

UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE
PÓLO UNIVERSITÁRIO DE VOLTA REDONDA
ESCOLA DE ENGENHARIA INDUSTRIAL METALÚRGICA DE VOLTA REDONDA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA METALÚRGICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

NYKOLLE FABIANE CAMILO FERNANDES

**CAMADAS NANOESTRUTURADAS DE
POLIELETRÓLITOS INCORPORADAS
COM INIBIDOR DE CORROSÃO**

ORIENTADORA: LETÍCIA VITORAZI

CO-ORIENTADORA: TATIANA DAS CHAGAS ALMEIDA

UNIVERSIDADE
FEDERAL
FLUMINENSE

VOLTA REDONDA

2023

NYKOLLE FABIANE CAMILO FERNANDES

**CAMADAS NANOESTRUTURADAS DE POLIELETRÓLITOS INCORPORADAS
COM INIBIDOR DE CORROSÃO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica da Universidade Federal Fluminense, como requisito final para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Metalúrgica.

Área de concentração: Processamento e Caracterização de Materiais.

ORIENTADORA: LETÍCIA VITORAZI, D. Sc.
CO-ORIENTADORA: TATIANA DAS CHAGAS ALMEIDA, D. Sc.

VOLTA REDONDA
2023

Ficha catalográfica automática - SDC/BEM
Gerada com informações fornecidas pelo autor

F363c Fernandes, Nykolle Fabiane Camilo
 Camadas nanoestruturadas de polieletrólitos incorporadas
 com inibidor de corrosão / Nykolle Fabiane Camilo Fernandes. -
 2023.
 79 f.: il.

 Orientador: Letícia Vitorazi.
 Coorientador: Tatiana das Chagas Almeida.
 Dissertação (mestrado)-Universidade Federal Fluminense,
 Escola de Engenharia Industrial e Metalúrgica de Volta
 Redonda, Volta Redonda, 2023.

 1. Polieletrólitos. 2. Layer-by-layer. 3. Inibidores de
 corrosão. 4. Revestimentos inteligentes. 5. Produção
 intelectual. I. Vitorazi, Letícia, orientadora. II. Almeida,
 Tatiana das Chagas, coorientadora. III. Universidade Federal
 Fluminense. Escola de Engenharia Industrial e Metalúrgica de
 Volta Redonda. IV. Título.

CDD - XXX

Bibliotecário responsável: Debora do Nascimento - CRB7/6368

NYKOLLE FABIANE CAMILO FERNANDES

CAMADAS NANOESTRUTURADAS DE POLIELETRÓLITOS INCORPORADAS COM INIBIDOR DE CORROSÃO

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica da Universidade Federal Fluminense, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Metalúrgica. Área de concentração: Processamento e Caracterização de Materiais.

Aprovada em 29 de novembro de 2023.

Documento assinado digitalmente
 LETICIA VITORAZI
Data: 31/01/2024 09:13:50-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Profa. Dra. Letícia Vitorazi - Orientadora (UFF)

Documento assinado digitalmente
 TATIANA DAS CHAGAS ALMEIDA
Data: 05/02/2024 18:49:47-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Profa. Dra. Tatiana das Chagas Almeida – Co-orientadora (UFF)

Documento assinado digitalmente
 VANESSA DE FREITAS CUNHA LINS
Data: 31/01/2024 10:40:02-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Profa. Dra. Vanessa de Freitas Cunha Lins (UFMG)

Documento assinado digitalmente
 ELIVELTON ALVES FERREIRA
Data: 31/01/2024 09:47:27-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Elivelton Alves Ferreira (UFF)

VOLTA REDONDA
2023

***“Consagre ao Senhor tudo o que
você faz, e os seus planos serão
bem-sucedidos.”***

Provérbios 16:3

Dedico esta dissertação de mestrado às pessoas que sempre me incentivaram e apoiaram em todos os momentos da minha vida, minha família, meu esposo, em especial meu irmão, que mesmo diante das adversidades da vida, nunca me deixou desistir.

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, a Deus, que me deu a oportunidade e forneceu forças para superar todos os desafios, permitindo que minhas realizações fossem alcançadas.

Agradeço meus pais, Sara e Antonio, meus irmãos, Danyelle e Juninho, por estarem ao meu lado e me apoiar sempre que precisei. E minha sobrinha, Helena, por ser como é.

Ao meu esposo, Samuel, que sem ele, jamais teria conquistado esse sonho. Ao meu suporte emocional, Ruga. Meus sogros, Magali e Marco, por compreenderem quando não pude visitá-los nos finais de semana devido aos ensaios em andamento.

As minhas orientadoras Letícia Vitorazi e Tatiana Chagas, pela amizade, dedicação nessa caminhada, por compartilharem seus conhecimentos e me incentivado a superar os desafios que surgiram ao longo do caminho.

Aos meus queridos amigos, em especial Isabella Leite que me acompanhou e compartilhou conhecimento em todas as etapas dessa pesquisa. A Nathália Neves por compartilhar seus conhecimentos e ajuda nas aulas. Sem eles, essa, e tantas outras etapas da minha vida não seriam tão felizes.

Agradeço aos técnicos e colegas de laboratório por toda a ajuda na realização dos ensaios e pela compreensão durante os momentos que me ausentei para cuidar do meu irmão. Em especial, agradeço ao Bonifácio que nunca hesitou em me ajudar durante esse trabalho. Sem vocês eu não teria conseguido chegar ao fim dessa dissertação.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa de mestrado concedida.

A todos que de alguma forma estiveram presentes me dando apoio para realização deste trabalho.

Meus sinceros agradecimentos.

RESUMO

Polieletrólitos podem ser usados no desenvolvimento de revestimentos inteligentes, contudo, para uma futura aplicação tecnológica estudos fundamentais são necessários. A incorporação de inibidores de corrosão nas camadas de polieletrólitos via *layer-by-layer* (LbL) pode ser profícuo para a criação de filmes inteligentes anticorrosivos. A utilização de polieletrólitos fracos, passíveis de modificação no grau de ionização, pode gerar materiais responsivos a variação de pH. Neste trabalho foi incorporado o agente anticorrosivo, imidazol, em camadas nanoestruturadas de polieletrólitos poli(cloreto de dialildimetilamônio), PDADMAC e alginato de sódio para a construção de revestimento inteligente camada por camada (LbL-Imi). Os filmes foram construídos em substrato de silício com quatro camadas de PDADMAC (polieletrólito catiônico), duas camadas de alginato de sódio (polieletrólito aniônico) e duas camadas de imidazol. Medidas de potencial zeta do imidazol indicaram a ordem de incorporação nas camadas. A liberação do imidazol do LbL-Imi foi avaliada a partir dos substratos revestidos em contato com soluções em diferentes valores de pH e na presença de solução salina de cloreto de sódio (NaCl). Observou-se que no revestimento inteligente construído a partir do PDADMAC e alginato de sódio, a quantidade de imidazol liberada foi maior nos meios corrosivos com os valores de pH 2,8 e 10. A eficiência anticorrosiva indireta do LbL-Imi foi verificada através de estudos de perda de massa de amostras de aço carbono SAE 1015 imersos em diferentes meios corrosivos. Esses estudos indicaram uma proteção de 68% do aço carbono.

Palavras-chave: Polieletrólitos, *Layer-by-layer*, Inibidores de corrosão, Revestimentos inteligentes.

ABSTRACT

Polyelectrolytes can be used to develop smart coatings; however, fundamental studies are necessary for future technological applications. Incorporating corrosion inhibitors into polyelectrolyte layers via layer-by-layer (LbL) can help create smart anticorrosive films. Weak polyelectrolytes, capable of modifying the degree of ionization, can generate materials responsive to pH variations. In this work, the anti-corrosive agent, imidazole, was incorporated into nanostructured layers of polyelectrolytes poly(diallyldimethylammonium chloride), PDADMAC, and sodium alginate for the construction of a smart coating via layer-by-layer (LbL-Imi). The films were built on a silicon substrate with four layers of PDADMAC (cationic polyelectrolyte), two layers of sodium alginate (anionic polyelectrolyte), and two layers of imidazole. Measurements of imidazole zeta potential indicated the order of incorporation into the layers. The release of imidazole from LbL-Imi was evaluated from coated substrates in contact with solutions at different pH values and in the presence of sodium chloride (NaCl) saline solution. In the smart coating constructed from PDADMAC and sodium alginate, the amount of imidazole released was greater in corrosive media with pH values of 2.8 and 10. The indirect anticorrosive efficiency of LbL-Imi was verified through mass loss studies of SAE 1015 carbon steel samples immersed in different corrosive media. These studies indicated 68% protection of carbon steel.

Keywords: Polyelectrolytes, Layer-by-layer, Corrosion inhibitors, Smart coatings.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação esquemática do funcionamento dos a) revestimentos tradicionais e b) dos revestimentos inteligentes com ação de autocura.....	20
Figura 2 - Desenho esquemático de uma nanocápsula.	22
Figura 3 - Representação esquemática da formação de PEC através da mistura de soluções de policátions e poliânions. As esferas verdes e vermelhas representam os cátions e ânions, respectivamente.	23
Figura 4 - Representação esquemática da obtenção de estrutura de multicamadas pela técnica LbL.....	25
Figura 5 - Esquema da construção de filmes sobre um substrato plano por imersão.	26
Figura 6 - Crescimento de filmes poliméricos através da técnica camada por camada sobre um substrato plano.....	26
Figura 7 - Esquema da construção de filmes sobre uma partícula por imersão usando centrifugação entre as etapas.....	27
Figura 8 - Esquema da construção de filmes por pulverização.	28
Figura 9 - Esquema de liberação, em função da variação de pH, em uma nanocápsula formada por sistema de polieletrólitos multicamadas PAH/PMA.	30
Figura 10 - Nanocápsula de PSS/PAH em meio de pH 3,5 (esquerda) e pH 12 (direita).	30
Figura 11 - Teste de corrosão de amostras de aço carbono (I) revestido apenas com epóxi comercial e (II) revestido com epóxi incorporado com partícula inteligente.	32
Figura 12 - Estrutura do poli(cloreto de dialildimetilamônio).....	32
Figura 13 - Estrutura química do monômero do alginato de sódio.	33
Figura 14 - Estrutura molecular do imidazol.	36
Figura 15 - Esquema de funcionamento do AFM.	40
Figura 16 - Esquema do seccionamento óptico do microscópio confocal.....	40
Figura 17 - Fluxograma das etapas envolvidas no desenvolvimento do trabalho.	44
Figura 18 - Esquema de deposição das multicamadas de polieletrólitos (20 mmol L ⁻¹) contendo imidazol (0,5 mol L ⁻¹).....	48
Figura 19 – Curva de absorção no UV-Vis de alíquotas de solução aquosa em contato com solução de imidazol em membrana de celulose ao longo do tempo (10min-19h) e de solução a 0,1 mol L ⁻¹	50
Figura 20 - Distribuição dos corpos de prova imersos a) solução branco e b) solução com o substrato de silício revestido com LBL-Imi.	53
Figura 21 -Potencial zeta para amostras de imidazol a 20 m mol L ⁻¹ na faixa de pH de 2 - 10.....	54
Figura 22 - a) Espectros de absorbância obtidos através da espectroscopia na região de UV-Vis de solução aquosa de imidazol na faixa de 1 a 10 m mol L ⁻¹ e região de comprimento de onda de 200< λ <240 nm. b) regressão linear para dados de absorbância versus concentração para λ 213 e 227 nm.....	56
Figura 23 – Topografia representativa do filme de polieletrólitos crescidos sob substrato de silício em pH 10 contendo 8 camadas via microscopia confocal; a) representação 3D e b) representação 2D dos filmes de PDADMAC e alginato de sódio; c) representação 3D e d) representação 2D dos filmes de PDADMAC e alginato de sódio com camadas de imidazol.....	57
Figura 24 - Topografia representativa do filme de polieletrólitos crescidos sob substrato de silício em pH 10 contendo 8 camadas via AFM; a) representação 3D e b) representação 2D dos filmes de PDADMAC e alginato de sódio; c) representação 3D	

e d) representação 2D dos filmes de PDADMAC e alginato de sódio com camadas de imidazol.....	58
Figura 25 - Estudo de liberação em soluções HCl e NaOH.....	59
Figura 26 - Estudo de liberação do imidazol em solução de NaCl a 0,6 mol L ⁻¹ ou 3,5%.	60
Figura 27 - Quantidade máxima de inibidor liberada.	61
Figura 28 - Aspecto do aço carbono 1015 após o lixamento, antes do ensaio de imersão.	62
Figura 29 – Perda de massa do aço carbono 1015 em soluções com e sem a presença do revestimento inteligente.	63
Figura 30 - Monitoramento do pH das diferentes soluções de imersão, a) solução com revestimento inteligente com correção de pH a cada 24 horas, b) solução branco com correção de pH a cada 24 horas e c) solução com revestimento inteligente sem correção de pH e imidazol 0,01 mol L ⁻¹	64
Figura 31 – Aspectos visuais dos corpos de prova após o ensaio de imersão. a) CP em solução “branco”, b) CP em solução com imidazol, c) CP em solução com LbL-Imi sem correção de pH e d) CP em solução com LbL-Imi com correção de pH.	66
Figura 32 - Aspectos visuais dos corpos de prova após imersão em solução decapante. a) CP em solução “branco”, b) CP em solução com imidazol, c) CP em solução com LbL-Imi sem correção de pH e d) CP em solução com LbL-Imi com correção de pH.	67
Figura 33 - Imagem de microscopia confocal após 5 dias de ensaio de imersão para aço carbono em solução branco. a) Topografia, b) Topografia 3D e c) Profundidade de corrosão localizada representativa.	68
Figura 34 - Imagem de microscopia confocal após 5 dias de ensaio de imersão para aço carbono em solução contendo LbL-Imi. a) Topografia, b) Topografia 3D.....	69

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Taxa de corrosão do aço carbono e eficiência do imidazol e seus derivados em solução de ácido clorídrico.	37
Tabela 2 - Perda de massa do aço carbono e eficiência do imidazol e seus derivados em solução de 3,5 % de NaCl.	37
Tabela 3 - Classificação da corrosividade.	41
Tabela 4 - Classificação do Aço Carbono 1015.....	43
Tabela 5 - Soluções para os ensaios de perda de massa.	44
Tabela 6 - Valores da absorbância no comprimento de onda de 224 nm e concentração para o estudo de permeação do imidazol pela membrana de celulose.	51
Tabela 7 - Condições de estudo na liberação de imidazol de camadas de polieletrólitos em substrato de silício.	52
Tabela 8 - Monitoramento do pH da solução ácida de HCl com liberação de imidazol. .	62
Tabela 9 - Eficiência de inibição anticorrosiva das soluções utilizadas nos ensaios de perda de massa.	65

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

A	Área
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AFM	Microscopia de força atômica
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
BZT	Benzotriazol
CEPEL	Centro de Pesquisas de Energia Elétrica
Cl ⁻	Íon cloreto
cm	Centímetro
ft	<i>Feet</i>
g	Grama
h	Hora
H ₂ O ₂	Peróxido de hidrogênio
H ₂ SO ₄	Ácido sulfúrico
KHz	Quilo-Hertz
KOH	Hidróxido de potássio
HCl	Ácido clorídrico
LbL	<i>Layer-by-layer</i>
mL	Mililitro
mm	Milímetro
mol	Mol
Mw	Massa molar média ponderada pela massa
mV	Milivolt
NaCl	Cloreto de sódio
NaOH	Hidróxido de sódio
NBR	Norma Brasileira
NH ₄ OH	Hidróxido de amônio
nm	Nanômetro
np	Nanopartícula
PAH	Poli (cloridrato de alilamina)
PDADMAC	Poli (cloreto de dialildimetilamônio)
PE	Polieletrólito
PEC	Polieletrólito complexo

PEI	Poli(etileno)imina
PEM	Multicamadas de polieletrólitos
PMA	Poli (ácido metacrílico)
PS	Poliestireno
PSS	Poliestireno sulfonado
PZ	Potencial zeta
s	Segundo
SAE	<i>Society of Automotive Engineers</i>
SDS	Sulfonato de sódio
Si	Silício
t	Tempo
TC	Taxa de corrosão
UV	Ultravioleta
Vis	Visível
W	Perda de massa
Z	Razão de carga
ε	Eficiência anticorrosiva
μm	Micrômetro
ρ	Densidade

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	17
2. OBJETIVOS	19
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
3.1. Revestimento inteligente	20
3.2. Polieletrólitos	22
3.2.1. Polieletrólitos complexos	23
3.2.1.1. Multacamadas de polieletrólitos e deposição camada por camada	24
3.2.1.1.1. Deposição por imersão	25
3.2.1.1.2. Aspersão	27
3.2.2. Polieletrólitos sensíveis ao pH	28
3.2.3. Blindagem eletrostática através de Cl^-	31
3.2.4. Poli (cloreto de dialildimetilamônio) - PDADMAC	32
3.2.5. Alginato de sódio	33
3.3. Inibidores	34
3.4. Imidazol	36
3.5. Técnicas de caracterização	38
3.5.1. Potencial zeta	38
3.5.2. Espectroscopia UV-Vis	39
3.5.3. Caracterização dos filmes	39
3.5.3.1. Microscopia de força atômica (AFM)	39
3.5.3.2. Microscopia confocal	40
3.6. Ensaio de perda de massa	41
4. MATERIAIS E MÉTODOS	43
4.1. Materiais e equipamentos	43
4.2. Métodos	44
4.2.1. Preparo de soluções	45
4.2.2. Caracterização das soluções	45
4.2.2.1. Potencial zeta	45
4.2.2.2. Determinação de curva de calibração para o imidazol via espectroscopia	46
4.2.3. Preparo dos revestimentos via deposição camada por camada	46
4.2.3.1. Procedimento de limpeza dos substratos de silício	46
4.2.3.2. Aplicação do revestimento nos substratos	47
4.2.4. Caracterização dos revestimentos via microscopia confocal e microscopia de força atômica (AFM)	48
4.2.5. Estudo de liberação	49
4.2.5.1. Estudo preliminar do efeito da membrana de celulose na permeação de imidazol	49
4.2.5.2. Efeito do pH da solução e força iônica na liberação do imidazol das camadas nanoestruturadas de polieletrólitos em substrato de silício	51
4.2.6. Ensaios de perda de massa	52
4.2.6.1.1. Caracterização dos corpos de prova via microscopia confocal e estereomicroscopia	53
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	54
5.1. Potencial zeta	54
5.2. Espectroscopia no ultravioleta visível (UV-Vis)	55
5.2.1. Curvas de calibração do inibidor	55
5.2.2. Aplicação do revestimento nos substratos e caracterização via microscopia confocal e microscopia de força atômica (AFM)	56
5.2.2.1. Microscopia confocal	57

5.2.2.2. Microscopia de força atômica (AFM)	58
5.2.3. Estudo de liberação.....	59
5.3. Estudos de eficiência de corrosão.....	62
5.3.1. Ensaio de perda de massa.....	62
5.3.2. Análise da topografia dos corpos de prova antes e após ao ensaio de imersão.....	65
6. CONCLUSÕES.....	70
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	72

1. INTRODUÇÃO

A corrosão de metais e ligas metálicas é um problema global, que causa grande perda de materiais e prejuízos financeiros, que aumentam a cada ano (COSTA *et al.*, 2021; LIU *et al.*, 2012). Segundo a *NACE Impact Report* (2016), o prejuízo causado pela corrosão é estimado em 2,5 trilhões de dólares por ano, com um aumento de quase 3,4% ao ano desde 2013 (VARNEY *et al.*, 2016).

Inibidores são frequentemente utilizados na proteção contra a corrosão em diferentes segmentos da indústria. Contudo, a preocupação com o meio ambiente, bem como, com a segurança/saúde, tem tornado os inibidores ecologicamente corretos mais atraentes. Neste contexto, o imidazol tem sido utilizado como um inibidor com baixa toxicidade e degradabilidade mais adequada. Adicionalmente, o imidazol e seus derivados apresentam considerável proteção contra a corrosão, em meio ácido e meio de cloreto de sódio (NaCl) para diferentes aços, em concentração de 0,01 mol L⁻¹ apresentam proteção maior que 90% para o aço carbono (COSTA *et al.*, 2021; DOS SANTOS DE MACEDO *et al.*, 2020).

A busca por materiais que sejam capazes de aprimorar os sistemas de proteção contra a corrosão é relevante, principalmente para as variadas demandas industriais (SKORB *et al.*, 2009). Neste sentido, os revestimentos inteligentes, ou *smart coatings*, podem promover proteção adicional a proteção via mecanismo de barreira, normalmente alcançada através do uso dos revestimentos tradicionais (SKORB *et al.*, 2009). Adicionalmente, inibidores podem ser incorporados a revestimentos inteligentes de maneira a se direcionar os materiais responsivos para atuarem na proteção à corrosão (IZQUIERDO *et al.*, 2005).

Dentre outras possibilidades, revestimentos inteligentes podem ser confeccionados através da associação de polieletrólitos (DENUZIERE *et al.*, 1998; SHEN *et al.*, 2009) via técnica de deposição camada por camada, *layer-by-layer* (LbL), resultando em filmes nanoestruturados, em múltiplas camadas (IZQUIERDO *et al.*, 2005). Entre essas múltiplas camadas pode-se encapsular moléculas anticorrosivas, de forma a se obter sistemas que, adicionalmente, respondem a estímulos específicos (SAUVANT-MOYNOT; GONZALEZ; KITTEL, 2008). Esses sistemas podem atuar de maneira involuntária, promovendo a conservação das superfícies metálicas, sem a necessidade constante de interferência humana nos cuidados de proteção da superfície (ISMAIL *et al.*, 2023; MONTEMOR, 2014).

Contudo, deve-se conhecer a natureza química de cada polieletrólito para a confecção adequada do revestimento em multicamadas. Por exemplo, variações de pH podem ser estímulos para revestimentos inteligentes constituídos por polieletrólitos fracos, cujo grau de ionização depende do pH do meio, sofrerem alterações estruturais. Essas modificações

estruturais que acontecem com a influência do pH pode facilitar a liberação do inibidor em determinadas condições que devem ser bem conhecidas e direcionadas para aumentarem a proteção de substratos, nesse caso, os metálicos (LIU; URBAN, 2010; SCHMALJOHANN, 2006).

O alginato de sódio é um polieletrólito fraco, com pK_a na faixa de 3,2 – 4, aniônico (DOS SANTOS DE MACEDO et al., 2020; QIN et al., 2012), consequentemente um polieletrólito sensível às variações de pH. Esse polieletrólito vem sendo utilizado no grupo de pesquisa na fabricação de filmes finos nanoestruturados com o polieletrólito catiônico, forte, denominado poli(cloreto de dialildimetilamônio), PDADMAC (DOS SANTOS DE MACEDO et al., 2020). O PDADMAC é amplamente utilizado como coagulante no tratamento de efluentes líquidos com alta ação antibacteriana, além de ser atóxico, possui baixo custo (KIM et al., 2003).

Visto a grande importância em desenvolver métodos que combatam o processo de corrosão e as crescentes pesquisas de revestimentos inteligentes, o presente estudo, tem como objetivo desenvolver um filme nanoestruturado inteligente e anticorrosivo. O trabalho visou aprimorar estudos fundamentais previamente desenvolvidos no grupo, envolvendo os polieletrólitos de cargas opostas PDADMAC e alginato de sódio. O diferencial foi a incorporação do agente anticorrosivo imidazol, entre as camadas desses polieletrólitos, a caracterização do perfil de liberação do anticorrosivo com as variáveis do meio e a análise da eficiência de inibição a corrosão de forma indireta, pelos estudos envolvendo ensaios de perda de massa de aço carbono.

2. OBJETIVOS

Este trabalho visou como objetivo geral estudar a incorporação e liberação do inibidor de corrosão imidazol do filme nanoestruturado confeccionado através da associação dos polieletrólitos de cargas opostas PDADMAC e alginato de sódio. Além disso, este trabalho analisou a eficiência de inibição da corrosão de um aço carbono gerada pela liberação do imidazol a partir do revestimento inteligente (LbL-Imi). Esse entendimento permitiu uma compreensão de cunho fundamental dos revestimentos multicamadas dopadas com inibidores de corrosão, relevantes para uma futura aplicação tecnológica. Como objetivos específicos, têm-se:

- Desenvolver uma metodologia de preparo das camadas alternadas entre os polieletrólitos e o inibidor sobre substratos de silício.
- Estudar a liberação do imidazol a partir do revestimento inteligente (LbL-Imi) em diferentes meios corrosivos.
- Avaliar a eficiência anticorrosiva do revestimento inteligente (LbL-Imi) através de ensaios de imersão e perda de massa.

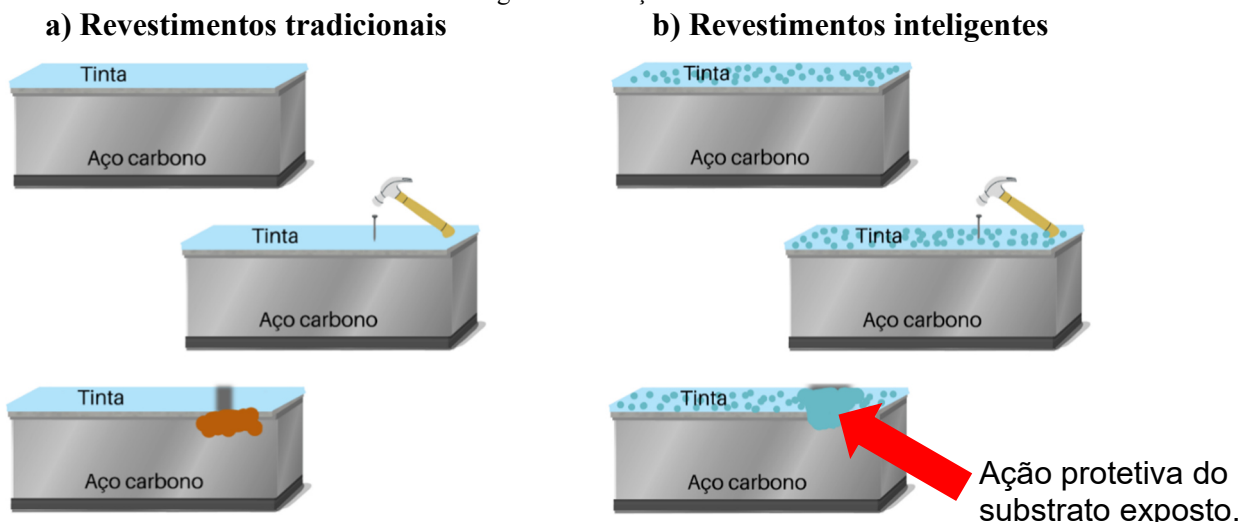
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Revestimento inteligente

Os revestimentos inteligentes, do termo em inglês *smart coatings*, vêm se destacando devido às propriedades adicionais que apresentam em relação aos revestimentos tradicionais (SAUVANT-MOYNOT; GONZALEZ; KITTEL, 2008). Os revestimentos tradicionais protegem o substrato metálico por meio da barreira física entre a superfície metálica e o ambiente corrosivo. Já os revestimentos inteligentes, além da barreira física, podem atuar na liberação de substâncias como inibidores de corrosão (SAUVANT-MOYNOT; GONZALEZ; KITTEL, 2008), bem como, ser do tipo auto reparável, apresentando a capacidade de autocura ou de auto reparação. Neste caso, o revestimento é capaz de reagir espontaneamente a gatilhos causados por pequenos defeitos mecânicos e se autorrecuperar (ABU-THABIT; HAMDY, 2016; HUGHES *et al.*, 2010).

A Figura 1 mostra uma representação esquemática comparativa entre um revestimento tradicional, por barreira, e um revestimento inteligente, de forma ativa. A degradação do material metálico protegido com revestimento tradicional se inicia com o surgimento de um dano mecânico, que leva a exposição do substrato metálico ao meio. Há a perda de adesão do revestimento, ocorre permeabilidade, acúmulo de água e íons na interface metal/revestimento, ocasionando o processo de corrosão (SKORB *et al.*, 2009). No caso do revestimento inteligente, quando um dano ocorre no mesmo, este pode se autorregenerar e promover proteção do substrato, ao menos de forma temporária até que o dano seja identificado pela equipe de inspeção (ISMAIL *et al.*, 2023; MONTEMOR, 2014).

Figura 1 - Representação esquemática do funcionamento dos a) revestimentos tradicionais e b) dos revestimentos inteligentes com ação de autocura.



Fonte: Autora (2023).

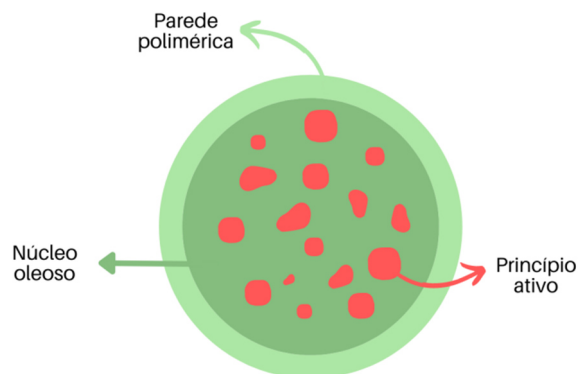
Além de impedir a permeação de agentes corrosivos até o substrato, devido a capacidade de autocura, os revestimentos inteligentes também podem possuir proteção ativa adicional. Quando a estes são incorporadas moléculas inibidoras de corrosão que podem ser liberadas quando expostas a gatilhos como a variação de pH, força iônica, luz e temperatura, os mesmos atuam com proteção anticorrosiva (ABU-THABIT; HAMDY, 2016; ISMAIL *et al.*, 2023; SKORB *et al.*, 2009).

Os revestimentos inteligentes podem ser desenvolvidos a partir de diferentes materiais (HUGHES *et al.*, 2010). Um exemplo desses materiais são as argilas, os hidróxidos duplos lamelares. Estes são capazes de adsorver inibidores de corrosão, entre suas lamelas, e liberá-los de forma controlada, em meio contendo íons cloreto. Além disso, possuem a característica de troca iônica, atuando na adsorção de íons cloreto do meio durante a liberação do inibidor (BENDINELLI *et al.*, 2019; HUGHES *et al.*, 2010). Adicionalmente, nanopartículas (NPs) são comumente utilizadas nos revestimentos inteligentes. Um exemplo é a incorporação de inibidores em NP encapsuladas via polieletrólitos (PE). Esse sistema pode ser adicionado a tinta epóxi e o sistema composto de NP/inibidor/PE pode ser chamado de nano, microcápsula ou partícula inteligente (CHEN *et al.*, 2020).

Sistemas ativos podem compreender sistemas transportadores de materiais que funcionam como reservatórios, que armazenam um princípio ativo, até que sejam estimulados e, portanto, liberados. Os transportadores convencionais podem incluir cápsulas poliméricas, partículas porosas e ocas, nanotubos, argilas e uma grande variedade de partículas inorgânicas ou sintéticas (ALIBAKHSHI *et al.*, 2017; MONTEMOR, 2014; SAJI, V. S.; COOK, R. M., 2016; TIWARI; HIHARA; RAWLINS, 2015).

A Figura 2 apresenta um desenho esquemático de uma nanocápsula de material polimérico contendo um núcleo hidrofóbico capaz de solubilizar um princípio ativo (moléculas inibidoras de corrosão). Quando utilizados em revestimentos, por exemplo epóxi, é fundamental que haja compatibilidade entre o princípio ativo e a matriz da partícula. Esses sistemas ativos podem promover uma lenta e prolongada liberação do material ativo encapsulado. Os componentes da parede, polimérica, ao identificarem mudanças específicas nos arredores da região atacada respondem com a liberação das substâncias inibidoras presentes nas nanocápsulas, a fim de proteger o substrato revestido (SHCHUKIN; MÖHWALD, 2007).

Figura 2 - Desenho esquemático de uma nanocápsula.



Fonte: Autora (2023).

3.2. Polieletrólitos

Os polieletrólitos (PE) são polímeros, macromoléculas, que apresentam grupos ionizáveis (catiônicos, aniônicos ou zwitteriônicos) ao longo de sua cadeia (DENUZIERE *et al.*, 1998; SHEN *et al.*, 2009). Podem ser de origem natural, como o alginato de sódio, ou sintéticos, como o PDADMAC (poli (cloreto de dialildimetilamônio)). Quando dissolvidos em solventes polares, formam uma cadeia carregada positivamente ou negativamente, podendo obter diversas densidades de carga ao longo da sua cadeia, a depender da natureza do mesmo (DAUTZENBERG, 1997).

Em soluções, esses grupos ionizados e os contra-íons permitem interações eletrostáticas que fornecem propriedades específicas (DOBRYNIN; RUBINSTEIN, 2005; ZAN *et al.*, 2012). Uma dessas propriedades seria a presença de contra-íons que proporcionam a eletroneutralidade do sistema. Com isso, pode-se dizer que, em uma solução contendo eletrólitos carregados positivamente, serão encontrados pequenos íons carregados negativamente (contra-íons). Já em soluções carregadas negativamente, haverá a influência de íons positivos (LIU *et al.*, 1998).

Os PEs podem ser classificados baseados em suas cargas. Ao apresentarem cargas positivas, em solução, são chamados de polications, quando carregados negativamente são chamados de poliânions e de poli anfólitos, quando possuem subunidades carregadas positiva e negativamente (MEKA *et al.*, 2017). Além disso, podem ser classificados de acordo com a densidade de carga. São denominados PEs fortes, quando insensíveis a variações de pH do meio, e PEs fracos, quando a ionização dos macroíon é dependente das condições de pH da solução (VISAKH, 2014).

Podem ser diferenciados quanto ao formato, haste rígida ou esférica, linear ou ramificado/reticulado, e por fim pela composição, sendo homopolímero ou copolímero. O

homopolímero é formado por um único tipo de mero, já os copolímeros têm presença de diferentes tipos de meros (MEKA *et al.*, 2017).

Polieletrólitos em solução terão suas características influenciadas pelo grau de dissociação de grupos iônicos (MEKA *et al.*, 2017). Segundo Dakhara e Anajwala (2010), caso algum novo grupo iônico seja introduzido, propriedades como viscosidade e solubilidade podem ser afetadas pelo pH e força iônica do meio. O aumento da força iônica do meio pode tornar uma solução de PE mais viscosa (MEKA *et al.*, 2017).

Desde 1930, os polieletrólitos são muito estudados devido as suas características. Uma delas é a capacidade dos PEs de cargas opostas interagirem elevarem a formação de polieletrólitos complexos (DEEKSHA *et al.*, 2021).

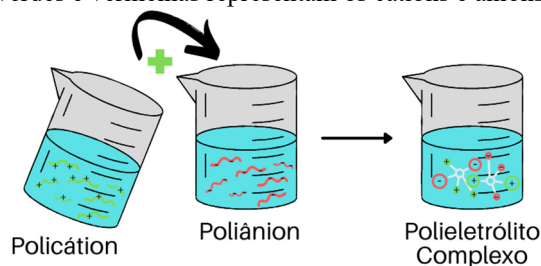
3.2.1. Polieletrólitos complexos

Os polieletrólitos complexos (PECs) são estruturas macromoleculares compostas por polieletrólitos de cargas opostas formadas em qualquer solvente ionizante, como água (DAS; TSIANOU, 2017; GEORGE; ABRAHAM, 2006; MEKA *et al.*, 2017; MIRTIC; ILAŠ; KRISTL, 2018; VORON'KO *et al.*, 2016; WYTRWAL *et al.*, 2016).

Segundo Meka e colaboradores (2017), a formação dos PECs envolve duas ou três etapas. A primeira etapa é instantânea e possibilita a formação de um complexo primário, aleatório, com significativas distorções ao longo da cadeia dos polímeros. A seguir, o complexo é reorganizado devido a presença dos íons, gerando a formação de novas ligações, como as eletrostáticas. Finalmente sob certas condições, esses complexos se agregam e formam estruturas, que em alguns casos, podem ser estáveis cineticamente (MEKA *et al.*, 2017; WU *et al.*, 2020).

A formação dos PECs é causada devido às interações eletrostáticas após a mistura das soluções dos policátions e poliânions levando a formação de uma fase densa que é separada do solvente, como pode ser observado na Figura 3.

Figura 3 - Representação esquemática da formação de PEC através da mistura de soluções de policátions e poliânions. As esferas verdes e vermelhas representam os cátions e ânions, respectivamente.



Fonte: Autora (2023).

A complexação de polieletrólitos de carga oposta, sob a superfície de substratos planos ou cápsulas como as nanopartículas, pode ser utilizada para a confecção de multicamadas na forma de filmes. Estas podem ser obtidas através da técnica de deposição de camada por camada, também conhecida como *layer-by-layer* (LbL) (SKORB; MÖHWALD, 2013).

3.2.1.1. Multicamadas de polieletrólitos e deposição camada por camada

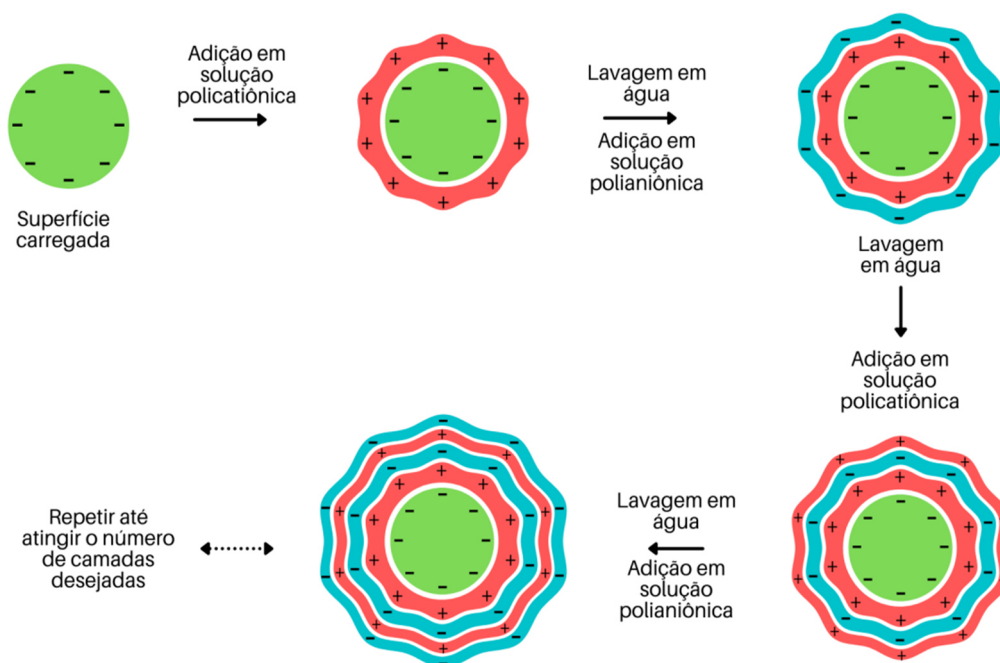
A associação de polieletrólitos leva a formação de filmes complexos através da construção sequencial de múltiplas camadas de polieletrólitos (PEM). A construção desses filmes é realizada através da técnica camada por camada (SKIRTACH; YASHCHENOK; MÖHWALD, 2011) que é uma técnica bastante simples e versátil, capaz de proporcionar controle nanométrico na espessura dos filmes (ABU-THABIT; HAMDY, 2016).

A confecção de filmes finos através da técnica de construção camada por camada vem sendo pesquisada em diversas áreas desde antes dos anos 90, mas foi apenas no final dessa década que pesquisadores como Decher, Hong e Schmitt (1992), desenvolveram estudos sobre o revestimento de substratos com polímeros (RICHARDSON; BJÖRNMALM; CARUSO, 2015). O revestimento com polímeros, coloides, biomoléculas, entre outros, permite maior controle e versatilidade, quando comparados a outras técnicas de deposição de filmes finos em pesquisas de aplicações industriais (DECHER; HONG; SCHMITT, 1992; KIM *et al.*, 2003).

O trabalho de Decher e sua equipe (1991), propôs a deposição de diversas camadas impulsionadas pela atração eletrostática entre as cargas opostas de seus constituintes. O crescimento das camadas se faz baseado na adsorção alternada de camadas de polieletrólitos de cargas opostas. A Figura 4 apresenta um esquema de formação de uma cápsula, com interações eletrostáticas e de natureza não covalente. Geralmente, é necessário apenas uma interação para a obtenção dos filmes superficiais, contudo, podem existir diferentes interações, no conjunto, a fim de incorporá-los em um sistema LbL. Essa interação pode ser comprovada em solução antes da construção das camadas, caso ambos os polieletrólitos sejam solúveis no mesmo solvente (CHUNG *et al.*, 2015).

A técnica LbL permite organizar moléculas individuais em arranjos altamente ordenados, possibilitando o controle da espessura e de escalas nanométricas. Segundo Richardson *et al.* (2015), a técnica possibilita, justamente, pela organização molecular, a formação de filmes abaixo de ~1mm de espessura. Para os autores, esse processo consiste na formação de filmes finos que revestem um substrato ou uma interface. A superfície a ser revestida pode ser metálica, polimérica ou cerâmica.

Figura 4 - Representação esquemática da obtenção de estrutura de multicamadas pela técnica LbL.



Fonte: Autora (2023).

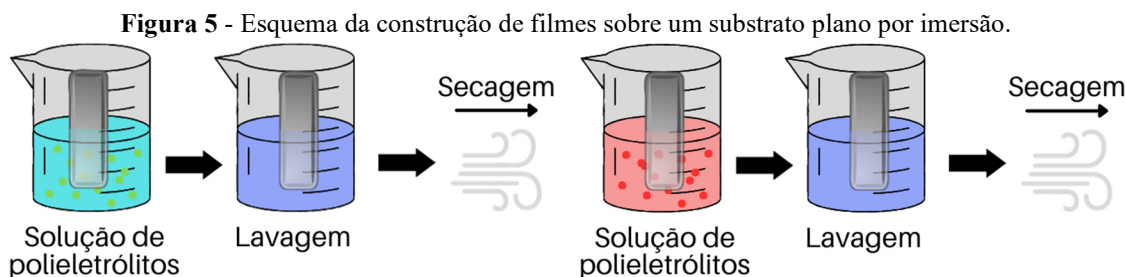
A técnica LbL consiste na construção de camadas de PE, no qual irá formar os polieletrólitos complexos, visto que os polieletrólitos são depositados um sobre o outro, sendo alternados pelos PEs carregados opostamente. O crescimento das camadas utiliza a cinética dirigida por difusão para promover a adsorção no substrato. Essa técnica é vantajosa acerca dos métodos convencionais de revestimento, devido a simplicidade do processo e equipamentos utilizados (JOHNSTON; READ; CARUSO, 2005).

A princípio, a construção das multicamadas de polieletrólitos foi pensada como uma estrutura lamelar, em que as camadas eram constituídas por moléculas, em que os poliânions e policatíons estão intimamente interligados entre si. Entretanto, posteriormente foi observado que os PEMs são dinâmicos e não são muito bem definidos, com uma alteração difusa entre as camadas permeáveis (WANG; ANGELATOS; CARUSO, 2008).

3.2.1.1.1. Deposição por imersão

Existem três técnicas de construção convencional de multicamadas poliméricas através do LbL. A mais utilizada é a técnica por imersão, o *dip coating*, onde um substrato é imerso na solução da camada seguida pela lavagem e secagem. Pode ser feita manualmente ou com auxílio de um robô que controla a velocidade de imersão e emersão. A vantagem da técnica por imersão é que pode ser feita sem necessidade de diferentes equipamentos ou técnicas, promovendo

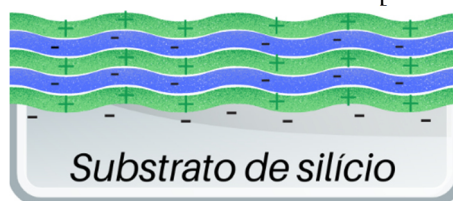
filmes mais uniformes (Figura 5). A desvantagem são os longos tempos de imersão que levam horas para o preparo dos revestimentos (RICHARDSON; BJÖRNMALM; CARUSO, 2015).



Fonte: Autora (2023).

Substratos, como substrato de silício que possuem cargas superficiais, podem ser revestidos através da imersão do mesmo em uma solução de polieletrólito de carga oposta (Figura 6) (RICHARDSON; BJÖRNMALM; CARUSO, 2015). Importante ressaltar que as superfícies podem possuir diferentes tipos de carga eletrostática em função do pH, assim é importante determinar o potencial zeta da mesma (PEIFFRE *et al.*, 1981; RICHARDSON; BJÖRNMALM; CARUSO, 2015).

Figura 6 - Crescimento de filmes poliméricos através da técnica camada por camada sobre um substrato plano.

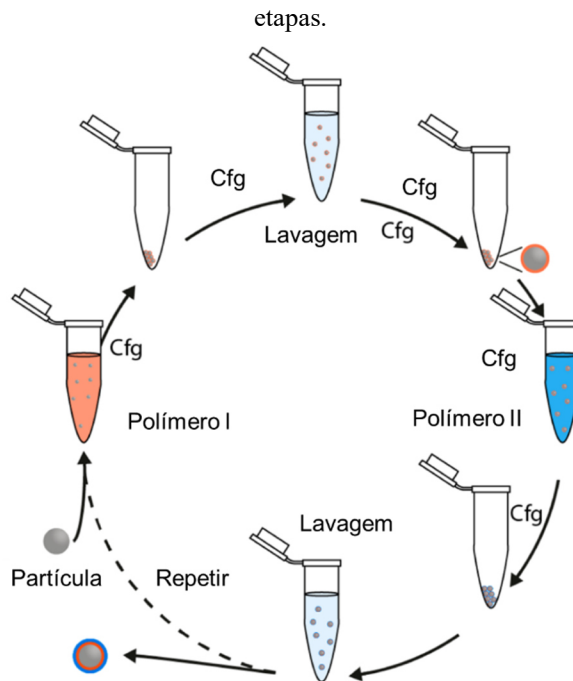


Fonte: Autora (2023).

O LbL por imersão também permite a construção dos filmes sobre partículas, como as nanopartículas. Assim como o substrato plano, as mesmas também devem possuir cargas para que as interações eletrostáticas ocorram com os materiais poliméricos. O esquema de construção dos múltiplos filmes sobre uma partícula está representado na Figura 7.

Semelhante ao processo de imersão dos substratos planos, as partículas são imersas na solução desejada por um período determinado. Após isso, a solução é centrifugada formando um precipitado de partículas. Posteriormente a solução de polieletrólitos é removida e o precipitado é lavado com água. Seguida por uma nova centrifugação para separar o precipitado e a água da lavagem, essa etapa corresponde a uma camada. Esse ciclo pode ser repetido conforme desejado, trocando apenas a solução de polímeros por outra de carga oposta.

Figura 7 - Esquema da construção de filmes sobre uma partícula por imersão usando centrifugação entre as etapas.



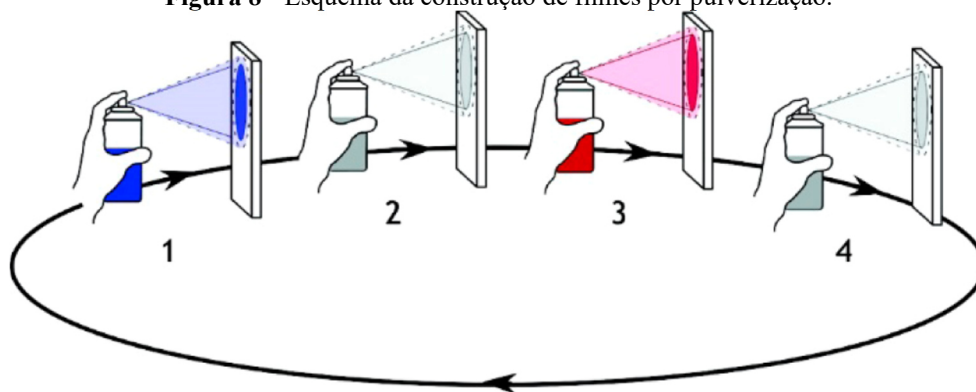
Fonte: Adaptado de YAN; BJORNMALM; CARUSO (2014).

3.2.1.1.2. Aspersão

A construção por spray ou aspersão despertou o interesse visto o longo tempo que a construção por imersão demandava. Semelhante aos anteriores, essa montagem faz a deposição das camadas pela solução escolhida e lavagem. A diferença que a construção é realizada através da pulverização da solução sobre o substrato e a lavagem das macromoléculas não adsorvidas também é feita por pulverização de água. Porém, o tempo de aspersão de cada camada é da ordem de segundos, enquanto para construir uma camada por imersão é necessário um tempo mínimo de 10 minutos (Figura 8) (IZQUIERDO *et al.*, 2005; RICHARDSON; BJÖRNMALM; CARUSO, 2015).

O filme formado por imersão é uniforme, contudo, o filme confeccionado por aspersão é uniforme apenas na região central e sua uniformidade decresce em direção às bordas. Outra diferença é que cada camada é construída em apenas um lado do substrato (IZQUIERDO *et al.*, 2005).

Figura 8 - Esquema da construção de filmes por pulverização.



Fonte: IZQUIERDO *et al.* (2005).

3.2.2. Polieletrólitos sensíveis ao pH

Polímeros sensíveis ao pH são amplamente utilizados na indústria farmacêutica em confecções de medicamentos para liberação de substâncias. Esses polieletrólitos reagem quando expostos às variações de pH, pois contêm grupos ácidos ou básicos em sua composição química (grupos ionizáveis), e são capazes de receber ou liberar prótons. Ao entrarem em contato em meios com diferentes valores de pH podem liberar a substância armazenada entre suas camadas em ambientes pré-determinados. Essa interação faz com que ocorram mudanças de ionização dos polieletrólitos, possibilitando repulsões eletrostáticas entre as novas cargas. Essas repulsões provocam uma variação no volume hidrodinâmico dos polímeros, que podem se estender ou colapsar drasticamente em função do pH (LIU; URBAN, 2010; SCHMALJOHANN, 2006).

Os políácidos, como o polímero alginato de sódio, liberam prótons e incham em meios sob valores básicos de pH (BINKS; RODRIGUES; FRITH, 2007; CONNALL *et al.*, 2008). Enquanto os polibases retêm prótons e se expandem sob condições de pH ácido (LIU *et al.*, 2012; MUÑOZ-BONILLA; FERNÁNDEZ-GARCÍA; HADDLETON, 2007). Estudos sobre polímeros que reagem a estímulos, apontam a utilização de copolímeros com diferentes capacidades reativas, com o intuito de atingir um comportamento de múltipla resposta (LIU; URBAN, 2010).

Devido a essa característica de reação a determinados estímulos, esses materiais são muito utilizados como armazenadores de substâncias para serem liberadas em condições específicas de pH. Com a variação do pH, os polieletrólitos se ionizam e sofrem variações conformacionais, podendo reagir com a liberação controlada de uma possível substância armazenada em meio às suas cadeias.

Os polieletrólitos sensíveis ao pH possuem potencial de aplicações em áreas como, farmacologia, nanotecnologia, em diferentes setores da engenharia de materiais e em

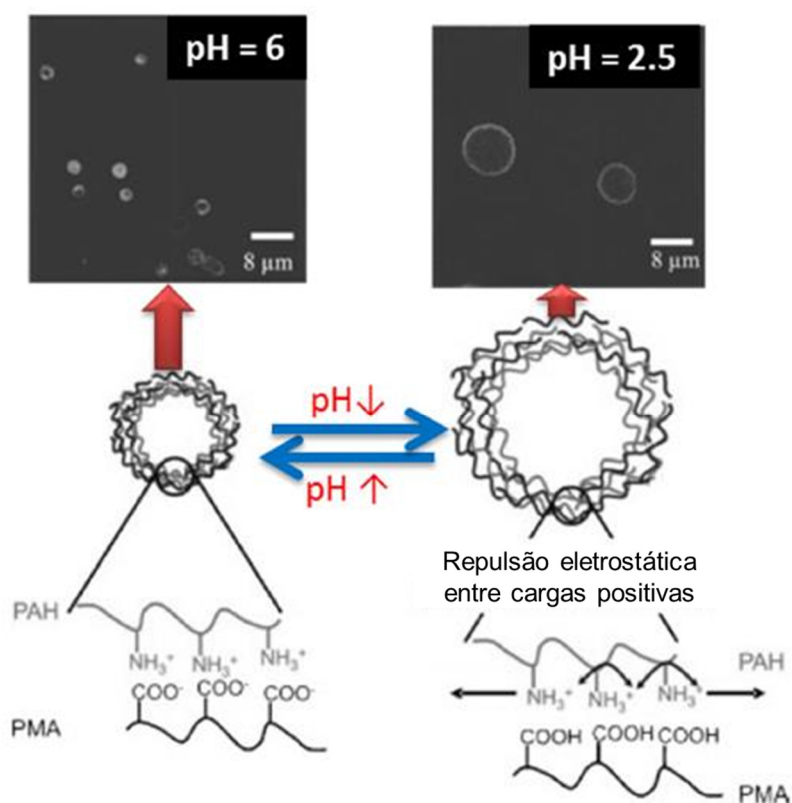
revestimentos inteligentes (ZHAO et al., 2011). Com os diversos estudos sobre revestimentos inteligentes, estes são capazes de liberar substâncias, como inibidores de corrosão, de acordo com as condições do meio (FALCÓN; AOKI, 2012; SHCHUKIN; MÖHWALD, 2007; ZHELUDKEVICH et al., 2007).

Pesquisas como de Falcón e colaboradores (2012), comprovam que a liberação de inibidores de corrosão em meio ácido ($\text{pH} = 2$) foi cerca de 3,9 vezes maior do que em uma solução salina ($\text{pH} = 6,2$ e $\text{pH} = 9$). Segundo os autores, em meio ácido a liberação foi maior devido às propriedades dos polieletrólitos, em que suas paredes permeáveis, ao entrarem em contato ao meio ácido permite uma conformação maior em valores de $\text{pH} < 3$. A permeabilidade das camadas poliméricas é possível em uma ampla faixa de pH : como abaixo de $\text{pH} < 4$ e altos como $\text{pH} > 9$ devido aos grupos funcionais dos polieletrólitos (SKIRTACH; YASHCHENOK; MÖHWALD, 2011). Dessa forma, pode-se confirmar que os PE sofrem alterações conformacionais em resposta a variação de pH promovendo a liberação do inibidor de corrosão.

A Figura 9, apresenta um esquema de liberação formado por nanocápsulas de polieletrólitos fracos, poli (cloridrato de alilamina) (PAH) e poli (ácido metacrílico) (PMA), que podem ser utilizados como revestimentos inteligentes. Valores de pH baixos provocam a repulsão entre os polieletrólitos de mesma carga causando o inchaço da cápsula, e consequentemente liberando o agente ativo. A liberação dos inibidores de corrosão diminui a velocidade da corrosão (ABU-THABIT; HAMDY, 2016).

A associação de polieletrólitos fraco/fraco permite apenas a liberação das moléculas em pH ácidos e quando o pH do meio aumenta novamente a valores neutro/básicos as cadeias poliméricas não voltam a se “fechar”, essa capacidade de abrir em pH ácido e fechar em pH neutro/básico é característica da associação de um polieletrólito forte com um fraco (SHCHUKIN; GRIGORIEV; MÖHWALD, 2009; SKIRTACH; YASHCHENOK; MÖHWALD, 2011).

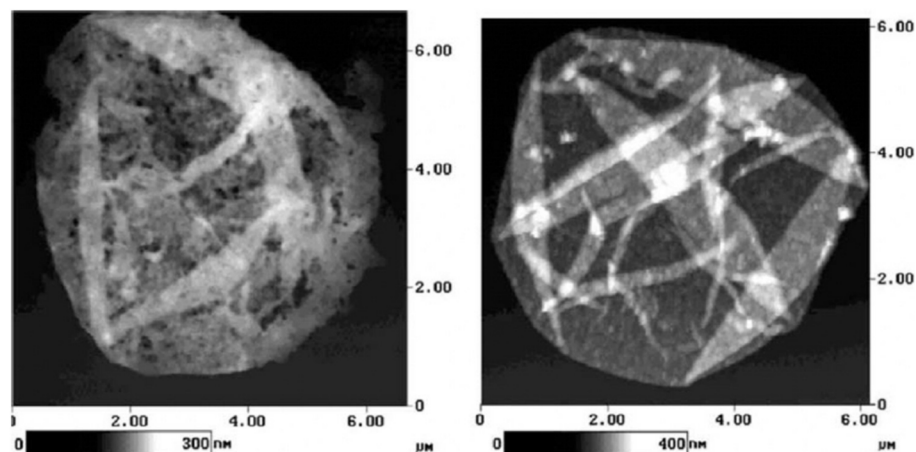
Figura 9 - Esquema de liberação, em função da variação de pH, em uma nanocápsula formada por sistema de polieletrólitos multicamadas PAH/PMA.



Fonte: Adaptado de ABU-THABIT; HAMDY (2016).

A Figura 10 apresenta uma nanocápsula composta da associação de um polieletrólito fraco com um forte. Em meio ácido as camadas poliméricas estão abertas e em pH alcalino fechadas. Essa propriedade de estado aberto e fechado em diferentes valores de pH é um mecanismo bastante útil. Um naocontainer pode ser utilizado na armazenagem de substâncias que podem ser liberadas quando as camadas dos polieletrólitos estiverem no estado aberto.

Figura 10 - Nanocápsula de PSS/PAH em meio de pH 3,5 (esquerda) e pH 12 (direita).



Fonte: ANTIPOV *et al.* (2002).

Para aplicação em revestimentos inteligentes a mudança do pH do meio em que o revestimento está inserido é um gatilho considerado simples para abrir e fechar os “reservatórios” de polieletrólitos (SHCHUKIN; GRIGORIEV; MÖHWALD, 2009).

3.2.3. Blindagem eletrostática através de Cl^-

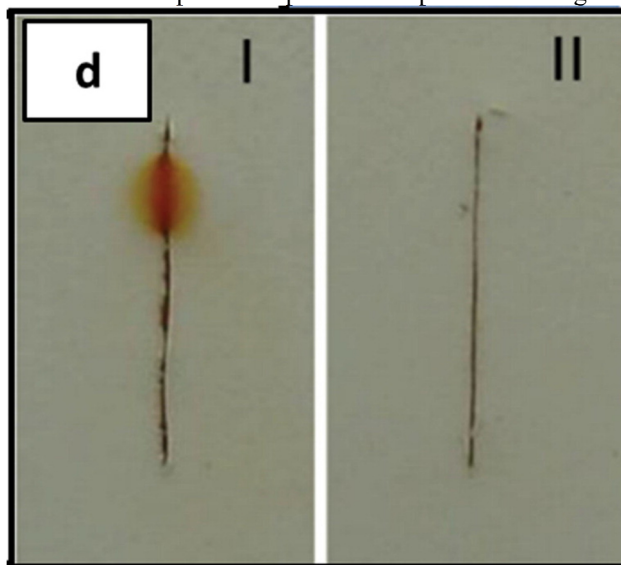
Outra aplicação de revestimentos confeccionados a partir de polieletrólitos são em meio contendo alta força iônica. Sabendo que o revestimento é construído pela técnica LbL devido a interações eletrostáticas, a força iônica do meio pode ser um outro gatilho de liberação do agente aprisionado entre as camadas. As cargas eletrostáticas são blindadas em solução contendo alta força iônica, por exemplo contendo cloreto de sódio (NaCl) (HOOD; MARI; MUÑOZ-ESPÍ, 2014).

Estudos apontam que os complexos de polieletrólitos em presença de sal, devido à alta sensibilidade à presença de força iônica, as estruturas das cadeias poliméricas se tornam menos rígidas por efeito das repulsões da força Coulombiana (DAUTZENBERG, 1997).

Estudos mostraram que complexos de polycations com PSS (poli (estireno sulfonato)) em solução de força aniônica acima de $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl são degradados (DAUTZENBERG; JAEGER, 2002). Um estudo foi realizado envolvendo nanopartícula encapsulada com PEI (poli(etilenoimina)) e PSS, contendo inibidor de corrosão. Cápsulas foram expostas em meio contendo $0,005 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl. O meio contendo maior presença de Cl^- apresentou melhor proteção contra corrosão do alumínio (SHCHUKIN; ZHELUDKEVICH; MÖHWALD, 2006). Um revestimento epóxi incorporado com partículas inteligentes de PS (poliestireno) e PEI com inibidor de corrosão apresentaram boa compatibilidade com o revestimento e considerável proteção contra corrosão do aço carbono. A Figura 11 apresenta um ensaio de corrosão do aço carbono, (I) revestido apenas com epóxi e (II) epóxi incorporado com a partícula inteligente, imerso em solução de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl por 48 horas. Na Fig. 11 (II) é evidente que o revestimento incorporado com as partículas inteligentes apresentou melhora contra corrosão. A partícula estudada neste trabalho mostrou boa compatibilidade apenas com revestimentos orgânicos e baixa compatibilidade com revestimentos inorgânicos (LI *et al.*, 2014).

Os revestimentos inteligentes e partículas inteligentes em meio contendo altas concentrações de NaCl, como em água do mar que contém cerca de $0,6 \text{ mol L}^{-1}$, possui considerável proteção contra corrosão, seja incorporado em revestimentos orgânicos ou inserido diretamente na solução, devido à blindagem eletrostática que permite liberar o inibidor de corrosão adsorvido entre as camadas poliméricas.

Figura 11 - Teste de corrosão de amostras de aço carbono (I) revestido apenas com epóxi comercial e (II) revestido com epóxi incorporado com partícula inteligente.

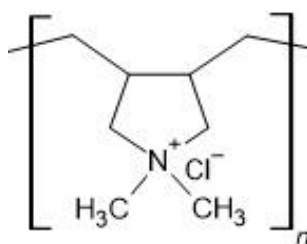


Fonte: Adaptado de LI *et al.*, (2014).

3.2.4. Poli (cloreto de dialildimetilamônio) - PDADMAC

O poli(cloreto de dialildimetilamônio), do inglês, *poly(diallyldimethylammonium chloride)*, é obtido através da polimerização do cloreto de dialildimetil de amônio, com massa molar entre 2 e 3×10^6 Daltons, sua forma linear é expressa pela fórmula $(C_8H_{16}NCl)_n$, onde n representa o grau de polimerização (Figura 12). É um polímero sintético solúvel em água, de carga catiônica, hidrofílico com grupo amônio quaternário cíclico e um polieletrólito forte, ou seja, sua carga não é afetada pelo pH do meio (ALONSO *et al.*, 2012).

Figura 12 - Estrutura do poli(cloreto de dialildimetilamônio).



Fonte: Autora (2023).

O PDADMAC é amplamente utilizado como coagulante no tratamento de efluentes líquidos com alta ação antibacteriana, além disso, devido sua solubilidade em água apresenta boa eficiência no tratamento de águas e boa resistência ao cloro. Muitas pesquisas vêm sendo dedicadas às aplicações desse PE, por ser considerado biocompatível, não tóxico, ambientalmente seguro, possui baixo custo e alta densidade de carga. Pode ser usado como uma

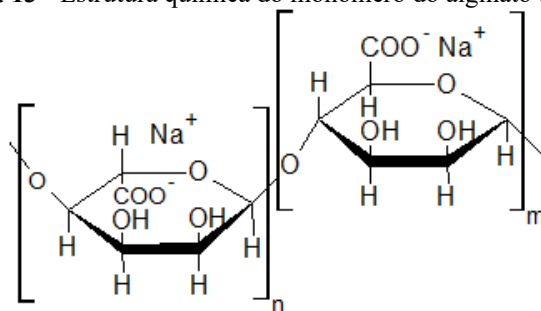
solução eletrolítica em diversas aplicações como em fármacos, sensores químicos e biossensores. O PDADMAC também é utilizado em aplicações catalíticas, para imobilizar ou transportar substâncias, produção de hidrogéis, fabricação de papel e nas indústrias de mineração (KIM *et al.*, 2003; QIN *et al.*, 2012).

De Macedo e colaboradores (2020) estudaram a associação entre PDADMAC com o alginato de sódio na produção de filmes nanoestruturados, onde o substrato utilizado para o crescimento das camadas foi o substrato de silício. Foi observado que o sistema PDADMAC/alginato de sódio demonstrou sensibilidade ao pH com comportamento linear ou exponencial de crescimento de camada, e a espessura dos seus filmes depende dos valores de pH utilizados nas soluções dos polieletrólitos para a construção dos filmes. Os filmes confeccionados com 10 camadas com as soluções poliméricas em pH 3 apresentaram espessura média de 42,0 nm. Em pH neutro, 6, para a mesma quantidade de camadas apresentaram espessura próxima com 43,4 nm. Para pH alcalino, pH 10, a espessura do filme composto de 10 camadas de PDADMAC e alginato de sódio foi de 3 vezes menor, com cerca de 13,4 nm. Com isso, conclui-se que a espessura dos filmes formados por esses dois polieletrólitos varia com o pH da solução que o filme é confeccionado (DE MACEDO *et al.*, 2020).

3.2.5. Alginato de sódio

O alginato é um copolímero natural (é o sal de sódio do ácido alginico), hidrofílico e polissacarídeo extraído de algas marrons. Sua forma linear é expressa pela fórmula $(C_6H_7O_6Na)_x$, onde x representa o número de repetições do mero (Figura 13). É solúvel em água e um polieletrólito aniônico fraco, ou seja, sofre influência das variações do pH. É um copolímero binário linear, ou seja, possui dois monômeros ácidos β -D-manurônico e α -L-gulurônico com dois tipos de grupos de ácido carboxílico de pKa 3,38 e 3,65, é importante dizer que a sua estrutura depende da espécie da alga que é proveniente e qual a época do ano é extraído (GENTILE *et al.*, 2015; KILAN; WARSZYŃSKI, 2014; KIM *et al.*, 2003; QIN *et al.*, 2012).

Figura 13 - Estrutura química do monômero do alginato de sódio.



Fonte: DE ALMEIDA (2019).

Assim como o PDADMAC, o alginato de sódio é biocompatível e atóxico, é utilizado na fabricação de implantes ortopédicos, como transportadores de proteína e DNA, na imobilização e encapsulamento de células, curativo de queimaduras, matriz de biossensores eletroquímicos, entre outros (KILAN; WARSZYŃSKI, 2014; LIU *et al.*, 2016; QIN *et al.*, 2012). Possui aplicações no controle de fatores como pH e massa molar, nos quais, influenciam diretamente nas propriedades poliméricas, como taxa de degradação e propriedades mecânicas (GENTILE *et al.*, 2015).

O alginato pode formar filmes finos e em baixa viscosidade e, os filmes podem penetrar em substratos porosos propiciando revestimento tanto dentro quanto na superfície do substrato. Possui tempo de degradação relativamente baixo, que pode levar de 3 a 6 meses (LIU *et al.*, 2016). No entanto, é possível controlar o processo de degradação, como é utilizado em revestimento de fármacos, em que a substância é liberada apenas na região pré-determinada.

Considerando que o alginato de sódio é um polieletrólito aniônico fraco e o PDADMAC catiônico forte, que já existem estudos da associação desses polieletrólitos, um revestimento inteligente composto por eles possuirá capacidade de abrir as cadeias poliméricas em pH ácido e fechar em pH bastante alcalinos, e dessa forma estudar a incorporação de moléculas inibidoras de corrosão e a sua liberação é um processo com grande potencial de êxito.

3.3. Inibidores

Inibidores de corrosão, por definição, são substâncias químicas que, ao serem adicionadas em um sistema de corrosão em concentrações adequadas, diminui efetivamente a taxa de corrosão (ISO 8044, 2020; ROBERGE, 2000). A eficiência dos inibidores aumenta proporcionalmente com a sua concentração, segundo Roberge (2000), um inibidor considerado bom teria 95% de inibição a uma concentração de 0,008%, embora seja mais eficaz em pequenas concentrações (MONTICELLI *et al.*, 2011).

Os inibidores de corrosão podem ser classificados quanto à sua composição química como orgânicos ou inorgânicos. Quanto ao seu comportamento, os inibidores de corrosão podem agir como catódicos, anódicos ou de adsorção. Isso significa que seu desempenho pode retardar a corrosão catódica, anódica ou ambas simultaneamente, sendo os denominados inibidores mistos. Os inibidores de corrosão anódicos atuam no ânodo retardando ou impedindo as reações que causam a corrosão, exemplos de inibidores anódicos são: cromatos, nitrito de sódio, hidróxidos, carbonatos, silicatos, boratos, entre outros. Já os catódicos são capazes de inibir as reações catódicas através de mecanismos que incluem misturas com o oxigênio dissolvido na solução, formando elementos insolúveis que se depositam sobre a superfície

metálica, exemplos de inibidores catódicos são: sulfatos de zinco, de magnésio e de níquel. A combinação dos inibidores catódicos e anódicos frequentemente determina proteção aprimorada e permite a redução da concentração do inibidor. Os inibidores de adsorção funcionam como uma película protetora sobre a superfície do metal, fazendo uma barreira física entre o metal e o meio corrosivo, interferindo nas reações eletroquímicas (ROBERGE, 2000).

Estudos apontam que inibidores orgânicos contendo grupos polares, incluindo nitrogênio, enxofre e oxigênio (KHALED; HACKERMAN, 2004; WANG; PU; LUO, 2003) e compostos heterocíclicos com grupos funcionais polares e ligações duplas conjugadas formam películas por adsorção (SCENDO; PODDEBNIK; MALYSZKO, 2003; SHERIF; PARK, 2006). A ação inibidora dos inibidores orgânicos é em consequência às interações com a superfície metálica através da adsorção, onde esses grupos polares são vistos como o centro da reação que estabilizam o processo de adsorção (FONTANA; STAEHLE, 1980). De maneira geral, a adsorção de um inibidor em uma superfície de metal depende da natureza e da carga superficial do metal, do modo de adsorção, de sua estrutura química e do tipo de solução eletrolítica (ROBERGE, 2000).

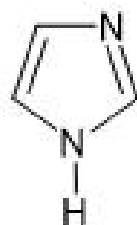
Os inibidores de corrosão são amplamente utilizados na proteção de substratos metálicos passíveis a danos em ambientes corrosivos. Revestimentos reativos formados em soluções aquosas ácidas na superfície de substratos metálicos, podem ser bem finos, compactos e altamente enriquecidos com inibidores de corrosão (BERA; RANGARAJAN; NARASIMHAN, 2000; DEFLORIAN; ROSSI, 2006). O interesse na construção de revestimentos inteligentes tem crescido consideravelmente nos últimos anos devido à facilidade de fabricação, caracterização e manipulação (ULMAN, 1996).

Os inibidores de corrosão são necessários para reduzir a taxa de corrosão de materiais metálicos, visto que a corrosão de metais tem sido um grande problema mundial (LIU *et al.*, 2012; XU *et al.*, 2013; ZHANG *et al.*, 2018). Além do prejuízo financeiro, cerca de um terço do aço é perdido devido à corrosão (LI *et al.*, 2014; PIKAAR *et al.*, 2014; RUIZ-CABAÑAS *et al.*, 2016). Muitos estudos vêm sendo desenvolvidos com o intuito de promover métodos mais eficientes de proteção contra corrosão (LIU *et al.*, 2018, 2012). Entretanto, a maioria dos inibidores de corrosão, como cromatos, são tóxicos e potenciais no aumento de câncer (ASLAM *et al.*, 2018; CASALETTO *et al.*, 2018). Dessa forma, a procura por inibidores de corrosão sustentáveis, atóxicos e biodegradáveis, os chamados inibidores verdes, têm sido foco de diversas pesquisas (ALIBAKHSHI *et al.*, 2017; LIU *et al.*, 2018).

3.4. Imidazol

O imidazol é inibidor de corrosão bastante conhecido na literatura, com boa eficiência contra corrosão em diferentes meios, como NaCl ou meios ácidos, em diferentes substratos metálicos (GOYAL *et al.*, 2018). O imidazol e seus derivados é um composto orgânico ($C_3H_4N_2$) (Figura 14), contendo dois átomos de nitrogênio no anel heterocíclico, atóxico, altamente solúvel em água e outros solventes polares (LIU; HUANG; GU, 2002; OUAKKI; GALAI; CHERKAOU, 2022), por esse motivo o imidazol pode interagir fortemente com a superfície metálica, o que promove boa eficiência contra corrosão em eletrólitos aquosos (MISHRA *et al.*, 2020). Estudos mostram que o imidazol apresenta uma interessante estabilidade química (LIKHANOVA *et al.*, 2010; OLIVARES-XOMETL *et al.*, 2014) e volatilidade insignificante (CHEN *et al.*, 2016).

Figura 14 - Estrutura molecular do imidazol.



Fonte: Autora (2023).

Em estudos sobre a utilização do imidazol na proteção do cobre, dependendo do pH da solução, o imidazol pode diminuir o processo corrosivo da superfície. Para o cobre em solução de cloreto com pH neutro, o imidazol é um bom inibidor de corrosão, enquanto em soluções de cloreto ácidas sua eficiência era muito menor (GAŠPARAC *et al.*, 2000). Os derivados do imidazol, como 4-metil-imidazol apresentaram melhor eficiência em meio ácido e neutro. A eficiência está relacionada diretamente à forte adsorção que ocorre entre as moléculas neutras, encontradas nas soluções de pH mais elevados e na superfície do cobre. Em contrapartida, em soluções ácidas as moléculas protonadas não se adsorvem tão fortemente e, consequentemente, a sua eficiência é menor. Dessa forma, pode-se compreender que o imidazol em soluções ácidas, com pH abaixo de 5, apresentou resultados ineficientes, sendo melhor em pH mais elevado. Já os derivados do imidazol, em baixas concentrações, apresentaram grande eficiência em meios mais ácidos para o aço carbono (OTMACIC CURKOVIC; STUPNISEK-LISAC; TAKENOUTI, 2010). Portanto, pode-se atribuir que a eficiência do imidazol para inibição da corrosão está associada ao pH.

A eficiência contra a corrosão do imidazol e seus derivados também foi estudada sobre o aço carbono. Os inibidores em concentração de $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ em meio de ácido clorídrico com concentração de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ apresentaram a eficiência contra corrosão nos ensaios de perda de massa como mostrado na Tabela 1. Através da Tabela 1 é possível observar que em baixa concentração o imidazol apresentou boa eficiência contra corrosão em meio ácido e os derivados do imidazol possuem melhores eficiências, onde todos atingiram, acima de 80 % de proteção contra corrosão. Em meio ácido os imidazóis apresentaram boa proteção contra corrosão quando comparado no meio sem adição de inibidores de corrosão.

Tabela 1 - Taxa de corrosão do aço carbono e eficiência do imidazol e seus derivados em solução de ácido clorídrico.

Inibidor	Taxa de corrosão (mm/ano)	Eficiência (ϵ) %
Branco	14,93	-
Imidazol	3,78	74,70
4-(1-imidazol) fenol	2,70	81,94
4-(1H-imidazol) fenil metanol	2,43	83,73
2-(1H-imidazol)-1-feniletanona	2,11	85,90
4-(1H-imidazol) benzaldeído	1,67	88,81

Fonte: COSTA *et al.* (2021).

Macedo e colaboradores (2012), investigaram a eficiência contra corrosão do imidazol e derivados em meio 3,5 % de NaCl para o aço carbono. Nesse estudo, diferentes concentrações foram estudadas, na Tabela 2 estão apenas os dados da maior eficiência, com concentração de $1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$:

Tabela 2 - Perda de massa do aço carbono e eficiência do imidazol e seus derivados em solução de 3,5 % de NaCl.

Inibidor	Perda de Massa (g)	Eficiência (ϵ) %
Branco	108,3520	-
Imidazol	2,6221	97,58
4-(imidazol) acetofenona	7,4878	93,09
1-(4-amino fenil) imidazol	0,8993	99,17
4-(1H-imidazol) benzaldeído	1,5810	98,54
4-(1H-imidazol) ácido benzóico	3,3155	96,94
4-(imidazol) fenol	13,0995	87,91

Fonte: MACEDO *et al.* (2012).

Em meio de NaCl, o imidazol apresentou eficiência contra corrosão superior a 90%, mostrando excelente proteção, alguns derivados atingiram eficiência superior ao imidazol onde apenas o fenol apresentou menor de 90 %, nesse estudo, os imidazóis em meio de NaCl são inibidores anódicos e adsorvem sobre o aço através de adsorção química.

Os dados da literatura comprovam a boa eficiência do imidazol e seus derivados em diferentes meios corrosivos e variados metais e ligas metálicas. Além disso, o imidazol possui baixo preço e grande potencial em aplicações industriais.

3.5. Técnicas de caracterização

3.5.1. Potencial zeta

As medidas do potencial zeta (PZ) são importantes para conhecer a natureza e como ocorre a distribuição de cargas do material estudado na presença do solvente. Pode-se dizer que o potencial zeta é uma propriedade físico-química do soluto que permite analisar as características das partículas, com isso, essa medida é capaz de determinar a presença de particulados carregados na superfície do material, o que afeta a performance e a característica da suspensão (LUNARDI *et al.*, 2021).

O PZ representa a força que um campo elétrico movimenta ou separa partículas carregadas. Portanto, o potencial eletrostático gerado está relacionado à mobilidade da superfície onde as partículas interagem entre si ou com outras superfícies (LOWRY *et al.*, 2016).

O potencial zeta varia com o pH do meio e o seu módulo varia conforme o pH da solução. Em baixos valores de pH, os grupos -OH podem protonar e como resultado possuem um valor positivo de PZ, com isso pode-se também dizer o contrário, em meio de pH elevado apresenta um valor negativo de PZ. Ao traçar um gráfico potencial zeta vs. pH é possível encontrar o ponto isoelétrico, ponto de intersecção que o PZ passa do positivo para o negativo. Ao utilizar a técnica LbL esse é um ponto que deve ser evitado, visto que no mesmo não possui cargas suficientes para aderir um filme ao outro (LUNARDI *et al.*, 2021).

O módulo do potencial zeta pode ser usado para estudar ou prever a interação entre espécies. Quanto maior o módulo do PZ maior será a interação entre espécies de carga oposta e maior a repulsão entre espécies de carga semelhante (MAHBUBUL, 2019). Valores de potencial zeta acima de ± 30 mV são comumente considerados estáveis devido a estabilização eletrostática (LOWRY *et al.*, 2016).

3.5.2. Espectroscopia UV-Vis

A caracterização por espectroscopia óptica no ultravioleta visível (UV-Vis) utiliza luz na faixa do visível (Vis) e do ultravioleta (UV) próximo. Refere-se à espectroscopia de transmissão, absorção ou reflectância nessa região espectral. Os resultados são dados em absorbância. A espectroscopia UV/Vis permite conhecer a concentração de uma solução através da quantidade de luz que é absorvida quando um feixe de luz monocromática atravessa o analito estudado (SKOOG *et al.*, 2009). O valor da absorbância é proporcional a concentração da solução estudada, assim, com o intuito de conhecer a concentração liberada pelas camadas dos polieletrólitos, foi caracterizada uma curva de calibração, construída a partir da medida da absorbância de várias soluções contendo concentrações conhecidas do imidazol.

3.5.3. Caracterização dos filmes

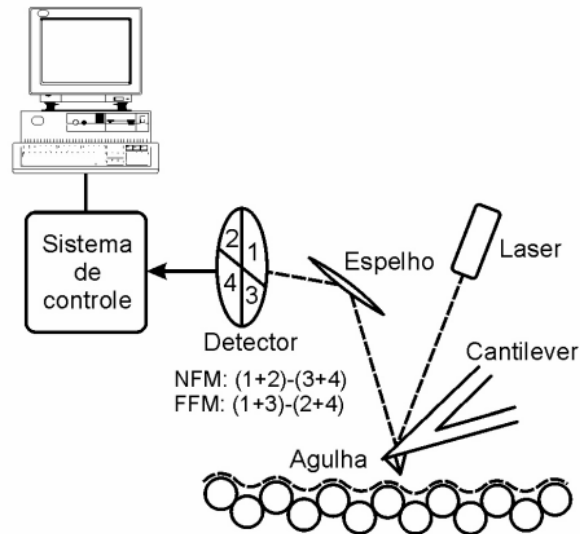
3.5.3.1. Microscopia de força atômica (AFM)

O microscópio de força atômica é amplamente utilizado para obter imagens da topografia de superfícies sólidas em alta resolução. Esse equipamento também é capaz de medir curvas de força vs. distância, que fornecem informações importantes sobre as propriedades superficiais do material, tais como: elasticidade, dureza, aderência e densidades de cargas superficiais (BUTT; CAPPELLA; KAPPL, 2005). Sua medida pode ser realizada em diferentes condições como: ar, vácuo e em meio líquido (FILHO; MATTOSO, 2003).

A Figura 15 apresenta o esquema de funcionamento do AFM, sua ponteira funciona como uma agulha de toca disco de vinil, que é fixada junto a um cantilever e a força sobre a ponteira será obtida através da deflexão do cantilever, mapeando dessa forma as alturas da amostra (BUTT; CAPPELLA; KAPPL, 2005).

O AFM apresenta grandes aplicações para o estudo de polímeros, onde é possível a determinação da espessura de filmes de polieletrólitos, onde é realizado um corte nanométrico no filme polimérico e analisada a espessura. Também é possível calcular a força de adesão dos filmes através das curvas de força com a utilização de uma ponteira adequada (CZERWIENIEC *et al.*, 2018). Através da topografia do filme também é possível calcular a rugosidade do filme (FILHO; MATTOSO, 2003).

Figura 15 - Esquema de funcionamento do AFM.

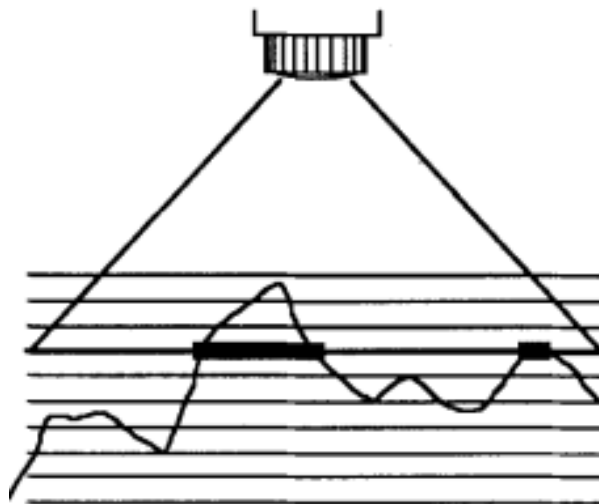


Fonte: (FILHO; MATTOSO, 2003).

3.5.3.2. Microscopia confocal

Os microscópios confocais são microscópios ópticos que têm a capacidade da construção da topografia da amostra de forma digital e alta resolução. A imagem é construída a partir de uma série de cortes ópticos e formando um mapeamento topográfico tridimensional. A topografia é obtida através de seccionamentos ópticos da amostra e posteriormente agrupados para construção da topografia tridimensional da amostra, como pode ser visto na Figura 16. As imagens podem ser obtidas em 2 D e em 3 D.

Figura 16 - Esquema do seccionamento óptico do microscópio confocal.



Fonte: (LANGE; JENNINGS; SHAH, 1993).

Durante as medidas do microscópio confocal elementos fora do campo de foco são eliminados, assim a partir dessas medidas é possível avaliar a superfície de materiais e também calcular a rugosidade de revestimentos.

Ao analisar metais que sofreram processo de corrosão as medidas do confocal são importantes para avaliar a presença de pites, pontos de corrosão localizada, devido a capacidade do equipamento medir a profundidade desses pontos e através das imagens tridimensionais é possível analisar a profundidade do pite em relação a superfície da amostra.

3.6. Ensaio de perda de massa

O ensaio de perda de massa consiste na análise quantitativa da diferença da massa da amostra antes e após a imersão do metal em um meio corrosivo, permitindo a comparação quando o mesmo material é imerso em um meio com moléculas anticorrosivas. A norma que rege esse ensaio é a ASTM G1:03.

Segundo a norma regulamentadora NACE RP 0775 (2005), através da perda de massa pode-se encontrar os valores das taxas de corrosão e, classificar a corrosividade de acordo com a Tabela 3.

Tabela 3 - Classificação da corrosividade.

Corrosividade	Taxa de corrosão uniforme (mm/ano)
Baixa	< 0,025
Moderada	0,025 a 0,12
Alta	0,13 a 0,25
Severa	> 0,25

Fonte: Autora (2023).

Após o ensaio de imersão, os corpos de prova passam por um processo de decapagem para remoção total do produto de corrosão e calcular a perda de massa do material após a imersão na solução de Clark. Dessa forma, pode-se determinar a perda de massa do material subtraindo-se a massa do corpo de prova antes e após a imersão na solução corrosiva. A partir dos valores de perda de massa obtidos nos meios com e sem adição da molécula inibidora de corrosão, é possível calcular a eficiência anticorrosiva (ϵ) do material estudado. Essa eficiência de inibição é determinada utilizando a Equação 1

$$\varepsilon = \left(\frac{w_0 - w}{w_0} \right) \times 100 \quad (1)$$

onde, w_0 é a perda de massa do corpo de prova imerso na solução com a ausência do revestimento inteligente e w é a perda de massa do corpo de prova imerso na solução contendo o revestimento inteligente. O valor de ε é dado em (%). A Equação (1) é essencial para calcular a eficiência anticorrosiva de um novo material, seja ele um inibidor de corrosão ou um revestimento inteligente.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Materiais e equipamentos

Os polímeros utilizados foram o polieletrólito aniônico alginato de sódio ($C_6H_7O_6Na$)_n (Alg, $M_v \approx 52.000 \text{ g mol}^{-1}$, massa molar do mero $198,11 \text{ g mol}^{-1}$) e o polieletrólito catiônico poli(cloreto de dialildimetilamônio) ($C_8H_{16}NCl$)_n (PDADMAC, $M_w < 100.000 \text{ g mol}^{-1}$, 35% m/m em H_2O , massa molar do mero de $161,67 \text{ g mol}^{-1}$). A molécula inibidora de corrosão utilizada foi o imizadol ($C_3H_4N_2$) ($\geq 99\%$, massa molar de $68,077 \text{ g mol}^{-1}$). Todos os reagentes foram adquiridos da empresa Sigma-Aldrich e utilizados sem demais quaisquer tratamentos.

As soluções foram preparadas com água ultrapura obtida através do equipamento Geheka, $0,05 \mu S.cm^{-1}$ de condutividade. Os reagentes foram pesados em uma balança analítica de alta precisão com quatro casas decimais da marca Shimadu, modelo AY220. O pH das soluções foi corrigido para faixa de 2 - 10 com solução aquosa de hidróxido de sódio (NaOH) de concentração de $0,1 - 1 \text{ mol L}^{-1}$ ou ácido clorídrico (HCl) com concentrações de $0,5 - 1 \text{ mol L}^{-1}$ da marca VETEC.

O crescimento das multicamadas foi realizado sobre substratos de silício (Si) da marca Gritek Polished (fornecidos por uma empresa da região Sul Fluminense) cortados em formatos variados. Os substratos de silício, ou substratos de silício, empregados neste estudo apresentam orientação $\langle 100 \rangle$, são dopados com boro e possuem resistividade de $1,0 - 10,0 \Omega.cm$. As etapas de lavagem do substrato de silício utilizaram o processo de “sonicação” através do equipamento de banho ultrassônico da marca SolidSteel e de frequência de trabalho de 40 KHz.

A membrana de celulose utilizada nos ensaios de liberação e perda de massa foi adquirida pela Sigma-Aldrich (M_w : 14.000, com retenção de moléculas com peso molecular de 12.000 ou maior, com espessura de 33 mm e capacidade de $\sim 110 \text{ mL/ft}$).

Os ensaios de corrosão foram realizados utilizando aço carbono cuja composição química pode ser vista na Tabela 4. De acordo com a norma NBR NM87 (ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2004), este aço pode ser classificado como aço carbono SAE 1015. Esse material foi gentilmente doado pelo Dr. Elber Bendinelli do Centro de Pesquisas de Energia Elétrica (CEPEL).

Tabela 4 - Classificação do Aço Carbono 1015.

C	S	Si	P	Mn	Fe
0,15	0,012	0,030	0,010	1,10	98,698

Fonte: Autora (2023).

As soluções utilizadas para os ensaios de corrosão estão dispostas na Tabela 5. Os ensaios de perda de massa seguiram a norma ASTM G1.

Tabela 5 - Soluções para os ensaios de perda de massa.

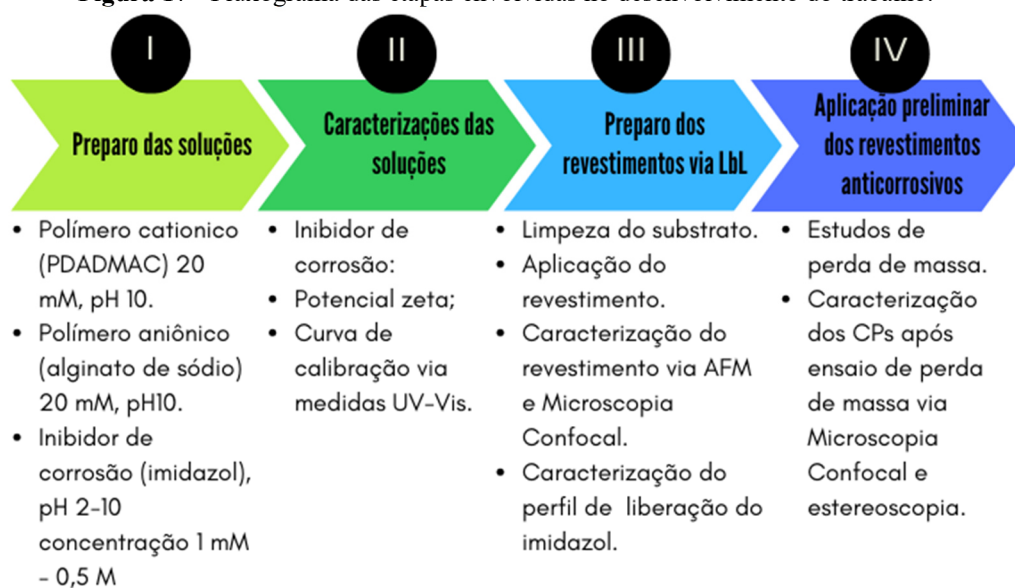
Condição (pH/meio)	Volume	Correção de pH
Branco (2,8/aquoso)	2.000 mL	Corrigido a cada 24 horas
Revestimentos inteligente (2,8/aquoso)	2.000 mL	Corrigido a cada 24 horas
Revestimentos inteligente (2,8/aquoso)	450 mL	Sem correção de pH
Imidazol (2,8/aquoso): 0,01 mol L ⁻¹ de imidazol	450 mL	Sem correção de pH

Fonte: Autora (2023).

4.2. Métodos

O fluxograma apresentado na Figura 17 sintetiza as etapas realizadas no desenvolvimento do trabalho. Ele inclui o preparo de soluções poliméricas e do inibidor (I), caracterização do imidazol quanto ao potencial zeta e levantamento de curva de calibração (II), preparo dos revestimentos pela deposição camada por camada e estudos preliminares de liberação (III) e avaliação do revestimento quanto a proteção contra corrosão das amostras de aço (IV).

Figura 17 - Fluxograma das etapas envolvidas no desenvolvimento do trabalho.



Fonte: Autora (2023).

4.2.1. Preparo de soluções

As soluções de polieletrólitos foram preparadas em concentrações de 20 mmol L⁻¹ de carga, ou meros, em água ultrapura. O pH das soluções de PEs foi corrigido após preparo, para o pH 10, com adição de gotas de solução de hidróxido de sódio (NaOH) em concentrações de 0,1-1 mol L⁻¹.

As soluções de PDADMAC foram obtidas a partir da diluição do PDADMAC comercial a 35 % m/v. Para o preparo das soluções de alginato de sódio pesou-se o polímero na forma de pó, adicionou-se água ultrapura e o sistema mesmo foi mantido em repouso, de um dia para o outro, para intumescimento, seguido de agitação para homogeneização.

As soluções de imidazol foram preparadas a partir da solubilização do material em pó em água ultrapura na faixa de concentração de 1×10^{-3} – 0,5 mol L⁻¹. O pH da solução aquosa do imidazol apresenta pH entorno de 10,2 e foi corrigido com adição de ácido clorídrico (HCl) em concentrações de 0,1-3 mol L⁻¹ para a faixa de pH >2 e <10.

Os ensaios de potencial zeta envolveram a utilização de solução de imidazol em concentração 20 mmol L⁻¹ e na faixa de pH 2 - 10. Para a construção da curva de calibração, usando espectroscopia no UV-Vis, que foi aplicada na determinação da concentração do inibidor nos estudos de liberação, utilizou-se soluções na faixa de concentração de 1-10 mmol L⁻¹, sem correção de pH.

Para a criação das camadas via deposição camada por camada, LbL-Imi, para os ensaios preliminares de liberação do imidazol, utilizou-se a concentração da solução de imersão de imidazol de 0,3 mol L⁻¹. Com base no trabalho de Costa e colaboradores (2021), o imidazol com concentração de 0,01 mol L⁻¹ em meio de ácido clorídrico 1 mol L⁻¹ protege o aço carbono em cerca de 75 %. Dessa forma, baseou-se no parâmetro de liberação mínima de 0,01 mol L⁻¹ para se projetar o revestimento inteligente. As amostras de LbL-Imi preparadas para os ensaios de ensaios de perda de massa utilizaram a solução de imersão de imidazol na concentração de 0,5 mol L⁻¹.

Para os ensaios de perda de massa em solução com imidazol com o intuito de comparação ao ensaio com o revestimento inteligente a concentração da solução de imidazol preparada foi de 0,01 mol L⁻¹.

4.2.2. Caracterização das soluções

4.2.2.1. Potencial zeta

Medidas de potencial zeta foram realizadas para o inibidor de corrosão, imidazol, dissolvido em água ultrapura na concentração 20 mmol L⁻¹ e faixa de pH 2 - 10. As amostras

foram mantidas em cubeta Ômega por 1 min para equilíbrio da temperatura a 25 °C previamente as medidas que foram realizadas em equipamento Litesizer 500, Anton Paar. Os dados foram tratados através do *software* Kalliope™ e os resultados foram expressos em mV.

4.2.2.2. Determinação de curva de calibração para o imidazol via espectroscopia

Os experimentos foram conduzidos em um espectrofotômetro de feixe único, marca BEL PHOTONICS, modelo UV-M51. As medidas espectroscópicas na região de comprimento de onda (λ) 200 a 240 nm foram realizadas posicionando cubetas de quartzo, de caminho óptico de 10 mm, no interior do espectrofotômetro, a 25 °C.

Para as curvas de calibração o solvente utilizado em todas as soluções foi a água ultrapura, sem correção de pH, que foi empregada também como branco. Após a varredura do branco, foram realizadas as medidas das soluções de imidazol na faixa de 1-10 m mol L⁻¹, iniciando a leitura pela solução de menor concentração. Durante as trocas de amostra, a cubeta foi lavada com a solução do branco e seca sob fluxo de ar comprimido. As concentrações usadas para a construção da curva de calibração foram selecionadas baseando-se no fato de que concentrações superiores a 0,01 mol L⁻¹ podem resultar em desvio da linearidade dos dados experimentais (SKOOG *et al.*, 2009), inadequada para a uso de determinação de concentração.

A curva de calibração obtida via UV-Vis foi utilizada para identificar a concentração do inibidor de corrosão, imidazol, nos estudos de liberação.

4.2.3. Preparo dos revestimentos via deposição camada por camada

Os substratos de silício foram limpos previamente ao processo de imersão e confecção das camadas via LbL contendo imidazol. O revestimento foi caracterizado via microscopia confocal e microscopia de força atômica. O perfil de liberação do imidazol foi avaliado através de espectroscopia no UV-Vis da solução contendo os substratos revestidos. O procedimento será apresentado seguindo a sequência de limpeza, fabricação das camadas, caracterização via microscopia e perfil de liberação.

4.2.3.1. Procedimento de limpeza dos substratos de silício

Os substratos de silício foram limpos, previamente as etapas de imersão e crescimento das camadas dos polímeros e agente anticorrosivo, através de imersão em solução salina, seguida do uso de solução piranha e solução alcalina.

Na pré-limpeza os substratos de silício foram imersos em solução de NaCl 1 mol L⁻¹, mantidos sob repouso durante 10 minutos e sonificados em banho de ultrassom por 5 minutos.

Este procedimento foi realizado para remoção de possíveis espécies eletrostaticamente complexadas na superfície (CHAPEL; BERRET, 2012), visto a possibilidade de reutilização dos substratos. Posteriormente, os substratos foram enxaguados com água ultrapura por três vezes, seguido por imersão em água ultrapura e sonicação por 5 minutos. Esta etapa foi finalizada com a secagem do substrato de silício com fluxo de ar comprimido filtrado.

Na lavagem com solução piranha ácida os substratos de silício foram imersos em solução de ácido sulfúrico (H_2SO_4) com peróxido de hidrogênio (H_2O_2) em proporção 3:1 de ácido sulfúrico: peróxido de hidrogênio e deixados em repouso por 5 minutos, seguida pelo enxágue com água ultrapura por três vezes. A etapa foi finalizada com a secagem do substrato com fluxo de ar.

Na lavagem com solução alcalina, os substratos de silício foram imersos em solução de hidróxido de amônio (NH_4OH) com H_2O_2 na proporção de 3:1 de hidróxido de amônio: peróxido de hidrogênio e deixados em repouso por 5 minutos, seguida pelo enxágue com água ultrapura por três vezes. A etapa também foi finalizada com a secagem do substrato com fluxo de ar.

As lavagens com as soluções piranha foram feitas para a remoção de gorduras, compostos orgânicos e metálicos da superfície do substrato. Essas soluções foram manuseadas com atenção, preparadas e usadas no mesmo dia, e, não foram armazenadas em recipientes tampados visto que a reação leva a formação de gás hidrogênio (YANG *et al.*, 2014).

4.2.3.2. Aplicação do revestimento nos substratos

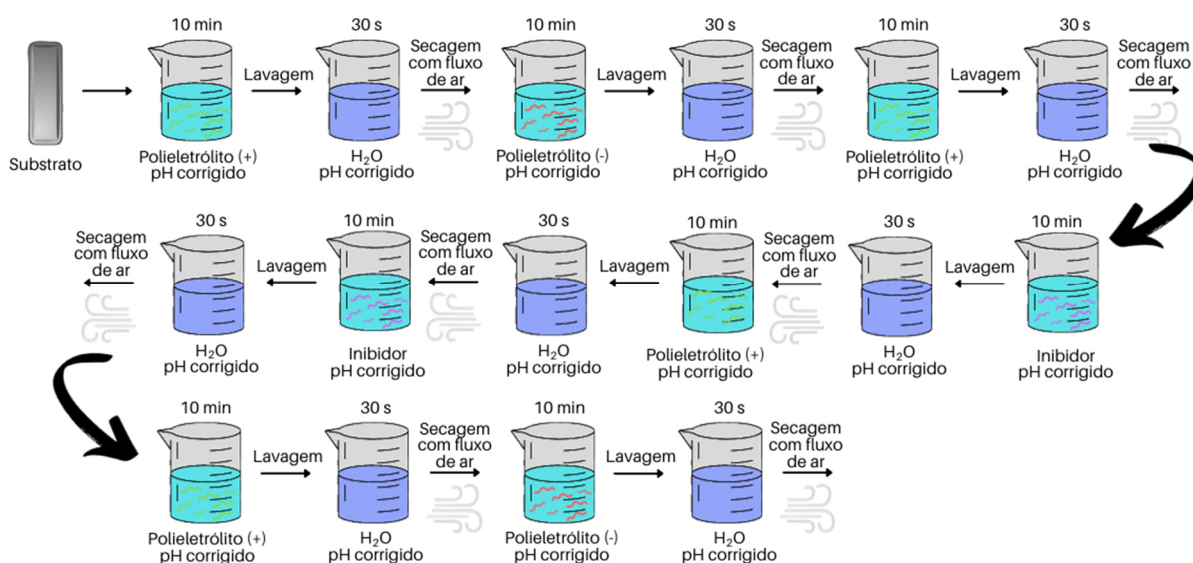
A deposição das multicamadas foi realizada com o auxílio do equipamento de imersão CDC 1000 da marca CCB Equipamentos. A velocidade de imersão utilizada foi de 100 mm min^{-1} e a de emersão de 30 mm min^{-1} .

A etapa de deposição do revestimento sobre o substrato de silício seguiu a metodologia empregada previamente no grupo de pesquisa (DE ALMEIDA, 2019; DE MACEDO *et al.*, 2020) com modificações referentes aos processos adicionais envolvendo a incorporação de imidazol, bem como, o uso parcial do processo, deposições feitas apenas em pH 10. No caso do uso de imidazol, o número de camadas formadas pelos polieletrólitos no filme resultante foi afetado pelo emprego do inibidor no lugar do polieletrólito aniônico.

O polieletrólito componente da primeira camada foi o polímero catiônico PDADMAC. Este foi depositado a partir da imersão do substrato de silício em solução de PDADMAC 20 mol L^{-1} pH 10 por 10 min, seguido pela imersão por 30 segundos em H_2O pH 10 e secagem sob fluxo de ar comprimido por 10 min. Este procedimento foi realizado para a

obtenção de uma camada, e, seguido para o preparo das demais camadas em relação ao tempo de imersão e secagem. A Figura 18 apresenta o processo de crescimento das multicamadas de polieletrólitos, sob um substrato, incorporadas com o inibidor de corrosão. O filme foi composto por 8 camadas, dentre elas, 4 camadas contendo PDADMAC (polieletrólito catiônico), 2 camadas contendo alginato de sódio (polieletrólito aniônico) e 2 camadas contendo imidazol. Contudo, também foi preparado um filme apenas com os polieletrólitos, que foi empregado como filme controle.

Figura 18 - Esquema de deposição das multicamadas de polieletrólitos (20 mmol L^{-1}) contendo imidazol ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$).



Fonte: Autora (2023).

4.2.4. Caracterização dos revestimentos via microscopia confocal e microscopia de força atômica (AFM)

As medidas de topografia e rugosidade dos substratos de silício revestidos com as camadas de polieletrólitos/imidazol foram realizadas utilizando um microscópio confocal Leica, modelo DCM3D utilizando uma lente objetiva de 10 x de aumento. As imagens foram adquiridas e avaliadas pelo *software* SensoScan. As medidas de rugosidade foram realizadas medindo uma imagem Z em uma área de $900 \mu\text{m} \times 1.200 \mu\text{m}$. Os resultados foram expressos como a média da rugosidade, R_a .

As medidas de microscopia de força atômica foram realizadas utilizando um microscópio de força atômica Nanosurf, modelo FlexAFM V2 com uma ponteira do tipo Tap190Al-G. Essas medições foram realizadas com o intuito de analisar a topografia das camadas, bem como, medir a rugosidade dos filmes e comparar com as medidas do confocal.

As medições foram realizadas ao ar, em temperatura ambiente e cada imagem gerada em uma amostra corresponde a 256×256 pixels. A velocidade de varredura usada foi de 0,7 s / linha. O tamanho da área digitalizada foi de 20 x 20 μm .

Dois sistemas foram avaliados por microscopia confocal e AFM. O primeiro composto apenas com as camadas de polieletrólitos (filme controle) e o segundo contendo polieletrólitos e o inibidor, de acordo com o esquema apresentado na Figura 18.

4.2.5. Estudo de liberação

Os estudos de liberação foram realizados através da análise de alíquotas de solução aquosa, em diferentes valores de pH e concentração salina (força iônica), contendo os substratos revestidos imersos. Os substratos revestidos foram mantidos dentro de membrana de celulose durante os experimentos e alíquotas foram analisadas a partir de análises no UV-Vis a diferentes tempos de imersão. Para utilização da membrana, a mesma foi previamente imersa em água ultrapura por cerca de 1 hora para remoção do glicerol incluído, seguida pela lavagem interna e externa com água ultrapura, essa última etapa foi repetida 3 vezes. Os experimentos foram conduzidos em um espectrofotômetro de feixe único, marca BEL PHOTONICS, modelo UV-M51. As medidas espectroscópicas na região de comprimento de onda (λ) 200 a 240 nm foram realizadas posicionando cubetas de quartzo, de caminho óptico de 10 mm, no interior do espectrofotômetro, à 25 °C.

Inicialmente foi verificada o efeito da membrana de celulose em contato com o imidazol, seguida de análises para avaliação da liberação do imidazol em diferentes tipos de meio, variando pH e força iônica.

4.2.5.1. Estudo preliminar do efeito da membrana de celulose na permeação de imidazol

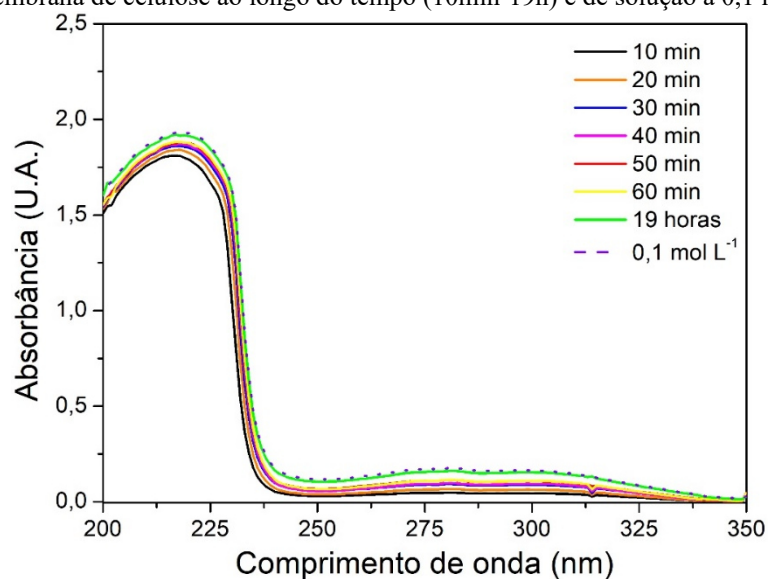
Uma alíquota de 10 mL de imidazol a $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ foi adicionada no interior de uma membrana de celulose. As extremidades do tubo da membrana foram amarradas com uma fita de teflon e o sistema foi imerso em 20 mL de solução aquosa ácida, pH 3, preparada a partir de adição de solução de HCl em água ultrapura. O sistema foi mantido sem agitação. Alíquotas da solução ácida em contato com a membrana foram removidas, analisadas e devolvidas para o meio. Adicionalmente, uma solução de imidazol a $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ foi preparada e analisada diretamente no UV-Vis. A concentração do sistema em equilíbrio foi estimada a partir do volume de imidazol inicial usado e o volume final de solução usada no experimento. A diluição no volume final foi calculada através da Equação 2.

$$c_i * V_i = c_f * V_f \quad (2)$$

onde, c_i é a concentração inicial, V_i o volume inicial, c_f é a concentração final e V_f o volume final. Aplicando a Equação 2, definiu-se como $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a concentração de imidazol após o sistema atingir o equilíbrio químico.

A Figura 19 apresenta as curvas de absorção no UV-Vis das alíquotas removidas durante o experimento no intervalo de tempo de 10 min - 19 horas, bem como, a análise de uma solução preparada diretamente na concentração $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

Figura 19 – Curva de absorção no UV-Vis de alíquotas de solução aquosa em contato com solução de imidazol em membrana de celulose ao longo do tempo (10min-19h) e de solução a $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.



Fonte: Autora (2023).

Na Figura 19 pode-se observar curvas contínuas associadas aos experimentos de permeação da molécula de imidazol através da membrana e curva pontilhada para a solução de imidazol preparada diretamente na concentração $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Pode-se observar através da Fig. 19 que a membrana permitiu a permeação do imidazol e o sistema entrou em equilíbrio com 19 horas de ensaio, pela sobreposição das curvas. A concentração $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ é a máxima esperada para a diluição. Na Tabela 6 encontra-se os valores da absorbância e concentrações para as alíquotas das soluções em contato com a membrana de celulose contendo o inibidor imidazol ao longo do tempo. A absorbância de 1,8647 para $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de imidazol, foi alcançada com 19 horas de ensaio para o material em repouso.

Tabela 6 - Valores da absorbância no comprimento de onda de 224 nm e concentração para o estudo de permeação do imidazol pela membrana de celulose.

Tempo	Absorbância 224 nm	Concentração (mol L⁻¹)
10 min	1,7051	0,091
20 min	1,7563	0,094
30 min	1,7906	0,096
40 min	1,8077	0,097
50 min	1,8188	0,097
1 hora	1,8255	0,098
19 horas	1,8689	0,100

Fonte: Autora (2023).

Com esse ensaio, mantendo o sistema sem agitação, pode-se inferir que após 19 horas de imersão a membrana de celulose permite que o sistema entre em equilíbrio e que quantidade significativa do material não ficou adsorvido na membrana. Por outro lado, a membrana previne a permeação dos polieletrólitos, alginato de sódio de $M_V \approx 52.000 \text{ g mol}^{-1}$ e PDADMAC de $M_W < 100.000 \text{ g mol}^{-1}$, visto que os poros da membrana retêm moléculas com massa molar superior a $12.000 \text{ g mol}^{-1}$.

4.2.5.2. Efeito do pH da solução e força iônica na liberação do imidazol das camadas nanoestruturadas de polieletrólitos em substrato de silício

Substratos de silício foram revestidos com os filmes de polieletrólitos incorporados com inibidor de corrosão, inseridos na membrana celulósica e imersos em soluções aquosas a diferentes valores de pH ou força iônica. Os ensaios foram realizados após 60 min da confecção dos filmes.

A Tabela 7 apresenta as características das soluções de imersão (faixa de pH 2,8-10, meio aquoso contendo ou não NaCl), volume total de solução no experimento (10 mL), volume adicionado ao béquer (7) e volume adicionado no interior da membrana, em contato direto com os substratos de silício revestidos de $14,00 \text{ cm}^2$ de área total. Analisou-se o efeito do pH do meio e presença de meio salino.

Tabela 7 - Condições de estudo na liberação de imidazol de camadas de polieletrólitos em substrato de silício.

Experimento	Condição (pH/meio)	Volume de solução (mL)		
		Total	Béquer	Membrana
1	2,8/aquoso	10	7	3
2	4,0/aquoso	10	7	3
3	7,0/aquoso	10	7	3
4	10,0/aquoso	10	7	3
5	5,8/aquoso: 0,6 mol L ⁻¹ de NaCl	10	7	3

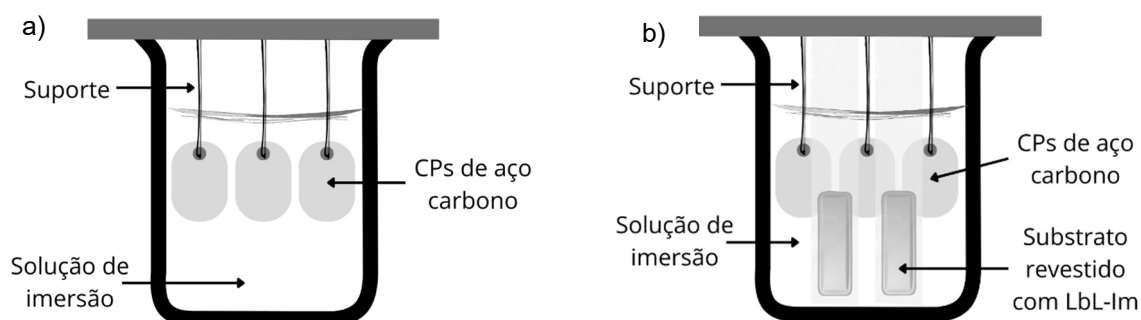
Fonte: Autora (2023).

4.2.6. Ensaios de perda de massa

Para todos os ensaios, as amostras metálicas de corpo de prova (CP) foram preparadas através do lixamento das amostras em uma politriz lixadeira metalográfica, modelo PL02ED, marca Teclago, com lixas d'água de diferentes granulometrias (120, 220, 320, 400 e 600) utilizando água como meio refrigerante. O processo foi iniciado com emprego de lixa com maior tamanho de grão, finalizando com a lixa 600. A cada troca de lixa realizou-se a lavagem da amostra com água corrente para remoção de partículas de grão da lixa anterior. Durante o processo também se fez a lavagem da politriz. Ao trocar a lixa, as amostras sofreram rotação em 90° (IRLANDA *et al.*, 2019). Após o lixamento, as amostras foram secas com acetona e jato de ar e armazenadas em um dessecador com sílica gel para evitar oxidação.

Após o preparo das amostras, os CPs foram pesados em uma balança analítica, com quatro casas decimais, e tiveram suas dimensões medidas com o auxílio de um paquímetro, para calcular a área total da amostra. Após essas etapas, as amostras foram imersas em uma solução ácida com e sem a presença do inibidor de corrosão (vide Tabela 5, item 4.1). A solução de imersão branco e solução com revestimento inteligente com correção de pH utilizou o volume de 2.000 mL. As soluções de revestimento inteligente sem correção de pH e imidazol 0,01 mol L⁻¹ seguiu a seguinte proporção: a cada 20 cm² de área total da amostra metálica, foram imersos em 150 ml de solução ácida, onde todos os ensaios foram realizados em triplicata e no mesmo recipiente (COSTA *et al.*, 2021). As imersões foram realizadas em ambiente climatizado em temperatura ambiente (≈ 24 °C) com duração de 96 horas, onde o pH das soluções foi monitorado no início do ensaio, a cada 24 horas e no final do ensaio. A Figura 20 apresenta um desenho esquemático do ensaio de imersão.

Figura 20 - Distribuição dos corpos de prova imersos a) solução branco e b) solução com o substrato de silício revestido com LBL-Imi.



Fonte: Autora (2023).

Após o ensaio de imersão os corpos de prova foram removidos e lavados com água destilada, secos com acetona, fluxo de ar comprimido e pesados. Após essa etapa, os ensaios de perda de massa foram realizados de acordo com a norma ASTM G1.

4.2.6.1.1. Caracterização dos corpos de prova via microscopia confocal e estereomicroscopia

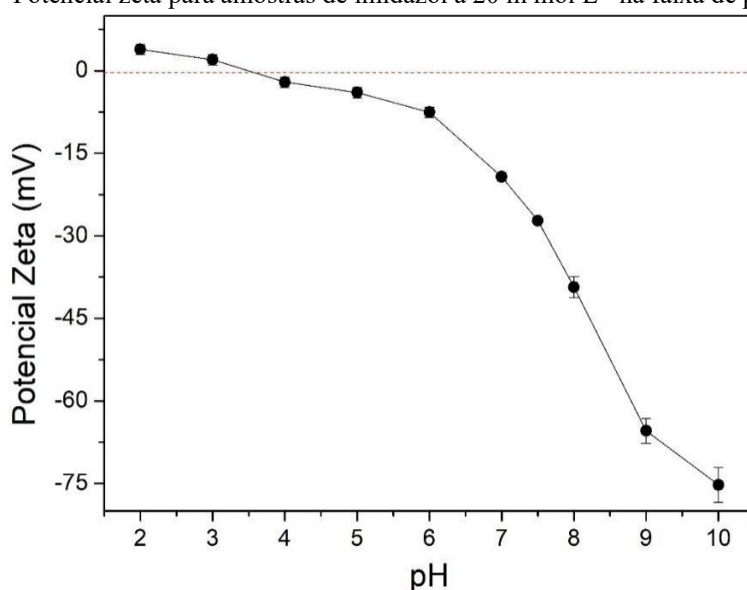
As medidas da rugosidade superficial das amostras metálicas foram realizadas utilizando o microscópio confocal ZEISS, modelo Axio CSM 700 utilizando uma lente objetiva de 10 x de aumento e avaliadas pelo *software* 3-D Axio Zeiss CSM 700. As medidas de rugosidade foram realizadas medindo uma imagem Z em uma área de $8.500.000 \mu\text{m}^2$. Os resultados foram expressos como a média da rugosidade, R_a , como a média do valor absoluto da altura $Z(x, y)$ no comprimento de medição, analisando uma área total de 9 mm^2 . Foram realizadas ao menos três medições em locais diferentes na mesma amostra.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Potencial zeta

A Figura 21 apresenta os dados de potencial zeta obtidos a partir de medidas feitas empregando soluções de imidazol na faixa de valores de pH entre 2 - 10 e na concentração 20 m mol L⁻¹. O potencial zeta para as soluções de imidazol com pH < 3 foi positivo. Em pH 3,5 foi observado o ponto isoelétrico de cargas, a partir do qual houve a inversão de potencial zeta para valores negativos em função do aumento de pH. A solução aquosa de imidazol, sem a adição de solução ácida ou básica, preparada em água ultrapura, apresentou o valor de pH 10,20 e potencial zeta negativo, de -75 mV.

Figura 21 -Potencial zeta para amostras de imidazol a 20 m mol L⁻¹ na faixa de pH de 2 - 10.



Fonte: Autora (2023).

Neste estudo foi determinado o sinal e magnitude do potencial zeta do imidazol visto que em estudos anteriores do grupo, os valores de potencial zeta de alginato de sódio e PDADMAC foram caracterizados. Alginato de sódio é um polímero com potencial zeta negativo e PDADMAC um polímero com potencial zeta positivo nos valores de pH 4, 7 e 10 (DE MACEDO *et al.*, 2020).

Estudos de potencial zeta são comumente empregados para quantificar o sinal e a magnitude de cargas superficiais tanto de espécies em solução e dispersão, quanto de superfícies em diferentes geometrias podendo ser planares ou não (LUNARDI *et al.*, 2021). Visto que medidas de potencial zeta indicam as cargas de espécies, tais medidas podem ser usadas como um parâmetro para a definição de ordem de inserção de espécies para a construção de camadas a partir da técnica camada por camada. Dentre as forças motrizes para a criação de camadas

LbL, interações hidrofóbicas, van der Waals e empilhamento π - π , salienta-se que as interações eletrostáticas são as mais comuns encontradas nos sistemas construídos via LbL (MAHBUBUL, 2019). Quanto maior a magnitude do potencial zeta maior será a repulsão eletrostática entre espécies de mesma carga, contudo maior a interação entre as espécies, sendo essas de carga oposta (MAHBUBUL, 2019).

Nos estudos de De Macedo e colaboradores (2020), também foi estudada a associação dos polieletrólitos PDADMAC e alginato de sódio nos pH 4, 7 e 10 via calorimetria, espalhamento de luz e potencial zeta, bem como, foi estudado o efeito do pH na espessura dos filmes obtidos através de medidas por elipsometria e microscopia AFM. Houve influência do pH do meio na magnitude da entalpia e estequiometria de carga, de acordo com os experimentos de calorimetria. De acordo com os resultados de AFM e elipsometria, a utilização do pH 10 leva a obtenção de filmes mais finos, mais compactos e mais estequiométricos, em relação aos polímeros empregados.

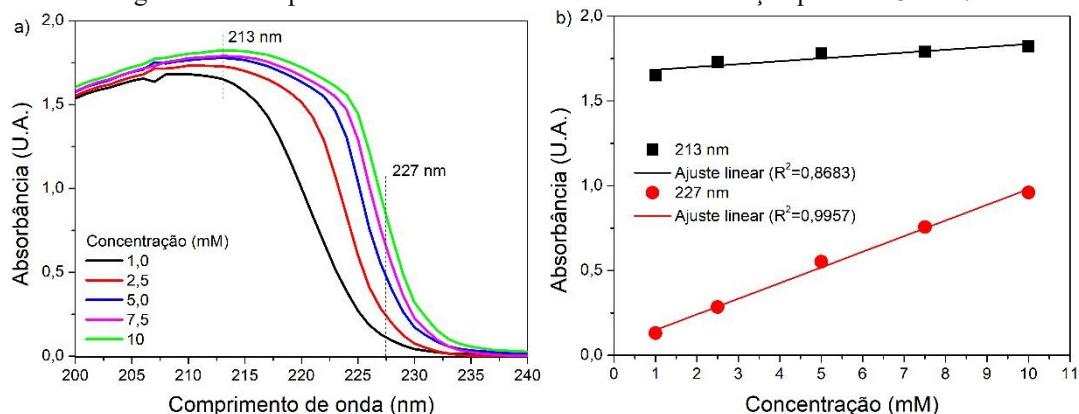
Desta forma, a partir da escolha do pH 10 para a construção do filme e a partir dos resultados apresentados na Figura 21, cujo potencial zeta do imidazol foi negativo, definiu-se a sequência de incorporação do imidazol nas camadas de alginato de sódio e PDADMAC. Esses experimentos definiram a sequência das espécies nas camadas, sendo elas, o imidazol ser incorporado após a camada contendo o polímero catiônico, o PDADMAC.

5.2. Espectroscopia no ultravioleta visível (UV-Vis)

5.2.1. Curvas de calibração do inibidor

A Figura 22 a) apresenta as curvas de absorbância em função do comprimento de onda obtidas via espectroscopia no UV-Vis para amostras de imidazol na faixa de concentração 1-10 m mol L⁻¹, em destaque estão os valores de 213 e 227 nm. O máximo de absorbância para o imidazol foi observado em 213 nm, contudo, o perfil de absorbância em função da concentração também foi analisado para o comprimento de onda 227 nm. A Figura 22 b) apresenta o gráfico de absorbância para faixa de concentração estudada para os comprimentos de onda 213 e 227 nm, juntamente com a regressão linear e os dados R² do ajuste.

Figura 22 - a) Espectros de absorvância obtidos através da espectroscopia na região de UV-Vis de solução aquosa de imidazol na faixa de 1 a 10 m mol L⁻¹ e região de comprimento de onda de 200< λ <240 nm. b) regressão linear para dados de absorvância versus concentração para λ 213 e 227 nm.



Fonte: Autora (2023).

Os dois conjuntos de dados da Figura 22 b) apresentaram comportamento linear, contudo com inclinação e desvios da linearidade distintos. Os valores de concentração variaram na faixa 1,5-2,0 e 0,4-0,9 m mol L⁻¹ com R² de 0,8683 e 0,9957 para os dados obtidos nos comprimentos de onda 213 e 227 nm, respectivamente. Comumente, escolhe-se a região de absorvância máxima do espectro para construção de curva de calibração com intuito de diminuir erros de medidas e aumentar a sensibilidade da análise (SKOOG *et al.*, 2009). Contudo, observando a faixa de variação de concentração, valor de R² e visto que os dados de intensidade apresentaram variação de 0 a 1 % de absorvância os dados de absorvância a 227 nm foram selecionados para emprego como curva de calibração. A equação da reta encontrada para 227 nm pode ser observada na Equação 3.

$$y = 0,774x - 0,0067 \quad (3)$$

onde y é a absorvância e x a concentração a ser determinada.

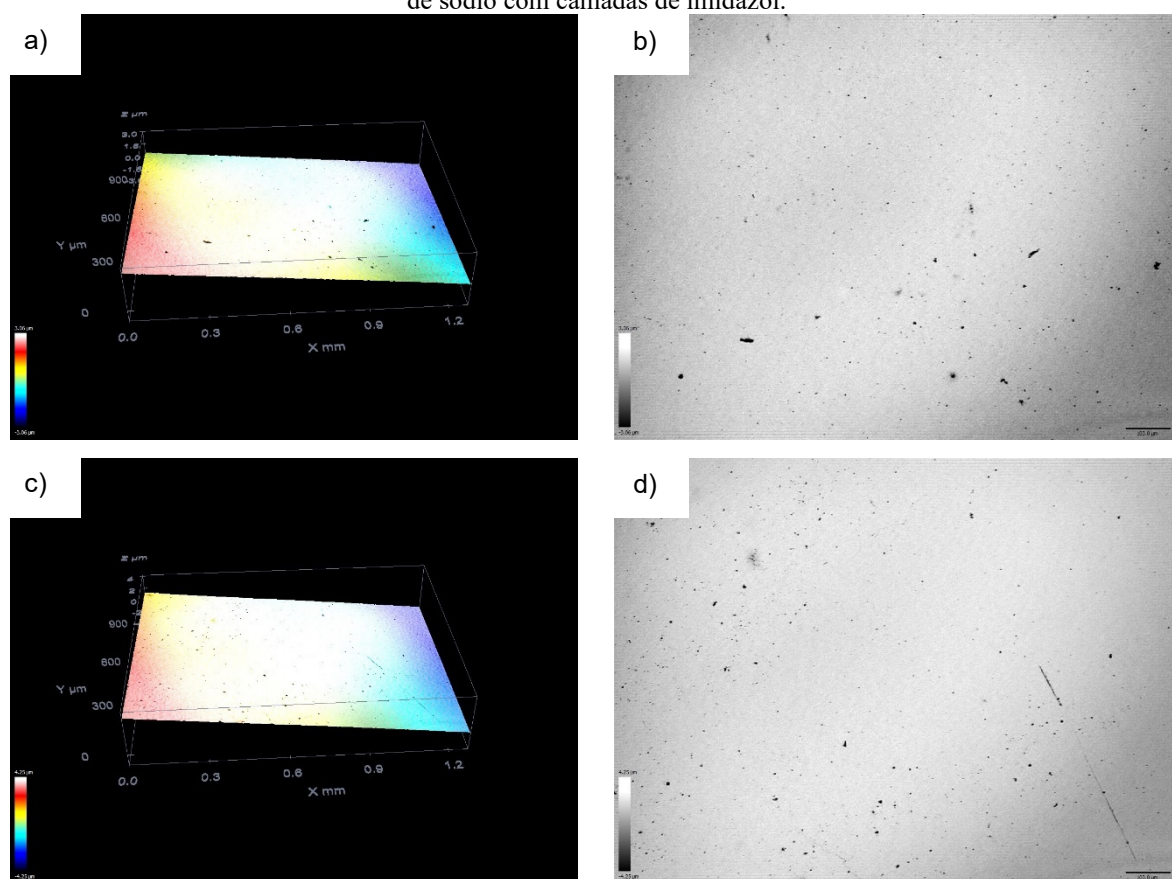
5.2.2. Aplicação do revestimento nos substratos e caracterização via microscopia confocal e microscopia de força atômica (AFM)

O filme desenvolvido via LbL para revestimento anticorrosivo foi preparado contendo 8 camadas, sendo elas, 4 camadas de PDADMAC (polieletrólito catiônico), 2 camadas de alginato de sódio (polieletrólito aniônico) e 2 camadas de imidazol. O filme controle foi obtido também com 8 camadas, contudo, apenas contendo os polieletrólitos PDADMAC e alginato de sódio.

5.2.2.1. Microscopia confocal

As Figuras 23 a e b mostram as imagens obtidas por microscopia confocal do filme confeccionado apenas pelos polieletrólitos PDADMAC e alginato de sódio, enquanto as Figuras 23 c e d mostram as imagens obtidas do filme confeccionado pelos polieletrólitos PDADMAC e alginato de sódio, contendo 2 camadas do inibidor de corrosão imidazol. As Figuras 23 a e c apresentam a topografia em 3D da região central do filme, enquanto as Figuras 23 b e d mostram a topografia em 2D.

Figura 23 – Topografia representativa do filme de polieletrólitos crescidos sob substrato de silício em pH 10 contendo 8 camadas via microscopia confocal; a) representação 3D e b) representação 2D dos filmes de PDADMAC e alginato de sódio; c) representação 3D e d) representação 2D dos filmes de PDADMAC e alginato de sódio com camadas de imidazol.



Fonte: Autora (2023).

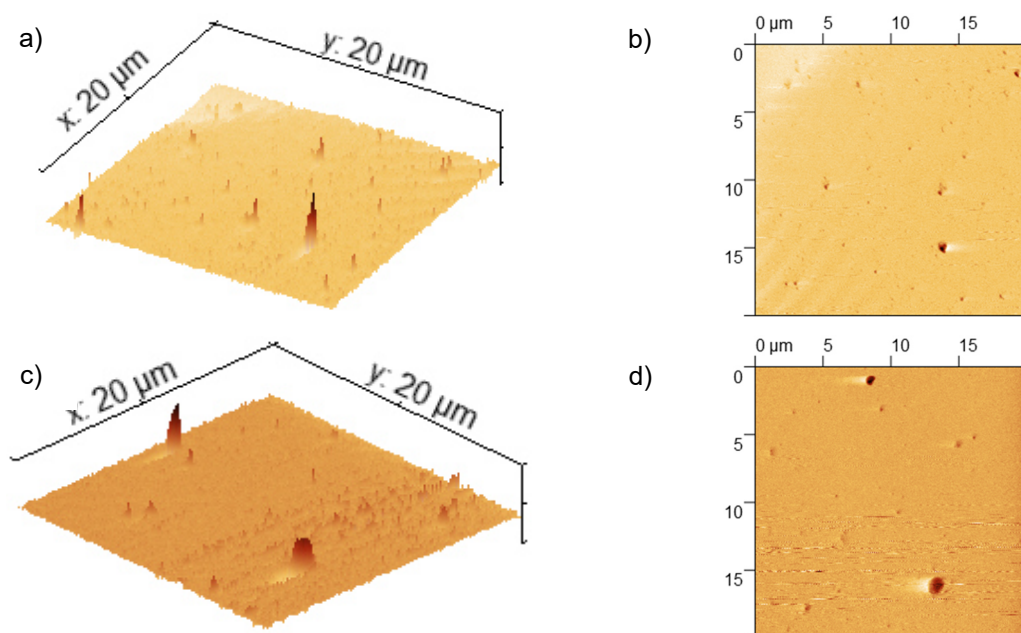
A topografia obtida dos filmes poliméricos sem a presença do inibidor de corrosão apresenta um filme homogêneo, com alguns pontos pretos devido a defeitos do substrato. Os valores de rugosidade confirmam a homogeneidade da amostra com cerca de $0,013 \mu\text{m}$. Esses dados são confirmados em estudos realizados por De Macedo e colaboradores (2020), que analisaram os filmes compostos por esses polieletrólitos em diferentes valores de pH. O filme de polieletrólitos com o inibidor de corrosão apresenta aspecto semelhante ao filme sem

inibidor de corrosão, um filme homogêneo, a rugosidade desse filme apresentou valor próximo com cerca de $0,017\ \mu\text{m}$.

5.2.2.2. Microscopia de força atômica (AFM)

As Figuras 24 a e b mostram as imagens obtidas utilizando microscopia de força atômica do filme confeccionado apenas pelos polieletrólitos PDADMAC e alginato de sódio, enquanto as Figuras 24 c e d mostram as imagens do filme confeccionado pelos polieletrólitos PDADMAC e alginato de sódio com 2 camadas do inibidor de corrosão imidazol depositadas sobre o substrato de silício em pH 10. As Figuras 24 a e c apresentam a topografia em 3D da região central do filme, enquanto as Figuras 24 b e d mostram a topografia em 2D.

Figura 24 - Topografia representativa do filme de polieletrólitos crescidos sob substrato de silício em pH 10 contendo 8 camadas via AFM; a) representação 3D e b) representação 2D dos filmes de PDADMAC e alginato de sódio; c) representação 3D e d) representação 2D dos filmes de PDADMAC e alginato de sódio com camadas de imidazol.



Fonte: Autora (2023).

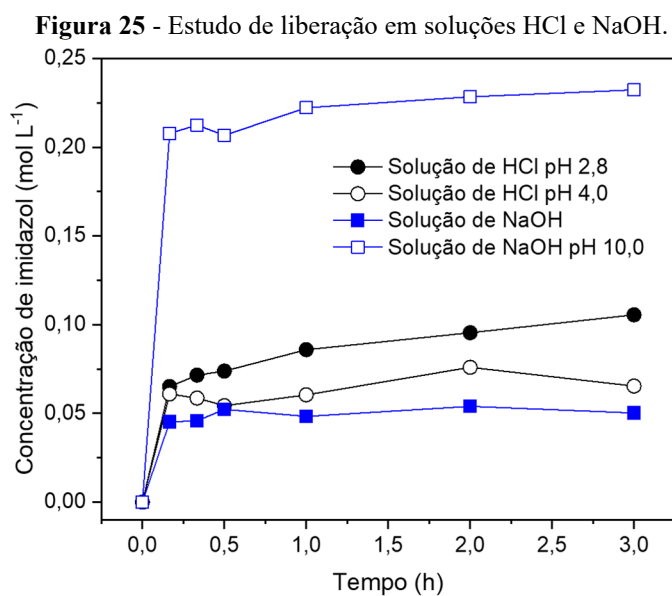
As medidas feitas através de microscopia de força atômica tiveram o objetivo de comparar com a topografia via microscopia confocal. A topografia em 3D apresenta um revestimento uniforme dos filmes dos polieletrólitos. Estudos sobre o filme de alginato de sódio mostraram que este apresenta uma superfície granular com grãos aparentes (JURIĆ; ŠEGOTA; VINCEKOVIĆ, 2019). Essa característica não foi bem visualizada pela topografia desse trabalho, podendo considerar que a camada do alginato pode variar conforme a sequência de

deposição (DE ALMEIDA, 2019). O filme com duas camadas de inibidor revelou um revestimento uniforme com grânulos que são característicos do último filme depositado, alginato de sódio (JURIĆ; ŠEGOTA; VINCEKOVIĆ, 2019).

5.2.3. Estudo de liberação

Os estudos de liberação do imidazol das camadas nanoestruturadas de polieletrólitos foram realizados em diferentes condições, de forma a avaliar o efeito do pH e da concentração salina do meio.

A Figura 25 apresenta a curva de liberação do inibidor em diferentes meios, alcalinos e ácidos. Para os meios ácidos contendo HCl, de pH 2,8 e 4,0, observou-se maior liberação para o sistema em contato com a solução de pH 2,8. Para as soluções contendo NaOH, pH 7,0 e 10,0, observou-se que o sistema em contato com a solução de NaOH pH 10,0 apresentou maior quantidade de imidazol liberado, inclusive apresentou a maior quantidade liberada dentre todas as soluções estudadas. Esses resultados podem ser justificados pelos revestimentos inteligentes serem confeccionados a partir do polieletrólito alginato de sódio, que contém grupos funcionais ionizáveis que alteram a estrutura do filme, e com isso liberam o inibidor de corrosão. Segundo Abu-Thabit e Hamdy (2016), os PEMs podem liberar as moléculas incorporadas em uma ampla faixa de pH, como abaixo de valores < 4 e pH alto, valores > 9 .

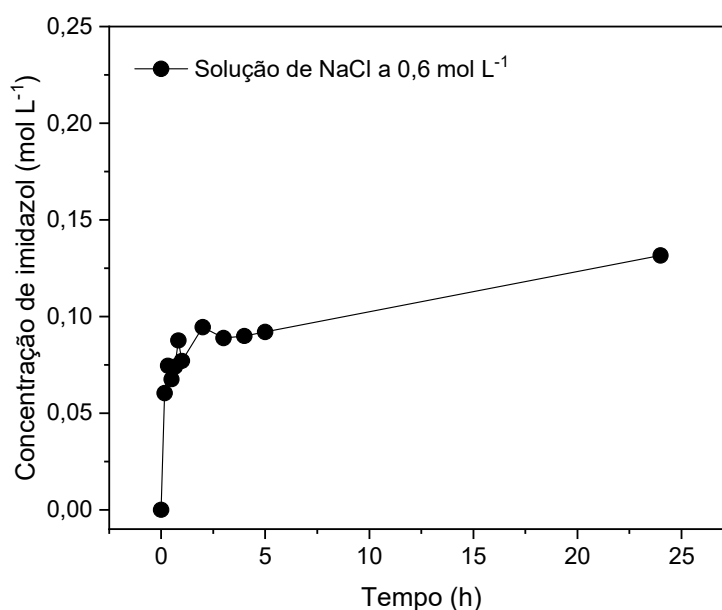


Fonte: Autora (2023).

A Figura 26 apresenta a liberação do inibidor em meio salino contendo alta concentração dos íons Na^+ e Cl^- . Pode-se observar que em meio de NaCl o inibidor apresenta

uma liberação lenta durante as primeiras horas de ensaio, apresentando concentração de $0,060 \text{ mol L}^{-1}$ nos primeiros 10 minutos de ensaio, da mesma forma que o observado para os demais experimentos, exceto para aquele realizado em pH 10. Esses estudos confirmaram que o revestimento inteligente confeccionado é capaz de liberar o agente ativo em meio com alta concentração de íons. Isso pode acontecer através da blindagem eletrostática de cargas, possivelmente gerando a desestruturação do filme polimérico (DAUTZENBERG; JAEGER, 2002; HOOD; MARI; MUÑOZ-ESPÍ, 2014).

Figura 26 - Estudo de liberação do imidazol em solução de NaCl a $0,6 \text{ mol L}^{-1}$ ou 3,5%.

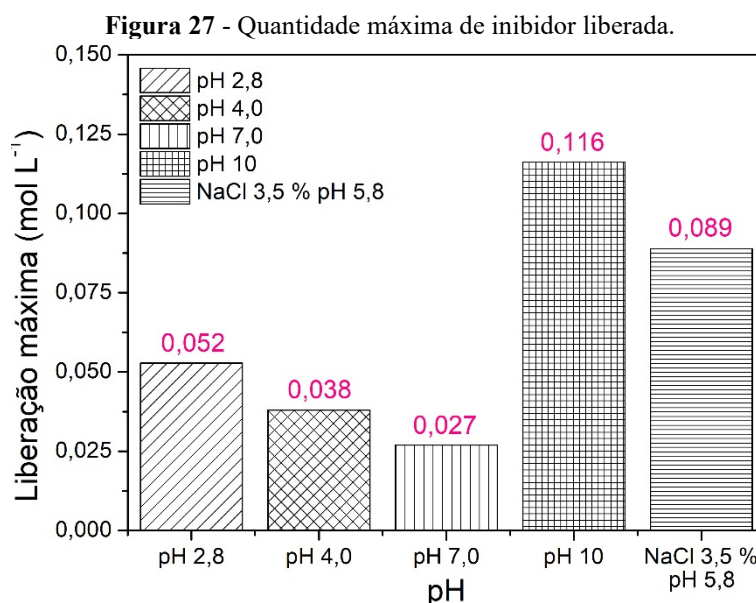


Fonte: Autora (2023).

Com cerca de 3 horas de ensaio, a concentração de imidazol liberada foi cerca de $0,09 \text{ mol L}^{-1}$. Essa concentração é maior, se comparada com a liberação dos sistemas em contato com as soluções de pH menores do que 7, contudo menor do que o valor liberado em meio de NaOH pH 10. A concentração máxima atingida para esse estudo foi de $0,131 \text{ mol L}^{-1}$ após o sistema ser mantido por 24 h de imersão. Esse tempo foi superior ao realizado para os demais experimentos.

A visualização da quantidade total de inibidor liberada, no intervalo de tempo analisado (3 horas), pode ser melhor observada através da Figura 27. Para o pH ácido, pH 2,8, foi observada a liberação máxima de $0,106 \text{ mol L}^{-1}$, enquanto para pH 4,0 obteve-se aproximadamente a metade da concentração liberada de $0,065 \text{ mol L}^{-1}$. Em solução neutra, a concentração de imidazol liberada foi de $0,050 \text{ mol L}^{-1}$ e a concentração maior liberada foi atingida em pH 10,0 de $0,232 \text{ mol L}^{-1}$. No meio salino, em 3 horas de imersão, a concentração

de imidazol foi de $0,089 \text{ mol L}^{-1}$. Quanto mais ácido o meio em que o substrato metálico se encontra maior sua corrosão, e, considerando o meio ácido que o imidazol teve maior liberação, escolheu-se estudar a liberação do imidazol em meio de HCl pH 2,8 para os ensaios os ensaios de eficiência contra a corrosão.



Fonte: Autora (2023).

A liberação do inibidor de corrosão deste revestimento inteligente em meio salino é bastante promissora, visto que estudos apontam a proteção do imidazol em cerca de 97 % para o aço carbono em concentração de $0,001 \text{ mol L}^{-1}$, a concentração do imidazol liberada foi cerca de 6 vezes maior com apenas 10 minutos de imersão do substrato revestido (MACEDO *et al.*, 2012).

Mais estudos devem ser realizados para compreender se a liberação do inibidor de corrosão é suficiente para a proteção contra a corrosão desse revestimento em meio de NaCl 3,5 %.

Ao longo dos ensaios de liberação do imidazol incorporado no substrato de silício, monitorou-se o pH da solução com o intuito de conhecer se o aumento da concentração do inibidor iria variar o pH da solução ao longo do tempo. A Tabela 8 apresenta os valores de pH da solução de ácido clorídrico. Sabendo que o imidazol dissolvido em água apresenta pH cerca de 10,20, desejava-se compreender se o aumento da concentração do imidazol em meio de ácido clorídrico iria aumentar o pH da solução, porém como visto na Tabela 8, o aumento da concentração do inibidor não varia de forma considerável o pH da solução. Esse resultado foi importante ao monitorar o pH das soluções de perda de massa com os revestimentos inteligentes.

Tabela 8 - Monitoramento do pH da solução ácida de HCl com liberação de imidazol.

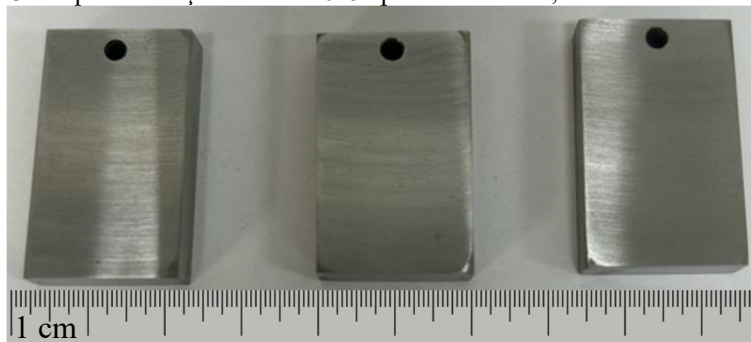
Tempo	pH
0	2,79
5	2,82
24	2,79
48	2,75
72	2,79
96	2,79

Fonte: Autora (2023).

5.3. Estudos de eficiência de corrosão

A Figura 28 apresenta o aspecto do corpo de prova após o tratamento da superfície. O corpo de prova apresenta o aspecto brilhoso e com as ranhuras da lixa 600, típico de um aço carbono sem processo de corrosão.

Figura 28 - Aspecto do aço carbono 1015 após o lixamento, antes do ensaio de imersão.

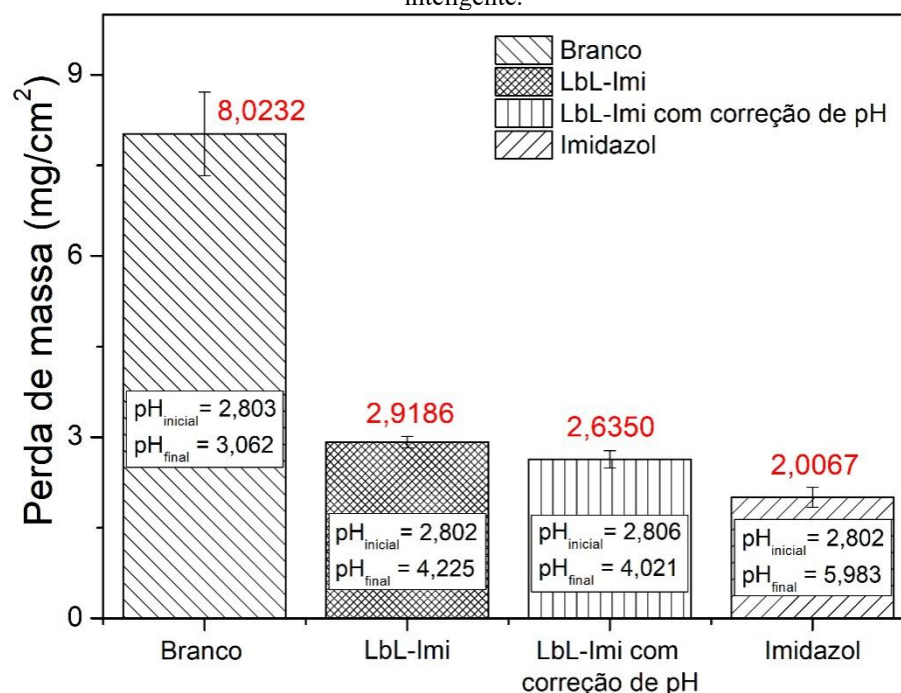


Fonte: Autora (2023).

5.3.1. Ensaio de perda de massa

A Figura 29 apresenta os valores da perda de massa em miligramas por área (cm^{-2}) do aço carbono após ensaio de imersão em solução de ácido clorídrico com e sem a presença do revestimento inteligente, com duração de 96 horas. Além dessas condições, a Figura 29 apresenta os resultados de perda de massa obtidos para os corpos de prova ensaiados em solução aquosa de imidazol na concentração de $0,01 \text{ mol L}^{-1}$. Os valores do pH inicial e final de cada solução são encontrados nas respectivas barras. O monitoramento do pH das soluções ao longo do ensaio de imersão nos meios contendo LbL-Imi com correção de pH, branco com correção de pH, LbL-Imi sem correção de pH e solução de imidazol $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, são apresentados nas Figuras 30 a), b) e c), respectivamente.

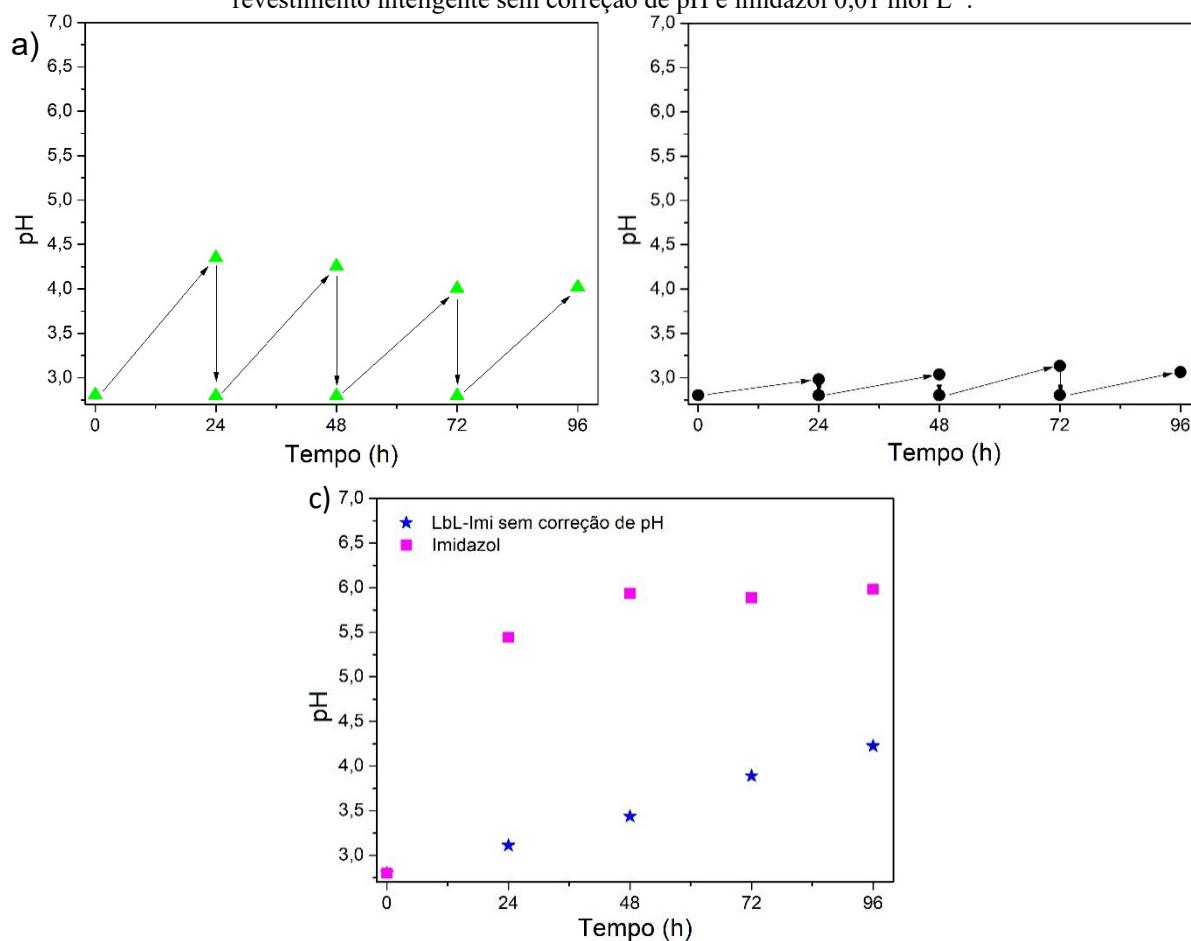
Figura 29 – Perda de massa do aço carbono 1015 em soluções com e sem a presença do revestimento inteligente.



Fonte: Autora (2023).

Conforme visto na Figura 29 a perda de massa do aço carbono na solução branco ($\text{HCl } 0,03 \text{ mol L}^{-1}$) apresentou perda de massa média de $8,0232 \text{ mg cm}^{-2}$ em 96 horas (taxa de corrosão $0,93 \text{ mm/ano}$) resultado este, similar àqueles observados na literatura que apresenta taxa de corrosão de $1,00 \text{ mm/ano}$ (EL AZZOUZI *et al.*, 2022; KHAYATKASHANI *et al.*, 2022; MACHADO FERNANDES *et al.*, 2022). As medidas de pH desta solução ao longo do ensaio de imersão não apresentaram um aumento significativo, em função da maior relação volume/área, 45 mL cm^{-2} , usada exatamente com a finalidade de manutenção do pH. Entretanto, ainda assim, ajustes diários foram realizados para controle do pH. Nesse contexto, na solução $\text{HCl } 0,03 \text{ mol L}^{-1}$, foi observado um aumento do pH a cada 24 horas para valores próximos a pH 3,2 (Figura 30 b).

Figura 30 - Monitoramento do pH das diferentes soluções de imersão, a) solução com revestimento inteligente com correção de pH a cada 24 horas, b) solução branco com correção de pH a cada 24 horas e c) solução com revestimento inteligente sem correção de pH e imidazol 0,01 mol L⁻¹.



Fonte: Autora (2023).

O ensaio de perda de massa dos corpos de prova imersos em solução de HCl com adição direta do imidazol na concentração 0,01 mol L⁻¹ foi realizado à título de comparação. Essa concentração de imidazol foi a máxima liberada nos meios contendo o substrato de silício revestido com o LbL-Imi, que foi imerso na solução. O resultado apresentado é compatível com aqueles observados na literatura, em que uma perda de massa em torno de 1,5 mg cm⁻² é observada (COSTA *et al.*, 2021). O pH da solução contendo imidazol aumentou de forma considerável e é possível observar através da Figura 30 (c) que após 24 horas a medida de pH do meio passou para cerca de 5,5. É conhecido que o imidazol é capaz de adsorver-se na superfície metálica formando um filme protetivo. Este resultado também foi observado neste trabalho, os resultados de perda de massa apresentaram uma redução de 8,0232 mg cm⁻² (1 mm/ano) para 2,0067 mg cm⁻² (0,30 mm/ano), alcançando uma eficiência na taxa de corrosão de 74,98 %. A presença do LbL-Imi no meio corrosivo tornou a corrosão considerada severa para a corrosividade alta (Vide Tabela 3, item 3.6).

Os valores de perda de massa dos corpos de prova imersos em solução de HCl (0,03 mol L⁻¹) contendo substrato de silício com o revestimento inteligente LbL-Imi (Figura 29), evidenciaram uma redução de 3x nos valores de perda de massa em comparação ao branco. Apesar da redução significativa para os dois sistemas, a perda de massa para os corpos de prova imersos no meio ácido que recebeu correção de pH a cada 24 horas, apresentou uma perda de massa ligeiramente menor, indicando que o revestimento manteve uma liberação maior de imidazol no meio, promovendo uma melhor proteção. Esse resultando corrobora com a avaliação da liberação do inibidor, em que a liberação de imidazol foi 25 % maior em pH 2,8 comparado ao meio ácido em pH 4. Como pode ser observado na Figura 30 a) nas primeiras 24 horas de ensaio o pH da solução com LbL-Imi aumentou para próximo de 4,5, esse comportamento também foi observado nas demais horas de ensaio. O aumento do pH diminui a liberação de imidazol, o que pode impactar na eficiência de inibição. A correção de pH a cada 24 horas refletiu em um aumento na eficiência de inibição de 63,62 % para 67,16%.

Os resultados da eficiência de inibição anticorrosiva de cada solução do ensaio de imersão podem ser encontrados na Tabela 9.

Tabela 9 - Eficiência de inibição anticorrosiva das soluções utilizadas nos ensaios de perda de massa.

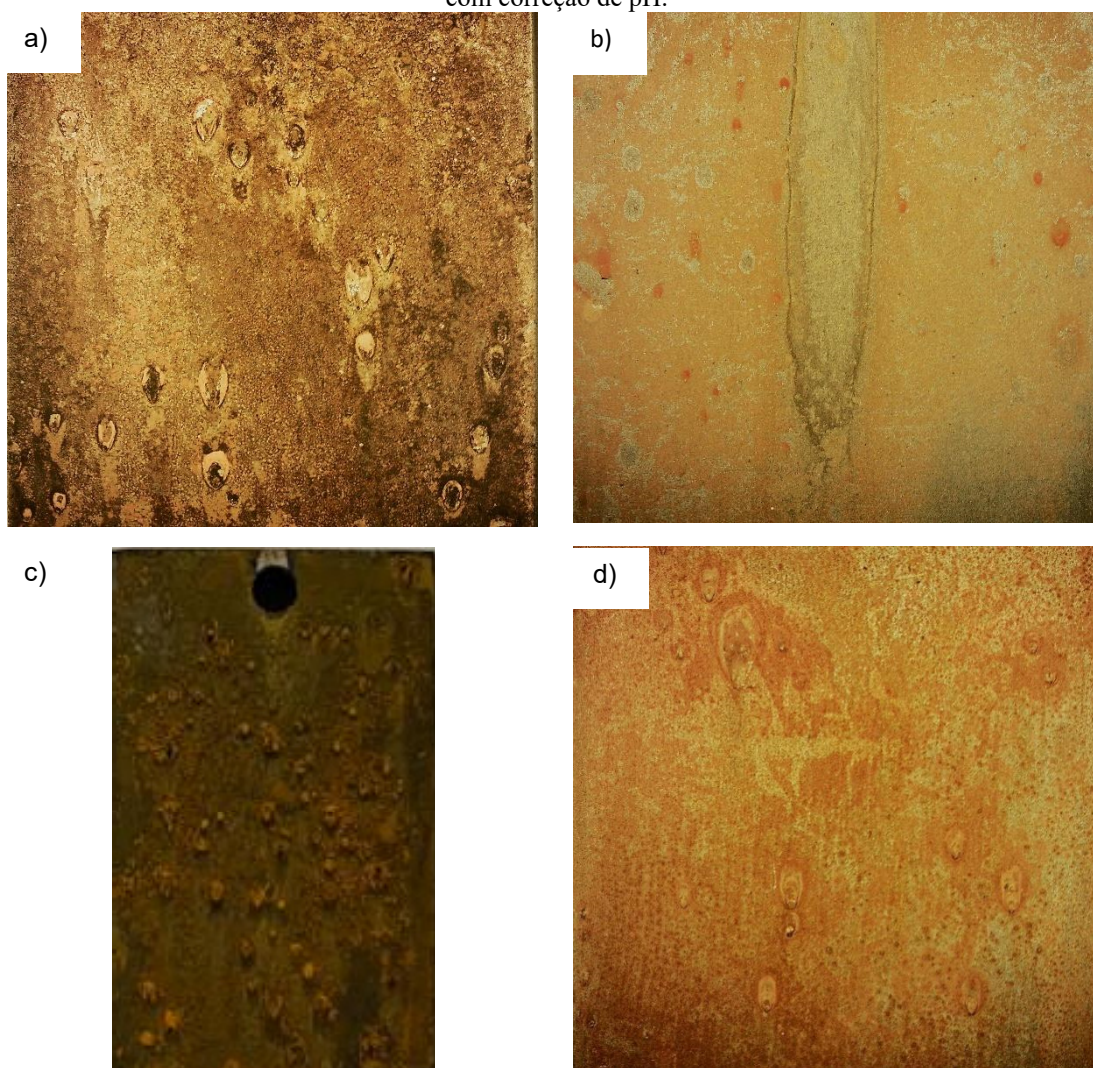
Meio	Eficiência (%)
Branco	-
LbL-Imi sem correção de pH	63,62
LbL-Imi com correção de pH	67,16
Imidazol	74,98

Fonte: Autora (2023).

5.3.2. Análise da topografia dos corpos de prova antes e após ao ensaio de imersão

A Figura 31 apresenta imagens dos corpos de prova logo após o ensaio de imersão. Pode ser observado que em todas as amostras os CPs apresentaram um aspecto de oxidação padrão da corrosão do aço carbono em meio contendo cloreto (NISHIMURA *et al.*, 2000; SONG *et al.*, 2017). No corpo de prova apresentado na Figura 31 (a) pode-se observar considerável quantidade de produto de corrosão. Na micrografia da Figura 31 (b), é possível observar as linhas da lixa usada no preparo de superfície para o CP após imersão em solução contendo imidazol. Os corpos de prova após ensaio de imersão em solução com o LbL-Imi podem ser visualizados nas Figuras 31 (c) e (d). Após imersão da solução ácida sem correção de pH, Figuras 31 (c), o corpo de prova apresentou mais produtos de corrosão do que o CP imerso na solução com correção de pH, Figura 31 (d). A inspeção visual corrobora as eficiências de inibição determinadas pelos ensaios de perda de massa (Tabelas 9).

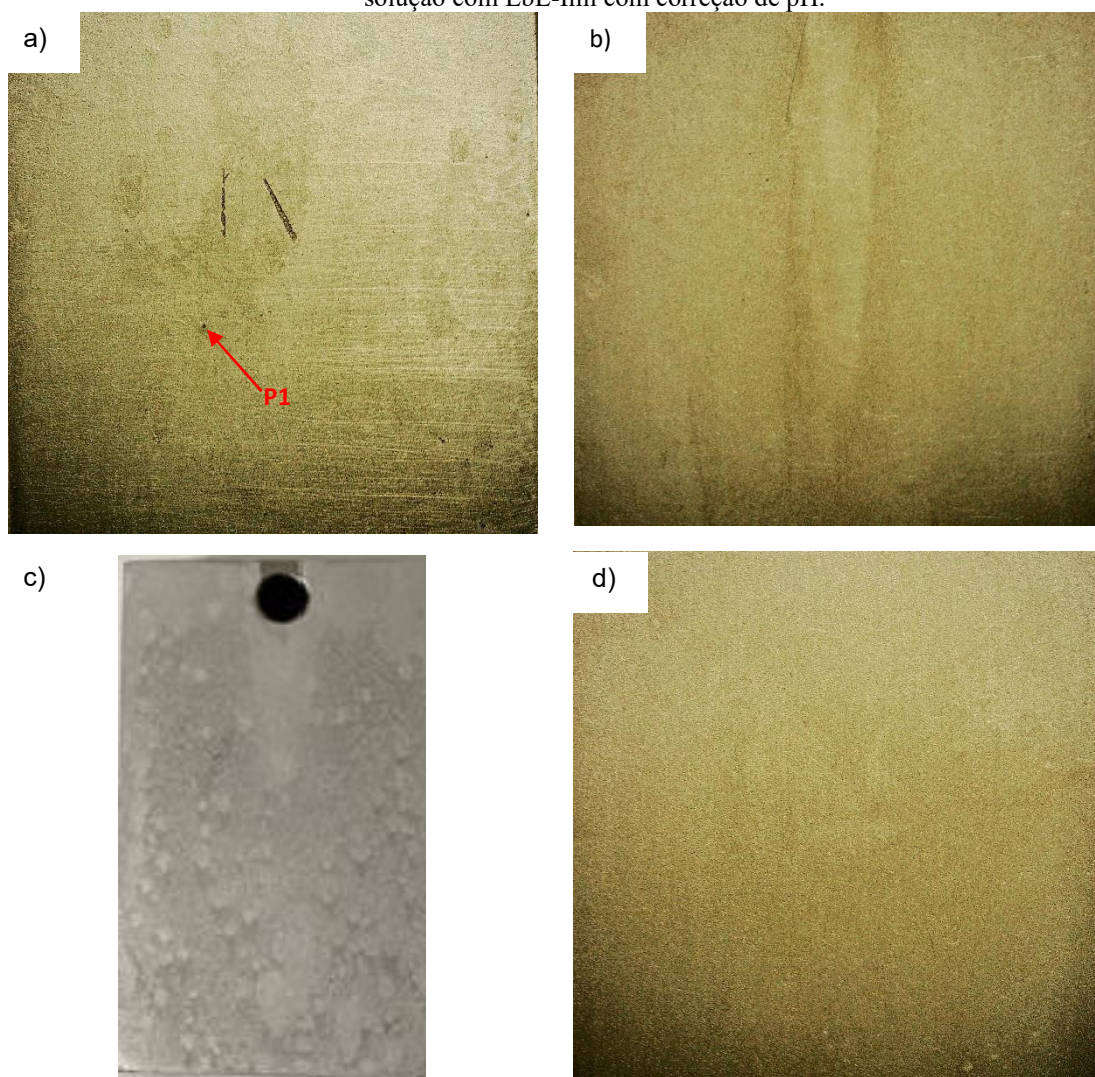
Figura 31 – Aspectos visuais dos corpos de prova após o ensaio de imersão. a) CP em solução “branco”, b) CP em solução com imidazol, c) CP em solução com LbL-Imi sem correção de pH e d) CP em solução com LbL-Imi com correção de pH.



Fonte: Autora (2023).

A Figura 32 apresenta as imagens dos corpos de prova após a limpeza com solução de Clark, utilizada para remoção de quaisquer vestígios de produto de corrosão. Os CPs imersos na solução branco, Figura 32 (a), apresentaram pontos com aparência de corrosão localizada. Essas regiões foram analisadas através de estereoscópio com aumento de 20x, e através da microscopia confocal com aumento de 100x e serão discutidos a seguir. As demais microscopias Figuras (b), (c) e (d) não apresentaram tais pontos. Na Figura 32 (b), nota-se no centro do corpo de prova uma região menos opaca em comparação ao restante da amostra, um detalhe que não foi observado nos demais CPs imersos em diferentes meios. As amostras imersas na solução ácida contendo o revestimento inteligente, com e sem correção de pH, exibiram uma aparência similar, caracterizada por uma textura completamente opaca (Figuras (c) e (d)).

Figura 32 - Aspectos visuais dos corpos de prova após imersão em solução decapante. a) CP em solução “branco”, b) CP em solução com imidazol, c) CP em solução com LbL-Imi sem correção de pH e d) CP em solução com LbL-Imi com correção de pH.

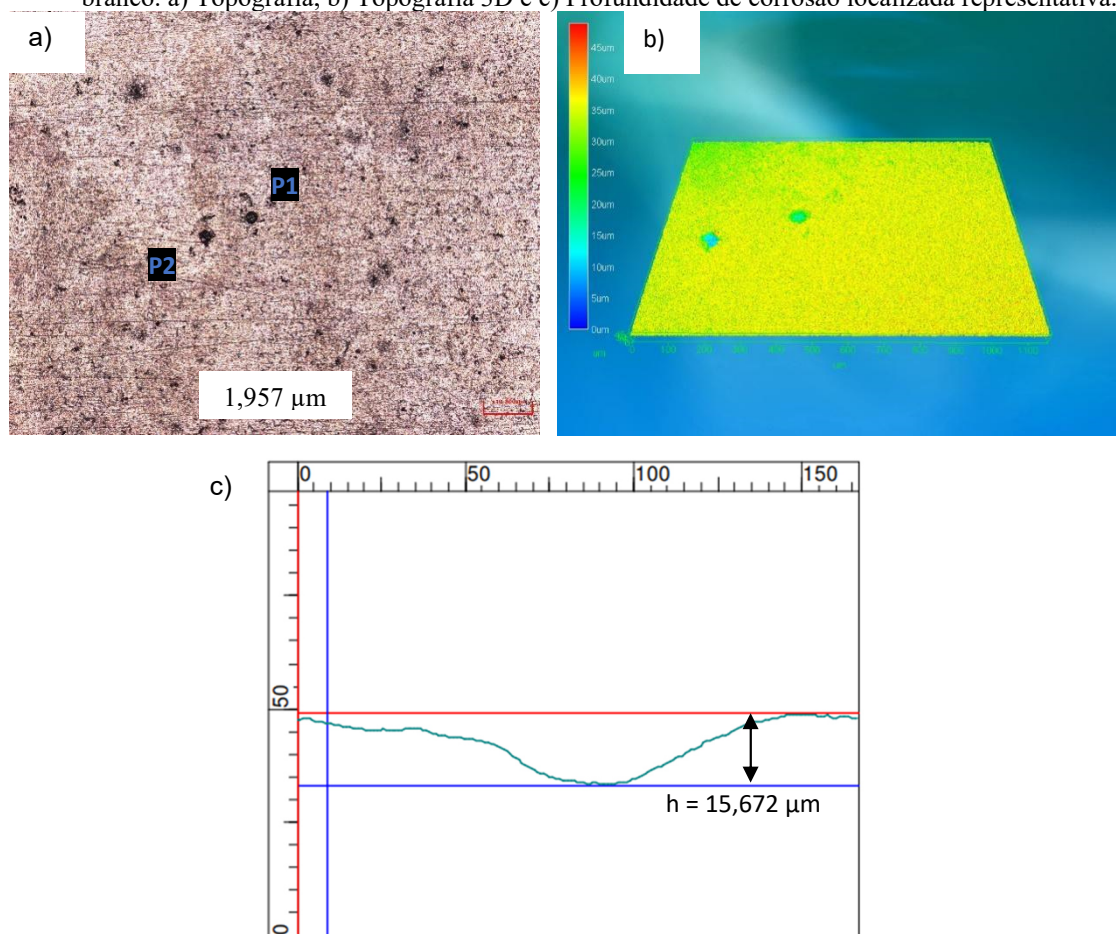


Fonte: Autora (2023).

A análise da superfície dos corpos de prova foi realizada utilizando um microscópio confocal. As imagens em 2D e as medidas de topografia 3D dos corpos de prova após ensaios de imersão no branco e nas soluções contendo LbL-Imi, sem a correção de pH são apresentadas nas Figuras 33 e 34, respectivamente.

A Figura 33 (a) exibe a imagem 2D do corpo de prova após a imersão na solução branco. Nota-se pontos de possíveis pites, cuja profundidade máxima registrada apresentou valor de 15,672 μm (Fig. 33 (c)). O perfil da corrosão, raso e largo, indica que não se trata de corrosão por pite, mas de um início de corrosão uniforme, que irá se estender por toda a superfície. Realizou-se uma varredura no CP (Figura 33 (b)) e nenhuma região apresentou profundidade superior e perfil diferente do apresentado na Figura 33 (c).

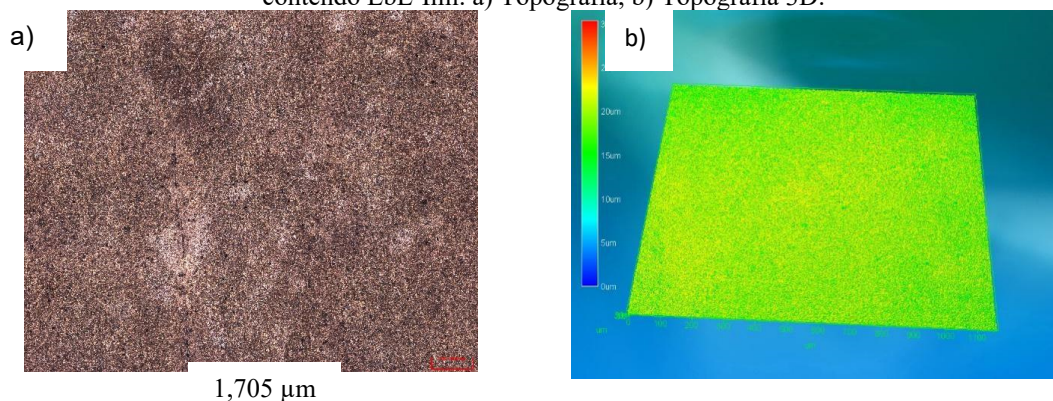
Figura 33 - Imagem de microscopia confocal após 5 dias de ensaio de imersão para aço carbono em solução branco. a) Topografia, b) Topografia 3D e c) Profundidade de corrosão localizada representativa.



Fonte: Autora (2023).

A topografia 2D do corpo de prova imerso na solução contendo o revestimento inteligente com a correção do pH ao longo do tempo de ensaio é apresentada na Figura 34 (a). Nessas amostras, não foi encontrado pontos de corrosão localizada, o que resultou na redução da rugosidade da amostra, reforçando, assim, a diminuição do processo corrosivo no aço carbono no meio contendo o LbL-Imi.

Figura 34 - Imagem de microscopia confocal após 5 dias de ensaio de imersão para aço carbono em solução contendo LbL-Imi. a) Topografia, b) Topografia 3D.



Fonte: Autora (2023).

Através da análise topográfica, calculou-se a rugosidade das amostras. Em comparação com os corpos de prova antes da imersão, observou-se um aumento na rugosidade das amostras de 0,901 μm , CP antes da imersão, para 1,957 μm do CP após a imersão na solução branco. Nos corpos de prova imersos na solução contendo o revestimento inteligente, as rugosidades reduziram em comparação com as amostras imersas na solução branco, atingindo um valor de 1,705 μm .

As análises de imagem e avaliação da rugosidade da superfície antes e após os ensaios de corrosão corroboram os resultados determinados por perda de massa e vão ao encontro dos resultados obtidos na avaliação da liberação do inibidor a partir do LbL-Imi.

6. CONCLUSÕES

Medidas de potencial zeta foram realizadas para a caracterização da molécula anticorrosiva imidazol. Esses resultados foram utilizados para a incorporação com sucesso do imidazol entre as camadas de polieletrólitos PDADMAC e alginato de sódio. As camadas foram crescidas em pH 10, desta forma, o inibidor com potencial zeta negativo foi incorporado após as camadas do polímero catiônico PDADMAC.

A incorporação do imidazol entre as camadas de polieletrólitos foi confirmada a partir de estudos de liberação via espectroscopia no UV-Vis. A liberação do inibidor pelo revestimento inteligente LbL-Imi foi estudada frente a diferentes meios de imersão. A concentração de $0,052 \text{ mol L}^{-1}$ de inibidor foi observada para o meio ácido, de pH 2,8, ou seja, a $0,03 \text{ mol L}^{-1}$ de HCl. A concentração de $0,089 \text{ mol L}^{-1}$ de inibidor foi observada para o meio contendo NaCl a $0,6 \text{ mol L}^{-1}$. Já o LbL-Imi imerso em solução de NaOH pH 10,0 apresentou a maior quantidade liberada, resultando numa concentração de imidazol de $0,116 \text{ mol L}^{-1}$.

Os resultados da perda de massa do aço carbono SAE 1015 mostraram que houve uma eficiência de inibição de 67,00 % para os estudos realizados em meio de HCl, pH 2,8, contendo o LbL-Imi, com o pH corrigido a cada 24 horas. Esse é um resultado promissor para esses estudos preliminares e iniciais. A eficiência foi diminuída para 63,00 % quando não houve a correção do ensaio nas mesmas condições.

Os diferentes valores de eficiência anticorrosiva confirmaram que a liberação da molécula inibidora de corrosão é menor em solução com valores de pH superiores a 2,8. Esses resultados corroboram com os dados encontrados no ensaio de liberação em diferentes meios.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Realizar ensaios eletroquímicos para complementar o estudo sobre a ação anticorrosiva do revestimento inteligente LbL-Imi;
- Ensaios de corrosão do aço carbono em solução de NaCl 3,5 % para estudar a eficiência anticorrosiva do revestimento inteligente LbL-Imi em solução salina;
- Incorporar outras moléculas com maior eficiência anticorrosiva entre as camadas dos polieletrólitos PDADMAC e alginato de sódio;
- Construir o revestimento inteligente LbL-Imi através da técnica de deposição camada por camada por aspersão, sobre um substrato plano metálico.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Aço carbono e ligados para construção mecânica - Designação e composição química**. ABNT NBR NM87, abr. 2004.

ABU-THABIT, N. Y.; HAMDY, A. S. Stimuli-responsive Polyelectrolyte Multilayers for fabrication of self-healing coatings – A review. **Surface and Coatings Technology**, v. 303, p. 406–424, out. 2016.

ALIBAKHSHI, E. *et al.* A comparative study on corrosion inhibitive effect of nitrate and phosphate intercalated Zn-Al- layered double hydroxides (LDHs) nanocontainers incorporated into a hybrid silane layer and their effect on cathodic delamination of epoxy topcoat. **Corrosion Science**, v. 115, p. 159–174, fev. 2017.

ALONSO, T. *et al.* Study of the multilayer assembly and complex formation of poly(diallyldimethylammonium chloride) (PDADMAC) and poly(acrylic acid) (PAA) as a function of pH. **Soft Matter**, v. 9, n. 6, p. 1920–1928, dez. 2012.

ANTIPOV, A. A. *et al.* Polyelectrolyte multilayer capsule permeability control. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 198–200, p. 535–541, fev. 2002.

ASLAM, U. *et al.* Catalytic conversion of solar to chemical energy on plasmonic metal nanostructures. **Nature Catalysis**, v. 1, n. 9, p. 656–665, set. 2018.

BENDINELLI, E. V. *et al.* Kinetic aspects of Mg-Al layered double hydroxides influencing smart corrosion protective behavior. **Materials Chemistry and Physics**, v. 238, p. 121883, dez. 2019.

BERA, S.; RANGARAJAN, S.; NARASIMHAN, S. V. Electrochemical passivation of iron alloys and the film characterisation by XPS. **Corrosion Science**, v. 42, n. 10, p. 1709–1724, out. 2000.

BINKS, B. P.; RODRIGUES, J. A.; FRITH, W. J. Synergistic interaction in emulsions stabilized by a mixture of silica nanoparticles and cationic surfactant. **Langmuir**, v. 23, n. 7, p. 3626–3636, mar. 2007.

BUTT, H.-J.; CAPPELLA, B.; KAPPL, M. Force measurements with the atomic force microscope: Technique, interpretation and applications. **Surface Science Reports**, v. 59, n. 1–6, p. 1–152, out. 2005.

CASALETTO, M. P. *et al.* Inhibition of Cor-Ten steel corrosion by “green” extracts of *Brassica campestris*. **Corrosion Science**, v. 136, p. 91–105, maio 2018.

CHAPEL, J.-P.; BERRET, J.-F. Versatile electrostatic assembly of nanoparticles and polyelectrolytes: Coating, clustering and layer-by-layer processes. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, v. 17, n. 2, p. 97–105, abr. 2012.

CHEN, X. *et al.* Solubilisation of myosin in a solution of low ionic strength l -histidine: Significance of the imidazole ring. **Food Chemistry**, v. 196, p. 42–49, abr. 2016.

CHEN, Z. *et al.* Smart coatings embedded with polydopamine-decorated layer-by-layer assembled SnO₂ nanocontainers for the corrosion protection of 304 stainless steels. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 579, p. 741–753, nov. 2020.

CHUNG, K. *et al.* Systematic study on the sensitivity enhancement in graphene plasmonic sensors based on layer-by-layer self-assembled graphene oxide multilayers and their reduced analogues. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 7, n. 1, p. 144–151, jan. 2015.

CONNAL, L. A. *et al.* Ph-responsive poly(acrylic acid) core cross-linked star polymers: morphology transitions in solution and multilayer thin films. **Macromolecules**, v. 41, n. 7, p. 2620–2626, abr. 2008.

COSTA, S. N. *et al.* Carbon steel corrosion inhibition in acid medium by imidazole-based molecules: Experimental and molecular modelling approaches. **Journal of Molecular Liquids**, v. 326, p. 115330, mar. 2021.

CZERWIENIEC, B. *et al.* AFM study of adhesion and interactions between polyelectrolyte bilayers assembly. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 555, p. 465–472, out. 2018.

DAS, B. P.; TSIANOU, M. From polyelectrolyte complexes to polyelectrolyte multilayers: Electrostatic assembly, nanostructure, dynamics, and functional properties. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 244, p. 71–89, jun. 2017.

DAUTZENBERG, H. Polyelectrolyte complex formation in highly aggregating systems. 1. effect of salt: polyelectrolyte complex formation in the presence of NaCl. **Macromolecules**, v. 30, n. 25, p. 7810–7815, dez. 1997.

DAUTZENBERG, H.; JAEGER, W. Effect of charge density on the formation and salt stability of polyelectrolyte complexes. **Macromolecular Chemistry and Physics**, v. 203, n. 14, p. 2095–2102, out. 2002.

DE ALMEIDA, T. **Estudo do crescimento de camadas dos polieletrólitos PDADMAC e alginato de sódio**. Dissertação de Mestrado - Volta Redonda, RJ: Universidade Federal Fluminense, 2019.

DECHER, G.; HONG, J. D.; SCHMITT, J. Buildup of ultrathin multilayer films by a self-assembly process: III. Consecutively alternating adsorption of anionic and cationic polyelectrolytes on charged surfaces. **Thin Solid Films**, v. 210–211, p. 831–835, abr. 1992.

DEEKSHA, B. *et al.* Preparation and properties of cellulose nanocomposite fabrics with in situ generated silver nanoparticles by bioreduction method. **Journal of Bioresources and Bioproducts**, v. 6, n. 1, p. 75–81, fev. 2021.

DEFLORIAN, F.; ROSSI, S. An EIS study of ion diffusion through organic coatings. **Electrochimica Acta**, v. 51, n. 8–9, p. 1736–1744, jan. 2006.

DENUZIERE, A. *et al.* Chitosan–chondroitin sulfate and chitosan–hyaluronate polyelectrolyte complexes: biological properties. **Biomaterials**, v. 19, n. 14, p. 1275–1285, jul. 1998.

DOBRYNIN, A.; RUBINSTEIN, M. Theory of polyelectrolytes in solutions and at surfaces. **Progress in Polymer Science**, v. 30, n. 11, p. 1049–1118, nov. 2005.

DOS SANTOS DE MACEDO, B. *et al.* Effect of pH on the complex coacervation and on the formation of layers of sodium alginate and pDADMAC. **Langmuir**, v. 36, n. 10, p. 2510–2523, mar. 2020.

EL AZZOUZI, M. *et al.* Moroccan, Mauritania, and senegalese gum Arabic variants as green corrosion inhibitors for mild steel in HCl: Weight loss, electrochemical, AFM and XPS studies. **Journal of Molecular Liquids**, v. 347, p. 118354, fev. 2022.

FALCÓN, J. M.; AOKI, I. V. Cinética de liberação do inibidor dodecilamina encapsulado sobre nanopartículas de sílica. In: Encontro Internacional de Corrosão Intercorr., 2012, Salvador. Anais eletrônicos [...] Salvador: p. 1-10. Disponível em: https://intercorr.com.br/anais/2012/INTERCORR2012_55.pdf. Acesso em: 03 dez. 2021.

FILHO, R. B.; MATTOSO, L. H. C. Estudo de polímeros por microscopia de força atômica. Comunicado técnico v. 53, ISSN 1517-4786, p. 1-4, set. 2003. Disponível em: <https://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/infoteca/bitstream/doc/28614/1/CT532003.pdf>. Acesso em: 16 nov. 2023

FONTANA, M. G.; STAEHLE, R. W. (EDS.). **Advances in corrosion science and technology**. New York: Plenum Press, 1980.

GAŠPARAC, R. *et al.* In situ and ex situ studies of imidazole and its derivatives as copper corrosion inhibitors. ii. ac impedance, XPS, and SIMS studies. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 147, n. 3, p. 991, out. 2000.

GENTILE, P. *et al.* Layer-by-layer assembly for biomedical applications in the last decade. **Nanotechnology**, v. 26, n. 42, p. 422001, out. 2015.

GEORGE, M.; ABRAHAM, T. E. Polyionic hydrocolloids for the intestinal delivery of protein drugs: Alginate and chitosan — a review. **Journal of Controlled Release**, v. 114, n. 1, p. 1–14, ago. 2006.

GOYAL, M. *et al.* 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, abr. 2018.

HOOD, M.; MARI, M.; MUÑOZ-ESPÍ, R. Synthetic strategies in the preparation of polymer/inorganic hybrid nanoparticles. **Materials**, v. 7, n. 5, p. 4057–4087, maio 2014.

HUGHES, A. E. *et al.* Designing green, self-healing coatings for metal protection. **NPG Asia Materials**, v. 2, n. 4, p. 143–151, out. 2010.

IRLANDA, D. J. O. D. S. *et al.* Avaliação do comportamento mecânico e microestrutural do aço carbono 1016. **Revista Valore**, v. 4, n. 1, p. 789–797, nov. 2019.

ISMAIL, N. A. *et al.* Multilayered ldh/microcapsule smart epoxy coating for corrosion protection. **ACS Omega**, v. 8, n. 34, p. 30838–30849, ago. 2023.

ISO, 8044. **Corrosion of metals and alloys**, 2020.

IZQUIERDO, A. *et al.* Dipping versus spraying: exploring the deposition conditions for speeding up layer-by-layer assembly. **Langmuir**, v. 21, n. 16, p. 7558–7567, ago. 2005.

JOHNSTON, A. P. R.; READ, E. S.; CARUSO, F. Dna multilayer films on planar and colloidal supports: sequential assembly of like-charged polyelectrolytes. **Nano Letters**, v. 5, n. 5, p. 953–956, maio 2005.

JURIĆ, S.; ŠEGOTA, S.; VINCEKOVIĆ, M. Influence of surface morphology and structure of alginate microparticles on the bioactive agents release behavior. **Carbohydrate Polymers**, v. 218, p. 234–242, ago. 2019.

KHALED, K. F.; HACKERMAN, N. Ortho-substituted anilines to inhibit copper corrosion in aerated 0.5 M hydrochloric acid. **Electrochimica Acta**, v. 49, n. 3, p. 485–495, jan. 2004.

KHAYATKASHANI, M. *et al.* Insight into the corrosion inhibition of Biebersteinia multifida root extract for carbon steel in acidic medium. **Science of The Total Environment**, v. 836, p. 155527, ago. 2022.

KILAN, K.; WARSZYŃSKI, P. Thickness and permeability of multilayers containing alginate cross-linked by calcium ions. **Electrochimica Acta**, v. 144, p. 254–262, out. 2014.

KIM, Y. J. *et al.* Suppression of cobalt dissolution from the LiCoO₂ cathodes with various metal-oxide coatings. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 150, n. 12, p. A1723, nov. 2003.

LANGE, D. A.; JENNINGS, H. M.; SHAH, S. P. Analysis of surface roughness using confocal microscopy. **Journal of Materials Science**, v. 28, n. 14, p. 3879–3884, jul. 1993.

LI, G. L. *et al.* Monodisperse polymeric core–shell nanocontainers for organic self-healing anticorrosion coatings. **Advanced Materials Interfaces**, v. 1, n. 1, p. 1300019, fev. 2014.

LIKHANOVA, N. V. *et al.* The effect of ionic liquids with imidazolium and pyridinium cations on the corrosion inhibition of mild steel in acidic environment. **Corrosion Science**, v. 52, n. 6, p. 2088–2097, jun. 2010.

LIU, C. *et al.* Role of Al₂O₃ inclusions on the localized corrosion of Q460NH weathering steel in marine environment. **Corrosion Science**, v. 138, p. 96–104, jul. 2018.

LIU, D. *et al.* Comparative performance of polyepoxysuccinic acid and polyaspartic acid on scaling inhibition by static and rapid controlled precipitation methods. **Desalination**, v. 304, p. 1–10, out. 2012.

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

LIU, H. *et al.* Effect of electrostatic interactions on the structure and dynamics of a model polyelectrolyte. I. Diffusion. **The Journal of Chemical Physics**, v. 109, n. 17, p. 7556–7566, nov. 1998.

- LIU, W. *et al.* Environmental stress stability of microencapsules based on liposomes decorated with chitosan and sodium alginate. **Food Chemistry**, v. 196, p. 396–404, abr. 2016.
- LIU, X.; HUANG, S. J.; GU, H. C. Crack growth behaviour of high strength aluminium alloy in 3.5%NaCl solution with corrosion inhibiting pigments. **International Journal of Fatigue**, v. 24, n. 7, p. 803–809, jul. 2002.
- LOWRY, G. V. *et al.* Guidance to improve the scientific value of zeta-potential measurements in nanoEHS. **Environmental Science: Nano**, v. 3, n. 5, p. 953–965, ago. 2016.
- LUNARDI, C. N. *et al.* Experimental methods in chemical engineering: Zeta potential. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 99, n. 3, p. 627–639, mar. 2021.
- MACEDO, M. C. S. S. *et al.* Iron corrosion inhibition by imidazoles in 3.5% nacl medium: experimental and theoretical results. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 159, n. 4, p. C160–C169, jan. 2012.
- MACHADO FERNANDES, C. *et al.* Anticorrosive properties of green-synthesized benzylidene derivatives for mild steel in hydrochloric acid: An experimental study combined with DFTB and molecular dynamics simulations. **Journal of Molecular Liquids**, v. 363, p. 119790, out. 2022.
- MAHBUBUL, I. M. **Preparation, characterization, properties and application of nanofluid**. Cambridge, MA: William Andrew, 2019.
- MEKA, V. S. *et al.* A comprehensive review on polyelectrolyte complexes. **Drug Discovery Today**, v. 22, n. 11, p. 1697–1706, nov. 2017.
- MIRTIČ, J.; ILAŠ, J.; KRISTL, J. Influence of different classes of crosslinkers on alginate polyelectrolyte nanoparticle formation, thermodynamics and characteristics. **Carbohydrate Polymers**, v. 181, p. 93–102, fev. 2018.
- MISHRA, A. *et al.* Imidazoles as highly effective heterocyclic corrosion inhibitors for metals and alloys in aqueous electrolytes: A review. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 114, p. 341–358, set. 2020.
- MONTEMOR, M. F. Functional and smart coatings for corrosion protection: A review of recent advances. **Surface and Coatings Technology**, v. 258, p. 17–37, nov. 2014.
- MONTICELLI, C. *et al.* Influence of two specific inhibitors on steel corrosion in a synthetic solution simulating a carbonated concrete with chlorides. **Materials and Corrosion**, v. 62, n. 2, p. 178–186, fev. 2011.
- MUÑOZ-BONILLA, A.; FERNÁNDEZ-GARCÍA, M.; HADDLETON, D. M. Synthesis and aqueous solution properties of stimuli-responsive triblock copolymers. **Soft Matter**, v. 3, n. 6, p. 725–731, mar. 2007.
- NISHIMURA, T. *et al.* Electrochemical Behavior of Rust Formed on Carbon Steel in a Wet/Dry Environment Containing Chloride Ions. **Corrosion**, v. 56, n. 9, p. 935–941, set. 2000.

OLIVARES-XOMETL, O. *et al.* Adsorption and Corrosion Inhibition Performance by Three New Ionic Liquids on API 5L X52 Steel Surface in Acid Media. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 53, n. 23, p. 9534–9543, jun. 2014.

OTMACIC CURKOVIC, H.; STUPNISEK-LISAC, E.; TAKENOUTI, H. The influence of pH value on the efficiency of imidazole based corrosion inhibitors of copper. **Corrosion Science**, v. 52, n. 2, p. 398–405, fev. 2010.

OUAKKI, M.; GALAI, M.; CHERKAoui, M. Imidazole derivatives as efficient and potential class of corrosion inhibitors for metals and alloys in aqueous electrolytes: A review. **Journal of Molecular Liquids**, v. 345, p. 117815, jan. 2022.

PEIFFRE, D. G. *et al.* Utilization of polymeric materials in laser fusion target fabrication. **Polymer**, v. 22, n. 4, p. 450–460, abr. 1981.

PIKAAR, I. *et al.* Reducing sewer corrosion through integrated urban water management. **Science**, v. 345, n. 6198, p. 812–814, maio 2014.

QIN, C. *et al.* Amperometric enzyme electrodes of glucose and lactate based on poly(diallyldimethylammonium)-alginate-metal ion-enzyme biocomposites. **Analytica Chimica Acta**, v. 720, p. 49–56, mar. 2012.

RICHARDSON, J. J.; BJÖRNMALM, M.; CARUSO, F. Technology-driven layer-by-layer assembly of nanofilms. **Science**, v. 348, n. 6233, p. aaa2491, abr. 2015.

ROBERGE, P. R. **Handbook of corrosion engineering**. New York: McGraw-Hill, 2000.

RUIZ-CABAÑAS, F. J. *et al.* Corrosion testing device for in-situ corrosion characterization in operational molten salts storage tanks: A516 Gr70 carbon steel performance under molten salts exposure. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 157, p. 383–392, dez. 2016.

SAJI, V. S.; COOK, R. M. **Corrosion protection and control using nanomaterials**. Place of publication not identified: WOODHEAD, 2016.

SAUVANT-MOYNOT, V.; GONZALEZ, S.; KITTEL, J. Self-healing coatings: An alternative route for anticorrosion protection. **Progress in Organic Coatings**, v. 63, n. 3, p. 307–315, out. 2008.

SCENDO, M.; PODDEBNIAK, D.; MALYSZKO, J. Indole and 5-chloroindole as inhibitors of anodic dissolution and cathodic deposition of copper in acidic chloride solutions. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 33, n. 3/4, p. 287–293, mar. 2003.

SCHMALJOHANN, D. Thermo- and pH-responsive polymers in drug delivery☆. **Advanced Drug Delivery Reviews**, v. 58, n. 15, p. 1655–1670, dez. 2006.

SHCHUKIN, D. G.; GRIGORIEV, D. O.; MÖHWALD, H. Application of smart organic nanocontainers in feedback active coatings. **Soft Matter**, v. 6, n. 4, p. 720–725, dez. 2009.

SHCHUKIN, D. G.; MÖHWALD, H. Surface-Engineered Nanocontainers for Entrapment of Corrosion Inhibitors. **Advanced Functional Materials**, v. 17, n. 9, p. 1451–1458, 18 jun. 2007.

- SHCHUKIN, D. G.; ZHELUDKEVICH, M.; MÖHWALD, H. Feedback active coatings based on incorporated nanocontainers. **J. Mater. Chem.**, v. 16, n. 47, p. 4561–4566, 2006.
- SHEN, Y. *et al.* Synthesis and characterization of low molecular weight hyaluronic acid-based cationic micelles for efficient siRNA delivery. **Carbohydrate Polymers**, v. 77, n. 1, p. 95–104, maio 2009.
- SHERIF, E. M.; PARK, S.-M. 2-Amino-5-ethyl-1,3,4-thiadiazole as a corrosion inhibitor for copper in 3.0% NaCl solutions. **Corrosion Science**, v. 48, n. 12, p. 4065–4079, dez. 2006.
- SKIRTACH, A. G.; YASHCHENOK, A. M.; MÖHWALD, H. Encapsulation, release and applications of LbL polyelectrolyte multilayer capsules. **Chemical Communications**, v. 47, n. 48, p. 12736, nov. 2011.
- SKOOG, D. A. *et al.* **Fundamentos de química analítica**. São Paulo: Cengage Learning, 2009.
- SKORB, E. V. *et al.* Surface-modified mesoporous SiO_2 containers for corrosion protection. **Advanced Functional Materials**, v. 19, n. 15, p. 2373–2379, ago. 2009.
- SKORB, E. V.; MÖHWALD, H. 25th anniversary article: dynamic interfaces for responsive encapsulation systems. **Advanced Materials**, v. 25, n. 36, p. 5029–5043, set. 2013.
- SONG, Y. *et al.* Effects of chloride ions on corrosion of ductile iron and carbon steel in soil environments. **Scientific Reports**, v. 7, n. 1, p. 6865, jul. 2017.
- TIWARI, A.; HIHARA, L. H.; RAWLINS, J. W. (EDS.). **Intelligent coatings for corrosion control**. First edition ed. Amsterdam: Elsevier/Butterworth-Heinemann is an imprint of Elsevier, 2015.
- ULMAN, A. Formation and structure of self-assembled monolayers. **Chemical Reviews**, v. 96, n. 4, p. 1533–1554, jan. 1996.
- VARNEY, J. *et al.* **International measures of prevention, application, and economics of corrosion technologies study**. NACE, 2016. . Acesso em: 19 nov. 2022
- VISAKH, P. M. Polyelectrolyte: thermodynamics and rheology: state of art, new challenges and opportunities. Em: P. M., V.; BAYRAKTAR, O.; PICÓ, G. A. (Eds.). **Polyelectrolytes**. Engineering Materials. Cham: Springer International Publishing, 2014. p. 1–17.
- VORON'KO, N. G. *et al.* The chitosan–gelatin (bio)polyelectrolyte complexes formation in an acidic medium. **Carbohydrate Polymers**, v. 138, p. 265–272, mar. 2016.
- WANG, L.; PU, J.-X.; LUO, H.-C. Corrosion inhibition of zinc in phosphoric acid solution by 2-mercaptobenzimidazole. **Corrosion Science**, v. 45, n. 4, p. 677–683, abr. 2003.
- WANG, Y.; ANGELATOS, A. S.; CARUSO, F. Template synthesis of nanostructured materials via layer-by-layer assembly. **Chemistry of Materials**, v. 20, n. 3, p. 848–858, fev. 2008.

WU, Y. *et al.* Rationally pairing photoactive materials for high-performance polymer solar cells with efficiency of 16.53%. **Science China Chemistry**, v. 63, n. 2, p. 265–271, fev. 2020.

WYTRWAL, M. *et al.* Growth and motility of human skin fibroblasts on multilayer strong polyelectrolyte films. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 461, p. 305–316, jan. 2016.

XU, Y. *et al.* Synthesis of polyaspartic acid/5-aminoorotic acid graft copolymer and evaluation of its scale inhibition and corrosion inhibition performance. **Desalination**, v. 311, p. 156–161, fev. 2013.

YANG, X. M. *et al.* Silicon wafer wettability and aging behaviors: Impact on gold thin-film morphology. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 26, p. 25–32, out. 2014.

ZAN, X. *et al.* Polyelectrolyte uptake by PEMs: Impacts of molecular weight and counterion. **Polymer**, v. 53, n. 22, p. 5109–5115, out. 2012.

ZHANG, F. *et al.* Self-healing mechanisms in smart protective coatings: A review. **Corrosion Science**, v. 144, p. 74–88, nov. 2018.

ZHAO, Q. *et al.* Polyelectrolyte complex membranes for pervaporation, nanofiltration and fuel cell applications. **Journal of Membrane Science**, v. 379, n. 1–2, p. 19–45, set. 2011.

ZHELUDKEVICH, M. L. *et al.* Anticorrosion coatings with self-healing effect based on nanocontainers impregnated with corrosion inhibitor. **Chemistry of Materials**, v. 19, n. 3, p. 402–411, fev. 2007.