densidades de corrente observadas em toda faixa de varredura.

Além da diminuição das densidades de corrente observadas, o perfil das curvas de polarização também foi afetado pelo grau de modificação. Observando o ramo anódico das curvas, nota-se que as amostras com maior grau de modificação, Al70V, em azul, e Al100V, em magenta, apresentaram uma zona passiva, em que a variação de  $J$  com o potencial aplicado é próxima a zero, que compreende praticamente toda a faixa de potencial avaliada. O que evidencia um maior comportamento protetivo dos filmes frente aos processos corrosivos. Pelo contrário, as curvas da amostra Al30V, em verde, e da amostra Al0V, em vermelho, apresentam um aumento abrupto da densidade de corrente em potenciais próximos à  $0 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ , alcançando valores próximos aos apresentados pela amostra apenas anodizada. Tal fato indica o rompimento do filme passivo. Dessa forma, a modificação com a vanilina parece conferir estabilidade aos filmes, conferindo maior resistência frente à polarização, uma vez que o rompimento não foi observado para as amostras mais modificadas.

Figura 13. Diagramas de polarização potenciodinâmica para as amostras revestidas com quitosana modificada com vanilina em diferentes graus.



A Figura 14 apresenta os diagramas de Bode obtidos nas análises de EIS para 1 h, 7 dias e 14 dias de imersão em NaCl 3,5%(m/v). Após a primeira hora de imersão, todas as amostras modificadas apresentaram comportamento similar, com módulo de impedância em baixas frequências,  $|Z|_{0,01Hz}$ , na ordem de  $5 \cdot 10^6 \ \Omega\ cm^2$ , cerca de três ordens de grandeza maiores do que a liga apenas anodizada ( $9 \cdot 10^3 \ \Omega\ cm^2$ ). As amostras de quitosana não modificada apresentaram alta dispersão em frequências menores do que 0,1 Hz, provavelmente devido à variação do potencial de circuito aberto durante as medidas, o que pode estar associado com a instabilidade do revestimento e processos de adsorção/dessorção da quitosana na superfície substrato. No entanto, em toda faixa de frequências maior que 0,1 Hz, Al0V apresentou módulos de impedância menores do que as amostras modificadas, indicando que as modificações aumentam o caráter protetivo dos revestimentos.

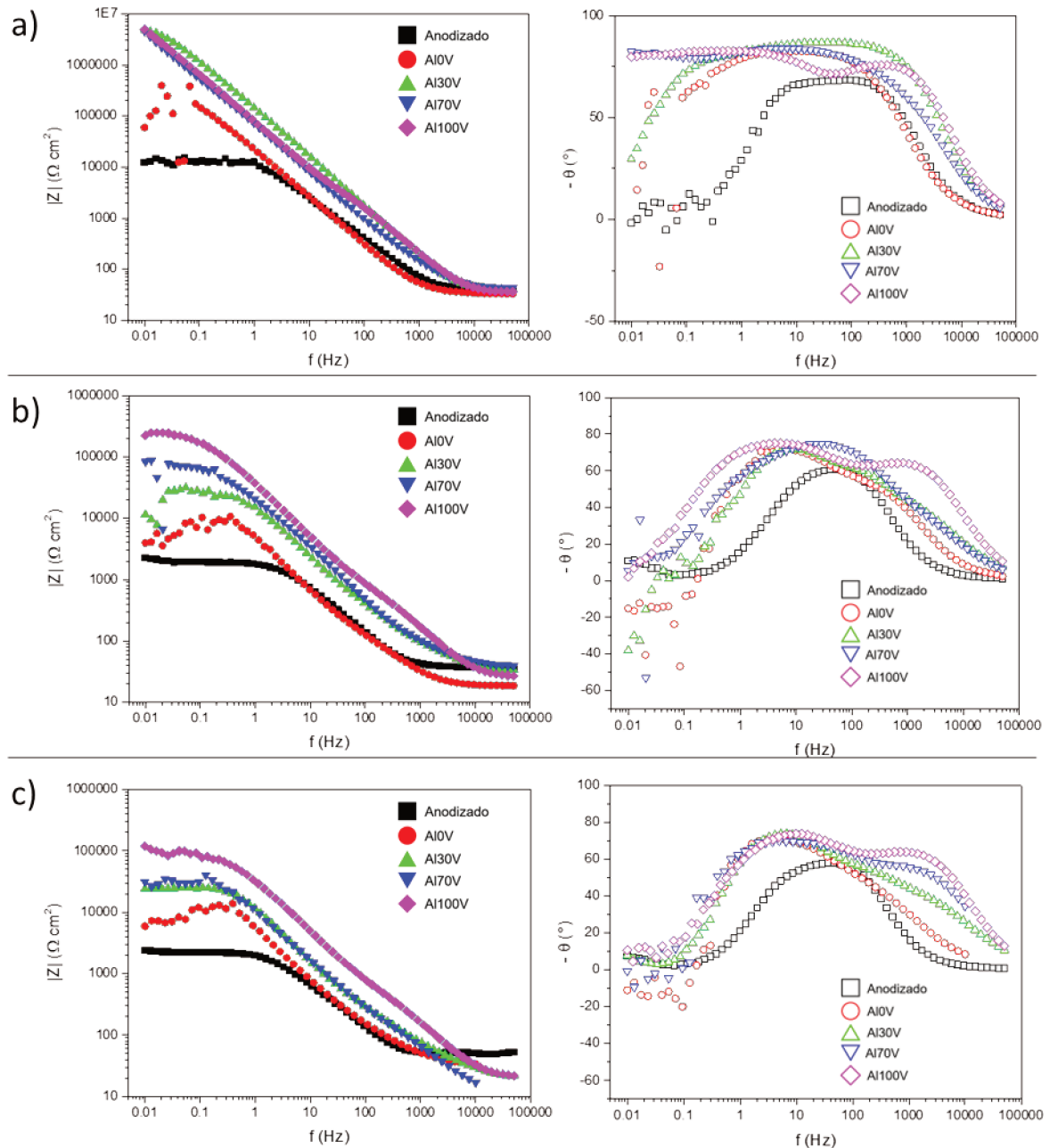
Ainda para primeira hora de imersão, os digramas de Bode para ângulos de fase de todas as amostras revestidas apresentam pelo menos duas constantes de tempo observáveis. Na amostra Al100V, observa-se uma constante de tempo bem definida em 342 Hz, com ângulo mínimo de  $-76^\circ$ , associada com a interface eletrólito/revestimento. Nas médias e baixas frequências, entre 80 Hz e 0,01 Hz, o ângulo de fase apresenta comportamento constante, mantendo-se próximo a  $-80^\circ$ , provavelmente associado ao carregamento da interface revestimento/óxido. Revestimentos ideais, *i. e.* revestimentos que apresentem alta performance como barreira, geralmente apresentam uma única constante de tempo caracterizada por máximos de ângulo de fase próximos a  $-90^\circ$  em frequências altas. (GRUNDMEIER; SCHMIDT; STRATMANN, 2000) No entanto, as amostras revestidas apresentam ângulos de fase iniciais ( $f$  na ordem de  $10^5$  Hz) próximos a zero e atingem o primeiro mínimo em frequências na ordem de  $10^4$  Hz. Assim, a presença de duas constantes já na primeira hora de imersão, e o retardamento da primeira constante para frequências menores indicam a permeação de eletrólito pelo filme polimérico de todos os revestimentos estudados. Contudo, o deslocamento da constante de tempo relacionada com a interface de óxidos para frequências menores, quando comparado com a constante observada em médias frequências na amostra não revestida, indica maior proteção do metal. Além disso, o valor máximo do ângulo de fase relacionado à camada de óxidos também aumenta após o processo de revestimento, fato possivelmente relacionado com a selagem dos poros da camada anodizada pela quitosana, tornando a interface mais homogênea e, conseqüentemente, mais capacitiva. (FEDEL; FRANCH; ROSSI, 2021)

O comportamento dos ângulos de fase da amostra Al70V após a primeira hora de imersão foi similar ao da amostra Al100V. Já no caso da amostra Al30V, com menor grau de modificação, assim como na amostra não modificada, observa-se que o ângulo de fase cai nas frequências baixas (a partir de 0,1 Hz para Al30V e 1 Hz para Al0V), indicando um deslocamento do ângulo de fase máximo para frequências médias, geralmente associadas com processos faradaicos de oxidação e redução na superfície metálica. (MARGARIT-MATTOS, 2020)

Após 7 dias de exposição ao meio corrosivo, observa-se uma redução na resistência total de todas as amostras, indicada pela redução de  $|Z|_{0,01 \text{ Hz}}$ . No entanto, a influência do grau de modificação com vanilina na estabilidade dos revestimentos é notável, uma vez que a redução do módulo de impedância é mais acentuada quanto menor o grau de modificação do revestimento, mostrando relação direta entre as modificações e o comportamento protetivo.

Nos diagramas de Bode para ângulo de fase, nota-se novamente o deslocamento da constante de tempo relacionada com a camada de óxidos para frequências médias, muito mais próximas da constante observada nas amostras não revestidas, indicando a presença de processos corrosivos na interface revestimento/óxidos em todas as amostras. No entanto, a amostra A1100V apresentou o menor deslocamento, além disso, A1100V foi a única amostra a continuar apresentando duas constantes de tempo bem definidas após 7 dias de imersão, o que sugere a maior dificuldade de permeação de eletrólito em relação aos revestimentos menos modificados. Por fim, após 14 dias de exposição, a amostra A1100V continua a apresentar  $|Z|_{0,01 \text{ Hz}}$  cerca de duas ordens de grandeza maiores do que amostra não revestida.

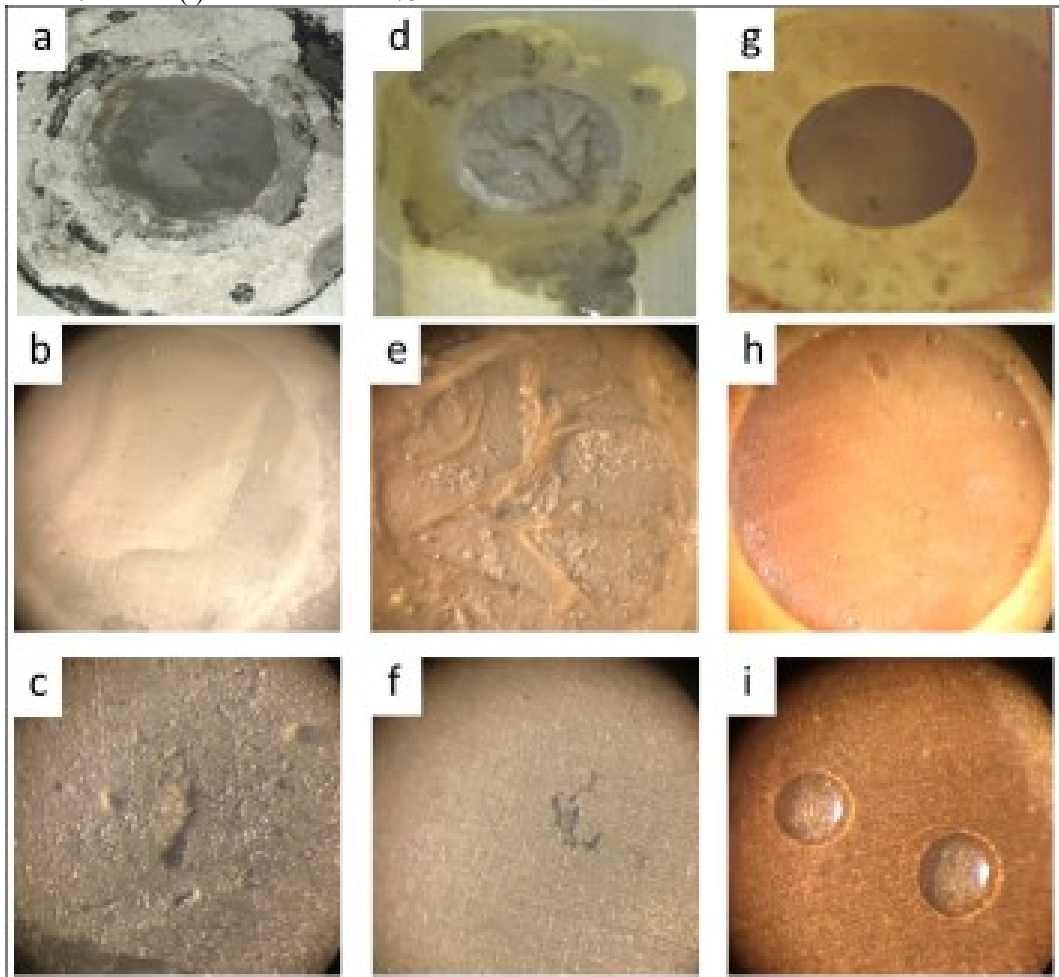
Figura 14. Digramas de Bode para o módulo de impedância,  $|Z|$ , e do ângulo de fase,  $\theta$ , em função da frequência de perturbação para amostras com diferentes graus de modificação imersas em NaCl 3,5%(m/v) por (a) 1 h, (b) 7 dias e (c) 14 dias.



A Figura 15 traz a comparação visual entre a amostra não revestida, a amostra Al0V e a amostra de melhor performance, Al100V, após 14 dias de exposição à solução de NaCl 3,5%(m/v). Ao comparar-se o aspecto da amostra não modificada, Figura 14d, com a amostra Al100V, Figura 14g, a contribuição da modificação para a estabilidade dos revestimentos torna-se evidente. Em verdade, após 14 dias de imersão, o revestimento não modificado é

completamente destruído pela alta absorção de água, o que explica as altas dispersões observadas nos dados de EIS para baixas frequências na amostra Al0V. Por outro lado, a amostra Al100V permanece com o revestimento aparentemente intacto recobrendo a superfície do metal. Nota-se, contudo, a presença de algumas bolhas no revestimento, Figura 14i, possivelmente formadas pela liberação de hidrogênio causada por processos corrosivos ocorridos na interface revestimento/óxidos.

Figura 15. Aspecto visual e microscopia óptica das amostras após 14 dias de imersão em NaCl 3,5%(m/v). Anodizada (a) sem aumento, (b) com aumento de 10 vezes e (c) com aumento de 75 vezes; Al0V (d) sem aumento, (e) com aumento de 10 vezes e (f) com aumento de 75 vezes; e Al100V (g) sem aumento, (h) com aumento de 10 vezes e (i) com aumento de 75 vezes.

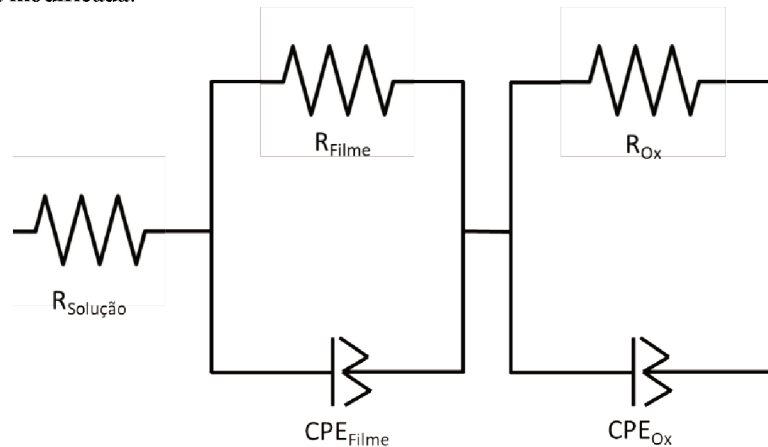


Para obter melhores conclusões acerca da estabilidade e proteção conferida pelos revestimentos, os dados de EIS foram ajustados com circuitos elétricos equivalentes (EECs). Uma vez que as amostras de Al0V apresentou alta dispersão dos dados em frequências baixas, o que impede o correto ajuste de EECs, a discussão a seguir baseia-se apenas em comparações entre as amostras com diferentes graus de modificação. Considera-se que é evidente,

observando os dados de EIS e a imagens da Figura 15, que a performance dos revestimentos não modificados é largamente inferior do que a dos revestimentos modificados, sendo assim não é necessária a análise de EECs para evidenciar tal fato.

Os dados de EIS das amostras Al30V, Al70V e Al100V, foram ajustados pelo circuito equivalente da Figura 16 para os diferentes tempos de imersão. Nesse circuito  $R_{\text{solução}}$  representa a resistência do meio eletrolítico, os elementos  $R_{\text{filme}}$  e  $CPE_{\text{filme}}$  ligados em paralelo representam a resistência e o elemento de fase constante associados com o revestimento enquanto  $R_{\text{ox}}$  e  $CPE_{\text{ox}}$  estão associados com a interface óxido/revestimento. Os valores obtidos para todos os parâmetros estão apresentados no Apêndice A.

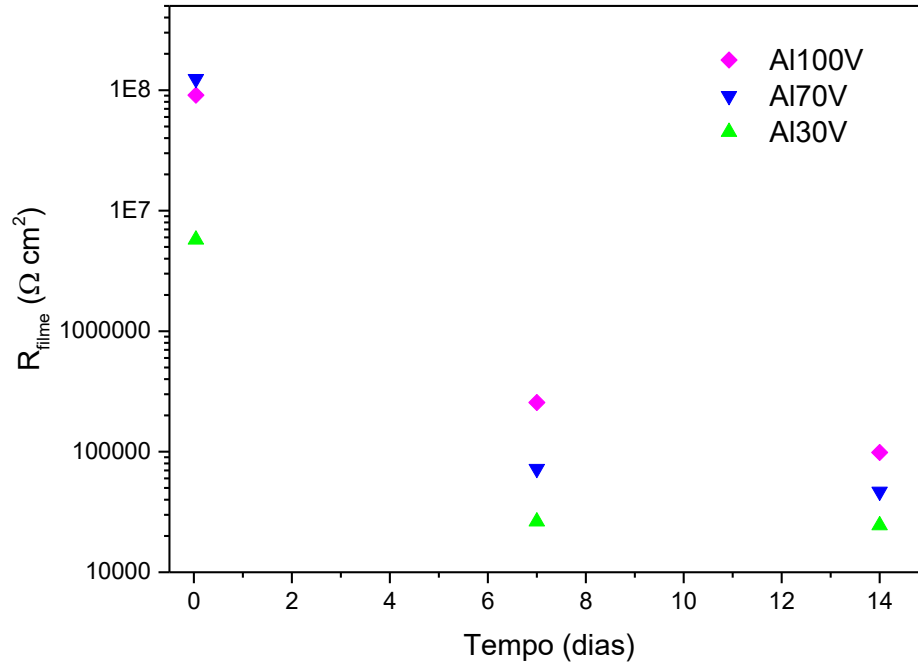
Figura 16. Circuito elétrico equivalente utilizado no ajuste dos dados de EIS das amostras de alumínio revestidas com quitosana modificada.



A Figura 17 mostra a variação de  $R_{\text{filme}}$  com o tempo de imersão para as amostras com diferentes graus de modificação. Observa-se pela Figura e pelos valores da Tabela 6, que a resistência dos filmes,  $R_{\text{filme}}$ , cai com o aumento do tempo de imersão, devido a permeação de eletrólito pela matriz polimérica. No entanto, após 14 dias de imersão, observa-se relação direta entre o grau de modificação das amostras e os valores de  $R_{\text{filme}}$  observados. Beraldo, *et al.* (2022) mostraram que o aumento do grau de modificação pela formação de bases de Schiff reduz a capacidade de absorção de água dos filmes de quitosana. (BERALDO et al., 2022) Dessa forma, as amostras com maior grau de modificação, Al100V, absorvem menos eletrólito e apresentam melhor performance anticorrosiva.



Figura 17. Variação da resistência associada com o revestimento de quitosana,  $R_{\text{filme}}$ , com o tempo de imersão obtidos pela análise de circuitos elétricos equivalentes.



O elemento de fase constante (CPE) pode ser interpretado como um capacitor quando o valor do parâmetro  $n$  se aproxima de 1. Nesses casos, o valor do parâmetro  $Q$  pode ser assumido como o valor de capacitância do elemento. Aproximando o revestimento como um capacitor de placas planas, a capacitância,  $C$ , será diretamente proporcional à área de exposição,  $A$ , e à constante dielétrica do meio,  $\epsilon$ , e inversamente proporcional à espessura do revestimento,  $d$ , como pode ser observado na Equação 4.1. (ROSETO-NAVARRO et al., 2008)

$$C = \frac{\epsilon \epsilon_0 A}{d} \quad (4.1)$$

na qual  $\epsilon_0$  refere-se à permissividade elétrica no vácuo ( $8,85 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-2}$ )

Dessa forma, como a constante dielétrica do revestimento puro é geralmente muito menor do que a da água ( $\epsilon_{\text{H}_2\text{O}} = 80$ ), a permeação de eletrólito pelo revestimento aumenta sua capacitância pelo aumento de  $\epsilon$ . Além disso, o aumento da capacitância também pode ser atribuído a geração de defeitos nos filmes, aumentando a sua área superficial. (AMIRUDIN; THIENY, 1995) Tendo em vistas essas questões, é possível observar, através do gráfico da Figura 18, que os menores valores de capacitância foram obtidos para amostra Al100V, que também apresentou a menor variação de  $Q$  com o tempo. Esses resultados corroboram com a

conclusão de que o aumento do grau de modificação com vanilina reduz a permeação de eletrólito pelo revestimento, aumentando o efeito protetivo.

Figura 18. Variação do parâmetro Q da CPE associada com o revestimento de quitosana,  $Q_{\text{Filme}}$ , com o tempo de imersão obtidos pela análise de circuitos elétricos equivalentes.

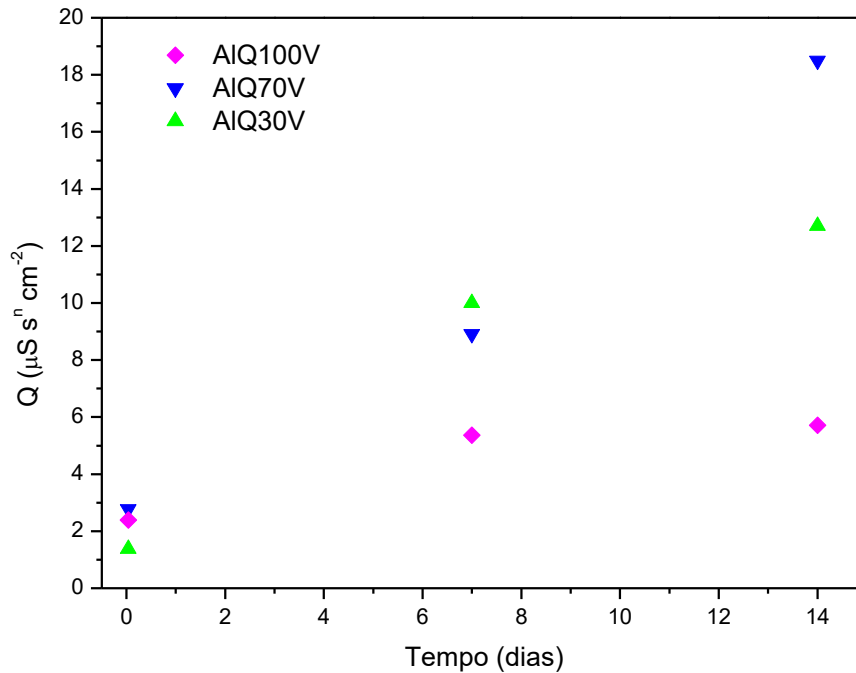


Tabela 5. Resultados dos elementos relativos aos revestimentos obtidos no ajuste de circuitos equivalentes para os dados de EIS dos revestimentos de quitosana modificada em diferentes tempos de imersão em NaCl 3,5%(m/v).

<b>AI30V</b>			
<b>Tempo</b>	<b><math>R_{\text{Filme}}</math> (<math>\Omega \text{ cm}^2</math>)</b>	<b><math>Q_{\text{Filme}}</math> (<math>\mu\text{S s}^n \text{ cm}^{-2}</math>)</b>	<b><math>n_{\text{Filme}}</math></b>
1 h	$5,75 \cdot 10^5$	1,38	0,964
7 dias	$2,64 \cdot 10^4$	10,0	0,916
14 dias	$2,45 \cdot 10^4$	12,7	0,968
<b>AI70V</b>			
<b>Tempo</b>	<b><math>R_{\text{Filme}}</math> (<math>\Omega \text{ cm}^2</math>)</b>	<b><math>Q_{\text{Filme}}</math> (<math>\mu\text{S s}^n \text{ cm}^{-2}</math>)</b>	<b><math>n_{\text{Filme}}</math></b>
1 h	$1,24 \cdot 10^8$	2,77	0,915
7 dias	$7,22 \cdot 10^4$	8,91	0,848
14 dias	$4,67 \cdot 10^4$	18,5	0,839

Al100V			
Tempo	R <sub>Filme</sub> ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	Q <sub>Filme</sub> ( $\mu\text{S s}^n \text{ cm}^{-2}$ )	n <sub>Filme</sub>
1 h	$9,09 \cdot 10^7$	2,39	0,915
7 dias	$2,56 \cdot 10^5$	5,36	0,873
14 dias	$9,85 \cdot 10^4$	5,71	0,862

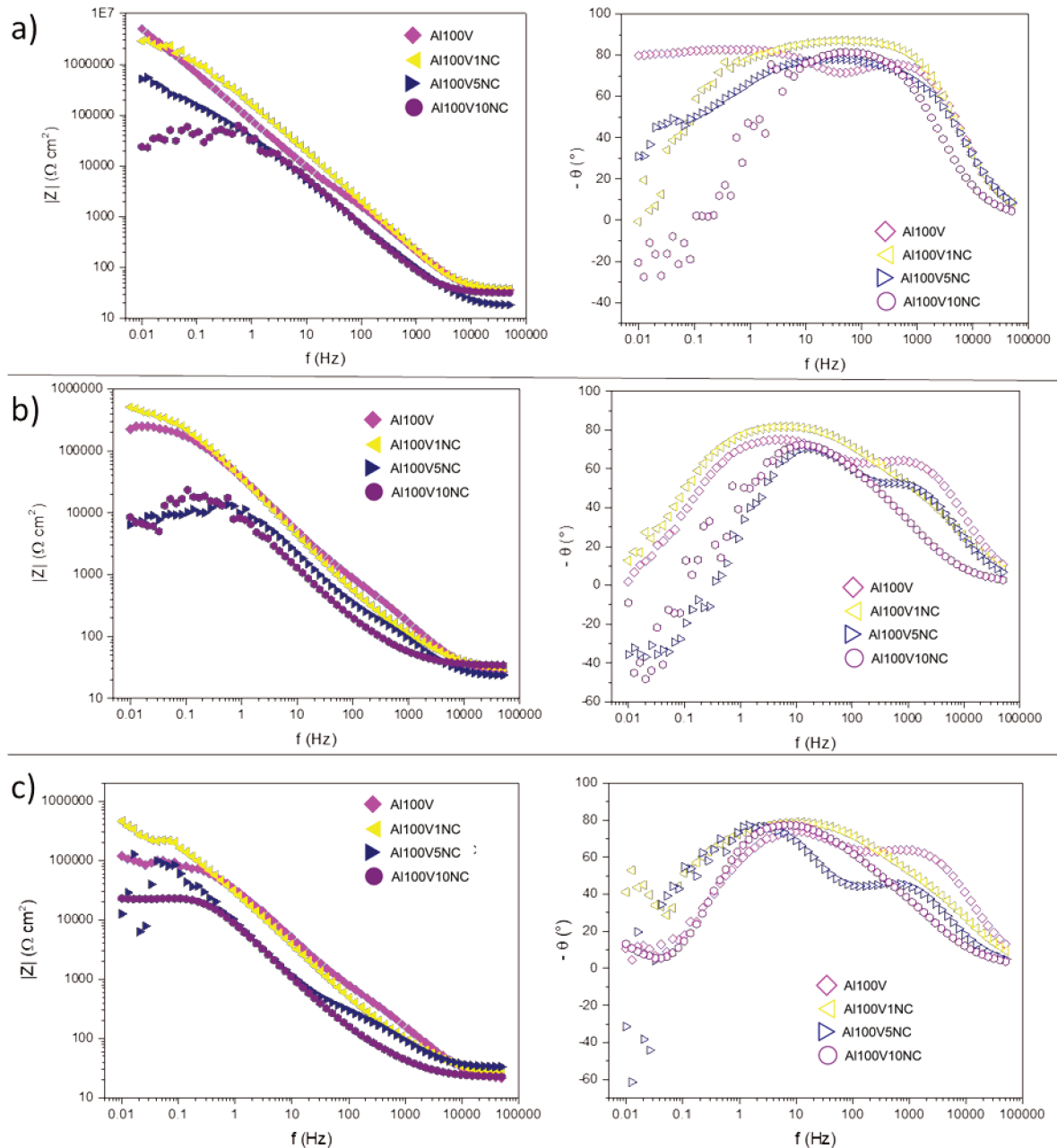
#### 4.4. INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE HALOISITA NO COMPORTAMENTO ANTICORROSIVO DOS REVESTIMENTOS

Revestimentos orgânicos compósitos contendo materiais carregados com inibidores de corrosão têm sido propostos na literatura especializada como forma de aumentar a proteção anticorrosiva a longo prazo promovendo a liberação controlada do inibidor. (CUI et al., 2020) Dessa forma, nanotubos de haloisita apresentam potencial para serem utilizados como nanorreservatórios nessas aplicações. (ZAHIDAH et al., 2017) Por outro lado, sabe-se que o excesso de material de carga pode apresentar efeitos negativos sobre a estabilidade dos revestimentos e, conseqüentemente, sobre a capacidade barreira dos mesmos. Assim, a presente seção apresenta um estudo da influência da concentração de haloisita no comportamento protetivo de filmes de quitosana modificada com vanilina, tomando como ponto de partida as amostras com maior grau de modificação, uma vez que essas apresentaram o melhor desempenho anticorrosivo como mostrado na sessão anterior.

A Figura 19 mostra resultados obtidos nas análises de EIS para as amostras contendo haloisita expostas a NaCl 3,5%(m/v) por 1 h, 7 dias e 14 dias. Observando os diagramas para  $|Z|$  para primeira hora de imersão, nota-se que a adição de haloisita em proporções superiores a 1% gera uma diminuição no valor de  $|Z|_{0,01 \text{ Hz}}$  em comparação com a amostra sem adição de carga, indicando que a adição de carga nessas proporções reduz a capacidade barreira dos filmes. As amostras com 10% de haloisita apresentaram dispersão dos dados em baixas frequências comparáveis com o observado nas amostras de quitosana pura discutidas na sessão anterior. Novamente, esse fato pode ser atribuído à alta absorção de eletrólito pelo revestimento, levando a variação do potencial de circuito aberto durante a medida. A partir de sete dias, as amostras contendo 5% do componente de carga também passam a apresentar esse comportamento.

Já nas comparações entre as amostras com a adição de 1% e 5% de carga e sem a adição de haloisita, observa-se que  $|Z|_{0,01 \text{ Hz}}$  da amostra contendo 1% haloisita ( $2,9 \cdot 10^6 \Omega \text{ cm}^2$ ) é apenas ligeiramente menor do o observado na amostra sem adição de carga ( $5,0 \cdot 10^6 \Omega \text{ cm}^2$ ), já com 5%, observa-se uma queda mais acentuada de  $|Z|_{0,01 \text{ Hz}}$  ( $5,1 \cdot 10^5 \Omega \text{ cm}^2$ ), indicando a influência negativa da carga sobre as propriedades barreira dos filmes. Com o aumento dos tempos de imersão, o comportamento de  $|Z|_{0,01 \text{ Hz}}$  entre as amostras sem haloisita e com 1% é invertido e a partir de 7 dias, a amostra A1100V1NC passa a apresentar os maiores valores de impedância.

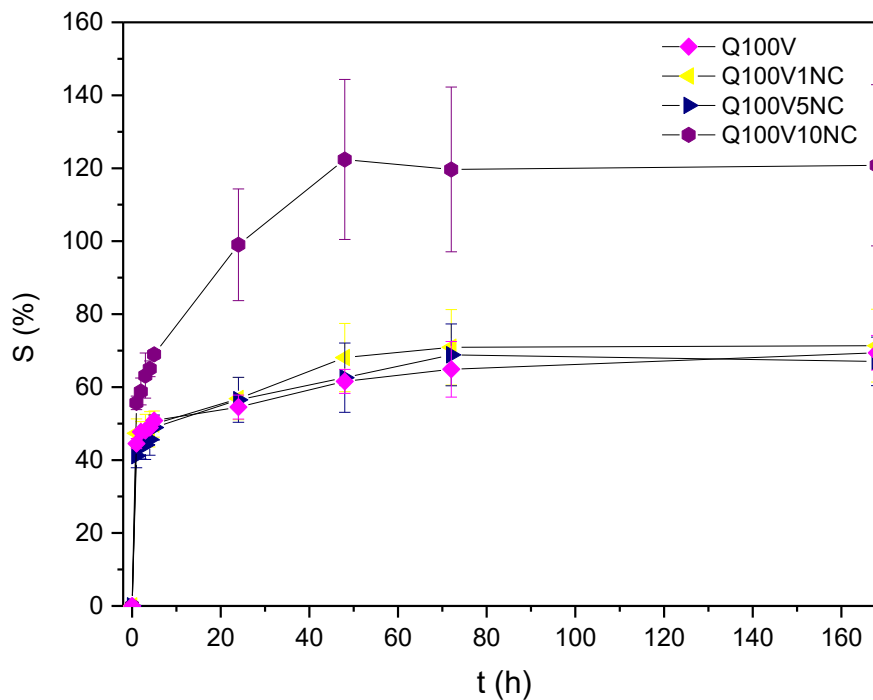
Figura 19. Digramas de Bode para o módulo de impedância,  $|Z|$ , e para o ângulo de fase,  $\theta$ , em função da frequência de perturbação para amostras com diferentes concentrações de haloisita, imersas em NaCl 3,5%(m/v) por (a) 1 h, (b) 7 dias e (c) 14 dias.



A fim de explicar o comportamento das análises de EIS discutidas acima, foi determinado o grau de inchamento de filmes de quitosana modificada contendo as diferentes concentrações de material de carga. A Figura 20 apresenta o ganho percentual de massa com o tempo de imersão em NaCl 3,5%(m/v) para as diferentes formulações. Observa-se em todas as amostras grande absorção de eletrólito na primeira hora de imersão, seguida de um menor

ganho de massa percentual nas próximas horas até atingir um valor de equilíbrio. As amostras contendo 1% e 5% de haloisita não apresentaram diferenças estatisticamente significativas no ganho de massa com o tempo, quando comparadas com a amostra Q100V. Contudo, a amostra Q100V10NC, contendo 10% de material de carga, apresenta um aumento acentuado no ganho percentual de massa no equilíbrio,  $S_{eq}$ , em relação às amostras com menor porcentagem de haloisita. Considerando que a principal propriedade requerida a um revestimento anticorrosivo é sua capacidade de atuar como barreira física bloqueando a interação entre o meio eletrolítico e o substrato metálico, a maior absorção de eletrólito pode ser diretamente correlacionada com a menor propriedade barreira do revestimento, corroborando com os resultados obtidos por EIS. (BERALDO et al., 2022; POZZO et al., 2018)

Figura 20. Ganho percentual de massa,  $S$ , em relação ao tempo de imersão em NaCl 3,5%(m/v) para as amostras Q100V, em verde, Q100V1NC, em preto, Q100V5NC, em azul, e Q100V10NC, em vermelho.



Esses resultados indicam que em baixas concentrações, a adição do componente de carga é benéfica para a estabilidade a longo prazo das propriedades barreira dos filmes. No entanto, o aumento da carga para valores superiores a 1% leva a diminuição do efeito barreira,

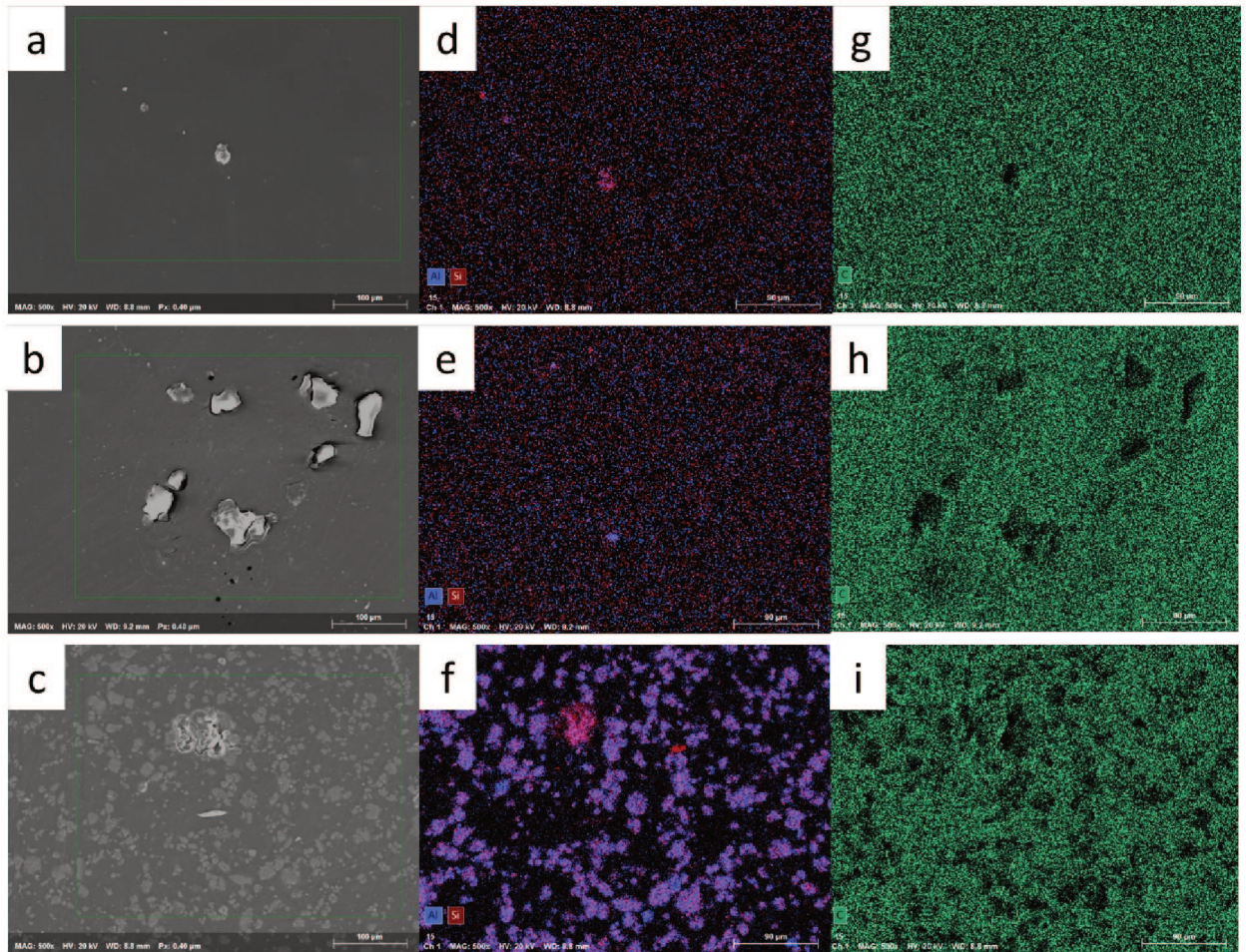
possivelmente associado à formação de defeitos nos revestimentos, uma vez que o comportamento de inchamento não foi modificado em relação as amostras com menor carga. Por fim, com 10% de haloisita, os resultados de EIS combinados com os testes de inchamento demonstraram que a perda das propriedades barreira está relacionada não só com permeação de eletrólito pelos possíveis defeitos do revestimento, mas também com o aumento das interações do compósito com o eletrólito, permitindo uma maior absorção.

Observando os resultados da Figura 21, que mostra os resultados de MEV dos filmes com diferentes concentrações de haloisita e o mapeamento de EDS para alumínio, silício e carbono, nota-se que a amostra contendo 1% do componente de carga apresenta uma boa dispersão de haloisita pela superfície – evidenciado pelos mapas de Al e Si da Figura 21d – e apenas alguns aglomerados de diâmetro pequeno ( $< 35 \mu\text{m}$ ). Já nas amostras com 5% de carga, a quantidade de aglomerados, assim como seus diâmetros, aumenta consideravelmente. Além disso, os aglomerados de maior diâmetro parecem deslocar dos filmes, como pode ser observado na Figura 21b, gerando defeitos nas suas bordas. Essas observações explicam as diferenças observadas nos resultados de EIS entre as amostras com 1% e 5% de haloisita, uma vez que as falhas observadas nas bordas dos aglomerados em A1100V5NC atuam como caminho preferencial para permeação de eletrólito diminuindo o efeito protetivo.

Por fim, com 10% de haloisita, a morfologia dos filmes muda completamente. Observa-se na Figura 21c a presença de duas fases. Ao avaliar o perfil de composição das fases (Figura 21f e 21i) nota-se que as regiões mais claras em 21c possuem uma concentração muito maior de haloisita e uma redução evidente no teor de carbono, enquanto as regiões escuras apresentam menor teor de haloisita. Assim, pode-se atribuir a menor estabilidade observada nas análises de EIS e a maior adsorção de água nos testes de inchamento apresentadas por A1100V10NC com essa separação de fases.

Em compósitos de quitosana pura contendo HNTs, interações eletrostáticas entre os grupamentos amina protonados da quitosana e a superfície negativa dos nanotubos são as principais responsáveis pela estabilidade das dispersões e qualidade dos compósitos. (LIU et al., 2016) No entanto, a modificação com a vanilina diminui a proporção de grupos amina disponíveis para interação com os nanotubos, o que pode explicar a baixa qualidade das dispersões com 5% e 10% de HNT e o consequente melhor desempenho das amostras com baixas concentrações de haloisita.

Figura 21. Imagens de MEV com aumento de 500x para as amostras (a) Al100V1NC, (b) Al100V5NC e (c) Al100V10NC; e respectivos mapas de EDS para alumínio e silício (d) Al100V1NC, (e) Al100V5NC, (f) Al100V10NC e mapas de EDS para carbono (g) Al100V1NC, (h) Al100V5NC e (i) Al100V10NC.





## 5. CONCLUSÕES

No presente trabalho foram produzidos revestimentos de quitosana modificada com vanilina e revestimentos compósitos de quitosana modificada com vanilina contendo haloisita como material de carga. Avaliou-se a influência do grau de modificação e da concentração de haloisita sobre a eficiência anticorrosiva dos filmes a longo prazo.

A partir dos resultados discutidos no capítulo anterior, conclui-se que a modificação com a base de Schiff aumenta o efeito protetivo dos revestimentos devido a diminuição da permeação de eletrólito pelos revestimentos, o que foi confirmado pelos resultados de EIS em até 14 dias de exposição à solução aquosa de NaCl 3,5%(m/v). A partir dos ensaios de adesão, pode-se evidenciar a necessidade da realização de tratamentos prévios da superfície das ligas de alumínio para promoção da adesão efetiva dos revestimentos de quitosana. Além disso, os resultados comprovaram o potencial da anodização prévia como promotora de adesão.

Os ensaios com revestimentos compósitos demonstraram que concentrações de haloisita superiores a 1% levam a formação de defeitos nos filmes conduzindo a diminuição da eficiência anticorrosiva, além disso, em concentrações muito superiores (10%) ocorre a separação de duas fases nos compósitos, uma extremamente rica em haloisita. Os resultados dos ensaios de inchamento evidenciaram que essa separação de fases conduz a um aumento expressivo na porcentagem máxima de eletrólito absorvida pelos filmes. As amostras contendo 1% de haloisita apresentaram a melhor performance anticorrosiva após 14 dias de imersão, mostrando o potencial da utilização da nanoargila como forma de melhorar as propriedades de barreira dos filmes.

Algumas lacunas foram observadas durante a realização do projeto. Portanto, sugere-se que trabalhos futuros abordem os seguintes temas:

- Avaliação da influência dos parâmetros de anodização (tempo, composição do meio eletrolítico e tensão aplicada) na adesão dos revestimentos;
- Variação da metodologia de modificação, para aprimoramento do rendimento das modificações com aldeídos;
- Utilização de aditivos, como surfactantes ou outros agentes de estabilização, para melhora das dispersões de haloisita;
- A utilização de planejamento experimental e superfícies de resposta para determinação de uma composição ótima dos compósitos, levando em conta o grau de modificação e a concentração de haloisita;

- A aplicação de haloisita carregada com inibidores de corrosão nos revestimentos de quitosana modificada;

## REFERÊNCIAS

- ALHUTHALI, A.; LOW, I. M. Water absorption, mechanical, and thermal properties of halloysite nanotube reinforced vinyl-ester nanocomposites. **Journal of Materials Science**, v. 48, n. 12, p. 4260–4273, 1 jun. 2013.
- AMIRUDIN, A.; THIENY, D. Application of electrochemical impedance spectroscopy to study the degradation of polymer-coated metals. **Progress in Organic Coatings**, v. 26, n. 1, p. 1–28, 1 ago. 1995.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR14622: Alumínio e suas ligas - Tratamento de superfície - Determinação da aderência da pintura - Método de corte em X e corte em grade**. Rio de Janeiro: [s.n.]. . Acesso em: 22 fev. 2022.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR15807: Alumínio e suas ligas — Tratamento de superfície — Revestimento orgânico para bens de consumo – Requisitos**. Rio de Janeiro: [s.n.]. . Acesso em: 23 fev. 2022.
- ATHAWALE, V. D.; NIMBALKAR, R. V. Waterborne Coatings Based on Renewable Oil Resources: an Overview. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 88, n. 2, p. 159–185, 1 fev. 2011.
- BERALDO, C. H. M. et al. New relations between modification degree, swelling and impedance in anticorrosion chitosan-derivative coatings on magnesium alloy AZ31. **Carbohydrate Polymers**, p. 119617, 2022.
- BERTOLINO, V. et al. Polysaccharides/Halloysite nanotubes for smart bionanocomposite materials. **Carbohydrate Polymers**, v. 245, p. 116502, 1 out. 2020.
- CARNEIRO, J. et al. Chitosan-based self-healing protective coatings doped with cerium nitrate for corrosion protection of aluminum alloy 2024. **Progress in Organic Coatings**, v. 75, n. 1, p. 8–13, 1 set. 2012.
- CARNEIRO, J.; TEDIM, J.; FERREIRA, M. G. S. Chitosan as a smart coating for corrosion protection of aluminum alloy 2024: A review. **Progress in Organic Coatings**, v. 89, p. 348–356, 1 dez. 2015.
- CHAUDHRY, A. U. et al. Evaluation of Ni<sub>0.5</sub>Zn<sub>0.5</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles as anti-corrosion pigment in organic coatings for carbon steel. **Anti-Corrosion Methods and Materials**, v. 64, n. 6, p. 644–653, 6 nov. 2017.
- CHEN, Y. et al. Halloysite nanotube reinforced polylactic acid composite. **Polymer Composites**, v. 38, n. 10, p. 2166–2173, 2017.
- COX, J. D.; WAGMAN, D. D.; MEDVEDEV, V. A. **CODATA Key Values for Thermodynamics**. New York: Hemisphere Publishing Corp., 1984. v. 1

CUI, G. et al. A comprehensive review on smart anti-corrosive coatings. **Progress in Organic Coatings**, v. 148, p. 105821, nov. 2020.

DAVIS, J. R. **Corrosion of aluminum and aluminum alloys**. [s.l.] Asm International, 1999.

DEEN, I.; PANG, X.; ZHITOMIRSKY, I. Electrophoretic deposition of composite chitosan–halloysite nanotube–hydroxyapatite films. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 410, p. 38–44, 20 set. 2012.

DRAŽIĆ, D. M. et al. The effect of anions on the electrochemical behaviour of aluminium. **Electrochimica Acta**, v. 28, n. 5, p. 751–755, 1 maio 1983.

FEDEL, M.; FRANCH, J.; ROSSI, S. Effect of thickness and sealing treatments on the corrosion protection properties of anodic oxide coatings on AA5005. **Surface and Coatings Technology**, v. 408, p. 126761, 25 fev. 2021.

FOLEY, R. T. Complex Formation in Metal Dissolution and Metal Treatment. **Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development**, v. 17, n. 1, p. 14–18, mar. 1978.

FRANKE, M. D.; ERNST, W. R.; MYERSON, A. S. Kinetics of dissolution of alumina in acidic solution. **AIChE Journal**, v. 33, n. 2, p. 267–273, 1987.

GHALI, E. Aluminum and aluminum alloys. Em: **UHLIG'S CORROSION HANDBOOK**. 3. ed. Hoboken, New Jersey, EUA: John Wiley & Sons, Inc., 2011. p. 715–746.

GIULIANI, C. et al. Chitosan-based coatings for corrosion protection of copper-based alloys: A promising more sustainable approach for cultural heritage applications. **Progress in Organic Coatings**, v. 122, p. 138–146, 1 set. 2018.

GRUNDMEIER, G.; SCHMIDT, W.; STRATMANN, M. Corrosion protection by organic coatings: electrochemical mechanism and novel methods of investigation. **Electrochimica Acta**, v. 45, n. 15, p. 2515–2533, 3 maio 2000.

HASSANNEJAD, H. et al. Study of corrosion behavior of the biodegradable chitosan-polyvinyl alcohol coatings on AA8011 aluminum alloy. **Materials Research Express**, v. 6, n. 5, p. 055312, fev. 2019.

HEISE, S.; VIRTANEN, S.; BOCCACCINI, A. R. Tackling Mg alloy corrosion by natural polymer coatings—A review. **Journal of Biomedical Materials Research Part A**, v. 104, n. 10, p. 2628–2641, 2016.

HOLLINGSWORTH, E.; HUNSICKER, H. Corrosion of aluminum and aluminum alloys. Em: **ASM Handbook**. [s.l.: s.n.]. v. 13p. 583–609.

HUANG, B.; LIU, M.; ZHOU, C. Chitosan composite hydrogels reinforced with natural clay nanotubes. **Carbohydrate Polymers**, v. 175, p. 689–698, 1 nov. 2017.

KHAN, A. et al. Hybrid Halloysite Nanotubes as Smart Carriers for Corrosion Protection. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 12, n. 33, p. 37571–37584, 19 ago. 2020.

KOMARTIN, R. S. et al. Composite Materials from Renewable Resources as Sustainable Corrosion Protection Coatings. **Polymers**, v. 13, n. 21, p. 3792, jan. 2021.

LEE, M. H.; KIM, S. Y.; PARK, H. J. Effect of halloysite nanoclay on the physical, mechanical, and antioxidant properties of chitosan films incorporated with clove essential oil. **Food Hydrocolloids**, v. 84, p. 58–67, 1 nov. 2018.

LEE, M. H.; PARK, H. J. Preparation of halloysite nanotubes coated with Eudragit for a controlled release of thyme essential oil. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 132, n. 46, 2015.

LIU, M. et al. Polysaccharide-halloysite nanotube composites for biomedical applications: a review. **Clay Minerals**, v. 51, n. 3, p. 457–467, jun. 2016.

LUNDEVALL, O. et al. Copper modified chitosan for protection of AA-2024. **Surface and Coatings Technology**, v. 201, n. 12, p. 5973–5978, mar. 2007.

MA, Z. et al. Anticorrosion behavior of polyvinyl butyral (PVB) / polymethylhydrosiloxane (PMHS) / chitosan (Ch) environment-friendly assembled coatings. **Progress in Organic Coatings**, v. 144, p. 105662, 1 jul. 2020.

MANASA, S. et al. Nanoclay-based self-healing, corrosion protection coatings on aluminum, A356.0 and AZ91 substrates. **Journal of Coatings Technology and Research**, v. 14, n. 5, p. 1195–1208, 1 set. 2017.

MARGARIT-MATTOS, I. C. P. EIS and organic coatings performance: Revisiting some key points. **Electrochimica Acta**, v. 354, p. 136725, 10 set. 2020.

MCCAFFERTY, E. Sequence of steps in the pitting of aluminum by chloride ions. **Corrosion Science**, v. 45, n. 7, p. 1421–1438, 1 jul. 2003.

MOLAEI, A. et al. Structure, apatite inducing ability, and corrosion behavior of chitosan/halloysite nanotube coatings prepared by electrophoretic deposition on titanium substrate. **Materials Science and Engineering: C**, v. 59, p. 740–747, 1 fev. 2016.

MOLAEI, A.; LASHGAROO, M.; YOUSEFPOUR, M. Effects of electrophoretic parameters on chitosan-based nanocomposite coatings. **Journal of the Australian Ceramic Society**, v. 56, n. 1, p. 1–10, 1 mar. 2020.

NATISHAN, P. M.; O'GRADY, W. E. Chloride Ion Interactions with Oxide-Covered Aluminum Leading to Pitting Corrosion: A Review. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 161, n. 9, p. C421, 24 jun. 2014.

PASHA, A. et al. High Performance Organic Coatings of Polypyrrole Embedded with Manganese Iron Oxide Nanoparticles for Corrosion Protection of Conductive Copper Surface. **Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials**, v. 32, n. 2, p. 499–512, 1 fev. 2022.

PENG, H. et al. Vanillin cross-linked chitosan microspheres for controlled release of resveratrol. **Food Chemistry**, v. 121, n. 1, p. 23–28, 1 jul. 2010.

POZZO, DE Y. L. et al. Chitosan coatings crosslinked with genipin for corrosion protection of AZ31 magnesium alloy sheets. **Carbohydrate Polymers**, v. 181, p. 71–77, 1 fev. 2018.

POZZO, L. DE Y. et al. The influence of the crosslinking degree on the corrosion protection properties of chitosan coatings in simulated body fluid. **Progress in Organic Coatings**, v. 137, p. 105328, 1 dez. 2019.

REBOUL, M. C. et al. A Ten Step Mechanism for the Pitting Corrosion of Aluminium Alloys. **Corrosion Reviews**, v. 15, n. 3–4, p. 471–496, dez. 1997.

RODRIGUES, C. et al. Mechanical, Thermal and Antimicrobial Properties of Chitosan-Based-Nanocomposite with Potential Applications for Food Packaging. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 28, n. 4, p. 1216–1236, 1 abr. 2020.

ROSERO-NAVARRO, N. C. et al. Effects of Ce-containing sol–gel coatings reinforced with SiO<sub>2</sub> nanoparticles on the protection of AA2024. **Corrosion Science**, v. 50, n. 5, p. 1283–1291, 1 maio 2008.

RUBENTHEREN, V. et al. Physical and chemical reinforcement of chitosan film using nanocrystalline cellulose and tannic acid. **Cellulose**, v. 22, n. 4, p. 2529–2541, 1 ago. 2015.

SUGAMA, T.; COOK, M. Poly(itaconic acid)-modified chitosan coatings for mitigating corrosion of aluminum substrates. **Progress in Organic Coatings**, v. 38, n. 2, p. 79–87, 1 maio 2000.

SUGAMA, T.; MILIAN-JIMENEZ, S. Dextrine-modified chitosan marine polymer coatings. **Journal of Materials Science**, v. 34, n. 9, p. 2003–2014, 1 maio 1999.

SWAPNA, V. P. et al. Mechanical and swelling behavior of green nanocomposites of natural rubber latex and tubular shaped halloysite nano clay. **Polymer Composites**, v. 37, n. 2, p. 602–611, 2016.

SZÓKE, Á. F. et al. Eco-friendly indigo carmine-loaded chitosan coatings for improved anti-corrosion protection of zinc substrates. **Carbohydrate Polymers**, v. 215, p. 63–72, 1 jul. 2019.

TATOR, K. B.; ROBERTS, C.; LEGGAT, R. Painting and Organic Coating of Aluminum. 30 nov. 2018.

THOMAS, S.; PIUS, A.; GOPI, S. **Handbook of Chitin and Chitosan: Volume 1: Preparation and Properties**. [s.l.] Elsevier, 2020.

TOMIĆ, M. D. et al. The use of nanoclay in preparation of epoxy anticorrosive coatings. **Progress in Organic Coatings**, v. 77, n. 2, p. 518–527, 1 fev. 2014.

TOTTEN, G. E.; MACKENZIE, D. S. **Handbook of aluminum: vol. 1: physical metallurgy and processes**. [s.l.] CRC press, 2003.

VAN DER WEL, G. K.; ADAN, O. C. G. Moisture in organic coatings — a review. **Progress in Organic Coatings**, v. 37, n. 1, p. 1–14, 1 nov. 1999.

VISSER, P. et al. Mechanism of Passive Layer Formation on AA2024-T3 from Alkaline Lithium Carbonate Solutions in the Presence of Sodium Chloride. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 165, n. 2, p. C60, 23 jan. 2018.

WEI, H. et al. Influence of organic and inorganic cerium salts on the protective performance of epoxy coating. **Progress in Organic Coatings**, v. 166, p. 106763, 1 maio 2022.

WOLYNEC, S. **Técnicas eletroquímicas em corrosão**. [s.l.] Edusp, 2003. v. 49

XU, D. et al. Effect of inhibitor-loaded halloysite nanotubes on active corrosion protection of polybenzoxazine coatings on mild steel. **Progress in Organic Coatings**, v. 134, p. 126–133, 1 set. 2019.

YUAN, P.; TAN, D.; ANNABI-BERGAYA, F. Properties and applications of halloysite nanotubes: recent research advances and future prospects. **Applied Clay Science**, v. 112–113, p. 75–93, 1 ago. 2015.

YUAN, Y. et al. The effect of cross-linking of chitosan microspheres with genipin on protein release. **Carbohydrate Polymers**, v. 68, n. 3, p. 561–567, 5 abr. 2007.

ZAHIDAH, K. A. et al. Halloysite nanotubes as nanocontainer for smart coating application: A review. **Progress in Organic Coatings**, v. 111, p. 175–185, 2017.

ZHANG, Z.-H. et al. Enhancing mechanical properties of chitosan films via modification with vanillin. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 81, p. 638–643, 1 nov. 2015.

ZHELUDKEVICH, M. L. et al. Self-healing protective coatings with “green” chitosan based pre-layer reservoir of corrosion inhibitor. **Journal of Materials Chemistry**, v. 21, n. 13, p. 4805–4812, 15 mar. 2011.

## APÊNDICE A

Al30V							
Tempo	R <sub>solução</sub> ( $\Omega$ cm <sup>2</sup> )	R <sub>Filme</sub> ( $\Omega$ cm <sup>2</sup> )	Q <sub>Filme</sub> (F cm <sup>-2</sup> )	n <sub>Filme</sub>	R <sub>ox</sub> ( $\Omega$ cm <sup>2</sup> )	Q <sub>ox</sub> (F cm <sup>-2</sup> )	n <sub>ox</sub>
1 h	39,7	$5,75 \cdot 10^5$	1,38	0,964	$5,96 \cdot 10^4$	6,22	0,990
7 dias	29,3	$2,64 \cdot 10^4$	10,0	0,916	336	104	0,593
14 dias	17,6	$2,45 \cdot 10^4$	12,7	0,968	413	101	0,592
Al70V							
Tempo	R <sub>solução</sub> ( $\Omega$ cm <sup>2</sup> )	R <sub>Filme</sub> ( $\Omega$ cm <sup>2</sup> )	Q <sub>Filme</sub> (F cm <sup>-2</sup> )	n <sub>Filme</sub>	R <sub>ox</sub> ( $\Omega$ cm <sup>2</sup> )	Q <sub>ox</sub> (F cm <sup>-2</sup> )	n <sub>ox</sub>
1 h	41,9	$1,24 \cdot 10^8$	2,77	0,915	22,8	8,89	0,920
7 dias	28,6	$7,22 \cdot 10^4$	8,91	0,848	43,5	619	0,387
14 dias	10,4	$4,67 \cdot 10^4$	18,5	0,839	84,9	44,7	0,747
Al100V							
Tempo	R <sub>solução</sub> ( $\Omega$ cm <sup>2</sup> )	R <sub>Filme</sub> ( $\Omega$ cm <sup>2</sup> )	Q <sub>Filme</sub> (F cm <sup>-2</sup> )	n <sub>Filme</sub>	R <sub>ox</sub> ( $\Omega$ cm <sup>2</sup> )	Q <sub>ox</sub> (F cm <sup>-2</sup> )	n <sub>ox</sub>
1 h	34,8	$9,09 \cdot 10^7$	2,39	0,915	872	3,48	0,961
7 dias	24,8	$2,56 \cdot 10^5$	5,36	0,873	307	6,72	0,867
14 dias	20	$9,85 \cdot 10^4$	5,71	0,862	194	6,78	0,881