

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

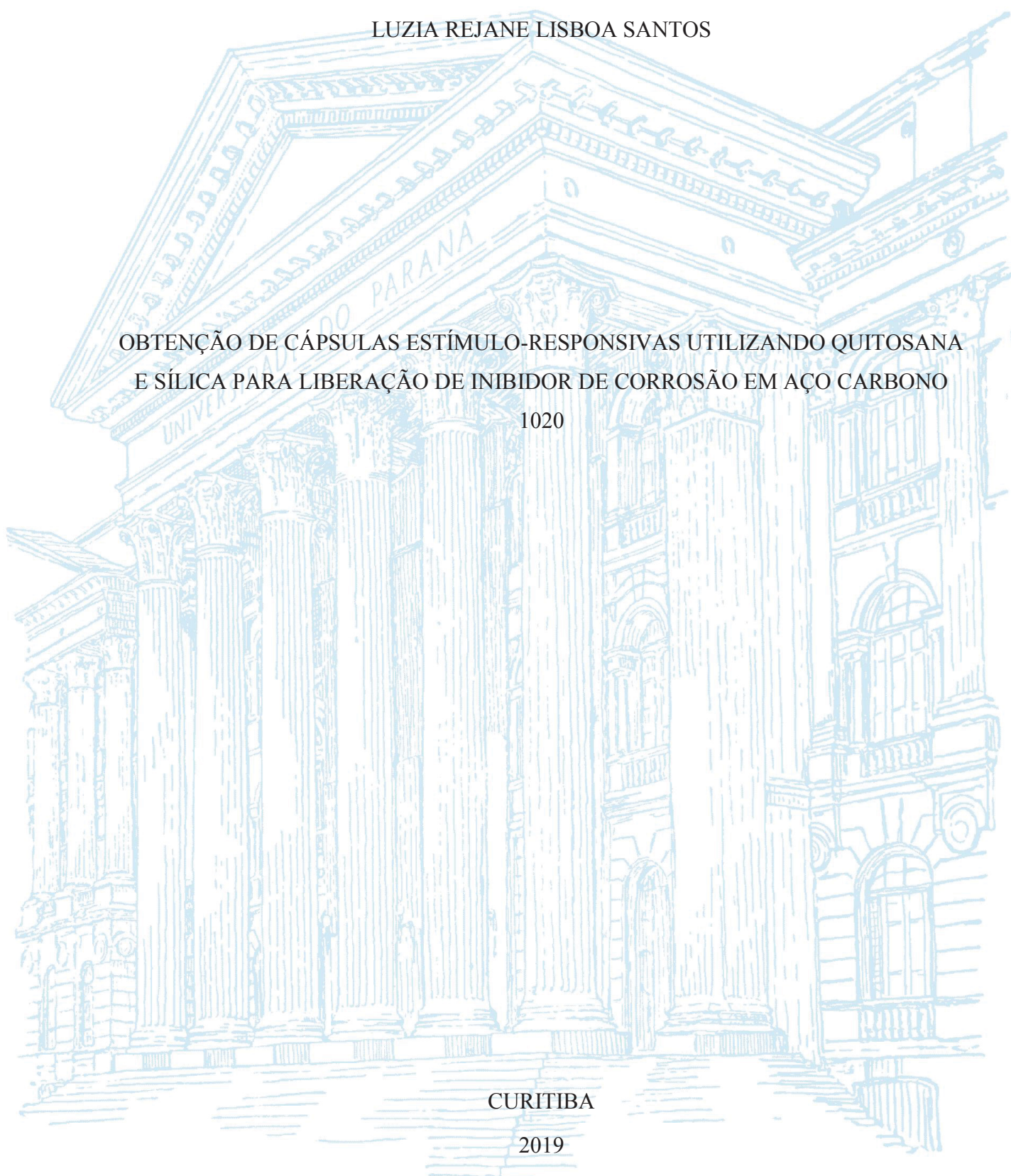
LUZIA REJANE LISBOA SANTOS

OBTENÇÃO DE CÁPSULAS ESTÍMULO-RESPONSIVAS UTILIZANDO QUITOSANA  
E SÍLICA PARA LIBERAÇÃO DE INIBIDOR DE CORROSÃO EM AÇO CARBONO

1020

CURITIBA

2019



LUZIA REJANE LISBOA SANTOS

OBTENÇÃO DE CÁPSULAS ESTÍMULO-RESPONSIVAS UTILIZANDO QUITOSANA  
E SÍLICA PARA LIBERAÇÃO DE INIBIDOR DE CORROSÃO EM AÇO CARBONO

1020

Tese apresentada ao programa de Pós-graduação em Química, Setor de ciências exatas da Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Química.

Orientadora: Profa. Dra. Izabel C. Riegel Vidotti  
Coorientadora: Profa. Dra. Cláudia E. B. Marino  
Área de concentração: Físico-química

CURITIBA

2019

Catálogo na Fonte: Sistema de Bibliotecas, UFPR  
Biblioteca de Ciência e Tecnologia

---

S237o

Santos, Luzia Rejane Lisboa

Obtenção de cápsulas estímulo-responsivas utilizando quitosana e sílica para liberação de inibidor de corrosão em aço carbono 1020 [recurso eletrônico] / Luzia Rejane Lisboa Santos – Curitiba, 2019.

Tese - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Exatas, Programa de Pós-graduação em Química.

Orientadora: Izabel Cristina Riegel Vidotti

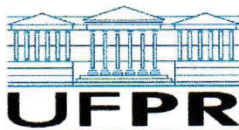
Coorientadora: Cláudia Eliane Bruno Marino

1. Quitosana. 2. Sílica. 3. Inibidores orgânicos. 4. Metais – corrosão.  
I. Universidade Federal do Paraná. II. Riegel Vidotti, Izabel Cristina.  
III. Marino, Cláudia Eliane Bruno. IV. Título.

CDD: 547.782

---

Bibliotecária: Roseny Rivelini Morciani CRB-9/1585



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
SETOR SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO QUÍMICA -  
40001016026P2

## TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em QUÍMICA da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da tese de Doutorado de **LUZIA REJANE LISBOA SANTOS** intitulada: **OBTENÇÃO DE CÁPSULAS ESTÍMULO-RESPONSIVAS UTILIZANDO QUITOSANA E SÍLICA PARA LIBERAÇÃO DE INIBIDOR DE CORROSÃO EM AÇO CARBONO 1020**, após terem inquirido a aluna e realizado a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

A outorga do título de doutor está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 09 de Abril de 2019.

IZABEL CRISTINA RIEGEL VIDOTTI MIYATA  
Presidente da Banca Examinadora

SERGIO HENRIQUE PEZZIN  
Avaliador Externo (UDESC)

RILTON ALVES DE FREITAS  
Avaliador Interno (UFPR)

LUIS FERNANDO QUINTINO PEREIRA MARCHESI  
Avaliador Externo (UTFPR)

RONILSON VASCONCELOS BARBOSA  
Avaliador Interno (UFPR)

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço à minha família, a minha mãe Maria de Fátima, que como excelente pedagoga, me ensinou que estudar é o caminho para alcançar meus sonhos. Ao meu Pai Reginaldo pelo seu amor e apoio incondicional. Ao meu irmão João Rafael, pela parceira na vida e nos anos de graduação, meu matemático e pequeno notável. Pessoas que eu amo muito e sem os quais eu não sou nada.

Agradeço a prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Izabel Riegel, pelos ensinamentos durante o curso de doutorado, com quem eu aprendi muito, como excelente profissional e pessoa admirável. Ela disfarça, mas é uma mãezona.

Agradeço a prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Cláudia Marino, pelo auxílio com sua expertise na área de corrosão, sem o qual meu trabalho não seria o mesmo. Que apesar de ter participado do trabalho em andamento, acompanhou a ideia desde o início como membro do projeto PVE. Este, que me proporcionou a ida a Universidade de Aveiro em Portugal, onde pude consolidar alguns dos meus conhecimentos na área.

Agradeço ao prof<sup>o</sup> Dr<sup>o</sup> Victor Hugo pelos anos de ensinamentos durante o mestrado e iniciação científica. Sempre foi um paizão e continua sendo.

Agradeço ao prof<sup>o</sup> Dr<sup>o</sup> Rilton de Freitas, que acompanhou meus relatórios, qualificação, sempre com muitos questionamentos, os quais me auxiliaram a entender a problemática do meu trabalho.

Agradeço à banca Prof<sup>o</sup> Dr<sup>o</sup> Rilton de Freitas, Prof<sup>o</sup> Dr<sup>o</sup> Luis F. Marchesi, Prof<sup>o</sup> Dr<sup>o</sup> Ronilson V. Barbosa e Prof<sup>o</sup> Dr<sup>o</sup> Sérgio H. Pezzin, pela disponibilidade em avaliar meu trabalho e pelas contribuições dadas.

Agradeço aos colegas do laboratório do GPMIn (Mari, Carol, Letícia, Sheila, Ana Luíza, Ana Carol, Sabrina e as novatas fofas Morgana e Isabela) e GCC (José, Alex, Naiane, Thainá, William, Valmir, Patrícia) pelas discussões científicas e bobearias no dia a dia, com os quais os dias são mais leves.

Aos meus conterrâneos do nordeste (Léo, Maria, Magali, Tassya, Dennis, Rafa, Yane, Alan), que sempre me trazem uma lembrancinha de casa: do bom-humor ao cuscuz.

Agradeço a psicóloga Juliana Goulart, da casa 4 da UFPR, sem a qual possivelmente eu não teria continuado. E que me fez perceber que eu sou a minha maior crítica.

A todos, meu muito obrigada!

## RESUMO

Nanocápsulas híbridas orgânica-inorgânicas baseadas em quitosana, contendo benzotriazol e ácido tânico, como inibidores orgânicos de corrosão, foram preparadas. Em vista da versatilidade da química do silício e a sensibilidade da quitosana ao pH, duas abordagens de obtenção foram propostas, o método da emulsão Sol-Gel e o *Layer-by-Layer*. Em ambos métodos, tetra etóxi silano (TEOS) foi usado como fonte de silício. Partículas com diferentes arquiteturas e liberação dependente do pH foram obtidas. Todas as cápsulas apresentaram morfologia esférica. A encapsulação e interação entre as fases foram acompanhadas por Espectroscopia na região do Infravermelho, Potencial Zeta e Microscopia Eletrônica de Transmissão e evidenciaram a formação das cápsulas pelos métodos abordados. Análise termogravimétrica permitiu avaliar a resistência térmica das cápsulas e composição, apresentando alta resistência térmica em decorrência da presença da sílica. O método da emulsão sol-gel foi eficaz para encapsulação do benzotriazol, porém apresentou uma emulsão instável com o ácido tânico. Este foi encapsulado pelo método *layer-by-layer* com interação eletrostática entre as camadas. A cápsula com benzotriazol também foi obtida por adição de camadas. Todas as cápsulas apresentaram liberação responsiva ao pH (3,0 a 9,0). As cápsulas contendo benzotriazol apresentaram liberação imediata, e nos primeiros minutos chegaram a ~65,0% e ~40,0% de inibidor liberado. A cápsula com ácido tânico apresentou melhor liberação em pH 3,0, chegando a ~87,0% com 24 horas de imersão. Tendo esta um perfil mais próximo a liberação prolongada. Medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica demonstraram que todas as cápsulas inibiram o processo corrosivo para o aço carbono 1020 em meio salino, nas suas melhores condições de liberação.

Palavras-chave: Sílica. Quitosana. Cápsulas. Estímulo-responsiva. Inibidores orgânicos. Corrosão.

## ABSTRACT

Chitosan-based organic-inorganic bio-hybrid nanocapsules, containing benzotriazole and tannic acid as corrosion inhibitors were prepared. In view of the versatile chemistry of silicon and the pH sensitivity of chitosan and benzotriazole, two syntheses approaches are presented, sol-gel emulsion and layer-by-layer. In both methods, the silicon source used was tetraethoxysilane (TEOS). Particles with different architectures, structural features and pH-dependent release behavior were obtained. All capsules presented spherical morphology. The encapsulation and interaction between the phases were monitored by Infrared Spectroscopy, Zeta Potential and Transmission Electron Microscopy and evidenced the capsules formation by both methods. Thermogravimetric analysis allowed to evaluate the capsules thermal resistance and composition, with high thermal resistance due to the presence of silica. The sol-gel emulsion method was effective for encapsulation of benzotriazole, but it was not the best approach for tannic acid, which was encapsulated by the layer-by-layer method with electrostatic interaction between the layers. The capsule with benzotriazole was also successfully obtained by layer addition. The capsules presented pH-responsive release in a wide range (3.0 to 9.0). Capsules containing benzotriazole showed immediate release, in a few minutes reaching ~ 65.0% and ~ 40.0%. The capsules with tannic acid presented better release at pH 3.0, reaching ~ 87.0% with 24 hours of immersion, with a profile closer to prolonged release. Measurements of Electrochemical Impedance Spectroscopy showed that all capsules inhibited the corrosion process for carbon steel on saline medium in their best release conditions.

Key-words: Silica. Chitosan. Capsules. pH-responsive. Organic inhibitors. Corrosion.

## LISTA DE TABELAS

|  |    |
|--|----|
| TABELA 1 - COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA LIGA DE AÇO CARBONO 1020.....   | 40 |
| TABELA 2 - VALORES DAS VISCOSIDADES RELATIVA, ESPECÍFICA E REDUZIDA PARA A QUITOSANA PURIFICADA. TEMPERATURA DE 25°C, SOLVENTE UTILIZADO: ÁCIDO ACÉTICO 0,3 MOL L <sup>-1</sup> E ACETATO DE SÓDIO 0,2 MOL L <sup>-1</sup> .....   | 51 |
| TABELA 3- PROPRIEDADES TEXTURAIS DAS AMOSTRAS SiO <sub>2</sub> , SiQ E SiQB DETERMINADAS POR ISOTERMAS DE ADSORÇÃO-DESSORÇÃO DE NITROGÊNIO. ....   | 63 |
| TABELA 4- VARIAÇÃO DO PH DA SOLUÇÃO DE NaCl 0,05 MOL L <sup>-1</sup> DURANTE A CORROSÃO DO AÇO CARBONO 1020. ....  | 86 |
| TABELA 5- RESULTADOS DOS PARÂMETROS ELÉTRICOS OBTIDOS A PARTIR DOS DIAGRAMAS DE EIE PARA AS AMOSTRAS DO AÇO SEM CÁPSULAS E COM 0,5 % (m/v) DAS CÁPSULAS SiQB <sub>ESG</sub> , EM PH 7,0 E MEIO SALINO DE NaCl 0,05 MOL L <sup>-1</sup> , EM ATÉ 48 HORAS DE IMERSÃO..... | 90 |
| TABELA 6- RESULTADOS DOS PARÂMETROS ELÉTRICOS OBTIDOS APÓS A EXTRAPOLAÇÃO DOS DADOS DE EIE PARA AS AMOSTRAS DE AÇO SEM CÁPSULAS E PARA AMOSTRAS EM pH 3,0 COM 0,5 % (M/V) DAS CÁPSULAS Si@B@Q, EM MEIO SALINO DE NaCl 0,05 MOL L <sup>-1</sup> .....                     | 92 |
| TABELA 7- RESULTADOS DOS PARÂMETROS ELÉTRICOS OBTIDOS PARA AS AMOSTRAS DE AÇO SEM CÁPSULAS E COM 0,5 % (M/V) DE CÁPSULAS Si@Q@T@Q EM MEIO SALINO DE NaCl 0,05 MOL L <sup>-1</sup> COM VARIAÇÃO DO PH EM FUNÇÃO DO TEMPO. ....  | 96 |
| TABELA 8- EFICIÊNCIA DE INIBIÇÃO PARA CADA CÁPSULA COM 3 E 48 HORAS DE ENSAIO.....   | 98 |

## LISTA DE FIGURAS

|  |    |
|--|----|
| FIGURA 1 - REPRESENTAÇÃO DA ESTRUTURA QUÍMICA DO BENZOTRIAZOL E SUAS FORMAS TAUTOMÉRICAS. ....   | 23 |
| FIGURA 2 - REPRESENTAÇÃO DA ESTRUTURA QUÍMICA DO ÁCIDO TÂNICO (AT).....  | 25 |
| FIGURA 3 - REPRESENTAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS DE SÍLICA REVESTIDA ENCAPSULANDO IBUPROFENO E REVESTIDA COM QUITOSANA. ...   | 28 |
| FIGURA 4 - SISTEMA DE LIBERAÇÃO PARA A PARTÍCULA DE SÍLICA COM A QUITOSANA DENTRO DOS POROS. ....  | 29 |
| FIGURA 5 - ESQUEMA DOS POSSÍVEIS PRODUTOS DERIVADOS SOL-GEL DE ACORDO COM MANIPULAÇÃO DO SOL.....  | 31 |
| FIGURA 6 - MORFOLOGIA DAS NANOPARTÍCULAS DE SÍLICA DE ACORDO COM A VARIAÇÃO DO PH.....   | 32 |
| FIGURA 7 - ESQUEMA DE CRESCIMENTO DAS PARTÍCULAS POR CONDENSAÇÃO ENTRE OS GRUPOS SILANÓIS. ....  | 33 |
| FIGURA 8 - REPRESENTAÇÃO DA ESTRUTURA QUÍMICA DA QUITINA E DA QUITOSANA PARCIALMENTE ACETILADA. ....   | 34 |
| FIGURA 9 - REPRESENTAÇÃO DE UM CIRCUITO ELÉTRICO EQUIVALENTE NA INTERFACE METAL/ELETRÓLITO, NA QUAL $R_s$ É A RESISTÊNCIA DA SOLUÇÃO, $R_p$ É A RESISTÊNCIA DE POLARIZAÇÃO, $C_{DL}$ É A CAPACITÂNCIA DA DUPLA CAMADA ELÉTRICA.....              | 37 |
| FIGURA 10 - REPRESENTAÇÃO DO DIAGRAMA DE NYQUIST PARA O SISTEMA ELETROQUÍMICO PROPOSTO NO CIRCUITO DA FIGURA 9. $R_s$ É A RESISTÊNCIA DA SOLUÇÃO, $R_p$ É A RESISTÊNCIA DE POLARIZAÇÃO, $C_{DL}$ É A CAPACITÂNCIA DA DUPLA CAMADA ELÉTRICA. .... | 38 |
| FIGURA 11- REPRESENTAÇÃO DO DIAGRAMA DE BODE DO ÂNGULO DE FASE EM FUNÇÃO DO LOGARITMO DO MÓDULO DE IMPEDÂNCIA, PARA O SISTEMA ELETROQUÍMICO PROPOSTO NO CIRCUITO DA FIGURA 9.....  | 38 |
| FIGURA 12- REPRESENTAÇÃO DO DIAGRAMA DE BODE DO LOGARITMO DO MÓDULO DE IMPEDÂNCIA VERSUS O LOGARITMO DA  |    |

|   |    |
|---|----|
| FREQUÊNCIA. $R_s$ É A RESISTÊNCIA DA SOLUÇÃO, $R_p$ É A RESISTÊNCIA DE POLARIZAÇÃO, $C_{DL}$ É A CAPACITÂNCIA DA DUPLA CAMADA ELÉTRICA. ....  | 39 |
| FIGURA 13 - ESQUEMA DAS ETAPAS DE PURIFICAÇÃO DA QUITOSANA COMERCIAL. ....  | 41 |
| FIGURA 14 - ETAPAS DE SÍNTESE PARA OBTENÇÃO DAS PARTÍCULAS SÍLICA POROSA, COM CTAB COMO TEMPLATE. ....  | 45 |
| FIGURA 15 - IMAGEM DA PLACA DE AÇOCORTADA, LIXADA E COM ÁREA ISOLADA COM RESINA ACRÍLICA, IMERSA NA POSIÇÃO VERTICAL EM $\text{NaCl } 50 \times 10^{-3} \text{ MOL L}^{-1}$ . ....  | 49 |
| FIGURA 16 - ELETRODO DE TRABALHO NA HORIZONTAL EM RELAÇÃO AO ER E CE, PARA OS ENSAIOS COM A CÁPSULA $\text{Si@Q@T@Q}$ . ....  | 50 |
| FIGURA 17 - GRÁFICO DA VISCOSIDADE REDUZIDA EM FUNÇÃO CONCENTRAÇÃO DA SOLUÇÃO DE QUITOSANA, NA TEMPERATURA DE $25^\circ\text{C}$ , SOLVENTE UTILIZADO: ÁCIDO ACÉTICO $0,3 \text{ MOL L}^{-1}$ E ACETATO DE SÓDIO $0,2 \text{ MOL L}^{-1}$ (A) E CURVA DE TITULAÇÃO POTENCIOMÉTRICA DA SOLUÇÃO DE QUITOSANA PURIFICADA. .... | 52 |
| FIGURA 18 - CURVA DE TITULAÇÃO POTENCIOMÉTRICA DO ÁCIDO TÂNICO EM $\text{NaCl}$ TITULADO COM $\text{NaOH } 0,02 \text{ MOL L}^{-1}$ . ....  | 53 |
| FIGURA 19 - IMAGENS DE MET DA AMOSTRA $\text{SiQ}$ (A) SINTETIZADA COM AGITAÇÃO MECÂNICA E MENOR CONCENTRAÇÃO DE QUITOSANA ( $0,5\% \text{ M/V}$ ), MAIOR MAGNIFICAÇÃO (A'). ....   | 54 |
| FIGURA 20 - IMAGENS DE MET DA AMOSTRA $\text{SiQ}$ (A E A'), SINTETIZADA COM AGITAÇÃO MECÂNICA. ....  | 55 |
| FIGURA 21 - IMAGENS DE MEV (A) E MET (B) DAS PARTÍCULAS HÍBRIDAS COM SÍLICA E QUITOSANA. ....   | 55 |
| FIGURA 22 - IMAGENS DA AMOSTRA $\text{SiQ}$ COM AZUL DE METILENO: FOTOGRAFIA DA AMOSTRA EM PÓ (A) E MEV (B). ....   | 56 |
| FIGURA 23 - ESPECTROS DE FTIR DAS AMOSTRAS $\text{QUI}$ , $\text{SiO}_2(\text{SEG})$ , $\text{D-SiQ}$ , $\text{SiQB}$ E $\text{SiQB-CAL}$ , EM UM COMPARATIVO DAS FASES SEPARADAS E DA CÁPSULA HÍBRIDA FORMADA. ....  | 58 |

|  |    |
|--|----|
| FIGURA 24 - ESPECTROS DE FTIR DA AMOSTRA SiQ EM DIFERENTES pHs 2,8; 6,5 E 8,6.....   | 60 |
| FIGURA 25 - IMAGENS DE MET DAS AMOSTRAS SiO <sub>2</sub> (ESG) (A E A') E SiQB (B E B') OBTIDAS POR EMULSÃO SOL-GEL. MAGNIFICAÇÃO: A E B 30kx, A' E B' 50kx.....                         | 61 |
| FIGURA 26 - CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICAS (TG) DAS AMOSTRAS SiO <sub>2</sub> (ESG), SiQ E SiQB COM CADA RESPECTIVA DERIVADA (DTG) E PORCENTAGEM DE RESÍDUOS, EM ATMOSFERA DE NITROGÊNIO..... | 62 |
| FIGURA 27 - ISOTERMAS DE ADSORÇÃO-DESORÇÃO DE NITROGÊNIO A) E DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DOS POROS (B) PARA AS AMOSTRAS SiO <sub>2</sub> (ESG), SiQ-CAL E SiQB-CAL .....                    | 63 |
| FIGURA 28 - IMAGENS DA EMULSÃO SOL-GEL COM ÁCIDO TÂNICO APÓS 3 HORAS (A), 12 HORAS (B) E COM BENZOTRIAZOL APÓS 12 HORAS (C) DE PREPARO.....  | 65 |
| FIGURA 29 - IMAGENS DE MET DA AMOSTRA SiQT (A) E SiQT COM ACETATO DE URANILA (B). MAGNIFICAÇÃO: 30 kx.....   | 65 |
| FIGURA 30 - IMAGENS DE MEV DAS NANOPARTÍCULAS DE SÍLICA, OBTIDAS SEM (A) E COM CTAB (B). .....   | 66 |
| FIGURA 31 - ISOTERMAS DE ADSORÇÃO-DESORÇÃO DE NITROGÊNIO A) E DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DOS POROS PARA A AMOSTRA DE SÍLICA POROSA (SiO <sub>2</sub> ) (B). .....                           | 67 |
| FIGURA 32 - VARIAÇÃO DOS VALORES DO POTENCIAL ZETA PARA AS AMOSTRAS SiO <sub>2</sub> (LBL), Si@B E Si@B@Q. ....  | 69 |
| FIGURA 33 - ESPECTROS DE INFRAVERMELHO DAS AMOSTRAS SiO <sub>2</sub> , Si@B E Si@B@Q, COM AS MODIFICAÇÕES MICROESTRUTURAS APÓS A ADIÇÃO DE CADA CAMADA. ....                             | 70 |
| FIGURA 34 - IMAGENS DE MET DAS AMOSTRAS SiO <sub>2</sub> (LBL) (A E A') E Si@B@Q (B E B'). MAGNIFICAÇÃO: A E B 30kx, A' E B' 50kx.....   | 71 |
| FIGURA 35 - CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICAS DAS AMOSTRAS SiO <sub>2</sub> (LBL), Si@B E Si@B@Q, COM CADA RESPECTIVA DERIVADA (DTG) E PORCENTAGEM DE RESÍDUOS.....                              | 72 |
| FIGURA 36 - VALOR DE POTENCIAL ZETA PARA AS AMOSTRAS SiO <sub>2</sub> (LBL), Si@T E Si@T@Q.....  | 73 |

|  |    |
|--|----|
| FIGURA 37 - ESPECTRO DE FTIR DAS AMOSTRAS SiO <sub>2</sub> (LBL), Si@T E Si@T@Q, OBTIDAS POR LBL.....  | 74 |
| FIGURA 38 - IMAGENS DE MET DAS AMOSTRAS Si@T@Q, COM AT ENCAPSULADO E PRESENÇA DA CAMADA POLIMÉRICA. ....   | 75 |
| FIGURA 39 - CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICAS (TG) PARA AS AMOSTRAS SiO <sub>2</sub> , Si@T E Si@T@Q, COM SUAS RESPECTIVAS DERIVADAS (DTG) E PORCENTAGEM DE RESÍDUOS, EM ATMOSFERA DE NITROGÊNIO. ....                         | 76 |
| FIGURA 40 - VALORES DE POTENCIAL ZETA PARA AS AMOSTRAS SiO <sub>2</sub> , Si@Q, Si@Q@T E SI@Q@T@Q, OBTIDAS POR LBL COM A SÍLICA COMO NÚCLEO, AT E QUI COMO CAMADAS. ....   | 77 |
| FIGURA 41 - ESPECTROS DE FTIR DAS AMOSTRAS SiO <sub>2</sub> , Si@Q, Si@Q@T E Si@Q@T@Q E BANDAS OBSERVADAS APÓS CADA ADIÇÃO DA NOVA CAMADA. ....  | 78 |
| FIGURA 42 - IMAGENS DE MET DAS AMOSTRAS SiO <sub>2</sub> (A E A'), Si@Q (B E B'), Si@Q@T (C E C') E Si@Q@T@Q (D E D'), APÓS CADA ADIÇÃO DE CAMADA. MAGNIFICAÇÃO: A, B, C E D 50kx; A', B', C' E D' 100kx ...           | 79 |
| FIGURA 43 - CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICAS (TG) DAS AMOSTRAS SiO <sub>2</sub> , Si@Q, Si@Q@T E Si@Q@T@Q, E SUAS RESPECTIVAS DERIVADAS (DTG) E PORCENTAGEM DE RESÍDUOS, EM ATMOSFERA DE NITROGÊNIO. ....                     | 80 |
| FIGURA 44- QUANTIDADE DE BZT LIBERADO (%) DAS CÁPSULAS DE SIQB EM RELAÇÃO À QUANTIDADE FINAL, CONSIDERADA COMO 100%, EM FUNÇÃO DO TEMPO, EM DIFERENTES PHS, ACOMPANHADA POR ESPECTROSCOPIA UV-VIS EM 274,0 NM. ....    | 82 |
| FIGURA 45 - QUANTIDADE DE BZT LIBERADO (%) DAS CÁPSULAS DE Si@B@Q EM RELAÇÃO À QUANTIDADE FINAL, CONSIDERADA COMO 100%, EM FUNÇÃO DO TEMPO, EM DIFERENTES PHS, ACOMPANHADA POR ESPECTROSCOPIA UV-VIS EM 274,0 NM.....  | 83 |
| FIGURA 46 - QUANTIDADE DE AT LIBERADO (%) DAS CÁPSULAS DE Si@Q@T@Q EM RELAÇÃO À QUANTIDADE FINAL, CONSIDERADA COMO 100%, EM FUNÇÃO DO TEMPO, EM DIFERENTES PHS, ACOMPANHADA POR ESPECTROSCOPIA UV-VIS EM 275,0 NM..... | 84 |
| FIGURA 47- ESPECTROS DE FTIR DA CÁPSULA Si@Q@T@Q NOS MESMOS pHS DA LIBERAÇÃO, PH 3,0, 7,0 E 9,0. ....  | 85 |

|   |    |
|---|----|
| FIGURA 48- IMAGENS DAS CÁPSULAS EM PÓ (A) E DISPERSAS EM SOLUÇÃO DE<br>NACL 0,05 MOL L <sup>-1</sup> (B).....   | 87 |
| FIGURA 49 - DIAGRAMAS DE IMPEDÂNCIA EXPERIMENTAL (A) NYQUIST (B)<br>MÓDULO DE BODE E (C) ÂNGULO EM FUNÇÃO DO Log F, PARA AS<br>AMOSTRAS DE AÇO SEM CÁPSULAS E PARA AMOSTRAS COM 0,5 %<br>(m/v) DE SiQB <sub>ESG</sub> COM BZT EM pH 7,0 E MEIO SALINO DE NACL 0,05<br>MOL L <sup>-1</sup> ..... | 89 |
| FIGURA 50- DIAGRAMAS DE IMPEDÂNCIA EXPERIMENTAL (A) NYQUIST, (B)<br>MÓDULO DE BODE E PARA A LIGA DE AÇO CARBONO 1020 EM PH<br>3,0 COM 0,5 % (M/V) DAS CÁPSULAS Si@B@Q, EM MEIO SALINO DE<br>NACL 0,05 MOL L <sup>-1</sup> COM 3 HORAS DE IMERSÃO.....   | 91 |
| FIGURA 51- DIAGRAMAS DE IMPEDÂNCIA EXPERIMENTAL (A) NYQUIST, (B)<br>MÓDULO DE BODE, PARA O AÇO NA VERTICAL COM 0,5% (M/V)<br>DAS CÁPSULAS Si@Q@T@Q, EM PH 5,0 CONSTANTE.....  | 93 |
| FIGURA 52- COMPLEXAÇÃO DO FERRO (Fe <sup>3+</sup> ) COM ÁCIDO TÂNICO EM FUNÇÃO<br>DA VARIAÇÃO DO PH.....  | 94 |
| FIGURA 53- DIAGRAMAS DE IMPEDÂNCIA EXPERIMENTAL (A) NYQUIST, (B)<br>MÓDULO DE BODE E (C) ÂNGULO EM FUNÇÃO DO LOG F, PARA A<br>LIGA DE AÇO CARBONO 1020 COM 0,5 % (M/V) DAS CÁPSULAS<br>Si@Q@T@Q COM AT EM MEIO SALINO DE NACL 0,05 MOL L <sup>-1</sup> .....                                    | 95 |
| FIGURA 54- IMAGENS DA SUPERFÍCIE DO AÇO 1020 APÓS 48 HORAS DE<br>IMERSÃO EM NACL 0,05 MOL L <sup>-1</sup> COM CÁPSULAS (A) E SEM<br>CÁPSULAS (B).....   | 96 |

## LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

- AT – Ácido tânico
- ATR – Reflectância difusa atenuada
- BZT – Benzotriazol
- $C_{dl}$  – Capacitância da dupla camada elétrica
- CTAB – Brometo de cetil-trimetil amônio
- dTG – derivada da curva termogravimétrica
- EI – Eficiência de inibição
- EIS – Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
- ESG – Emulsão sol-gel
- FTIR – Infravermelho com transformada de Fourier
- GD – Grau de desacetilação
- LBL – *layer-by-layer*
- LO – Modo longitudinal
- MET – Microscopia Eletrônica de Transmissão
- MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura
- MSN – Nanopartículas de sílica mesoporosa
- PDDACl – Poli cloreto de dialil dimetil amônio
- Qui - Quitosana
- $R_p$  – Resistência de polarização
- $R_s$  – Resistência da Solução
- Si@B - Nanopartículas de sílica com benzotriazol (LBL)
- Si@B@Q - Nanopartículas de sílica com benzotriazol revestidas com Quitosana (LBL)
- Si@Q - Nanopartículas de sílica revestidas com quitosana
- Si@Q@T - Nanopartículas de sílica com quitosana e ácido tânico
- Si@Q@T@Q - Nanopartículas de sílica com quitosana, ácido tânico, e quitosana.
- Si@T - Nanopartículas de sílica com ácido tânico
- Si@T@Q - Nanopartículas de sílica com ácido tânico revestidas com quitosana
- SiO<sub>2</sub>(ESG) - Nanopartículas de sílica obtidas por ESG
- SiO<sub>2</sub>(LBL) – Nanopartículas de sílica utilizadas no método LBL
- SiQ – Nanopartículas de sílica com Quitosana obtidas por ESG
- SiQB - Nanopartículas de sílica com Quitosana e benzotriazol, obtidas por ESG

TEOS – Tetra etóxi silano

TG – Termogravimetria

TO – Modo transversal

TTA – Totiltriazol

## SUMÁRIO

|   |           |
|---|-----------|
| <b>1 APRESENTAÇÃO E JUSTIFICATIVA.....</b>                                  | <b>18</b> |
| <b>2 OBJETIVOS .....</b>  | <b>20</b> |
| 2.1 OBJETIVO GERAL.....   | 20        |
| 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....   | 20        |
| <b>3 REVISÃO DA LITERATURA .....</b>  | <b>21</b> |
| <b>3.1 CORROSÃO: PROBLEMÁTICA E MÉTODOS DE PROTEÇÃO .....</b>               | <b>21</b> |
| 3.1.2 Inibidores de corrosão .....  | 22        |
| 3.2 MATERIAIS APLICÁVEIS A SISTEMAS RESPONSIVOS AO PH.....                  | 26        |
| 3.2.1 Partículas de sílica.....   | 27        |
| 3.2.2 Sistemas utilizando quitosana.....                                    | 33        |
| 3.3 A TÉCNICA ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA (EIE) .....        | 36        |
| <b>4 MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>  | <b>40</b> |
| 4.1 MATERIAIS .....   | 40        |
| 4.2 MÉTODOS.....  | 40        |
| 4.2.1 Purificação da quitosana comercial .....                              | 40        |
| 4.2.2 Titulação potenciométrica .....                                       | 41        |
| 4.2.2.1 Determinação do grau de desacetilação da quitosana purificada ..... | 41        |
| 4.2.2.2 Determinação do pka do ácido tânico.....                            | 42        |
| 4.2.3 Determinação da massa molar da quitosana.....                         | 42        |
| 4.2.4 Síntese das cápsulas por emulsão sol-gel (ESG).....                   | 43        |
| 4.2.5 Síntese das cápsulas por LBL.....                                     | 44        |
| 4.3 CARACTERIZAÇÃO ESPECTROSCÓPICA.....                                     | 46        |
| 4.4 ANÁLISE MORFOLÓGICA.....  | 46        |
| 4.5 ANÁLISE TÉRMICA .....   | 47        |
| 4.6 ANÁLISE DA CARGA SUPERFICIAL .....                                      | 47        |
| 4.7 ANÁLISE DA POROSIDADE .....   | 47        |

|  |            |
|--|------------|
| 4.8 ENSAIOS DE LIBERAÇÃO EM FUNÇÃO DO PH.....  | 48         |
| 4.9 ENSAIOS DE CORROSÃO .....  | 49         |
| <b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>  | <b>51</b>  |
| 5.1 DETERMINAÇÃO DA MASSA MOLAR E DO GRAU DE DESACETILAÇÃO DA<br>QUITOSANA PURIFICADA..... | 51         |
| 5.2. DETERMINAÇÃO DO PKA DO ÁCIDO TÂNICO .....   | 53         |
| 5.3. OTIMIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES DE SÍNTESE POR ESG .....                                     | 53         |
| 5.3.1 Síntese e caracterização das cápsulas ESG com benzotriazol .....                     | 56         |
| 5.3.2 Síntese das cápsulas ESG com ácido tânico .....                                      | 64         |
| 5.4 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DAS CÁPSULAS OBTIDAS POR LBL .....                            | 66         |
| 5.4.1 Síntese das partículas de sílica .....   | 66         |
| 5.4.2 Obtenção das cápsulas com benzotriazol por LBL .....                                 | 68         |
| 5.4.3 Obtenção das cápsulas com ácido tânico (LBL) .....                                   | 73         |
| 5.5. ENSAIOS DE LIBERAÇÃO EM FUNÇÃO DO PH.....   | 81         |
| 5.6. ENSAIOS DE PROTEÇÃO CONTRA CORROSÃO.....  | 86         |
| 5.6.1. Medidas eletroquímicas para a cápsula SiQB(ESG) .....                               | 86         |
| 5.6.2. Medidas eletroquímicas para as cápsulas Si@B@Q.....                                 | 91         |
| 5.6.3. Medidas eletroquímicas para a cápsula Si@Q@T@Q.....                                 | 92         |
| 5.7. EFEITO “ESTÍMULO-RESPONSIVO” E EFICIÊNCIA DE INIBIÇÃO.....                            | 97         |
| <b>6 CONCLUSÕES.....</b>   | <b>99</b>  |
| <b>REFERÊNCIAS .....</b>   | <b>100</b> |
| <b>APÊNDICE 1- OTIMIZAÇÃO DA SÍNTESE POR ESG.....</b>                                      | <b>108</b> |
| <b>APÊNDICE 2- DECONVOLUÇÕES DOS ESPECTROS DE FTIR.....</b>                                | <b>109</b> |
| <b>APÊNDICE 3 – IMAGENS DE MET DAS AMOSTRAS ESG.....</b>                                   | <b>112</b> |
| <b>APÊNDICE 4 - CURVAS ANALÍTICAS PARA BZT E AT .....</b>                                  | <b>113</b> |

## 1 APRESENTAÇÃO E JUSTIFICATIVA

A corrosão de estruturas metálicas é um processo recorrente que causa danos físicos e, em consequência, financeiros. Dados do Instituto de Medidas Internacionais de Prevenção, Aplicação e Economia das Tecnologias de Corrosão o IMPACT relatam que o custo anual é em torno de 2,5 trilhões em uma perspectiva global para o ano de 2016 (KOCH et al., 2016). Apesar de ser um problema que causa vários danos, a corrosão pode ser retardada com a utilização de diferentes métodos. Há métodos de proteção contra corrosão que podem atuar como barreira, impedindo o contato do metal com o meio corrosivo ou podem inibir o processo corrosivo (MAAB; PEIBKER, 2011).

Os revestimentos são o método de barreira física mais comumente utilizados, dos quais os cromatos se destacaram durante vários anos devido à alta resistência e durabilidade, porém o cromo hexavalente é considerado um componente carcinogênico, o que fez surgir várias alternativas para substituição dos cromatos (OSBORNE, 2001). Alternativas tais como: revestimentos nanoestruturados, compósitos ou ainda revestimentos com cápsulas estímulo-responsivas como aditivos, conhecidos como “revestimentos inteligentes”.

Uma forma de obter revestimentos inteligentes com possível capacidade de autorregeneração é com a adição de inibidores encapsulados em membranas suscetíveis a liberar o inibidor através de estímulos externos, providos pelo meio corrosivo. Essa é uma forma mais eficiente de inibição, pois em muitos casos quando o inibidor é incorporado diretamente na matriz do material utilizado, esse pode reagir com alguns componentes e perder a sua eficiência de forma rápida e até sua completa capacitação de proteção (FERREIRA; YASAKAU, 2012).

A sílica é um material que apresenta boas características como encapsulante para diferentes sistemas, devido à sua porosidade controlável que permite a acomodação de moléculas ou partículas nos poros do material. A combinação da sílica com uma fase orgânica polimérica pode levar a formação de um material híbrido, que une as características das duas matrizes, potencializando sua aplicação de acordo com as propriedades obtidas. Em algumas aplicações, a entrega do material encapsulado precisa ser modulada por estímulos ambientais, como pH e alterações de temperatura ou luz. As moléculas podem ser carregadas nos domínios porosos, que servem como reservatórios, e a liberação é modulada pela alteração da conformação do polímero induzido por estímulos externos (KOWALCZUK et al., 2014).

A propriedade de modulação do material por meio de estímulos externos pode ser obtida com a utilização de polímeros que contenham grupos ionizáveis e que podem ser combinados ao silano, resultando em um material com maior estabilidade mecânica. A quitosana é um polímero catiônico pseudonatural, produto da desacetilação da quitina. A quitina é o segundo polissacarídeo mais abundante, após celulose, sendo um importante elemento estrutural presente em crustáceos. A quitina é insolúvel em quase todos os solventes conhecidos, o que limita significativamente a sua processabilidade e aplicações. No entanto, seu derivado, a quitosana, apresenta boa solubilidade em meio ácido aquoso. Quando a quitosana é dissolvida em meio ácido diluído, os grupos aminas são protonados e a repulsão eletrostática entre os grupos protonados confere maior volume hidrodinâmico para a macromolécula (TERBOJEVICH; MUZZARELLI, 2000).

A interação da quitosana com a sílica permite a formação de um híbrido com propriedades de encapsulação e liberação ajustáveis. A molécula encapsulada pode ser inserida nos poros da sílica e a liberação ocorre com modulação da conformação da quitosana com a variação do pH, ou seja, mais expandida ou mais contraída, permitindo o preenchimento ou não dos poros. Uma ampla variedade de silanos pode ser utilizada como materiais de partida para a preparação do híbrido, porém a utilização do tetra-etóxi-silano (TEOS) é mais recorrente pela possibilidade de formação da rede de sílica porosa tridimensional. O híbrido TEOS/Quitosana exibe boa estabilidade química, mecânica e flexibilidade, sendo a razão entre as fases um importante parâmetro para a modulação das propriedades de encapsulação e liberação de moléculas (PARK et al., 2001).

Nesse contexto, este trabalho busca desenvolver cápsulas estímulo-responsivas ao pH, utilizando sílica e quitosana, explorando dois diferentes métodos de obtenção, o método da Emulsão Sol-Gel (ESG) e o *Layer-by-Layer* (LBL). No método ESG, TEOS e quitosana foram utilizados como materiais de partida, enquanto no método LBL, nanopartículas de sílica foram revestidas com o polímero. Em ambos casos, o benzotriazol (BZT) e ácido tânico (AT) foram utilizados como encapsulado. Espera-se que os dois tipos de nanocápsulas tenham boas propriedades mecânicas decorrentes da presença da sílica e comportamento responsivo ao pH da quitosana. Até onde sabemos, este é o primeiro trabalho que emprega essa combinação do sistema de sílica/benzotriazol com quitosana, assim como sílica/ácido tânico com o biopolímero com estratégias de síntese aplicadas ao adequado desenvolvimento de cápsulas sensíveis ao pH para revestimentos inteligentes e proteção contra corrosão de um aço com ampla aplicação industrial, o aço carbono 1020.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

- Desenvolver cápsulas sensíveis à variação do pH, à base de sílica e quitosana, para liberação de inibidores de corrosão em aço carbono 1020.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

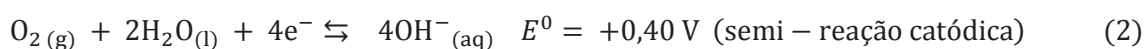
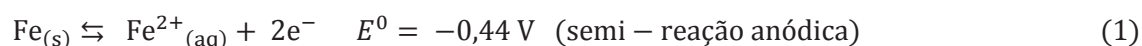
- Obter cápsulas estímulo-responsivas a diferentes pHs;
- Utilizar sílica e quitosana como materiais de partida para as cápsulas;
- Conhecer a estruturação das cápsulas formadas;
- Propor um sistema de encapsulação para o benzotriazol e ácido tânico;
- Testar a eficiência das cápsulas para a liberação do inibidor, em função da variação do pH;
- Avaliar a eficiência de proteção contra corrosão do inibidor liberado, em aço carbono 1020.

### 3 REVISÃO DA LITERATURA

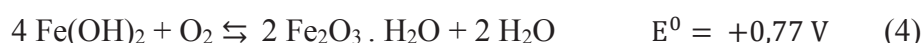
#### 3.1 CORROSÃO: PROBLEMÁTICA E MÉTODOS DE PROTEÇÃO

A corrosão é uma reação interfacial espontânea de um material (metal, cerâmica, polímero) com seu ambiente, que resulta no consumo do material ou na dissolução do mesmo por um componente do meio ambiente. Na maioria dos casos a corrosão causa danos ao material considerado (HEUSLER, 1989).

A corrosão é um processo eletroquímico que envolve perda ou ganho de elétrons através de reações de oxidação-redução. O ferro é um dos metais sujeitos a corrosão mais importantes comercialmente. Quando exposto a água ou oxigênio sofre o processo corrosivo. A reação do ferro quando exposto a água está representada nas equações 1- 3 (BRINKLEY, 1933).



A equação 1, representa a reação de oxidação do ferro metálico, formando o íon  $\text{Fe}^{+2}$ . Na equação 2, está representada a reação que ocorre no cátodo, redução do oxigênio. Na reação global está representada a formação do hidróxido ferroso,  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ , que quando exposto a oxigênio, oxida e forma o óxido férrico, um composto vermelho amarronzado, mais conhecido como ferrugem. A reação de formação do óxido férrico é representada abaixo, na Equação 4.



Quando um metal sofre corrosão, a alteração de suas propriedades é inevitável, tendo como força motriz do processo a redução da energia livre de *Gibbs* do sistema. O metal é encontrado na natureza como seu óxido metálico (estado de menor energia), a produção de quase todos os metais envolve a adição de energia ao sistema, como resultado, o metal tende a retornar para seu estado de equilíbrio termodinâmico como óxido nativo. Esse retorno é a corrosão, o qual não pode ser evitado, mas sim retardado com a utilização de diferentes métodos para prolongar seu retorno ao estado de menor energia (SHAW; KELLY, 2006).

Revestimentos como método de proteção a corrosão utilizam diferentes mecanismos para prevenir a corrosão metálica, tais como: proteção catódica; passivação anódica; inibição

eletrolítica e corrosão ativa. Além do que, entre os mais recentes estão revestimentos conhecidos como revestimentos inteligentes (DENNIS et al, 2015).

A proteção catódica consiste em recobrir a superfície com um metal com um menor potencial de redução que polariza o substrato e atua como um ânodo de sacrifício, formando um par redox. A galvanoplastia tem sido um dos métodos mais recorrentes para a proteção de superfícies metálicas. A passivação anódica atua com a formação de um filme passivante sobre o metal, suprimindo a reação de corrosão e criando uma barreira isenta de íons. Princípio semelhante da inibição eletrolítica, que impede a corrosão bloqueando o transporte de íons entre o ânodo e o cátodo. A inibição por corrosão ativa envolve a incorporação de componentes que são liberados seletivamente após danos ao revestimento de modo que possam construir uma barreira protetora na superfície metálica (DENNIS et al., 2015).

Os revestimentos inteligentes, conhecidos como estímulo-responsivos, incorporam os mais recentes avanços na proteção por corrosão ativa. O conceito de inteligentes refere-se à capacidade do revestimento em identificar o estímulo do meio e iniciar uma resposta adequada àquele estímulo. Os materiais com capacidade de auto regeneração são conhecidos como materiais capazes de restaurar suas propriedades de tal maneira que possuem aplicação mais prolongada quando comparados a materiais sem esta característica. No que diz respeito aos revestimentos inteligentes, duas estratégias principais são utilizadas: reparação de defeitos formados na matriz do revestimento via adição de agentes polimerizáveis e inibição da corrosão, devido à presença de inibidores de corrosão (NAZEER; MADKOUR, 2018).

### 3.1.2 Inibidores de corrosão

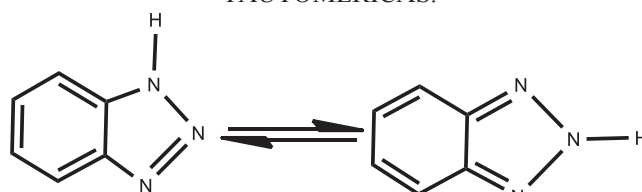
Inibidores de corrosão podem atuar de diferentes formas, e são classificados de acordo com seu mecanismo de atuação, como inibidores anódicos, catódicos ou de adsorção (Elsene, 2001): Inibidores de adsorção, conhecidos como inibidores mistos, agem tanto na reação anódica quanto catódica, inibindo o processo global; Inibidores catódicos, atuam inibindo o processo catódico reagindo com um componente potencialmente corrosivo presente no meio aquoso; Inibidores anódicos, favorecem a formação da camada passiva de óxido no substrato. Inibidores orgânicos atuam como inibidores de adsorção, no qual a molécula orgânica adsorve na superfície do material formando uma barreira. A molécula adsorvida restringe as reações anódicas e catódicas e diminui a taxa de corrosão (SPINKS et al., 2002).

Inibidores orgânicos de corrosão, frequentemente são heterocíclicos com estruturas que contenham elétrons- $\pi$  e átomos eletronegativos, como nitrogênio (N), oxigênio (O), enxofre (S) e fósforo (P), que atuam como centro de adsorção na superfície do metal. Dentre os inibidores orgânicos, os azóis possuem estrutura heterocíclica com anel de cinco membros, contendo nitrogênio e outro heteroátomo como enxofre ou oxigênio e são conhecidos por atuar na inibição de corrosão ácida, como por exemplo no processo de decapagem do aço. O triazol, o tetrazol e seus derivados possuem um bom comportamento de adsorção e inibição em meio ácido em ligas metálicas. O desempenho de inibição dos derivados de triazol, azol e tetrazol aumenta com a concentração e é revertido com o aumento da temperatura (GOYAL et al., 2018).

Finšgar et al. (2016), compararam a eficiência de diferentes compostos azólicos em substrato de aço carbono, com concentração de 3% (m/v) de cloreto de sódio. A partir dos testes de imersão, o toliltriazol (TTA) e o benzotriazol (BZT) foram os mais eficazes na inibição da corrosão. Ambos os compostos, em comparação com os outros azóis testados, contêm anéis benzeno e triazol. Tais compostos adsorvem na superfície do metal, formando ligações a partir dos elétrons desemparelhados do átomo de nitrogênio no anel triazol, que são adicionalmente estabilizados pela presença do anel benzênico. Nos testes eletroquímicos, o BZT atuou como um fraco inibidor catódico e o TTA mostrou-se um inibidor misto.

O BZT é um composto aromático, que contém um anel benzeno ligado a um heterocíclico com três átomos de nitrogênio. O benzotriazol é predominantemente encontrado na forma neutra BZTH (FIGURA 1), que é mais estável que a forma protonada, porém em meio básico o BZTH torna-se  $BZTH_2^+$  e em meio ácido  $BZT^-$ , devido a diferentes estruturas ressonantes com a variação do pH e grau de protonação do BZT (KHAN et al., 2015).

FIGURA 1 - REPRESENTAÇÃO DA ESTRUTURA QUÍMICA DO BENZOTRIAZOL E SUAS FORMAS TAUTOMÉRICAS.



FONTE: Adaptado de KHAN et al. (2015).

O benzotriazol é conhecido por atuar na inibição da corrosão em ligas com cobre, pois forma um complexo estável, o Cu-BZTH, durante a imersão do cobre em solução de BZTH (FINŠGAR; MILOŠEV, 2010). Devido a essa característica o BZT é amplamente utilizado em ligas de alumínio da série 2000, conhecidas como ligas Al-Cu por ter uma elevada concentração

de cobre em sua composição, principalmente a liga 2024 que possui aplicação na indústria aeronáutica (SHARIFIYAN et al., 2017; VISSER et al., 2018; ZHELUDKEVICH et al., 2007).

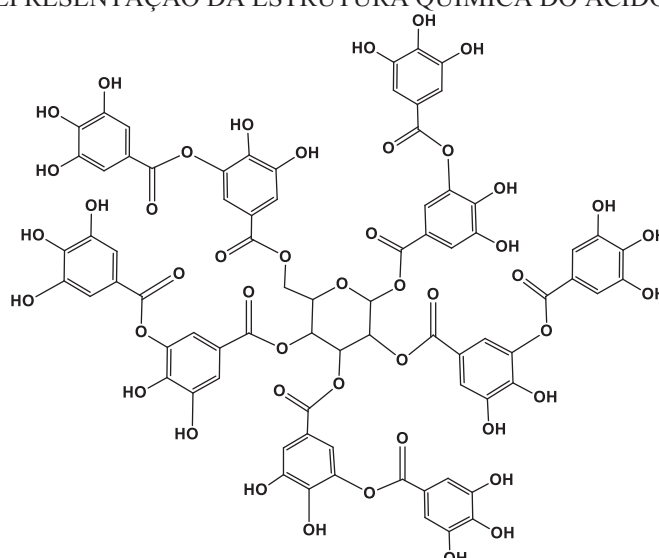
Sharifiyan et al. (2017) adicionaram BZT em diferentes concentrações (1,2%, 3,6%, e 4,8% m/v) em revestimentos de titânia/alumina depositados por *dip-coating* sobre a liga de alumínio 2024T3, avaliando o efeito *self-healing* do inibidor na proteção contra corrosão em meio salino de NaCl 3,5% (m/v). Todos os revestimentos contendo BZT apresentaram resistência ao meio corrosivo após uma hora de imersão, em comparação aos revestimentos não dopados. O revestimento com 1,2% de BZT, não apresentou resistência a corrosão após 48 horas. O aumento da concentração aumentou a quantidade de água adsorvida no filme (4,8%) e o melhor desempenho foi observado para a amostra contendo 3,6%, após 48 horas de imersão, notando-se a importância da concentração ideal do inibidor na autorregeneração do revestimento.

O BZT também tem efeito de inibição em ligas ferrosas, como o aço, em meio salino. (LEAL et al., 2018; MENNUCI et al., 2009) utilizaram BZT na concentração de 1,5% (m/v) e compararam sua eficiência de proteção com soluções contendo nitratos, na mesma concentração. Os nitratos atuam na inibição anódica de aços carbonos em concreto reforçado, porém apresentam efeito tóxico e o BZT é uma alternativa ambientalmente favorável. Os ensaios foram realizados na liga de aço carbono CA-50. A resistência à corrosão do aço nas soluções contendo BZT foi superior à adição dos nitratos, tendo a resistência à corrosão associada a formação de uma camada passiva do complexo do BZT com ferro e cloreto, limitando o contato do aço com o meio. (MENNUCCI et al., 2009)

Outro grupo com potencial atuação como inibidor orgânico de corrosão são os taninos. Definidos como oligômeros, consistindo de múltiplas unidades estruturais contendo grupos fenólicos livres, e é encontrado no reino vegetal. Materiais com as características dos taninos são divididos em dois tipos: os taninos hidrolisáveis e os condensados. Os hidrolisáveis, por hidrólise ácida liberam ácidos fenólicos: gálico, cafeico e um açúcar. Os condensados, são polímeros de unidades flavonoides ligados por ligações carbono-carbono que não são susceptíveis à hidrólise (BERENBAUM et al., 1991; SILVA, 1999).

O ácido tânico (AT), é o principal componente do grupo dos taninos hidrolisáveis. Sua estrutura está representada na FIGURA 2, que corresponde a uma molécula de glucose central com todas as hidroxilas esterificadas com duas moléculas de ácido gálico. O ácido tânico está disponível nas cascas e frutos de muitas plantas, especialmente bananas, uvas. Está também presente no chocolate, café, vinho tinto, espinafre, resinas e chá (USMAN et al., 2017).

FIGURA 2 - REPRESENTAÇÃO DA ESTRUTURA QUÍMICA DO ÁCIDO TÂNICO (AT).



FONTE: Adaptado de USMAN et al. (2017).

Quando nas condições ideais, o ácido tânico complexa com o ferro formando o complexo tanato férrico/ferroso de coloração arroxeada, que adere na superfície do substrato, atuando como barreira e melhorando a proteção contra processos corrosivos (USMAN et al. , 2017).

A utilização do AT como inibidor de corrosão, ganhou atenção nos últimos anos por atender a procura por produtos não tóxicos e com baixo impacto ambiental, sendo os taninos de origem vegetal (FANG et al., 2019; XU et al., 2019). Xu et al. (2019) analisaram a proteção contra corrosão do aço carbono Q235 em presença de ácido tânico em diferentes concentrações (1%, 3% e 5% m/v) em solução de NaCl 3,5% (m/v). Com a concentração de 1,0%, em um tempo de 8 horas de imersão a corrosão é facilitada devido a diminuição do pH. Com o aumento da concentração (3% e 5%) houve a proteção desde as horas iniciais, até o tempo final de 30 horas, tendo uma eficiência de inibição de 40,5% e 51,5%, respectivamente. A inibição foi associada a formação do complexo tanato férrico, que foi evidenciada por espectroscopia Raman e Espectroscopia de Fotoelétrons induzida por Raios-x (XPS).

Qian et al. (2019) utilizaram nanopartículas de sílica mesoporosa como veículo para encapsular benzotriazol e ácido tânico complexado com ferro. As cápsulas foram adicionadas em tinta acrílica na concentração de 2%(m/v), a qual foi aplicada como revestimento em aço carbono. O benzotriazol foi carregado sob vácuo e o complexo tanato férrico foi adicionado como uma camada, formando a cápsula MSN-BZT@TC. A máxima liberação em função do pH ocorreu em pH 7,0, com quase 80% para o BZT e em pH 3,0 quando em presença da camada do complexo. Na proteção contra corrosão dos revestimentos com as cápsulas, após 20 dias de

imersão em solução com cloreto  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , houve um significativo efeito *self-healing*, que foi atribuído a adsorção do BZT sozinho e do complexo com AT.

O termo '*self-healing*' é definido como a habilidade de um material recuperar suas propriedades iniciais, quando as mesmas são afetadas por ações externas. *Self-healing* na área de corrosão, é relacionado a reparação da área corroída, de um revestimento ou mesmo da superfície do metal. Uma interpretação mais tradicional considera auto reparação, quando há recuperação total do dano, e a integridade do revestimento é totalmente reparada, porém quando o sistema impede o processo corrosivo e há proteção contra corrosão, sua principal função é mantida, sendo também considerado um efeito auto reparador (FERREIRA ; ZHELUDKEVICH; TEDIM ;YASAKAU, 2012).

### 3.2 MATERIAIS APLICÁVEIS A SISTEMAS RESPONSIVOS AO PH

Em processos corrosivos uma das principais mudanças observadas é a variação do pH na área corroída. Dependendo do mecanismo de corrosão e das propriedades da superfície do substrato metálico, pode haver zonas com diferentes valores. Zonas catódicas com pH mais elevado, devido a diminuição da concentração do íon  $\text{H}^+$  e regiões anódicas com menor magnitude. A mudança global é observada com um aumento do pH. (SKORB et al., 2009) Devido a essa variação, reservatórios com liberação responsiva ao pH com inibidores de corrosão encapsulados são de grande interesse na área, fazendo surgir várias pesquisas com esse foco.

Liu et al. (2018) utilizaram o mineral atapulgita como reservatório para o BZT, obtendo um material com liberação responsiva ao pH. O mineral com o BZT foi adicionado em resina epóxi com base aquosa, que foi adicionada na superfície de aço carbono. A liberação foi acompanhada por espectroscopia UV-Vis e a proteção contra corrosão por espectroscopia de impedância eletroquímica. A máxima liberação foi observada em pH 2, com cerca de 98% liberado após três horas de ensaio. A proteção contra corrosão da atapulgita com BZT na resina foi comparada a proteção da resina com o mineral sem BZT e da resina só com BZT. Após 14 dias de imersão em solução salina, observou-se um aumento do módulo de impedância para as amostras com a atapulgita e o BZT quando comparada ao branco. Resultados favoráveis para proteção também foram observados para as amostras com defeito, mostrando que o mineral com o BZT apresentou uma proteção contra corrosão ativa.

Zea et al. (2018) utilizaram fosfomolibdato de sódio como inibidor de corrosão, em aço carbono e compararam a eficiência de liberação com o pH para partículas de sílica mesoporosa carregadas com o inibidor e com as mesmas partículas revestidas com um polímero catiônico, o PDDACl. Observou-se que a presença da cápsula com PDDACl permitiu a liberação controlada do inibidor em função do pH, liberando quase completamente na faixa de pH 3-9, atingindo liberação completa em pH 13. Um perfil de liberação semelhante em função do pH foi observado para as partículas sem a camada de polímero, tendo um máximo de liberação também em pH 13,0. As cápsulas apresentaram uma concentração de inibidor liberado constante até pH 9,0, enquanto que as partículas tiveram um máximo de liberação em pH 5,0, considerando a faixa de 3-9.

### 3.2.1 Partículas de sílica

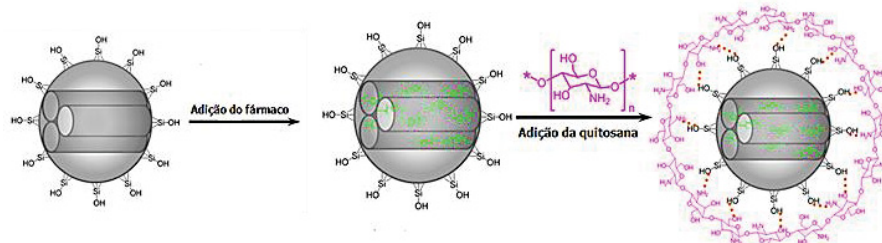
Partículas de sílica possuem potencial aplicação como reservatórios para liberação, devido à possibilidade de encapsular diferentes tipos de moléculas em seus poros. Durante a síntese de tais partículas, o tamanho dos poros pode ser controlado com a utilização de espécies químicas modelos de acordo com o tamanho da molécula a ser encapsulada. O encapsulamento de produtos com diferentes propriedades, como materiais hidrofílicos, hidrofóbicos e de variadas massas demonstram a potencialidade da sílica como encapsulante, o que torna o estudo de métodos para controlar as propriedades estruturais e funcionalização química da sílica mais recorrente, pois suas propriedades físicas e químicas dependem da área específica, do diâmetro e do volume dos poros (SINGH et al. 2014).

Zhao et al. (2017) sintetizaram cápsulas de sílica porosa através da emulsão inversa (água em óleo) utilizando BZT como inibidor de corrosão e ligas de alumínio como substrato. Após a síntese das cápsulas, estas foram embebidas em uma matriz híbrida sílica/zircônia, formando um sistema homogêneo e transparente. Os filmes foram depositados sobre as ligas de alumínio por *dip-coating*. A liberação foi acompanhada por UV-vis, tendo maior porcentagem de liberação em meio ácido. As propriedades anticorrosivas foram analisadas por EIS e curva de Tafel, tendo resposta significativa de acordo com a quantidade de BZT liberada ou com a hidrofobicidade da superfície do filme, apresentando bons resultados de proteção em meio salino.

Partículas porosas de sílica podem ser combinadas com uma variedade de materiais, devido à presença de hidroxilas livres que podem favorecer a interação ou reticulação com outros materiais de interesse, quando em condições favoráveis. Além de possuir propriedades, como biocompatibilidade, facilidade de obtenção, controle do tamanho, morfologia e diâmetro do poro, o que torna a sílica um material de interesse para combinação com outros materiais (BAEZA, 2014).

Entre esses materiais são utilizados polímeros com característica de um polieletrólito, como a quitosana. O material a ser encapsulado é adicionado nos poros das partículas de sílica já sintetizadas e uma molécula com grupos funcionais com propriedades ácido/base é adicionada por fora da partícula para o controle da liberação. Quando o polímero se encontra no estado neutro, as cadeias poliméricas tendem a interagir com elas mesmas adotando uma conformação mais enovelada, mantendo os poros fechados e inibindo a liberação (FIGURA 3). Quando ionizada, as cadeias de polímero interagem preferencialmente com as moléculas do solvente, adotam uma conformação mais estendida e permite a liberação do ativo pelos poros das partículas (CHEN; ZHU, 2012).

FIGURA 3 - REPRESENTAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS DE SÍLICA REVESTIDA ENCAPSULANDO IBUPROFENO E REVESTIDA COM QUITOSANA.



FONTE: CHEN; ZHU (2012).

Utilizando a quitosana como polímero estímulo-responsivo ao pH, uma outra forma de liberação pode ser proposta, como foi feito por Park et al. (2001). O autor obteve uma membrana híbrida a base de TEOS/Quitosana e ao invés de revestir as partículas de sílica com o polímero, a quitosana foi adicionada aos poros da sílica permitindo a liberação do ibuprofeno em mudanças de pH diferente do método anterior. Quando em meio ácido a molécula está expandida mantendo fechado os poros da cápsula. Quando o pH é elevado e há preferência do polímero com ele mesmo, a molécula se retrai e permite a liberação do fármaco pelos domínios porosos. A FIGURA 4 apresenta um esquema ilustrativo da cápsula com quitosana nos poros da sílica.

FIGURA 4 - SISTEMA DE LIBERAÇÃO PARA A PARTÍCULA DE SÍLICA COM A QUITOSANA DENTRO DOS POROS.



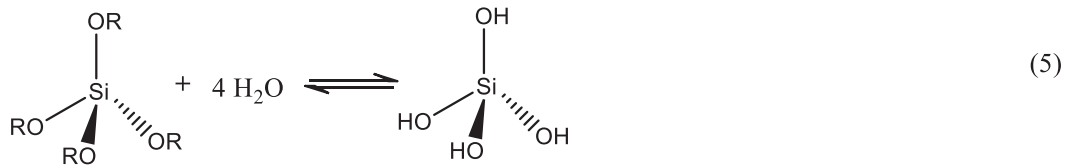
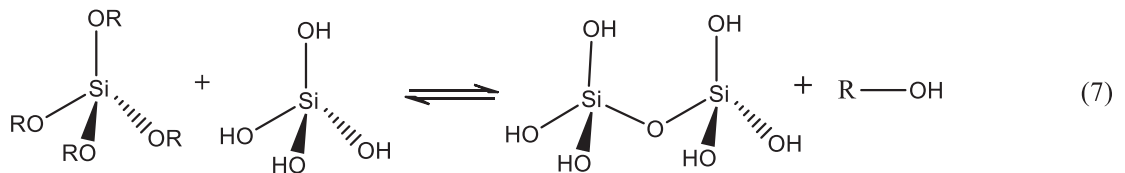
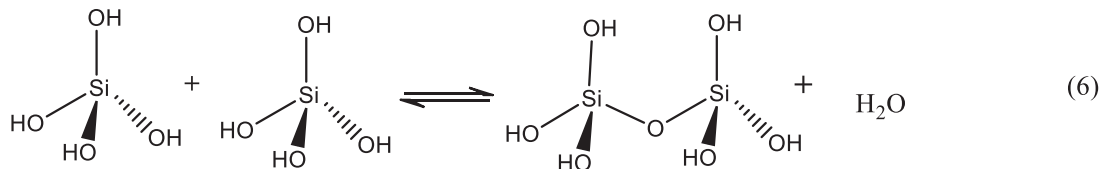
FONTE: PARK et al. 2001.

Liu et al. (2015), obtiveram um veículo de liberação estímulo-responsivo ao pH utilizando sílica como núcleo e quitosana como parede, encapsulando o fármaco ibuprofeno. A sílica mesoporosa utilizada como núcleo foi sintetizada pelo método sol-gel, utilizando CTAB como molécula modelo para modulação dos poros, o qual foi posteriormente removido por extração por solvente. Após remoção do surfactante a cápsula foi obtida por LBL. Primeiramente o ibuprofeno foi carregado na sílica porosa e posteriormente a quitosana foi adicionada como última camada. A quantificação da encapsulação e liberação foram monitoradas por UV-Vis na região do visível, no comprimento máximo de absorção do ibuprofeno. Os ensaios de liberação foram feitos em meio tamponado com pHs 6,8 e 7,4. A quantidade de ibuprofeno liberado foi muito maior em pH 6,8 devido a um meio mais ácido mudando a conformação do polímero, liberando os poros para liberação do encapsulado. As cápsulas foram testadas em pH fisiológico para futura aplicação na área médica.

A obtenção de cápsulas sensíveis a variação de pH a base de sílica e quitosana, tem mostrado ser um sistema estável e com propensa aplicabilidade como sistema de encapsulação, o qual pode proporcionar uma forma de liberação controlada quando aplicado em outros sistemas. Entre os métodos mais utilizados para a obtenção de tais partículas podemos destacar o Método Sol-Gel, tanto para obtenção de revestimentos quanto partículas porosas.

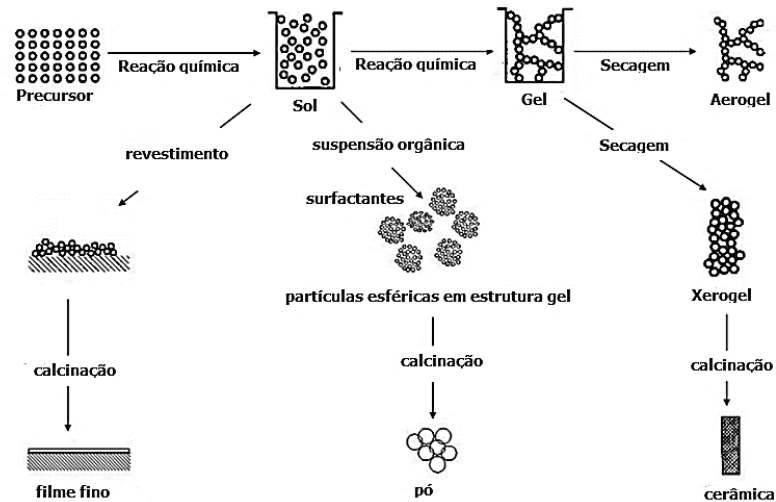
O processo sol-gel é um método frequentemente utilizado para a obtenção de nanopartículas porosas, o qual possui como uma das vantagens a baixa temperatura empregada na síntese. Neste processo, alcóxidos metálicos são comumente utilizados devido à sua boa reatividade em meio aquoso. Reações com alcóxissilanos são mais lentas, comparada a outros elementos, e permite interferir durante o processo de síntese e ter um maior controle das propriedades obtidas, como tamanho, forma das partículas e área superficial. A baixa velocidade de síntese também possibilita a adição de outras espécies químicas ao meio de forma controlada (WANG; BIERWAGEN, 2009).

A química do processo sol-gel envolve duas reações principais: a hidrólise e a condensação de alcóxidos metálicos. As reações envolvidas no processo estão representadas nas equações abaixo, nas quais  $OR = OC_nH_{2n+1}$  :

**Hidrólise****Condensação**

O método envolve a formação de uma dispersão coloidal (sol), no qual a fase dispersa é muito pequena, entre 1 e 100 nm. O gel é um sistema formado por estrutura rígida de partículas coloidais ou de cadeias poliméricas. O gel coloidal é formado pela agregação das partículas (gelificação), que ocorre pela alteração das condições físico-químicas do meio. O gel polimérico é formado a partir de reações de polimerização, onde o processo de gelificação ocorre pela interação entre as cadeias (HIRATSUKA; SANTILLI; PUCINELLI, 1995). Esse processo envolve a habilidade de manipular a nanoestrutura e as propriedades a partir do controle das reações envolvidas e dos processos de agregação, levando a obtenção de revestimentos, partículas e cerâmicas. Um esquema dos possíveis produtos sol-gel de acordo com a manipulação do sol, é apresentado na FIGURA 5.

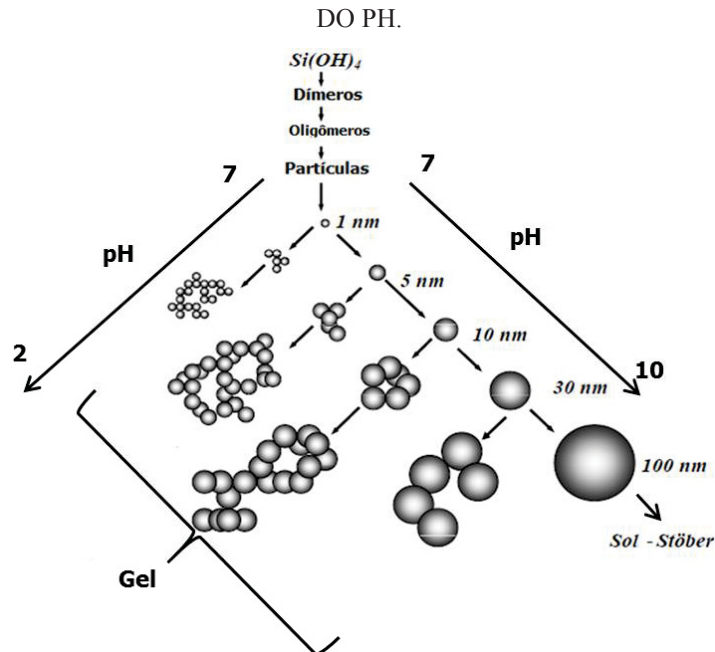
FIGURA 5 - ESQUEMA DOS POSSÍVEIS PRODUTOS DERIVADOS SOL-GEL DE ACORDO COM MANIPULAÇÃO DO SOL.



FONTE: Adaptado de BRINKER; SCHERER; (1990).

O pH é um importante parâmetro nas reações com alcoxisilanos. Há três principais rotas. Quando em catálise ácida ( $\text{pH} < 2$ ), um polímero linear fracamente ligado é formado, no qual o entrelaçamento das cadeias conduz ao processo de gelificação e formação de um gel polimérico. A reação catalisada por um ácido ( $\text{pH} 2-7$ ), devido a rápidas reações de hidrólise e condensação, forma aglomerados ramificados, possibilitando obter géis coloidais. Acima do pH 7 a reação é extremamente rápida, o que leva à formação de partículas de 1-2 nm de diâmetro em poucos minutos, pela agregação dos monômeros. Na ausência de eletrólito as partículas possuem elevada densidade de carga o que evita a aglomeração por repulsão eletrostática (BRINKER; SCHERER, 1990; HIRATSUKA; SANTILLI; PUCINELLI, 1995). Esses fenômenos permitem controlar a cinética de transformação sol-gel e a estrutura das espécies condensadas. Um esquema ilustrativo é apresentado na FIGURA 6.

FIGURA 6 - MORFOLOGIA DAS NANOPARTÍCULAS DE SÍLICA DE ACORDO COM A VARIAÇÃO DO PH.

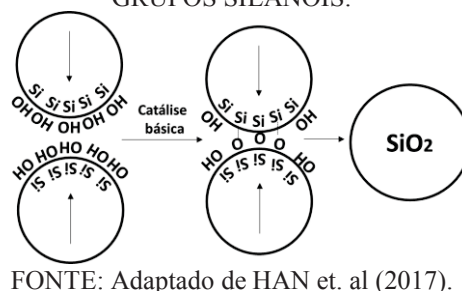


FONTE: Adaptado de BRINKER; SCHERER, (1990).

Condições de catálise alcalina para obtenção de partículas de sílica também são utilizadas no método Stöber, que consiste na preparação de partículas esféricas de sílica monodispersas a partir da hidrólise e policondensação do TEOS em meio etanólico na presença de amônia como catalisador. O método é um dos mais utilizados para a síntese de partículas de sílica devido à sua simplicidade e eficácia, o qual controla o diâmetro das partículas pela contribuição relativa dos processos de nucleação e de crescimento (NOZAWA et al, 2005).

Em reações catalisadas por base, a velocidade da reação de policondensação é muito maior que a hidrólise, pois o silanol desprotona mais rapidamente que a água. A reação de hidrólise, ocorre com formação de um intermediário tetraédrico e inversão de configuração, caracterizando-se como mecanismo do tipo  $S_N2$ , na qual o grupo OR é substituído pelo grupo OH invertendo o tetraedro do silício, sendo o nucleófilo o próprio íon hidróxido. As reações de condensação envolvem o ataque de um nucleófilo silanol desprotonado a um ácido silício (HAN et al., 2017). Sucessivas reações de policondensação levam ao crescimento das partículas (FIGURA 7), a partir de núcleos menores.

FIGURA 7 - ESQUEMA DE CRESCIMENTO DAS PARTÍCULAS POR CONDENSAÇÃO ENTRE OS GRUPOS SILANÓIS.



### 3.2.2 Sistemas utilizando quitosana

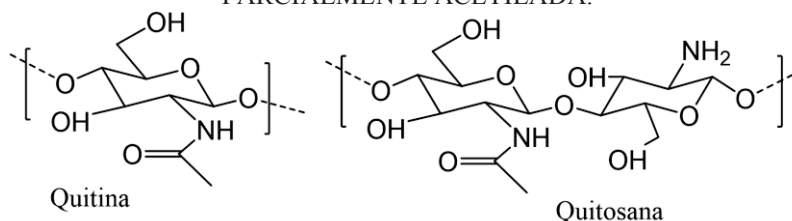
A quitosana é um polissacarídeo que ocorre naturalmente em alguns fungos, mas sua forma de obtenção mais comum é pela desacetilação da quitina. A quitina é um dos polissacarídeos mais abundantes na natureza, amplamente distribuída entre os invertebrados, como crustáceos e insetos, sendo o principal constituinte das cascas de camarão e das carapaças de caranguejo (DAMIAN et al., 2005). A quitina é um copolímero altamente ordenado de 2-acetamido-2-desoxi-D-glucose, como componente principal, e  $\beta$ -2-amino-2-desoxi-D-glucose, (1 $\rightarrow$ 4) ligadas. O polissacarídeo possui uma baixa solubilidade por causa de sua alta cristalinidade, decorrente da ocorrência de ligações de hidrogênio, principalmente, através do grupo acetamida.

Uma forma de melhorar a solubilidade da quitina é através da desacetilação. A reação de remoção do grupo acetil da quitina pode ocorrer por hidrólise enzimática na presença de uma quitina-desacetilase, porém o método mais comum é sob refluxo em meio alcalino (NaOH concentrado), sob aquecimento. Devido à semicristalinidade da quitina, a quitosana obtida tem uma distribuição heterogênea dos grupos acetila ao longo das cadeias. Em geral, a quitosana tem uma quantidade de nitrogênio maior que 7% e o grau de acetilação dos grupos amino menor que 40%. Quando o grau de desacetilação da quitina atinge cerca de 50% e torna-se solúvel em meios ácidos aquosos é chamado de quitosana (RINAUDO, 2006).

A solubilização da quitosana em meio ácido ocorre devido à protonação dos grupos amina ( $-\text{NH}_2$ ) na posição C-2 da unidade de repetição D-glucosamina. A protonação dos grupos amina ocasiona a repulsão entre as cargas iguais e expansão do polímero no meio, dando à quitosana a característica única de um polissacarídeo com estrutura policatiônica, pois outros polissacarídeos são geralmente aniônicos ou neutros. A quitosana é insolúvel em solventes orgânicos, em ácidos em concentrações elevadas e em meio alcalino, também é insolúvel em

solução aquosa a  $\text{pH} \geq 6$ , exceto para as amostras de baixa massa molar (TERBOJEVICH; MUZZARELLI, 2000). A FIGURA 8 mostra a representação das estruturas químicas da quitina e quitosana.

FIGURA 8 - REPRESENTAÇÃO DA ESTRUTURA QUÍMICA DA QUITINA E DA QUITOSANA PARCIALMENTE ACETILADA.



FONTE: Adaptado de COSTA SILVA et al. (2006).

Correa-pacheco e Bautista-ba (2017), obtiveram nanopartículas e nanocápsulas de quitosana sintetizadas através da nanoprecipitação e nanoencapsulação respectivamente. As cápsulas e partículas incorporaram óleo essencial de limão, o qual possui propriedades fungicida e antibacteriana e tais propriedades não tinham sido estudadas utilizando a quitosana combinada com este óleo. A incorporação do óleo foi evidenciada pela análise estrutural com espectroscopia na região do infravermelho. Análises de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) mostraram que o tamanho médio das nanocápsulas foi maior que as nanopartículas e que ambas aumentaram de tamanho após a incorporação do óleo. Foram utilizadas quatro bactérias para os testes de atividade antibactericida e a melhor resposta foi observada para as nanopartículas, o que é explicado pela liberação mais rápida do óleo que é absorvido na superfície das nanopartículas e diferentemente das nanocápsulas não possui uma membrana.

A quitosana é um material atraente por possuir baixa toxicidade biocompatibilidade e biodegradabilidade. Por ser rica em grupos hidroxila e amina, os quais podem reagir com o agente corrosivo ou adsorver no substrato, a quitosana pode atuar como um bom inibidor de corrosão, mas pouco tem sido relatado sobre o seu comportamento de inibição. Quando utilizada como inibidor em ligas de cobre, a eficiência de inibição a corrosão da quitosana aumentou com o aumento da sua concentração no meio. Imagens de MEV indicaram que a quitosana adsorve na superfície do cobre atuando como barreira. (EL-HADDAD, 2013)

Carneiro et al. (2012) obtiveram filmes a base de quitosana utilizando nitrato de cério (III) como inibidor de corrosão sobre a liga de alumínio da série AA2024. Eles comparam a quitosana sem modificação com uma outra funcionalizada com substituintes fluorados, a ambos filmes foi adicionado cério sempre comparando com o filme sem a adição do dopante. Os revestimentos foram obtidos por *dip-coating* e o cério foi utilizado por ser um conhecido

inibidor de corrosão. A análise estrutural por ATR-FTIR mostrou a interação do íon  $Ce^{+3}$  com os grupos amins da quitosana, com e sem funcionalização. Os ensaios iniciais com a adição do cério mostraram uma diminuição da proteção corrosiva, a qual foi melhorada com mais tempo, possivelmente devido a liberação do cério pela matriz da quitosana. Todos os filmes apresentaram uma proteção ativa, porém um bom efeito de barreira não foi alcançado com a funcionalização do polímero, o que sugere que em outras formulações a quitosana deva ser utilizada sem modificações.

Wang et al. (2015) sintetizaram um hidrogel de quitosana sensível ao pH utilizando glutaraldeído como reticulante para um sistema de liberação responsivo e benzotriazol (BZT) como inibidor de corrosão. A capacidade de intumescimento do hidrogel foi investigada por diferença de massa, e observou-se inchar mais em um meio ácido do que em um ambiente alcalino. A capacidade de incorporação do hidrogel de BZT foi de aproximadamente  $0,377 \text{ g g}^{-1}$  e sua velocidade de liberação foi maior em ambiente ácido do que em meio alcalino devido ao seu comportamento de intumescimento. Os ensaios de corrosão foram feitos por medidas eletroquímicas e testes de imersão, utilizando ligas de cobre como substrato. Um comparativo entre uma e quatro horas, mostrou que sistema forneceu uma resposta rápida e inibiu efetivamente a corrosão do cobre por um certo período de tempo.

Podemos observar que vários reservatórios sensíveis ao pH podem ser carregados com inibidores de corrosão e adicionadas a diferentes formulações de revestimento. Estes incluem partículas porosas ou vazias, nanotubos de uma ou várias paredes, argilas, cápsulas e partículas com camadas, os quais podem ser recobertos com polieletrólito e ter sua permeabilidade controlada pelo pH (MONTEMOR, 2014).

A técnica de LBL é um dos métodos mais utilizados para adição de um polímero como recobrimento em partículas. O método consiste na formação de camadas através da adsorção de camadas alternadas de espécies químicas com cargas opostas, que podem ocorrer por simples interação eletrostática ou por ligação de hidrogênio. O termo *layer-by-layer* tornou-se usual na última década, mas a técnica é conhecida há vários anos e utilizada na indústria para formação de revestimentos (LIU; URBAN, 2010).

A deposição por LBL de espécies carregadas com carga oposta, como polieletrólitos, nanopartículas, enzimas, dendrímeros, apresentam uma abordagem interessante para o preparo de reservatórios com propriedades de armazenamento/liberação montadas com precisa espessura de nanômetros. Quando polieletrólitos são utilizados as multicamadas montadas apresentam propriedades de permeabilidade controlada. Dependendo da natureza das

monocamadas, a permeabilidade dos filmes pode ser controlada pela mudança do pH, força iônica e temperatura (SHCHUKIN et al., 2006).

### 3.3 A TÉCNICA ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA (EIE)

Em meio a problemática de corrosão a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica foi utilizada por ser uma técnica não destrutiva, que mantém o sistema em equilíbrio, de modo que o potencial de corrosão não é modificado durante a análise e permite acompanhar a reação por um longo período de tempo, além de possibilitar obter parâmetros oriundos de processos eletroquímicos, como resistência e capacitância (WOLYNEC, 2003).

Quando um potencial alternado é aplicado ao sistema, uma corrente alternada pode ser determinada através da Lei de Ohm ( $E = R/I$ ). Em um circuito de corrente contínua, o único elemento que se opõe a passagem da corrente é o resistor, e através da Lei de Ohm calcula-se esta resistência. Em circuitos de corrente alternada, além dos resistores, os capacitores e os indutores também oferecem uma oposição a passagem de corrente. Esta oposição é denominada de reatância, e a soma das reatâncias resulta na impedância, ou seja, a capacidade que um dado circuito tem de se opor a passagem de corrente alternada.

O potencial aplicado é uma excitação senoidal expressa em função do tempo (WARMINSTER, 1987):

$$E_t = E_0 \text{sen}(\omega t) \quad \omega = 2\pi f \quad (8)$$

, na qual  $E_t$  é o potencial no tempo  $t$ ,  $E_0$  é a amplitude do sinal e  $\omega$  é a frequência angular em  $\text{rad s}^{-1}$  e  $f$  em Hertz.

A relação perturbação e resposta precisa manter a linearidade como condição para a técnica. E em um sistema linear, a resposta ( $I_t$ ) é deslocado em fase ( $\theta$ ) e possui uma amplitude diferente de  $I_0$ .

$$I_t = I_0 \text{sen}(\omega t + \theta) \quad (9)$$

Uma forma análoga a lei de Ohm permite calcular a impedância do sistema, como:

$$Z = \frac{E_t}{I_t} = \frac{E_0 \text{sen}(\omega t)}{I_0 \text{sen}(\omega t + \theta)} = Z_0 \frac{\text{sen}(\omega t)}{\text{sen}(\omega t + \theta)} \quad (10)$$

Com a equação de Euler, é possível expressar a impedância como uma função complexa (equação 11). Sendo o potencial e a corrente descritos nas equações 11 à 14, respectivamente, nas quais  $j = \sqrt{-1}$ .

$$e^{j\theta} = \cos(\theta) + j\text{sen}(\theta) \quad (11)$$

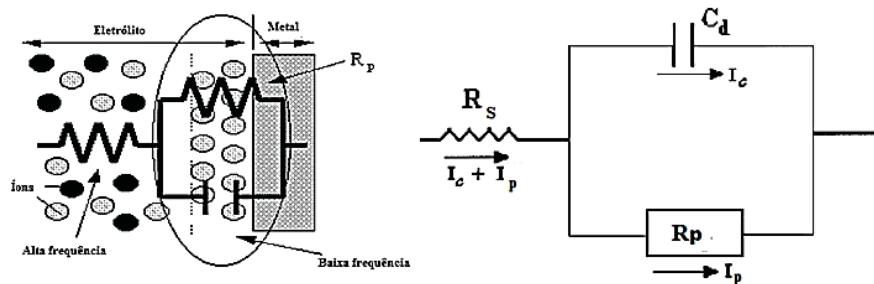
$$E_t = E_0 e^{j(j\omega t)} \quad (12)$$

$$I_t = I_0 e^{j(j\omega t - \theta)} \quad (13)$$

$$Z(\omega) = \frac{E}{I} = Z_0 e^{j\theta} = Z_0(\cos(\theta) + j\text{sen}(\theta)) \quad (14)$$

Para interpretar os dados de EIE, pode-se realizar uma analogia com um circuito elétrico equivalente, como apresentado na FIGURA 9. Através da combinação de elementos do circuito, observa-se o comportamento da dupla camada frente à uma perturbação, comportamento similar a um eletrodo de corrosão. Os elementos do circuito são elementos elétricos comuns, como resistores, capacitores e indutores. Para um resistor,  $Z = R$ , um indutor  $Z = j\omega L$  e para um capacitor  $Z = 1/j\omega C$ . A maioria dos circuitos utilizados como modelos contém um resistor referente a resistência da solução.

FIGURA 9 - REPRESENTAÇÃO DE UM CIRCUITO ELÉTRICO EQUIVALENTE NA INTERFACE METAL/ELETRÓLITO, NA QUAL  $R_S$  É A RESISTÊNCIA DA SOLUÇÃO,  $R_p$  É A RESISTÊNCIA DE POLARIZAÇÃO,  $C_{DL}$  É A CAPACITÂNCIA DA DUPLA CAMADA ELÉTRICA.

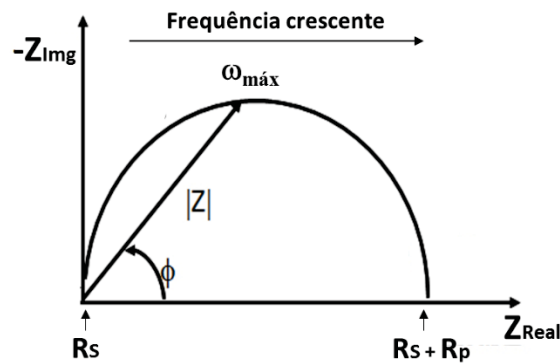


FONTE: WARMINSTER (1987); WOLYNEC (2003).

Os espectros de EIE são representados pelos diagramas de Nyquist e de Bode. A representação de Nyquist (FIGURA 10F) consiste em um diagrama cujo eixo horizontal está representada a parte real ( $Z_{\text{real}} = Z' = |Z|\cos(\theta)$ ) e no eixo vertical a parte imaginária ( $-Z_{\text{img}} = Z'' = |Z|\text{sen}(\theta)$ ), no qual cada ponto do gráfico equivale a uma frequência. A impedância pode ser representada como um vetor de comprimento  $|Z|$  e o ângulo entre o vetor e o eixo X, é conhecido como “ângulo de fase”.

Em altas frequências, o capacitor permite facilmente a passagem da corrente, restando apenas a contribuição da resistência da solução ( $R_S$ ). Em baixas frequências a região correspondente a  $Z'$  no eixo da abscissa é igual a  $R_S + R_p$ . Quando o módulo de  $Z(\omega)$  é máximo, têm-se a relação  $\omega_{\text{máx}} = 1/C_{dl}R_p$ , sendo possível obter  $R_S$ ,  $R_p$  e  $C_{dl}$  através da exploração do diagrama de Nyquist (WARMINSTER, 1987; WOLYNEC, 2003).

FIGURA 10 - REPRESENTAÇÃO DO DIAGRAMA DE NYQUIST PARA O SISTEMA ELETROQUÍMICO PROPOSTO NO CIRCUITO DA FIGURA 9.  $R_s$  É A RESISTÊNCIA DA SOLUÇÃO,  $R_p$  É A RESISTÊNCIA DE POLARIZAÇÃO,  $C_{DL}$  É A CAPACITÂNCIA DA DUPLA CAMADA ELÉTRICA.

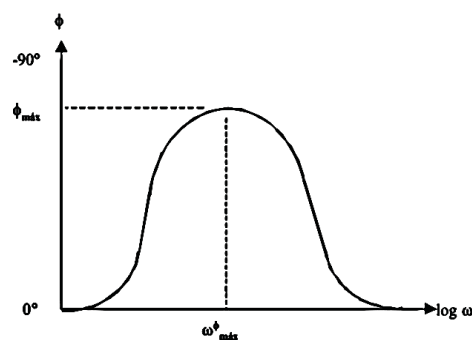


FONTE: Adaptado de WARMINSTER (1987).

Outra representação utilizada é o diagrama de Bode (FIGURA 11 e FIGURA 12), que em muitos casos, torna mais fácil visualizar a impedância com a variação da frequência. O diagrama consiste na representação do logaritmo da frequência no eixo da abscissa e no logaritmo do módulo de impedância (FIGURA 11) e ângulo de fase (FIGURA 12) no eixo das ordenadas.

No diagrama de Bode do o ângulo de fase *versus* logaritmo da frequência (FIGURA 11), em altas e baixas frequências quando o comportamento é puramente resistivo, o ângulo de fase é quase nulo. Em média frequência, o ângulo aumenta com o aumento do componente imaginário (WARMINSTER, 1987; WOLYNEC, 2003).

FIGURA 11 - REPRESENTAÇÃO DO DIAGRAMA DE BODE DO ÂNGULO DE FASE EM FUNÇÃO DO LOGARITMO DO MÓDULO DE IMPEDÂNCIA, PARA O SISTEMA ELETROQUÍMICO PROPOSTO NO CIRCUITO DA FIGURA 9.



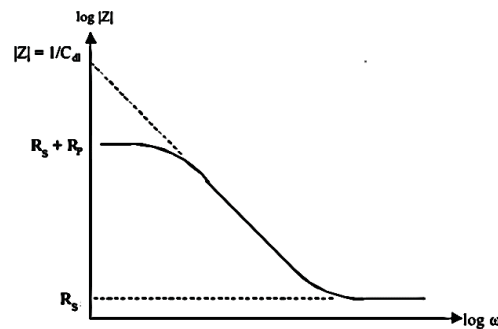
FONTE: WARMINSTER (1987).

Matematicamente o ângulo de fase é definido como (BARSOUKOV; MACDONALD, 2005):

$$\theta = \arctan(Z'/Z'') \quad (15)$$

No diagrama de Bode do logaritmo do módulo da impedância *versus* o logaritmo da frequência (FIGURA 12), em altas frequências o valor de  $R_s$  pode ser determinado pelo patamar inferior no eixo y. Em baixas frequências, o patamar superior em direção ao eixo y representa o valor de  $R_s + R_p$ . Em frequência intermediária, o gráfico assume uma reta com inclinação igual -1. O prolongamento para  $\log |Z| = 0$ , o módulo da impedância é igual ao inverso da capacitância:  $|Z| = 1 / C_{dl}$ .

FIGURA 12 - REPRESENTAÇÃO DO DIAGRAMA DE BODE DO LOGARITMO DO MÓDULO DE IMPEDÂNCIA VERSUS O LOGARITMO DA FREQUÊNCIA.  $R_s$  É A RESISTÊNCIA DA SOLUÇÃO,  $R_p$  É A RESISTÊNCIA DE POLARIZAÇÃO,  $C_{DL}$  É A CAPACITÂNCIA DA DUPLA CAMADA ELÉTRICA.



FONTE: Adaptado de WARMINSTER (1987).

O módulo da impedância é definido como (BARSOUKOV; MACDONALD, 2005) :

$$|Z| = \sqrt{[(Z_{Real})^2 + (Z_{Img})^2]} \quad (16)$$

Quando a inclinação da reta é diferente de -1, a capacitância da dupla camada elétrica pode ser obtida com o ajuste linear em frequência intermediária do gráfico de Bode (FIGURA 12), através da equação 17, com a frequência igual a 0,16 Hz (WARMINSTER, 1987).

$$|Z_{(f=0,16)}| = \frac{1}{C} \quad (17)$$

na qual  $|Z|$  é o módulo da impedância,  $C$  a capacitância da dupla camada elétrica e  $f$  a frequência em Hertz.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 MATERIAIS

Todos os reagentes utilizados estão disponíveis comercialmente: Tetra-etóxi-silano 99,9 % (TEOS, Aldrich); Quitosana-C3646 (Sigma Aldrich); Ácido acético glacial 99% (Neon); Span<sup>®</sup>60 (Aldrich); Tween<sup>®</sup>20(Aldrich); Hidróxido de amônio (NH<sub>4</sub>OH, Neon); Benzotriazol (Sigma Aldrich); Óleo Mineral (Nujol). Brometo de cetil-trimetil amônio (CTAB, Aldrich); Ácido Tânico (Aldrich); Cloreto de sódio (NaCl, Neon);

O aço carbono 1020 foi utilizado como substrato para os testes de proteção contra corrosão. Trata-se de uma liga ferrosa e sua composição é apresentada na TABELA 1.

TABELA 1 - COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA LIGA DE AÇO CARBONO 1020.

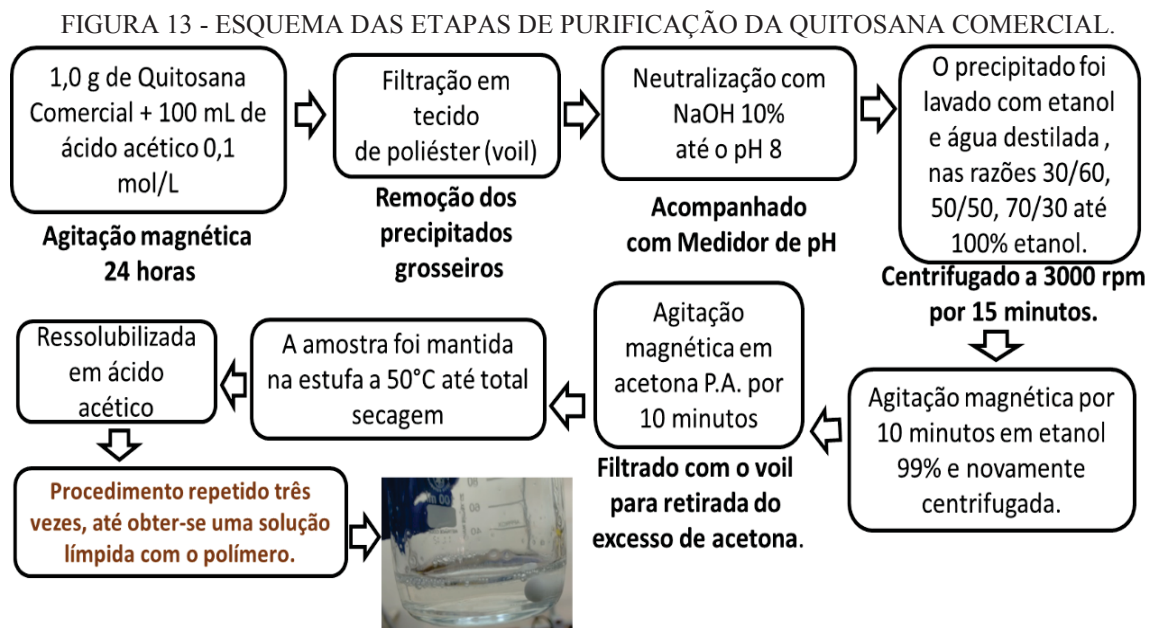
| Elemento   | Fe            | C           | S       | Mn          | P       |
|------------|---------------|-------------|---------|-------------|---------|
| % em massa | 99.08 - 99.53 | 0.17 - 0.23 | ≤ 0.050 | 0.30 - 0.60 | ≤ 0.040 |

FONTE: MITTAL (2013).

### 4.2 MÉTODOS

#### 4.2.1 Purificação da quitosana comercial

A purificação da quitosana comercial foi necessária devido à presença de precipitados após a solubilização da mesma em meio ácido, o que impossibilitou a exatidão da quantidade de massa utilizada. A solução da quitosana comercial apresentava uma coloração amarelada e após o processo de purificação foi possível obter uma solução transparente. O método de purificação consistiu em uma adaptação de processos conhecidos na literatura (SIGNINI; CAMPANA, 2001). Um esquema com as etapas envolvidas no processo de purificação é apresentado na FIGURA 13.



FONTE : A autora (2015).

#### 4.2.2 Titulação potenciométrica

##### 4.2.2.1 Determinação do grau de desacetilação da quitosana purificada

A quantidade de grupos amino protonáveis da amostra de quitosana purificada foi determinada por titulação potenciométrica. Aproximadamente 0,2 g de quitosana foi adicionada à 100 mL de uma solução de ácido clorídrico 0,3 mol L<sup>-1</sup> e mantida em agitação por 24 horas, o que permitiu a protonação dos grupos amina disponíveis. Em seguida, a solução com pH 1,1 foi titulada com uma solução de hidróxido de sódio 0,2 mol L<sup>-1</sup> utilizando fenolftaleína como indicador, até o pH 11,9. Com os valores de pH após cada adição de NaOH a curva de titulação foi plotada num gráfico do volume de NaOH versus pH, a partir do qual foi possível obter os respectivos pontos de inflexão e determinar o percentual de grupos amina presentes no polímero, conforme a EQUAÇÃO 18 (TORRES et al., 2005).

$$\% \text{NH}_2 = \frac{C_{\text{NaOH}} \times (V_1 - V_2) \times 161}{m} \times 100 \quad (18)$$

, na qual C é a concentração da solução de NaOH em mol L<sup>-1</sup>; V<sub>1</sub> e V<sub>2</sub> os volumes em litros, utilizados para neutralizar o excesso de HCl e a amostra de quitosana protonada, respectivamente; 161 corresponde ao valor da massa molar da unidade monomérica da quitosana e m é a massa da amostra de quitosana utilizada.

#### 4.2.2.2 Determinação do pKa do ácido tânico

O pKa do ácido tânico foi determinado por titulação potenciométrica, utilizando solução de NaOH 0,02 mol L<sup>-1</sup> como titulante, e 25 mL da solução de AT na concentração de 0,005 mol L<sup>-1</sup> em NaCl 0,003 mol L<sup>-1</sup>. A titulação foi feita com alíquotas de 0,2 e 2 mL do titulante, de acordo com a variação do pH, o qual só foi medido após estabilização em cerca de um minuto após cada adição da base. O experimento foi realizado em duplicata.

Os pontos de equivalência foram determinados pelo método da primeira derivada, e com os valores exatos da neutralização total do ácido, o pKa é calculado pela equação de valor Henderson-Hasselbalch:

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad (19)$$

,na qual [A<sup>-</sup>] e [HA] são as concentrações das espécies ionizadas e não ionizadas, respectivamente.

Quando o volume de NaOH neutraliza a metade do ácido, a relação  $\frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = 1$  é válida, ou seja, na metade do volume final o pH = pKa (PEREIRA et al., 2011).

#### 4.2.3 Determinação da massa molar da quitosana

A massa molar da quitosana purificada foi determinada por viscosimetria capilar, utilizando um viscosímetro capilar Ostwald ( $\phi = 0,50$  mm). As medidas viscosimétricas foram feitas em triplicata a temperatura de 25 °C, utilizando 5 diferentes concentrações de quitosana (5,0 x 10<sup>-2</sup>; 1,0 x 10<sup>-3</sup>; 2,0 x 10<sup>-3</sup>; 3,0 x 10<sup>-3</sup>; 4,0 x 10<sup>-3</sup> g mL<sup>-1</sup>) em uma solução de ácido acético 0,3 mol L<sup>-1</sup> e solução de acetato de sódio 0,2 mol L<sup>-1</sup>.

A Massa molar da quitosana foi determinada através da relação de Mark-Houwink-Sakurada, utilizando os valores de k e  $\alpha$  obtidos da literatura (k= 8,2 x 10<sup>-2</sup> mL g<sup>-1</sup> e  $\alpha= 0,76$ ) para o solvente utilizado (RINAUDO, 2006).

$$[\eta] = k M_m^\alpha \quad (20)$$

, na qual M<sub>m</sub> é a massa molar média, [η] é a viscosidade intrínseca e k e  $\alpha$  são constantes que variam de acordo com o solvente utilizado.

A viscosidade intrínseca [η] é definida, pela equação de Huggins, como o coeficiente linear de uma reta da viscosidade reduzida ( $\eta_{\text{red}}$ ) versus a concentração (C):

$$\eta_{\text{red}} = [\eta] + k_H[\eta]^2C \quad (21)$$

,na qual  $K_H$  é a constante de Huggins ,  $\eta_s$  é a viscosidade do solvente e  $C$  a concentração da solução polimérica em  $\text{g.cm}^{-3}$ .

Para a obtenção de  $[\eta]$  foi necessário conhecer a viscosidade reduzida ( $\eta_{\text{red}}$ ) a foi obtida através das viscosidades relativas ( $\eta_{\text{rel}}$ ) e específicas ( $\eta_{\text{sp}}$ ) através das equações 22 à 24:

$$\eta_{\text{rel}} = \eta / \eta_s \quad (22)$$

$$\eta_{\text{sp}} = \eta_{\text{rel}} - 1 \quad (23)$$

$$\eta_{\text{red}} = \eta_{\text{sp}} / C \quad (24)$$

, sendo a viscosidade relativa ( $\eta_{\text{rel}}$ ) a divisão do tempo de escoamento da amostra pelo tempo de escoamento do solvente (GÓMEZ-DÍAZ; NAVAZA, 2003; RINAUDO, 2006).

#### 4.2.4 Síntese das cápsulas por emulsão sol-gel (ESG)

As cápsulas foram obtidas pelo método da emulsão sol-gel, o qual consiste na formação de uma dispersão coloidal inicial e posterior emulsão. A síntese foi adaptada da literatura, do trabalho de Ataei-Germi; Nematollahzadeh (2016) e envolveu a hidrólise e condensação do TEOS em solução de quitosana.

Alguns parâmetros foram modificados no decorrer do desenvolvimento da síntese até uma condição de obtenção da cápsula proposta. A quantidade de TEOS de 6,72 e 4,48 mmols e quitosana de 1,0% e 0,5% foram testadas, assim como a agitação mecânica a 3000 rpm e magnética. As condições de síntese que apresentaram melhor resultado foram com agitação magnética, solução de quitosana de 1,0% (m/v), 4,48 mmols de TEOS e estão descritas abaixo.

Em torno de 1,0 g de quitosana purificada foi dissolvida em 100 mL de ácido acético 2% (v/v) e deixada sob agitação durante 24 horas. Na primeira etapa 0,03 g de benzotriazol foi adicionado a 4,0 mL da solução de quitosana em um recipiente fechado e mantido em agitação magnética até total solubilização do BZT, logo após 0,05 mL de Tween<sup>®</sup>20 foi adicionado. Em seguida, 1,0 mL de TEOS foi adicionado gota a gota. O sistema fechado foi mantido em agitação a temperatura de 60°C até total homogeneização, por cerca de 30 minutos. O resultado foi a formação de uma dispersão de sílica em meio a solução do polímero. Essa dispersão foi adicionada gota a gota em 10 mL de óleo mineral contendo 2% (m/v) de Span<sup>®</sup>80, uma emulsão água em óleo foi formada sob agitação magnética, a qual foi mantida por 10 minutos. Depois disso, 1,0 mL de hidróxido de amônio 28% (v/v) foi homogeneizado em 2,0 mL de óleo mineral e adicionado gota a gota à emulsão. A adição da amônia promove o crescimento das partículas

de sílica por meio da catálise básica. A mistura final foi mantida na estufa a 60°C durante cerca de 12 horas para completar o processo de gelificação. A amostra foi lavada com isopropanol para total remoção do óleo e foi mantida úmida.

O mesmo procedimento foi realizado para a obtenção da sílica e quitosana sozinhas. As amostras foram nomeadas utilizando abreviações no decorrer do texto: Sílica (SiO<sub>2</sub>), Quitosana (Qui), Sílica e Quitosana (SiQ) e Sílica, Quitosana e Benzotriazol (SiQB). Sendo d-SiQ e d-SiQB a dispersão de sílica e quitosana sem e com benzotriazol, respectivamente. As amostras calcinadas possuem a abreviação “cal”.

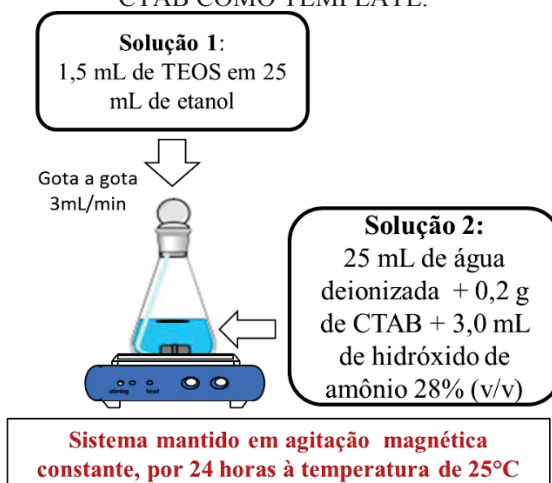
#### 4.2.5 Síntese das cápsulas por LBL

##### 4.2.5.1 Síntese das partículas de sílica

As partículas de sílica porosa foram sintetizadas seguindo o método Stöber e o mesmo método modificado (NOZAWA et al., 2005). A modificação consistiu na inserção de um surfactante como molécula modelo para os poros. Duas soluções foram preparadas para a síntese das partículas. Solução 1, com TEOS solubilizado em etanol e a Solução 2 com água deionizada com e sem CTAB e pH elevado com hidróxido de amônio. Um esquema ilustrativo das etapas de síntese é apresentado na FIGURA 14 que consistiu na adição da Solução 1 gota a gota na Solução 2, o sistema foi mantido sob agitação magnética constante. O mesmo procedimento foi realizado sem a adição do CTAB.

A concentração de CTAB utilizada foi acima da concentração micelar crítica para o surfactante. Quando em água a c.m.c. do CTAB é 0,9 mmol L<sup>-1</sup>, sendo a concentração utilizada de 0,024 mol L<sup>-1</sup>. À medida que o álcool é adicionado, há uma diminuição da concentração para 0,010 mol L<sup>-1</sup>, nesse ponto a c.m.c. do CTAB no sistema 50/50 etanol/água é de 0,022 mol L<sup>-1</sup> (LI et al., 2006). Ainda assim a concentração de CTAB utilizada mantém-se suficiente para a formação da micela.

FIGURA 14 - ETAPAS DE SÍNTESE PARA OBTENÇÃO DAS PARTÍCULAS SÍLICA POROSA, COM CTAB COMO TEMPLATE.



FONTE: A autora (2017).

Após obtenção das partículas de sílica, as mesmas foram calcinadas para remoção do surfactante. Foram aquecidas, em mufla, até 650°C com uma taxa de aquecimento de 5°C min<sup>-1</sup>, e mantidas nessa temperatura durante 4 horas. As partículas de sílica foram nomeadas por SiO<sub>2</sub> e diferenciada das partículas sol-gel pela sigla ESG e LBL, relativas a cada processo.

#### 4.2.5.2. Obtenção das cápsulas com benzotriazol (LBL)

As etapas e concentrações foram adaptadas da literatura (CHEN; ZHU, 2012). A adição do encapsulante foi feita com cerca de 0,02 g de sílica adicionada à 10 mL de uma solução de benzotriazol com concentração de 40 mg mL<sup>-1</sup>, o sistema foi mantido em agitação por 24 horas. Então as partículas Si@B foram separadas por centrifugação, com velocidade de 4000 rpm por 15 minutos. O precipitado foi adicionado a 10 mL de solução de quitosana 0,5% (m/v), na qual o pH foi ajustado para 5,5 com NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup>. O sistema foi mantido sob agitação magnética durante 24 horas a temperatura ambiente. Após o tempo de reação a amostra Si@B@Q foi separada por centrifugação, o precipitado foi lavado com água deionizada e seco a vácuo. Todo o processo foi realizado a temperatura de 26°C.

#### 4.2.5.3 Obtenção das cápsulas com ácido tânico (LBL)

O mesmo procedimento do item anterior foi realizado para encapsulação do ácido tânico, mantendo o mesmo tempo e concentrações das soluções. Com ajuste do pH da solução de ácido tânico para 5,0 com NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup>. As amostras foram nomeadas por Si@T@Q, de acordo com a ordem das camadas. Para essa amostra, as primeiras caracterizações

demonstraram a remoção da maior parte do ácido tânico com a adição do polímero. Para uma interação mais efetiva entre as camadas, foi feita uma segunda amostra, na qual foi inserida uma camada do polímero entre a sílica e o ácido tânico. A nova amostra foi denominada de Si@Q@T@Q, também de acordo com a ordem das camadas.

### 4.3 CARACTERIZAÇÃO ESPECTROSCÓPICA

A análise química das amostras foi realizada por Espectroscopia na região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR). As medidas foram realizadas com as amostras em pó, com pastilhas de KBr, utilizando um aparelho Bomem com aquisição de 32 *scans*, resolução de 4 cm<sup>-1</sup>, na faixa de absorção entre 4000 e 400 cm<sup>-1</sup>.

A região espectral entre 1300-850 cm<sup>-1</sup> foi deconvoluída utilizando modo de absorbância, com normalização da intensidade e curvas gaussianas. A quantidade de silanóis livres (SiO<sub>d</sub>) foi calculada utilizando a equação 25. E possibilitou estimar possíveis modificações na rede de sílica, assim como interações entre as fases (FIDALGO et al., 2005).

$$\text{SiO}_d(\%) = \left[ \frac{A(\text{Si} - \text{O}^-) + A(\text{Si} - \text{OH})}{A(\text{LO}_4) + A(\text{LO}_6) + A(\text{TO}_4) + A(\text{TO}_6)} \right] \times 100 \quad (25)$$

na qual, A é a área deconvoluída, (LO<sub>4</sub>) é o componente longitudinal para quatro membros e (LO<sub>6</sub>) para anéis de seis membro, (TO<sub>6</sub>) componente transversal para o mesmo anel e (TO<sub>4</sub>) o mesmo componente com anéis de quatro unidades de siloxanos.

### 4.4 ANÁLISE MORFOLÓGICA

A morfologia das amostras foi analisada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) utilizando um microscópio Hitachi, modelo S4100 e Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), em um Microscópio Eletrônico de Transmissão JEOL JEM 1200EX-II, com tensão de aceleração de 120 keV.

As amostras foram dispersas em água até obter-se uma solução transparente, na qual a concentração seria suficientemente baixa para evitar agregação, o que possibilita obter imagens das partículas isoladas. Os porta amostras foram congelados e um volume de 10μL foi adicionado no grid, para as medidas de MET. O mesmo procedimento foi realizado para as medidas de MEV, com um volume amostral de 50μL sob o *stub*. As amostras foram secas sob

vácuo e analisadas no dia posterior a preparação. A análise do tamanho das partículas foi feita com o auxílio do software ImageJ para as imagens de MET.

As amostras ESG foram analisadas com a elevação do pH e também com acetato de uranila, este último foi utilizado para aumentar o contraste e auxiliar na localização do polímero na amostra. Após a amostra seca sob o grid, foi gotejado 10 $\mu$ L da solução de acetato de uranila (2% m/v). O excesso da solução foi removido com papel filtro e deixou-se secar por 30 segundos, antes da análise.

#### 4.5 ANÁLISE TÉRMICA

Análise termogravimétrica das amostras na forma de pó foram realizadas utilizando-se um equipamento Netzsch STA 449F3 nas condições de atmosfera de nitrogênio em fluxo contínuo de 60 mL min<sup>-1</sup>. Utilizou-se em torno de 5 mg de amostra em cadinhos de platina a uma taxa de aquecimento de 10°C min<sup>-1</sup>, na faixa de temperatura de 25°C a 900°C.

#### 4.6 ANÁLISE DA CARGA SUPERFICIAL

Medidas do potencial zeta das amostras foram realizadas para conhecer a carga superficial das partículas, analisar a formação e estabilidade do compósito por ESG, assim como confirmar a adição de cada camada por LBL. As medidas foram feitas em um equipamento Stabino da Particle Metrix GmbH corporation, com potencial de fluxo, utilizando um copo amostral de 10 mL e pistão de 0,2  $\mu$ m. As medidas foram feitas em água deionizada com pH 5,5 e resistividade de 18,2  $\Omega$ .

As medidas de potencial zeta para a amostra Si@Q@T@Q foram realizadas em um equipamento Mutek PCD-05, com potencial de fluxo, copo amostral de 10 mL e utilizando solução de NaCl 0,001 mol L<sup>-1</sup> como solvente. As medidas foram realizadas na empresa Química Inteligente, situada em Curitiba-PR.

#### 4.7 ANÁLISE DA POROSIDADE

A porosidade das cápsulas foi analisada por adsorção de nitrogênio. As medidas das amostras ESG foram realizadas na Universidade Estadual de Londrina (UEL), em colaboração

com o Prof. Luiz Henrique Dall'Antônia. A análise de BET da amostra de sílica utilizada no LBL, foi realizada na UFPR em colaboração com o Prof. Fernando Wypych.

As isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio foram obtidas no equipamento Quantachrome gas sorption analyzer, modelo NOVA 2000e utilizando o software NovaWin. As amostras foram submetidas a desgaseificação à vácuo na temperatura de 150°C no período de 4 horas e as análises foram realizadas na temperatura de nitrogênio líquido (-196,15°C). As áreas superficiais específicas das amostras foram calculadas utilizando o método multi-point de Brunauer-Emmet-Teller (BET). O volume e o raio do poro médio foram calculados pela análise da curva de dessorção, utilizando o modelo de Barrett-Joyner-Halenda (BJH).

As amostras foram calcinadas em mufla até 650°C com uma taxa de aquecimento de 5°C.min<sup>-1</sup> e mantidas nessa temperatura por 4 horas para total remoção da fase orgânica. Com essa temperatura o polímero foi removido e foi possível analisar se haveria aumento do volume dos poros para as amostras que continha o polímero, sugerindo a localização do polímero na cápsula.

#### 4.8 ENSAIOS DE LIBERAÇÃO EM FUNÇÃO DO pH

Os ensaios de liberação foram acompanhados por Espectroscopia de absorção UV na região do visível (UV-Vis), utilizando um espectrofotômetro Agilent Cary 60 UV-Vis. Os ensaios foram feitos em três diferentes pHs utilizando tampão fosfato em meio salino com NaCl 50 mmol L<sup>-1</sup>. Foram preparados tampões com os pHs 3,0; 7,0 e 9,0. Para o preparo da solução tampão de pH 3,0 foram utilizados ácido fosfórico (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>), fosfato dissódico (Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>), seguindo o equilíbrio da primeira dissociação do ácido fosfórico:  $H_3PO_4 \rightleftharpoons H^+ + H_2PO_4^-$ , pKa = 2,14. Para a solução com pH 7,0 e 9,0 foram utilizados fosfato monopotássico (KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>) e fosfato dissódico (Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>), seguindo o equilíbrio da segunda dissociação:  $H_2PO_4^- \rightleftharpoons H^+ + HPO_4^{2-}$ , pKa = 6,86.

Os ensaios foram feitos com concentração da amostra em torno de 1,0 mg mL<sup>-1</sup>. As amostras foram agitadas durante 5 minutos e centrifugadas a 4000 rpm por 10 minutos. O sobrenadante foi acompanhado no UV-Vis, o qual foi novamente agitado e centrifugado para as medidas em função do tempo. Todos os ensaios foram feitos em duplicata.

As curvas analíticas para o benzotriazol em meio ácido, básico e neutro em meio tamponado com fosfato foram feitas em diferentes concentrações e sua absorção máxima no comprimento de 274,0 nm foi medida, obtendo as curvas analíticas para cada respectivo pH. A

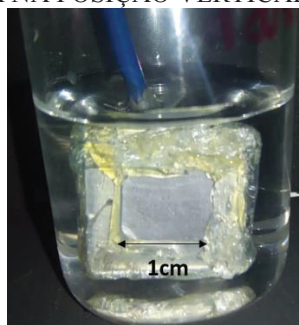
curva analítica para o ácido tânico em meio neutro, sem alteração do pH, foi obtida com absorção máxima em 275,0 nm.

#### 4.9 ENSAIOS DE CORROSÃO

Os experimentos foram realizados utilizando um Potenciostato/Galvanostato IVIUMSTAT XRe conduzidos à temperatura ambiente, sem agitação, em meio naturalmente aerado e em uma gaiola de Faraday. Uma célula eletroquímica com três eletrodos foi utilizada, sendo constituída por um contra eletrodo de platina em espiral, calomelano saturado (Hg, Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, KCl) como eletrodo de referência e aço carbono como eletrodo de trabalho. Copos de béqueres foram usados como célula, com um suporte de resina para acoplar cada eletrodo. As amostras de aço 1020 com espessura de 0,1 mm foram cortadas no tamanho de 2,0 cm<sup>2</sup> sob corte de guilhotina. As amostras foram primeiramente lixadas, com lixa com grão de 280, 400 e 600, em sequência. Depois foram lavadas com álcool, acetona em banho de ultrassom e secas ao ar. À cada placa foi soldado um fio de cobre, com solda de estanho. A área de 1,0 cm<sup>2</sup> foi isolada com resina epóxi de rápido endurecimento, e somente essa região da placa ficou exposta ao meio.

Os testes de corrosão foram feitos por ensaios de imersão do substrato em soluções contendo as cápsulas e um controle sem cápsulas. A concentração de cápsulas de 0,5 % (m/v) e de NaCl 50 mmol L<sup>-1</sup>, foi fixada em todas as medidas, sendo variado o pH de acordo com a resposta dos ensaios de liberação para cada amostra. No ensaio para a amostra SiQB<sub>ESG</sub>, foi utilizada pH 7,0 constante e para a amostra Si@B@Q pH 3,0. O eletrodo de trabalho foi mantido na vertical (FIGURA 15).

FIGURA 15 - IMAGEM DA PLACA DE AÇOCORTADA, LIXADA E COM ÁREA ISOLADA COM RESINA ACRÍLICA, IMERSA NA POSIÇÃO VERTICAL EM NaCl 50 x 10<sup>-3</sup> MOL L<sup>-1</sup>.



FONTE: A autora (2019).

Os ensaios com a amostra Si@Q@T@Q foram realizados em solução de NaCl 50 mmol L<sup>-1</sup>, em duas condições: pH 5,0 constante, com o eletrodo de trabalho na posição vertical

com área de  $1\text{cm}^2$  e com pH variável em função do tempo de ensaio, pH 4,0 com 3 horas, pH5,0 com 24 horas e pH 6,0 com 48 horas, com o eletrodo de trabalho na horizontal em relação ao ER e CE (FIGURA16), com área de  $4,52\text{cm}^2$ . Os dados foram normalizados em função da área. Para a posição horizontal, a área de trabalho foi isolada com um tudo de vidro e colada na placa com silicone para vedação, de cura acética.

FIGURA 16 - ELETRODO DE TRABALHO NA HORIZONTAL EM RELAÇÃO AO ER E CE, PARA OS ENSAIOS COM A CÁPSULA Si@Q@T@Q.



FONTE : A autora (2019).

Os ensaios foram acompanhados por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), cujos espectros foram registrados aplicando um sinal de perturbação senoidal com amplitude de 10 mV ao potencial de circuito aberto, na faixa de frequência de 100 kHz a 10 mHz, numa razão de aquisição de 7 pontos por década. O potencial de circuito aberto foi acompanhado por três horas, até total estabilização. As medidas de EIE foram acompanhadas de 0 a 48 horas.

A capacitância da dupla camada elétrica ( $C_{dl}$ ) foi calculada através da equação 17 ( $|Z_{(f=0,16)}| = \frac{1}{C}$ ). A resistência de polarização ( $R_p$ ) foi obtida através do diagrama de Nyquist, através do  $\omega_{m\acute{a}x} = 1/C_{dl}R_p$  e correlacionado com o  $R_p$  obtido diretamente do gráfico de Bode, com o logaritmo do módulo de  $Z$ .

A eficiência de inibição para os inibidores orgânicos BZT e AT foi calculada a partir da equação 26, a seguir (FENG et al., 2017) :

$$EI\% = \frac{R_p - R_p^{\circ}}{R_p} \times 100 \quad (26)$$

na qual,  $R_p^{\circ}$  e  $R_p$  são as resistências de polarização sem e com inibidor, respectivamente.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 DETERMINAÇÃO DA MASSA MOLAR E DO GRAU DE DESACETILAÇÃO DA QUITOSANA PURIFICADA

O conhecimento da massa molar e do grau de desacetilação da quitosana é muito importante, uma vez que esses parâmetros estão relacionados à solubilidade, viscosidade e tendência de agregação do polímero. Viscosimetria é um método bem estabelecido para determinar as características moleculares das macromoléculas através da obtenção da viscosidade intrínseca.

A principal dificuldade do método é a solubilidade das amostras no meio de forma a evitar a formação de agregados, que frequentemente estão presentes em soluções de polissacarídeos. Fator que pode ser minimizado com a escolha do solvente adequado. O solvente é também um parâmetro importante quando a massa molar é calculada a partir da viscosidade intrínseca, utilizando a relação de Mark-Houwink Sakurada, método utilizado nesse trabalho. A TABELA 2 apresenta a média de três ensaios para cada concentração e as respectivas viscosidades relativa, específica e reduzida (Erro 0,5%).

TABELA 2 - VALORES DAS VISCOSIDADES RELATIVA, ESPECÍFICA E REDUZIDA PARA A QUITOSANA PURIFICADA. TEMPERATURA DE 25°C, SOLVENTE UTILIZADO: ÁCIDO ACÉTICO 0,3 MOL L<sup>-1</sup> E ACETATO DE SÓDIO 0,2 MOL L<sup>-1</sup>.

| Concentração (g mL <sup>-1</sup> ) | Viscosidade relativa ( $\eta_{rel}$ ) | Viscosidade específica ( $\eta_{sp}$ ) | Viscosidade reduzida ( $\eta_{red}$ , mL g <sup>-1</sup> ) |
|------------------------------------|---------------------------------------|--|--|
| 5,0 x 10 <sup>-4</sup>             | 1,33                                  | 0,33                                   | 6,6 x 10 <sup>2</sup>                                      |
| 1,0 x 10 <sup>-3</sup>             | 1,76                                  | 0,76                                   | 7,6 x 10 <sup>2</sup>                                      |
| 2,0 x 10 <sup>-3</sup>             | 2,78                                  | 1,78                                   | 8,9 x 10 <sup>2</sup>                                      |
| 3,0 x 10 <sup>-3</sup>             | 4,41                                  | 3,41                                   | 11,4 x 10 <sup>2</sup>                                     |
| 4,0 x 10 <sup>-3</sup>             | 6,50                                  | 5,50                                   | 13,7 x 10 <sup>2</sup>                                     |

FONTE: A autora (2015).

A viscosidade intrínseca  $[\eta]$  foi obtida graficamente através do limite da viscosidade reduzida quando a concentração da solução tende a zero, em um gráfico representado pela viscosidade reduzida *versus* a concentração da solução do polímero, o qual está apresentado na FIGURA 17A.

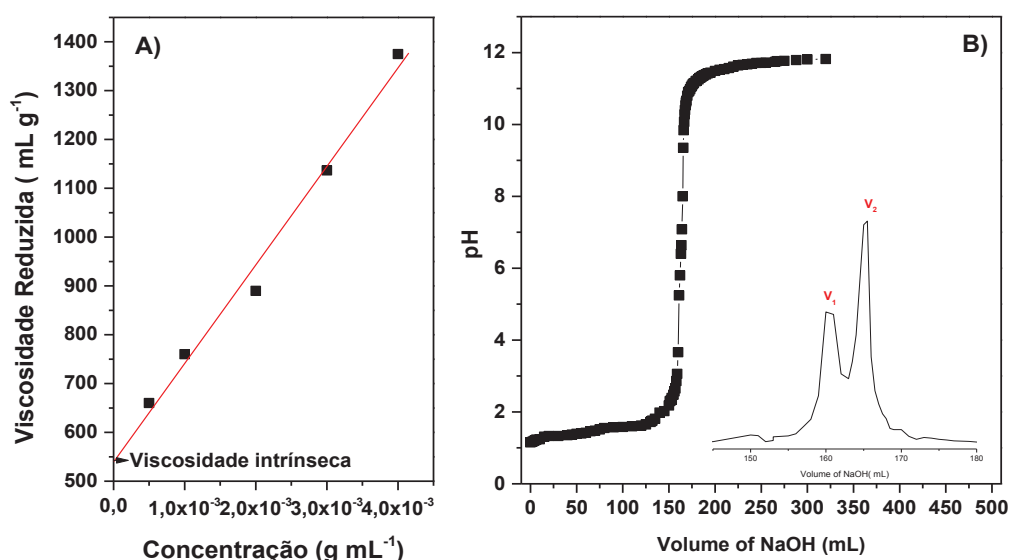
A viscosidade intrínseca encontrada graficamente foi de 540,6 mL g<sup>-1</sup>. A massa molar determinada por viscosimetria capilar conforme equação 20, foi 1,07 x 10<sup>5</sup> g mol<sup>-1</sup>, valor condizente com os dados reportados na literatura (BEATTIE; BOOTH, 1963).

O grau de desacetilação ( $G_D$ ) é o parâmetro que define a fração de unidades desacetiladas existentes na cadeia polimérica, que define se o polímero é quitina ou quitosana.

O  $G_D$  influencia na solubilidade da quitosana, pois quanto maior a quantidade dos grupos amino, maior é a repulsão eletrostática entre as cadeias e maior a solvatação da molécula (RINAUDO, 2006).

Vários métodos são descritos na literatura, para determinação do  $G_D$ , dentre eles destacam-se a Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RINAUDO, 2006), a Titulação Potenciométrica (TORRES et al. 2005), a Espectroscopia UV (LIU et al. 2006). Considerando a disponibilidade de equipamentos, facilidade de operação e exatidão do método, a titulação potenciométrica foi o método escolhido neste trabalho. A FIGURA 17B ilustra o perfil da curva da titulação potenciométrica obtida para a solução de quitosana purificada.

FIGURA 17 - GRÁFICO DA VISCOSIDADE REDUZIDA EM FUNÇÃO CONCENTRAÇÃO DA SOLUÇÃO DE QUITOSANA, NA TEMPERATURA DE 25°C, SOLVENTE UTILIZADO: ÁCIDO ACÉTICO 0,3 MOL L<sup>-1</sup> E ACETATO DE SÓDIO 0,2 MOL L<sup>-1</sup> (A) E CURVA DE TITULAÇÃO POTENCIOMÉTRICA DA SOLUÇÃO DE QUITOSANA PURIFICADA.



FONTE : A autora (2015).

A curva apresenta dois pontos de inflexão, o primeiro relacionado a neutralização do excesso de HCl na solução e o segundo ponto referente a neutralização dos grupos amino protonados. O  $G_D$  calculado por este método foi de 80,5%, condizente com as especificações do fabricante que se refere a um  $G_D$  maior ou igual a 75%.

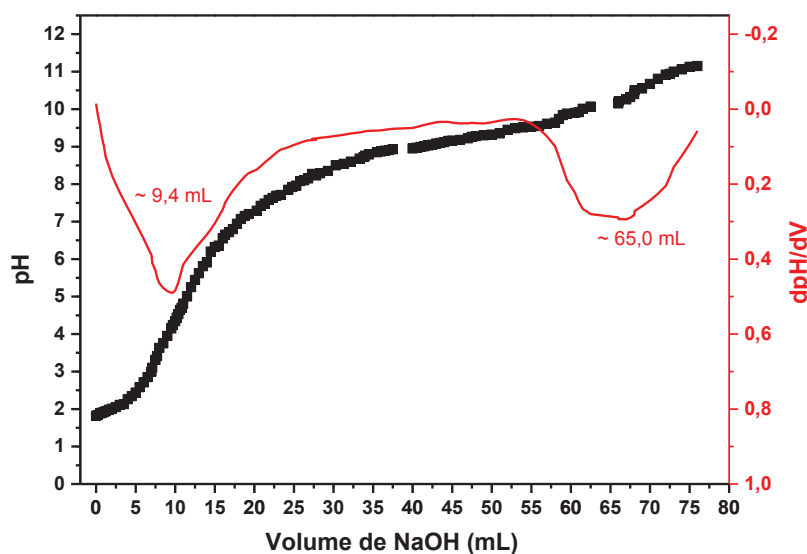
Com a baixa variação no grau de desacetilação da amostra após o processo de purificação, pode-se concluir que a purificação atuou na remoção das impurezas, decorrentes do processo de obtenção e fabricação do polímero, tendo uma solução amarela antes da purificação e obtendo uma solução transparente com o polímero, após três etapas de purificação.

## 5.2. DETERMINAÇÃO DO PKA DO ÁCIDO TÂNICO

O perfil da curva de titulação do ácido tânico é exibido na FIGURA 18, com a variação do pH da solução após cada adição de NaOH e a respectiva primeira derivada (dpH/dV) e pontos de inflexão. Foram determinados dois pontos de equivalência para a titulação do ácido tânico, os quais foram encontrados pelo método da primeira derivada, com os valores da neutralização total do ácido equivalentes de 9,4 e 65,0 mL. Sendo o  $pK_a = pH$  na metade desses volumes, temos:  $pK_{a1} = 3,300 \pm 0,020$  e  $pK_{a2} = 8,700 \pm 0,005$ .

Os valores de  $pK_a$  encontrados para o AT, são coerentes com os encontrados na literatura:  $pK_{a1} = 3,2$  e  $pK_{a2} = 8,7$  (SIMON et al., 1994) e  $pK_{a1} = 4,9$  e  $pK_{a2} = 7,4$  (LIN et al., 2009).

FIGURA 18 - CURVA DE TITULAÇÃO POTENCIOMÉTRICA DO ÁCIDO TÂNICO EM NaCl TITULADO COM NaOH 0,02 MOL L<sup>-1</sup>.



FONTE : A autora (2019).

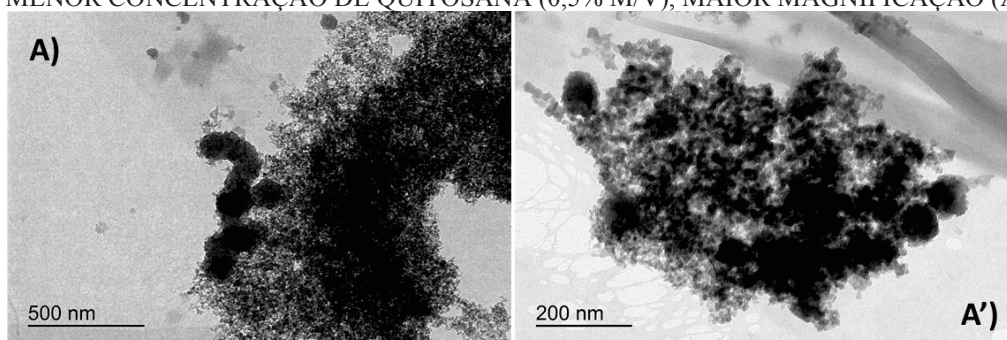
## 5.3. OTIMIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES DE SÍNTESE POR ESG

A quantidade inicial de TEOS utilizada na síntese foi de 6,72 mmols, e por se tratar de uma catálise ácida a elevada concentração do precursor levou a rápida formação de um gel quebradiço (FIGURA A1 - Apêndice 1). A quantidade de TEOS foi diminuída para 4,48 mmols, permitindo a formação de uma dispersão estável de sílica em solução de quitosana. As

partículas de sílica são formadas pela agregação das nanopartículas a partir da dispersão, através de sucessivas reações de policondensação.

Outro parâmetro modificado foi a concentração do polímero, que foi diminuída de 1,0% (m/v) para 0,5% (m/v) (FIGURA 19). Por se tratar de uma macromolécula na conformação expandida poderia limitar o crescimento das partículas. Na FIGURA 19, observa-se uma tendência a formação das partículas, porém a quantidade de sílica coloidal ainda foi muito maior, descartando essa hipótese como interferente na síntese e mantendo a concentração inicial.

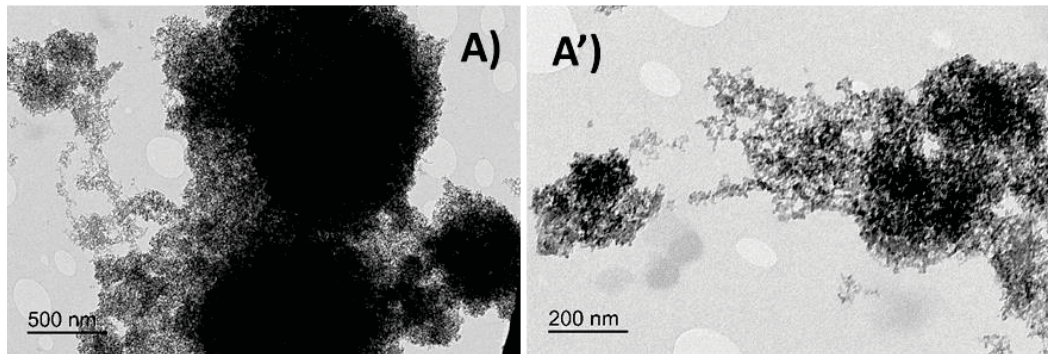
FIGURA 19 - IMAGENS DE MET DA AMOSTRA SiQ (A) SINTETIZADA COM AGITAÇÃO MECÂNICA E MENOR CONCENTRAÇÃO DE QUITOSANA (0,5% M/V), MAIOR MAGNIFICAÇÃO (A').



FONTE : A autora (2016).

A FIGURA 20 apresenta a imagem da amostra SiQ sintetizada com 1,0% (m/v) de quitosana e 4,48 mmols de TEOS, com a variação do tempo de síntese e temperatura reacional, fatores que não interferiram significativamente no crescimento das partículas. Na FIGURA 20A podemos observar a presença de regiões mais escuras, com forma esférica pouco definida, o que sugere uma tendência a formação das partículas pela agregação dos monômeros. A presença de sílica coloidal (regiões claras) é predominante. Quando nas mesmas condições de concentração e pH, o crescimento das partículas é regido por processos difusionais (NOZAWA et al. 2005), fator que explica a não formação das partículas pela elevada velocidade de agitação. (GALGALI et al. 2011) As sínteses seguintes foram realizadas com agitação magnética, tendo um fino controle da temperatura para manter a fluidez da fase oleosa.

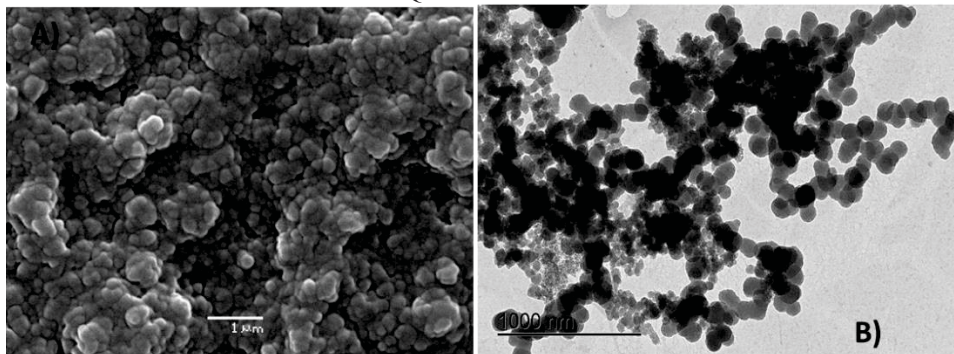
FIGURA 20 - IMAGENS DE MET DA AMOSTRA SiQ (A E A'), SINTETIZADA COM AGITAÇÃO MECÂNICA.



FONTE : A autora (2016).

Com agitação magnética foi evidenciada a formação das partículas esféricas, por MEV e MET (FIGURA 21), e o corante azul de metileno foi utilizado como molécula modelo e encapsulado por ESG. As cápsulas resultantes apresentaram a cor azulada referente ao corante (FIGURA 22), mesmo após sucessivas lavagens, porém o corante não foi liberado após os ensaios de liberação em função do pH. A dessorção pode não ter ocorrido, devido à forte adsorção do azul de metileno na sílica, que é facilitada em menor o pH e temperatura elevada. Nessas condições há uma menor taxa dessorção do corante da superfície da sílica, sendo que a adição do azul de metileno foi feita em pH 3,0 e à 60°C (GAIKWAD; MISAL, 2013).

FIGURA 21 - IMAGENS DE MEV (A) E MET (B) DAS PARTÍCULAS HÍBRIDAS COM SÍLICA E QUITOSANA.



FONTE : A autora (2016).

FIGURA 22 - IMAGENS DA AMOSTRA SIQA COM AZUL DE METILENO: FOTOGRAFIA DA AMOSTRA EM PÓ (A) E MEV (B).



FONTE : A autora (2016).

Após a formação das partículas pelo método proposto, alguns parâmetros foram fixados para reprodutibilidade das cápsulas: pH, temperatura, concentração dos reagentes, velocidade de agitação, diâmetro do reator e barra magnética. Então, o inibidor benzotriazol foi utilizado como encapsulante para o sistema sílica/quitosana, por se tratar de um inibidor de corrosão conhecido na literatura e em alguns trabalhos do grupo. Os resultados estão apresentados a seguir.

### 5.3.1 Síntese e caracterização das cápsulas ESG com benzotriazol

A síntese foi acompanhada por potencial zeta, tanto para as fases separadas para quitosana (Qui) e para as partículas de sílica ( $\text{SiO}_2_{\text{ESG}}$ ), quanto para as partículas de sílica com quitosana (SiQ) e para as partículas híbridas com benzotriazol (SiQB). A dispersão de quitosana (Qui) tem um valor de potencial zeta positivo (+54.5 mV), devido aos grupos amins protonados ( $\text{NH}_3^+$ ). As partículas de sílica vazias ( $\text{SiO}_2_{\text{SEG}}$ ) apresentaram valor de zeta negativo (-57,2 mV) devido aos grupos hidroxilas na superfície da sílica Sousa et al. (2015). As partículas SiQ e SiQB possuem valor de potencial zeta de +35,3 mV e +38,6 mV, respectivamente. Vale mencionar que a amostras d-SiQB, a qual corresponde a mistura após catálise ácida e antes da catálise básica, tem  $\zeta = +56,2$  mV. Portanto, a determinação do potencial zeta das amostras evidenciou a eficácia do procedimento de síntese por correspondente mudança na carga superficial das partículas.

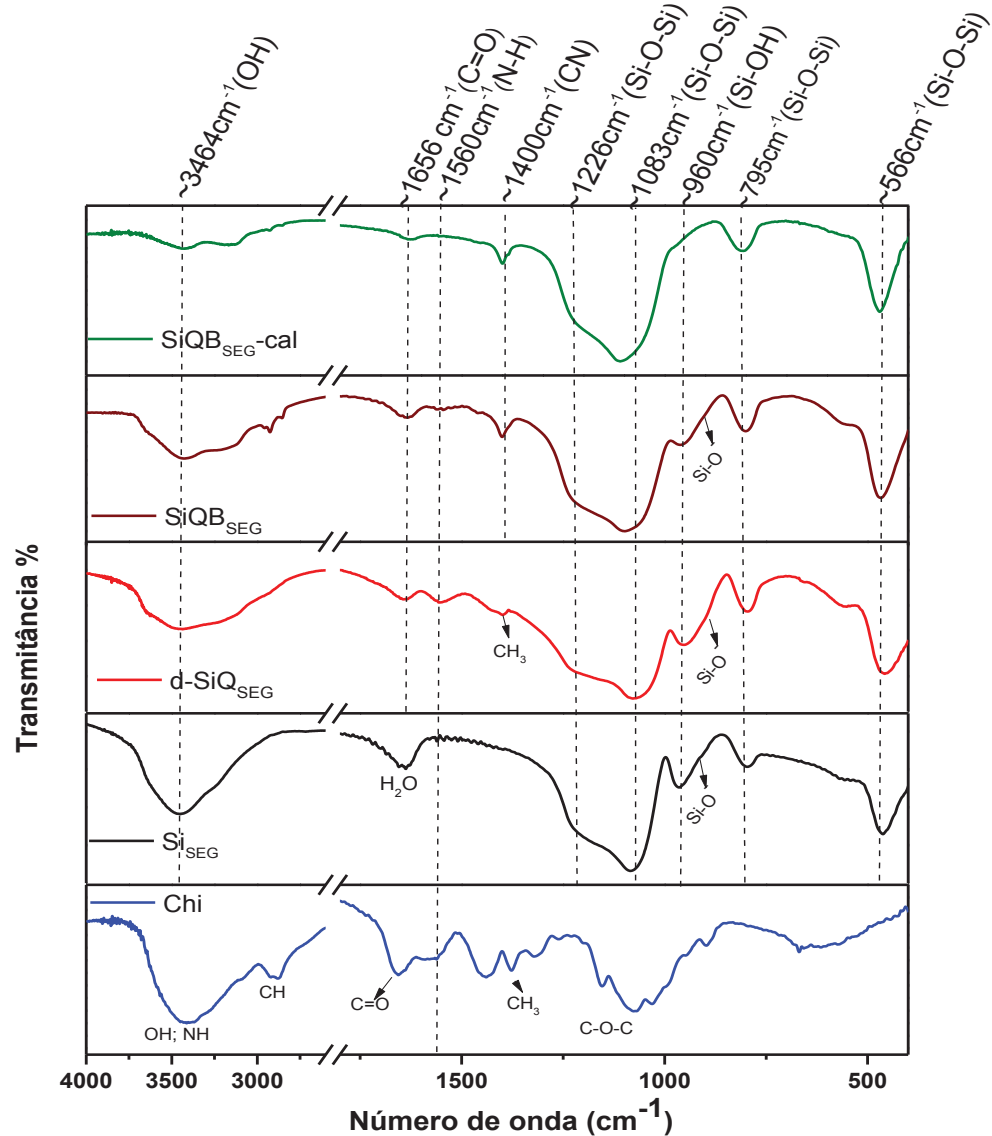
A FIGURA 23 mostra os espectros de FTIR da Qui e das amostras preparadas pelo método ESG  $\text{SiO}_2_{\text{(SEG)}}$ , d-SiQB, SiQB e SiQB calcinada (SiQB-cal). Os espectros de todas as amostras possuem uma banda larga na região de  $3450\text{-}2900\text{ cm}^{-1}$  identificada como estiramento das vibrações OH e estiramento das vibrações NH para as amostras contendo quitosana. O espectro da quitosana também exhibe bandas na região de  $2930\text{-}2880\text{ cm}^{-1}$ , correspondente para

bandas simétricas e assimétricas do CH<sub>2</sub> e CH<sub>3</sub> do anel piranosídico, e bandas em 1656 cm<sup>-1</sup>, 1582 cm<sup>-1</sup> e 1164 cm<sup>-1</sup> correspondente para vibrações assimétricas da ligação da carbonila (amida I), vibração NH<sub>2</sub> e estiramento assimétrico C-O-C das ligações glicosídicas, respectivamente (KUMARI ET AL., 2017; PAWLAK; MUCHA, 2003).

O espectro SiO<sub>2</sub>(ESG) (sílica vazia) mostra uma banda larga entre 2600-3800 cm<sup>-1</sup>, relativa aos grupos hidroxilas da rede de sílica e/ou água adsorvida na superfície. A absorção máxima em 3464 cm<sup>-1</sup> é característica da presença de água, a qual também é observada em 1634 cm<sup>-1</sup>, referente às vibrações de dobramento das hidroxilas de H<sub>2</sub>O adsorvida. A região entre 1250-700 cm<sup>-1</sup> é conhecida como *fingerprint* da rede de sílica e fornece a informação mais importante relativa as características estruturais da sílica. O ombro em 1226 cm<sup>-1</sup> e a banda intensa com máximo em 1083 cm<sup>-1</sup>, correspondente ao estiramento Si-O-Si, atribuída ao modo ótico transversal (TO) e o modo ótico longitudinal (LO), respectivamente, da rede de sílica tridimensional (FIDALGO; ILHARCO, 2004). Considerando que esta última é banda deslocada para menores número de onda para as amostras SiQB e SiQB-cal, evidenciando a influência da Qui na rede de sílica. A banda em 1226 cm<sup>-1</sup> alarga com o deslocamento do número de onda, quando comparada com a amostra de sílica. Esse alargamento é associado como o aumento da distância entre as nanopartículas de sílica, para a formação de um maior número de anéis de seis membros (CAPELETTI et al., 2014).

Outros modos TO são encontrados em 795 cm<sup>-1</sup> e em 566 cm<sup>-1</sup> atribuídos à vibração do dobramento da ligação Si-O-Si. Em torno de 960 cm<sup>-1</sup> é detectada a banda relativa ao Si-OH do silanol residual, evidenciando uma policondensação incompleta (CAPELETTI et al., 2014; CRIADO et al., 2014). Essa banda mostra uma clara mudança para maiores números de onda nas amostras d-SiQ<sub>SEG</sub> e SiQB<sub>SEG</sub>, quando comparada a SiO<sub>2</sub>(<sub>SEG</sub>) e praticamente desaparece na amostra SiQB<sub>SEG</sub>-cal. O desaparecimento dessa banda e da banda em 1656 cm<sup>-1</sup> demonstra que a calcinação foi eficiente na remoção da quitosana, água e da maioria dos grupos hidroxila da superfície das partículas. O deslocamento da banda em ~960 cm<sup>-1</sup> e diminuição da intensidade da banda em 3400 cm<sup>-1</sup> sugere que interações físicas através dos grupos surge entre as duas fases (SPIRK et al., 2013). A banda em 1402 cm<sup>-1</sup>, presente nas amostras híbridas SiQB<sub>SEG</sub> e SiQB<sub>SEG</sub>-cal pode ser atribuída a ligação CN do benzotriazol (RAVICHANDRAN et al., 2004).

FIGURA 23 - ESPECTROS DE FTIR DAS AMOSTRAS QUI,  $\text{SiO}_2(\text{SEG})$ , D-SiQ, SiQB E SiQB-CAL, EM UM COMPARATIVO DAS FASES SEPARADAS E DA CÁPSULA HÍBRIDA FORMADA.



FONTE : A autora (2016).

Os modos LO e TO mencionados acima caracterizam a identidade da rede de sílica (INNOCENZI, 2003), os quais são alterados quando um composto é inserido em sua matriz. A deconvolução da região espectral entre 1300-850  $\text{cm}^{-1}$  permite quantificar as modificações acerca da inserção da quitosana e benzotriazol (FIDALGO et al., 2005). A quantidade de átomos de oxigênio livre ( $\text{SiO}_d$  %), relativa à estrutura da sílica foi calculada e está descrita no Apêndice 2, na TABELA A1 e FIGURA A3.

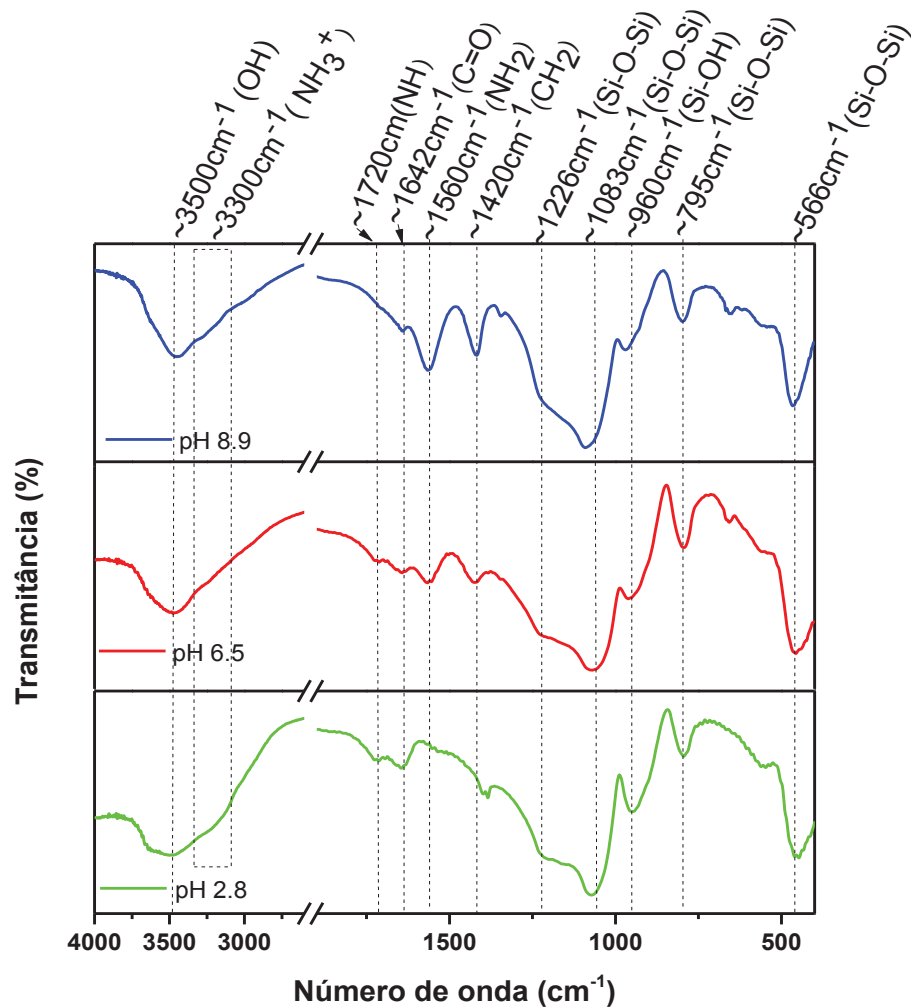
Como hipótese, a reação de policondensação entre os grupos silanóis da sílica e hidroxilas da quitosana foi confirmada pelo deslocamento das bandas na faixa de 1100-700  $\text{cm}^{-1}$  desde que as vibrações Si-O-C aparecem nessa região (CRIADO et al., 2014; PANTOJA et

al., 2009). Assim como a diminuição da porcentagem de  $\text{SiO}_2$  foi quase de 50% (10,94% para  $\text{SiO}_2(\text{SEG})$  e 5,76% para  $\text{SiQB}$ ) corroborando a hipótese de ligação entre a sílica e a quitosana, sugerindo que a reação de transesterificação ocorreu entre os grupos hidroxilas do polímero e da sílica, formando assim a ligação Si-O-C (SPIRK et al., 2013).

Sendo a quitosana incorporada na rede de sílica, as mudanças na estrutura do material híbrido em função da variação do pH foram verificadas por FTIR. Os espectros da amostra SiQ em diferentes pHs estão apresentados na FIGURA 24. Na comparação entre os espectros de IR das amostras, é notado que as principais mudanças são observadas para as bandas características da quitosana ( $1730\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$ ), desde que as bandas na região entre  $1224\text{ - }470\text{ cm}^{-1}$  permanecem inalteradas. A banda em  $3500\text{ cm}^{-1}$  corresponde as vibrações do estiramento OH e torna-se mais ampla com a diminuição do pH. O ombro em torno de  $3300\text{ e }3040\text{ cm}^{-1}$  para o pH 2,8 é relativo à vibração de NH ( $\text{NH}_2$  e  $\text{NH}_3^+$ ) (ZAJAC et al., 2015).

Em todos os pHs também pode ser observada a presença da vibração C=O de amida, em  $1642\text{ cm}^{-1}$ . Em torno de  $1390\text{ cm}^{-1}$  o estiramento simétrico é assinalado para o  $\text{CH}_3$  de amida em pH 2,8 e em pH 6,5 e 8,8 a banda em  $1420\text{ cm}^{-1}$  é atribuída ao dobramento de  $\text{CH}_2$  do anel (OLIVEIRA et al., 2010). Em pH 2,8 e 6,5, a vibração assimétrica dos grupos carbonilas é observada em  $1720\text{ cm}^{-1}$ , referente a C=O do grupo amida quando esse está protonado (FAN et al., 2018). A banda centrada em  $1566\text{ cm}^{-1}$  torna-se evidente para as amostras em pH 6,5 e 8,8, sendo mais intensa em pH 8,8. Essa banda é característica de  $\text{NH}_2$  desprotonado. Esses resultados mostram que as partículas híbridas têm a característica responsiva ao pH, atribuída a presença do polímero na rede de sílica.

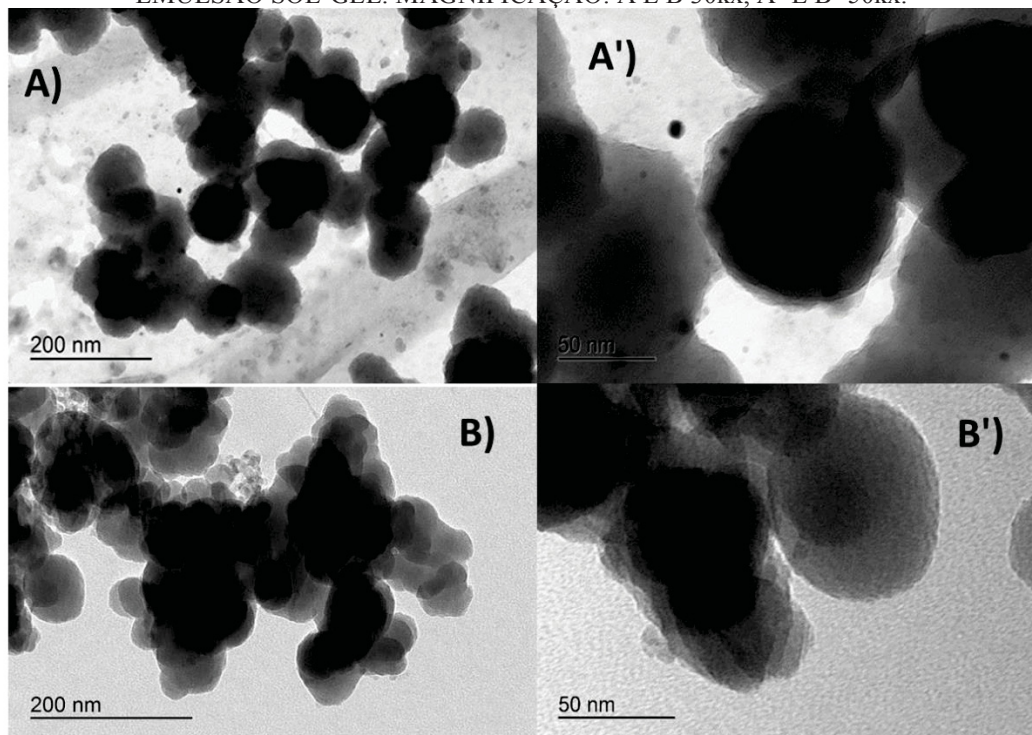
FIGURA 24 - ESPECTROS DE FTIR DA AMOSTRA SiQ EM DIFERENTES pHs 2,8; 6,5 E 8,6.



FONTE : A autora (2016).

O tamanho e forma das cápsulas ESG foram observadas por MET (FIGURA 25). As imagens evidenciaram a formação de partículas esféricas. A amostra  $\text{SiO}_2(\text{SEG})$  foi também observada para entender o efeito do polímero no tamanho, morfologia e heterogeneidade da superfície das cápsulas resultantes. A amostra SiQB (FIGURA 25B e B') apresenta uma superfície ligeiramente mais rugosa que  $\text{SiO}_2(\text{SEG})$  (FIGURA 25A e A'). Além disso, as partículas SiQB são mais agregadas devido a presença da quitosana que tem carácter adesivo. É também evidente que a quitosana limitou o crescimento das partículas, desde que o diâmetro médio de  $\text{SiO}_2(\text{SEG})$  é 100,3 nm e de SiQB é 58,4 nm. A limitação do crescimento das partículas é explicada pelo fato de a quitosana estar em sua conformação expandida no pH de síntese e está participando como reagente na hidrólise do TEOS, como observado por FTIR.

FIGURA 25 - IMAGENS DE MET DAS AMOSTRAS  $\text{SiO}_2$ (ESG) (A E A') E SiQB (B E B') OBTIDAS POR EMULSÃO SOL-GEL. MAGNIFICAÇÃO: A E B 30kx, A' E B' 50kx.



FONTE : A autora (2018).

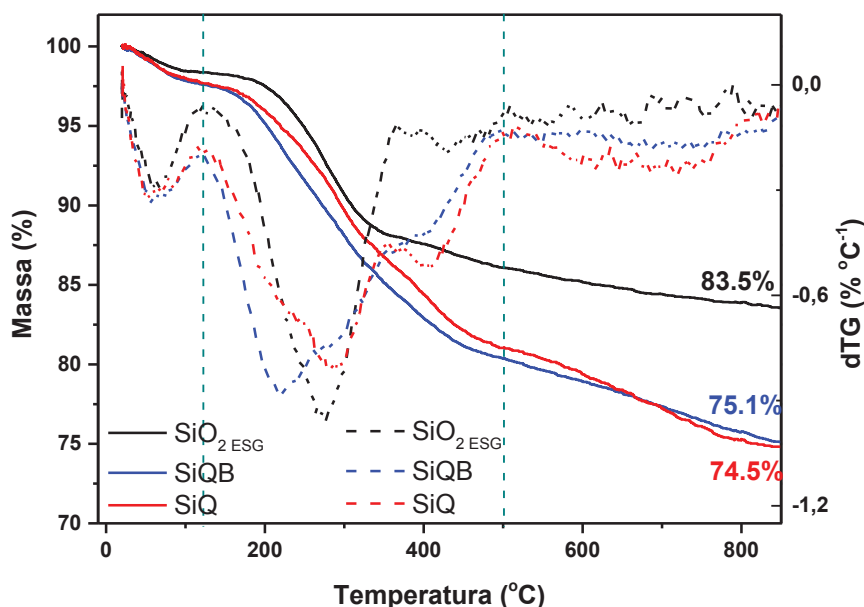
Um comparativo da amostra SiQB com elevação do pH e também com acetato de uranila é apresentado nas FIGURAS A4 e A5, no Apêndice 3. Podemos observar um leve aumento no tamanho das partículas, na amostra com uranila, assim como perda da definição esférica. É também notável maior quantidade de resíduo, e maior nitidez que a agregação é decorrente da união das partículas pelo polímero. Quando o pH da amostra SiQB é elevado para 8,5, observa-se a presença de uma estrutura amorfa pontiaguda, saindo das partículas maiores (A) e envolvendo as partículas menores (A). A superfície das partículas de sílica sem alterar o pH (A) era lisa, apresenta agora uma superfície rugosa. Pontos pretos semelhantes foram observados na sílica sozinha (A), porém com menos volume. A estrutura amorfa, pode ser atribuída ao polímero, que não é solúvel nesse pH e explica só ser observado após elevação do mesmo.

A análise termogravimétrica permitiu quantificar a composição das partículas híbridas obtidas por ESG. A FIGURA 26 mostra os perfis de análise térmica (TG) das amostras ESG com BZT, com sua derivada correspondente dTG.

Todas as amostras exibiram duas regiões distintas de perdas de massa. A primeira região, de 25°C a 125°C, correspondente a perda de água, evidenciando que as partículas híbridas são ligeiramente mais hidrofílicas que a sílica pura ( $\text{SiO}_2$  ESG). Uma segunda região de perda foi de 125°C a 500°C, que retrata a perda de matéria orgânica, por meio de dois eventos

claramente separados na amostra  $\text{SiO}_{2(\text{ESG})}$  e através de três eventos sobrepostos para SiQ e SiQB, mais nítidos nas derivadas. Para a amostra  $\text{SiO}_2$ , ambos eventos, podem ser atribuídos a perda dos grupos OH do silanol. O máximo na dTG foi em  $275^\circ\text{C}$  e  $430^\circ\text{C}$ , para cada perda. Para as amostras híbridas as perdas centradas em  $220^\circ\text{C}$ ,  $285^\circ\text{C}$  e  $410^\circ\text{C}$ , podem ser atribuídas a perda de matéria orgânica presente no material. Levando em consideração a porcentagem de resíduo após perda de massa em até  $900^\circ\text{C}$ , a porcentagem de matéria orgânica nas cápsulas híbridas é de quase 9%.

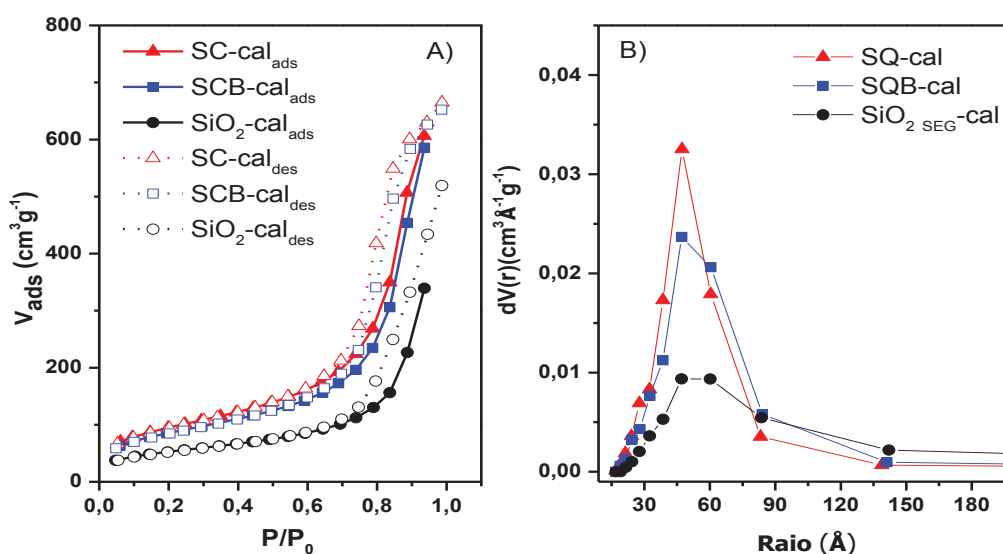
FIGURA 26 - CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICAS (TG) DAS AMOSTRAS  $\text{SiO}_2$  (ESG), SiQ E SiQB COM CADA RESPECTIVA DERIVADA (DTG) E PORCENTAGEM DE RESÍDUOS, EM ATMOSFERA DE NITROGÊNIO.



FONTE : A autora (2018).

A porosidade dos materiais foi analisada por análise de adsorção/dessorção de nitrogênio. A área superficial foi calculada pelo método BET, o volume e a distribuição do tamanho dos poros pelo método BJH. A FIGURA 27 e TABELA 3 apresentam os resultados. Como pode ser notado, uma única etapa de sorção bem definida e distribuição de tamanho monomodal são evidenciadas. A adsorção/dessorção ocorreu em pressão relativamente alta ( $0,7 < P/P_0 < 0,9$ ) correspondente ao preenchimento dos poros. Pode-se inferir que os poros estão na faixa mesoporosa ( $\text{raio}_{\text{BJH}} \sim 4,7 \text{ nm}$ ) (MAIA et al., 2016). Todas as curvas mostram e larga distribuição de tamanho de poros e presença de histerese. Ambas as características são indicativas de geometria de poros heterogêneos.

FIGURA 27 - ISOTERMAS DE ADSORÇÃO-DESORÇÃO DE NITROGÊNIO A) E DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DOS POROS (B) PARA AS AMOSTRAS SiO<sub>2</sub>(ESG), SiQ-CAL E SiQB-CAL



FONTE : A autora (2018).

TABELA 3 - PROPRIEDADES TEXTURAIS DAS AMOSTRAS SiO<sub>2</sub>, SiQ E SiQB DETERMINADAS POR ISOTERMAS DE ADSORÇÃO-DESORÇÃO DE NITROGÊNIO.

| Amostra               | Área BET (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ) | Volume BJH (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> ) | Raio BJH (Å) |
|-----------------------|--|---|--------------|
| SiO <sub>2</sub> -cal | 187,26                                     | 0,81  | 47,0         |
| SiQ-cal               | 342,51                                     | 1,05  | 47,2         |
| SiQB-cal              | 315,27                                     | 1,06  | 47,1         |

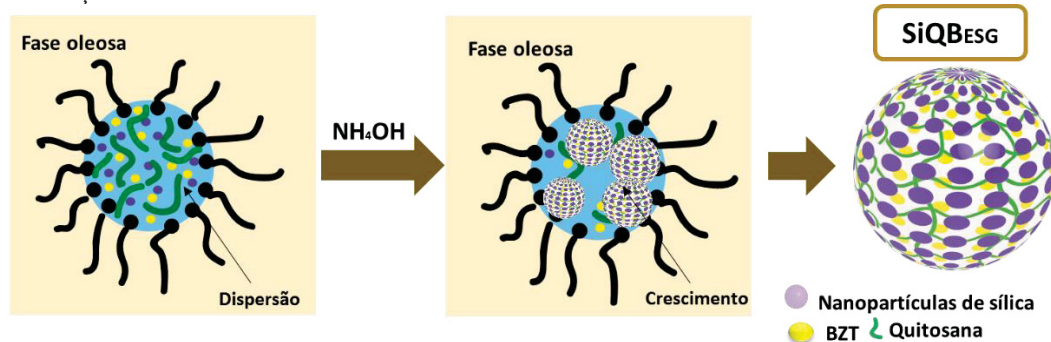
FONTE: A autora (2017).

Nanopartículas de sílica porosa foram obtidas pelo método da emulsão sol-gel, através de duas etapas de síntese. Sendo a primeira a hidrólise ácida do precursor de silício, o TEOS, formando o sol, que é uma dispersão de nanopartículas de sílica com tamanho entre 1 e 10 nm (HIRATSUKA; SANTILLI; PUCINELLI, 1995). A segunda etapa foi a policondensação do sol, catalisada por base, e subsequente formação do gel. Nesse estudo a quitosana foi primeiro solubilizada em solução de ácido acético (pH 3,0). Neste meio, espera-se a repulsão eletrostática devido a protonação dos grupos amins. Neste mesmo meio o benzotriazol está em sua forma neutra levemente positivo (BZTH). Quando o TEOS é adicionado à solução benzotriazol/quitosana, um sistema com duas fases é observado devido à baixa solubilidade do alcóxido de silício em água. Nessa etapa, a interação entre a sílica e quitosana pode ocorrer por reação de transesterificação, formando ligações covalentes ou por interação via ligação de hidrogênio. Com a formação da dispersão de sílica coloidal (sol) a solução torna-se transparente. Com a adição do sol em óleo mineral, na presença de surfactante, uma emulsão água em óleo é formada com a quitosana, benzotriazol e partículas de sílica dentro da micela na fase aquosa. Hidróxido de amônio foi utilizada como catalisador básico e foi adicionado em

óleo mineral, formando uma emulsão óleo em água. A coalescência das duas fases aquosas na fase oleosa promoveu o crescimento das partículas de sílica, levando a formação do gel. O tempo total de 12 horas à 60°C, foi suficiente para gelificação e formação das partículas.

Com base nos resultados, evidenciou-se que a interação entre a quitosana e a rede de sílica ocorreu, levando a formação de partículas sensíveis ao pH, como evidenciado por FTIR. As partículas híbridas são menores quando comparadas à sílica resultando em maior área superficial e volume específico, como visto por MET e nos isotermas de ads/des, respectivamente. O ESQUEMA 1 ilustra a formação das cápsulas SQB.

ESQUEMA 1 - ESQUEMA DE FORMAÇÃO DAS CÁPSULAS POR EMULSÃO SOL-GEL, COM A FORMAÇÃO DA DISPERSÃO E CRESCIMENTO DAS PARTÍCULAS POR CATÁLISE BÁSICA.

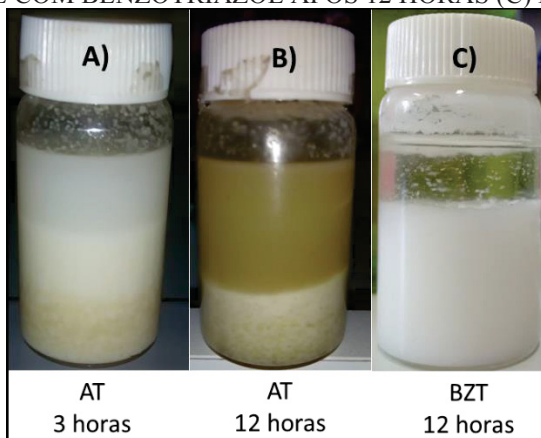


FONTE : A autora (2018).

### 5.3.2 Síntese das cápsulas ESG com ácido tânico

Seguindo o mecanismo de síntese proposto no ESQUEMA 1, o ácido tânico foi inserido na emulsão sol-gel, em substituinte ao benzotriazol. Uma etapa crucial para a formação da cápsula é a estabilidade da emulsão inicial, que não foi observada para essa cápsula. A FIGURA 28 apresenta as imagens da emulsão sol-gel com ácido tânico após três horas (A) e 12 horas (B) de preparo. É notável que após três horas observa-se três fases bem distintas, que se tornam duas fases após doze horas, indicando desestabilização da emulsão desde as horas iniciais. Em um comparativo com a emulsão sol-gel com benzotriazol após 12 horas (C), nota-se que somente após o tempo final da reação a emulsão apresenta duas fases, com separação de parte da fase oleosa e outra fase ainda emulsionada.

FIGURA 28 - IMAGENS DA EMULSÃO SOL-GEL COM ÁCIDO TÂNICO APÓS 3 HORAS (A), 12 HORAS (B) E COM BENZOTRIAZOL APÓS 12 HORAS (C) DE PREPARO.

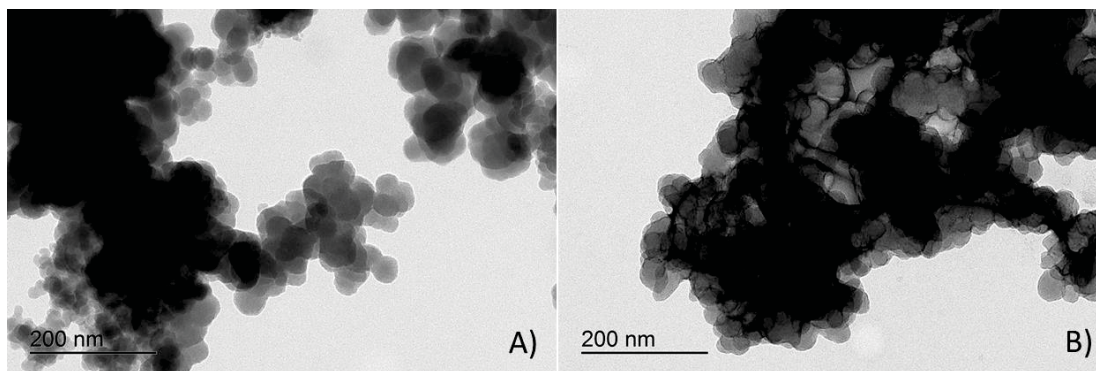


FONTE: A autora (2018).

O ácido tânico possui carga superficial negativa, de acordo com a presença de hidroxilas em sua estrutura (FIGURA 2). Devido a repulsão causada entre o benzotriazol e a quitosana, acreditou-se que a inserção do ácido tânico seria mais adequada para a cápsula ESG, porém a desestabilização da emulsão inicial não favoreceu a formação da cápsula. Os fatores que interferiram na desestabilização precisam ser avaliados, mas ainda assim é uma cápsula promissora.

Apesar da emulsão instável a síntese possibilitou o crescimento das partículas de sílica (FIGURA 29A), com tamanho em torno de  $40,0 \pm 2,79$  nm. Partículas menores que as cápsulas SiQB ( $50,0 \pm 6,50$  nm). Quando a morfologia das mesmas partículas foi analisada com acetato de uranila para evidenciar a presença do polímero, nota-se um aumento do contraste entre as partículas, indicando que o polímero está unindo as partículas e não envolto ou dentro dos poros.

FIGURA 29 - IMAGENS DE MET DA AMOSTRA SiQT (A) E SiQT COM ACETATO DE URANILA (B). MAGNIFICAÇÃO: 30 kx.



FONTE: A autora (2018).

As demais caracterizações, assim como os ensaios de liberação e proteção para corrosão não foram feitos com essa amostra. O ácido tânico foi encapsulado por LBL e os resultados estão apresentados nos itens 5.4.3 e 5.4.4.

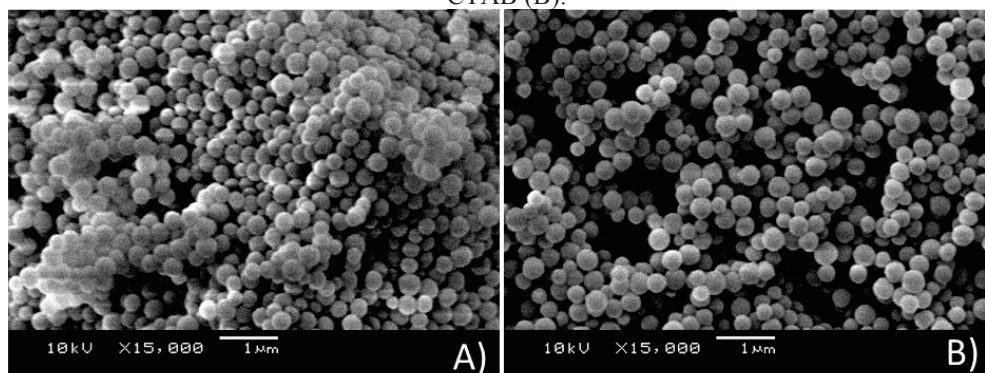
## 5.4 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DAS CÁPSULAS OBTIDAS POR LBL

### 5.4.1 Síntese das partículas de sílica

Como mencionado anteriormente, o crescimento das partículas ocorre por agregação das nanopartículas, regidas pela interferência do pH e processos difusionais. As nanopartículas de sílica utilizadas como núcleo para a obtenção das cápsulas por LBL, foram obtidas pelo método Stöber tradicional e pelo método modificado com a adição de um surfactante, denominado polimerização em emulsão. O método Stöber tem sido amplamente empregado como um método confiável para a preparação de partículas com tamanho uniforme. Uma das modificações do método compreende o uso de surfactantes catiônicos como moldes para a obtenção de partículas com diferentes tamanhos de poros e parâmetros estruturais, no qual as reações de policondensação ocorrem em volta da micela do surfactante.

Imagens de MEV demonstraram a formação de partículas esféricas e homogêneas, pelos dois métodos. As partículas sem surfactante (FIGURA 30A) apresentaram-se mais agregadas que as nanopartículas com CTAB. Levando em consideração essa característica, as partículas com surfactante foram utilizadas para a obtenção das cápsulas. As quais foram calcinadas e sua porosidade foi analisada por BET.

FIGURA 30 - IMAGENS DE MEV DAS NANOPARTÍCULAS DE SÍLICA, OBTIDAS SEM (A) E COM CTAB (B).

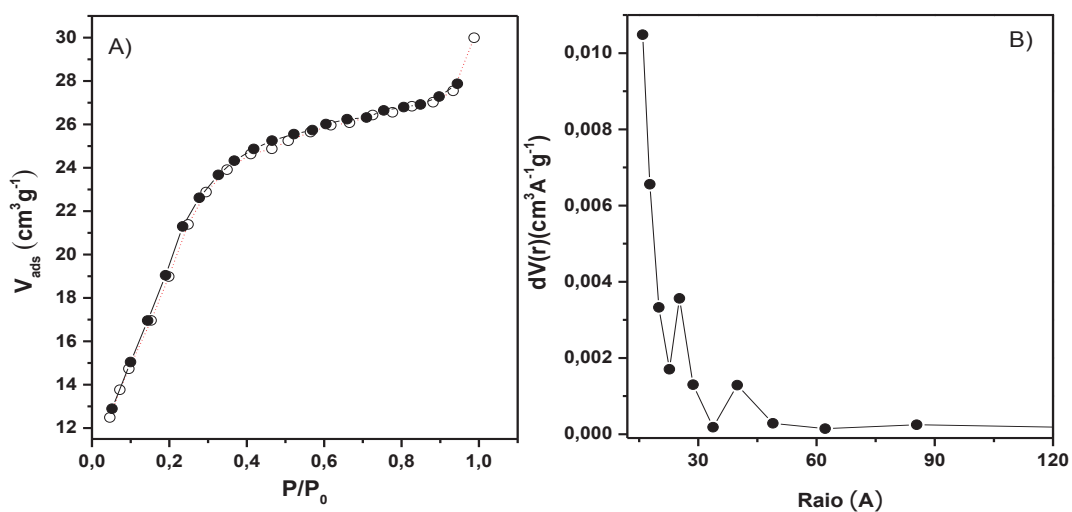


FONTE : A autora (2016).

O perfil de adsorção/dessorção de nitrogênio das amostras de sílica calcinada SiO<sub>2</sub>-cal é apresentado na FIGURA 31. Não foi observado um ponto de histerese (FIGURA 31A),

confirmando a homogeneidade dos poros. Um patamar entre  $0,4 < P/P_0 < 0,9$  é típico da adsorção de uma monocamada (GILES et al., 1974). As partículas de sílica possuem uma elevada área superficial,  $832,00 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  e volume dos poros de  $0,13 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ . A distribuição do tamanho dos poros apresenta raio entre 2 e 5 nm, com máximo em 2,5 nm (FIGURA 31B) e raio médio de 1,6 nm.

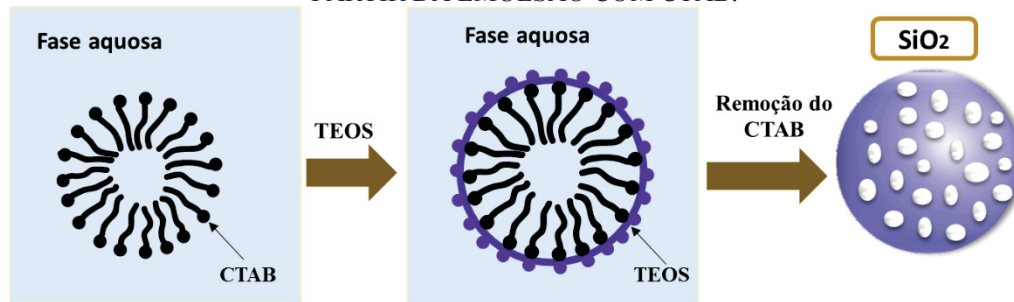
FIGURA 31 - ISOTERMAS DE ADSORÇÃO-DESORÇÃO DE NITROGÊNIO A) E DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DOS POROS PARA A AMOSTRA DE SÍLICA POROSA ( $\text{SiO}_2$ ) (B).



FONTE : A autora (2017).

Nanopartículas de sílica foram obtidas pelo método de polimerização por emulsão, no qual o surfactante catiônico CTAB foi utilizado como molécula modelo para os poros, levando a formação de poros homogêneos. O etanol foi utilizado como cosolvente. A micela do CTAB foi formada em água, em seguida, o pH foi elevado para 11,0, permitindo o crescimento das partículas ao redor da micela. Como a sílica não é solúvel nesse pH, e a reação de policondensação é rápida nesta condição, as partículas são formadas instantaneamente, evidenciadas pela mudança na coloração do meio de transparente para branco leitoso. O ESQUEMA 2 abaixo, ilustra a formação das nanopartículas. Na FIGURA 34 é também apresentado imagens de MET das mesmas, nas quais o tamanho pode ser estimado.

ESQUEMA 2 - ESQUEMA DE FORMAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS DE SÍLICA POROSA ( $\text{SiO}_2$ ), A PARTIR DA EMULSÃO COM CTAB.



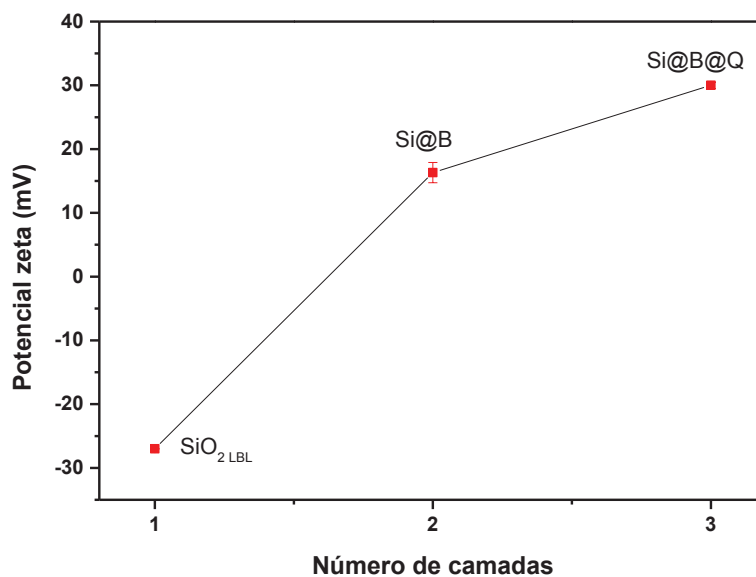
FONTE : A autora (2018).

#### 5.4.2 Obtenção das cápsulas com benzotriazol por LBL

O benzotriazol foi então adicionado como a primeira camada na partícula de sílica porosa, seguido pela deposição de quitosana que foi utilizada com o propósito de proporcionar controle de liberação com a mudança do pH.

Os resultados de potencial zeta para cada adição de camada são mostrados na FIGURA 32 a amostra de sílica vazia,  $\text{SiO}_2(\text{LBL})$ , apresenta  $\zeta = -27,2$  mV, potencial negativo assim como a partícula  $\text{SiO}_2(\text{ESG})$  por causa dos grupos hidroxilas na superfície da sílica (SOUSA et al., 2015). Após a adição do benzotriazol ( $\text{Si@B}$ ), o valor do potencial zeta aumentou para +16,3 mV, sendo que algumas moléculas estão protonadas ( $\text{BZTH}_2^+$ ), favorecendo a interação eletrostática. O valor do potencial zeta aumenta ainda mais com a adição da quitosana ( $\text{Si@B@Q}$ ), atingindo +30,0 mV. Portanto, as medidas de zeta confirmaram a adsorção das camadas, como esperado.

FIGURA 32 - VARIAÇÃO DOS VALORES DO POTENCIAL ZETA PARA AS AMOSTRAS  $\text{SiO}_2(\text{LBL})$ ,  $\text{Si@B}$  E  $\text{Si@B@Q}$ .



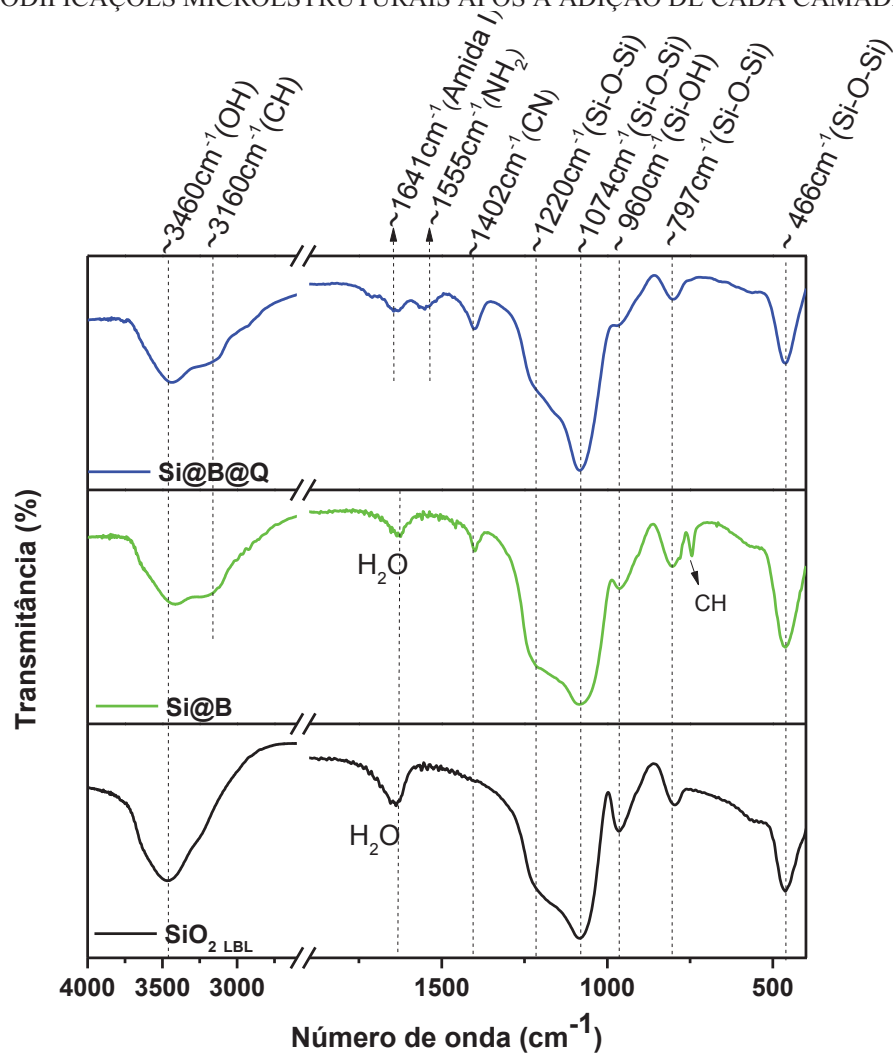
FONTE : A autora (2017).

FTIR também foi utilizado para caracterizar as amostras  $\text{SiO}_2(\text{LBL})$ ,  $\text{Si@B}$  e  $\text{Si@B@Q}$  (FIGURA 33). Todas as amostras apresentaram as típicas vibrações da rede de sílica, que aparece entre  $1224 \text{ cm}^{-1}$  -  $470 \text{ cm}^{-1}$ . A incorporação do BZT é evidente na amostra  $\text{Si@B}$ . O ombro em  $3420 \text{ cm}^{-1}$  e  $3147 \text{ cm}^{-1}$  é associado as bandas NH e CH, respectivamente. A vibração CH aparece também em  $742 \text{ cm}^{-1}$ . Outra banda que evidencia a presença do BZT aparece em  $1402 \text{ cm}^{-1}$  correspondendo as vibrações CN do anel do benzotriazol (DOKKEN et al., 2002; RAVICHANDRAN et al., 2004). A presença da quitosana é evidenciada com a banda em  $1641 \text{ cm}^{-1}$  e  $1555 \text{ cm}^{-1}$  referente a C=O de amida I e  $\text{NH}_2$ , respectivamente (KASAAI, 2008).

A deconvolução da região espectral entre  $1300\text{-}850 \text{ cm}^{-1}$  permitiu estimar a quantidade de átomos de oxigênios livres ( $\text{SiO}_d$  %) relativos a estrutura de sílica, os quais diminuíram com a adição das camadas (de 2,64% para 1,90%, da amostra  $\text{SiO}_2(\text{LBL})$  para  $\text{Si@B@Q}$ ), o que sugere interação através dos grupos hidroxilas. A menor quantidade de silanóis em  $\text{SiO}_2(\text{LBL})$  quando comparada com  $\text{SiO}_2(\text{ESG})$  (10,94% para 2,64%), é atribuída a calcinação que removeu o CTAB e favorece as reações de policondensação e eliminação diminuição do grupo Si-OH.

Os resultados de FTIR demonstraram o carregamento do benzotriazol entre a sílica e a quitosana e que a interação entre camadas está ocorrendo através de grupos hidroxila do silanol.

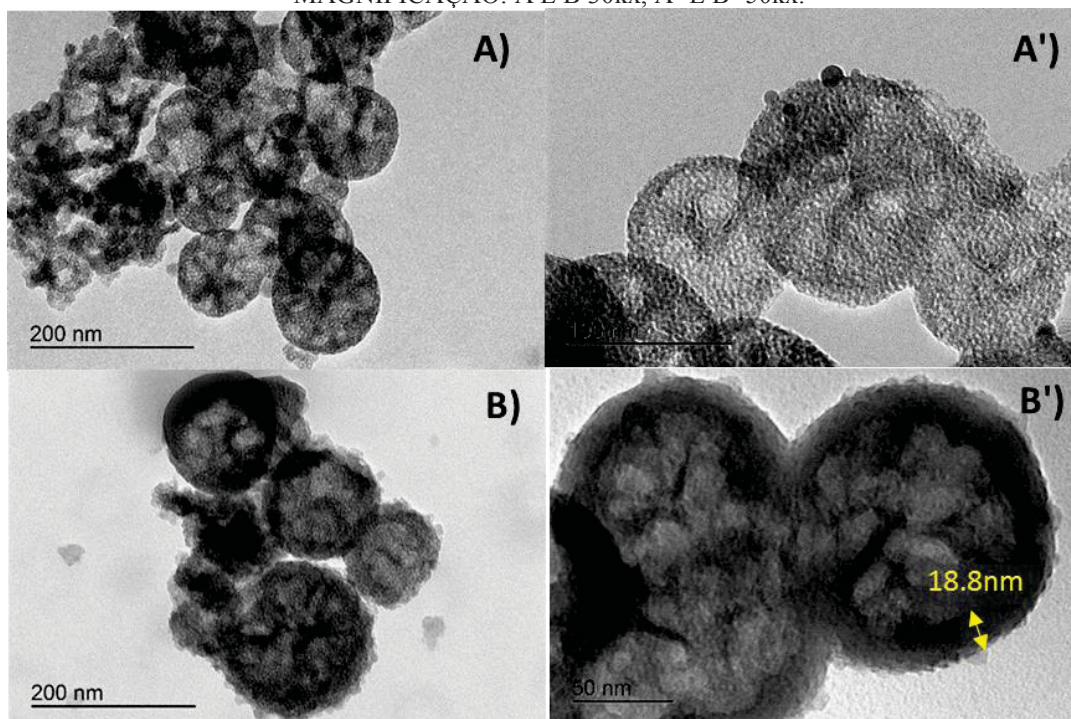
FIGURA 33 - ESPECTROS DE INFRAVERMELHO DAS AMOSTRAS  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Si@B}$  E  $\text{Si@B@Q}$ , COM AS MODIFICAÇÕES MICROESTRUTURAIS APÓS A ADIÇÃO DE CADA CAMADA.



FONTE: A autora (2017).

Imagens de MET mostraram que ambas amostras, sílica vazia ( $\text{SiO}_2$  LBL) e sílica revestida com quitosana ( $\text{Si@B@Q}$ ) formaram partículas com morfologia esférica (FIGURA 34). Neste último, é possível notar a presença de uma camada externa rugosa e grossa, após a adição do polímero (FIGURA 34B). A espessura dessa camada é de 18,8 nm. O tamanho médio das partículas de sílica  $\text{SiO}_2(\text{LBL})$  é de  $120,8 \pm 3,8$  nm, enquanto que as cápsulas  $\text{Si@B@Q}$  têm um tamanho médio de  $140,0 \pm 5,6$  nm. A porosidade dos materiais pode ser avaliada pela diferença entre o contraste da imagem. Pode-se ver claramente que na amostra  $\text{Si@B@Q}$ , os poros estão preenchidos, possivelmente com BZT e quitosana. Imagens semelhantes da sílica vazia, são observadas no trabalho de Maia et al. (2012), no qual foram sintetizadas partículas de sílica com CTAB.

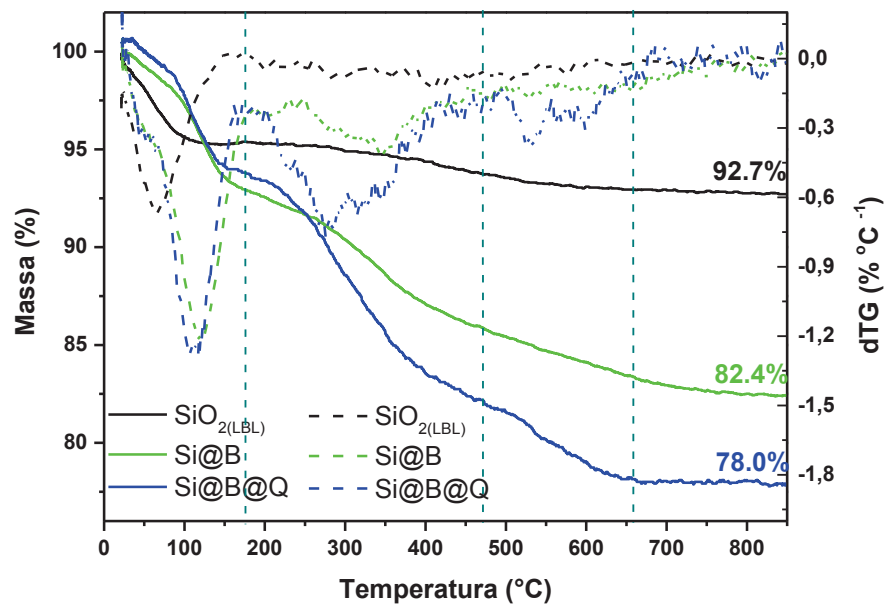
FIGURA 34 - IMAGENS DE MET DAS AMOSTRAS  $\text{SiO}_2(\text{LBL})$  (A E A') E  $\text{Si@B@Q}$  (B E B').  
MAGNIFICAÇÃO: A E B 30kx, A' E B' 50kx.



FONTE: A autora (2017).

O perfil de TG das amostras LBL (FIGURA 35) diferem substancialmente do perfil das amostras ESG. As amostras  $\text{SiO}_2(\text{LBL})$  exibem somente um evento de perda de massa, até  $150^\circ\text{C}$  que corresponde a perda de massa da água adsorvida. De  $175$  para  $900^\circ\text{C}$ , uma pequena perda de  $0,5\%$  corresponde aos grupos OH remanescentes após a calcinação. Para as amostras  $\text{Si@B}$  a perda de água ocorre temperatura mais elevada e mais dois eventos são observados (máximo em  $340^\circ\text{C}$  e  $530^\circ\text{C}$ ) podem ser atribuídos a perda de massa do BZT (mais intenso) e OH do silanol residual. A amostra  $\text{Si@B@Q}$ , por outro lado, apresenta um perfil de perda de massa mais complexo, onde pode ser identificado a perda de água ( $109^\circ\text{C}$ ) e a perda de quitosana e BZT por meio de múltiplos eventos. Os resultados demonstram a efetiva interação entre os materiais, resultando em um complexo comportamento térmico. De acordo com a porcentagem de massa residual em  $900^\circ\text{C}$ , a quantidade de matéria orgânica é  $10,3\%$  de BZT e  $4,4\%$  de quitosana.

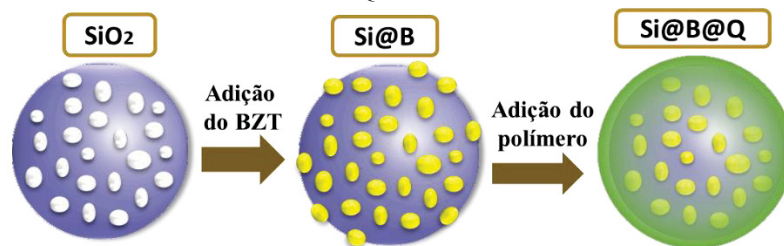
FIGURA 35 - CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICAS DAS AMOSTRAS  $\text{SiO}_2(\text{LBL})$ ,  $\text{Si@B}$  E  $\text{Si@B@Q}$ , COM CADA RESPECTIVA DERIVADA (DTG) E PORCENTAGEM DE RESÍDUOS.



FONTE: A autora (2017).

O benzotriazol, com carga parcialmente positiva é adsorvido na sílica, que possui carga negativa, por atração eletrostática. O resultado é uma partícula com carga positiva, e apesar da quitosana também possuir carga positiva, a interação é possível devido a hidroxilas remanescentes da sílica, levando a formação da cápsula  $\text{Si@B@Q}$ . O ESQUEMA 3 ilustra a adição das camadas.

ESQUEMA 3 - ESQUEMA DE FORMAÇÃO DA CÁPSULA  $\text{Si@B@Q}$  POR ADIÇÃO DAS CAMADAS DE BZT E QUITOSANA.



FONTE: A autora (2018).

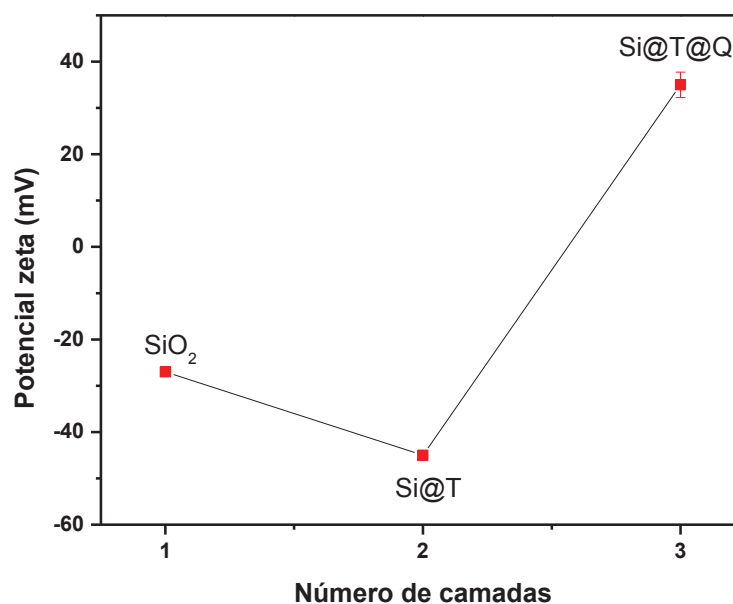
### 5.4.3 Obtenção das cápsulas com ácido tânico (LBL)

Dois tipos de cápsulas foram feitos para adição do ácido tânico por LBL, com modificação das camadas: Si@T@Q e Si@Q@T@Q.

#### 5.4.3.1 Cápsula Si@T@Q

Os taninos possuem grupos hidroxila na sua estrutura (FIGURA 2), permitindo a acomodação dos taninos nos poros da sílica por ligação de hidrogênio entre as hidroxilas. A FIGURA 36, apresenta a variação do potencial zeta após adição das camadas. A interação entre as mesmas, é comprovada com o valor do potencial zeta mais negativo da partícula Si@T, condizente com o valor aditivo de ambos potenciais. Após a adição do polímero (Si@T@Q) observa-se uma elevação do potencial zeta para um valor positivo (+35,2 mV), referente a carga superficial da quitosana.

FIGURA 36 - VALOR DE POTENCIAL ZETA PARA AS AMOSTRAS SiO<sub>2</sub>(LBL), Si@T E Si@T@Q.

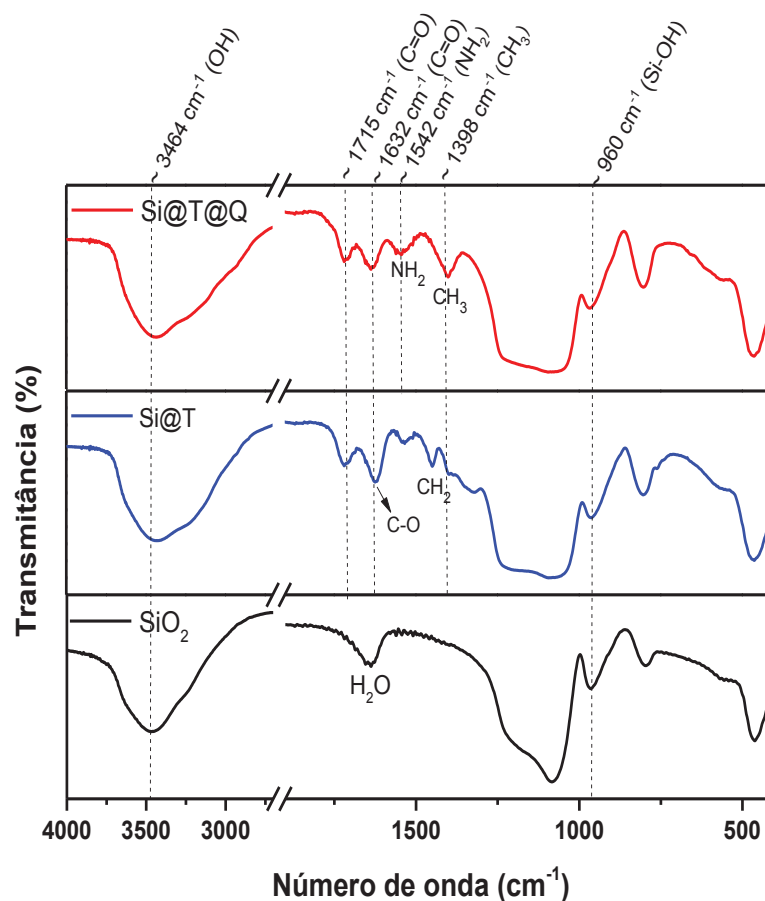


FONTE: A autora (2018).

A FIGURA 37 apresenta os espectros de FTIR das amostras SiO<sub>2</sub>(LBL), Si@T e Si@T@Q. O ombro em 3460 cm<sup>-1</sup> referente a vibração do grupo OH relativo a hidroxilas da SiO<sub>2</sub> desloca para 3430 cm<sup>-1</sup> após a adição do AT e mantém-se após a adição da quitosana, indicando uma possível interação intermolecular. Na amostra Si@T a banda em 1715 cm<sup>-1</sup> é atribuída a carbonila de éster (MALACARNE et al., 2018), a qual mantém-se na amostra com a quitosana. Em 1621 cm<sup>-1</sup> e 1430 cm<sup>-1</sup> observa-se as bandas referentes a C-O e CH<sub>2</sub>,

respectivamente, do anel aromático do ácido tânico (PANTOJA-CASTRO; GONZÁLEZ-RODRÍGUEZ, 2012). Após adição do polímero observa-se três principais bandas, em  $1632\text{ cm}^{-1}$  atribuída a vibração assimétrica da C=O de amida I, a banda em  $1540\text{ cm}^{-1}$  referente a vibrações de  $\text{NH}_2$ , e  $1398\text{ cm}^{-1}$  um estiramento assimétrico de  $\text{CH}_3$  de amida.

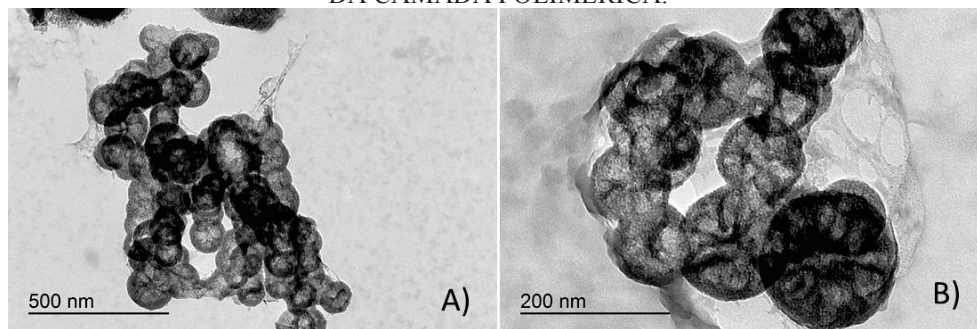
FIGURA 37 - ESPECTRO DE FTIR DAS AMOSTRAS  $\text{SiO}_2$ (LBL),  $\text{Si@T}$  E  $\text{Si@T@Q}$ , OBTIDAS POR LBL.



FONTE: A autora (2018).

A análise morfológica das cápsulas (FIGURA 38) mostrou a presença de uma camada, que pode ser relativa ao polímero e taninos, porém em alguns pontos não há visível adsorção da camada nas partículas, mas sim englobamento de todo o agregado. Ainda assim houve uma diminuição no contraste das partículas, quando comparamos com a sílica vazia (FIGURA 34), evidenciando o preenchimento dos poros.

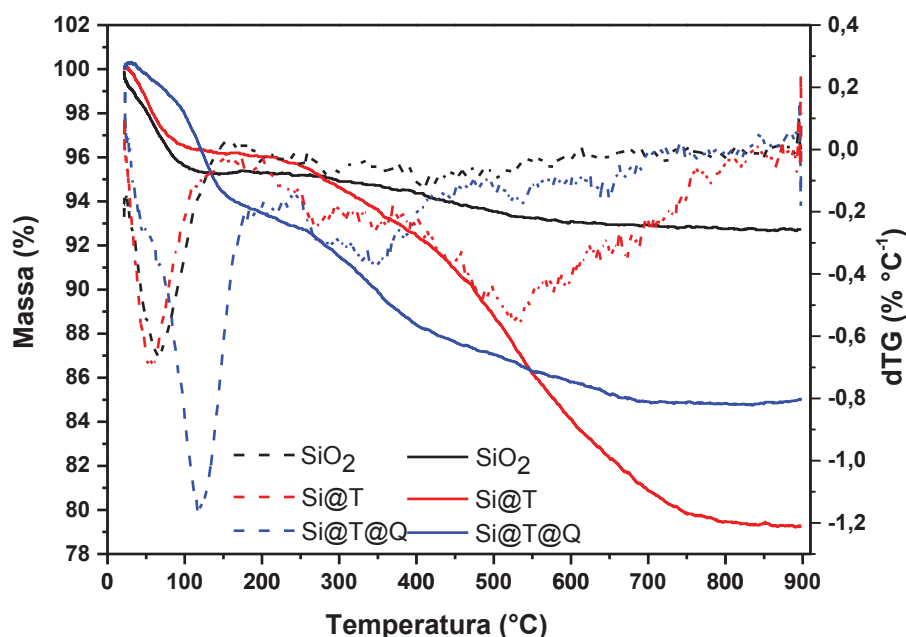
FIGURA 38 - IMAGENS DE MET DAS AMOSTRAS Si@T@Q, COM AT ENCAPSULADO E PRESENÇA DA CAMADA POLIMÉRICA.



FONTE: A autora (2018).

O perfil de análise térmica das amostras SiO<sub>2</sub>, Si@T e Si@T@Q é apresentado na FIGURA 39. A amostra de sílica é a mesma apresentada na FIGURA 35. Para as amostras Si@T três eventos são observados, o primeiro até ~95°C (dTG máximo em 58,0°C) relativa a perda de água, amostra menos hidrofílica que a sílica pura. Os demais eventos ocorrem entre 100 e 800 °C, com máximos em 270°C e 530°C, ambos relativas a despolimerização do ácido tânico. A amostra Si@T@Q o primeiro evento ocorre até 150°C, temperatura mais elevada de perda de água demonstrando a presença de compostos hidrofílicos, o segundo com máximo em 340°C é relacionado a perda de matéria orgânica, da quitosana e/ou taninos. A amostra Si@T apresentou uma menor porcentagem de matéria orgânica (20,76%) que a amostra Si@T@Q (15,0%), demonstrando que a maior parte dos taninos foi removida, com a adição do polímero.

FIGURA 39 - CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICAS (TG) PARA AS AMOSTRAS SiO<sub>2</sub>, Si@T E Si@T@Q, COM SUAS RESPECTIVAS DERIVADAS (DTG) E PORCENTAGEM DE RESÍDUOS, EM ATMOSFERA DE NITROGÊNIO.



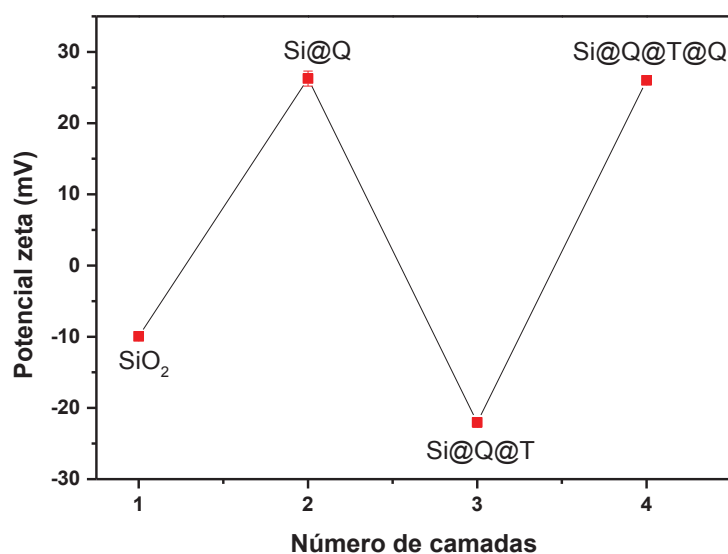
FONTE: A autora (2018).

As demais caracterizações não foram feitas para essa amostra. Devido a remoção da maior parte do ácido tânico foi feita uma nova amostra com a adição de uma nova camada de quitosana entre a sílica e o AT.

#### 5.4.3.1. Cápsula Si@Q@T@Q

Nessa nova cápsula as camadas estão unidas por pura interação eletrostática. A FIGURA 40, apresenta a variação do potencial zeta após cada adição das camadas. A amostra SiO<sub>2</sub> apresenta valor de potencial negativo, -10,0 mV, após adição da quitosana eleva-se para +30,0 mV para a amostra Si@Q. Após a dição do ácido tânico há uma diminuição para um valor zeta ainda menor que o da sílica vazia, -22,0 mV para Si@Q@T e depois da adição da última camada de quitosana há uma elevação para +26,0 mV. Todas as variações de potencial zeta são coerentes com a adição de cada camada.

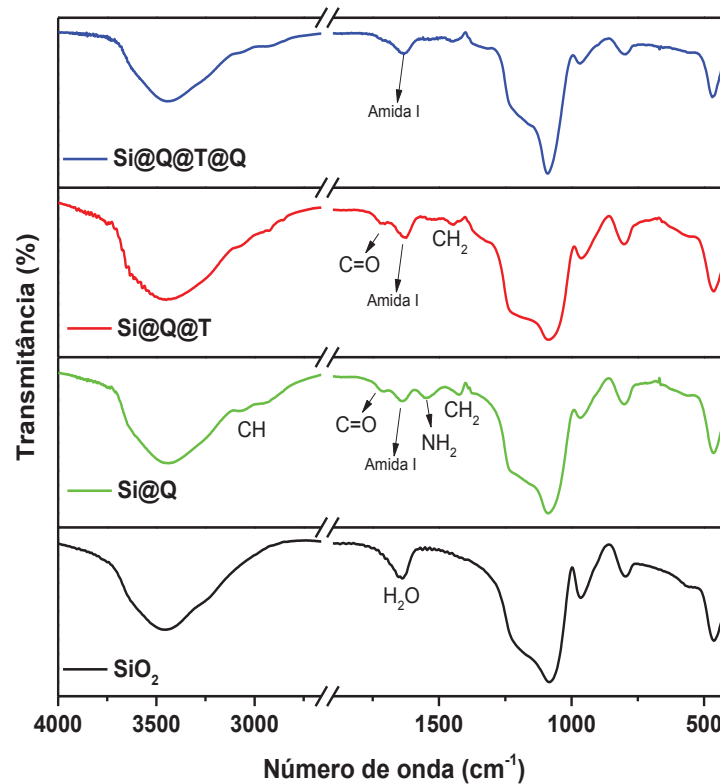
FIGURA 40 - VALORES DE POTENCIAL ZETA PARA AS AMOSTRAS  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Si@Q}$ ,  $\text{Si@Q@T}$  E  $\text{Si@Q@T@Q}$ , OBTIDAS POR LBL COM A SÍLICA COMO NÚCLEO, AT E QUI COMO CAMADAS.



FONTE: A autora (2018).

A FIGURA 41 apresenta os espectros de FTIR das amostras  $\text{SiO}_{2(\text{LBL})}$ ,  $\text{Si@Q}$ ,  $\text{Si@Q@T}$  e  $\text{Si@Q@T@Q}$ . Diferente da amostra  $\text{Si@T@Q}$  não houve deslocamento da banda em  $3460\text{ cm}^{-1}$  relativo à vibração do grupo OH das hidroxilas da  $\text{SiO}_2$ . Após adição do polímero observa-se a banda em  $1720\text{ cm}^{-1}$  em  $1632\text{ cm}^{-1}$  atribuída a vibração assimétrica da C=O de amida I e II, respectivamente. Outra banda em  $1544\text{ cm}^{-1}$  referente as vibrações de  $\text{NH}_2$ , e em  $1427\text{ cm}^{-1}$  atribuída ao dobramento de  $\text{CH}_2$  do anel (OLIVEIRA et al., 2010), banda essa que desloca para  $1448\text{ cm}^{-1}$  após adição dos taninos, sendo agora referente a vibração do estiramento -C-C aromático, da estrutura do ácido tânico (PANTOJA-CASTRO; GONZÁLEZ-RODRÍGUEZ, 2012). Após a adição da última camada do polímero, a banda referente a amida I ainda é evidente.

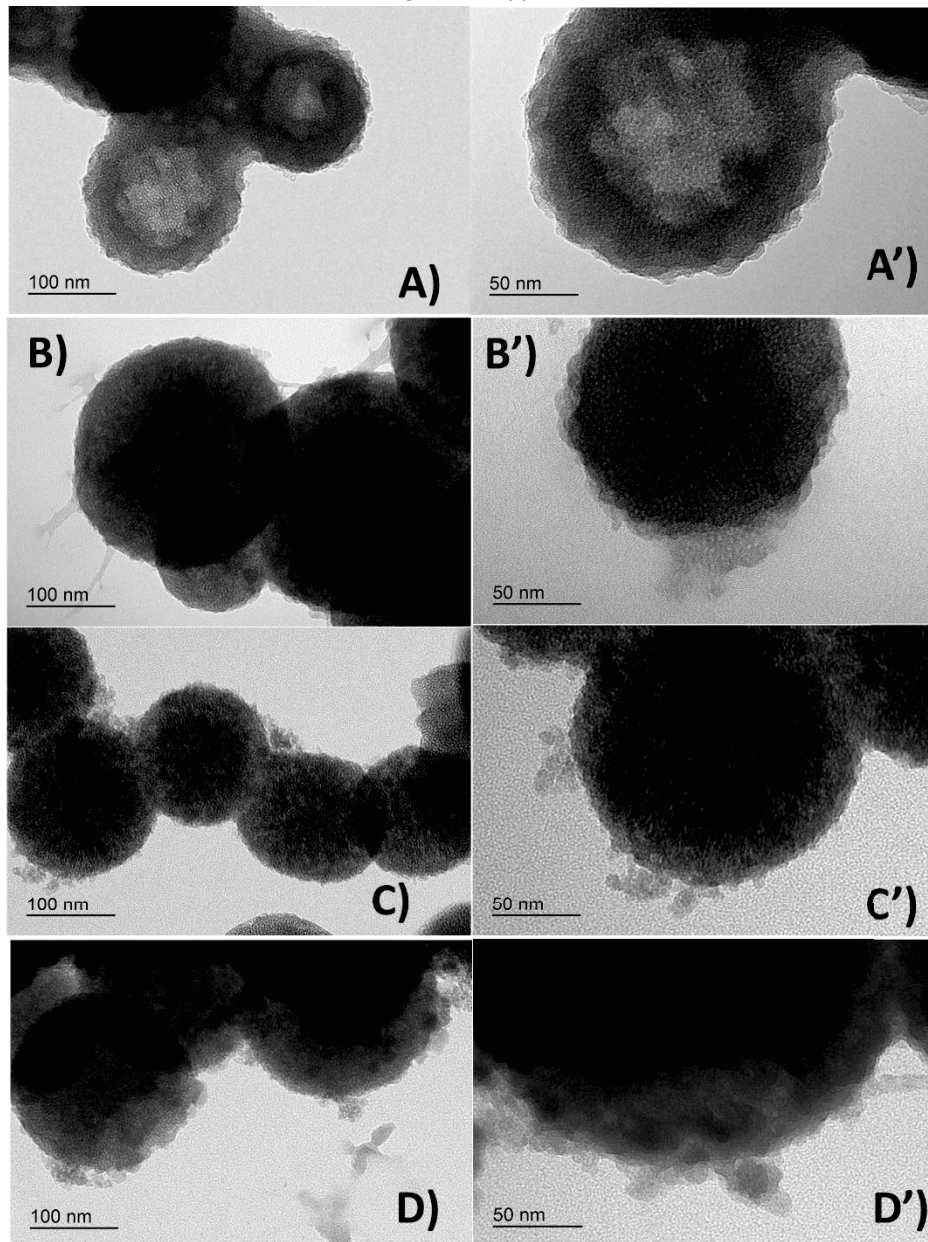
FIGURA 41 - ESPECTROS DE FTIR DAS AMOSTRAS  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Si@Q}$ ,  $\text{Si@Q@T}$  E  $\text{Si@Q@T@Q}$  E BANDAS OBSERVADAS APÓS CADA ADIÇÃO DA NOVA CAMADA.



FONTE: A autora (2018).

A morfologia das partículas após adição de cada camada é apresentada na FIGURA 42. Assim como na FIGURA 34, a partícula  $\text{SiO}_2$  apresenta uma parede, que para essa partícula é de 32,2 nm. Essas partículas apresentam diâmetro médio de  $200,0 \pm 6,7$  nm, maior que as anteriores que possuem  $120,0 \pm 4,7$  nm, tamanho que se deve ao controle da temperatura de síntese em  $30^\circ\text{C}$ . Foi observado também a homogeneidade do tamanho das partículas, que apresentam menos contraste e sugestivo ordenamento dos poros. O tamanho para a amostra  $\text{Si@Q}$  aumenta para  $250,0 \pm 3,8$  nm, na qual há uma leve diminuição para  $230,0 \pm 3,9$  nm após a adição da camada com o ácido tânico. Retomando o tamanho médio de  $250,0 \pm 4,5$  nm após a última camada polimérica. Todas as partículas possuem menos contraste que a sílica vazia e presença de particulados em sua superfície, evidenciando o preenchimento dos poros.

FIGURA 42 - IMAGENS DE MET DAS AMOSTRAS  $\text{SiO}_2$  (A E A'),  $\text{Si@Q}$  (B E B'),  $\text{Si@Q@T}$  (C E C') E  $\text{Si@Q@T@Q}$  (D E D'), APÓS CADA ADIÇÃO DE CAMADA. MAGNIFICAÇÃO: A, B, C E D 50kx; A', B', C' E D' 100kx

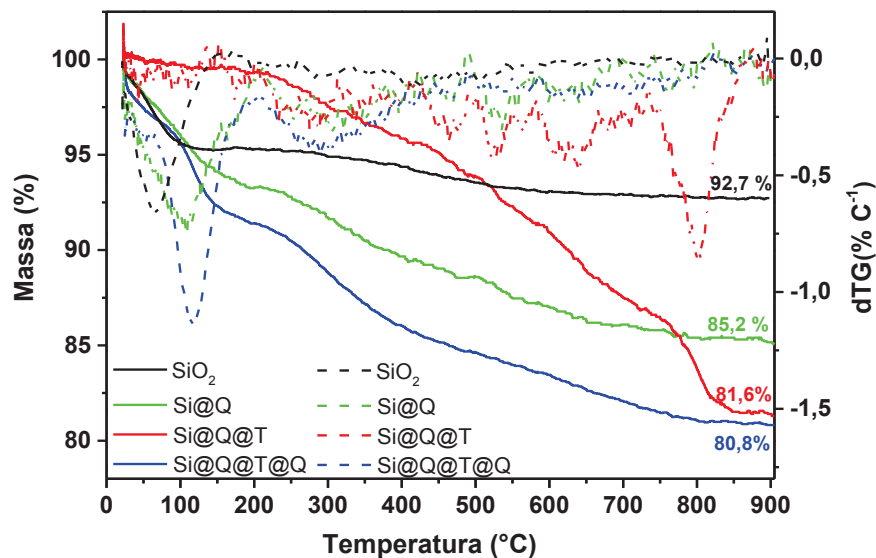


FONTE: A autora (2019).

O perfil de análise térmica das amostras é apresentado na FIGURA 43. A amostra de sílica, assim como a sílica das 35 e 39, apresenta dois eventos. O primeiro com máximo até 100 °C e com máximo em 68°C para a dTG, é referente a perda de água e o segundo de 100 a 600°C referente a perda de hidroxilas remanescentes. A amostra  $\text{Si@Q}$  apresenta três eventos, o primeiro até 200°C (dTG máximo em 105,0°C) relativo à quebra das interações por ligação de hidrogênio do polímero com a água. O segundo evento entre 200-400°C, com máximo em 300°C dTG, corresponde a decomposição da quitosana, vaporização e eliminação de compostos voláteis, sendo o terceiro evento perda da matéria orgânica residual.  $\text{Si@Q@T}$  não apresentou

perda de água significativa, e apresentou perda de massa complexa com vários eventos, demonstrando a interação entre as várias camadas. A cápsula final apresentou maior porcentagem de matéria orgânica que as demais partículas, indicando sucessivo encapsulamento de todas as fases. Sendo a porcentagem de matéria orgânica para Si@Q de 15,0%, Si@Q@T 18,0% e Si@Q@T@Q 20,0%.

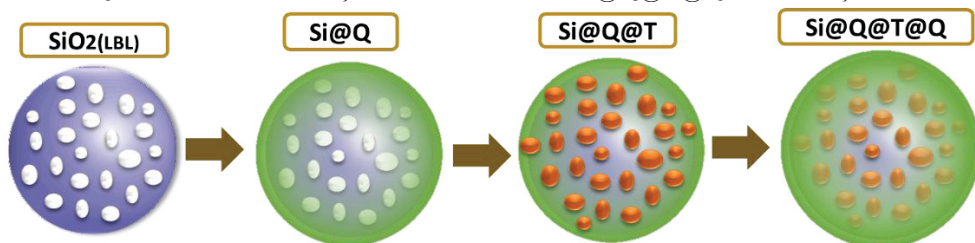
FIGURA 43 - CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICAS (TG) DAS AMOSTRAS SiO<sub>2</sub>, Si@Q, Si@Q@T E Si@Q@T@Q, E SUAS RESPECTIVAS DERIVADAS (DTG) E PORCENTAGEM DE RESÍDUOS, EM ATMOSFERA DE NITROGÊNIO.



FONTE: A autora (2019).

As cápsulas com ácido tânico foram obtidas pelo método LBL com interação eletrostática entre as camadas, sendo efetiva para encapsulação do mesmo. O ESQUEMA 4 ilustra a formação das cápsulas.

ESQUEMA 4- ESQUEMA DA FORMAÇÃO DA CÁPSULA Si@Q@T@Q POR ADIÇÃO DE CAMADAS.



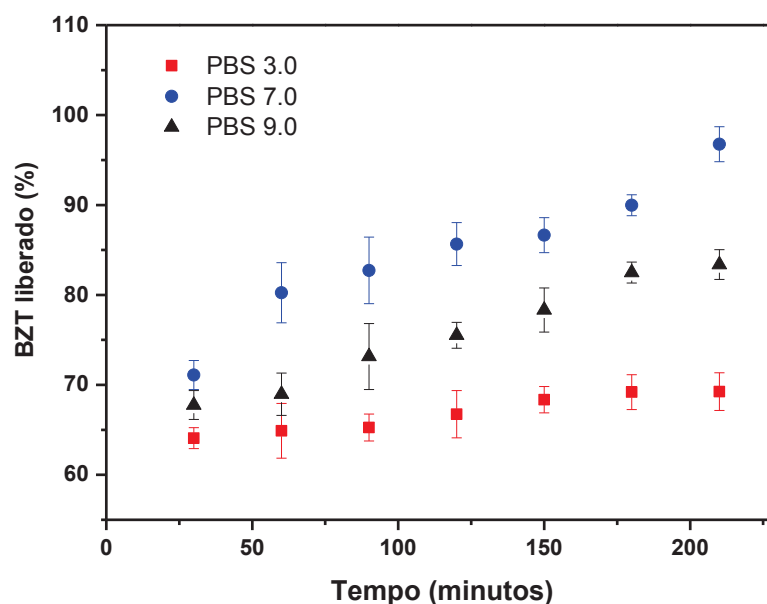
FONTE: A autora (2019).

## 5.5. ENSAIOS DE LIBERAÇÃO EM FUNÇÃO DO PH

A quantidade liberada de BZT e AT em três diferentes pHs foi monitorada por espectroscopia UV-Vis. O BZT possui estruturas de equilíbrio que são dependentes do pH (BERDEN et al., 1994; BORIN et al., 2003), e curvas analíticas foram construídas para cada condição. Os espectros estão apresentados nas FIGURAS A6, A7, A8 - Apêndice 4, em meio ácido, neutro, básico, respectivamente.

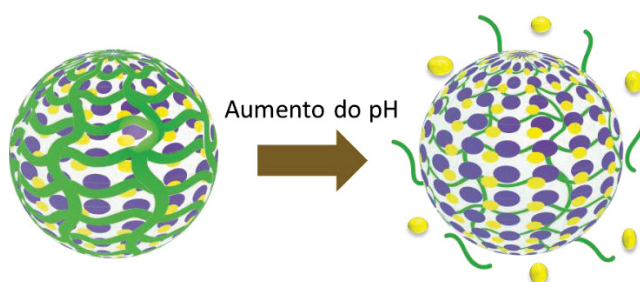
A FIGURA 44, mostra o perfil de liberação da amostra de SiQB nos diferentes pHs em solução salina tamponada com fosfato (PBS), monitorada por 240 minutos. O último ponto medido foi tomado como 100% da quantidade liberada, uma vez que após 24 horas de observações a quantidade de BZT liberada não se alterou. Em pH 3,0 e 9,0, a quantidade de BZT aumentou no meio de 64% para 73% e de 67% para 89%, quando comparada com os primeiros 30 minutos e últimos 240 minutos, representando uma liberação de 9% e 22% no período de tempo estudado. Em pH 7,0, foi observado um aumento de 29% de BZT liberado (de 71% para 100%), indicando que neste pH a liberação é mais eficiente possivelmente devido à contração das cadeias de quitosana (ESQUEMA 5). A contração das cadeias de quitosana favorece a liberação, uma vez que o polímero está acomodado na rede de sílica, como já discutido. O ESQUEMA 5 apresenta as modificações estruturais da cápsula com o aumento do pH.

FIGURA 44- QUANTIDADE DE BZT LIBERADO (%) DAS CÁPSULAS DE SIQB EM RELAÇÃO À QUANTIDADE FINAL, CONSIDERADA COMO 100%, EM FUNÇÃO DO TEMPO, EM DIFERENTES PHS, ACOMPANHADA POR ESPECTROSCOPIA UV-VIS EM 274,0 NM.



FONTE: A autora (2018).

ESQUEMA 5- REPRESENTAÇÃO DA MODIFICAÇÃO DA CÁPSULA COM A VARIAÇÃO DO PH.

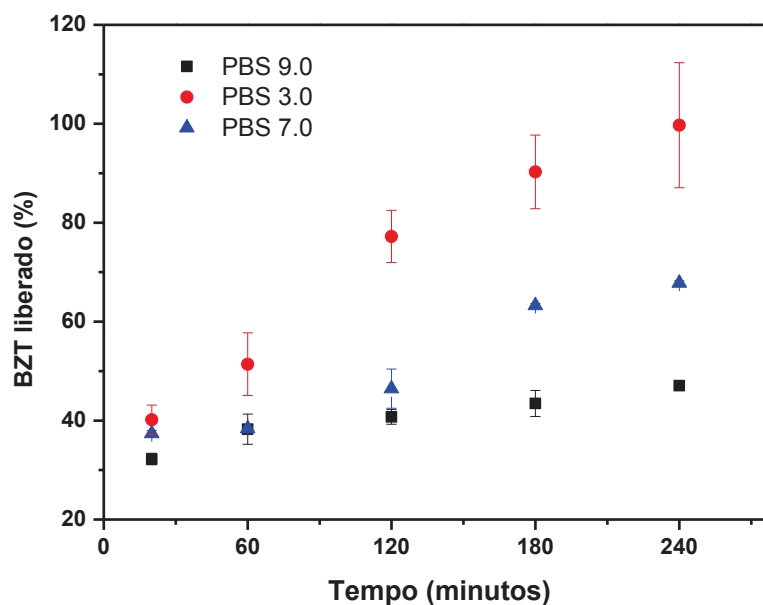


FONTE: A autora (2018).

O perfil de libertação de BZT da amostra Si@B@Q, durante 240 minutos, é mostrado na FIGURA 45. O comportamento difere da partícula ESG, uma vez que para a cápsula LBL a quantidade de BZT liberada aumenta com a diminuição do pH. No pH mais elevado, as cadeias de quitosana, que estão presentes como a camada externa da partícula LBL, estão em sua forma mais contraída (ESQUEMA 6). Enquanto, em pH 3,0, as cadeias de quitosana estão mais estendidas devido à repulsão eletrostática entre cadeias adjacentes. Neste caso, a liberação do BZT é facilitada.

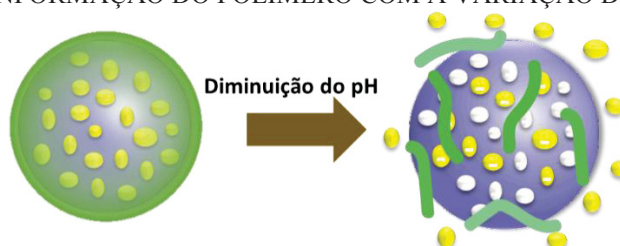
Para as cápsulas com BZT, nos minutos iniciais é observada uma elevada porcentagem do inibidor liberado. Um perfil semelhante é observado no trabalho de Leal et al. (2018), que apresenta ~ 40% de BZT liberado com ~30 minutos, o que sugere um perfil de rápida liberação característico para o inibidor.

FIGURA 45 - QUANTIDADE DE BZT LIBERADO (%) DAS CÁPSULAS DE Si@B@Q EM RELAÇÃO À QUANTIDADE FINAL, CONSIDERADA COMO 100%, EM FUNÇÃO DO TEMPO, EM DIFERENTES PHS, ACOMPANHADA POR ESPECTROSCOPIA UV-VIS EM 274,0 NM.



FONTE: A autora (2018).

ESQUEMA 6 - REPRESENTAÇÃO DA MODIFICAÇÃO DA CÁPSULA E ESTRUTURA DA CONFORMAÇÃO DO POLÍMERO COM A VARIAÇÃO DO PH.

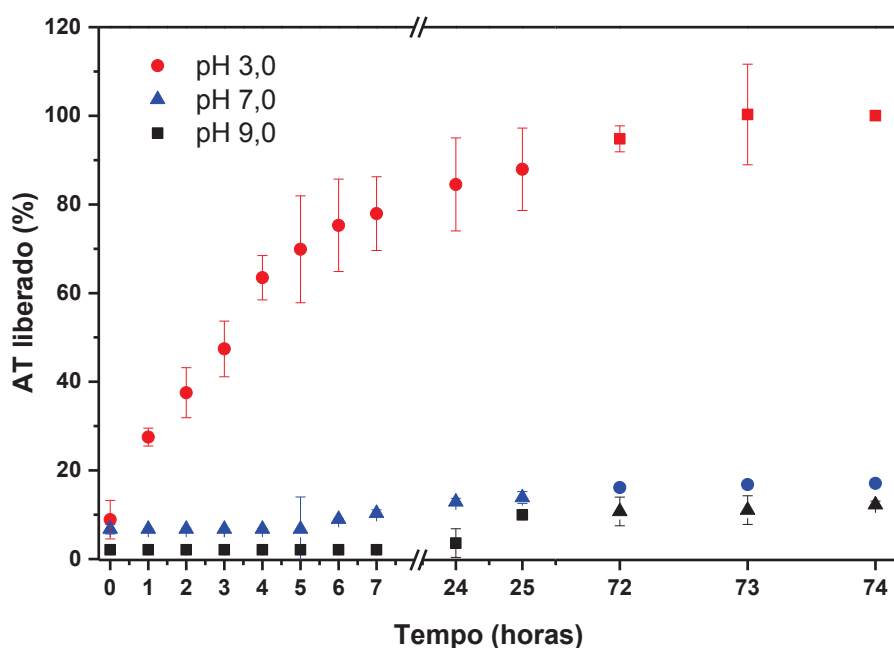


FONTE: A autora (2019).

A curva analítica para o AT foi obtida na condição neutra e os espectros estão apresentados no Apêndice 4, na FIGURA A9. O perfil de liberação da amostra Si@Q@T@Q é apresentado na FIGURA 46. Diferente das cápsulas com BZT, a cápsula com ácido tânico apresentou uma liberação controlada e prolongada e foi acompanhada por um período de 74 horas, tempo este que não forma mais observadas modificações. Nos pHs 7,0 e 9,0 a liberação permanece inalterada durante praticamente todo o ensaio, chegando a um máximo de 17,0% em pH 7,0 e somente 10,0% em pH 9,0. Em pH 3,0 é observado um aumento de ~ 92,0% do primeiro ao último ponto. Os resultados sugerem que a liberação foi exclusivamente pelo efeito da protonação do polímero (ESQUEMA 7), que ocorre abaixo do pH 6,3. Diferente da cápsula Si@B@Q, aonde a liberação nos pHs mais elevados ocorre por desorção da superfície da

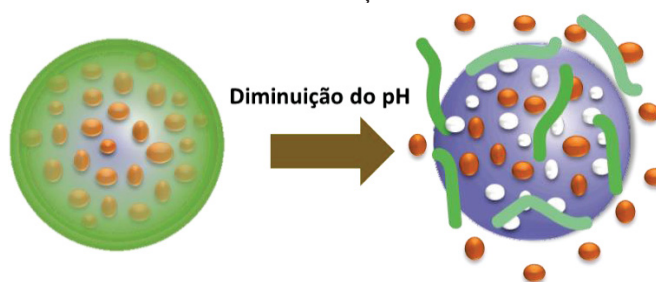
sílica, devido a interações Si/Q e Si/B, e não somente Si/B/Q. O ESQUEMA 7, apresenta uma representação das modificações estruturais que ocorrem na cápsula com a diminuição do pH.

FIGURA 46 - QUANTIDADE DE AT LIBERADO (%) DAS CÁPSULAS DE Si@Q@T@Q EM RELAÇÃO À QUANTIDADE FINAL, CONSIDERADA COMO 100%, EM FUNÇÃO DO TEMPO, EM DIFERENTES PHs, ACOMPANHADA POR ESPECTROSCOPIA UV-VIS EM 275,0 NM.



FONTE: A autora (2019).

ESQUEMA 7- REPRESENTAÇÃO DA MODIFICAÇÃO ESTRUTURAL DO POLÍMERO NA CÁPSULA COM A VARIACÃO DO PH

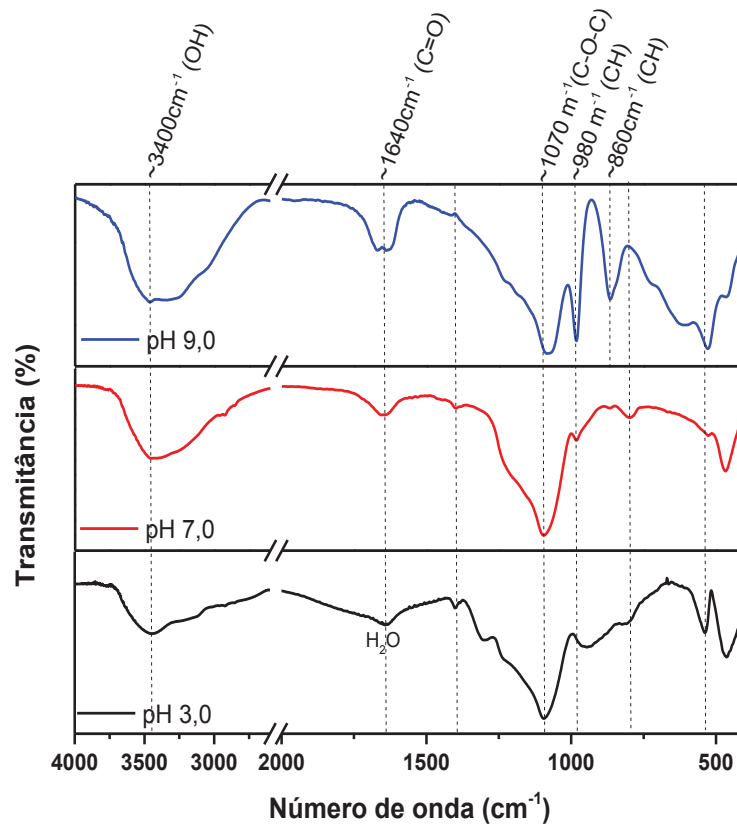


FONTE: A autora (2019).

Medidas de FTIR foram realizadas no resultante da liberação de cada pH para a amostra Si@Q@T@Q, e os espectros estão apresentados na FIGURA 47. O espectro da amostra em pH 7,0 permanece praticamente inalterado, no qual o perfil característico da sílica é observado. As principais modificações foram observadas nos pHs 3,0 e 9,0, o primeiro aonde a quitosana está em sua conformação expandida e permite a liberação do AT e a segunda em que o polímero contrai sua estrutura e precipita. Observa-se um aumento e deslocamento para menores números de onda na banda em torno de  $3400\text{ cm}^{-1}$  a medida que o pH é elevado. A

região entre  $3180\text{--}3400\text{ cm}^{-1}$  é característica da presença de OH, referente aos grupos fenólicos do AT (KOZLOVSKAYA et al., 2010), o que infere sua presença na cápsula nos pHs 7,0 e 9,0. Outra modificação é a intensificação da banda em torno de  $1650\text{ cm}^{-1}$ , principalmente em pH 9,0, decorrente de mais água adsorvida e também pode ser atribuída a presença da vibração de estiramento C=O de amida I, da quitosana. Em pH 9,0, mais bandas referentes ao polímero ficam bem evidentes. A banda em  $1070\text{ cm}^{-1}$  atribuída a C-O da ligação glicosídica e  $980\text{ cm}^{-1}$  a vibração do dobramento de CH do anel, também observada em  $\sim 860\text{ cm}^{-1}$  (ZAJĄC et al., 2015).

FIGURA 47- ESPECTROS DE FTIR DA CÁPSULA Si@Q@T@Q NOS MESMOS pHs DA LIBERAÇÃO, PH 3,0, 7,0 E 9,0.



FONTE: A autora (2019).

## 5.6. ENSAIOS DE PROTEÇÃO CONTRA CORROSÃO

Medidas de EIE foram realizadas para estimar a proteção contra corrosão do aço carbono com as cápsulas em diferentes pHs, tendo sempre um comparativo sem cápsulas utilizado como controle, o aço. Para cada cápsula as medidas de EIE foram realizadas na condição de melhor liberação e ação do inibidor: SiQB<sub>ESG</sub> em pH 7,0, Si@B@Q pH 3,0 e para a cápsula Si@Q@T@Q com ácido tânico, pH 5,0 constante e pH variável de acordo com a mudança de pH com o processo corrosivo.

Todos os ensaios foram realizados em meio com cloreto, na concentração de 50 mmol L<sup>-1</sup>. A tendência do processo corrosivo é elevar o pH da solução pela diminuição da concentração do íon H<sup>+</sup>. Na TABELA 4, é apresentado a variação do pH da solução de NaCl 0,05 mol L<sup>-1</sup>, com a corrosão do aço 1020 em função do tempo.

TABELA 4- VARIAÇÃO DO PH DA SOLUÇÃO DE NAACL 0,05 MOL L<sup>-1</sup> DURANTE A CORROSÃO DO AÇO CARBONO 1020.

| Tempo (horas) | pH (erro = 0,006) |
|---------------|-------------------|
| 0             | 4,700             |
| 1             | 5,000             |
| 2             | 5,400             |
| 3             | 5,400             |
| 4             | 5,500             |
| 5             | 5,300             |
| 6             | 5,300             |
| 24            | 7,000             |
| 72            | 6,000             |

FONTE: A autora (2019).

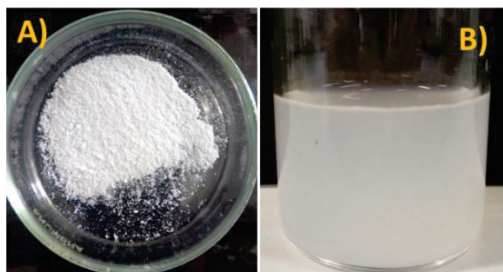
### 5.6.1. Medidas eletroquímicas para a cápsula SiQB<sub>(ESG)</sub>

A cápsula SiQB foi obtida através do método da emulsão sol-gel, com o benzotriazol encapsulado. Nessa cápsula a quitosana está dentro dos poros e em volta das partículas, devido a essa estrutura a maior porcentagem de BZT foi liberado foi em pH 7,0, tendo ~70% de BZT liberado nos primeiros 30 minutos. Por causa dessa resposta, o pH foi fixado como condição para o ensaio de corrosão e é esperado que o desempenho do inibidor seja observado nas horas iniciais, assim como a liberação.

As cápsulas SiQB, tem aspecto físico de um pó branco fino e dispersa com facilidade em meio aquoso (FIGURA 48). Os ensaios com essas cápsulas foram realizados com o eletrodo de trabalho na vertical em relação ao ER e CE. Desse modo espera-se observar somente o efeito

do inibidor dissolvido no meio, pois com o tempo o BZT é liberado (FIGURA 44) e a maior parte das cápsulas precipita.

FIGURA 48- IMAGENS DAS CÁPSULAS EM PÓ (A) E DISPERSAS EM SOLUÇÃO DE NaCl 0,05 MOL L<sup>-1</sup> (B).



FONTE: A autora (2019).

Os resultados de EIE para a liga de aço carbono 1020 sem cápsulas e com 0,5 % (m/v) de cápsulas como aditivo, a soluções de NaCl 0,05 mol L<sup>-1</sup> em pH 7,0, durante 48 horas de imersão são apresentados na FIGURA 49.

No Diagrama de Nyquist (FIGURA 49A), é observado um comportamento mais resistivo para as amostras com cápsulas, tendo um maior diâmetro do semicírculo, em comparação ao aço sem cápsulas no mesmo tempo de imersão, lembrando que o aço puro foi utilizado como controle. Com 3 horas imersão, a amostra com cápsulas apresentou valor de impedância real, em baixa frequência ( $\sim 10^{-2}$  Hz), igual a 10,8 k $\Omega$  cm<sup>2</sup>, enquanto a amostra sem cápsulas apresentou 3,3 k $\Omega$  cm<sup>2</sup>. Tendo assim um valor de impedância três vezes (3x) maior para a amostra aditivada. Nos tempos de 24 e 48 horas a maior impedância foi mantida para as amostras com as cápsulas SiQB, em relação ao aço, porém em menor magnitude. Tendo a amostra aditivada valor de impedância real de 6,7 k $\Omega$ cm<sup>2</sup> e 4,98 k $\Omega$  cm<sup>2</sup> com 24 e 48 horas, respectivamente. Enquanto o aço apresentou 2,69 k $\Omega$  cm<sup>2</sup> e 2,75 k $\Omega$  cm<sup>2</sup>, nos mesmos tempos. Essa diminuição da impedância pode ser relacionada a baixa concentração de cápsulas e/ou inibidor, que foi liberado rapidamente, também agindo de forma rápida, ainda assim manteve impedância maior em comparação ao aço puro.

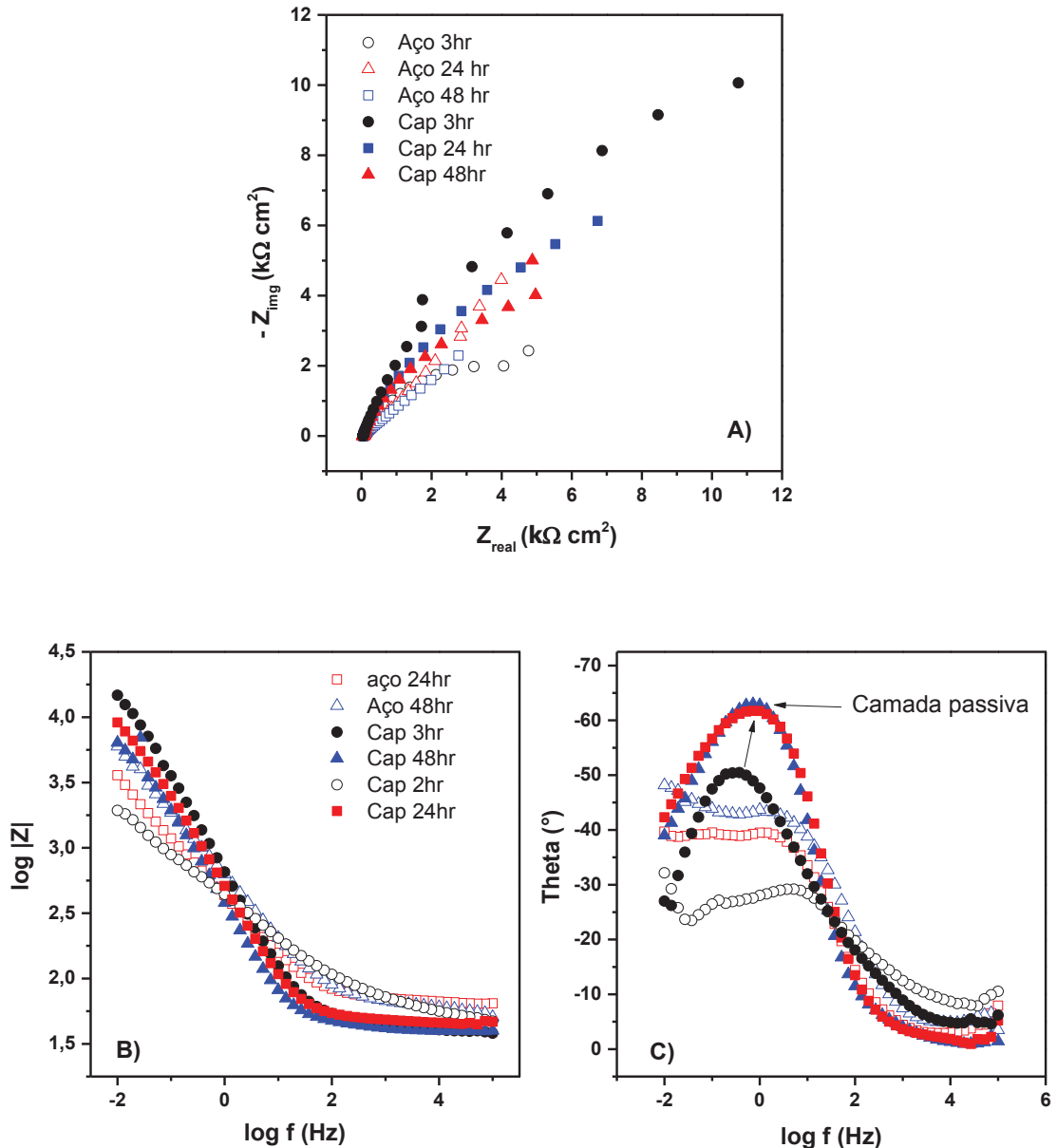
No Diagrama de Bode (FIGURA 49B) observa-se o módulo de impedância mais elevado para as amostras com cápsula, em baixa frequência ( $\sim 10^{-2}$  Hz), também característico de um comportamento resistivo para a presença das cápsulas. Apesar de ser observado um decaimento com o tempo, ainda assim superam os valores do aço em cada tempo de imersão. Não houve variação significativa do módulo de impedância em altas frequências.

Para analisarmos o diagrama de Bode do logaritmo da frequência *versus* o ângulo de fase, observa-se a presença de constantes de tempo em três regiões no gráfico: regiões de alta

frequência ( $\sim 10^5$  Hz) atribuída ao comportamento capacitivo do revestimento ou camada passiva, quando presente na amostra. Regiões de média frequência ( $\sim 10^2$  Hz) podem ser relacionados à formação do óxido natural de ferro, que causa mudança na condutividade elétrica e em baixa frequência ( $\sim 10^{-2}$  Hz) relacionado aos processos que ocorrem na interface da dupla camada, podendo ser relacionado a um processo corrosivo (TAVANDASHTI et al., 2016).

Para a FIGURA 49C, observa-se a presença de uma constante de tempo bem definida, de média a baixa frequência ( $\sim 10^1$ - $10^{-1}$ ), para a amostra com cápsulas SiQB, que não é observado para o aço sem cápsulas. Essa constante de tempo é relacionada a formação da camada passiva pela adsorção do inibidor. Com 24 horas há um aumento do ângulo de fase de  $-50^\circ$  (3horas) para  $-66^\circ$ , aumento da camada passiva, que é relacionado a maior cobertura com a adsorção do benzotriazol na superfície do aço carbono (MENNUCCI, et al., 2009). Este comportamento é mantido para as cápsulas após 48 horas, enquanto há um decaimento do ângulo de fase para o aço puro, representando uma proteção associada a adsorção do BZT na superfície do aço.

FIGURA 49 - DIAGRAMAS DE IMPEDÂNCIA EXPERIMENTAL (A) NYQUIST, (B) MÓDULO DE BODE E (C) ÂNGULO EM FUNÇÃO DO Log F, PARA AS AMOSTRAS DE AÇO SEM CÁPSULAS E PARA AMOSTRAS COM 0,5 % (m/v) DE SiQB<sub>ESG</sub> COM BZT EM pH 7,0 E MEIO SALINO DE NaCl 0,05 MOL L<sup>-1</sup>.



FONTE: A autora (2019).

Na TABELA 5 estão apresentados os valores dos componentes elétricos obtidos através dos diagramas da FIGURA 49, com 48 horas de imersão em meio salino e pH 7,0.

Observamos uma maior  $R_p$  para as amostras aditivadas com as cápsulas SiQB em comparação ao branco, em todos os tempos. A maior diferença foi observada com 3 horas de imersão, com  $R_p$  igual a 7,4 k $\Omega$ .cm<sup>2</sup> para o aço e 34,6 k $\Omega$ .cm<sup>2</sup> para a amostra com cápsulas, uma resistência cinco vezes (5x) maior pela ação do inibidor. A resistência de polarização refere-se à resistência do transporte dos elétrons das reações que ocorrem na interface

eletrodo/solução durante a corrosão, sendo relacionada diretamente com a resistência à corrosão (FENG et al., 2017).

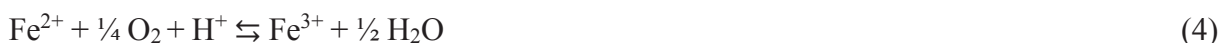
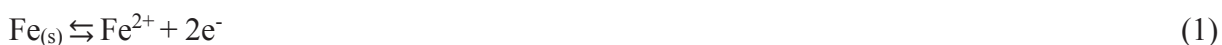
No tempo de 3 horas também foi observada uma diminuição da capacitância em 50% do valor, com a ação das cápsulas. Essa relação da capacitância, foi mantida com 24 horas de imersão. A diminuição da  $C_{dl}$ , pode ser atribuída a formação de uma camada do inibidor adsorvidos na superfície do aço carbono. A  $C_{dl}$  diminui em consequência do aumento da espessura da dupla camada elétrica devido ao aumento das concentrações de BZT liberado e adsorvido. A adsorção do BZT produz uma camada protetora aderente na superfície do aço carbono que diminui a constante dielétrica na interface aço/solução (MENNUCCI et al., 2009). Por fim, com 48 horas de imersão não se observa o mesmo efeito da  $C_{dl}$ , ainda assim mantém-se uma maior resistência de polarização para a amostra com cápsulas ( $28,6 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ ) em comparação ao aço ( $24,7 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ ), efeito da barreira protetiva do inibidor.

TABELA 5- RESULTADOS DOS PARÂMETROS ELÉTRICOS OBTIDOS A PARTIR DOS DIAGRAMAS DE EIE PARA AS AMOSTRAS DO AÇO SEM CÁPSULAS E COM 0,5 % (m/v) DAS CÁPSULAS SiQB<sub>ESG</sub>, EM PH 7,0 E MEIO SALINO DE NaCl 0,05 MOL L<sup>-1</sup>, EM ATÉ 48 HORAS DE IMERSÃO.

| Tempo | Amostra | $R_s$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ) | $R_p$ ( $\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ ) | C ( $\text{mFcm}^2$ ) |
|-------|---------|--------------------------------------|--|-----------------------|
| 3 h   | Aço     | 49,51                                | 7,4  | 0,819                 |
|       | Aço+cap | 38,01                                | 34,6   | 0,402                 |
| 24 h  | Aço     | 64,53                                | 19,6   | 1,013                 |
|       | Aço+cap | 46,66                                | 22,9   | 0,568                 |
| 48 h  | Aço     | 50,75                                | 24,7   | 0,667                 |
|       | Aço+cap | 39,98                                | 28,6   | 0,723                 |

$R_s$  = Resistência da solução,  $R_p$  = Resistência de polarização, C = capacitância e Cap = cápsulas.  
FONTE: A autora (2019).

O BZT é um inibidor orgânico e com essa função adsorve na superfície do metal, através dos elétrons desemparelhados do nitrogênio que estão em constante ressonância com o anel. Na atuação em ligas ferrosas o BZT pode complexar com os íons Fe, principalmente  $\text{Fe}^{+2}$  e formar uma camada passiva com o complexo (CAO et al., 2002). Quando em meio com cloreto, é sugestivo que o cloreto faça parte do complexo (MENNUCCI et al., 2009). As reações envolvidas estão representadas nas equações a seguir, partindo da oxidação do ferro, citado anteriormente:





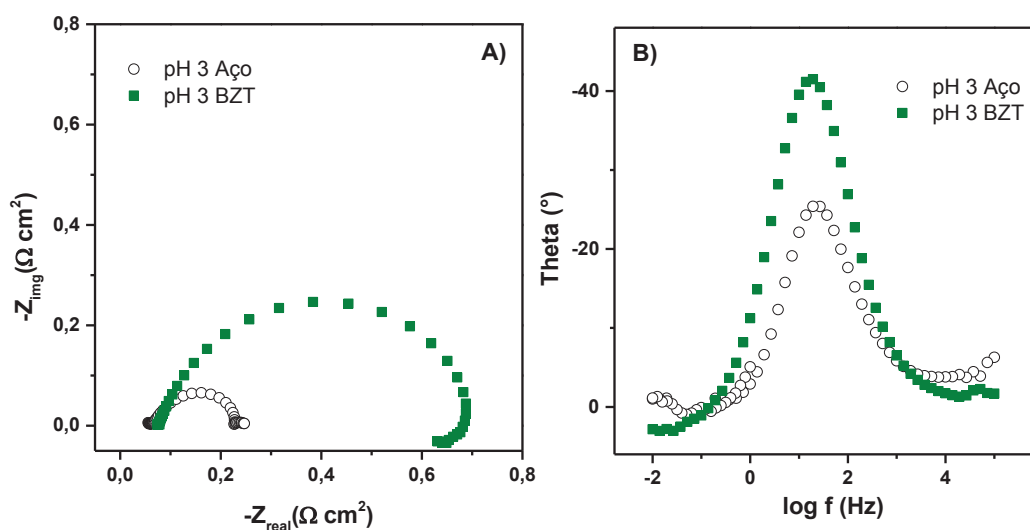
### 5.6.2. Medidas eletroquímicas para as cápsulas Si@B@Q

A cápsula Si@B@Q, foi obtida por adição de camadas. Contém um núcleo de sílica porosa com BZT preenchendo os poros, revestida com quitosana, como última camada. A cápsula apresentou maior porcentagem de BZT liberado em pH 3,0, sendo essa a condição para os ensaios de corrosão. Por ser um meio agressivo, foi acompanhado somente em três horas de imersão, e é esperado que a proteção ocorra nas horas iniciais, assim como um perfil de liberação imediata.

A FIGURA 50 apresenta os resultados de EIE para a liga de aço carbono 1020 sem cápsulas e com 0,5 % (m/v) das cápsulas Si@B@Q como aditivo a soluções de NaCl 0,05 mol L<sup>-1</sup> no pH 3,0, após três horas de imersão.

No diagrama de Nyquist (FIGURA 50A) todos os semicírculos apresentam indutância, que indicam o processo corrosivo ativo. Apesar disso, a amostra com cápsulas apresentou valor de impedância real de 0,67 kΩ.cm<sup>2</sup>, sendo este duas vezes (2x) maior que o aço com Z<sub>real</sub> igual a 0,30 kΩ.cm<sup>2</sup>. Para a amostra com cápsulas, também é observada maior valor de ângulo de fase (FIGURA 50B), com uma constante de tempo bem definida em baixa frequência, relacionada a corrosão eletroquímica na superfície do metal (KALLIP et al., 2012).

FIGURA 50- DIAGRAMAS DE IMPEDÂNCIA EXPERIMENTAL (A) NYQUIST, (B) MÓDULO DE BODE E PARA A LIGA DE AÇO CARBONO 1020 EM PH 3,0 COM 0,5 % (M/V) DAS CÁPSULAS Si@B@Q, EM MEIO SALINO DE NA CL 0,05 MOL L-1 COM 3 HORAS DE IMERSÃO.



FONTE: A autora (2018).

Na TABELA 6 estão apresentados os valores dos componentes elétricos obtidos através dos diagramas da FIGURA 50. Os dados da TABELA 6, confirmam os resultados e interpretações descritos anteriormente. Para as cápsulas em pH 3,0, observa-se um valor de  $R_p$  duas vezes (2x) maior que o aço e diminuição da  $C_{dl}$  em duas vezes (2x). O valor de resistência mais elevado e a diminuição da  $C_{dl}$  também foi observada, mostrando que a proteção pode estar associada à adsorção do inibidor e/ou complexo no substrato metálico.

TABELA 6- RESULTADOS DOS PARÂMETROS ELÉTRICOS OBTIDOS APÓS A EXTRAPOLAÇÃO DOS DADOS DE EIE PARA AS AMOSTRAS DE AÇO SEM CÁPSULAS E PARA AMOSTRAS EM pH 3,0 COM 0,5 % (M/V) DAS CÁPSULAS Si@B@Q, EM MEIO SALINO DE NaCl 0,05 MOL L<sup>-1</sup>.

| pH     | Amostra | $R_s$ ( $\Omega$ cm <sup>2</sup> ) | $R_p$ (k $\Omega$ cm <sup>2</sup> ) | C (mF cm <sup>-2</sup> ) |
|--------|---------|------------------------------------|-------------------------------------|--------------------------|
| pH 3,0 | Aço     | 55,07                              | 0,23                                | 0,89                     |
|        | Aço+cap | 77,86                              | 0,63                                | 0,40                     |

$R_s$  = Resistência da solução,  $R_p$ =Resistência de polarização, C = capacitância e Cap = cápsulas.

FONTE: A autora (2019).

Apesar de evidências de corrosão ativa, a cápsula Si@B@Q mostrou melhor eficiência de inibição dos processos corrosivos com três horas de imersão em meio salino, em comparação ao aço puro, nas mesmas condições. Os indicativos de corrosão, são relacionados ao meio ácido, que acelera os processos corrosivos.

### 5.6.3. Medidas eletroquímicas para a cápsula Si@Q@T@Q

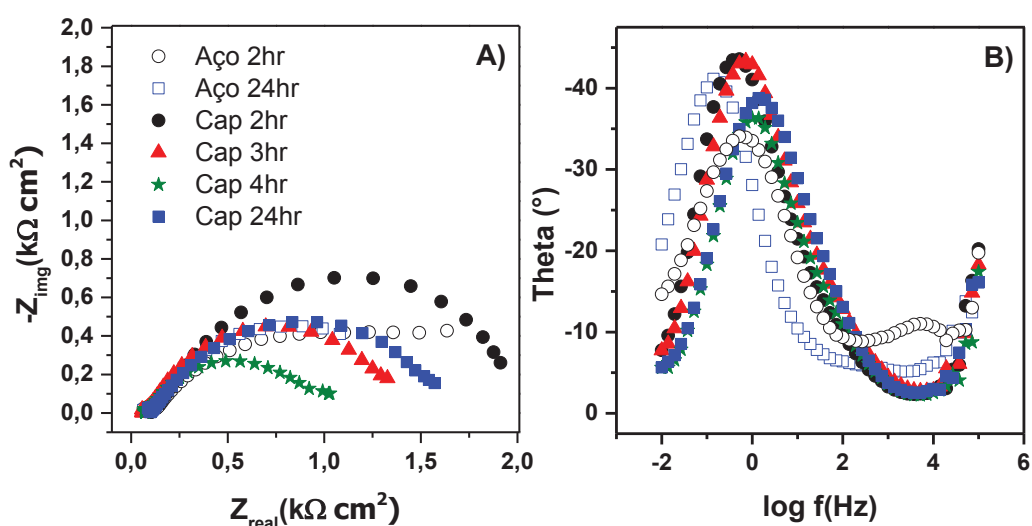
A cápsula Si@Q@T@Q foi obtida por LBL, com uma camada polimérica revestindo a sílica para melhor fixação, por cargas opostas, do ácido tânico e posterior revestimento com a quitosana, como última camada. Essa cápsula apresentou um perfil mais prolongado de liberação, em comparação as demais. E assim espera-se que a inibição aumente em função do tempo, liberação e ação do inibidor.

Em comparação aos ensaios anteriores, duas condições foram modificadas de acordo com a atuação do inibidor. Sendo elas, a posição do eletrodo de trabalho e o pH do ensaio.

Quanto a posição do eletrodo de trabalho, uma vantagem na posição vertical é que não há bloqueio da superfície por produtos de corrosão e/ou dos materiais de parede da cápsula, observando somente o efeito do inibidor solubilizado no meio. Como relatado anteriormente, o AT (ácido tânico) tem uma proteção mais eficaz quando complexa com os produtos da oxidação do ferro, que possuem baixa adsorção e facilmente precipitam. Na FIGURA 51, são apresentados os diagramas de EIE para o aço na vertical com 0,5% (m/v) das cápsulas Si@Q@T@Q, em pH 5,0 constante.

Na FIGURA 51A, um máximo de impedância real para a amostra com cápsulas foi observada com 2 horas de imersão, superando a impedância do aço puro. Esses ensaios foram acompanhados de hora em hora, diferente das demais, para observar se haveria correlação com a liberação. Em maiores tempos de imersão (3 e 4 horas) há uma diminuição da impedância real em 31% e 47%, com 3 e 4 horas, respectivamente. A diminuição da impedância pode ter ocorrido devido à baixa concentração de AT liberada nas horas iniciais, havendo também um decaimento do ângulo de fase (FIGURA 51B), com 4 horas. Com 24 horas, há um aumento da impedância real, para 80% da proteção inicial, porém para valores próximos ao aço puro (1,56  $k\Omega \cdot cm^2$  Cap e 1,10  $k\Omega \cdot cm^2$  Aço), que pode ter ocorrido com a variação da concentração de AT no meio.

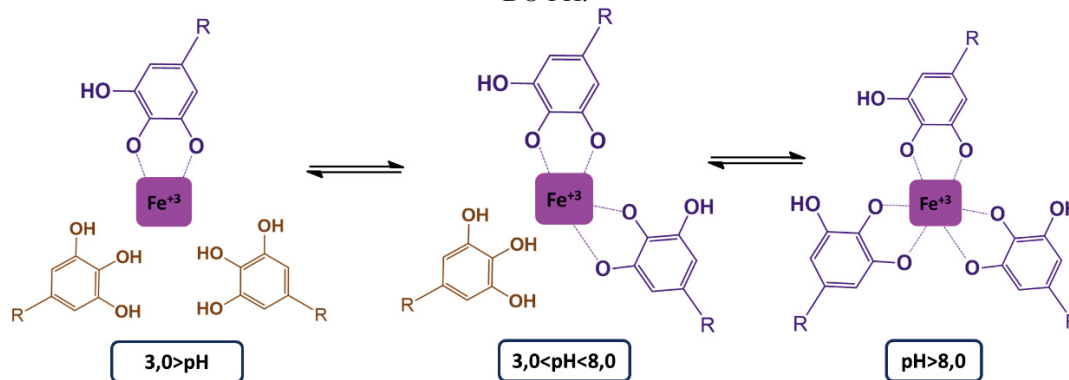
FIGURA 51- DIAGRAMAS DE IMPEDÂNCIA EXPERIMENTAL (A) NYQUIST, (B) MÓDULO DE BODE, PARA O AÇO NA VERTICAL COM 0,5% (M/V) DAS CÁPSULAS Si@Q@T@Q, EM PH 5,0 CONSTANTE.



FONTE: A autora (2019).

Como discutido anteriormente a proteção associada ao ácido tânico é mais eficaz quando leva a formação do complexo tanato férrico/ferroso, a qual é favorecida com a elevação do pH (FIGURA 52), sendo necessário os produtos de corrosão para uma proteção efetiva e formação do complexo. Na tentativa de avaliar se a deposição direta dos produtos de corrosão e complexo sobre a superfície do eletrodo de trabalho, favoreceriam a proteção associada ao complexo e/ou adsorção, foram feitos ensaios com o eletrodo de trabalho na horizontal.

FIGURA 52- COMPLEXAÇÃO DO FERRO ( $\text{Fe}^{3+}$ ) COM ÁCIDO TÂNICO EM FUNÇÃO DA VARIAÇÃO DO PH.



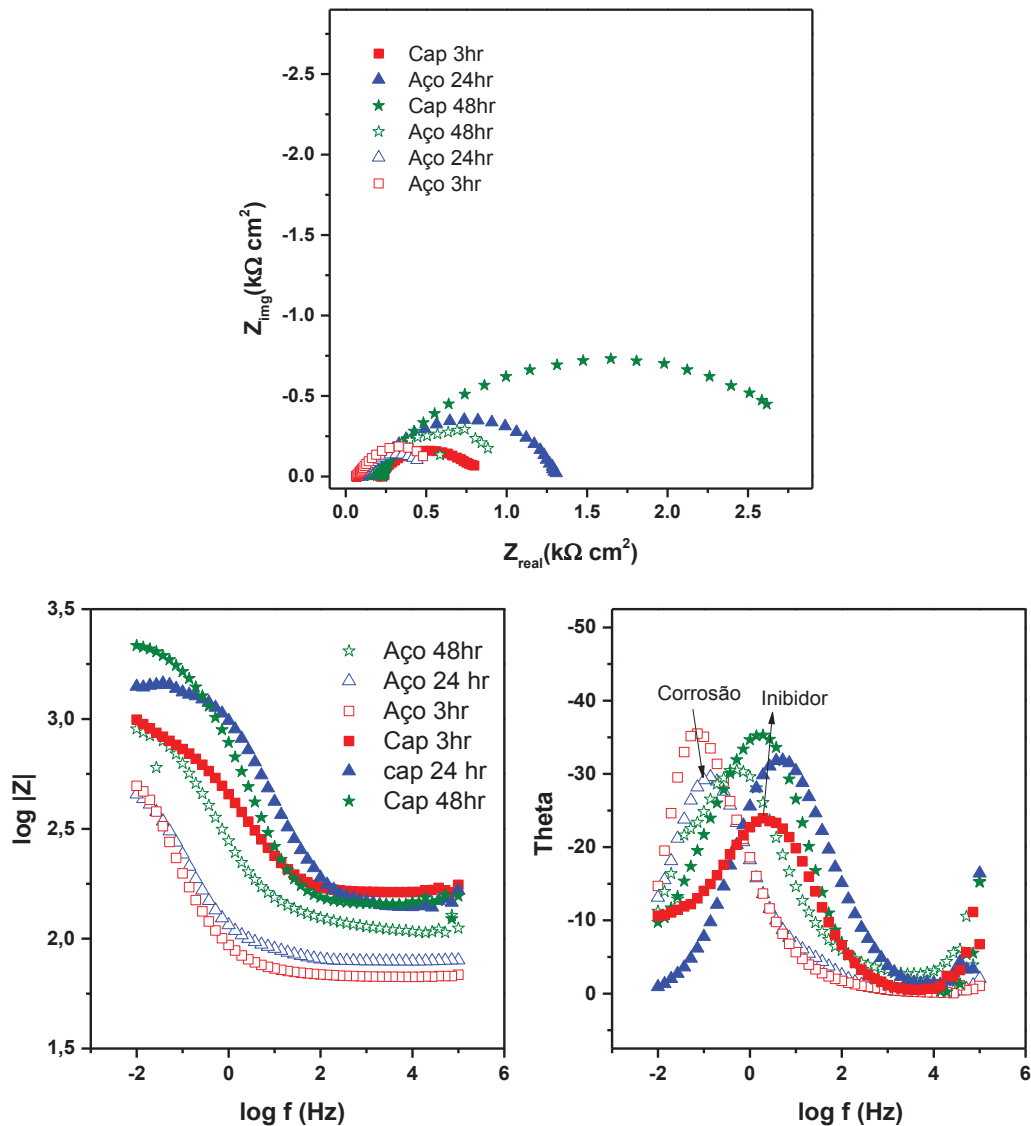
FONTE: Adaptado de QIAN et al. (2019).

Como visto nos ensaios de liberação, o ácido tânico é liberado em pH menor que 6,5 (FIGURA 46), porém nessa faixa de pH a formação do complexo não é favorecida. O AT altera o pH do meio, deixando-o mais ácido, devido a desprotonação das hidroxilas e elevação da concentração de íons  $\text{H}^+$ . Esse comportamento foi observado experimentalmente e também é relatado na literatura, no trabalho de Xu et al. (2019). Os quais também observaram que em baixas concentrações o AT pode acelerar os processos corrosivos.

Devido a interferência do AT, o pH das soluções foi variado em função do tempo, seguindo as variações causadas pela presença do AT, de modo a comparar a eficácia do inibidor nas mesmas condições. A FIGURA 53 apresenta os resultados de EIE para a liga de aço carbono 1020 sem cápsulas e com 0,5 % (m/v) das cápsulas Si@Q@T@Q como aditivo a soluções de NaCl 0,05 mol  $\text{L}^{-1}$  com a variação do pH em função do tempo, com 48 horas de imersão.

Observa-se que no tempo de 3 horas, há uma proximidade no valor de impedância real para as amostras com e sem cápsulas (FIGURA 53A) e também menor valor de  $\log|Z|$  em baixas frequências ( $\sim 10^{-2}$  Hz), para o aço puro, quando comparado com as cápsulas (FIGURA 53B). Na FIGURA 53C, a amostra com cápsulas apresenta uma constante de tempo de média a baixas frequências ( $\sim 10^2$ - $10^1$  Hz) com valor de ângulo de fase menor que o aço, este último com constante de tempo em baixas frequências ( $\sim 10^{-1}$ - $10^{-2}$  Hz), indicando um início do processo corrosivo. Nos diagramas com 24 e 48 horas, a impedância da amostra com cápsulas melhora consideravelmente em comparação ao aço puro, pois a cápsula utilizada nos ensaios apresentou liberação prolongada, em função do pH, no qual o encapsulado é liberado aos poucos e baixas concentrações de AT estão no meio nas primeiras horas, o que explica a baixa resposta de proteção nas horas iniciais.

FIGURA 53- DIAGRAMAS DE IMPEDÂNCIA EXPERIMENTAL (A) NYQUIST, (B) MÓDULO DE BODE E (C) ÂNGULO EM FUNÇÃO DO LOG F, PARA A LIGA DE AÇO CARBONO 1020 COM 0,5 % (M/V) DAS CÁPSULAS Si@Q@T@Q COM AT EM MEIO SALINO DE NaCl 0,05 MOL L<sup>-1</sup>.



FONTE: A autora (2019).

Na TABELA 7 estão apresentados os valores dos componentes elétricos obtidos através dos diagramas da FIGURA 53. Em todos os tempos o valor de  $R_p$  para a amostra com cápsulas é duas vezes (2x) maior que o aço, indicando maior resistência à corrosão no meio contendo as cápsulas Si@Q@T@Q. O valor da capacitância é duas vezes menor para as amostras com cápsulas, nos tempos de 3 e 24 horas, como indicativo da adsorção do complexo, porém com 48 horas há uma diminuição da capacitância em quase seis vezes (6x), demonstrando que houve a formação da camada com o complexo sobre a superfície do substrato de aço 1020, com forte adsorção (XU et al, 2009).

TABELA 7- RESULTADOS DOS PARÂMETROS ELÉTRICOS OBTIDOS PARA AS AMOSTRAS DE AÇO SEM CÁPSULAS E COM 0,5 % (M/V) DE CÁPSULAS Si@Q@T@Q EM MEIO SALINO DE NaCl 0,5 MOL L<sup>-1</sup> COM VARIAÇÃO DO PH EM FUNÇÃO DO TEMPO.

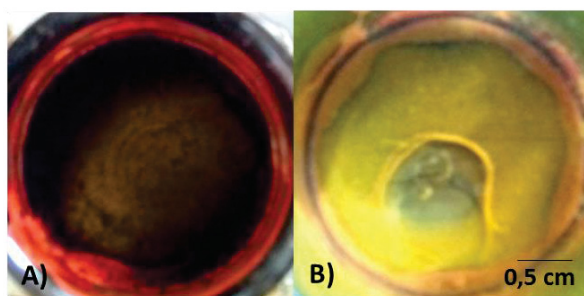
| Tempo de imersão | Amostra | pH  | R <sub>s</sub> (Ω cm <sup>2</sup> ) | R <sub>p</sub> (kΩ cm <sup>2</sup> ) | C (mF cm <sup>-2</sup> ) |
|------------------|---------|-----|-------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------|
| 3 h              | Aço     | 4,0 | 61,50                               | 0,45                                 | 1,450                    |
|                  | Aço+cap | 4,0 | 154,37                              | 0,80                                 | 0,507                    |
| 24 h             | Aço     | 5,0 | 79,21                               | 0,52                                 | 3,801                    |
|                  | Aço+cap | 5,0 | 175,81                              | 1,17                                 | 1,345                    |
| 48 h             | Aço     | 6,0 | 106,59                              | 1,02                                 | 1,878                    |
|                  | Aço+cap | 6,0 | 254,44                              | 2,90                                 | 0,302                    |

R<sub>s</sub> = Resistência da solução, R<sub>p</sub> = Resistência de polarização, C = capacitância e Cap = cápsulas.  
 FONTE: A autora (2019).

Um efeito interessante associado a utilização dos taninos e a formação do complexo, é que a medida que o aço corrói e os íons de ferro (Fe<sup>+2</sup> e Fe<sup>+3</sup>) são produzidos, formam compostos solúveis em reação com o cloreto, que complexam facilmente com o AT também solubilizado no meio, e espera-se haver aumento da resistência à corrosão para o meio contendo os taninos complexados. À medida que o aço corrói, e o AT é liberado, a proteção contra corrosão é melhorada com a formação de uma camada protetiva com o complexo. A resistência da solução com as cápsulas foi elevada em todos os tempos e torna-se maior com a formação do complexo. Tal resposta pode estar associada a presença dos produtos de corrosão e/ou complexo criando uma interface entre o eletrodo de trabalho e a solução (QIAN et al., 2013).

Na FIGURA 54 são apresentadas imagens da superfície do aço com e sem cápsulas, ao final do ensaio, com 48 horas de imersão. É notável a diferença na coloração dos produtos de corrosão para cada amostra. Na FIGURA 54A e B, observa-se a cor alaranjada referente ao óxido de ferro e a cor arroxeada referente ao tanato férrico, respectivamente.

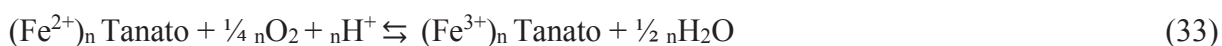
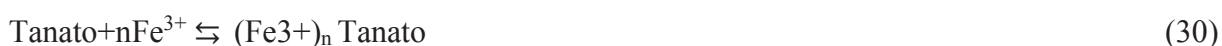
FIGURA 54- IMAGENS DA SUPERFÍCIE DO AÇO 1020 APÓS 48 HORAS DE IMERSÃO EM NaCl 0,05 MOL L<sup>-1</sup> COM CÁPSULAS (A) E SEM CÁPSULAS (B).



FONTE: A autora (2019).

O ácido tânico por si só pode inibir processos corrosivos pela adsorção da molécula na superfície, tendo sua eficiência melhorada com a formação do complexo. Primeiramente ocorre a redução do oxigênio e oxidação do ferro a óxido ferroso, o qual também é oxidado a óxido

férrico em contato o metal, tendo íons  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  na solução. O ácido tânico pode de atuar de três maneiras: complexando diretamente com o  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  formando tanato ferroso e tanato férrico, respectivamente; reduzindo o  $\text{Fe}^{3+}$  a  $\text{Fe}^{2+}$  e também forma o tanato ferroso, devido a capacidade de redução dos taninos, que quando em contato com água forma o tanato férrico. As equações a seguir apresentam a formação do complexo:



## 5.7. EFEITO “ESTÍMULO-RESPONSIVO” E EFICIÊNCIA DE INIBIÇÃO

De acordo com a variação do pH com a corrosão do aço carbono 1020, todas as cápsulas atuam em um sistema real. E atuam durante todo o processo, com melhor desempenho em pHs específicos. A cápsula obtida por LBL encapsulando benzotriazol (Si@B@Q), teria melhor atuação no início do processo corrosivo, com pH 4,7. A cápsula sintetizada pela emulsão sol-gel, também com benzotriazol (SiQB), teria maior inibição quando houvesse a elevação do pH (24 horas). A cápsula Si@Q@T@Q, liberaria o AT no início da corrosão e teria eficiência melhorada com a elevação do pH.

Quanto ao desempenho de inibição, as cápsulas com benzotriazol, SiQB<sub>ESG</sub> e Si@B@Q, apresentam uma liberação imediata (FIGURA 44 e 45) tendo uma elevada porcentagem de BZT liberado nos minutos iniciais, isso condiz com a proteção observada nas primeiras horas de ensaio, porém o BZT atua rapidamente e diminui sua proteção com o tempo, como é observado para a cápsula SiQB, que possui uma eficiência inicial de 78,6% que decai para 13,6 após 48 horas. Diferente da cápsula com tanino (FIGURA 46), que têm sua eficiência melhorada com o tempo, a proteção inicial é associada ao adsorção do ácido tânico que mantém com a elevação do pH e formação do complexo A TABELA 8, apresenta os valores das EI, no tempo de 3 e 48 horas.

TABELA 8- EFICIÊNCIA DE INIBIÇÃO PARA CADA CÁPSULA COM 3 E 48 HORAS DE ENSAIO.

| EI %     | SiQB <sub>ESG</sub> | Si@Q@T@Q |
|----------|---------------------|----------|
| 3 horas  | 78,6                | 62,4     |
| 48 horas | 13,6                | 64,6     |

FONTE: A autora (2019).

Cabe ressaltar que a concentração das cápsulas utilizada nos ensaios (0,5% m/v) foi uma concentração baixa, em comparação a quantidades relatadas na literatura, e em concentrações mais elevadas a resposta tende a ser melhor. Ainda assim, todas as cápsulas apresentaram resposta de inibição com a variação do pH da solução salina e possuem potencial como aditivos para revestimentos, para um desempenho como revestimentos inteligentes.

## 6 CONCLUSÕES

No presente trabalho foram desenvolvidas cápsulas estímulo responsivas ao pH, utilizando sílica e quitosana como materiais estruturantes para as mesmas, através do método da emulsão sol-gel e do layer-by-Layer.

Na cápsula obtida pelo método ESG, a quitosana foi adicionada nos poros da sílica, liberando o inibidor encapsulado em pH acima de 6,5, quando a estrutura do polímero está contraída. Na cápsula resultante do LBL a quitosana foi adicionada como uma das camadas, na qual a liberação do inibidor encapsulado ocorreu em pH abaixo de 6,5, condição em que a estrutura do polímero está contraída. Obteve-se assim, duas diferentes estruturas de cápsulas, através dos mesmos materiais, com máximas liberações em diferentes pHs.

Conhecendo a estruturação das cápsulas, foram encapsulados dois inibidores orgânicos de corrosão: o benzotriazol e o ácido tânico. O benzotriazol foi encapsulado com eficácia pelas cápsulas obtidas pelo método ESG e LBL. A melhor eficiência na encapsulação do ácido tânico, foi pelo método LBL. Todas as cápsulas apresentaram liberação responsiva ao pH e proteção contra corrosão para a liga de aço carbono, tendo o ácido tânico um melhor desempenho de proteção em função do tempo, o qual é de fonte natural e um bom complexante para o ferro.

A proteção contra corrosão da cápsula com o ácido tânico é associada à formação do complexo tanato férrico, que foi observada pela coloração roxa da solução e a adsorção é evidenciada com uma capacitância seis vezes menor que o aço sem cápsulas.

Os dois métodos foram eficazes para a obtenção das cápsulas estímulo responsivas ao pH utilizando BZT e AT como inibidores de corrosão. Com um viés ambientalmente amigável, utilizando um biopolímero e inibidores de corrosão com baixo impacto ambiental. Todas as cápsulas possuem potencial para aplicação em revestimentos inteligentes, estímulo-responsivos ao pH.

## REFERÊNCIAS

- ATAEI-GERMI, T.; NEMATOLLAHZADEH, A. Bimodal porous silica microspheres decorated with polydopamine nano-particles for the adsorption of methylene blue in fixed-bed columns. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 470, p. 172–182, 2016. Elsevier Inc. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2016.02.057>>. .
- BAEZA, A. Advances in mesoporous silica nanoparticles for targeted stimuli-responsive drug delivery. , p. 1–19, 2014.
- BARSOUKOV, E.; MACDONALD, J. R. **Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Applications**. 2005.
- BEATTIE, W. H.; BOOTH, C. Intrinsic viscosity–molecular weight relationship for cis-1,4-polyisoprene. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 7, n. 2, p. 507–514, 1963.
- BERDEN, G.; JALVISTE, E.; MEERTS, W. L. Rotationally resolved UV spectroscopy of the 2H-tautomer of benzotriazole in a molecular Beam. , v. 226, n. 94, p. 305–309, 1994.
- BERENBAUM, M. R.; BOWERS, M. D.; BUTLER, L. G.; et al. **Herbivores. Their interactions with secondary plant metabolites. Volume I: The chemical Participants**. 1991.
- BORIN, A. C.; SERRANO-ANDRÉS, L.; LUDWIG, V.; CANUTO, S. Theoretical absorption and emission spectra of 1H- and 2H-benzotriazole. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 5, n. 22, p. 5001, 2003.
- BRINKLEY, S. R. Principles of General Chemistry. **Journal of the American Chemical Society**, v. 55, n. 11, p. 4732, 1933.
- C.J. BRINKER; G.W.SCHERER; **Sol-Gel Science The physics and chemistry of sol-gel processing**. 1990.
- CAO, P. G.; YAO, J. L.; ZHENG, J. W.; GU, R. A.; TIAN, Z. Q. Comparative study of inhibition effects of benzotriazole for metals in neutral solutions as observed with surface-enhanced Raman spectroscopy. **Langmuir**, v. 18, n. 1, p. 100–104, 2002.
- CAPELETTI, L. B.; BAIBICH, I. M.; BUTLER, I. S.; DOS SANTOS, J. H. Z. Infrared and Raman spectroscopic characterization of some organic substituted hybrid silicas. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 133, p. 619–625, 2014. Elsevier B.V. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.saa.2014.05.072>>. .
- CARNEIRO, J.; TEDIM, J.; FERNANDES, S. C. M.; et al. Chitosan-based self-healing protective coatings doped with cerium nitrate for corrosion protection of aluminum alloy 2024. **Progress in Organic Coatings**, v. 75, n. 1–2, p. 8–13, 2012. Elsevier B.V. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.porgcoat.2012.02.012>>. .
- CHEN, F.; ZHU, Y. Chitosan enclosed mesoporous silica nanoparticles as drug nano-carriers: Sensitive response to the narrow pH range. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 150, n. 1, p. 83–89, 2012. Elsevier Inc. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2011.07.023>>. .
- CORREA-PACHECO, Z. N.; BAUTISTA-BA, S. LWT - Food Science and Technology  
Physicochemical characterization of chitosan nanoparticles and nanocapsules incorporated with lime

essential oil and their antibacterial activity against food-borne pathogens. , v. 77, p. 15–20, 2017.

COSTA SILVA, H. S. R.; DOS SANTOS, K. S. C. R.; FERREIRA, E. I. Quitosana: Derivados hidrossolúveis, aplicações farmacêuticas e avanços. **Química Nova**, v. 29, n. 4, p. 776–785, 2006.

CRIADO, M.; SOBRADOS, I.; SANZ, J. Polymerization of hybrid organic-inorganic materials from several silicon compounds followed by TGA/DTA, FTIR and NMR techniques. **Progress in Organic Coatings**, v. 77, n. 4, p. 880–891, 2014. Elsevier B.V. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.porgcoat.2014.01.019>>. .

DAMIAN, C.; FRANCISCO, A. DE; LUIZ, M.; ESPÍRITO, P.; TEIXEIRA, E. Quitosana: Um amino polissacarídeo com características funcionais. , p. 195–205, 2005.

DENNIS, R. V.; PATIL, V.; ANDREWS, J. L.; ALDINGER, J. P.; YADAV, G. D. Hybrid nanostructured coatings for corrosion protection of base metals : a sustainability perspective. **Materials Research Express**, v. 2, n. 3, 2015. IOP Publishing. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1088/2053-1591/2/3/032001>>. .

DOKKEN, K.; DAVIS, L. C.; ERICKSON, L. E.; CASTRO, S. Fourier-Transform Infrared Spectroscopy As a Tool To Monitor Changes in Plant Structure in Response To Soil Contaminants. **2002 Proceedings-Water Research Technology**, , n. December 2013, p. 1–7, 2002.

EL-HADDAD, M. N. Chitosan as a green inhibitor for copper corrosion in acidic medium. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 55, p. 142–149, 2013. Elsevier B.V. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2012.12.044>>. .

ELSENE, B. **Corrosion Inhibitors for Steel in Concrete**. European F ed. 2001.

FAN, Q.; MA, J.; XU, Q.; WANG, J.; MA, Y. Facile Synthesis of Chitosan-Coated Silica Nanocapsules via Interfacial Condensation Approach for Sustained Release of Vanillin. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 57, p. 6171–6179, 2018. research-article, American Chemical Society.

FANG, Y.; SUGANTHAN, B.; RAMASAMY, R. P. Electrochemical characterization of aromatic corrosion inhibitors from plant extracts. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 2019. Elsevier B.V. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1572665719302139>>. .

FENG, Y.; CHEN, S.; FRANK CHENG, Y. Fabrication of SiO<sub>2</sub>nanoparticle–polyelectrolyte nanocontainers with preloaded benzotriazole inhibitors and their self-releasing mechanism and kinetics. **Journal of Materials Science**, v. 52, n. 14, p. 8576–8590, 2017.

FERREIRA, M. G. S.; ZHELUDKEVICH, M. L.; TEDIM, J. E YASAKAU, K. A. Self-Healing Nanocoatings for Corrosion Control. In: Viswanathan, S. Saji e Ronald Cook. Corrosion protection and control using nanomaterials. Ed. Woodhead Publishing Limited, 2012. . p.2012, 2012.

FIDALGO, A.; CIRIMINNA, R.; ILHARCO, L. M.; PAGLIARO, M. Role of the alkyl-alkoxide precursor on the structure and catalytic properties of hybrid sol-gel catalysts. **Chemistry of Materials**, v. 17, n. 26, p. 6686–6694, 2005.

FIDALGO, A.; ILHARCO, L. M. Chemical Tailoring of Porous Silica Xerogels: Local Structure by Vibrational Spectroscopy. **Chemistry - A European Journal**, v. 10, n. 2, p. 392–398, 2004.

FINŠGAR, M.; MILOŠEV, I. Inhibition of copper corrosion by 1,2,3-benzotriazole: A review.

**Corrosion Science**, v. 52, n. 9, p. 2737–2749, 2010.

FINŠGAR, M.; PETOVAR, B.; KHANARI, K.; MAVER, U. The corrosion inhibition of certain azoles on steel in chloride media: Electrochemistry and surface analysis. **Corrosion Science**, v. 111, p. 370–381, 2016.

GAIKWAD, R. W.; MISAL, S. A. Sorption Studies of Methylene Blue on Silica Gel. **International Journal of Chemical Engineering and Applications**, v. 1, n. 4, p. 342–345, 2013.

GALGALI, G.; SCHLANGEN, E.; ZWAAG, S. VAN DER. Synthesis and characterization of silica microcapsules using a sustainable solvent system template. **Materials Research Bulletin**, v. 46, n. 12, p. 2445–2449, 2011. Elsevier Ltd. Disponível em:

<<http://dx.doi.org/10.1016/j.materresbull.2011.08.028>>. .

GILES, C. H.; SMITH, D.; HUITSON, A. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical. **Journal of Colloid And Interface Science**, v. 47, n. 3, p. 755–765, 1974.

GÓMEZ-DÍAZ, D.; NAVAZA, J. M. Rheology of aqueous solutions of food additives. **Journal of Food Engineering**, v. 56, n. 4, p. 387–392, 2003. Disponível em:

<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S026087740200211X>>. .

GOYAL, M.; KUMAR, S.; BAHADUR, I.; VERMA, C.; EBENSO, E. E. Organic corrosion inhibitors for industrial cleaning of ferrous and non-ferrous metals in acidic solutions: A review. **Journal of Molecular Liquids**, v. 256, p. 565–573, 2018. Elsevier B.V. Disponível em:

<<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.02.045>>. .

HAN, Y.; LU, Z.; TENG, Z.; et al. Unraveling the growth mechanism of silica particles in the stöber method: In situ seeded growth model. **Langmuir**, v. 33, n. 23, p. 5879–5890, 2017.

HEUSLER, K. E. L. D. A. T. S. International Union of pure commission on Electrochemistry \* Electrochemical corrosion. , v. 61, n. 1, p. 19–22, 1989.

HIRATSUKA, R. S. ;SANTILLI, C.S. ; PUCINELLI, S. H. O PSG: uma visão físico-química. , 1995.

INNOCENZI, P. Infrared spectroscopy of sol-gel derived silica-based films: A spectra-microstructure overview. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 316, n. 2–3, p. 309–319, 2003. Disponível em:

<<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S002230930201637X>>. .

KALLIP, S.; BASTOS, A. C.; YASAKAU, K. A.; ZHELUDKEVICH, M. L.; FERREIRA, M. G. S. Synergistic corrosion inhibition on galvanically coupled metallic materials. **Electrochemistry Communications**, v. 20, n. 1, p. 101–104, 2012. Elsevier B.V. Disponível em:

<<http://dx.doi.org/10.1016/j.elecom.2012.04.007>>. .

KASAAI, M. R. A review of several reported procedures to determine the degree of N-acetylation for chitin and chitosan using infrared spectroscopy. **Carbohydrate Polymers**, v. 71, n. 4, p. 497–508, 2008. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0144861707003542>>. .

KHAN, P. F.; SHANTHI, V.; BABU, R. K.; MURALIDHARAN, S.; BARIK, R. C. Effect of benzotriazole on corrosion inhibition of copper under flow conditions. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 3, n. 1, p. 10–19, 2015. Elsevier B.V. Disponível em:

<<http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2014.11.005>>. .

KOCH, G.; VARNEY, J.; THOMPSON, N.; et al. International Measures of Prevention, Application, and Economics of Corrosion Technologies Study. **NACE International**, p. 1–3, 2016. Disponível em: <<http://impact.nace.org/documents/Nace-International-Report.pdf>>. .

KOWALCZUK, A.; TRZCINSKA, R.; TRZEBICKA, B.; et al. Loading of polymer nanocarriers: Factors, mechanisms and applications Dedicated to Prof. Stanislaw Penczek on the occasion of his 80th birthday. **Progress in Polymer Science**, v. 39, n. 1, p. 43–86, 2014. Elsevier Ltd. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2013.10.004>>. .

KOZLOVSKAYA, V.; KHARLAMPIEVA, E.; DRACHUK, I.; CHENG, D.; TSUKRUK, V. V. Responsive microcapsule reactors based on hydrogen-bonded tannic acid layer-by-layer assemblies. **Soft Matter**, v. 6, n. 15, p. 3596–3608, 2010.

KUMARI, S.; KUMAR ANNAMAREDDY, S. H.; ABANTI, S.; KUMAR RATH, P. Physicochemical properties and characterization of chitosan synthesized from fish scales, crab and shrimp shells. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 104, p. 1697–1705, 2017. Elsevier B.V. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.04.119>>. .

LEAL, D. A.; RIEGEL-VIDOTTI, I. C.; FERREIRA, M. G. S.; MARINO, C. E. B. Smart coating based on double stimuli-responsive microcapsules containing linseed oil and benzotriazole for active corrosion protection. **Corrosion Science**, v. 130, n. April 2017, p. 56–63, 2018. Elsevier. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2017.10.009>>. .

LI, W.; ZHANG, M.; ZHANG, J.; HAN, Y. Self-assembly of cetyl trimethylammonium bromide in ethanol-water mixtures. **Frontiers of Chemistry in China**, v. 1, n. 4, p. 438–442, 2006.

LIN, D.; LIU, N.; YANG, K.; et al. The effect of ionic strength and pH on the stability of tannic acid-facilitated carbon nanotube suspensions. **Carbon**, v. 47, n. 12, p. 2875–2882, 2009. Elsevier Ltd. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2009.06.036>>. .

LIU, D.; WEI, Y.; YAO, P.; JIANG, L. Determination of the degree of acetylation of chitosan by UV spectrophotometry using dual standards. **Carbohydrate Research**, v. 341, n. 6, p. 782–785, 2006.

LIU, F.; URBAN, M. W. Recent advances and challenges in designing stimuli-responsive polymers. **Progress in Polymer Science (Oxford)**, v. 35, n. 1–2, p. 3–23, 2010.

LIU, W. T.; YANG, Y.; SHEN, P. H.; et al. Facile and simple preparation of pH-sensitive chitosan-mesoporous silica nanoparticles for future breast cancer treatment. **Express Polymer Letters**, v. 9, n. 12, p. 1068–1075, 2015.

LIU, X.; CHENG, Y.; WANG, W.; LIU, F.; HOU, B. Application of 1D attapulgite as reservoir with benzotriazole for corrosion protection of carbon steel. **Materials Chemistry and Physics**, v. 205, p. 292–302, 2018. Elsevier B.V. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0254058417309173>>. .

M. G. S. FERREIRA, M. L. Z.; YASAKAU, J. T. AND K. A. Self-healing nanocoatings for corrosion control. **Corrosion Protection and Control Using Nanomaterials**. p.226–276, 2012. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9781845699499500150>>. .

MAASS, P.; PEISSKER, P. Corrosion and Corrosion Protection. **Handbook of Hot-Dip Galvanization**, p. 1–19, 2011. Disponível em: <[https://application.wiley-vch.de/books/sample/3527323244\\_c01.pdf](https://application.wiley-vch.de/books/sample/3527323244_c01.pdf)>. .

MAIA, F.; TEDIM, J.; LISENKOV, A. D.; et al. Silica nanocontainers for active corrosion protection. **Nanoscale**, v. 4, n. 4, p. 1287, 2012. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=c2nr11536k>>. .

MAIA, F.; YASAKAU, K. A.; CARNEIRO, J.; et al. Corrosion protection of AA2024 by sol-gel coatings modified with MBT-loaded polyurea microcapsules. **Chemical Engineering Journal**, v. 283, p. 1108–1117, 2016. Elsevier B.V. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2015.07.087>>. .

MALACARNE, M.; ANTONIOLLI, G.; BERTOLDI, D.; NARDIN, T.; LARCHER, R. Botanical origin characterisation of tannins using infrared spectroscopy. **Food Chemistry**, v. 267, p. 204–209, 2018. Elsevier Ltd. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2017.06.131>>. .

MENNUCCI, M. M.; BANCZEK, E. P.; RODRIGUES, P. R. P.; COSTA, I. Cement & Concrete Composites Evaluation of benzotriazole as corrosion inhibitor for carbon steel in simulated pore solution. **Cement and Concrete Composites**, v. 31, n. 6, p. 418–424, 2009. Elsevier Ltd. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2009.04.005>>. .

MENNUCCI, M. M.; BANCZEK, E. P.; RODRIGUES, P. R. P.; COSTA, I. Evaluation of benzotriazole as corrosion inhibitor for carbon steel in simulated pore solution. **Cement and Concrete Composites**, v. 31, n. 6, p. 418–424, 2009. Elsevier Ltd. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2009.04.005>>. .

MITTAL, A. **Guia do Aço**. 2013.

MONTEMOR, M. F. Functional and smart coatings for corrosion protection: A review of recent advances. **Surface and Coatings Technology**, v. 258, p. 17–37, 2014. Elsevier B.V. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.06.031>>. .

NAZEER, A. A.; MADKOUR, M. Potential use of smart coatings for corrosion protection of metals and alloys: A review. **Journal of Molecular Liquids**, v. 253, p. 11–22, 2018. Elsevier B.V. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.01.027>>. .

NOZAWA, K.; GAILHANOU, H.; RAISON, L.; et al. Smart control of monodisperse stöber silica particles: Effect of reactant addition rate on growth process. **Langmuir**, v. 21, n. 4, p. 1516–1523, 2005.

OLIVEIRA, F. C.; BARROS-TIMMONS, A.; LOPES-DA-SILVA, J. A. Preparation and characterization of chitosan/SiO<sub>2</sub> composite films. **J Nanosci Nanotechnol**, v. 10, n. 4, p. 2816–2825, 2010. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/20355507>>. .

OSBORNE, J. H. Observations on chromate conversion coatings from a sol-gel perspective. **Progress in Organic Coatings**, v. 41, n. 4, p. 280–286, 2001.

PANTOJA-CASTRO, M. A.; GONZÁLEZ-RODRÍGUEZ, H. Study by infrared spectroscopy and thermogravimetric analysis of Tannins and Tannic acid. **Revista latinoamericana de química**, v. 39, n. 3, p. 107–112, 2012. Disponível em: <[http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0370-59432011000200003&lng=es&nrm=iso&tlng=en](http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0370-59432011000200003&lng=es&nrm=iso&tlng=en)>. .

PANTOJA, M.; DÍAZ-BENITO, B.; VELASCO, F.; ABENOJAR, J.; DEL REAL, J. C. Analysis of hydrolysis process of  $\gamma$ -methacryloxypropyltrimethoxysilane and its influence on the formation of silane coatings on 6063 aluminum alloy. **Applied Surface Science**, v. 255, n. 12, p. 6386–6390, 2009.

PARK, S. B.; YOU, J. O.; PARK, H. Y.; HAAM, S. J.; KIM, W. S. A novel pH-sensitive membrane

from chitosan - TEOS IPN; preparation and its drug permeation characteristics. **Biomaterials**, v. 22, n. 4, p. 323–330, 2001.

PAWLAK, A.; MUCHA, M. Thermogravimetric and FTIR studies of chitosan blends. , v. 396, p. 153–166, 2003.

PEREIRA, A. V.; GARABELI, A. A.; SCHUNEMANN, G. D.; BORCK, P. C. Determination of dissociation constant (Ka) of captopril and nimesulide - analytical chemistry experiments for undergraduate pharmacy. **Química Nova**, v. 34, n. 9, p. 1656–1660, 2011.

PIRHADY TAVANDASHTI, N.; GHORBANI, M.; SHOJAEI, A.; et al. PH responsive Ce(III) loaded polyaniline nanofibers for self-healing corrosion protection of AA2024-T3. **Progress in Organic Coatings**, v. 99, p. 197–209, 2016. Elsevier B.V. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.porgcoat.2016.04.046>>. .

QIAN, B.; HOU, B.; ZHENG, M. The inhibition effect of tannic acid on mild steel corrosion in seawater wet/dry cyclic conditions. **Corrosion Science**, v. 72, p. 1–9, 2013. Elsevier Ltd. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2013.01.040>>. .

QIAN, B.; MICHAELIDIS, M.; BILTON, M.; et al. Tannic complexes coated nanocontainers for controlled release of corrosion inhibitors in self-healing coatings. **Electrochimica Acta**, v. 297, p. 1035–1041, 2019. Elsevier Ltd. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.12.062>>. .

RAVICHANDRAN, R.; NANJUNDAN, S.; RAJENDRAN, N. Effect of benzotriazole derivatives on the corrosion of brass in NaCl solutions. **Applied Surface Science**, v. 236, n. 1, p. 241–250, 2004.

RINAUDO, M. Chitin and chitosan: Properties and applications. **Prog. Polym. Sci**, v. 31, p. 603–632, 2006.

SHARIFIYAN, M. S.; SHANAGHI, A.; MORADI, H.; CHU, P. K. Effects of high concentration of Benzotriazole on corrosion behavior of nanostructured titania-alumina composite coating deposited on Al 2024 by sol-gel method. **Surface and Coatings Technology**, v. 321, p. 36–44, 2017.

SHAW, B. A.; KELLY, R. G. What is Corrosion ? , p. 24–26, 2006.

SHCHUKIN, D. G.; ZHELUDKEVICH, M.; YASAKAU, K.; et al. Layer-by-layer assembled nanocontainers for self-healing corrosion protection. **Advanced Materials**, v. 18, n. 13, p. 1672–1678, 2006.

SIGNINI, R.; CAMPANA, S. P. Características e Propriedades de Quitosanas Purificadas nas Formas Neutra, Acetato e Cloridrato. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 11, n. 2, p. 58–64, 2001.

SILVA, M. R.; SILVA, M. A. A. P. DA. Aspectos nutricionais de fitatos e taninos. **Revista de Nutrição**, v. 12, n. 1, p. 21–32, 1999.

SIMON, S. A.; DISALVO, E. A.; GAWRISCH, K.; et al. Increased adhesion between neutral lipid bilayers: interbilayer bridges formed by tannic acid. **Biophysical Journal**, v. 66, n. 6, p. 1943–1958, 1994. Elsevier. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/S0006-3495\(94\)80988-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0006-3495(94)80988-9)>. .

SINGH, L. P.; BHATTACHARYYA, S. K.; KUMAR, R.; et al. Sol-Gel processing of silica nanoparticles and their applications. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 214, p. 17–37, 2014. Elsevier B.V. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cis.2014.10.007>>. .

SKORB, E. V.; FIX, D.; ANDREEVA, D. V.; MÖHWALD, H.; SHCHUKIN, D. G. Surface-modified mesoporous SiO<sub>2</sub> containers for corrosion protection. **Advanced Functional Materials**, v. 19, n. 15, p. 2373–2379, 2009.

SOUSA, I.; MAIA, F.; SILVA, A.; et al. A novel approach for immobilization of polyhexamethylene biguanide within silica capsules. **RSC Adv.**, v. 5, n. 112, p. 92656–92663, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/C5RA17106G>>. .

SPINKS, M.; DOMINIS, A. J.; WALLACE, G. G. Electroactive conducting polymers for corrosion control. , p. 85–100, 2002.

SPIRK, S.; FINDENIG, G.; DOLISKA, A.; et al. Chitosan-silane sol-gel hybrid thin films with controllable layer thickness and morphology. **Carbohydrate Polymers**, v. 93, n. 1, p. 285–290, 2013. Elsevier Ltd. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.04.030>>. .

**Stephan Wolyneć. Técnicas eletroquímicas em corrosão – São Paulo; Editora da Universidade de São Paulo, 2003, - (acadêmica,; 49). 2003.**

TERBOJEVICH, M.; MUZZARELLI, R. A. A. **Chitosan; In: G. O. Phillips and P. A. Williams Handbook of hydrocolloids.** 2000.

TORRES, M. A.; VIEIRA, R. S.; BEPPU, M. M.; SANTANA, C. C. Produção e Caracterização de Microesferas de Quitosana Modificadas Quimicamente. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 15, n. 4, p. 306–312, 2005.

USMAN, B. J.; UMOREN, S. A.; GASEM, Z. M. Inhibition of API 5L X60 steel corrosion in CO<sub>2</sub>-saturated 3.5% NaCl solution by tannic acid and synergistic effect of KI additive. **Journal of Molecular Liquids**, v. 237, p. 146–156, 2017. Elsevier B.V. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2017.04.064>>. .

VISSER, P.; TERRY, H.; MOL, J. M. C. On the importance of irreversibility of corrosion inhibitors for active coating protection of AA2024-T3. **Corrosion Science**, v. 140, n. April, p. 272–285, 2018. Elsevier. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2018.05.037>>. .

WANG, D.; BIERWAGEN, G. P. Sol-gel coatings on metals for corrosion protection. **Progress in Organic Coatings**, v. 64, n. 4, p. 327–338, 2009.

WANG, Y.; DONG, C.; ZHANG, D.; et al. Preparation and characterization of a chitosan-based low-pH-sensitive intelligent corrosion inhibitor. , v. 22, n. 9, p. 998–1004, 2015.

WARMINSTER, L. D. Basics of Electrochemical Impedance Spectroscopy. **Application Note-Gamry Instruments**, , n. 215, p. 1–13, 1987.

**WOLYNEC, S. Técnicas eletroquímicas em corrosão – São paulo; Editora da Universidade de São Paulo, 2003, - (acadêmica,; 49). 2003.**

XU, W.; DAUB, K.; ZHANG, X.; et al. Oxide formation and conversion on carbon steel in mildly basic solutions. **Electrochimica Acta**, v. 54, n. 24, p. 5727–5738, 2009.

XU, W.; HAN, E. H.; WANG, Z. Effect of tannic acid on corrosion behavior of carbon steel in NaCl solution. **Journal of Materials Science and Technology**, v. 35, n. 1, p. 64–75, 2019. The editorial office of Journal of Materials Science & Technology. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jmst.2018.09.001>>. .

ZAJĄC, A.; HANUZA, J.; WANDAS, M.; DYMIŃSKA, L. Determination of N-acetylation degree in chitosan using Raman spectroscopy. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 134, p. 114–120, 2015.

ZEA, C.; BARRANCO-GARCÍA, R.; ALCÁNTARA, J.; et al. pH-dependent release of environmentally friendly corrosion inhibitor from mesoporous silica nanoreservoirs. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 255, p. 166–173, 2018.

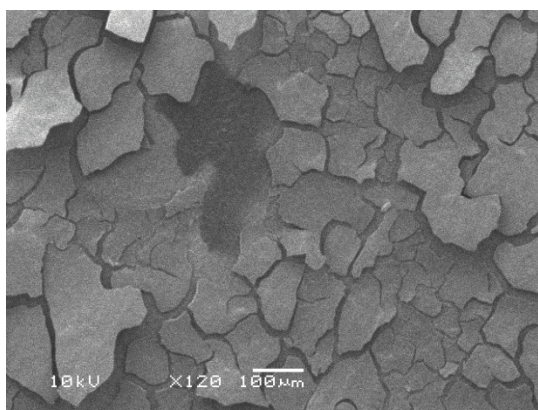
ZHAO, D.; LIU, D.; HU, Z. A smart anticorrosion coating based on hollow silica nanocapsules with inorganic salt in shells. **Journal of Coatings Technology and Research**, v. 14, n. 1, p. 85–94, 2017. Springer US.

ZHELUDKEVICH, M. L.; SHCHUKIN, D. G.; YASAKAU, K. A.; MÖHWALD, H.; FERREIRA, M. G. S. Anticorrosion coatings with self-healing effect based on nanocontainers impregnated with corrosion inhibitor. **Chemistry of Materials**, v. 19, n. 3, p. 402–411, 2007.

## APÊNDICE 1- OTIMIZAÇÃO DA SÍNTESE POR ESG

A FIGURA A1, apresenta a imagem de MEV da dispersão coloidal de sílica em solução de quitosana (1% m/v), demonstrando a formação de um filme quebradiço quando a concentração de TEOS é alta.

FIGURA A1. IMAGEM DE MEV PARA AMOSTRA DA DISPERSÃO COM 6,72 MMOL DE TEOS.

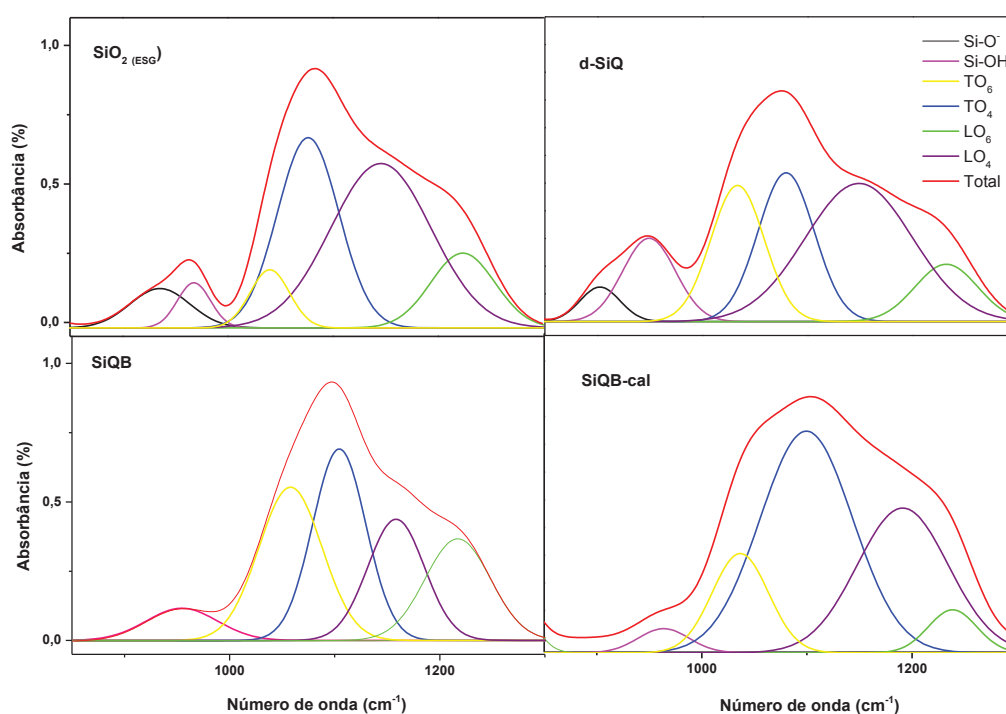


FONTE: A autora (2015).

## APÊNDICE 2- DECONVOLUÇÕES DOS ESPECTROS DE FTIR

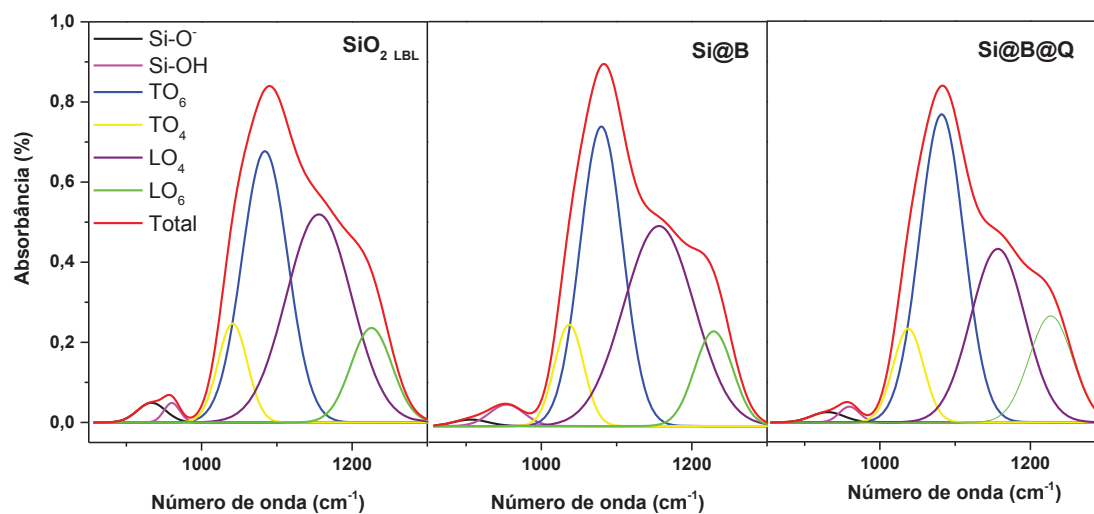
Na FIGURA A2 e TABELA A1 estão apresentados os espectros de FTIR deconvoluídos e principais dados das deconvoluções das amostras obtidas por ESG. Na FIGURA A3 e TABELA A2, estão apresentados os mesmos dados para as amostras LBL com benzotriazol.

FIGURA A2- ESPECTROS DECONVOLUÍDOS DAS AMOSTRAS  $\text{SiO}_2(\text{ESG})$ , D-SiQ, SiQ E SiQ-CAL, PREPARADAS POR ESG, COM REPRESENTAÇÃO DAS GAUSSIANAS EQUIVALENTES A CADA BANDA.



FONTE: A autora (2018).

FIGURA A3- ESPECTROS DE FTIR DAS AMOSTRAS LBL, COM AS BANDAS DE DECONVULÇÃO PARA OS MODOS LO, TO, SI-O<sup>-</sup> E SI-OH.



FONTE: A autora (2018).

TABELA A1- PRINCIPAIS DADOS DA DECONVULÇÃO DOS ESPECTROS DE FTIR, NA REGIÃO ESPECTRAL DE 1300-850 CM<sup>-1</sup>, DAS AMOSTRAS SiO<sub>2</sub>(<sub>SEG</sub>), D-SiQ, SiQ E SiQ-CAL.

| Amostra   | SiO <sub>2</sub> SEG | d-SiQ <sub>SEG</sub> | SiQB <sub>SEG</sub> | SiQB-cal |
|---|----------------------|----------------------|---------------------|----------|
| Centro da banda (cm <sup>-1</sup> )/Area (a.u.) |                      |                      |                     |          |
| Si-O <sup>-</sup>                               | 935,61               | 902,41               | 920,16              | 910      |
| A   | 10,18                | 5,95                 | -----               | ----     |
| Si-OH   | 967,95               | 949,15               | 961,74              | 963,64   |
| A   | 6,44                 | 18,94                | 9,01                | 5,29     |
| TO <sub>6</sub>                                 | 1040,16              | 1033,30              | 1057,50             | 1036,61  |
| A   | 9,87                 | 31,32                | 41,68               | 24,0516  |
| TO <sub>4</sub>                                 | 1076,66              | 1079,56              | 1104,07             | 1099,54  |
| A   | 50,33                | 35,06                | 43,90               | 88,23    |
| LO <sub>4</sub>                                 | 1145,87              | 1148,83              | 1158,27             | 1191,17  |
| A   | 71,09                | 63,81                | 29,60               | 56,77    |
| LO <sub>6</sub>                                 | 1223,84              | 1231,99              | 1217,46             | 1238,59  |
| A   | 20,68                | 15,48                | 28,60               | 8,98     |
| SiO <sub>d</sub> (%)                            | 10,94                | 16,96                | 6,15                | 2,97     |

FONTE: A autora (2018).

TABELA A2- PRINCIPAIS DADOS DA DECONVOLUÇÃO DOS ESPECTROS DE FTIR, NA REGIÃO ESPECTRAL DE 1300-850  $\text{cm}^{-1}$ , DAS AMOSTRAS  $\text{SiO}_2_{\text{LBL}}$ ,  $\text{Si@B}$  E  $\text{Si@B@Q}$ .

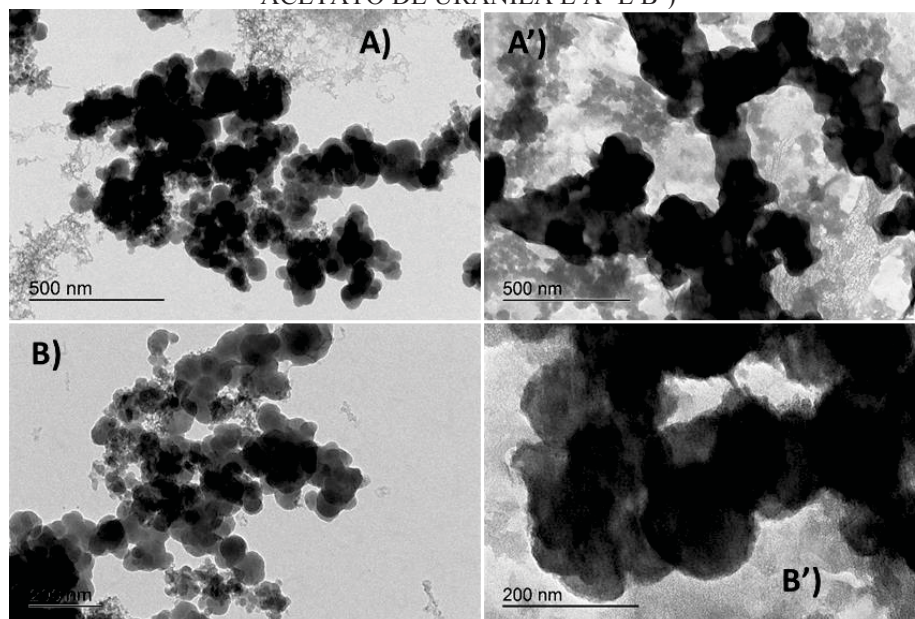
| Sample  | $\text{SiO}_2_{\text{LBL}}$ | $\text{Si@B}$ | $\text{Si@B@Q}$ |
|---|-----------------------------|---------------|-----------------|
| Centro da banda ( $\text{cm}^{-1}$ )/Area u.a.) |                             |               |                 |
| Si-O <sup>-</sup>                               | 933,40                      | 906,28        | 930,53          |
| A   | 2,32                        | 0,93          | 1,38            |
| Si-OH   | 960,40                      | 953,91        | 959,40          |
| A   | 1,30                        | 2,08          | 1,30            |
| TO <sub>6</sub>                                 | 1041,24                     | 1036,90       | 1037,78         |
| A   | 12,07                       | 12,31         | 11,07           |
| TO <sub>4</sub>                                 | 1084,143                    | 1079,78       | 1082,10         |
| A   | 51,66                       | 53,00         | 56,91           |
| LO <sub>4</sub>                                 | 1155,88                     | 1156,36       | 1156,88         |
| A   | 56,54                       | 58,60         | 55,15           |
| LO <sub>6</sub>                                 | 1225,68                     | 1229,08       | 1227,15         |
| A   | 16,15                       | 15,16         | 18,11           |
| SiO <sub>d</sub> (%)                            | 2,64                        | 2,16          | 1,90            |

FONTE: A autora (2018).

### APÊNDICE 3 – IMAGENS DE MET DAS AMOSTRAS ESG

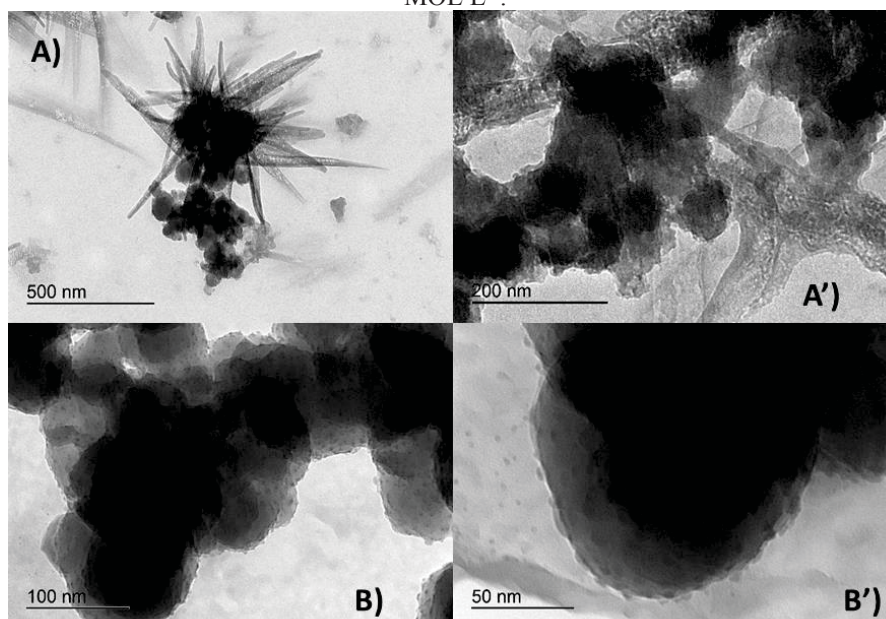
As FIGURAS A4 e A5, apresentam as imagens de MET para a amostra SiQB, com acetato de uranila para auxiliar na localização do polímero e com a elevação do pH, para observar possíveis modificações morfológicas, respectivamente.

FIGURA A4- IMAGENS DE MET DAS CÁPSULAS SIQB SEM ACETATO DE URANILA A E B) E COM ACETATO DE URANILA E A' E B')



FONTE: A autora (2018).

FIGURA A5- IMAGENS DE MET PARA AS CÁPSULAS SIQB EM PH 8,5 ALTERADO COM NAOH 0,1 MOL L<sup>-1</sup>.

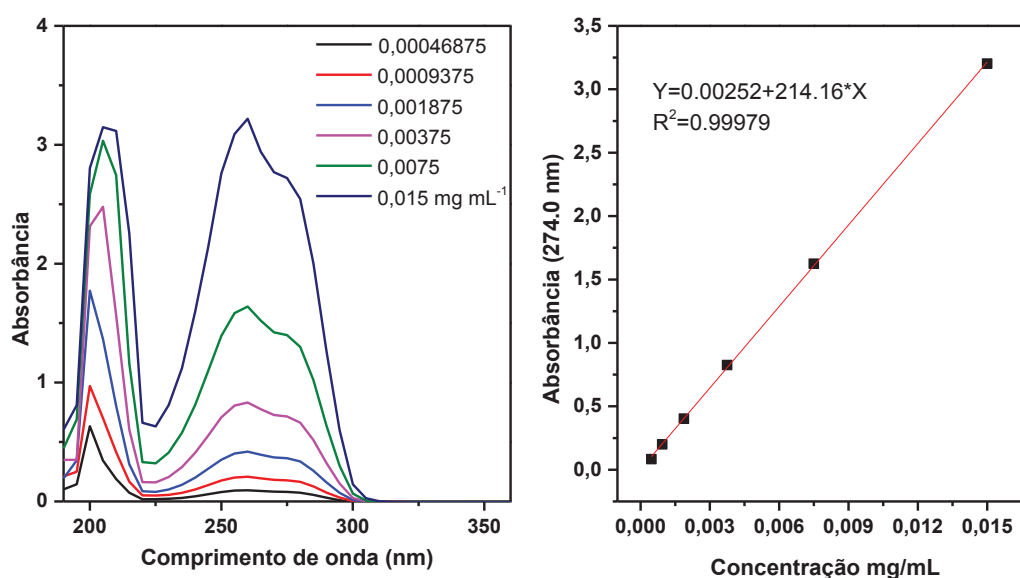


FONTE: A autora (2018).

#### APÊNDICE 4 - CURVAS ANALÍTICAS PARA BZT E AT

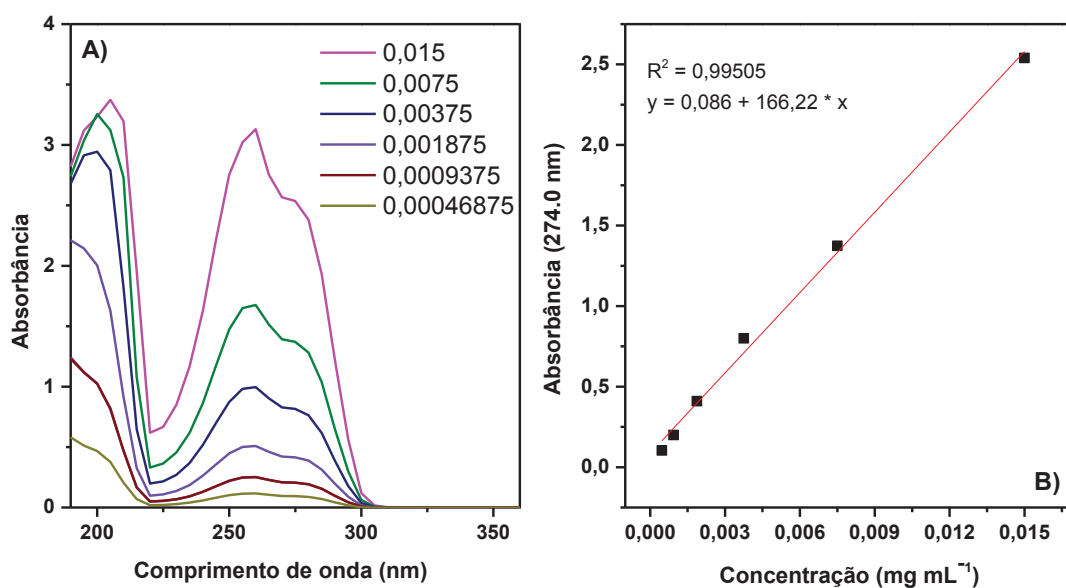
As FIGURAS A6, A7 e A8 apresentam os espectros de absorção do benzotriazol na região do UV visível e a FIGURA A9 apresenta os espectros para o ácido tânico. Todos os espectros com diferentes concentrações em uma varredura de 190 a 350 nm e a respectiva curva analítica no comprimento de absorção máxima, 274,0 nm para o BZT e 275,0 nm para o AT.

FIGURA A6- ESPECTRO DE ABSORÇÃO UV-VIS DO A) BENZOTRIAZOL COM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES EM MEIO ÁCIDO E B) A CURVA ANALÍTICA NA ABSORÇÃO MÁXIMA EM 274,0 nm.



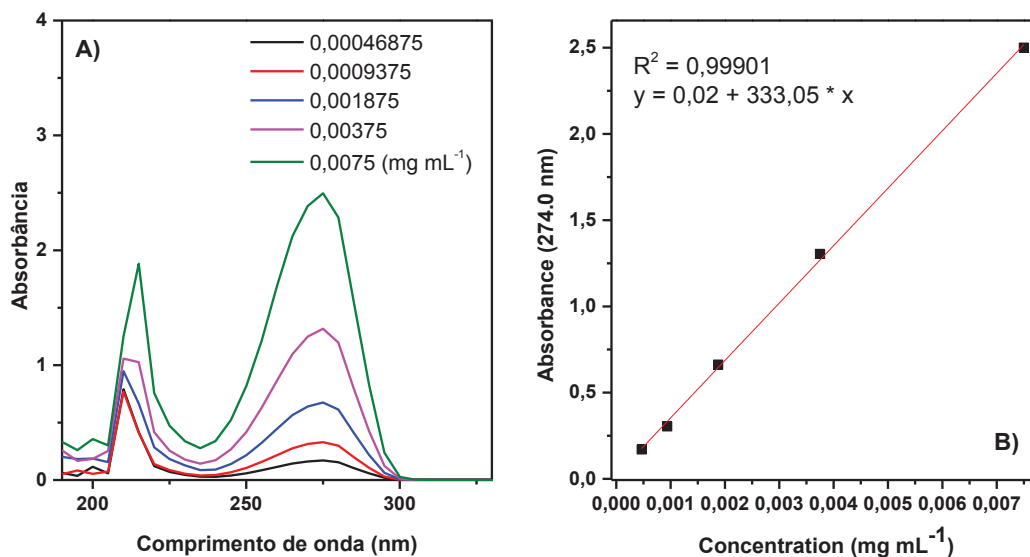
FONTE: A autora (2017).

FIGURA A7- ESPECTRO DE ABSORÇÃO UV DO BENZOTRIAZOL COM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES EM MEIO NEUTRO A) E CURVA ANALÍTICA NO MÁXIMO DE ABSORÇÃO EM 274,0 NM B).



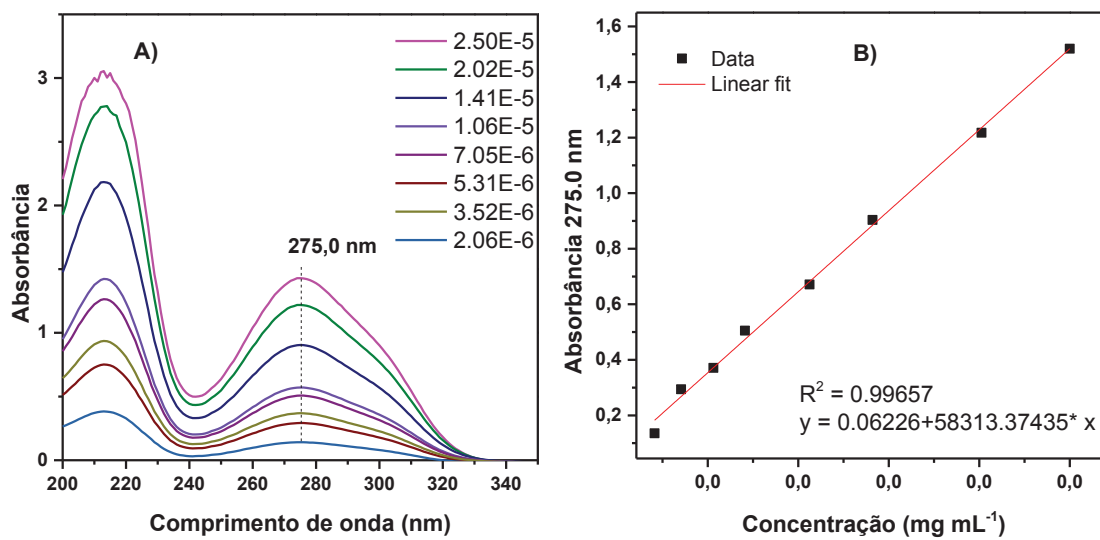
FONTE: A autora (2017).

FIGURA A8 - ESPECTRO DE ABSORÇÃO UV DO BZT COM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES EM MEIO BÁSICO A) E A CURVA ANALÍTICA COM MÁXIMO DE ABSORÇÃO EM 274,0 nm B).



FONTE: A autora (2017).

FIGURA A9 - ESPECTRO DE ABSORÇÃO UV DO AT COM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES A) E A CURVA ANALÍTICA COM MÁXIMO DE ABSORÇÃO EM 275,0 nm B).



FONTE: A autora (2018).