



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Lucas Binder

Desenvolvimento de revestimento inteligente natural à base de quitosana para proteção anticorrosiva de liga de alumínio de alta performance

Florianópolis

2024

Lucas Binder

Desenvolvimento de revestimento inteligente natural à base de quitosana para proteção anticorrosiva de liga de alumínio de alta performance

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Thiago Ferreira da Conceição, Dr.

Florianópolis
2024

Binder, Lucas

Desenvolvimento de revestimento inteligente natural à base de quitosana para proteção anticorrosiva de liga de alumínio de alta performance / Lucas Binder ; orientador, Thiago Ferreira da Conceição, 2024.

84 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Florianópolis, 2024.

Inclui referências.

1. Ciência e Engenharia de Materiais. 2. Revestimento inteligente. 3. Corrosão. 4. Quitosana. 5. Alumínio. I. Ferreira da Conceição, Thiago. II. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. III. Título.

Lucas Binder

Título: Desenvolvimento de revestimento inteligente natural à base de quitosana para proteção anticorrosiva de liga de alumínio de alta performance

O presente trabalho em nível de Mestrado foi avaliado e aprovado, em 29 de maio de 2024, pela banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof. Guilherme Mariz de Oliveira Barra, Dr.
Instituição Universidade Federal de Santa Catarina

Prof.(a) Maria Alice Witt, Dr.(a)
Instituição Pontifícia Universidade Católica do Paraná

Certificamos que esta é a versão original e final do trabalho de conclusão que foi julgado adequado para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Insira neste espaço a
assinatura digital

Coordenação do Programa de Pós-Graduação

Insira neste espaço a
assinatura digital

Prof. Thiago Ferreira da Conceição Dr.
Orientador

AGRADECIMENTOS

À minha família, Gilberto, Maria Lucy, Patrícia, Lucas e Henrique pelo apoio, compreensão e amor incondicional em todas as etapas da minha vida até aqui. Também à minha namorada Virginia por todo o companheirismo, conselhos, amor e risadas no nosso dia a dia, sem você, essa jornada seria muito mais difícil. A vocês serei eternamente grato.

Aos meus amigos e colegas que não estão mais no laboratório, Carlos, Flávio, Augusto e Victor por todos os momentos que passamos juntos, dentro e fora do laboratório. Sem dúvidas, foram os melhores colegas que eu poderia ter.

Aos amigos e colegas do GScorr, Gabriel e André, também a todos os colegas e professores do POLIMAT, pelos momentos e cafés que passamos juntos e que tornaram minha experiência no laboratório mais leve e descontraída.

Ao professor e orientador Thiago Ferreira da Conceição por toda a paciência, orientação e ensinamentos desde minha graduação, que possibilitou a realização desse trabalho.

A todos do Grupo Escoteiro Desterro que acompanharam minha trajetória e tornaram meus sábados mais alegres e gratificantes.

Ao LCME pelas análises de microscopia, ao LaBios pela utilização do espectrofotômetro e ao LabMat pelo corte de amostras e análises realizadas. Em especial ao Cristiano Binder que além de possibilitar as análises realizadas no LabMat, me apoiou com conselhos e direcionamentos.

Por fim, à UFSC e ao PGMAT pelo ensino de qualidade e à CAPES pelo financiamento, que possibilitaram a realização deste mestrado.

RESUMO

O alumínio é o metal mais abundante da crosta terrestre, compondo cerca de 8,2% de sua massa. Devido suas propriedades como alta condutividade térmica e elétrica, alta ductilidade e principalmente sua baixa densidade, o alumínio é amplamente empregado no cotidiano, desde em embalagens descartáveis até na fabricação de aeronaves. Dessa forma, a sociedade não mede esforços na sua obtenção e beneficiamento. Com o objetivo de alterar as propriedades do alumínio e alcançar novas aplicações, outros elementos podem ser incorporados em sua estrutura, formando ligas metálicas, como a liga de alumínio AA2024-T3. Essa liga apresenta uma alta resistência mecânica e uma excelente força específica, sendo utilizada principalmente na fabricação de fuselagem de aeronaves. No entanto essa liga apresenta uma alta suscetibilidade à corrosão localizada devido às partículas intermetálicas precipitadas em sua rede cristalina. À vista disso, para viabilizar sua utilização e aumentar a vida útil do material, busca-se meios de proteger a liga da corrosão, podendo ser utilizado diferentes métodos. Durante bastante tempo foram utilizados meios de proteção anticorrosiva nocivos à saúde humana e ao meio ambiente, baseados principalmente em cromatos e polímeros solúveis em VOCs. Sendo assim, a comunidade científica procura viabilizar a utilização de compostos de origem natural ambientalmente sustentáveis a fim de substituir esses compostos nocivos. No desenvolvimento de revestimentos orgânicos, os polímeros naturais e seus derivados ganham destaque, como a pectina, alginato, celulose e quitosana. O uso desses compostos naturais na proteção anticorrosiva apresenta resultados promissores, contudo aplicações de alto desempenho ainda não foram obtidas devido a forte interação desses polímeros com meios aquosos, sendo necessário buscar meios de melhorar a proteção anticorrosiva desses compostos. Uma forma de melhorar as propriedades anticorrosivas é a partir de revestimentos inteligentes, compostos pela associação de um revestimento orgânico com nanorreservatórios contendo inibidores de corrosão que são liberados no local da corrosão a partir de um gatilho. Neste trabalho, um revestimento inteligente ambientalmente sustentável foi desenvolvido utilizando quitosana como matriz polimérica, nanotubos de haloisita como nanorreservatórios e ácido vanílico e gálico como inibidores de corrosão. Além disso, de forma inédita, a influência da massa molar da quitosana na proteção anticorrosiva foi investigada. Todos os testes realizados (inchamento, ângulo de contato, corrosão em atmosfera saturada e EIS) indicaram que a quitosana de baixa massa molar oferece um melhor desempenho na proteção anticorrosiva. Sendo assim, a quitosana de baixa massa molar foi selecionada para compor o revestimento inteligente. Os resultados obtidos a partir do revestimento inteligente mostram um mecanismo de liberação funcional a partir de mudanças no pH e um retardamento na corrosão pela inserção dos inibidores. Os resultados também indicam que a concentração de haloisita escolhida (0,5 %) está acima do ideal, causando defeitos no revestimento que aumentam a suscetibilidade a corrosão a longo prazo. Entretanto, o revestimento desenvolvido demonstra um grande potencial de aplicação como *primer*.

Palavras-chave: corrosão, liga de alumínio, quitosana, revestimento inteligente, revestimento natural.

ABSTRACT

Aluminum is the most abundant metal in the Earth's crust, making up about 8.2% of its mass. Due to its properties such as high thermal and electrical conductivity, high ductility, and mainly low density, aluminum is widely used in everyday life, from disposable packaging to aircraft manufacturing. In this way, society spares no effort in obtaining and benefiting it. To change the properties of aluminum and achieve new applications, other elements can be incorporated into its structure, forming metallic alloys, such as the aluminum alloy AA2024-T3. This alloy has high mechanical resistance and excellent specific strength, being used mainly in the manufacture of aircraft fuselage. However, this alloy presents a high susceptibility to localized corrosion due to the intermetallic particles precipitated in its crystalline network. Given this, to enable its use and increase the useful life of the material, means are sought to protect the alloy from corrosion, for these, different methods can be used. For a long time, anti-corrosion protection means that are harmful to human health and the environment was used, mainly based on chromates and polymers soluble in VOCs. Therefore, the scientific community seeks to facilitate the use of environmentally sustainable compounds of natural origin to replace these harmful compounds. In the development of organic coatings, natural polymers, and their derivatives gain prominence, such as pectin, alginate, cellulose, and chitosan. The use of these natural compounds in anti-corrosion protection presents promising results, however, high-performance applications have not yet been obtained due to the strong interaction of these polymers with aqueous media, making it necessary to research for ways to improve the anti-corrosion protection of these compounds. One way to improve anti-corrosive properties is through smart coatings, composed of the association of an organic coating with nano reservoirs containing corrosion inhibitors that are released at the site of corrosion from a trigger. In this work, an environmentally sustainable smart coating was developed using chitosan as a polymer matrix, halloysite nanotubes as nano reservoirs, and vanillic and gallic acids as corrosion inhibitors. Furthermore, in an unprecedented way, the influence of chitosan molecular weight on anticorrosive protection was investigated. All tests carried out (swelling, contact angle, corrosion in saturated atmosphere, and EIS) indicated that low molecular weight chitosan offers better performance in anti-corrosion protection. Therefore, low molecular weight chitosan was selected to compose the smart coating. The results obtained from the smart coating show a functional release mechanism based on changes in pH and a delay in corrosion due to the insertion of inhibitors. The results indicate that the chosen halloysite concentration (0.5%) is above ideal, causing defects in the coating that increase susceptibility to corrosion in the long term. However, the developed coating demonstrates great potential for application as a primer.

Keywords: aluminum alloy, chitosan, corrosion, molecular weight, smart coating.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura molecular do ácido vanílico e ácido gálico.	17
Figura 2 - Diagrama de Pourbaix do alumínio em água pura à 25 °C indicando as áreas onde ocorre a corrosão, passivação e imunidade do alumínio.	23
Figura 3 - Esquema de corrosão de uma liga de alumínio indicando os produtos gerados no processo corrosivo.	24
Figura 4 - Reação de desacetilação alcalina parcial da quitina formando um copolímero composto por quitina e quitosana.	27
Figura 5 - Mecanismo de protonação do grupo amino da quitosana.	27
Figura 6 - Estrutura dos nanotubos de haloisita, indicando a composição interna e externa dos nanotubos.	32
Figura 7 - Esquema utilizado no ensaio de corrosão em atmosfera saturada mostrando o compartimento utilizado para manter a atmosfera saturada e um enfoque na liga de alumínio com as gotas do eletrólito depositadas em sua superfície.	35
Figura 8 - Curva da viscosidade reduzida em função da concentração de quitosana LMW com um ajuste linear utilizado para calcular a massa molar viscosimétrica média.	39
Figura 9 - Curva da viscosidade reduzida em função da concentração de quitosana MMW com um ajuste linear utilizado para calcular a massa molar viscosimétrica média.	40
Figura 10 - Curva da viscosidade reduzida em função da concentração de quitosana HMW com um ajuste linear utilizado para calcular a massa molar viscosimétrica média.	41
Figura 11 - Imagens de SEM mostrando a espessura do revestimento de quitosana de a) baixa massa molar; b) média massa molar; e c) alta massa molar.	42
Figura 12 - Rugosidade dos revestimentos de quitosana com diferentes massas molares obtido por interferometria. As escalas de cores estão relacionadas a cada imagem de forma independente. LMW: baixa massa molar; MMW: média massa molar; HMW: alta massa molar.	43
Figura 13 - Grau de inchamento das quitosanas de baixa massa molar (LMW); média massa molar (MMW) e alta massa molar (HMW).	44
Figura 14 - Curva de linearização da equação de Korsmeyer-Peppas aplicada à análise de inchamento de filmes de quitosana.	45
Figura 15 - Espectro de DRX dos filmes de quitosana com diferentes massas molares.	46
Figura 16 - Aspecto das amostras da liga AA2024-T3 a) anodizada sem revestimento; b) Revestida com quitosana de baixa massa molar; c) Revestida com quitosana de média massa molar; e d) Revestida com quitosana de alta massa molar, após 14 dias de exposição à atmosfera saturada.	47
Figura 17 - Formatos das gotas e valores do ângulo de contato para a liga anodizada sem revestimento e revestida com as quitosana de diferentes massas molares.	48
Figura 18 - Gráficos de Bode dos revestimentos de quitosana com diferentes massas molares após um tempo de imersão de a) 0,5 h, b) 24 h e c) 7 dias.	49
Figura 19 - Circuito elétrico equivalente utilizado para o ajuste de dados de EIS.	50
Figura 20 - Fotografias dos filmes de quitosana com haloisita (CHNT), quitosana com haloisita + ácido vanílico (CHNTV) e quitosana com haloisita + ácido gálico (CHNTG) mostrando a face superior e inferior do filme.	55

Figura 21 - Espessura dos revestimentos de quitosana com: a) haloisita (CHNT); b) haloisita + ácido vanílico (CHNTV) e; c) haloisita + ácido gálico (CHNTG). As imagens foram obtidas com magnificação de 1500x.	56
Figura 22 - Superfície dos revestimentos inteligentes obtidos por SEM, mostrando: a) alta concentração dos nanotubos de haloisita no revestimento de CHNTG com magnificação de 5000x; e b) Grandes aglomerados na superfície do revestimento de CHNTV com magnificação de 500x.	57
Figura 23 - Espectros de FTIR dos filmes de quitosana com haloisita (CHNT), quitosana com ácido vanílico encapsulado (CHNTV) e quitosana com ácido gálico encapsulado (CHNTG).	58
Figura 24 - Análise termogravimétrica (TGA) dos nanotubos de haloisita vazios (HNT), com ácido gálico (HNTG) e com ácido vanílico (HNTV).	59
Figura 25 - Análise de inchamento dos filmes de quitosana pura (LMW), quitosana com haloisita (CHNT) e quitosana com ácido vanílico (CHNTV) e gálico (CHNTG) encapsulados.	61
Figura 26 - Gráficos linearizados do modelo proposto por Korsmeyer-Peppas para os filmes CHNT, CHNTV e CHNTG.	62
Figura 27 - Concentração de ácido gálico liberado ao expor os nanotubos de haloisita carregados em soluções de diferentes pHs por um tempo total de 24 h.	63
Figura 28 - Concentração de ácido vanílico liberado ao expor os nanotubos de haloisita carregados em soluções de diferentes pHs por um tempo total de 24 h.	64
Figura 29 - Teste de corrosão em atmosfera saturada para os revestimentos de: a) quitosana com haloisita (CHNT); b) quitosana com haloisita e ácido vanílico (CHNTV); e c) Quitosana com haloisita e ácido gálico (CHNTG).	66
Figura 30 - Diagramas de Bode dos revestimentos CHNT, CHNTV e CHNTG por um tempo total de 20 dias de exposição à solução de NaCl 3,5%.	69
Figura 31 - Aparência dos revestimentos de quitosana com haloisita (CHNT) e quitosana com haloisita contendo os inibidores ácido vanílico (CHNTV) e ácido gálico (CHNTG).	69
Figura 32 - Diagramas de Bode com as curvas ajustadas pelo circuito equivalente das quitosanas de baixa (LMW), média (MMW) e alta (HMW) massa molar, após 0,5 h de exposição (à esquerda) e 7 dias (à direita).	81
Figura 33 - Curva de calibração utilizada para o cálculo da concentração de ácido gálico liberado na solução.	84
Figura 34 - Curva de calibração utilizada para o cálculo da concentração de ácido gálico liberado na solução.	84

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Descrição do principal elemento de liga descrito pelo primeiro dígito na nomenclatura das ligas de alumínio seguindo o padrão proposto pela Aluminum Association.	20
Quadro 2 - Descrição das abreviações utilizadas na nomenclatura das ligas de alumínio para os tratamentos utilizados segundo a Aluminum Association.	20

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Especificação da massa molar e grau de desacetilação das quitosanas utilizadas. .	33
Tabela 2 – Valores da concentração ajustada após descontar a massa das impurezas e a viscosidade reduzida calculada para a quitosana de baixa massa molar.	39
Tabela 3 - Valores da concentração ajustada após descontar a massa das impurezas e a viscosidade reduzida calculada para a quitosana de média massa molar.	40
Tabela 4 - Valores da concentração ajustada após descontar a massa das impurezas e a viscosidade reduzida calculada para a quitosana de alta massa molar.	40
Tabela 5 - Parâmetros obtidos pelo ajuste do circuito equivalente dos dados de EIS após um tempo de imersão de 0,5h.....	51
Tabela 6 - Parâmetros obtidos pelo ajuste do circuito equivalente dos dados de EIS após um tempo de imersão de 7 dias.....	51
Tabela 7 - Tempo de escoamento do solvente utilizado para preparar as soluções de quitosana	80
Tabela 8 - Tempo de escoamento das diferentes concentrações de quitosana de baixa massa molar e na última coluna, a média do tempo de escoamento (\bar{x}) \pm o desvio padrão (DP).	80
Tabela 9 - Tempo de escoamento das diferentes concentrações de quitosana de média massa molar e na última coluna, a média do tempo de escoamento (\bar{x}) \pm o desvio padrão (DP).	80
Tabela 10 - Tempo de escoamento das diferentes concentrações de quitosana de alta massa molar (HMW) e na última coluna, a média do tempo de escoamento (\bar{x}) \pm o desvio padrão (DP).	80
Tabela 11 - Dados obtidos de absorvância no teste de liberação do ácido gálico encapsulado nos nanotubos de haloisita em diferentes pHs.	82
Tabela 12 - Dados obtidos de absorvância no teste de liberação do ácido vanílico encapsulado nos nanotubos de haloisita em diferentes pHs.	83

ABREVIATURAS

CHNT	Revestimento de quitosana contendo HNT.
CHNTG	Revestimento inteligente de quitosana contendo HNTG.
CHNTV	Revestimento inteligente de quitosana contendo HNTV.
EIS	Espectroscopia de impedância eletroquímica, do inglês “ <i>Electrochemical Impedance Spectroscopy</i> ”.
FTIR	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier, do inglês “Fourier-transform infrared spectroscopy”
HMW	Quitosana de alta massa molar, do inglês “High molecular weight”
HNT	Nanotubos de haloisita, do inglês “Halloysite nanotubes”
HNTG	Nanotubos de haloisita contendo ácido gálico.
HNTV	Nanotubos de haloisita contendo ácido vanílico.
LDH	Hidróxidos duplos lamelares, do inglês “ <i>Layered double hydroxide</i> ”.
LMW	Quitosana de baixa massa molar, do inglês “Low molecular weight”.
MM	Massa molar.
MMW	Quitosana de média massa molar, do inglês “Medium molecular weight”
P.A.	Pureza analítica.
SEM	Microscopia eletrônica de varredura, do inglês “Scanning electron microscopy”
UV	Ultra-violeta.
XRD	Difração de raios X, do inglês “ <i>X-Ray Diffraction</i> ”.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
2	OBJETIVOS	18
2.1	OBJETIVO GERAL	18
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	18
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
3.1	ALUMÍNIO E SUAS LIGAS.....	19
3.1.1	A Liga AA2024-T3	21
3.2	CORROSÃO DO ALUMÍNIO E SUAS LIGAS	22
3.2.1	Corrosão da liga AA2024-T3	24
3.3	FORMAS DE PROTEGER O ALUMÍNIO DA CORROSÃO	24
3.3.1	Anodização	25
3.3.2	Revestimentos poliméricos para proteção anticorrosiva	25
3.3.2.1	<i>Revestimentos poliméricos baseados em polissacarídeos</i>	26
3.3.2.2	<i>Quitosana como revestimento anticorrosivo</i>	27
3.3.2.2.1	Influência da massa molar da quitosana em suas propriedades.....	28
3.3.3	Inibidores de corrosão	29
3.3.3.1	<i>Ácidos carboxílicos como inibidores de corrosão</i>	30
3.3.4	Revestimentos inteligentes	30
4	MATERIAIS E MÉTODOS	33
4.1	MATERIAIS.....	33
4.2	CARACTERIZAÇÃO DA MASSA MOLAR E GRAU DE DESACETILAÇÃO DAS QUITOSANAS.....	33
4.3	PREPARO DAS LIGAS DE ALUMÍNIO AA2024-T3.....	34
4.4	PREPARO DOS REVESTIMENTOS DE QUITOSANA PURA	34
4.5	DESENVOLVIMENTO DOS REVESTIMENTOS INTELIGENTES.....	34
4.6	ENSAIO DE CORROSÃO EM ATMOSFERA SATURADA.....	35
4.7	MORFOLOGIA DOS REVESTIMENTOS.....	35
4.8	ENSAIO DE ÂNGULO DE CONTATO	36
4.9	INCHAMENTO DOS FILMES DE QUITOSANA.....	36
4.10	ANÁLISE POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X (XRD).....	37
4.11	ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA (EIS)	37
4.12	ANÁLISE DO GRAU DE CARREGAMENTO DOS NANOTUBOS	37
4.13	TESTE DE LIBERAÇÃO DOS INIBIDORES.....	37
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	38

5.1	PARTE A - INFLUÊNCIA DA MASSA MOLAR DA QUITOSANA NA PROTEÇÃO ANTICORROSIVA.....	38
5.1.1	Caracterização da massa molar das quitosanas.....	38
5.1.2	Morfologia dos revestimentos.....	41
5.1.2.1	<i>Espessura dos revestimentos</i>	41
5.1.2.2	<i>Topografia dos revestimentos</i>	42
5.1.3	Inchamento dos filmes de quitosana com diferentes massas molares.....	43
5.1.4	Corrosão em atmosfera saturada.....	46
5.1.5	Espectroscopia de Impedância eletroquímica (EIS).....	48
5.1.6	Discussão.....	52
5.2	PARTE B – DESENVOLVIMENTO DO REVESTIMENTO INTELIGENTE NATURAL.....	53
5.2.1	Caracterização dos revestimentos.....	53
5.2.1.1	<i>Características organolépticas</i>	54
5.2.1.2	<i>Morfologia dos revestimentos</i>	55
5.2.1.3	<i>FTIR dos revestimentos inteligentes</i>	57
5.2.1.4	<i>Carregamento dos nanotubos</i>	58
5.2.2	Inchamento.....	59
5.2.3	Teste de liberação.....	62
5.2.4	Corrosão em atmosfera saturada.....	65
5.2.5	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.....	67
6	CONCLUSÃO.....	70
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	71
8	REFERÊNCIAS.....	72
	APÊNDICE A – DADOS DO TEMPO DE ESCOAMENTO NA OBTENÇÃO DAS MASSAS MOLARES DE QUITOSANA.....	80
	APÊNDICE B – CURVAS AJUSTADAS NOS DADOS DE EIS.....	81
	APÊNDICE C – DADOS DE ESPECTROFOTOMETRIA UV.....	82

1 INTRODUÇÃO

As ligas metálicas são amplamente utilizadas em nosso cotidiano, desde em embalagens descartáveis, até na indústria aeroespacial, como é o caso da liga de alumínio AA2024-T3, que é empregada na fabricação de fuselagens de aviões devido à sua alta resistência mecânica e baixa densidade ($2,78 \text{ g cm}^{-3}$). No entanto as ligas metálicas, assim como a liga AA2024-T3, tendem a corroer espontaneamente, retornando ao seu estado de menor energia livre de Gibbs. Grandes esforços são realizados a fim de retardar os processos corrosivos, uma vez que a degradação do metal compromete a estrutura e segurança, além de causar grande prejuízo. Koch *et al.*, (2016), indica que em 2013 o custo global relacionado à corrosão geral dos metais foi estimado em 2,5 trilhões de dólares, correspondendo à cerca de 3,4% do PIB mundial.

Diferentes medidas podem ser adotadas com a finalidade de proteger os metais da corrosão, como a partir da anodização da superfície metálica, camadas de conversão, inibidores de corrosão e o mais comumente utilizado, revestimentos orgânicos. O método a ser escolhido dependerá das condições em que o metal será submetido.

A anodização e camadas de conversão agem formando uma camada de óxido ou um sal insolúvel na superfície metálica, retardando o processo de corrosão, visto que essa camada formada apresenta um menor potencial de corrosão em comparação ao metal. Essas camadas formadas podem apresentar uma alta porosidade, que poderá criar caminhos do agente corrosivo até o metal. No entanto, essa alta porosidade pode beneficiar a adesão de revestimentos orgânicos ao metal.

Os inibidores de corrosão podem atuar tanto na reação anódica quanto catódica no processo corrosivo, dependendo de cada composto usado. Diferentes substâncias podem ser utilizadas como inibidores de corrosão, no entanto existe uma busca crescente pela utilização de inibidores naturais devido à baixa ou nenhuma toxicidade associada, para substituir inibidores de cromato, que são bastante utilizados devido seu bom desempenho, porém apresentam alta toxicidade. Uma série de compostos naturais vem sendo pesquisada para atuar como inibidores de corrosão, dentre eles, os ácidos carboxílicos ganham destaque pela capacidade de complexação com íons metálicos ao serem desprotonados.

Revestimentos orgânicos são muito utilizados em virtude da fácil aplicação e bom desempenho na proteção anticorrosiva, agindo como uma barreira física entre o meio corrosivo e o metal. Assim como os inibidores de corrosão, busca-se utilizar revestimentos mais verdes, com o objetivo de diminuir a emissão de compostos orgânicos voláteis, que são utilizados

muitas vezes como solvente para alguns revestimentos (Faccini *et al.*, 2021). Diferentes polímeros de origem natural são investigados e mostram potencial aplicação como revestimento anticorrosivo, contudo, o qual mais se destaca é a quitosana, por ser um dos polímeros mais abundantes no planeta, de fácil obtenção e não ser solúvel em água.

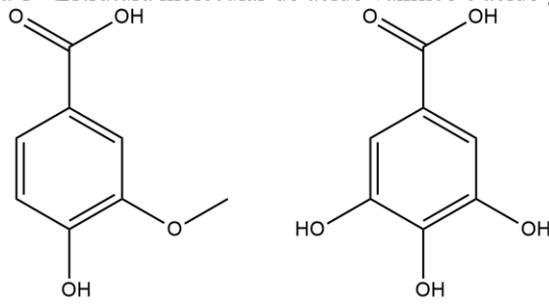
Uma forma de aliar as propriedades de cada método contra a corrosão e preencher as lacunas e falhas que cada método possui é a partir do desenvolvimento de revestimentos inteligentes. Esses revestimentos anticorrosivos inteligentes consistem na combinação de inibidores de corrosão ou agentes de cura encapsulados em nanorreservatórios dispersos em um revestimento orgânico, permitindo a liberação controlada dos inibidores nos locais de corrosão por meio de um gatilho, como alterações no pH do meio.

O Grupo de Estudos em Corrosão (GScorr) da UFSC vem pesquisando extensivamente a eficiência da quitosana como revestimento polimérico para ligas leves, buscando aprimorar o seu desempenho a partir de modificações na sua estrutura e reticulações (Beraldo *et al.*, 2022; de Y. Pozzo *et al.*, 2018). Atualmente, o desenvolvimento de revestimentos inteligentes a base de quitosana vem ganhando destaque nas pesquisas do grupo, as quais vêm demonstrando resultados promissores, como o trabalho de Santos *et al.*, (2024), onde foi desenvolvido um revestimento inteligente a base de quitosana utilizando hidróxidos duplos lamelares (LDH) como nanorreservatórios e ácido gálico, cítrico e vanílico como inibidores de corrosão para proteção de ligas de magnésio. Esses revestimentos atuam liberando os inibidores de corrosão de forma controlada com o aumento do pH que ocorre durante o processo corrosivo das ligas de magnésio.

Nas próximas seções do trabalho será apresentada uma revisão bibliográfica evidenciando o estado da arte dessa pesquisa, levantando pontos importantes para o embasamento e compreensão dos objetivos. Os resultados e discussões deste trabalho foram divididos em duas partes. Na primeira parte foi avaliada, de forma inédita, a influência da massa molar da quitosana na proteção anticorrosiva. Já na segunda parte, a quitosana com melhor desempenho anticorrosivo foi utilizada como matriz para compor o revestimento inteligente.

Como nanorreservatório foi utilizado nanotubos de haloisita, tendo como base para a sua escolha e concentração utilizada, pesquisa anterior do grupo realizada por Versteg *et al.*, (2024). Os ácidos carboxílicos investigados foram o ácido gálico, o qual já vem sendo reportado na literatura como inibidor de corrosão para ligas de alumínio (Ali; Himdan; Ahmed, 2019; Costa *et al.*, 2016), e o ácido vanílico, que apresenta uma estrutura semelhante ao ácido gálico (Figura 1), porém até dado momento não foram encontrados trabalhos utilizando-o como inibidor de corrosão para o alumínio.

Figura 1 - Estrutura molecular do ácido vanílico e ácido gálico.



Ácido vanílico

Ácido gálico

Fonte: elaborado pelo autor

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Desenvolver um revestimento inteligente sustentável para a proteção anticorrosiva da liga de alumínio AA2024-T3.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Estudar a influência da massa molar da quitosana nas suas propriedades anticorrosivas como revestimento na liga AA2024-T3;
- Avaliar o desempenho do ácido gálico e vanílico como inibidores de corrosão para a liga de alumínio AA2024 – T3;
- Produzir um revestimento inteligente utilizando quitosana como matriz, nanotubos de haloisita como reservatório e ácidos carboxílicos como inibidores de corrosão.
- Avaliar o mecanismo inteligente dos revestimentos produzidos na liberação dos inibidores por mudanças de pH.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 ALUMÍNIO E SUAS LIGAS

O alumínio é o metal mais abundante da crosta terrestre, compondo cerca de 8,2% de sua massa, sendo encontrado principalmente em minerais classificados como alumino silicatos (Vargel, 2020). O alumínio e suas ligas apresentam propriedades como: baixa massa específica, alta ductilidade, alta condutividade térmica e elétrica, e de forma geral, uma boa resistência à corrosão (Callister; Rethwisch, 2016). Essas propriedades tornam sua aplicação muito versátil, sendo amplamente utilizados na construção civil, em embalagens, componentes elétricos e componentes estruturais na indústria automotiva e aeronáutica (Mahecha-Rivas *et al.*, 2021; Stojanovic; Bukvic; Epler, 2018; Zhang *et al.*, 2016).

Devido a essa versatilidade, a sociedade não mede esforços na extração e beneficiamento do alumínio, sendo utilizado mais de 5% da energia elétrica total produzida na China na sua produção (Zhang *et al.*, 2016). Em 2022 a produção mundial de alumínio foi de 68,461 mil toneladas, enquanto em 2012 a produção foi de 49,167 mil toneladas, um aumento de 39% na produção em relação aos últimos 10 anos, indicando uma demanda crescente no decorrer dos anos (Primary Aluminium Production, 2023).

As ligas de alumínio são formadas a partir da combinação do alumínio e um ou mais elementos, com o intuito de obter propriedades específicas para determinada aplicação. As ligas de alumínio podem ser divididas como fundidas ou forjadas. Nas ligas fundidas o metal é derretido e colocado em um molde, enquanto nas ligas forjadas, é realizado forças de compressão no metal para moldá-lo. Para ambos os tipos de ligas, a classificação proposta pela *Aluminum Association* é feita utilizando quatro algarismos, seguido ocasionalmente por um hífen, uma especificação de tratamento e o prefixo AA (exemplo: AA2024-T3) (Kaufman, 2000).

Nas ligas forjadas o primeiro dígito representa o principal elemento de liga (Quadro 1). O segundo dígito representa variações na liga original, sendo o dígito zero referente à liga original, o dígito 1 referente à primeira variação e assim por diante. Já os dois últimos dígitos não dão nenhuma informação especial e servem somente para diferenciar as várias ligas de cada categoria, exceto nas ligas iniciadas pelo dígito 1, onde os dois últimos dígitos indicam a pureza da liga (Kaufman, 2000).

Quadro 1 - Descrição do principal elemento de liga descrito pelo primeiro dígito na nomenclatura das ligas de alumínio seguindo o padrão proposto pela Aluminum Association.

Liga	Principal elemento de liga
1xxx	Sem adição de outros elementos; considerado alumínio puro
2xxx	Cobre
3xxx	Manganês
4xxx	Silício
5xxx	Magnésio
6xxx	Magnésio e silício
7xxx	Zinco
8xxx	Outros elementos
9xxx	Não atribuído

Fonte: Adaptado de Kaufman (2000)

Nas ligas fundidas existe uma separação por um ponto no último dígito (XXX.X). Nesse tipo de liga o primeiro dígito tem o mesmo significado do primeiro dígito das ligas forjadas. O segundo e terceiro dígitos são utilizados apenas para identificar a liga dentro de uma categoria, assim como os dois últimos das ligas forjadas, exceto para as ligas 1XX.X, que também representam a pureza do alumínio. Já o último dígito indicará a forma do produto (Kaufman, 2000).

Os tratamentos nas ligas de alumínio podem ocorrer de diferentes formas com o objetivo de alterar as propriedades e aplicações de uma determinada liga. No Quadro 2 estão expostas a especificação e uma breve descrição de alguns tratamentos utilizados nas ligas de alumínio propostos pela *Aluminum Association*.

Quadro 2 - Descrição das abreviações utilizadas na nomenclatura das ligas de alumínio para os tratamentos utilizados segundo a Aluminum Association.

Especificação	Descrição
TRATAMENTOS BÁSICOS	
F	Como fabricado (por fundição ou trabalho a frio)
O	Recozido
H	Encruado
W	Tratamento térmico por solução (Utilizado somente em ligas que envelhecem espontaneamente após o tratamento térmico)

T	Tratamento térmico (podendo passar ou não, por encruamento suplementar)
TRATAMENTOS TÉRMICOS	
T1	Resfriado de um processo de conformação em temperatura elevada e envelhecido naturalmente
T2	Resfriado de um processo de conformação em temperatura elevada, trabalhado a frio e envelhecido naturalmente.
T3	Tratado termicamente por solução, trabalhado a frio e envelhecido naturalmente
T4	Tratado termicamente por solução e envelhecido naturalmente
T5	Resfriado de um processo de conformação em temperatura elevada e envelhecido artificialmente
T6	Tratado termicamente por solução e envelhecido artificialmente
T7	Tratado termicamente por solução e superenvelhecido ou estabilizado
T8	Tratado termicamente por solução, trabalhado a frio e envelhecido artificialmente
T9	Tratado termicamente por solução, envelhecido artificialmente e trabalhado a frio
T10	Resfriado a partir de um processo de conformação em temperatura elevada, trabalhado a frio e envelhecido artificialmente

Fonte: Adaptado de Callister e Rethwisch (2016).

3.1.1 A Liga AA2024-T3

A liga de alumínio AA2024-T3 apresenta como principal componente de liga o elemento cobre, correspondendo à aproximadamente 4,5% da massa da liga, seguido pelo magnésio e manganês (aproximadamente 1,5% e 0,5%, respectivamente) (Hughes; Parvizi; Forsyth, 2015; Lamaka *et al.*, 2007).

Essa liga recebe o tratamento térmico T3, no qual os elementos de liga são solubilizados na matriz de alumínio, seguido de trabalho a frio e envelhecimento (Kaufman, 2000). Esse tratamento causa um aumento na dureza e resistência da liga devido à precipitação de fases intermetálicas na estrutura cristalina do alumínio, que por sua vez, aumentam as discordâncias no metal (Siskou *et al.*, 2018). A fase precipitada mais comum na liga AA2024-T3 tem como composição Al_2CuMg , que é conhecida como fase-S. No entanto, também é possível encontrar

fases com composição Al_2Cu , $\text{Al}_6(\text{Cu}, \text{Fe}, \text{Mn})$, $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$, $\text{Al}_{20}\text{Cu}_2\text{Mn}$, entre outras, conforme as impurezas presentes na liga (Hughes; Parvizi; Forsyth, 2015; Merisalu *et al.*, 2021; Siskou *et al.*, 2018).

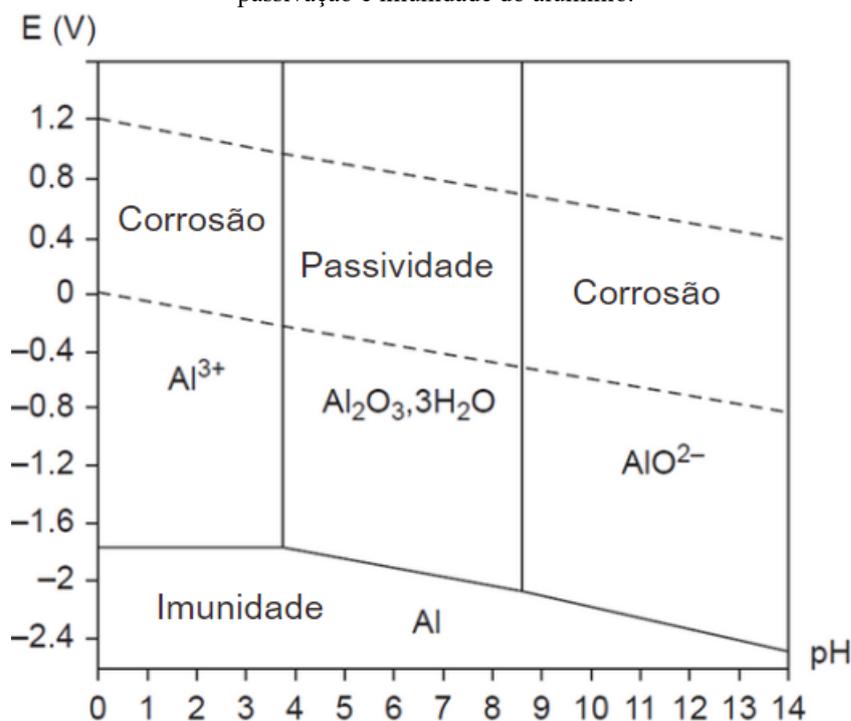
A liga AA2024-T3 apresenta propriedades como alta resistência à fadiga, boa tolerância a deformações, boa tenacidade à fratura e uma excelente relação entre sua resistência e massa específica. Devido a essas propriedades, a liga AA2024-T3 é a mais utilizada na fabricação da fuselagem de aeronaves. Além disso, sua baixa massa específica gera uma redução no peso das aeronaves, acarretando na redução do uso de combustíveis (Dursun; Soutis, 2014; Ilman, 2014). A liga também encontra aplicação na indústria automotiva, espacial, peças de computadores etc., sendo de forma geral, bastante útil quando se necessita um baixo peso e uma alta resistência.

3.2 CORROSÃO DO ALUMÍNIO E SUAS LIGAS

O alumínio e suas ligas podem apresentar diferentes tipos de corrosão dependendo do ambiente em que estão expostos e da composição química da liga, como a corrosão uniforme, localizada, intergranular, filiforme etc. (Vargel, 2020). De forma geral, o alumínio e suas ligas apresentam resistência à corrosão em meios pouco agressivos, como meios em pH neutro e com baixa concentração salina, devido à formação de uma camada porosa de óxido de alumínio em sua superfície, chamada de camada de passivação. Essa camada de passivação apresenta estabilidade em pH 4 a 8,5, como pode ser interpretado no diagrama de Pourbaix (Figura 2). Além desses limites, a camada de óxido de alumínio se torna instável (Vargel, 2020).

Contudo, mesmo em pH próximo à neutralidade, em ambientes hostis, como com alta concentração de cloreto, a corrosão pode acontecer, tornando-se um fator importante a ser amenizado, visto que leva à deterioração das peças, causando prejuízos e comprometendo a estrutura e segurança dos materiais.

Figura 2 - Diagrama de Pourbaix do alumínio em água pura à 25 °C indicando as áreas onde ocorre a corrosão, passivação e imunidade do alumínio.

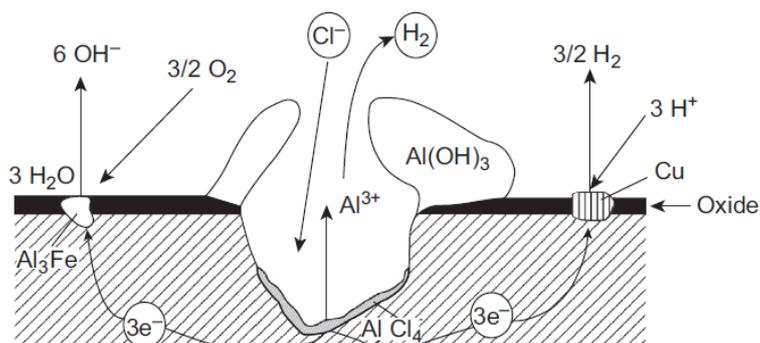


Fonte: Adaptado de Vargel (2020).

Esse diagrama também apresenta alguns problemas, sendo representativo apenas para o metal puro em água pura à 25 °C, não se aplicando a ligas de alumínio. Também não leva em conta a corrosão localizada, a qual é o tipo de corrosão predominante em metais que apresentam uma camada de passivação, como o alumínio (Sukiman *et al.*, 2012).

A corrosão localizada é marcada por pontos de corrosão com um pequeno diâmetro. Esse tipo de corrosão ocorre a partir da migração de íons, mais comumente íons cloreto através de falhas na camada de passivação até a superfície do metal. Esses íons, por sua vez, atacam o alumínio metálico formando rapidamente o complexo $AlCl_4^-$. A decomposição do complexo em cloreto de alumínio ($AlCl_3$) gera uma acidificação no fundo da cavidade formada pela corrosão, acarretando um ambiente mais agressivo para o alumínio, favorecendo a propagação da corrosão. Já no topo da cavidade, os íons Al^{3+} difundidos encontram íons hidróxido gerados pela reação catódica de redução da água e/ou do oxigênio dissolvido na água formando um produto de corrosão gelatinoso composto de hidróxido de alumínio ($Al(OH)_3$) (Vargel, 2020). Vale ressaltar que durante a reação catódica ocorre uma alcalinização do meio pela formação de hidróxido. O processo de corrosão é apresentado no esquema da Figura 3 abaixo.

Figura 3 - Esquema de corrosão de uma liga de alumínio indicando os produtos gerados no processo corrosivo.



Fonte: Vargel (2020).

3.2.1 Corrosão da liga AA2024-T3

Por mais que a precipitação de fases intermetálicas favoreça as propriedades mecânicas da liga AA2024-T3, as partículas intermetálicas levam a um aumento da suscetibilidade à corrosão localizada. Esse aumento na suscetibilidade ocorre devido o contato dessas fases com a matriz de alumínio propiciar um acoplamento galvânico, o que acelera o processo de corrosão localizada nessas áreas da liga (Boag *et al.*, 2011). Além disso, a presença de fases intermetálicas gera falhas na camada de passivação.

Em um estudo conduzido por Boag *et al.* (2011), foi observado que a corrosão localizada da liga AA2024-T3 é iniciada pela fase-S (Al_2CuMg), promovendo a dissolução do alumínio e do magnésio que estão presentes nessa fase intermetálica. Isso ocorre por a fase apresentar um potencial elétrico mais negativo que a matriz, atuando como o ânodo da reação. No decorrer do processo corrosivo, com a dissolução dos elementos indicados, ocorre um enriquecimento de cobre na fase precipitada devido sua maior nobreza, atuando como um cátodo, que por sua vez favorece a corrosão da matriz de alumínio no contorno da fase.

3.3 FORMAS DE PROTEGER O ALUMÍNIO DA CORROSÃO

Devido aos problemas gerados pela corrosão, vê-se a necessidade de buscar meios de proteger o alumínio e suas ligas. Existem diversas maneiras de propiciar uma proteção anticorrosiva: por meio da modificação da superfície do metal, utilizando camadas de conversão e anodização; a partir de revestimentos inorgânicos ou orgânicos; e através da alteração do meio no processo de corrosão utilizando substâncias conhecidas como inibidores de corrosão (Vargel, 2020).

Industrialmente, em ligas de alumínio com uso focado na indústria aeroespacial, como a liga AA2024-T3, o método mais utilizado na proteção anticorrosiva tem como base o cromo hexavalente, sendo utilizado no pré-tratamento, na anodização e como inibidor de corrosão. O cromo é bastante utilizado devido ao ótimo desempenho na proteção das ligas de alumínio. No entanto, devido sua alta toxicidade à saúde e ao meio ambiente, a comunidade científica busca intensivamente sua substituição (Paz Martínez-Viademonte *et al.*, 2020; Renaud *et al.*, 2019).

3.3.1 Anodização

O processo de anodização é amplamente utilizado em ligas de alumínio com o objetivo de melhorar a proteção anticorrosiva e aumentar a adesão de revestimentos ao metal. A anodização é um processo eletroquímico onde é aplicada uma determinada tensão à liga de alumínio imersa em um eletrólito, causando a oxidação do alumínio, formando íons Al^{3+} e a redução da água formando íons OH^- e O^{2-} que irão migrar até a superfície do ânodo através do campo elétrico gerado e reagir com os íons Al^{3+} , formando uma camada de barreira compacta composta por óxido de alumínio (Al_2O_3) e uma camada externa mais espessa e porosa que a camada formada naturalmente (Paz Martínez-Viademonte *et al.*, 2020).

Diversos fatores influenciam no processo de anodização, como: tensão aplicada, tempo de anodização, temperatura, composição do eletrólito e concentração. Esses fatores irão determinar a espessura da camada de óxido formada, o tamanho dos poros e a distância entre eles, que resultam em diferentes aplicações do material anodizado (Iwai; Kikuchi, 2023; Pu *et al.*, 2021). Um exemplo da influência desses fatores, é que ao utilizar ácido sulfúrico como eletrólito, a proteção anticorrosiva é favorecida, enquanto ao utilizar ácido fosfórico, é observado uma menor eficiência na proteção anticorrosiva e um maior desempenho no aumento da adesão de substratos orgânicos ao metal. Essa diferença ocorre devido à anodização com ácido fosfórico propiciar poros maiores em comparação com a anodização utilizando ácido sulfúrico (Abrahami *et al.*, 2017; Park *et al.*, 2010; Paz Martínez-Viademonte *et al.*, 2020).

3.3.2 Revestimentos poliméricos para proteção anticorrosiva

Os polímeros são amplamente utilizados como revestimentos para proteção anticorrosiva de substratos metálicos, criando uma barreira entre agentes corrosivos e o metal, dificultando a passagem desses agentes. O uso de revestimentos orgânicos é a forma mais

comum de proteção à corrosão, sendo amplamente utilizados na indústria de transporte e infraestrutura (Lyon; Bingham; Mills, 2017).

Alguns fatores influenciam diretamente a eficiência do revestimento polimérico contra a corrosão, como a composição do revestimento, que irá influenciar tanto na interação do revestimento com o metal, interferindo na adesão, quanto a interação do revestimento com o meio corrosivo. Sangaj e Malshe (2004) apresentaram em seu *artigo de revisão* vários fatores que influenciam na permeabilidade da água e do oxigênio em revestimentos orgânicos, que por sua vez afetam a proteção anticorrosiva. Alguns dos fatores abordados foram: simetria, cadeias laterais, reticulações, polaridade etc.

No entanto, pouquíssimas pesquisas abordam a influência da massa molar do polímero no desempenho anticorrosivo quando utilizado como revestimento. Liu *et al.* (2013) investigou em seu artigo a influência da massa molar, de grupos polares e de segmentos apolares na resistência à corrosão de um copolímero a base de resina epóxi. Nessa pesquisa foi observado que ao aumentar a massa molar, houve um aumento na proteção anticorrosiva, sendo consequência do aumento de reticulações nas cadeias.

3.3.2.1 *Revestimentos poliméricos baseados em polissacarídeos*

Revestimentos poliméricos à base de solventes orgânicos voláteis (VOCs) são amplamente utilizados comercialmente devido seu alto desempenho na proteção anticorrosiva como resultado da alta hidrofobicidade desses polímeros. Contudo, devido a toxicidade dos VOCs, a comunidade científica busca substituir esses revestimentos por polímeros ambientalmente amigáveis (Faccini *et al.*, 2021). Essa substituição demanda grandes esforços devido aos polímeros de base aquosa apresentarem uma maior hidrofiliabilidade, o que diminui a proteção de barreira do revestimento.

Frente a essa necessidade de substituição de revestimentos nocivos ao meio ambiente por revestimentos sustentáveis para proteção anticorrosiva, os polissacarídeos se destacam devido a presença de sítios ativos, como carboxilatos e hidroxilas que podem interagir com o metal e seus íons (Lai *et al.*, 2021). Polissacarídeos são polímeros de origem natural, encontrados em plantas, animais e produzidos por microorganismos (Khan *et al.*, 2022). Esses polímeros são compostos pela repetição de monossacarídeos ligados por ligações glicosídicas e são solúveis em solventes polares por apresentarem diversos grupos amino e hidroxilas.

Cuartas-Marulanda *et al.*, (2022) apresenta em seu artigo de revisão uma série de polímeros naturais utilizados como revestimentos poliméricos para ligas de magnésio. Entre os

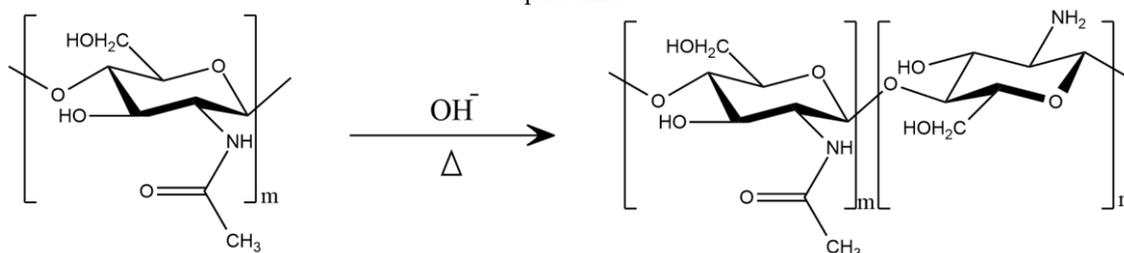
polissacarídeos, são citadas diversas pesquisas utilizando quitosana, alginato, celulose e quitina como revestimento anticorrosivo devido à biocompatibilidade desses polímeros, que vai ao encontro com a aplicação do magnésio e suas ligas na indústria biomédica.

No entanto, esses polissacarídeos também são amplamente utilizados em outros substratos metálicos como mostrado por Umoren e Eduok (2016) em seu artigo de revisão, como a utilização em ligas de ferro, zinco, cobre e alumínio. No alumínio e suas ligas, diferentes polissacarídeos são pesquisados para proteção anticorrosiva como: gomas extraídas de resinas de árvores (Eddy; Ameh; Odiongenyi, 2014), celulose e seus derivados (Eid *et al.*, 2015), pectina e pectato (Fathima; Pais; Rao, 2021), carragenana (Fares; Maayta; Al-Mustafa, 2012) e quitosana (Lai *et al.*, 2021).

3.3.2.2 Quitosana como revestimento anticorrosivo

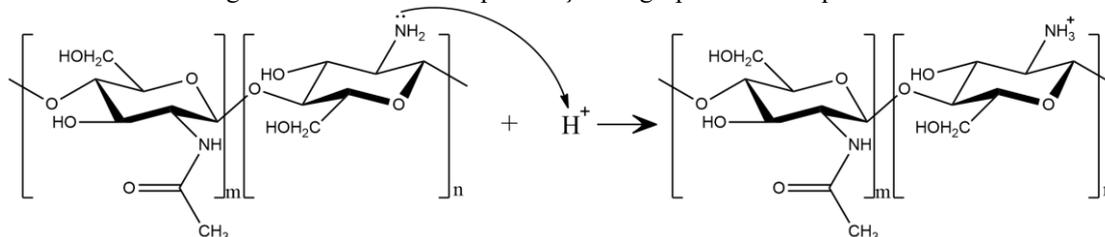
A quitosana é um polissacarídeo semicristalino obtido principalmente através da desacetilação alcalina da quitina (Figura 4), que é encontrada no exoesqueleto de crustáceos e insetos, além de estar presente na parede celular de algumas algas e fungos (Aranaz *et al.*, 2021). Essa desacetilação das cadeias da quitina pode ocorrer em diferentes graus, afetando as propriedades da quitosana obtida, como sua solubilidade. Com o aumento do grau de desacetilação, a quitosana passa a ser solúvel em meio ácido pela protonação dos grupos amino (Figura 5), aumentando a interação com solventes polares.

Figura 4 - Reação de desacetilação alcalina parcial da quitina formando um copolímero composto por quitina e quitosana.



Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 5 - Mecanismo de protonação do grupo amino da quitosana.



Fonte: elaborado pelo autor.

Por ser um polímero biocompatível, solúvel em meio aquoso ácido e de fácil obtenção, a quitosana atrai o interesse da indústria de alimentos na utilização como clarificante de bebidas e embalagens (Chen *et al.*, 2023), da área farmacêutica na distribuição e liberação de fármacos (Ali; Ahmed, 2018) e da área biomédica (Andonegi *et al.*, 2020; Zhang *et al.*, 2023). Além disso, a quitosana é também utilizada em biocatálise e na formação de nanopartículas metálicas (Aranaz *et al.*, 2021).

Na proteção anticorrosiva, revestimentos a base de quitosana vem sendo pesquisados de forma crescente para diferentes substratos metálicos como magnésio (de Y. Pozzo *et al.*, 2018; Wang *et al.*, 2023) e aço (Gapsari *et al.*, 2022; Gebhardt *et al.*, 2012). No entanto a utilização de revestimentos a base de quitosana para ligas de alumínio ainda é escasso (Carneiro; Tedim; Ferreira, 2015).

Por mais que a utilização da quitosana como revestimento anticorrosivo seja promissora, é necessário adotar medidas para melhorar sua proteção anticorrosiva, visto que a quitosana pode apresentar uma alta interação com a água. Essas melhorias podem ocorrer por meio de modificações estruturais na cadeia polimérica (Beraldo *et al.*, 2022; de Y. Pozzo *et al.*, 2018) e/ou funcionalizações do revestimento utilizando cargas e inibidores de corrosão (Carneiro; Tedim; Ferreira, 2015; Jian *et al.*, 2023; Wang *et al.*, 2023).

3.3.2.2.1 Influência da massa molar da quitosana em suas propriedades.

Diversas propriedades da quitosana são influenciadas diretamente pelo seu grau de desacetilação e massa molar (Lizardi-Mendoza, 2016). O efeito do grau de desacetilação tem sido extensivamente investigado, mostrando sua influência no grau de inchamento (Gupta; Jabrail, 2006), solubilidade (Aranaz *et al.*, 2021) e em suas propriedades térmicas, mecânicas e reológicas (Hamdi *et al.*, 2019; Tavares *et al.*, 2020). Além disso, é possível encontrar a sua influência na proteção anticorrosiva, onde um maior grau de desacetilação resultou em uma maior proteção devido a maior interação dos grupos amino com o substrato metálico (Maior *et al.*, 2022). A massa molar também desempenha um papel importante nas propriedades da quitosana, afetando sua solubilidade, viscosidade, permeabilidade e suas propriedades térmicas, mecânicas e biológicas (Aranaz *et al.*, 2021; Román-Doval *et al.*, 2023).

A influência da massa molar da quitosana em suas propriedades tem sido investigada em diferentes contextos, como no carregamento e liberação de fármacos (Genta; Perugini;

Pavanetto, 1998), estrutura para proliferação celular (Tangsadthakun *et al.*, 2007), engenharia de problemas de cartilagem (Zhang *et al.*, 2023), embalagem de alimentos (Bof *et al.*, 2015), revestimento de frutos pós colheita (Jongsri *et al.*, 2016; Zhang; Cao; Jiang, 2022), aplicações antifúngicas (Guo *et al.*, 2008) e antivirais (Kulikov *et al.*, 2006).

Na área da corrosão, alguns artigos descrevem a influência da massa molar de polímeros em geral no desempenho anticorrosivo quando utilizado como inibidores de corrosão, dissolvidos no meio corrosivo. Os resultados relatados na literatura não são consistentes, com estudos indicando a melhor eficiência de inibição para a menor massa molar (Solomon *et al.*, 2018), maior massa molar (Ashassi-Sorkhabi *et al.*, 2006; Umoren; Gasem, 2014), e massas molares intermediárias (Chen; Chen; Fu, 2022). Entretanto, não é encontrada na literatura a influência da massa molar da quitosana, tanto como inibidor de corrosão quanto como revestimento.

3.3.3 Inibidores de corrosão

Inibidores de corrosão podem ser definidos como substâncias que quando presentes no meio corrosivo, em concentrações adequadas, têm a capacidade de retardar a taxa de corrosão sem que a concentração dos agentes corrosivos seja alterada significativamente (Monticelli, 2018).

Os inibidores podem ser classificados de diferentes formas, podendo ser anódicos, catódicos ou mistos, fundamentado em qual semi-reação esses compostos irão agir no processo de corrosão. Outra forma de classificação é com base na interação do inibidor com metal, podendo ser classificados como inibidores de adsorção, os quais ficarão adsorvidos na superfície metálica, dificultando o processo corrosivo, e inibidores formadores de filme que formarão uma camada passiva na superfície do metal a partir de sua redução ou reação com os íons metálicos oriundos do processo corrosivo, formando um composto insolúvel ou pouco solúvel que irá precipitar na área de corrosão (McCafferty, 2010).

Diversos tipos de substâncias são utilizadas como inibidores de corrosão: compostos inorgânicos como cromatos, fosfatos, silicatos, molibidatos etc., e compostos orgânicos contendo grupos carboxílicos, aminos e hidroxilas (Vargel, 2020). No entanto, diversos inibidores de corrosão utilizados apresentam riscos à saúde humana e ao meio ambiente. Dessa forma, a busca por inibidores naturais se torna imprescindível atualmente.

3.3.3.1 Ácidos carboxílicos como inibidores de corrosão

Os ácidos carboxílicos de origem natural vêm atraindo interesse na utilização como inibidores de corrosão devido à sua baixa toxicidade, sendo uma ótima opção na substituição de inibidores nocivos à saúde e ao meio ambiente como inibidores a base de cromatos (Costa *et al.*, 2016). Esses compostos tendem a atuar como inibidores de corrosão a partir do grupo carboxílico que, ao ser desprotonado formando o ânion carboxilato, se torna capaz de se coordenar com os íons metálicos presentes no processo de corrosão (Vargel, 2020).

Xhanari e Finšgar (2019) abordam em seu artigo de revisão inibidores de corrosão orgânicos utilizados em ligas de alumínio, mostrando uma gama de possibilidades de compostos orgânicos que são utilizados como inibidores de corrosão. Dentre os inibidores investigados são citados trabalhos onde foram pesquisados diferentes ácidos carboxílicos utilizados em meio clorado, como: ácido cítrico (Müller, 2004; Solmaz *et al.*, 2008), láctico, málico, mandélico, glicólico, benzílico (Yurt; Bereket; Ogretir, 2005) e quináldico (Lamaka *et al.*, 2007).

Wysocka *et al.* (2018) investigaram os seguintes ácidos carboxílicos como inibidores de corrosão em meio básico para a liga de alumínio AA5754: ácido cítrico, maleico, succínico, málico, tartárico e tricarbálico. O estudo mostrou a eficiência desses inibidores, com destaque para os ácidos tricarbóxicos (cítrico e tricarbálico) que obtiveram os melhores resultados na proteção anticorrosiva, evidenciando a importância do número de grupos carboxílicos na proteção contra a corrosão.

Entre os ácidos naturais mencionados, alguns são ácidos carboxílicos aromáticos, como o ácido gálico, que tem sido utilizado em diversos estudos como inibidor de corrosão em diferentes substratos (Akbari *et al.*, 2024; Ali; Himdan; Ahmed, 2019; Costa *et al.*, 2016; Elsharif, 2023; Li *et al.*, 2023; Santos *et al.*, 2024). O mecanismo de ação do ácido gálico como inibidor de corrosão para ligas de alumínio é investigado computacionalmente no trabalho desenvolvido por Costa *et al.*, (2016). Nesse trabalho, os autores concluem que o ácido gálico atua por coordenação de esfera interna do grupo carboxilato com a camada de óxido de alumínio, formando uma camada de ácido gálico adsorvida na superfície. Essa camada resulta em uma barreira contra a transferência de elétrons, inibindo a reação catódica de redução do oxigênio.

3.3.4 Revestimentos inteligentes

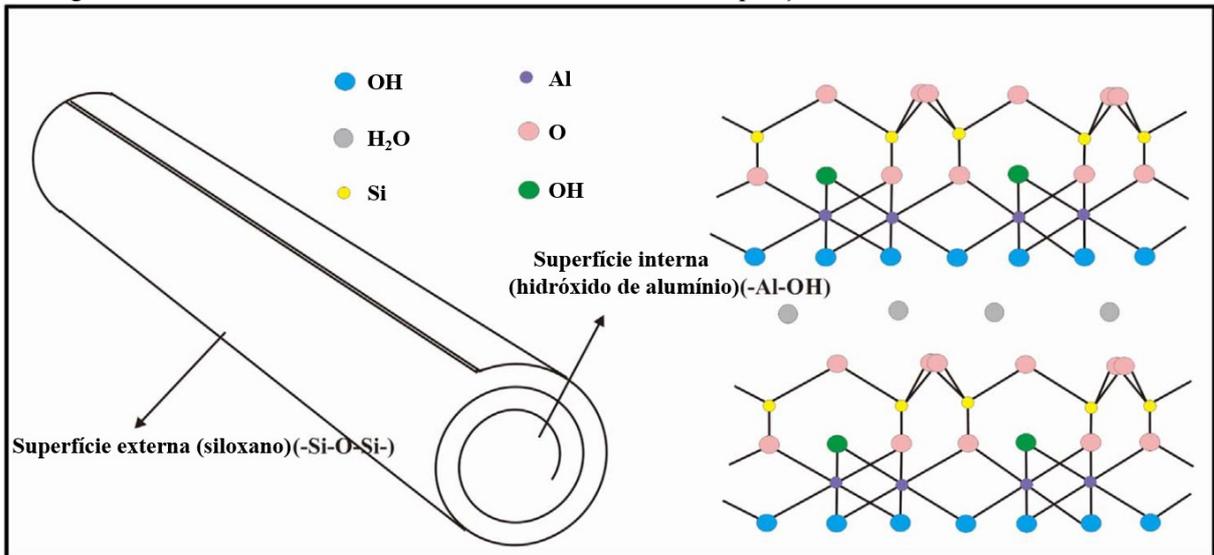
Diversas vezes, a utilização de apenas um método de proteção anticorrosiva não oferece proteção suficiente devido a falhas que podem ocorrer. Como por exemplo, defeitos no revestimento polimérico que acabam aumentando a suscetibilidade de permeação de íons agressivos até o metal, ou a alta solubilidade de alguns inibidores de corrosão em água, que podem ser facilmente retirados do substrato metálico se não estiverem protegidos. Dessa forma, busca-se complementar a proteção anticorrosiva utilizando diferentes métodos.

Uma forma de combinar esses diferentes métodos pode ser através do desenvolvimento de revestimentos inteligentes. Revestimentos inteligentes são capazes de se recuperar e agir no processo corrosivo a partir de um estímulo, como mudanças no pH, na temperatura, choques mecânicos etc. (Cui *et al.*, 2020; Zahidah *et al.*, 2017b). Esse tipo de revestimento geralmente é composto por uma matriz polimérica, na qual nanorreservatórios contendo inibidores de corrosão são dispersos, propiciando uma liberação controlada do inibidor no local da corrosão.

Cui *et al.*, (2020) apresenta em seu artigo de revisão a eficácia dos revestimentos inteligentes, aumentando a proteção e a vida útil dos revestimentos, e aponta problemas como a presença de nanorreservatórios que liberam o inibidor precocemente, tornando-se vazios e podendo propiciar um caminho de permeação de agentes corrosivos até o metal. O artigo também mostra diferentes nanorreservatórios que são utilizados, como: materiais mesoporosos de sílica, LDH, nanotubos de dióxido de titânio, carbonato de cálcio e nanotubos de haloisita.

Haloisita é uma argila mineral do grupo dos aluminossilicatos denominados caulim. O nanotubo de haloisita consiste em uma folha com duas superfícies de composição diferentes enrolada. A superfície interna é composta de hidróxido de alumínio ($\text{Al}(\text{OH})_3$) e a superfície externa do nanotubo é composta de siloxano (Si-O-Si), gerando uma carga levemente negativa no seu exterior e levemente positiva no seu interior (Figura 6) (Zahidah *et al.*, 2017b). A haloisita apresenta ótimas propriedades que a tornam atraentes na utilização como nanorreservatórios, como: grande área superficial, alta taxa de carregamento, capacidade de manter os inibidores até que haja um gatilho, alta porosidade e dispersabilidade, além de ser biocompatível e não tóxica (Kamble *et al.*, 2012). Dessa forma, ela é amplamente empregada no desenvolvimento de revestimentos inteligentes (Abdullayev; Lvov, 2011; Khan *et al.*, 2020; Shchukin *et al.*, 2008; Zahidah *et al.*, 2017a).

Figura 6 - Estrutura dos nanotubos de haloisita, indicando a composição interna e externa dos nanotubos.



Fonte: Adaptado de Zahidah *et al.* (2017)

Diversos polímeros podem ser utilizados como matriz na produção de revestimentos inteligentes dependendo da sua aplicação. Carneiro, Tedim e Ferreira (2015) apresentam em seu artigo de revisão o potencial da aplicação da quitosana em revestimentos inteligentes. Os autores destacam a capacidade da quitosana agir como reservatório para espécies ativas, a boa capacidade de formação de filme e funcionalização de sua estrutura. Contudo também constatam que a utilização da quitosana em aplicações de alto desempenho ainda não havia sido alcançada por não oferecer o nível de proteção suficiente.

Santos *et al.*, (2024) desenvolveu em seu trabalho um revestimento inteligente a base de quitosana, utilizando LDH como nanorreservatório e ácidos naturais como inibidores de corrosão para a proteção da liga de magnésio AZ31. Nesse trabalho o mecanismo de liberação pelo aumento do pH, ocasionado pela corrosão do magnésio foi comprovado e, dentre os ácidos selecionados, o ácido gálico apresentou melhor desempenho anticorrosivo.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS

As quitosanas de diferentes massas molares foram obtidas da Sigma-Aldrich, com valores de massas molares indicadas pelo fabricante de 50 a 190 kDa para a quitosana de baixa massa molar, 190 a 310 kDa para a quitosana de média massa molar e 310 a 375 kDa para a quitosana de alta massa molar. O ácido acético glacial 99,8% e o ácido clorídrico P.A. foram obtidos da Sigma-Aldrich, ácido fosfórico P.A. 85% da Vetec, hidróxido de sódio 99,5% da Neon, cloreto de sódio 99% da Neon, etanol 99,8% da Neon, nanotubos de haloisita da Sigma-Aldrich. O ácido gálico 97,5 – 102,5% e o ácido vanílico 97% foram obtidos da Sigma-Aldrich. As ligas de alumínio AA2024-T3 com dimensões de 30 x 30 cm e composição de 93,5% de Al, 4,5% de Cu, 1,5% de Mg e 0,5% de Mn foram obtidas da Sigma-Aldrich.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DA MASSA MOLAR E GRAU DE DESACETILAÇÃO DAS QUITOSANAS

A massa molar viscosimétrica média das quitosanas (M_v) foi medida utilizando um viscosímetro Schott AVS 350 com diâmetro de 0,75 mm em temperatura controlada de 25 °C. Para a construção das curvas foram utilizadas cinco soluções com concentrações variando entre 0,2 e 1,0 g L⁻¹. Para cada solução, a quitosana foi solubilizada em tampão acetato (0,3 mol L⁻¹ de CH₃COOH + 0,2 mol L⁻¹ de CH₃COONa) e em seguida, as impurezas foram filtradas em peneira metálica de aço inoxidável com abertura de 90 µm. As impurezas foram pesadas e descontadas para cálculo da concentração final das soluções. Para cada solução, os valores do tempo de escoamento foram medidos em triplicata, incluindo o solvente.

O grau de desacetilação das quitosanas foi obtido por titulação potenciométrica, utilizando uma solução de NaOH 0,1 mol L⁻¹ como agente titulante. A massa molar viscosimétrica e o grau de desacetilação, estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 - Especificação da massa molar e grau de desacetilação das quitosanas utilizadas.

Quitosana	Faixa de massa molar	Grau de desacetilação
Baixa MM	115 kDa	70,6 %
Média MM	264 kDa	70,8 %
Alta MM	312 kDa	71,2 %

Fonte: De autoria própria.

4.3 PREPARO DAS LIGAS DE ALUMÍNIO AA2024-T3

As ligas de alumínio foram cortadas em pedaços de dimensões 5 x 2,5 x 0,25 cm e lixadas em politriz da marca Struers modelo DP-10 utilizando lixas d'água com granulometria de 100 a 1200 em velocidade de 300 rpm. As ligas então foram imersas em álcool etílico 99,8% e levadas ao ultrassom durante 10 minutos, após isso as ligas foram secas em estufa à 150 °C. Para realizar a anodização, as ligas foram expostas inicialmente à uma solução de NaOH 1 mol L⁻¹ durante 1 min. Após esse processo, as ligas foram imersas em solução de ácido fosfórico 10 % e foi aplicado uma tensão de 12 V durante 30 min.

4.4 PREPARO DOS REVESTIMENTOS DE QUITOSANA PURA

Inicialmente uma solução de 1% (m/v) de quitosana foi preparada em ácido acético 1% (v/v) e filtrada em peneira metálica de aço inoxidável com abertura de 90 µm. Então, 1 mL dessa solução foi depositada na superfície da liga anodizada, e utilizando um bastão de vidro com separadores e controle de altura, foi retirado o excesso de solução da superfície, padronizando a espessura do revestimento. As ligas revestidas foram secas lentamente a 40 °C por 6 h e finalizadas secando em estufa a vácuo a 90 °C durante a noite.

4.5 DESENVOLVIMENTO DOS REVESTIMENTOS INTELIGENTES

Inicialmente os nanotubos de haloisita foram modificados por ativação ácida para aumentar a capacidade de carregamento seguindo a metodologia de (de Abreu Pereira *et al.*, 2021). Para isso, 10 g de haloisita foram dispersas em 100 mL de uma solução de HCl 6 mol L⁻¹ e a dispersão foi agitada em agitador magnético por 2 h. Após esse tempo, a dispersão foi centrifugada e lavada com água destilada diversas vezes até alcançar o pH próximo a neutralidade. Por fim a haloisita foi seca em estufa a 100 °C.

Para a encapsulação dos inibidores nos nanotubos de haloisita, inicialmente foi preparada uma solução saturada dos inibidores em etanol 99,8% e o pH foi ajustado para 7 com o objetivo de aumentar a interação dos inibidores com o interior dos nanotubos. A haloisita modificada foi então dispersa nas soluções dos inibidores em proporção 2:1 (m/m). Essa dispersão foi mantida sob agitação magnética por 2 h e em ultrassom por 30 min. Por fim a dispersão foi mantida sob pressão reduzida durante a noite, os nanotubos carregados foram

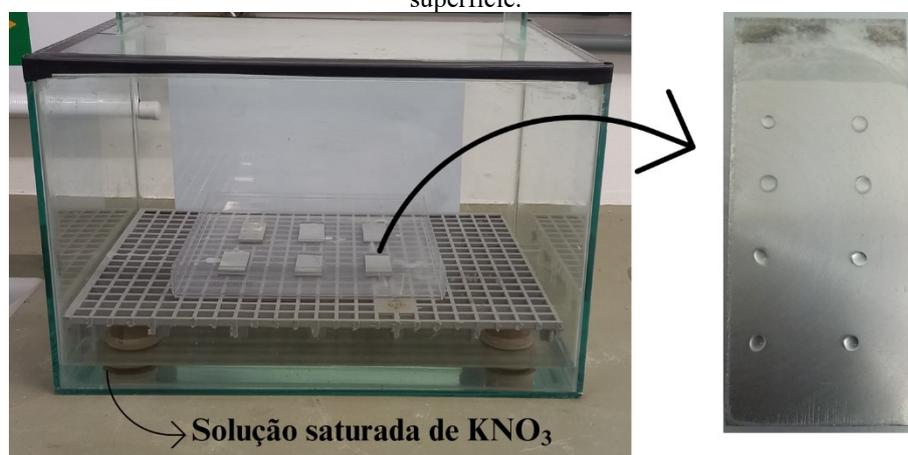
lavados 3 vezes com água deionizada e secos por liofilização em um liofilizador Edwards Micro Modulyo.

Para a aplicação dos revestimentos inteligentes sobre o metal, foi preparada uma dispersão com concentração de 0,5 % (m/v) dos nanotubos de haloisita carregados na solução de quitosana de baixa massa molar descrita no item 5.4. Essa dispersão foi mantida sob agitação em Ultraturrax modelo IKA® T25 por 5 min em uma velocidade de 14000 rpm. As ligas de alumínio anodizadas foram então revestidas com essa dispersão pelo método de imersão.

4.6 ENSAIO DE CORROSÃO EM ATMOSFERA SATURADA

O ensaio de corrosão em atmosfera saturada foi conduzido baseado no mecanismo de corrosão de um metal exposto à atmosfera, onde a principal forma de corrosão é pela deposição de aerossóis na superfície do metal. Dessa forma, foi utilizada a metodologia baseada na literatura (Glanvill, 2018; King *et al.*, 2011; Koushik *et al.*, 2021). Utilizando uma micropipeta, foram aplicadas gotas de 2 μ L de uma solução de NaCl 3,5% na superfície das amostras. As amostras foram então armazenadas em um compartimento de vidro vedado, com umidade relativa de 95% controlada por solução saturada de KNO_3 seguindo a Norma ASTM E104-20a e foram mantidas por 14 dias (Figura 7).

Figura 7 - Esquema utilizado no ensaio de corrosão em atmosfera saturada mostrando o compartimento utilizado para manter a atmosfera saturada e um enfoque na liga de alumínio com as gotas do eletrólito depositadas em sua superfície.



Fonte: De autoria própria.

4.7 MORFOLOGIA DOS REVESTIMENTOS

A espessura de todos os revestimentos e a topografia da superfície dos revestimentos inteligentes foram medidas utilizando um microscópio eletrônico de varredura JEOL modelo JSM-6390LV com uma tensão de aceleração de 8 a 10 kV. Para mensurar a espessura, lamínulas de vidro foram revestidas utilizando o mesmo procedimento das ligas de alumínio. Os revestimentos foram então retirados da lamínula, fraturados com nitrogênio líquido e condicionados nos *stubs* com o auxílio de uma fita de carbono para serem analisados. A topografia dos revestimentos de quitosana pura foi investigada utilizando um interferômetro óptico modelo Zygo NewView 7300 disponibilizado pelo Laboratório de Materiais (LabMat) da UFSC e as imagens foram analisadas pelo software MountainsMap.

4.8 ENSAIO DE ÂNGULO DE CONTATO

As medidas de ângulo de contato foram realizadas utilizando um goniômetro modelo Ramé-Hart 250. Uma gota de 5 μl de água ultrapura foi depositada na superfície das amostras e, utilizando o software ImageJ, foram realizadas medidas do ângulo de contato das gotas com a amostra. Todas as medidas foram realizadas 10 vezes para cada gota em intervalos de 1 segundo, em cinco replicatas.

4.9 INCHAMENTO DOS FILMES DE QUITOSANA

Para os testes de inchamento, que consistiram em medidas de ganho de massa por absorção de solução, foram preparados filmes de quitosana em placas de Petri, utilizando as mesmas soluções utilizadas no processo de revestimento (tópicos 4.4 e 4.5). Os filmes foram previamente secos a 40 °C por 6 horas e depois em estufa a vácuo a 90 °C durante a noite. Amostras dos filmes com área de 4 cm^2 foram imersas em solução de NaCl 3,5% e retiradas em tempos determinados. Em seguida, as amostras foram secas com papel toalha para absorver o excesso de solução na superfície dos filmes e pesadas em balança analítica. O grau de inchamento foi calculado de acordo com a Equação 1, onde S_t é o inchamento no tempo t , W_t é a massa medida no tempo t e W_0 é a massa inicial do filme. Três replicatas foram realizadas para cada condição.

$$S_t = \frac{W_t - W_0}{W_0} \times 100\% \quad (1)$$

4.10 ANÁLISE POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X (XRD)

A análise por difração de raios X foi realizada pulverizando os filmes de quitosana utilizando gral e pistilo em nitrogênio líquido. A análise foi conduzida utilizando o difratômetro de raios X θ - θ D2 Phaser (Bruker) disponibilizado pela Central de Análises do Departamento de Química da UFSC, com uma radiação de cobre $K\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), operando em uma corrente de 10 mA e voltagem de 30 kV, equipado com um detector de cintilação unidimensional LINXEYE com uma faixa de varredura de 5 a 60°.

4.11 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA (EIS)

O ensaio de impedância eletroquímica foi realizado utilizando um potenciostato PalmSens 3. No sistema foi utilizado uma célula eletroquímica impressa por manufatura aditiva em impressora 3D Creality Ender-3 composta de ABS com um modelo desenvolvido pelo laboratório de pesquisa GScorr. Na célula, uma área de 2 cm² da liga a ser analisada foi exposta à solução de NaCl 3,5%, atuando como eletrodo de trabalho. Como eletrodo de referência foi utilizado eletrodo de Ag/AgCl e como contra eletrodo, um bastão de grafite. Os ensaios foram realizados após 0,5 h, 24 h e 7 dias de exposição para a quitosana pura e para os revestimentos inteligentes, foi analisado um tempo total de 20 dias. Na análise, foi aplicado um potencial senoidal de corrente alternada em uma faixa de frequência de 100 kHz a 10 mHz com amplitude de 10 mV em relação ao potencial de circuito aberto.

4.12 ANÁLISE DO GRAU DE CARREGAMENTO DOS NANOTUBOS

O grau de carregamento dos nanotubos foi analisado por termogravimetria utilizando o equipamento de TGA modelo TGA-50 da marca Shimadzu disponibilizado pela Central de Análises do Departamento de Química da UFSC. Foi utilizado aquecimento de 10 °C min⁻¹ até uma temperatura de 800 °C em fluxo de nitrogênio de 50 mL min⁻¹ e célula de platina.

4.13 TESTE DE LIBERAÇÃO DOS INIBIDORES

O teste de liberação dos inibidores foi conduzido mantendo sob agitação magnética uma dispersão dos nanotubos de haloisita carregados com ácido vanílico e gálico com concentração de 0,5% (m/v) em 100 mL de água deionizada em diferentes pHs (3, 7 e 11). Foram retiradas alíquotas de 1,5 mL após 10 min de agitação e depois a cada 30 min por um tempo total de 180

min, e uma última alíquota foi retirada após 24 h. Cada alíquota foi centrifugada e o sobrenadante foi reservado a fim de ser analisado por espectrofotometria UV em um espectrofotômetro Agilent Cary 60, disponibilizado pelo Laboratório de Biossensores (LaBios) do Departamento de Química da UFSC. As alíquotas retiradas dos nanotubos contendo ácido gálico foram diluídas 5x e foi analisada a banda localizada em 270 nm. Para os nanotubos contendo ácido vanílico, as alíquotas foram diluídas 4x e a banda localizada em 260 nm foi analisada.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 PARTE A - INFLUÊNCIA DA MASSA MOLAR DA QUITOSANA NA PROTEÇÃO ANTICORROSIVA

Nesta primeira parte do estudo, foi investigada a influência da massa molar da quitosana para identificar a que oferece melhor proteção anticorrosiva. Para isso foram utilizadas quitosanas de três massas molares, sendo caracterizadas como baixa massa molar (LMW), média massa molar (MMW) e alta massa molar (HMW).

5.1.1 Caracterização da massa molar das quitosanas

Para caracterizar as massas molares das quitosanas, foi utilizado o método por viscosimetria. Para isso, foram construídas curvas a partir da viscosidade reduzida em função da concentração da solução de quitosana. Os tempos de escoamento utilizados na obtenção da viscosidade reduzida são mostrados no Apêndice A. A viscosidade intrínseca ($[\eta]$) foi obtida pelo coeficiente linear das curvas plotadas e a massa molar viscosimétrica média (M_v) foi calculada pela equação de Mark-Howink-Sakurada (Equação 2). Os parâmetros utilizados para sua obtenção foram $k = 0,074 \text{ mL g}^{-1}$ e $a = 0,76$ (Hasan *et al.*, 2022). Para cada curva, o ponto mais discrepante foi removido, porém a M_v não variou mais que 45 kDa.

$$[\eta] = kM_v^a \quad (2)$$

Na Tabela 2 é mostrado os valores da concentração ajustada das soluções de quitosana de baixa massa molar, descontando as impurezas encontradas no momento da filtração e a viscosidade reduzida obtida pelos tempos de escoamento de cada solução em relação ao tempo

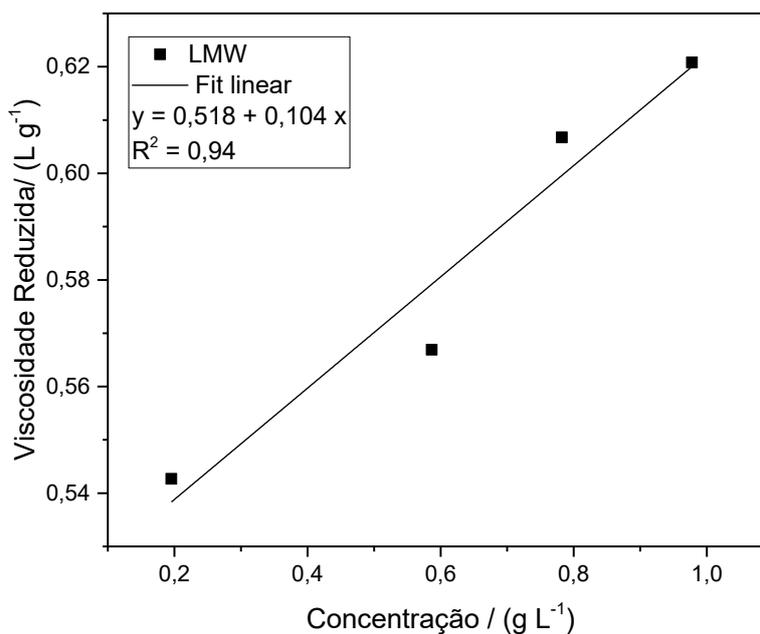
de escoamento do solvente puro. Na Figura 8 é mostrado o gráfico obtido da viscosidade reduzida em função da concentração ajustada. Foi obtido um coeficiente de correlação de 0,93 e a partir do coeficiente linear da curva e da Equação 2, foi obtido uma massa molar viscosimétrica média de 115 kDa para a quitosana de baixa massa molar. O valor obtido se encontra dentro da faixa de massas molares indicado pelo fabricante (50 - 190 kDa).

Tabela 2 – Valores da concentração ajustada após descontar a massa das impurezas e a viscosidade reduzida calculada para a quitosana de baixa massa molar.

Concentração / g L ⁻¹	Concentração ajustada/ g L ⁻¹	Viscosidade reduzida / L g ⁻¹
0,2	0,195	0,543
0,4	0,391	0,609
0,6	0,587	0,567
0,8	0,782	0,607
1,0	0,978	0,621

Fonte: De autoria própria.

Figura 8 - Curva da viscosidade reduzida em função da concentração de quitosana LMW com um ajuste linear utilizado para calcular a massa molar viscosimétrica média.



Fonte: De autoria própria.

De forma análoga ao realizado na quitosana de baixa massa molar, a Tabela 3 e a Figura 9 mostram os dados calculados da viscosidade reduzida das soluções de quitosana de média massa molar e o gráfico dos valores plotados, respectivamente. É possível observar um maior erro associado aos valores obtidos que refletem em um baixo coeficiente de correlação ($R^2 =$

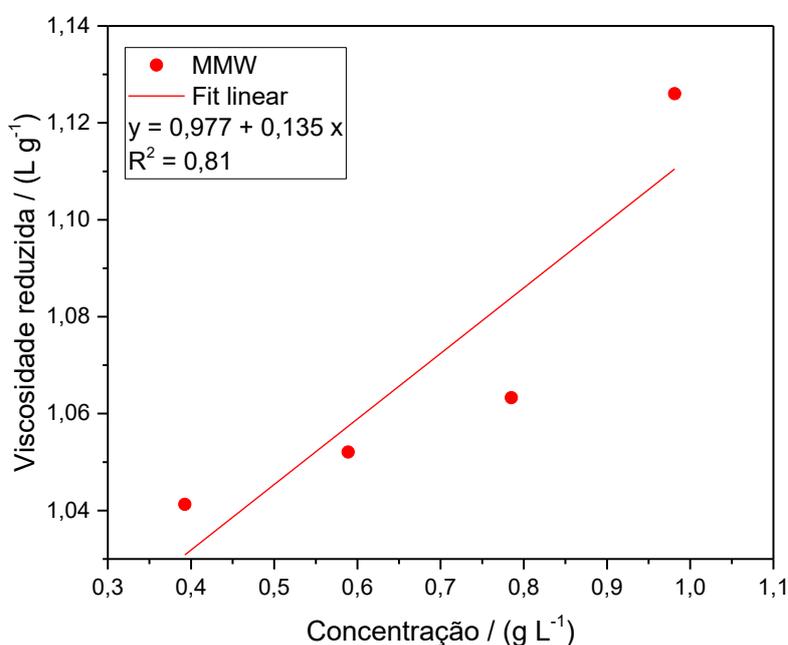
0,81). Aplicando a Equação 2, é obtido a massa molar viscosimétrica média de 264 kDa para MMW, ficando dentro do valor estipulado de 190 a 310 kDa.

Tabela 3 - Valores da concentração ajustada após descontar a massa das impurezas e a viscosidade reduzida calculada para a quitosana de média massa molar.

Concentração / g L ⁻¹	Concentração ajustada / g L ⁻¹	Viscosidade reduzida / L g ⁻¹
0,2	0,196	1,045
0,4	0,392	1,041
0,6	0,589	1,050
0,8	0,785	1,060
1,0	0,981	1,120

Fonte: De autoria própria.

Figura 9 - Curva da viscosidade reduzida em função da concentração de quitosana MMW com um ajuste linear utilizado para calcular a massa molar viscosimétrica média.



Fonte: De autoria própria.

Por fim, na Tabela 4 e na Figura 10 são mostrados os dados referentes a quitosana de alta massa molar. Foi observado um coeficiente de correlação similar ao obtido para a quitosana de baixa massa molar ($R^2 = 0,93$) e uma massa molar viscosimétrica média de 312 kDa, estando também dentro dos valores estipulados (310 – 375 kDa).

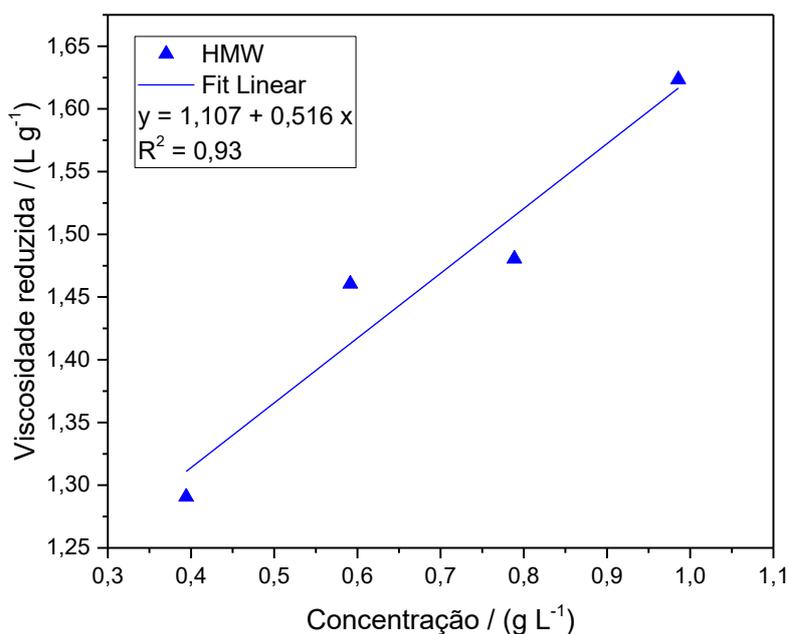
Tabela 4 - Valores da concentração ajustada após descontar a massa das impurezas e a viscosidade reduzida calculada para a quitosana de alta massa molar.

Concentração / g L ⁻¹	Concentração ajustada / g L ⁻¹	Viscosidade reduzida / L g ⁻¹
----------------------------------	---	--

0,2	0,197	1,361
0,4	0,394	1,291
0,6	0,591	1,460
0,8	0,789	1,480
1,0	0,986	1,624

Fonte: De autoria própria.

Figura 10 - Curva da viscosidade reduzida em função da concentração de quitosana HMW com um ajuste linear utilizado para calcular a massa molar viscosimétrica média.



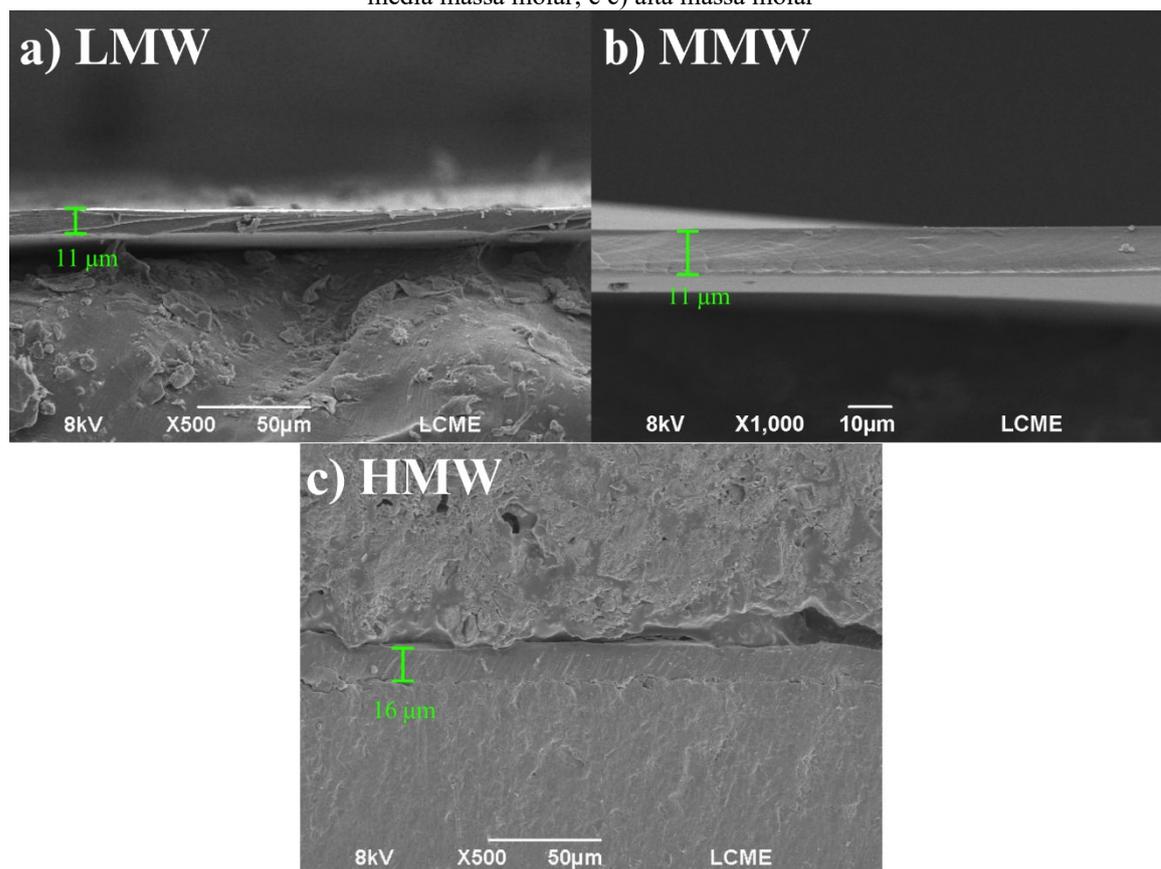
Fonte: De autoria própria.

5.1.2 Morfologia dos revestimentos

5.1.2.1 Espessura dos revestimentos

A espessura dos revestimentos foi investigada por microscopia eletrônica de varredura, uma vez que a espessura pode influenciar as propriedades de barreira do revestimento (Bandeira *et al.*, 2017). A Figura 11 mostra a espessura dos revestimentos de quitosana com diferentes massas molares. É possível observar na Figura 11a e Figura 11b que a espessura dos revestimentos de quitosana com peso molecular baixo e médio são iguais ($11 \mu m$). Na Figura 11c o revestimento de quitosana de alta massa molar apresentou maior espessura ($16 \mu m$). Em geral, os revestimentos apresentaram homogeneidade na espessura.

Figura 11 - Imagens de SEM mostrando a espessura do revestimento de quitosana de a) baixa massa molar; b) média massa molar; e c) alta massa molar



Fonte: De autoria própria.

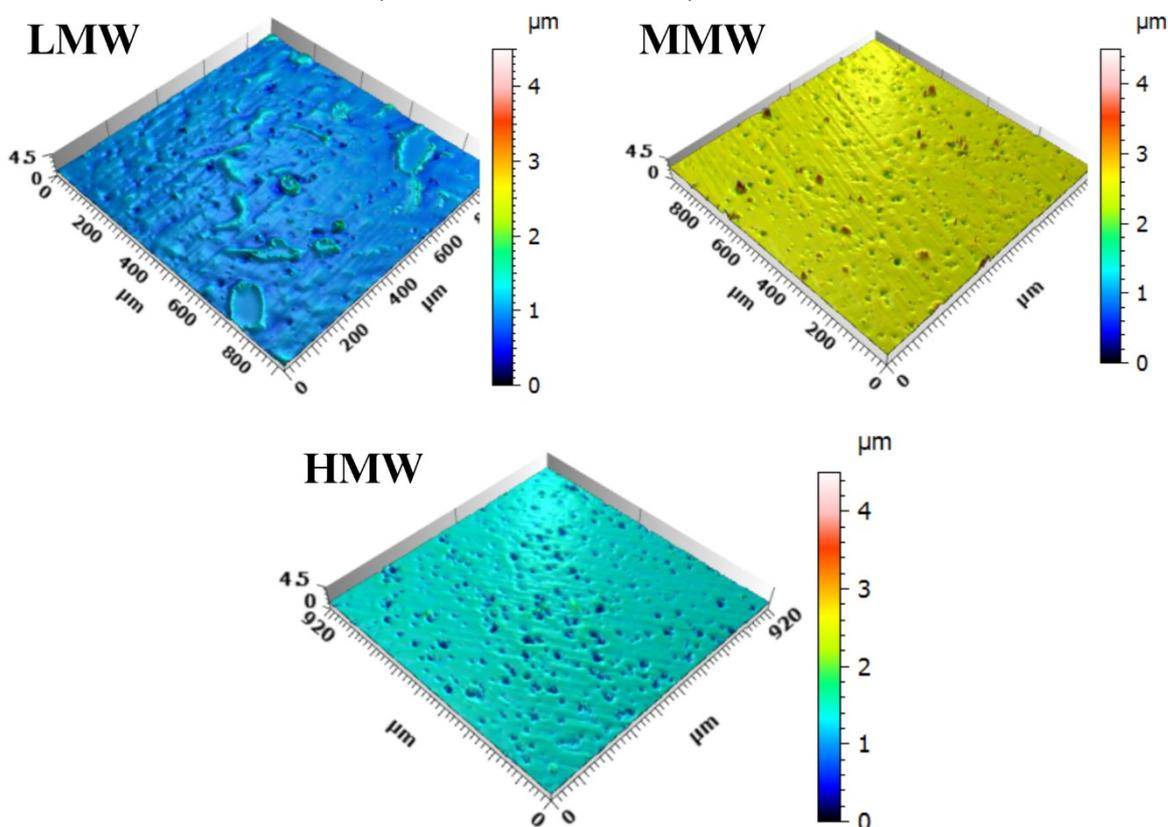
5.1.2.2 Topografia dos revestimentos

A morfologia dos revestimentos é um fator importante na proteção anticorrosiva, uma vez que uma superfície lisa e sem poros atua de forma mais eficaz como barreira. A morfologia dos revestimentos preparados foi investigada por interferometria. Na Figura 12 são mostradas imagens representativas da morfologia das superfícies dos revestimentos de quitosana. É possível observar que a quitosana de alta massa molar apresenta uma maior densidade de poros e poros com maior diâmetro em comparação com a quitosana de baixa massa molar. Esses poros criam caminhos, permitindo que espécies corrosivas se difundam até o metal, o tornando suscetível à corrosão.

Além disso, o parâmetro S_{vk} , que descreve a profundidade média dos poros foi investigado, obtendo valores de 0,123 μm para a LMW, 0,161 μm para a MMW e 0,270 μm para a HMW. Foi observado que com o aumento da massa molar, houve um aumento na profundidade dos poros podendo ser consequência da diferença de viscosidade das soluções de quitosana com diferentes massas molares. Uma alta viscosidade da solução restringe o

movimento das cadeias poliméricas que tenderiam a ocupar o espaço vazio dos poros formados durante a evaporação do solvente, sendo assim, poros mais profundos são formados.

Figura 12 - Rugosidade dos revestimentos de quitosana com diferentes massas molares obtido por interferometria. As escalas de cores estão relacionadas a cada imagem de forma independente. LMW: baixa massa molar; MMW: média massa molar; HMW: alta massa molar.

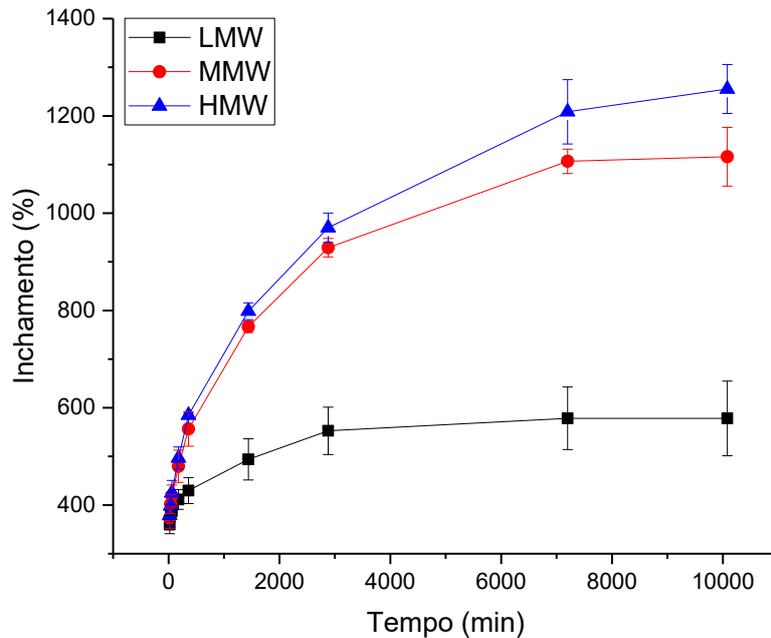


Fonte: De autoria própria.

5.1.3 Inchamento dos filmes de quitosana com diferentes massas molares

A análise de inchamento foi realizada com o objetivo de avaliar a permeação do eletrólito nos filmes de quitosana de diferentes massas molares. A Figura 13 mostra o grau de inchamento obtido para os filmes de quitosana durante sete dias de imersão. Foi observado que, com o aumento da massa molar de quitosana, o inchamento também aumentou (603% para LMW, 1132% para MMW e 1276% para HMW). Resultados semelhantes foram encontrados por Tangsadthakun *et al.*, (2007), que relatam que a quitosana de baixa massa molar apresentou menor inchamento em solução de PBS após 24 h de imersão. Os altos valores de inchamento obtidos ocorreram em virtude da forte interação da água com os grupos hidroxila e grupos amino presentes na estrutura da quitosana.

Figura 13 – Grau de inchamento das quitosanas de baixa massa molar (LMW); média massa molar (MMW) e alta massa molar (HMW).



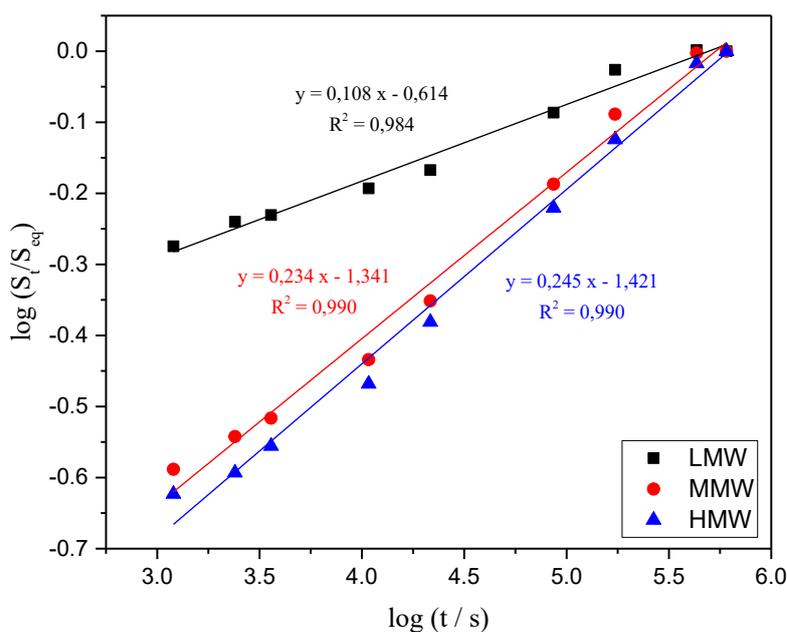
Fonte: De autoria própria.

Para determinar os mecanismos de difusão nos filmes de quitosana, foi aplicado o modelo proposto por Korsmeyer-Peppas (Equação 3).

$$\frac{S_t}{S_{eq}} = kt^n \quad (3)$$

Onde S_t é o inchamento no tempo t ; S_{eq} é o inchamento no equilíbrio; k é a constante cinética; t é o tempo de imersão; e n é o expoente de difusão. A partir da linearização da Equação 3 foi possível obter o expoente de difusão (n) para cada filme de quitosana com diferentes massas molares (Figura 14). Com base nos expoentes de difusão obtidos, é possível descrever o mecanismo de difusão predominante como Quasi-Fickiano ($n < 0,5$) para todas as amostras, indicando que o processo de difusão ocorre preferencialmente através dos poros do filme polimérico (Jasso-Gastinel, 2017). Além disso, a quitosana de baixa massa molar apresentou menor expoente de difusão (0,108) em comparação à quitosana de médio (0,234) e alto peso molecular (0,245), indicando poros menores no filme de quitosana LMW, corroborando com os resultados obtidos por interferometria óptica.

Figura 14 - Curva de linearização da equação de Korsmeyer-Peppas aplicada à análise de inchamento de filmes de quitosana



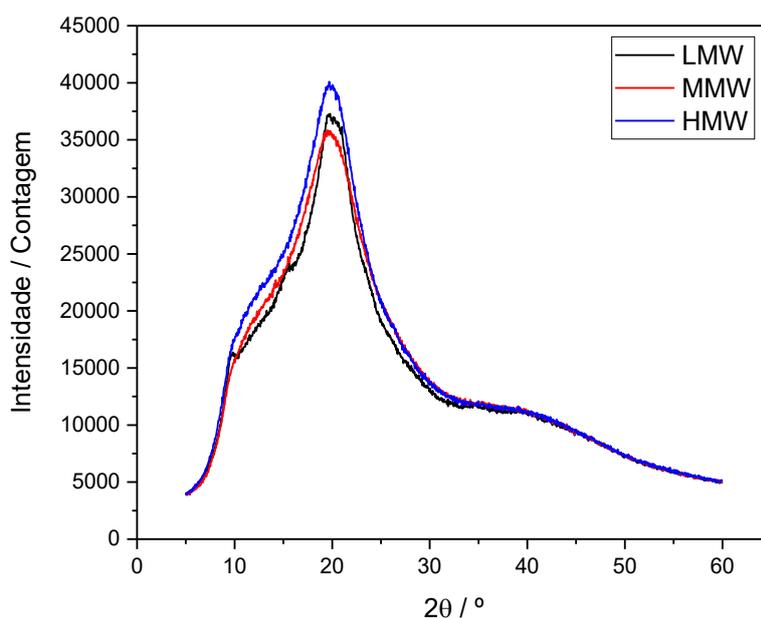
Fonte: De autoria própria.

A análise de inchamento está relacionada à interação entre o filme polimérico com a solução em que está imerso. Trabalhos encontrados na literatura relatam que o grau de inchamento do revestimento está diretamente relacionado ao seu desempenho anticorrosivo, sendo que um menor grau de inchamento resulta em uma maior proteção contra a corrosão (Beraldo *et al.*, 2022; de Y. Pozzo *et al.*, 2018). Era esperado que a quitosana de alta massa molar apresentasse menor grau de inchamento devido ao maior grau de emaranhamentos nas cadeias poliméricas que dificultam a permeação do eletrólito, como observado na literatura para quitosana com diferentes massas molares em meios de pH neutro (Gupta; Jabrail, 2006; Khlibsuwan; Pongjanyakul, 2016) e para outros polímeros como o poli(óxido de etileno) (Haryanto *et al.*, 2014). Já em meios ácidos, Khlibsuwan & Pongjanyakul (2016) relataram em seu trabalho que quando a quitosana é exposta a um meio ácido, a alta massa molar apresenta maior inchamento devido a uma maior proporção de grupos amina na cadeia longa que, quando protonados, aumenta o raio de hidratação da cadeia polimérica.

A cristalinidade é um fator importante que pode influenciar o inchamento dos polímeros (Taghizadeh; Davari, 2006). A quitosana é um polímero semicristalino que apresenta picos típicos em aproximadamente 10 e 20 graus (Dey *et al.*, 2016; Morsy *et al.*, 2019). Entretanto, o

padrão de difração de DRX observado é típico para quitosana amorfa (Figura 15) (Podgorbunskikh *et al.*, 2022). A ausência de cristalinidade pode ocorrer devido à quitosana ser solubilizada em meio ácido, fazendo com que o grupo amino das cadeias poliméricas seja protonado, causando uma repulsão entre essas cadeias e dificultando sua organização. Dessa forma, a cristalinidade não foi um fator crucial nos resultados de inchamento observados.

Figura 15 - Espectro de DRX dos filmes de quitosana com diferentes massas molares.



Fonte: De autoria própria.

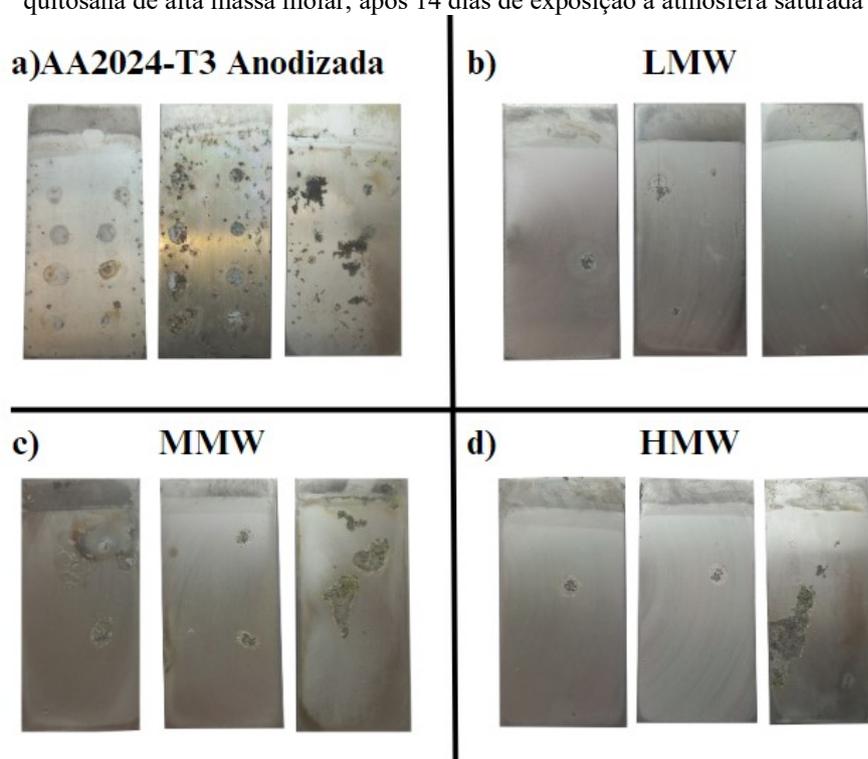
5.1.4 Corrosão em atmosfera saturada

O ensaio de corrosão em atmosfera saturada foi realizado com base no mecanismo de corrosão de um metal exposto à atmosfera, onde a principal forma de corrosão está relacionada à condensação de aerossóis na superfície do metal. Na Figura 16a são mostradas as amostras anodizadas da liga AA2024-T3 sem revestimento expostas à atmosfera saturada por 14 dias. A formação de produtos de corrosão foi observada nas áreas onde a gota foi depositada devido à porosidade da camada de óxido formada, que permite a permeação do eletrólito ao metal. A corrosão localizada também foi observada em áreas onde não ocorreu deposição de gotas, principalmente próximo às bordas das placas, causada pela condensação da atmosfera saturada.

Na Figura 16b mostra o aspecto das amostras revestidas com quitosana LMW após o tempo de exposição. Apenas alguns sinais de corrosão podem ser observados onde as gotas

foram depositadas. Diferentemente do observado nas amostras anodizadas, não foi observada corrosão localizada por condensação próxima às bordas, indicando boa proteção anticorrosiva. As Figura 16c e Figura 16d apresentam as amostras revestidas com quitosana de média e alta massa molar, respectivamente, após 14 dias de exposição. Para essas amostras foi observado um desempenho inferior na proteção anticorrosiva quando comparado com a quitosana de baixa massa molar. Esse pior desempenho é evidenciado por um maior número de sinais de corrosão na superfície do metal, principalmente na superfície da amostra revestida com quitosana de média massa molar. Como esperado, com base nos resultados de morfologia e inchamento, a quitosana de baixa massa molar apresentou o melhor desempenho devido ao menor número de poros e menor interação com o eletrólito.

Figura 16 - Aspecto das amostras da liga AA2024-T3 a) anodizada sem revestimento; b) Revestida com quitosana de baixa massa molar; c) Revestida com quitosana de média massa molar; e d) Revestida com quitosana de alta massa molar, após 14 dias de exposição à atmosfera saturada

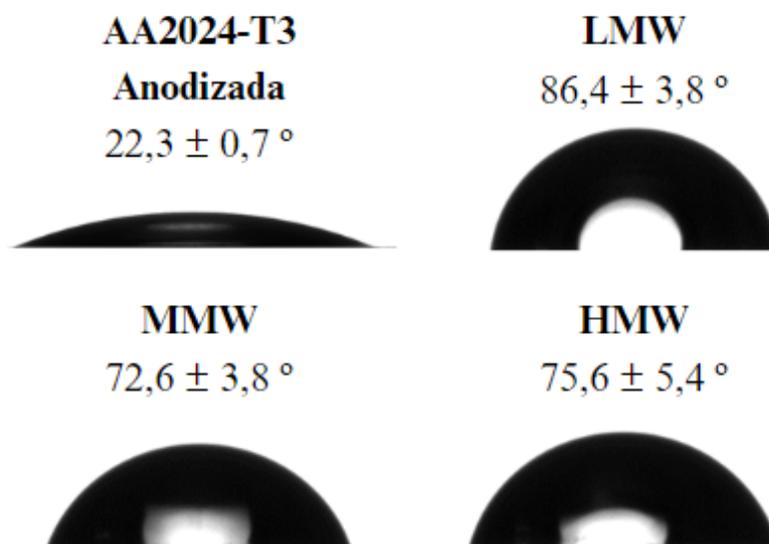


Fonte: De autoria própria.

Esta conclusão é corroborada pela análise do ângulo de contato. Medições de ângulo de contato foram realizadas para investigar a diferença na hidrofobicidade dos revestimentos de quitosana com diferentes massas molares. A Figura 17 mostra os valores médios do ângulo de contato obtidos para os três revestimentos de quitosana e a liga AA2024-T3 não revestida. Foi observada uma diferença significativa no ângulo de contato da quitosana de baixa massa molar

em relação às demais, evidenciando menor interação do revestimento com a água. Estes resultados estão diretamente relacionados com a proteção anticorrosiva, onde uma menor interação com a água resulta numa melhor proteção de barreira do revestimento.

Figura 17 – Formatos das gotas e valores do ângulo de contato para a liga anodizada sem revestimento e revestida com as quitosana de diferentes massas molares.



Fonte: De autoria própria.

5.1.5 Espectroscopia de Impedância eletroquímica (EIS)

A espectroscopia de impedância eletroquímica é uma técnica amplamente utilizada para avaliar o desempenho anticorrosivo de revestimentos, onde valores de impedância mais elevados implicam em maior proteção contra corrosão.

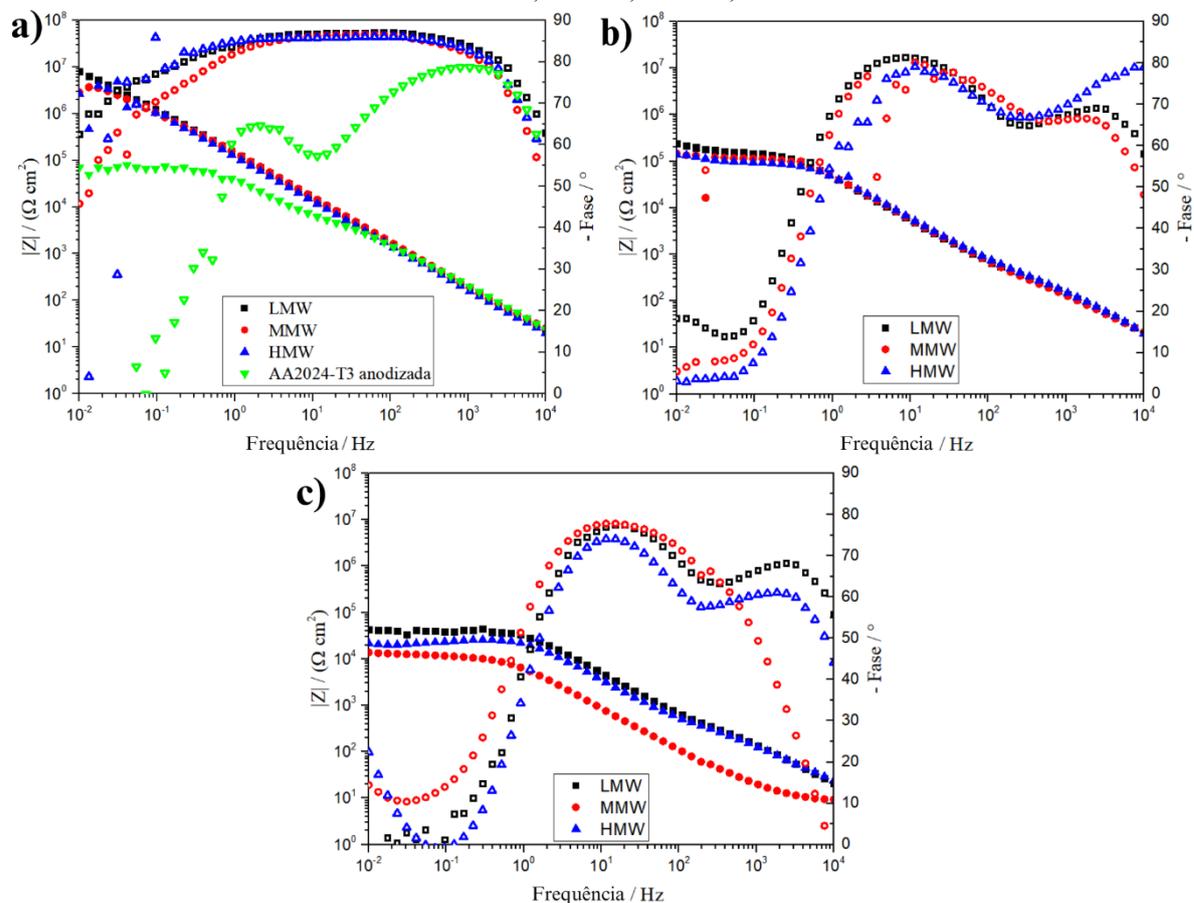
É mostrado na Figura 18a o gráfico de Bode dos revestimentos de quitosana com diferentes massas molares após um tempo de imersão de 0,5 h. O gráfico de Bode mostra um comportamento capacitivo para todos os revestimentos, indicado pela inclinação da curva do módulo da impedância em função da frequência e pelo ângulo de fase próximo a -90° . Esse comportamento capacitivo ocorre pela presença do revestimento polimérico que atua como um isolante entre dois materiais condutores, sendo eles, o metal e o eletrólito. Observa-se também que os valores de impedância para todas as amostras se sobrepuseram, atingindo um módulo de impedância máximo ($|Z|_{\max} \approx 10^7 \Omega \text{ cm}^2$).

Após 24 h de exposição (Figura 18b), é observada uma alteração na inclinação da curva, indicando perda do caráter capacitivo do revestimento. Essa mudança é causada pela permeação do eletrólito no filme, fazendo com que o revestimento conduza cargas, comprometendo sua

proteção anticorrosiva. Além disso, a impedância de todos os revestimentos diminuiu para valores de $\approx 10^5 \Omega \text{ cm}^2$. Essa diminuição no módulo de impedância é causada pela permeação do eletrólito no revestimento, o que compromete sua proteção anticorrosiva.

Após 7 dias de imersão (Figura 18c), o módulo de impedância decaiu para uma faixa de 10^4 a $10^5 \Omega \text{ cm}^2$. É possível notar uma pequena diferença na impedância dos revestimentos, demonstrando um maior desempenho da quitosana de baixa massa molar na proteção anticorrosiva. Esta diferença em $|Z|_{\text{max}}$ está associada ao tempo de permeação do eletrólito no revestimento, uma vez que a impedância inicial foi a mesma para todos os revestimentos e a maior diferença nos valores de $|Z|_{\text{max}}$ é observada após uma semana, indicando menor interação da quitosana de baixa massa molar com o eletrólito.

Figura 18 - Gráficos de Bode dos revestimentos de quitosana com diferentes massas molares após um tempo de imersão de a) 0,5 h, b) 24 h e c) 7 dias.

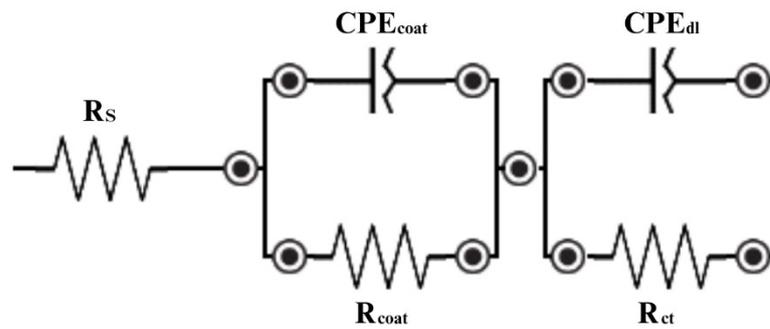


Fonte: De autoria própria.

A diferença no desempenho dos revestimentos pode ser mais bem observada com base nos parâmetros obtidos no processo de ajuste dos circuitos equivalentes. Esses valores estão apresentados na Tabela 5 e Tabela 6, já os gráficos de Bode com as curvas de ajuste são

mostradas no Apêndice B. Para todas as curvas, o ajuste foi realizado com o circuito elétrico equivalente mostrado na Figura 19, onde R_s , R_{coat} e R_{ct} é a resistência da solução, do revestimento e do processo de transferência de carga, respectivamente. O CPE representa um capacitor imperfeito e sua impedância é descrita pela Equação 4, onde i é a unidade imaginária ($\sqrt{-1}$), ω é a frequência angular e Q é a capacitância do elemento quando $n = 1$ (Versteg *et al.*, 2024). Assim, o CPE_{coat} está relacionado ao revestimento enquanto o CPE_{dl} está relacionado à dupla camada elétrica.

Figura 19 - Circuito elétrico equivalente utilizado para o ajuste de dados de EIS



Fonte: De autoria própria.

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Q(\omega i)^n} \quad (4)$$

Pode-se observar na Tabela 5 e Tabela 6 que, após 7 dias, a resistência do revestimento (R_{coat}) diminui de $5,0 \times 10^7 \Omega \text{ cm}^2$ para $4,1 \times 10^4 \Omega \text{ cm}^2$ para a quitosana de baixa massa molar; de $9,9 \times 10^6 \Omega \text{ cm}^2$ para $6,1 \times 10^3 \Omega \text{ cm}^2$ para a quitosana de média massa molar e de $9,0 \times 10^6 \Omega \text{ cm}^2$ para $2,6 \times 10^4 \Omega \text{ cm}^2$ para HMW. O valor superior de R_{coat} obtido para LMW, tanto após 30 min como após 7 dias de exposição à solução corrosiva, indica uma propriedade de barreira superior para este revestimento. Para todos os revestimentos, após 7 dias de exposição o parâmetro Q_{coat} aumenta devido à permeação do eletrólito. Como o eletrólito tem constante dielétrica mais alta que o polímero, à medida que se difunde através do revestimento, a capacitância do filme aumenta (Versteg *et al.*, 2024). Também é observado que o parâmetro Q_{coat} apresenta o menor aumento para LMW (de $2,2 \times 10^{-6} \text{ S s}^n \text{ cm}^{-2}$ a $3,6 \times 10^{-6} \text{ S s}^n \text{ cm}^{-2}$), seguido da HMW (de $3,1 \times 10^{-6} \text{ S s}^n \text{ cm}^{-2}$ a $5,2 \times 10^{-6} \text{ S s}^n \text{ cm}^{-2}$) e MMW (de $2,8 \times 10^{-6} \text{ S s}^n \text{ cm}^{-2}$ a $1,4 \times 10^{-4} \text{ S s}^n \text{ cm}^{-2}$) corroborando com a capacidade de barreira superior observada para a quitosana de baixa massa molar (LMW).

Tabela 5 - Parâmetros obtidos pelo ajuste do circuito equivalente dos dados de EIS após um tempo de imersão de 0,5h

Tempo de imersão: 0,5 h			
	LMW	MMW	HMW
R_s ($\Omega \text{ cm}^2$)	9,2	11,6	10,0
R_{Coat} ($\Omega \text{ cm}^2$)	$5,0 \times 10^7$	$9,9 \times 10^6$	$9,0 \times 10^6$
Q_{Coat} ($S \text{ s}^n \text{ cm}^{-2}$)	$2,2 \times 10^{-6}$	$2,8 \times 10^{-6}$	$3,1 \times 10^{-6}$
n_{Coat}	0,97	0,94	0,99
R_{ct} ($\Omega \text{ cm}^2$)	$2,0 \times 10^6$	$1,0 \times 10^6$	$1,0 \times 10^6$
Q_{dl} ($S \text{ s}^n \text{ cm}^{-2}$)	$2,6 \times 10^{-6}$	$2,2 \times 10^{-6}$	$2,7 \times 10^{-6}$
n_{dl}	0,95	0,95	0,93
χ^2	0,0013	0,0036	0,0042

Fonte: De autoria própria.

Tabela 6 - Parâmetros obtidos pelo ajuste do circuito equivalente dos dados de EIS após um tempo de imersão de 7 dias.

Tempo de imersão: 7 dias			
	LMW	MMW	HMW
R_s ($\Omega \text{ cm}^2$)	10,0	8,9	13,7
R_{Coat} ($\Omega \text{ cm}^2$)	$4,1 \times 10^4$	$6,1 \times 10^3$	$2,6 \times 10^4$
Q_{Coat} ($S \text{ s}^n \text{ cm}^{-2}$)	$3,6 \times 10^{-6}$	$1,4 \times 10^{-4}$	$5,2 \times 10^{-6}$
n_{Coat}	0,96	0,76	0,96
R_{ct} ($\Omega \text{ cm}^2$)	$3,0 \times 10^2$	$7,4 \times 10^3$	$2,5 \times 10^2$
Q_{dl} ($S \text{ s}^n \text{ cm}^{-2}$)	$6,2 \times 10^{-6}$	$2,8 \times 10^{-5}$	$5,8 \times 10^{-6}$
n_{dl}	0,85	0,98	0,85
χ^2	0,0056	0,0055	0,0033

Fonte: De autoria própria.

A diferença na impedância dos revestimentos ao longo do tempo pode ser relacionada à cinética de inchamento. Nas primeiras medições de inchamento, todas as quitosanas apresentam uma cinética de absorção de água semelhante e um comportamento semelhante nas análises de impedância, caracterizada pela sobreposição dos gráficos de Bode. Com o passar do tempo de exposição dos filmes ao eletrólito, há uma mudança na cinética de inchamento dos filmes, onde a quitosana LMW apresenta absorção de água mais lenta em comparação com as quitosanas MMW e HMW. O mesmo comportamento pode ser observado na análise de impedância, onde uma diferença maior no módulo de impedância é observada após 7 dias.

Além da influência da cinética de inchamento, o desempenho superior da quitosana LMW também está relacionado à morfologia dos revestimentos, onde o HMW apresenta poros mais profundos que facilitam a permeação do eletrólito. Liu et al. (2013) encontraram resultados semelhantes ao estudar a influência da massa molar de uma resina epóxi na permeação de água e na resistência à corrosão. Os autores obtiveram uma massa molar ideal onde foi alcançado o

maior módulo de impedância, e acima desta massa molar ideal, a alta viscosidade das soluções utilizadas na formação dos revestimentos resultou em locais defeituosos no revestimento e maior rugosidade.

5.1.6 Discussão

Conforme mostrado nas seções anteriores, a massa molar da quitosana apresenta influência significativa no ângulo de contato com a água, no grau de inchamento e, conseqüentemente, na proteção contra a corrosão. A influência da massa molar do polímero nestas propriedades tem sido investigada na literatura. Por exemplo, Yan et al. (2022) prepararam nanopartículas de quitosana-Zn utilizando quitosana de diferentes massas molares (50kDa, 100 kDa e 200 kDa). As nanopartículas foram prensadas em discos e seus ângulos de contato foram medidos. Os autores observaram que, à medida que a massa molar aumenta, o ângulo de contato da água diminui (65° para a menor massa molar e 36° para a maior massa molar). Os autores não forneceram uma explicação para esta observação.

Zhong et al. (2019) mediram o ângulo de contato de soluções formadoras de filme de quitosana em substratos de vidro e polietileno usando quitosana de diferentes massas molares (6,5 kDa, 12,9 kDa e 47,7 kDa). As soluções também continham glicerol e Tween 80. Segundo os autores, o ângulo de contato da solução de quitosana aumentou conforme a massa molar em ambos os substratos devido à maior proporção de grupos amino e maior grau de emaranhamento das cadeias. Zhang et al. (2022) estudaram a adesão de filmes de quitosana preparados com quitosana de diferentes massas molares na superfície de diferentes superfícies de frutas pós-colheita. Segundo os autores, o ângulo de contato superficial da quitosana de menor massa molar (30 kDa) ficou em torno de 100° , semelhante ao ângulo de contato da quitosana de maior massa molar (96°). Porém, a quitosana com massa molar de 100 e 200 kDa apresentou menor ângulo de contato (em torno de 75°). Os autores não forneceram uma explicação para esta observação. No geral, esses estudos corroboram com os resultados apresentados no presente estudo, sugerindo que os revestimentos de quitosana LMW apresentam ângulos de contato com a água ligeiramente maiores.

No que diz respeito à influência da massa molar no inchamento, Huanbutta et al. (2013) estudaram a influência da massa molar da quitosana e de suas formas salinas no grau de inchamento e na cinética de liberação de fármaco. Os autores utilizaram quitosana de duas massas molares diferentes (45 e 200 kDa) em diferentes formas de sal. A análise de inchamento foi realizada em HCl e solução tampão em pH 6,8. Em ambos os eletrólitos, foi observado maior

grau de inchamento para os comprimidos de quitosana de alta massa molar. Segundo os autores, esse resultado estava relacionado às diferenças na taxa de erosão de cada pastilha. Heimbuck et al. (2019) prepararam hidrogéis de quitosana-genipina utilizando duas amostras de quitosana de diferentes massas molares (15 kDa e 50 – 190 kDa) e diferentes técnicas de secagem. Os testes de inchamento não mostraram influência significativa na massa molar.

No presente estudo, a quitosana de baixa massa molar apresentou o menor grau de inchamento, porém não foi observada erosão do filme. Assim, a influência da massa molar da quitosana no inchamento ainda não está clara na literatura.

Todos estes resultados sugerem que a quitosana LMW resulta em revestimentos com as melhores propriedades de proteção contra corrosão. A literatura mostra que revestimentos com maior ângulo de contato com a água, menor grau de inchamento e menor porosidade apresentam propriedades anticorrosivas superiores (Bandeira *et al.*, 2017; Beraldo *et al.*, 2022; de Y. Pozzo *et al.*, 2018).

Até onde é do conhecimento do autor, é a primeira vez em que é relatada a influência da massa molar nas propriedades anticorrosivas de um revestimento de polissacarídeo. Este resultado indica que a massa molar do polímero é um parâmetro importante a ser levado em consideração para o desenvolvimento de revestimentos poliméricos anticorrosivos eficazes. Sendo assim, a quitosana de baixa massa molar foi escolhida para o desenvolvimento do revestimento inteligente.

5.2 PARTE B – DESENVOLVIMENTO DO REVESTIMENTO INTELIGENTE NATURAL

Na segunda parte do presente trabalho, a quitosana de baixa massa molar, por apresentar melhor desempenho anticorrosivo, foi escolhida para compor a estrutura do revestimento inteligente, uma vez que a quitosana por si só, não oferece uma proteção anticorrosiva satisfatória. Dessa forma, a quitosana foi utilizada como matriz polimérica, nanotubos de haloisita como nanorreservatórios e o ácido gálico e vanílico como inibidores de corrosão. O revestimento de quitosana com haloisita foi chamado de CHNT e os revestimentos contendo haloisita com ácido vanílico e gálico foram chamados de CHNTV e CHNTG, respectivamente.

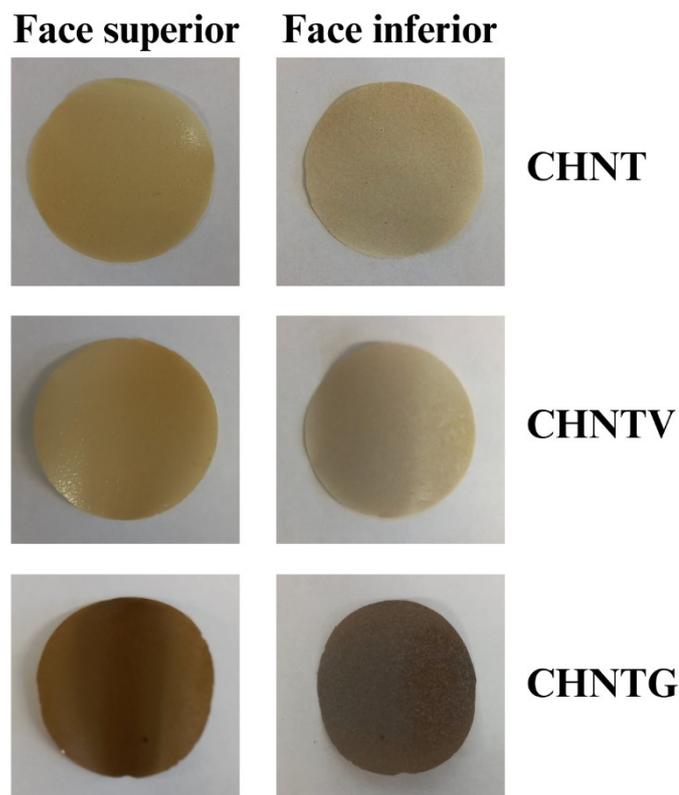
5.2.1 Caracterização dos revestimentos

5.2.1.1 *Características organolépticas*

Na Figura 20 são mostradas fotografias da face superior e inferior dos filmes de quitosana com haloisita (CHNT), quitosana com haloisita e ácido vanílico (CHNTV) e quitosana com haloisita e ácido gálico (CHNTG). Em comparação com os filmes de quitosana pura obtidos na primeira parte da dissertação, é possível observar um aumento na opacidade, causado pela inserção dos nanotubos de haloisita, principalmente na face inferior, onde os nanotubos decantaram durante o processo de secagem dos filmes. A face superior também apresentou um maior brilho em todos os filmes. Também é possível notar mudanças na coloração dos filmes com ácido gálico, enquanto os filmes sem inibidor apresentam coloração amarelada, com ácido gálico apresentou uma coloração marrom escura. Essa mudança na coloração pode indicar uma liberação dos inibidores de forma precoce no momento da dispersão dos nanotubos carregados.

Os filmes também se mostraram mais resistentes e maleáveis em comparação com a quitosana pura. Essa mudança citada é resultado da inserção dos nanotubos de haloisita. Enquanto as cadeias poliméricas da quitosana apresentam carga positiva, que causam repulsão entre si, os nanotubos de haloisita apresentam uma carga superficial negativa. Dessa forma os nanotubos se organizam entre as cadeias poliméricas, aumentando sua organização. Como relatado, na face inferior dos filmes é possível visualizar os nanotubos decantados, tornando a superfície áspera. Essa alta concentração de haloisita na superfície aumenta a chance de falhas e poros no filme. Além das características visuais e táteis citadas, o filme formado com ácido vanílico apresenta odor baunilha, visto que esse ácido é um derivado da vanilina, composto responsável pelo odor característico.

Figura 20 - Fotografias dos filmes de quitosana com haloisita (CHNT), quitosana com haloisita + ácido vanílico (CHNTV) e quitosana com haloisita + ácido gálico (CHNTG) mostrando a face superior e inferior do filme.



Fonte: De autoria própria.

5.2.1.2 Morfologia dos revestimentos

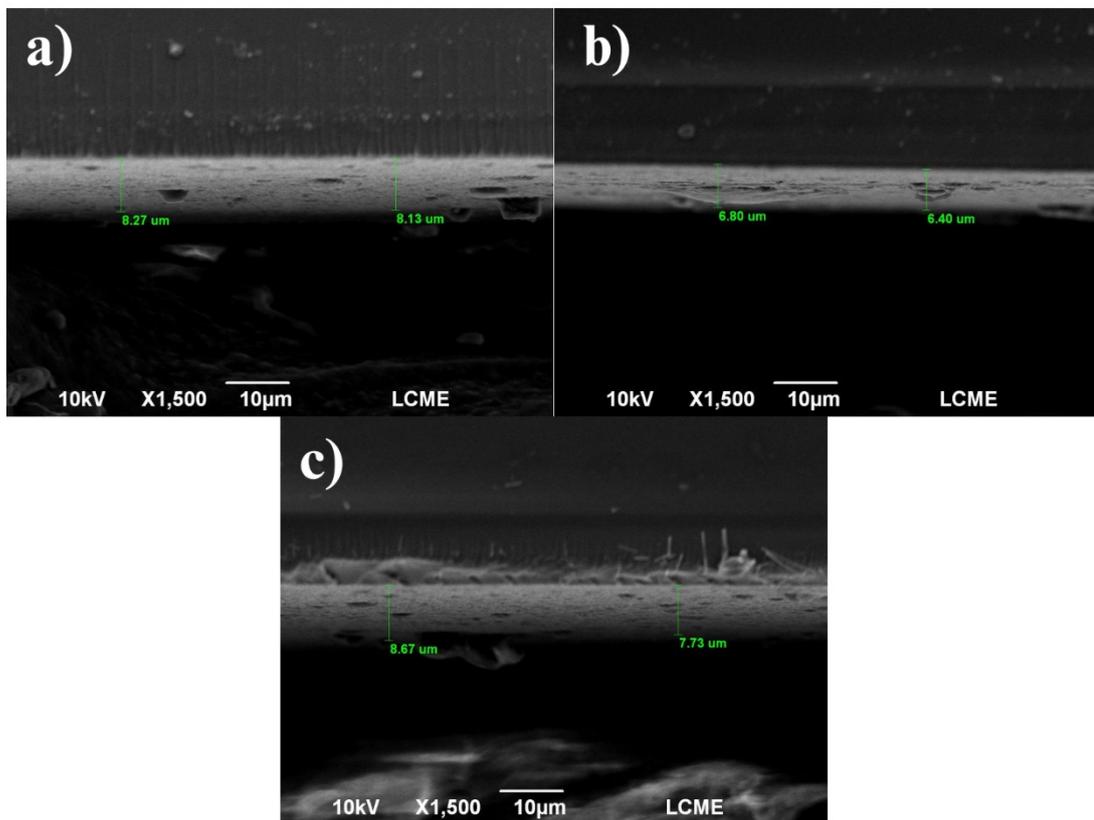
A morfologia dos revestimentos foi investigada por microscopia eletrônica de varredura (SEM). Na Figura 21 são mostradas imagens da seção transversal dos revestimentos, destacando suas espessuras, as quais variaram de cerca de 6 a 8 micrômetros para todos os revestimentos. Esses valores representam aproximadamente a metade da espessura dos revestimentos de quitosana pura. A disparidade nos valores é atribuída ao método adotado para revestir as ligas de alumínio, o método por deposição utilizado nos revestimentos de quitosana pura permitem que uma maior quantidade do polímero fique depositado sobre o metal. No entanto esse método se mostrou inviável nos revestimentos contendo nanotubos de haloisita, de modo que, por consequência do maior tempo de secagem, os nanotubos formam diversos aglomerados que tornam a superfície do revestimento áspera e com diversos defeitos.

Essa diferença na espessura dos revestimentos pode apresentar influência na proteção anticorrosiva. de Paula *et al.*, (2024) traz em seu trabalho a discussão sobre a influência da espessura dos revestimentos na proteção anticorrosiva e na adesão ao metal. Nesse trabalho, os

autores concluem que revestimentos muito finos oferecem baixa proteção de barreira, permitindo a permeação do eletrólito no filme mais facilmente. Os autores também observaram que revestimentos muito grossos também podem prejudicar o desempenho anticorrosivo devido a maiores tensões internas que resultam em rachaduras a longo prazo.

Também é possível observar boa uniformidade na espessura desses revestimentos e uma alta porosidade. Essa porosidade pode ser causada pela inserção das nanopartículas que podem formar aglomerados, causando defeitos no filme. Esses defeitos prejudicam a proteção anticorrosiva pois criam caminhos para a permeação de agentes corrosivos até a superfície do metal.

Figura 21 - Espessura dos revestimentos de quitosana com: a) haloisita (CHNT); b) haloisita + ácido vanílico (CHNTV) e; c) haloisita + ácido gálico (CHNTG). As imagens foram obtidas com magnificação de 1500x.

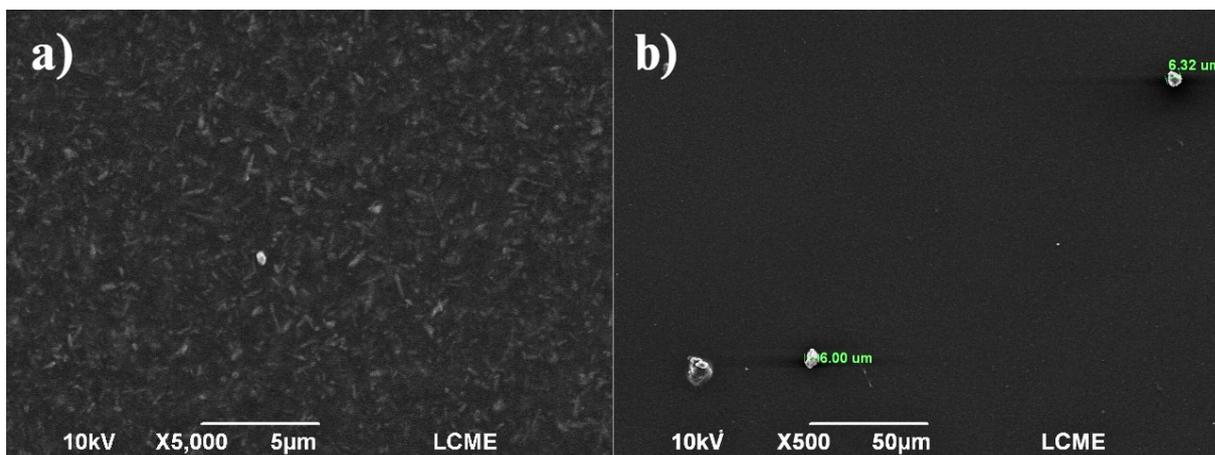


Fonte: De autoria própria.

Na Figura 22a é mostrado a superfície do revestimento de CHNTG obtida por microscopia eletrônica de varredura (SEM). É possível observar uma alta concentração dos nanotubos de haloisita com comprimentos inferiores a 1 μm . Esse tamanho dos nanotubos fica dentro da faixa de comprimentos encontrada na literatura, onde é relatado comprimentos de 100 a 2000 nm (Wu *et al.*, 2019). Na Figura 22b, é mostrada a superfície do revestimento de

CHNTV com aumento de 500x. Nesta imagem são mostrados aglomerados de haloisita com diâmetros de aproximadamente 6 μm , sendo essa a espessura aproximada dos revestimentos. Dessa forma, a presença desses grandes aglomerados podem causar falhas no revestimento, como observado nas seções transversais, que prejudicam o desempenho anticorrosivo.

Figura 22 - Superfície dos revestimentos inteligentes obtidos por SEM, mostrando: a) alta concentração dos nanotubos de haloisita no revestimento de CHNTG com magnificação de 5000x; e b) Grandes aglomerados na superfície do revestimento de CHNTV com magnificação de 500x.

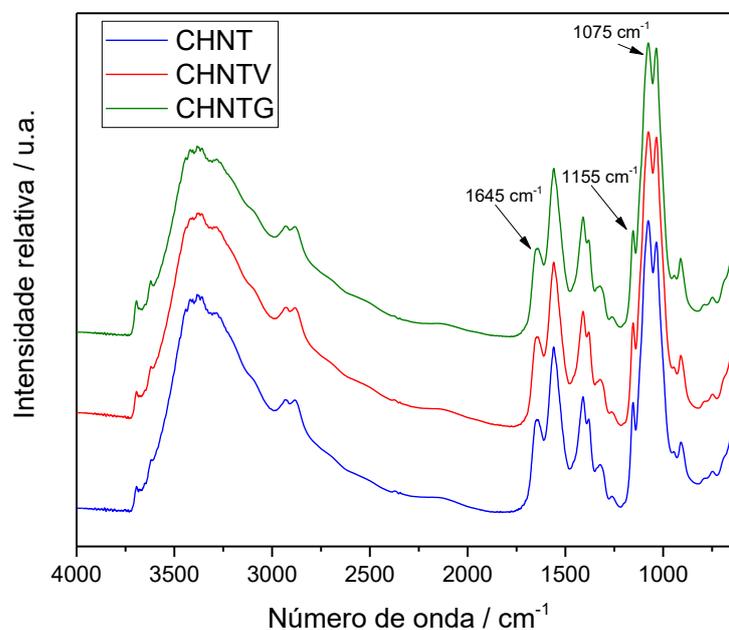


Fonte: Deu autoria própria.

5.2.1.3 FTIR dos revestimentos inteligentes

Com o objetivo de estudar a estrutura química dos revestimentos inteligentes produzidos, análises de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foram conduzidas utilizando filmes produzidos com a composição dos revestimentos. Os espectros apresentados na Figura 23 mostram bandas características da quitosana, no entanto, ao comparar os espectros normalizados, é possível notar uma pequena diminuição na intensidade de algumas bandas nos filmes de quitosana contendo os inibidores de corrosão (CHNTG e CHNTV). As bandas que sofreram alguma alteração são localizadas em 1075 cm^{-1} referente às deformações axiais das ligações C-O, em 1155 cm^{-1} referente a deformações axiais das ligações C-O-C e em 1645 cm^{-1} referente à deformações do grupo NH_2 (Beraldo *et al.*, 2022; Machodi; Daramola, 2019). A singela diminuição dessas bandas pode estar relacionada com a interação da quitosana com os inibidores de corrosão (Liu *et al.*, 2017). Esse dado reforça a hipótese da liberação precoce de uma pequena concentração dos inibidores durante a dispersão dos nanotubos.

Figura 23 - Espectros de FTIR dos filmes de quitosana com haloisita (CHNT), quitosana com ácido vanílico encapsulado (CHNTV) e quitosana com ácido gálico encapsulado (CHNTG).



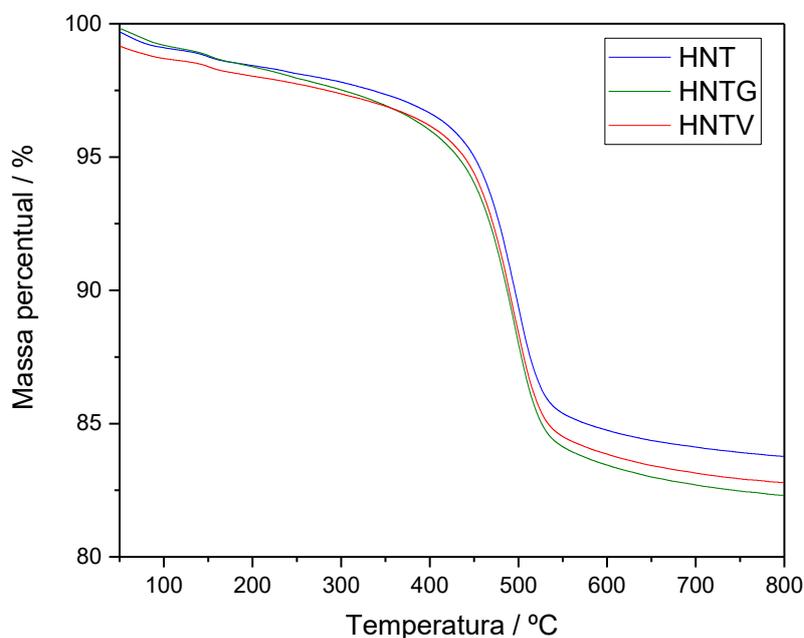
Fonte: De autoria própria.

5.2.1.4 Carregamento dos nanotubos

A quantidade de inibidor encapsulado nos nanotubos pode ser mensurada por análise termogravimétrica (TGA). O TGA possibilita a quantificação da perda de massa resultante da degradação térmica dos compostos em estudo. Assim, a discrepância final entre as massas dos nanotubos sem carga e aqueles carregados fornece dados sobre a concentração dos inibidores presentes nos nanotubos (Lisuzzo *et al.*, 2021; Santos *et al.*, 2024).

Os gráficos de TGA referentes aos nanotubos vazios (HNT) e com inibidores (HNTV e HNTG) são mostrados na Figura 24. A partir da diferença das massas residuais, são obtidos valores de 1% de carregamento de ácido vanílico e 1,5% de ácido gálico, demonstrando maior interação do ácido gálico com os nanotubos. Esse fator pode estar associado ao maior conteúdo de hidroxilas no anel aromático do ácido gálico em relação ao vanílico, o que permite um maior número de ligações de hidrogênio com os nanotubos de haloisita. Percentuais semelhantes são encontrados na literatura, como o trabalho de Asadi; Naderi; Mahdavian, (2019) onde o ácido imidazol-4,5-dicarboxílico foi encapsulado em nanotubos de haloisita para compor um revestimento inteligente e foi obtido um carregamento de aproximadamente 2%.

Figura 24 - Análise termogravimétrica (TGA) dos nanotubos de haloisita vazios (HNT), com ácido gálico (HNTG) e com ácido vanílico (HNTV).



Fonte: De autoria própria.

5.2.2 Inchamento

A análise de inchamento dos filmes de quitosana (LMW) com 0,5% de haloisita (CHNT), haloisita com ácido vanílico (CHNTV) e haloisita com ácido gálico (CHNTG) foi conduzida a fim de investigar mudanças na interação da quitosana com a solução eletrolítica (NaCl 3,5%). Os valores obtidos mostram um aparente aumento no inchamento máximo quando adicionado os nanotubos de haloisita à matriz de quitosana, em comparação com os valores de inchamento máximo da quitosana pura. No entanto é possível constatar, através do teste t de Student que, após sete dias de imersão, os dois grupos comparados podem ser considerados estatisticamente iguais para um intervalo de 95% de confiança. Era esperado uma diminuição no inchamento em virtude da boa interação da quitosana, que apresenta uma carga positiva devido ao grupo amino em sua estrutura, com a haloisita, que apresenta uma carga superficial negativa no exterior dos nanotubos, o que por sua vez diminuiria a interação do polímero com o eletrólito (Wu *et al.*, 2019). Foi observado que na formação do filme, grande parte dos aglomerados de nanotubos decantaram no fundo da placa de petri durante o processo

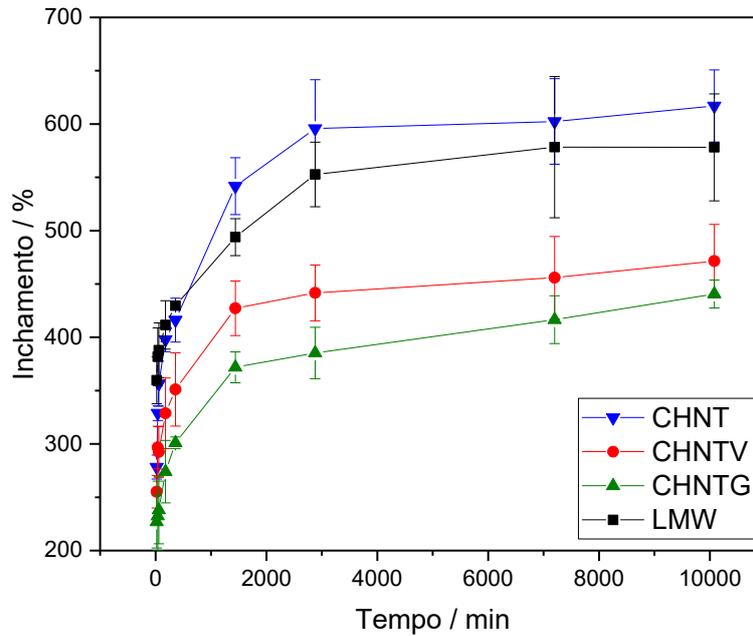
de secagem, o qual precisa ocorrer lentamente para evitar a formação de bolhas no filme. Esses nanotubos decantados podem criar falhas na superfície inferior do filme que favorecem a entrada do eletrólito no filme polimérico, se contrapondo ao efeito esperado da diminuição do inchamento.

A inserção dos inibidores de corrosão causou uma diminuição significativa no inchamento máximo em relação aos filmes de quitosana com HNT após 7 dias de exposição à solução eletrolítica, resultando em uma diminuição de 145% e 176% para o ácido vanílico e gálico, respectivamente. Essa diminuição no inchamento está relacionada à interação do inibidor com a cadeia polimérica de quitosana, indicando uma liberação precoce do inibidor durante a dispersão dos nanotubos carregados.

Diversos trabalhos podem ser encontrados inserindo ácidos fenólicos, como o ácido gálico e vanílico, na cadeia polimérica de quitosana, que por sua vez, alteram suas propriedades físicas, reológicas, antimicrobianas, antioxidantes, sua cristalinidade, solubilidade e estabilidade térmica (Božič; Gorgieva; Kokol, 2012; Chatterjee *et al.*, 2015; Cho *et al.*, 2011; Liu *et al.*, 2017; Sun *et al.*, 2014; Xie *et al.*, 2014). De acordo com esses trabalhos, os ácidos podem interagir com a cadeia polimérica de diferentes formas: interação eletrostática, reação por base de Schiff, reação por adição de Michael e pela formação de ésteres com as hidroxilas da cadeia polimérica.

Beraldo *et al.*, (2022) em seu trabalho, realizou a modificação da quitosana com vanilina, a qual o ácido vanílico é derivado, sendo sua forma oxidada. Os autores demonstram a facilidade de reação desses compostos com a quitosana e seu impacto significativo na diminuição do grau de inchamento, obtendo um inchamento de aproximadamente 50% para a amostra mais modificada e 800% para a menos modificada. Esse trabalho citado reforça a possibilidade da ocorrência de reação entre os ácidos vanílico e gálico com a quitosana.

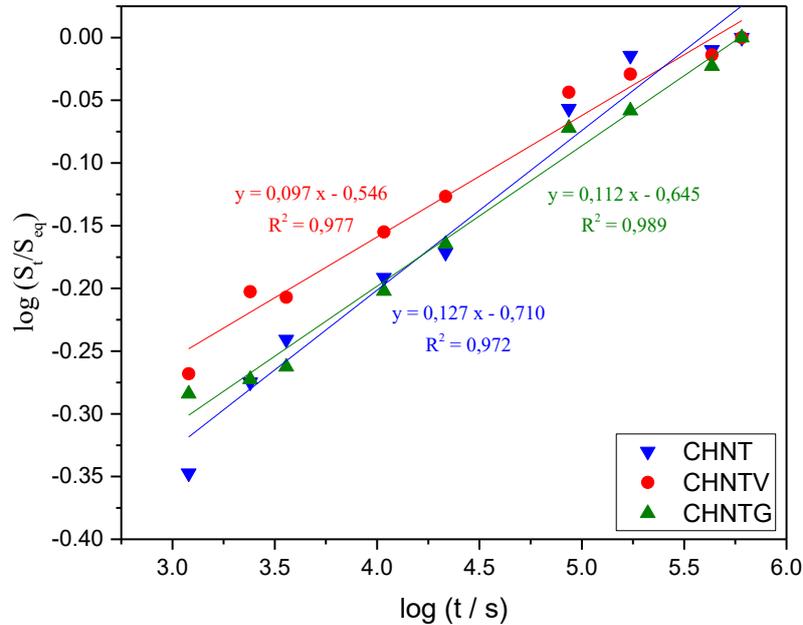
Figura 25 - Análise de inchamento dos filmes de quitosana pura (LMW), quitosana com haloisita (CHNT) e quitosana com ácido vanílico (CHNTV) e gálico (CHNTG) encapsulados.



Fonte: De autoria própria.

De forma análoga à primeira parte deste trabalho, o mecanismo de difusão da água para os filmes de quitosana com haloisita e com os inibidores de corrosão foi estudado. Para isso, o modelo de Korsmeyer-Peppas foi aplicado utilizando a Equação 3. É possível constatar que, assim como para a quitosana pura, os filmes obtidos nessa segunda parte apresentaram um coeficiente angular (expoente de difusão) menor que 0,5. Sendo assim, o mecanismo de difusão da água é descrito como Quase-Fickiano, o que significa que a permeação de água nos filmes ocorre majoritariamente pelos poros que formam caminhos interconectados no filme.

Figura 26 - Gráficos linearizados do modelo proposto por Korsmeyer-Peppas para os filmes CHNT, CHNTV e CHNTG.



Fonte: De autoria própria.

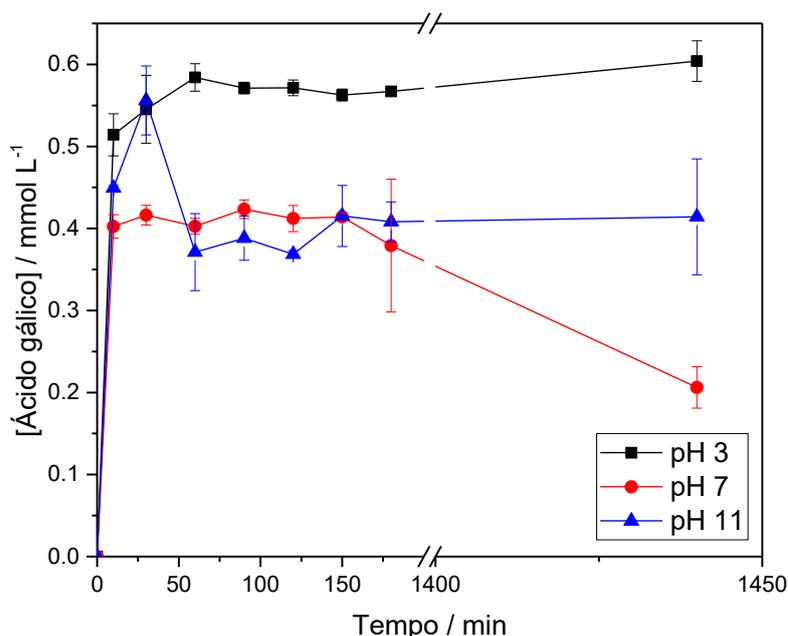
5.2.3 Teste de liberação

Como citado anteriormente, o mecanismo de liberação dos inibidores de um revestimento inteligente é dado a partir de um gatilho, podendo ser mudanças no pH, na temperatura e por choques mecânicos. Para o revestimento desenvolvido neste trabalho, foi proposta a liberação dos inibidores por mudanças no pH devido aos nanotubos de haloisita serem responsivos a esse estímulo. Adicionalmente, durante a corrosão das ligas de alumínio, ocorrem variações no pH do ambiente, desencadeando o mecanismo crucial para a liberação dos inibidores.

A fim de testar o mecanismo responsivo dos revestimentos, os nanotubos de haloisita carregados com inibidores de corrosão foram dispersos em meios aquosos de diferentes pHs, alíquotas foram retiradas em determinados tempos e analisadas por espectrofotometria UV. Os inibidores foram quantificados pela banda de absorção em 260 e 270 nm para o ácido vanílico e gálico, respectivamente. Os dados de absorbância obtidos de cada alíquota e as curvas de calibração são mostrados no Apêndice C.

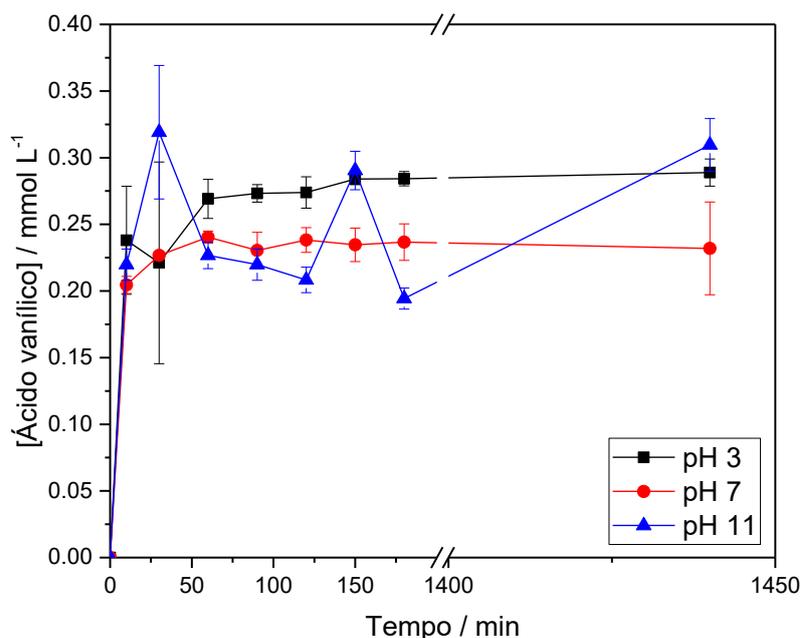
A Figura 27 e Figura 28 mostram o perfil de liberação dos inibidores de corrosão em pH 3, 7 e 11. No teste de liberação do ácido gálico (Figura 27) é observado uma maior liberação em pH ácido, liberando uma concentração de aproximadamente 0,6 mmol, enquanto em pH neutro e básico a concentração máxima obtida após 24 h de exposição foi de 0,4 e 0,2 mmol, respectivamente. Vale salientar que para o pH 7 e 11, houve uma grande liberação do inibidor nos tempos iniciais, entretanto, essa concentração diminuiu com o tempo de exposição. Esse perfil pode estar associado à troca iônica do inibidor com o tempo, fazendo com que o ácido gálico torne a interagir com os nanotubos de haloisita.

Figura 27 - Concentração de ácido gálico liberado ao expor os nanotubos de haloisita carregados em soluções de diferentes pHs por um tempo total de 24 h.



Na Figura 28 é mostrado os perfis de liberação do ácido vanílico em diferentes pHs. De forma semelhante ao ácido gálico, a liberação em pH ácido (0,29 mmol L⁻¹) foi superior à liberação em pH neutro (0,23 mmol L⁻¹). No entanto, os perfis de liberação foram distintos, não sendo observado uma diminuição na concentração de inibidor liberado com o decorrer do tempo e uma maior liberação em pH básico (0,31 mmol L⁻¹). Essa diferença nos perfis reforça a menor interação do ácido vanílico com os nanotubos de haloisita, observado na análise termogravimétrica, os quais uma vez liberados no meio, não tendem a interagir novamente com os nanotubos.

Figura 28 - Concentração de ácido vanílico liberado ao expor os nanotubos de haloisita carregados em soluções de diferentes pHs por um tempo total de 24 h.



De forma geral, ambos os inibidores foram liberados rapidamente, mesmo em pH neutro, sugerindo que maior parte desses inibidores estavam adsorvidos na parede externa dos nanotubos. Ao expor os nanotubos em um meio ácido, os íons hidrônio (H_3O^+) atacam a parede interna dos nanotubos que são formadas por hidróxido de alumínio ($\text{Al}(\text{OH})_3$), o que leva à liberação do inibidores presentes no interior do nanotubo (Zahidah *et al.*, 2017a). Já ao expor os nanotubos a uma solução alcalina, os íons hidróxido (OH^-) interagem preferencialmente com a parede externa dos nanotubos composta por siloxano, causando sua dissolução e fratura dos nanotubos (White; Bavykin; Walsh, 2012). Conseqüentemente, causou uma maior liberação dos inibidores de corrosão.

A partir desse teste é possível constatar que o mecanismo de liberação inteligente dos revestimentos foi eficaz, possibilitando desencadear a liberação dos inibidores tanto na reação anódica que causa uma acidificação do meio, quanto na reação catódica que causa uma alcalinização no momento da corrosão das ligas de alumínio. No entanto, o teste também evidenciou a necessidade de aprimorar o encapsulamento dos inibidores. É observada uma menor concentração de ácido vanílico liberado em comparação ao ácido gálico. Essa diferença de valores, sendo aproximadamente metade de um em relação ao outro corrobora com os resultados obtidos por TGA, onde o ácido vanílico apresentou um menor carregamento. Por fim, a concentração máxima dos inibidores liberados extrapola o valor calculado com base nos

dados de TGA, que seriam $0,29 \text{ mmol L}^{-1}$ para o ácido vanílico e $0,44 \text{ mmol L}^{-1}$ para o ácido gálico, considerando o carregamento de 1% e 1,5% respectivamente. Isso sugere uma capacidade de carregamento maior do que a estimada. Essa diferença pode ser consequência da pequena quantidade de massa utilizada no TGA (~10 mg) que pode não ser representativa da quantidade total, além dos erros associados ao equipamento.

5.2.4 Corrosão em atmosfera saturada

As amostras revestidas de quitosana com nanotubos de haloisita (Figura 29a), quitosana com ácido vanílico encapsulado (Figura 29b) e quitosana com ácido gálico encapsulado (Figura 29c) foram expostas a uma atmosfera saturada com alta umidade por um período de 15 dias, sendo feito o teste em triplicata para cada revestimento.

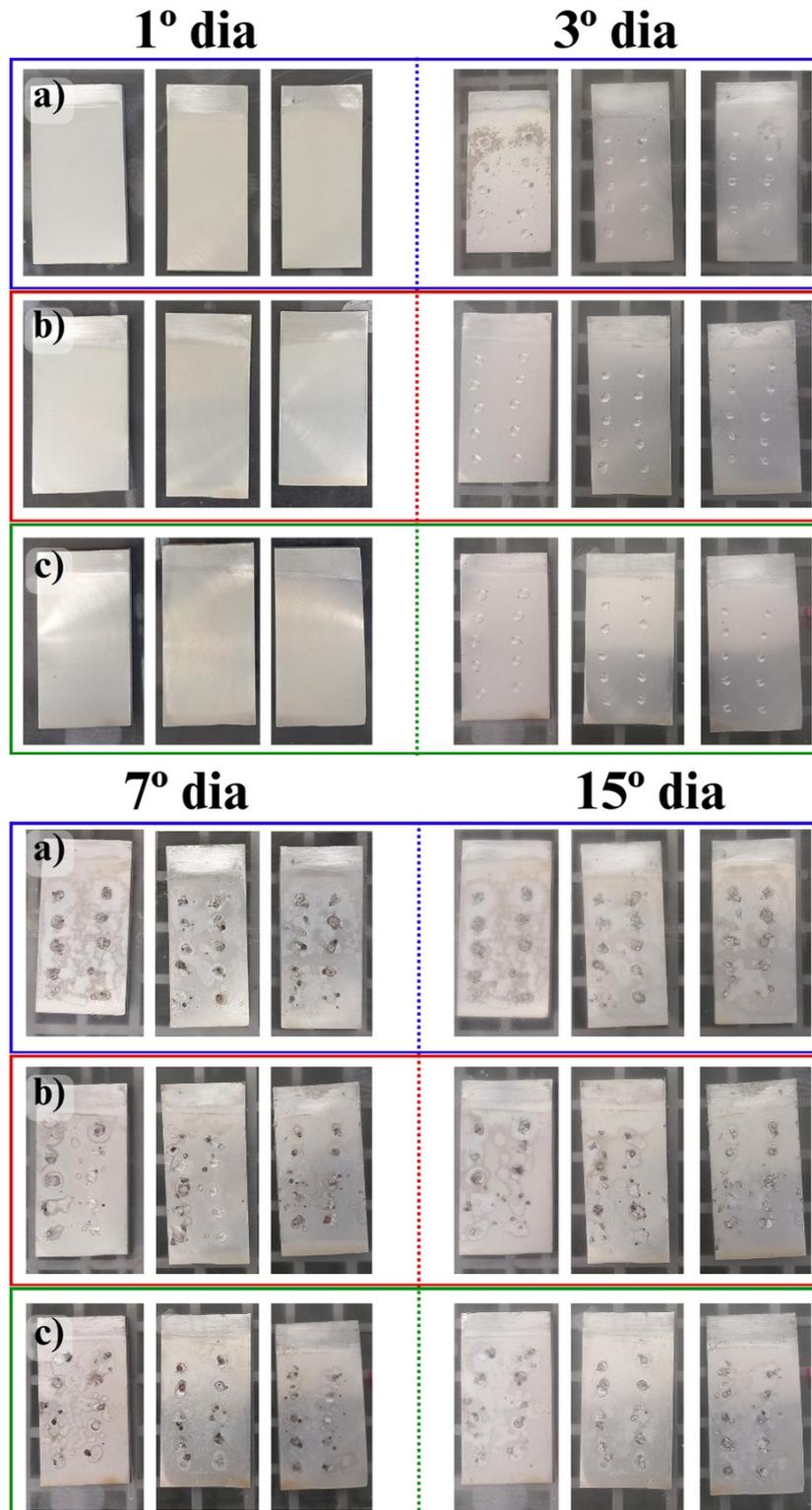
É possível observar que no terceiro dia de exposição ao ambiente corrosivo, os revestimentos de quitosana com nanotubos de haloisita já apresentavam sinais de corrosão, enquanto os revestimentos contendo os inibidores de corrosão não apresentaram nenhum sinal. Após sete dias de exposição, todas as amostras já apresentam sinais de corrosão por toda a amostra que foram agravados até o fim do teste de 15 dias, principalmente no revestimento contendo apenas haloisita.

De forma geral, a quitosana pura ainda apresentou um melhor desempenho nesse teste em comparação aos revestimentos inteligentes, podendo ser consequência da maior espessura do revestimento. No entanto, é importante também observar o retardo do início da corrosão nos revestimentos contendo os inibidores. Onde no terceiro dia, as amostras contendo inibidores não apresentaram nenhum sinal de corrosão, enquanto o revestimento contendo apenas HNT já apresentava sinais de corrosão. Após 15 dias, esses revestimentos não apresentam maiores sinais de corrosão em comparação com sete dias de exposição. Esse dado mostra um melhor desempenho dos revestimentos inteligentes em relação ao revestimento de quitosana apenas com haloisita.

Esse teste indicou uma falta de eficiência na proteção de barreira desses revestimentos, que pode ser consequência da menor espessura dos revestimentos inteligentes em comparação à quitosana pura. A influência da espessura fica evidente no teste ao observar que a parte superior das ligas foram mais corroídas em comparação à parte inferior, que apresenta maior espessura devido ao método de revestimento (*dip coating*). Por mais que a proteção anticorrosiva oferecida não tenha sido satisfatória, é importante frisar que o teste permitiu observar a funcionalidade da inserção dos inibidores no retardo da corrosão, indicando uma

aplicação em potencial desses revestimentos como *primer*, sendo ainda necessário um *top coating* com melhor proteção de barreira no desenvolvimento de revestimentos eficazes.

Figura 29 - Teste de corrosão em atmosfera saturada para os revestimentos de: a) quitosana com haloisita (CHNT); b) quitosana com haloisita e ácido vanílico (CHNTV); e c) Quitosana com haloisita e ácido gálico (CHNTG).



Fonte: De autoria própria.

5.2.5 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

Com o objetivo de analisar a eficiência anticorrosiva dos revestimentos inteligentes, análises de espectroscopia de impedância eletroquímica foram conduzidas por um período total de 20 dias de exposição à solução de NaCl 3,5%. Os diagramas de Bode obtidos para cada tempo de exposição são mostrados na Figura 30.

Inicialmente, os revestimentos inteligentes (CHNTV e CHNTG) alcançaram um alto módulo de impedância ($|Z|$) de aproximadamente $10^7 \Omega \text{ cm}^2$, valor similar ao obtido utilizando quitosana pura. Por outro lado, o revestimento contendo apenas os nanotubos de haloisita (CHNT) apresentou um $|Z|$ uma ordem de grandeza menor, em torno de $\sim 10^6 \Omega \text{ cm}^2$ (Figura 30a).

Após 24 h (Figura 30b), assim como ocorreu com os revestimentos de quitosana pura, houve uma queda no módulo de impedância de todos os revestimentos, causada pela permeação do eletrólito no revestimento. No entanto, enquanto o $|Z|$ do revestimento CHNT decaiu para $10^4 \Omega \text{ cm}^2$, os revestimentos CHNTV e CHNTG decaíram para 10^5 e $10^6 \Omega \text{ cm}^2$, respectivamente. Dessa forma, o revestimento CHNTG alcançou um $|Z|$ superior ao revestimento de quitosana pura ($\sim 10^{5,2} \Omega \text{ cm}^2$). Esse dado corrobora com o retardo na corrosão observado na análise de corrosão em atmosfera saturada, mostrando a eficiência dos inibidores de corrosão em tempos iniciais de exposição das ligas ao ambiente corrosivo.

Após 5 dias de exposição, os revestimentos inteligentes ainda apresentam um $|Z|$ levemente maior ao revestimento CHNT em baixas frequências (Figura 30c). Após 7 dias já não é mais possível observar uma diferença na impedância dos revestimentos (Figura 30d), ficando abaixo dos valores de $|Z|$ da quitosana pura, assim como o observado na corrosão em atmosfera saturada. Após 20 dias, o $|Z|$ ainda permaneceu semelhante para todos os revestimentos, apresentando apenas um pequeno decréscimo (Figura 30e).

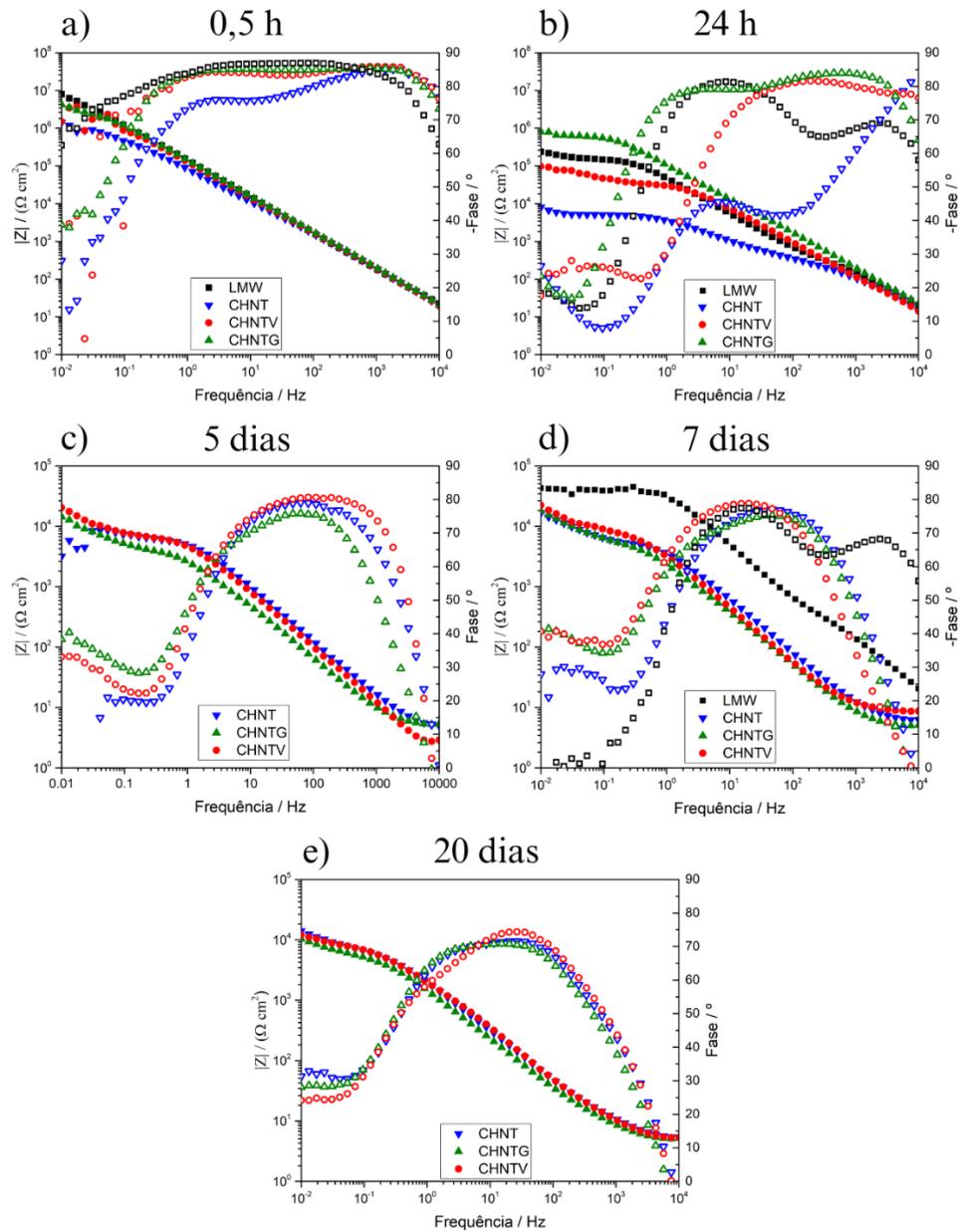
Os dados obtidos por EIS também vão ao encontro do observado na análise de inchamento, visto que em 5 dias de imersão, o ganho de massa já se estabilizava, indicando a saturação do eletrólito no filme. A correlação desses dados obtidos indica a relação entre o grau de inchamento e a proteção anticorrosiva.

Embora os revestimentos apresentem valores semelhantes de $|Z|$ após o término da análise de impedância, aqueles que continham inibidores de corrosão exibiram uma aparência menos corroída, principalmente o revestimento contendo ácido gálico, como pode ser

observado na Figura 31. Resultados semelhantes são abordados no trabalho de Cristoforetti *et al.*, (2023), o módulo de impedância em baixas frequências (0,01 Hz) não oferece uma descrição precisa da eficácia da proteção anticorrosiva em sistemas contendo revestimentos poliméricos. Os autores também discutem a necessidade em examinar o estado das amostras após a corrosão para uma avaliação completa da proteção anticorrosiva do revestimento.

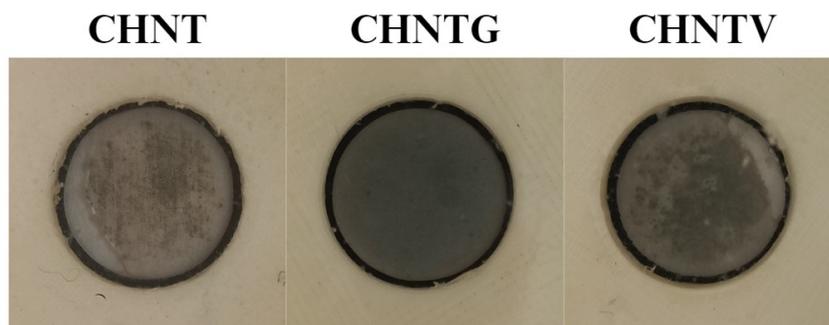
Vale também salientar que os resultados de impedância obtidos se encontram dentro dos valores apresentados na literatura para revestimentos de quitosana na liga AA2024-T3, como no artigo de revisão de Carneiro; Tedim; Ferreira, (2015). Neste estudo, os autores apresentam espectros de impedância com $|Z|_{\max}$ de aproximadamente $10^6 \Omega \text{ cm}^2$ em tempos iniciais de exposição e após sete dias, os revestimentos variaram entre 10^4 e $10^{5.5} \Omega \text{ cm}^2$.

Figura 30 - Diagramas de Bode dos revestimentos CHNT, CHNTV e CHNTG por um tempo total de 20 dias de exposição à solução de NaCl 3,5%.



Fonte: De autoria própria

Figura 31 - Aparência dos revestimentos de quitosana com haloisita (CHNT) e quitosana com haloisita contendo os inibidores ácido vanílico (CHNTV) e ácido gálico (CHNTG).



Fonte: De autoria própria.

6 CONCLUSÃO

Ao longo desta pesquisa, foi estudada de forma inédita a influência da massa molar da quitosana como revestimento polimérico nas propriedades anticorrosivas. Em todos os testes realizados, a quitosana de baixa massa molar demonstrou desempenho superior na proteção contra a corrosão. Com base nos resultados obtidos, o melhor desempenho da quitosana LMW está relacionado à formação dos revestimentos, evidenciado por uma menor porosidade e poros menos profundos. No entanto, para compreender completamente a influência da massa molar na proteção anticorrosiva, são necessários mais estudos. Os resultados mostraram a importância em considerar a massa molar do polímero no desenvolvimento de revestimentos anticorrosivos mais eficientes.

Na segunda parte dessa pesquisa, utilizando a quitosana de baixa massa molar, foi desenvolvido um revestimento inteligente totalmente natural. Os resultados indicaram uma diminuição na proteção de barreira dos revestimentos devido à formação de aglomerados dos nanotubos de haloisita, resultando em defeitos no revestimento observados na seção transversal dos revestimentos. No entanto, a funcionalidade responsiva de liberação de inibidores em resposta às mudanças de pH do meio, induzidas pela corrosão, foi obtida com sucesso. Sendo essa resposta evidenciada pela maior liberação dos inibidores em pH ácido e básico em relação ao pH neutro. Além disso, com base nas análises da corrosão em atmosfera saturada e EIS, foi observado um retardo no processo corrosivo ao utilizar os revestimentos contendo inibidores de corrosão, evidenciado por menos sinais de corrosão e um maior módulo de impedância nos primeiros dias de análise, com o ácido gálico apresentando um melhor desempenho em relação ao vanílico.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Encontrar a concentração e o método de dispersão ideal dos nanotubos de haloisita nos revestimentos de quitosana.
- Buscar meios de aumentar a capacidade de carregamento dos inibidores nos nanotubos de haloisita.
- Estudar modificações nos nanotubos e nos inibidores de corrosão naturais a fim de melhorar seu desempenho anticorrosivo.
- Testar o uso dos revestimentos inteligentes em associação à um revestimento mais hidrofóbico como *top coating* visando a melhoria das proteções de barreira.

8 REFERÊNCIAS

- ABDULLAYEV, Elshad; LVOV, Yuri. Halloysite Clay Nanotubes for Controlled Release of Protective Agents. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, [s. l.], v. 11, n. 11, p. 10007–10026, 2011.
- ABRAHAMI, Shoshan T. *et al.* Towards Cr(VI)-free anodization of aluminum alloys for aerospace adhesive bonding applications: A review. **Frontiers of Chemical Science and Engineering**, [s. l.], v. 11, n. 3, p. 465–482, 2017.
- AKBARI, Yeganeh Haji Ali *et al.* Gallic acid-infused LDH nano-containers: A durable protection against mild steel corrosion in simulated seawater. **Journal of Molecular Structure**, [s. l.], v. 1309, p. 138034, 2024.
- ALI, Akbar; AHMED, Shakeel. A review on chitosan and its nanocomposites in drug delivery. **International Journal of Biological Macromolecules**, [s. l.], v. 109, p. 273–286, 2018.
- ALI, Enas Hussien; HIMDAN, Takialdin A.; AHMED, Zainab W. Gallic Acid as Corrosion Inhibitor for Aluminum 6061 in Alkali Solutions. **Ibn AL-Haitham Journal For Pure and Applied Sciences**, [s. l.], v. 32, n. 1, p. 17–27, 2019.
- ANDONEGI, Mireia *et al.* Structure-properties relationship of chitosan/collagen films with potential for biomedical applications. **Carbohydrate Polymers**, [s. l.], v. 237, p. 116159, 2020.
- ARANAZ, Inmaculada *et al.* Chitosan: An Overview of Its Properties and Applications. **Polymers**, [s. l.], v. 13, n. 19, p. 3256, 2021.
- ASADI, Najmeh; NADERI, Reza; MAHDAVIAN, Mohammad. Halloysite nanotubes loaded with imidazole dicarboxylic acid to enhance protection properties of a polymer coating. **Progress in Organic Coatings**, [s. l.], v. 127, p. 375–384, 2019.
- ASHASSI-SORKHABI, H. *et al.* Corrosion inhibition of carbon steel in hydrochloric acid by some polyethylene glycols. **Electrochimica Acta**, [s. l.], v. 51, n. 18, p. 3848–3854, 2006.
- BANDEIRA, Rafael Marinho *et al.* Influence of the thickness and roughness of polyaniline coatings on corrosion protection of AA7075 aluminum alloy. **Electrochimica Acta**, [s. l.], v. 240, p. 215–224, 2017.
- BERALDO, Carlos Henrique Michelin *et al.* New relations between modification degree, swelling and impedance in anticorrosion chitosan-derivative coatings on magnesium alloy AZ31. **Carbohydrate Polymers**, [s. l.], v. 292, p. 119617, 2022.
- BOAG, A. *et al.* Corrosion of AA2024-T3 Part I: Localised corrosion of isolated IM particles. **Corrosion Science**, [s. l.], v. 53, n. 1, p. 17–26, 2011.
- BOF, María Julieta *et al.* Chitosan molecular weight effect on starch-composite film properties. **Food Hydrocolloids**, [s. l.], v. 51, p. 281–294, 2015.
- BOŽIČ, Mojca; GORGIEVA, Selestina; KOKOL, Vanja. Laccase-mediated functionalization of chitosan by caffeic and gallic acids for modulating antioxidant and antimicrobial properties. **Carbohydrate Polymers**, [s. l.], v. 87, n. 4, p. 2388–2398, 2012.

CALLISTER, William D.; RETHWISCH, David G. **Ciência e Engenharia de Materiais - Uma Introdução**. 9. ed. [S. l.: s. n.], 2016.

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**, [s. l.], v. 89, p. 348–356, 2015.

CHATTERJEE, Niladri Sekhar *et al.* Vanillic acid and coumaric acid grafted chitosan derivatives: improved grafting ratio and potential application in functional food. **Journal of Food Science and Technology**, [s. l.], v. 52, n. 11, p. 7153–7162, 2015.

CHEN, Yu *et al.* Application of functionalized chitosan in food: A review. **International Journal of Biological Macromolecules**, [s. l.], v. 235, p. 123716, 2023.

CHEN, Tianqi; CHEN, Mengjin; FU, Chaoyang. Effect of molecular weight on inhibition performance of modified polyethyleneimine as polymer corrosion inhibitor for carbon steel in neutral medium. **Journal of Applied Polymer Science**, [s. l.], v. 139, n. 15, p. 51922, 2022.

CHO, Young-Sook *et al.* Preparation, characterization, and antioxidant properties of gallic acid-grafted-chitosans. **Carbohydrate Polymers**, [s. l.], v. 83, n. 4, p. 1617–1622, 2011.

COSTA, D. *et al.* DFT Modeling of Corrosion Inhibition by Organic Molecules: Carboxylates as Inhibitors of Aluminum Corrosion. **The Journal of Physical Chemistry C**, [s. l.], v. 120, n. 50, p. 28607–28616, 2016.

CRISTOFORETTI, Andrea *et al.* On the Limits of the EIS Low-Frequency Impedance Modulus as a Tool to Describe the Protection Properties of Organic Coatings Exposed to Accelerated Aging Tests. **Coatings**, [s. l.], v. 13, n. 3, p. 598, 2023.

CUARTAS-MARULANDA, Diego *et al.* Natural Coatings and Surface Modifications on Magnesium Alloys for Biomedical Applications. **Polymers**, [s. l.], v. 14, n. 23, p. 5297, 2022.

CUI, Gan *et al.* A comprehensive review on smart anti-corrosive coatings. **Progress in Organic Coatings**, [s. l.], v. 148, p. 105821, 2020.

D22 COMMITTEE. **Practice for Maintaining Constant Relative Humidity by Means of Aqueous Solutions**. [S. l.]: ASTM International, [s. d.]. Disponível em: <http://www.astm.org/cgi-bin/resolver.cgi?E104-20A>. Acesso em: 18 abr. 2023.

DE ABREU PEREIRA, Vanessa *et al.* Effects of acid activation on the halloysite nanotubes for curcumin incorporation and release. **Applied Clay Science**, [s. l.], v. 200, p. 105953, 2021.

DE PAULA, Amanda Suellen *et al.* Influence of Organic Coating Thickness on Electrochemical Impedance Spectroscopy Response. **Coatings**, [s. l.], v. 14, n. 3, p. 285, 2024.

DE Y. POZZO, Ludmila *et al.* Chitosan coatings crosslinked with genipin for corrosion protection of AZ31 magnesium alloy sheets. **Carbohydrate Polymers**, [s. l.], v. 181, p. 71–77, 2018.

DEY, Shaikat Chandra *et al.* PREPARATION, CHARACTERIZATION AND PERFORMANCE EVALUATION OF CHITOSAN AS AN ADSORBENT FOR REMAZOL RED. [s. l.], 2016.

DURSun, Tolga; SOUTIS, Costas. Recent developments in advanced aircraft aluminium alloys. **Materials & Design (1980-2015)**, [s. l.], v. 56, p. 862–871, 2014.

EDDY, Nnabuk; AMEH, Paul; ODIONGENYI, Anduang. Physicochemical Characterization and Corrosion Inhibition Potential of Ficus Benjamina (FB) Gum for Aluminum in 0.1 M H₂SO₄. **Portugaliae Electrochimica Acta**, [s. l.], v. 32, p. 183–197, 2014.

EID, Salah *et al.* Corrosion inhibition of aluminum and aluminum silicon alloys in sodium hydroxide solutions by methyl cellulose. [s. l.], 2015.

ELSHARIF, Asma M. Newly synthesized nanohybrids based on gallic acid derivatives for pipeline steel corrosion in hydrochloride acid medium. **Progress in Organic Coatings**, [s. l.], v. 185, p. 107869, 2023.

FACCINI, Mirko *et al.* Environmentally Friendly Anticorrosive Polymeric Coatings. **Applied Sciences**, [s. l.], v. 11, n. 8, p. 3446, 2021.

FARES, Mohammad M.; MAAYTA, A. K.; AL-MUSTAFA, Jamil A. Corrosion inhibition of iota-carrageenan natural polymer on aluminum in presence of zwitterion mediator in HCl media. **Corrosion Science**, [s. l.], v. 65, p. 223–230, 2012.

FATHIMA, Huda; PAIS, Mikitha; RAO, Padmalatha. Anticorrosion performance of biopolymer pectin on 6061 aluminium alloy: Electrochemical, spectral and theoretical approach. **Journal of Molecular Structure**, [s. l.], v. 1243, p. 130775, 2021.

GAPSARI, Femiana *et al.* Effectiveness of a fish scales-derived chitosan coating for corrosion protection of carbon steel. **Egyptian Journal of Petroleum**, [s. l.], v. 31, n. 1, p. 25–31, 2022.

GEBHARDT, F. *et al.* Characterization of electrophoretic chitosan coatings on stainless steel. **Materials Letters**, [s. l.], v. 66, n. 1, p. 302–304, 2012.

GENTA, Ida; PERUGINI, Paola; PAVANETTO, Franca. Different Molecular Weight Chitosan Microspheres: Influence on Drug Loading and Drug Release. **Drug Development and Industrial Pharmacy**, [s. l.], v. 24, n. 8, p. 779–784, 1998.

GLANVILL, Sarah Jane Marie. Atmospheric corrosion of AA2024 in ocean water environments. [s. l.], 2018.

GUO, Zhanyong *et al.* The influence of molecular weight of quaternized chitosan on antifungal activity. **Carbohydrate Polymers**, [s. l.], v. 71, n. 4, p. 694–697, 2008.

GUPTA, K. C.; JABRAIL, Fawzi Habeeb. Effects of degree of deacetylation and cross-linking on physical characteristics, swelling and release behavior of chitosan microspheres. **Carbohydrate Polymers**, [s. l.], v. 66, n. 1, p. 43–54, 2006.

HAMDI, Marwa *et al.* Acetylation degree, a key parameter modulating chitosan rheological, thermal and film-forming properties. **Food Hydrocolloids**, [s. l.], v. 87, p. 48–60, 2019.

HARYANTO *et al.* Fabrication of poly(ethylene oxide) hydrogels for wound dressing application using E-beam. **Macromolecular Research**, [s. l.], v. 22, n. 2, p. 131–138, 2014.

HASAN, Shameem *et al.* **Chitin and Chitosan: Science and Engineering**. Cham: Springer International Publishing, 2022. (Engineering Materials and Processes). Disponível em: <https://link.springer.com/10.1007/978-3-031-01229-7>. Acesso em: 17 nov. 2023.

HEIMBUCK, Abitha M. *et al.* Effects of post-processing methods on chitosan-genipin hydrogel properties. **Materials Science and Engineering: C**, [s. l.], v. 98, p. 612–618, 2019.

HUANBUTTA, Kampanart *et al.* Impact of salt form and molecular weight of chitosan on swelling and drug release from chitosan matrix tablets. **Carbohydrate Polymers**, [s. l.], v. 97, n. 1, p. 26–33, 2013.

HUGHES, Anthony E.; PARVIZI, Reza; FORSYTH, Maria. Microstructure and corrosion of AA2024. **Corrosion Reviews**, [s. l.], v. 33, n. 1–2, p. 1–30, 2015.

ILMAN, M. N. Chromate inhibition of environmentally assisted fatigue crack propagation of aluminium alloy AA 2024-T3 in 3.5% NaCl solution. **International Journal of Fatigue**, [s. l.], v. 62, 9th Fatigue Damage of Structural Materials Conference, p. 228–235, 2014.

IWAI, Mana; KIKUCHI, Tatsuya. Chemical stability of porous anodic aluminum oxide in both acidic and alkaline solutions. **Thin Solid Films**, [s. l.], v. 771, p. 139784, 2023.

JASSO-GASTINEL, C.F. Gradients in Homopolymers, Blends, and Copolymers. *In: MODIFICATION OF POLYMER PROPERTIES*. [S. l.]: Elsevier, 2017. p. 185–210. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780323443531000087>. Acesso em: 17 abr. 2023.

JIAN, Yinghao *et al.* Biological MWCNT/chitosan composite coating with outstanding anti-corrosion property for implants. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, [s. l.], v. 225, p. 113227, 2023.

JOANNA WYSOCKA *et al.* Carboxylic acids as efficient corrosion inhibitors of aluminium alloys in alkaline media. **Electrochimica Acta**, [s. l.], v. 289, p. 175–192, 2018.

JONGSRI, Pornchan *et al.* Effect of molecular weights of chitosan coating on postharvest quality and physicochemical characteristics of mango fruit. **LWT**, [s. l.], v. 73, p. 28–36, 2016.

KAMBLE, Ravindra *et al.* Halloysite Nanotubes and Applications: A Review. **Journal of Advanced Scientific Research**, [s. l.], v. 3, n. 02, p. 25–29, 2012.

KAUFMAN, J. G. **Introduction to aluminum alloys and tempers**. Materials Park, OH: ASM International, 2000.

KHAN, Raees *et al.* Bacterial polysaccharides—A big source for prebiotics and therapeutics. **Frontiers in Nutrition**, [s. l.], v. 9, p. 1031935, 2022.

KHAN, Adnan *et al.* Hybrid Halloysite Nanotubes as Smart Carriers for Corrosion Protection. **ACS Applied Materials & Interfaces**, [s. l.], v. 12, n. 33, p. 37571–37584, 2020.

KHLIBSUWAN, Rapee; PONGJANYAKUL, Thaned. Chitosan-clay matrix tablets for sustained-release drug delivery: Effect of chitosan molecular weight and lubricant. **Journal of Drug Delivery Science and Technology**, [s. l.], v. 35, p. 303–313, 2016.

KING, Peter C. *et al.* FIB/SEM study of AA2024 corrosion under a seawater drop: Part I. **Corrosion Science**, [s. l.], v. 53, n. 3, p. 1086–1096, 2011.

KOCH, Gerhardus *et al.* International Measures of Prevention, Application, and Economics of Corrosion Technologies Study. [s. l.], p. 216, 2016.

KOUSHIK, Bangalore Gangadharacharya *et al.* Review on modelling of corrosion under droplet electrolyte for predicting atmospheric corrosion rate. **Journal of Materials Science & Technology**, [s. l.], v. 62, p. 254–267, 2021.

KULIKOV, S. N. *et al.* Effect of the molecular weight of chitosan on its antiviral activity in plants. **Applied Biochemistry and Microbiology**, [s. l.], v. 42, n. 2, p. 200–203, 2006.

LAI, Xin *et al.* Chitosan derivative corrosion inhibitor for aluminum alloy in sodium chloride solution: A green organic/inorganic hybrid. **Carbohydrate Polymers**, [s. l.], v. 265, p. 118074, 2021.

LAMAKA, S.V. *et al.* High effective organic corrosion inhibitors for 2024 aluminium alloy. **Electrochimica Acta**, [s. l.], v. 52, n. 25, p. 7231–7247, 2007.

LI, Jiaxin *et al.* Progress of research on gallic acid in corrosion inhibition and rust removal protection of metals. **Anti-Corrosion Methods and Materials**, [s. l.], v. 70, n. 6, p. 478–489, 2023.

LISUZZO, Lorenzo *et al.* Halloysite nanotubes filled with salicylic acid and sodium diclofenac: effects of vacuum pumping on loading and release properties. **Journal of Nanostructure in Chemistry**, [s. l.], v. 11, n. 4, p. 663–673, 2021.

LIU, Jun *et al.* Synthesis, characterization, bioactivity and potential application of phenolic acid grafted chitosan: A review. **Carbohydrate Polymers**, [s. l.], v. 174, p. 999–1017, 2017.

LIU, Min *et al.* Water and corrosion resistance of epoxy–acrylic–amine waterborne coatings: Effects of resin molecular weight, polar group and hydrophobic segment. **Corrosion Science**, [s. l.], v. 75, p. 106–113, 2013.

LIZARDI-MENDOZA, Jaime. Chapter 1 - Chemical Characteristics and Functional Properties of Chitosan. **Chitosan in the Preservation of Agricultural Commodities**, [s. l.], 2016.

LYON, S.B.; BINGHAM, R.; MILLS, D.J. Advances in corrosion protection by organic coatings: What we know and what we would like to know. **Progress in Organic Coatings**, [s. l.], v. 102, p. 2–7, 2017.

MACHODI, Mathaba J.; DARAMOLA, Michael O. Synthesis and performance evaluation of PES/chitosan membranes coated with polyamide for acid mine drainage treatment. **Scientific Reports**, [s. l.], v. 9, n. 1, p. 17657, 2019.

MAHECHA-RIVAS, Juan C. *et al.* Aluminum extraction from a metallurgical industry sludge and its application as adsorbent. **Journal of Cleaner Production**, [s. l.], v. 310, p. 127374, 2021.

MAIOR, Ioana *et al.* Influence of Deacetylation Degree of Chitosan on the Anticorrosive Properties of Carbon Steel Coatings. **Macromolecular Symposia**, [s. l.], v. 404, n. 1, p. 2100435, 2022.

MCCAFFERTY, Edward. **Introduction to Corrosion Science**. New York, NY: Springer New York, 2010. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/978-1-4419-0455-3>. Acesso em: 12 abr. 2023.

MERISALU, Maido *et al.* Effective corrosion protection of aluminum alloy AA2024-T3 with novel thin nanostructured oxide coating. **Surface and Coatings Technology**, [s. l.], v. 411, p. 126993, 2021.

MONTICELLI, C. Corrosion Inhibitors. *In*: **ENCYCLOPEDIA OF INTERFACIAL CHEMISTRY**. [S. l.]: Elsevier, 2018. p. 164–171. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780124095472134432>. Acesso em: 12 abr. 2023.

MORSY, Mahmoud *et al.* Synthesis and Characterization of Freeze Dryer Chitosan Nano particles as Multi functional Eco-Friendly Finish for Fabricating Easy Care and Antibacterial Cotton Textiles. **Egyptian Journal of Chemistry**, [s. l.], v. 0, n. 0, p. 0–0, 2019.

MÜLLER, B. Citric acid as corrosion inhibitor for aluminium pigment. **Corrosion Science**, [s. l.], v. 46, n. 1, p. 159–167, 2004.

PARK, Sang Yoon *et al.* Recent Trends in Surface Treatment Technologies for Airframe Adhesive Bonding Processing: A Review (1995–2008). **The Journal of Adhesion**, [s. l.], v. 86, n. 2, p. 192–221, 2010.

PAZ MARTÍNEZ-VIADEMONTTE, Mariana *et al.* A Review on Anodizing of Aerospace Aluminum Alloys for Corrosion Protection. **Coatings**, [s. l.], v. 10, n. 11, p. 1106, 2020.

PODGORBUNSKIKH, Ekaterina *et al.* Mechanical Amorphization of Chitosan with Different Molecular Weights. **Polymers**, [s. l.], v. 14, n. 20, p. 4438, 2022.

PRIMARY ALUMINIUM PRODUCTION. *In*: **INTERNATIONAL ALUMINIUM INSTITUTE**. 2023. Disponível em: <https://international-aluminium.org/statistics/primary-aluminium-production/>. Acesso em: 1 mar. 2023.

PU, Yuanjing *et al.* Influence of anodization parameters on film thickness and volume expansion of thick- and large-sized anodic aluminum oxide film. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, [s. l.], v. 32, n. 10, p. 13708–13718, 2021.

RENAUD, Alexis *et al.* Sealing porous anodic layers on AA2024-T3 with a low viscosity benzoxazine resin for corrosion protection in aeronautical applications. **RSC Advances**, [s. l.], v. 9, n. 29, p. 16819–16830, 2019.

ROMÁN-DOVAL, Ramón *et al.* Chitosan: Properties and Its Application in Agriculture in Context of Molecular Weight. **Polymers**, [s. l.], v. 15, n. 13, p. 2867, 2023.

SANTOS, Flávio de Sousa *et al.* Sustainable smart coatings of chitosan and LDH loaded with natural inhibitors for corrosion protection of Mg AZ31 alloy. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, [s. l.], v. 688, p. 133639, 2024.

SHCHUKIN, Dmitry G. *et al.* Active Anticorrosion Coatings with Halloysite Nanocontainers. **The Journal of Physical Chemistry C**, [s. l.], v. 112, n. 4, p. 958–964, 2008.

SISKOU, N. *et al.* Effect of corrosion exposure on aluminum alloy 2024 for different artificial ageing conditions. **Procedia Structural Integrity**, [s. l.], v. 10, p. 79–84, 2018.

SOLMAZ, R. *et al.* Citric acid as natural corrosion inhibitor for aluminium protection. **Corrosion Engineering, Science and Technology**, [s. l.], v. 43, n. 2, p. 186–191, 2008.

SOLOMON, Moses M. *et al.* Exploration of Dextran for Application as Corrosion Inhibitor for Steel in Strong Acid Environment: Effect of Molecular Weight, Modification, and Temperature on Efficiency. **ACS Applied Materials & Interfaces**, [s. l.], v. 10, n. 33, p. 28112–28129, 2018.

STOJANOVIC, Blaza; BUKVIC, Milan; EPLER, Igor. Application of Aluminum and Aluminum Alloys in Engineering. **Applied Engineering Letters : Journal of Engineering and Applied Sciences**, [s. l.], v. 3, n. 2, p. 52–62, 2018.

SUKIMAN, N. L. *et al.* Durability and Corrosion of Aluminium and Its Alloys: Overview, Property Space, Techniques and Developments. *In*: AHMAD, Zaki (org.). **Aluminium Alloys - New Trends in Fabrication and Applications**. [S. l.]: InTech, 2012. Disponível em: <http://www.intechopen.com/books/aluminium-alloys-new-trends-in-fabrication-and-applications/durability-and-corrosion-of-aluminium-and-its-alloys-overview-property-space-techniques-and-developm>. Acesso em: 31 mar. 2023.

SUN, Xiuxiu *et al.* The antimicrobial, mechanical, physical and structural properties of chitosan–gallic acid films. **LWT - Food Science and Technology**, [s. l.], v. 57, n. 1, p. 83–89, 2014.

TAGHIZADEH, S.M.; DAVARI, G. Preparation, characterization, and swelling behavior of N-acetylated and deacetylated chitosans. **Carbohydrate Polymers**, [s. l.], v. 64, n. 1, p. 9–15, 2006.

TANGSADTHAKUN, Chalonglarp *et al.* The influence of molecular weight of chitosan on the physical and biological properties of collagen/chitosan scaffolds. **Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition**, [s. l.], v. 18, n. 2, p. 147–163, 2007.

TAVARES, Loleny *et al.* Effect of deacetylation degree of chitosan on rheological properties and physical chemical characteristics of genipin-crosslinked chitosan beads. **Food Hydrocolloids**, [s. l.], v. 106, p. 105876, 2020.

UMOREN, Saviour A.; EDUOK, Ubong M. Application of carbohydrate polymers as corrosion inhibitors for metal substrates in different media: A review. **Carbohydrate Polymers**, [s. l.], v. 140, p. 314–341, 2016.

UMOREN, Saviour; GASEM, Zuhair. Influence of Molecular Weight on Mild Steel Corrosion Inhibition Effect by Polyvinyl Alcohol in Hydrochloric Acid Solution. **Journal of Dispersion Science and Technology**, [s. l.], v. 35, n. 8, p. 1181–1190, 2014.

VARGEL, Christian. **Corrosion of aluminium**. Second editioned. Amsterdam, Netherlands ; Cambridge, MA: Elsevier, 2020.

VERSTEG, Augusto *et al.* Improving the barrier properties of chitosan coatings through Schiff base formation and halloysite incorporation for corrosion protection of commercially pure aluminum (cp-Al). **Materials Today Communications**, [s. l.], v. 38, p. 108046, 2024.

WANG, Tianxiao *et al.* A chitosan/polylactic acid composite coating enhancing the corrosion resistance of the bio-degradable magnesium alloy. **Progress in Organic Coatings**, [s. l.], v. 178, p. 107469, 2023.

WHITE, Rachel D; BAVYKIN, Dmitry V; WALSH, Frank C. The stability of halloysite nanotubes in acidic and alkaline aqueous suspensions. **Nanotechnology**, [s. l.], v. 23, n. 6, p. 065705, 2012.

WU, Yang *et al.* Advances in Halloysite Nanotubes–Polysaccharide Nanocomposite Preparation and Applications. **Polymers**, [s. l.], v. 11, n. 6, p. 987, 2019.

XHANARI, Klodian; FINŠGAR, Matjaž. Organic corrosion inhibitors for aluminum and its alloys in chloride and alkaline solutions: A review. **Arabian Journal of Chemistry**, [s. l.], v. 12, n. 8, p. 4646–4663, 2019.

XIE, Minhao *et al.* Grafting of Gallic Acid onto Chitosan Enhances Antioxidant Activities and Alters Rheological Properties of the Copolymer. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, [s. l.], v. 62, n. 37, p. 9128–9136, 2014.

YAN, Xiaoxia *et al.* Effect of molecular weight of chitosan on properties of chitosan-Zn nanoparticles. **Food Bioscience**, [s. l.], v. 50, p. 102206, 2022.

YURT, A.; BERKET, G.; OGRETIR, C. Quantum chemical studies on inhibition effect of amino acids and hydroxy carboxylic acids on pitting corrosion of aluminium alloy 7075 in NaCl solution. **Journal of Molecular Structure: THEOCHEM**, [s. l.], v. 725, n. 1–3, p. 215–221, 2005.

ZAHIDAH, Khairina Azmi *et al.* Benzimidazole-loaded Halloysite Nanotube as a Smart Coating Application. [s. l.], v. 7, n. 4, 2017a.

ZAHIDAH, Khairina Azmi *et al.* Halloysite nanotubes as nanocontainer for smart coating application: A review. **Progress in Organic Coatings**, [s. l.], v. 111, p. 175–185, 2017b.

ZHANG, Runjie *et al.* Application of chitosan with different molecular weights in cartilage tissue engineering. **Carbohydrate Polymers**, [s. l.], p. 120890, 2023.

ZHANG, Yanlu *et al.* Environmental footprint of aluminum production in China. **Journal of Cleaner Production**, [s. l.], v. 133, p. 1242–1251, 2016.

ZHANG, Wanli; CAO, Jiankang; JIANG, Weibo. Analysis of film-forming properties of chitosan with different molecular weights and its adhesion properties with different postharvest fruit surfaces. **Food Chemistry**, [s. l.], v. 395, p. 133605, 2022.

ZHONG, Yu *et al.* Effect of molecular weight on the properties of chitosan films prepared using electrostatic spraying technique. **Carbohydrate Polymers**, [s. l.], v. 212, p. 197–205, 2019.

APÊNDICE A – DADOS DO TEMPO DE ESCOAMENTO NA OBTENÇÃO DAS MASSAS MOLARES DE QUITOSANA

Tabela 7 - Tempo de escoamento do solvente utilizado para preparar as soluções de quitosana

Amostra: Solvente (tampão acetato)	Tempo de escoamento / s		
	1	2	3
	136,44	136,38	136,54
Média ± DP	136,45 ± 0,08		

Fonte: De autoria própria.

Tabela 8 - Tempo de escoamento das diferentes concentrações de quitosana de baixa massa molar e na última coluna, a média do tempo de escoamento (\bar{x}) ± o desvio padrão (DP).

Amostra: LMW	Tempo de escoamento / s			
Concentração / g L⁻¹	1	2	3	$\bar{x} \pm DP$
0,2	150,35	151,16	151,29	150,93 ± 0,50
0,4	168,62	169,07	169,22	168,97 ± 0,31
0,6	181,50	181,81	182,19	181,83 ± 0,34
0,8	200,88	201,15	201,60	201,21 ± 0,36
1,0	219,06	219,18	219,58	219,27 ± 0,27

Fonte: De autoria própria.

Tabela 9 - Tempo de escoamento das diferentes concentrações de quitosana de média massa molar e na última coluna, a média do tempo de escoamento (\bar{x}) ± o desvio padrão (DP).

Amostra: MMW	Tempo de escoamento / s			
Concentração / g L⁻¹	1	2	3	$\bar{x} \pm DP$
0,2	163,68	164,61	165,10	164,46 ± 0,72
0,4	192,04	192,25	192,40	192,23 ± 0,18
0,6	220,63	220,88	221,45	220,99 ± 0,42
0,8	250,06	250,56	250,48	250,37 ± 0,27
1,0	286,55	287,08	288,11	287,25 ± 0,79

Fonte: De autoria própria.

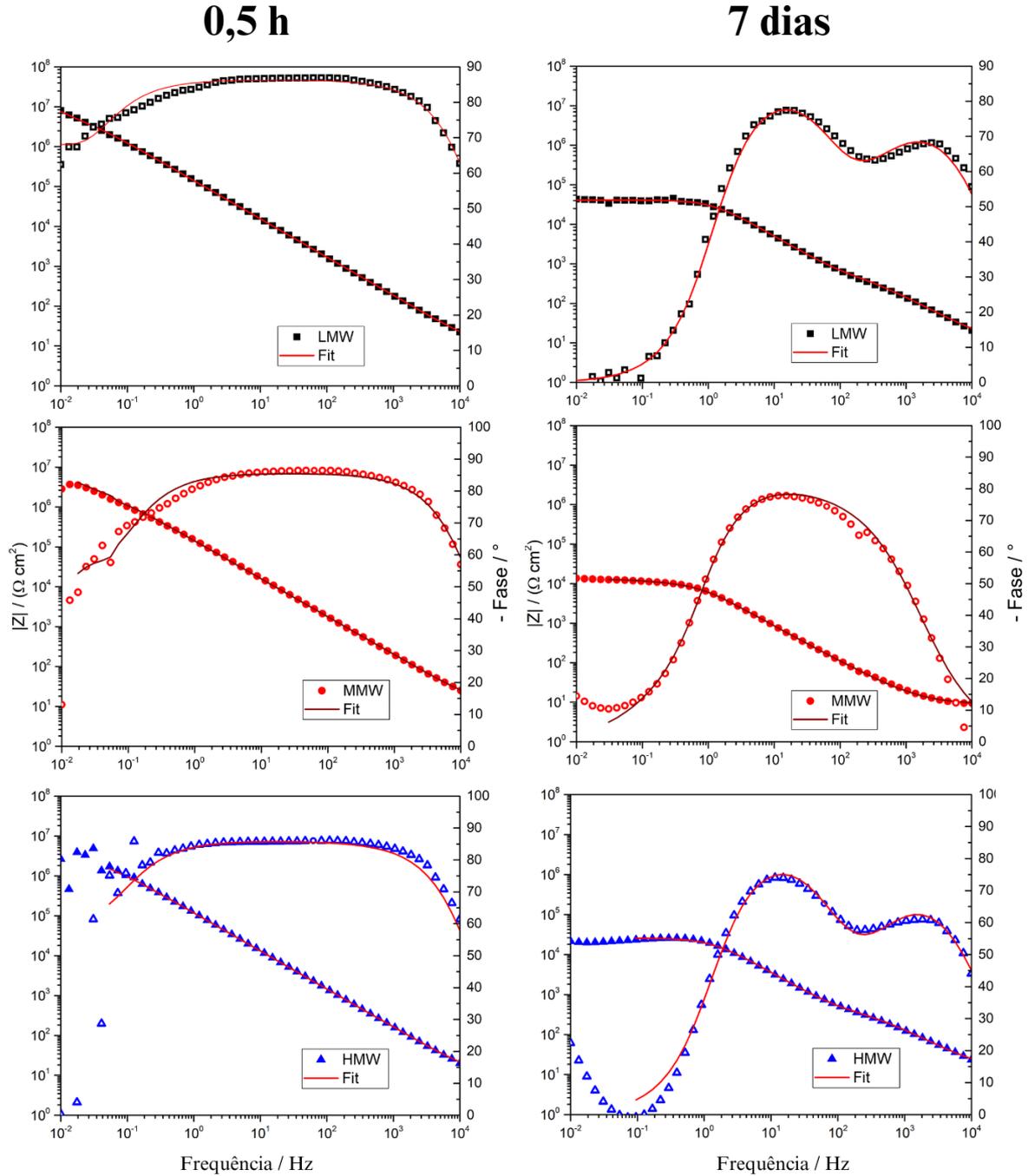
Tabela 10 - Tempo de escoamento das diferentes concentrações de quitosana de alta massa molar (HMW) e na última coluna, a média do tempo de escoamento (\bar{x}) ± o desvio padrão (DP).

Amostra: HMW	Tempo de escoamento / s			
Concentração / g L⁻¹	1	2	3	$\bar{x} \pm DP$
0,2	172,56	173,17	173,50	173,07 ± 0,48
0,4	205,59	205,90	206,21	205,90 ± 0,31
0,6	254,31	254,09	254,58	254,33 ± 0,24
0,8	295,79	295,42	296,12	295,78 ± 0,35
1,0	354,74	354,98	354,82	354,85 ± 0,12

Fonte: De autoria própria.

APÊNDICE B – CURVAS AJUSTADAS NOS DADOS DE EIS

Figura 32 - Diagramas de Bode com as curvas ajustadas pelo circuito equivalente das quitosanas de baixa (LMW), média (MMW) e alta (HMW) massa molar, após 0,5 h de exposição (à esquerda) e 7 dias (à direita).



Fonte: De autoria própria.

APÊNDICE C – DADOS DE ESPECTROFOTOMETRIA UV

Tabela 11 - Dados obtidos de absorvância no teste de liberação do ácido gálico encapsulado nos nanotubos de haloisita em diferentes pHs.

HNTG em pH 3					
Tempo de coleta / min	Replicata 1	Replicata 2	Replicata 3	Concentração / mmol L ⁻¹	Desvio padrão
10	0,7490	0,8000	0,8258	0,5142	0,0256
30	0,7908	0,8155	0,9105	0,5452	0,0415
60	0,8750	0,8941	0,9256	0,5841	0,0168
90	0,8672	0,8793	0,8889	0,5712	0,0071
120	0,8664	0,8753	0,8948	0,5714	0,0095
150	0,8535	0,8678	0,8754	0,5627	0,0073
180	0,8645	0,8736	0,8786	0,5671	0,0047
1440	0,8852	0,9451	0,9554	0,6040	0,0249
HNTG em pH 7					
Tempo de coleta / min	Replicata 1	Replicata 2	Replicata 3	Concentração / mmol L ⁻¹	Desvio padrão
10	0,6087	0,6092	0,6464	0,4025	0,0142
30	0,6615	0,6404	0,6251	0,4162	0,0120
60	0,6375	0,6196	0,6079	0,4027	0,0098
90	0,6662	0,6602	0,6337	0,4235	0,0113
120	0,6628	0,6302	0,6154	0,4122	0,0159
150	0,6473	0,6379	0,6321	0,4141	0,0050
180	0,6666	0,6468	0,4438	0,3791	0,0809
1440	0,3252	0,3591	0,2824	0,2062	0,0252
HNTG em pH 11					
Tempo de coleta / min	Replicata 1	Replicata 2	Replicata 3	Concentração / mmol L ⁻¹	Desvio padrão
10	0,6975	0,6919	0,6888	0,4493	0,0029
30	0,9037	0,8798	0,783	0,5561	0,0419
60	0,6518	0,5575	0,5117	0,3712	0,0469
90	0,6469	0,5789	0,5728	0,3881	0,0270
120	0,5892	0,5767	0,5792	0,3764	0,0043
150	0,6896	0,6543	0,5785	0,4152	0,0372
180	0,6259	0,669	0,5951	0,4081	0,0244
1440	0,7368	0,6571	0,5239	0,4142	0,0706

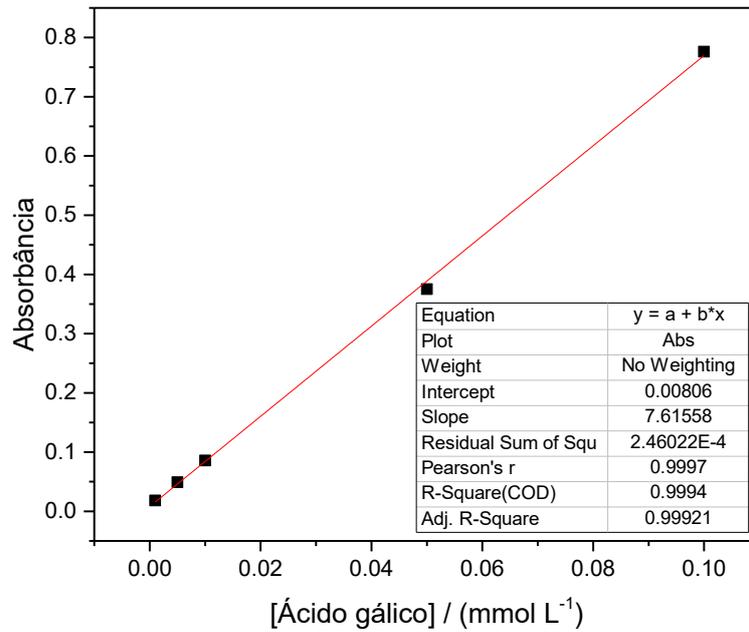
Fonte: De autoria própria.

Tabela 12 - Dados obtidos de absorvância no teste de liberação do ácido vanílico encapsulado nos nanotubos de haloisita em diferentes pHs.

HNTV em pH 3					
Tempo de coleta / min	Replicata 1	Replicata 2	Replicata 3	Concentração / mmol L⁻¹	Desvio padrão
10	0,1241	0,6067	0,4776	0,2380	0,0405
30	0,3305	0,6246	0,3835	0,2211	0,0757
60	0,3167	0,5888	0,6355	0,2691	0,0147
90	0,3563	0,6319	0,6109	0,2732	0,0066
120	0,3838	0,6418	0,6043	0,2739	0,0118
150	0,6243	0,639	0,6521	0,2839	0,0041
180	0,6293	0,6377	0,6548	0,2842	0,0054
1440	0,307	0,6404	0,6728	0,2888	0,0102
HNTV em pH 7					
Tempo de coleta / min	Replicata 1	Replicata 2	Replicata 3	Concentração / mmol L⁻¹	Desvio padrão
10	0,4694	0,4798	0,4511	0,2046	0,0065
30	0,521	0,5191	0,5096	0,2267	0,0027
60	0,5585	0,5455	0,5383	0,2404	0,0045
90	0,5566	0,5231	0,4952	0,2304	0,0136
120	0,5616	0,5464	0,5202	0,2383	0,0093
150	0,5658	0,5267	0,5109	0,2346	0,0125
180	0,5743	0,526	0,5168	0,2366	0,0137
1440	0,6175	0,4979	0,4699	0,2319	0,0348
HNTV em pH 11					
Tempo de coleta / min	Replicata 1	Replicata 2	Replicata 3	Concentração / mmol L⁻¹	Desvio padrão
10	0,4153	0,413	0,3777	0,2198	0,0117
30	0,6853	0,5296	0,5283	0,3191	0,0501
60	0,4355	0,4033	0,4051	0,2268	0,0100
90	0,413	0,4153	0,3777	0,2198	0,0117
120	0,3619	0,3878	0,3944	0,2083	0,0095
150	0,4997	0,54	0,5481	0,2904	0,0144
180	0,3433	0,3537	0,3716	0,1943	0,0079
1440	0,5354	0,5526	0,6038	0,3096	0,0197

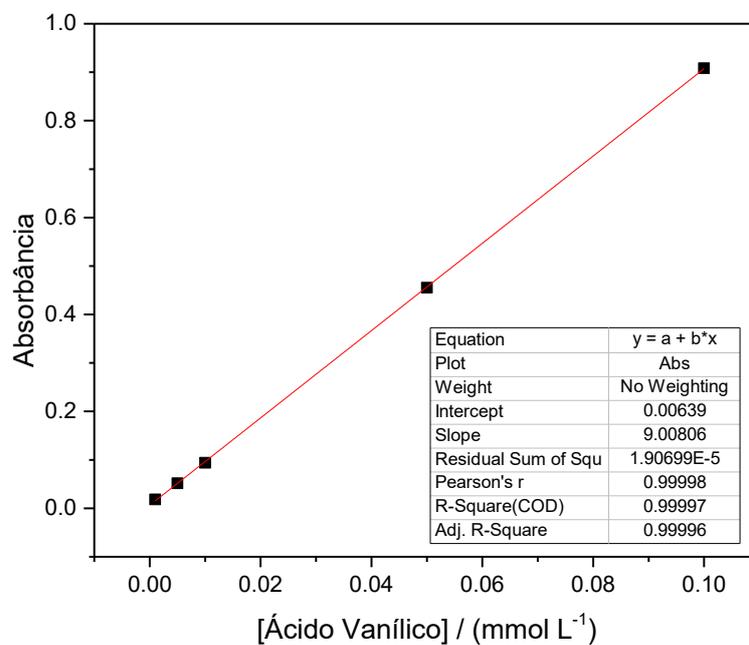
Fonte: De autoria própria

Figura 33 - Curva de calibração utilizada para o cálculo da concentração de ácido gálico liberado na solução.



Fonte: De autoria própria.

Figura 34 - Curva de calibração utilizada para o cálculo da concentração de ácido gálico liberado na solução.



Fonte: De autoria própria.