



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

Ludmila de Ysasa Pozzo Kiyam

**Desenvolvimento de revestimentos de quitosana com genipin para proteção de ligas de magnésio AZ31 e ZE50 contra corrosão**

FLORIANÓPOLIS

2019

Ludmila de Ysasa Pozzo Kiyam

**Desenvolvimento de revestimentos de quitosana com genipin para proteção de ligas de magnésio AZ31 e ZE50 contra corrosão**

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do título de Doutora em Ciência e Engenharia de Materiais.  
Orientador: Prof. Dr. Thiago F. da Conceição

Florianópolis

2019

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

Kiyan, Ludmila de Ysasa Pozzo  
Desenvolvimento de revestimentos de quitosana com  
genipin para proteção de ligas de magnésio AZ31 e ZE50  
contra corrosão / Ludmila de Ysasa Pozzo Kiyan ;  
orientador, Thiago F. Conceição, 2019.  
115 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa  
Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em  
Ciência e Engenharia de Materiais, Florianópolis, 2019.

Inclui referências.

1. Ciência e Engenharia de Materiais. 2. Quitosana. 3.  
Genipin. 4. Revestimento polimérico. 5. Liga de magnésio.  
I. Conceição, Thiago F.. II. Universidade Federal de Santa  
Catarina. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia  
de Materiais. III. Título.

Ludmila de Ysasa Pozzo Kiyam

**Desenvolvimento de revestimentos de quitosana com genipin para proteção de ligas de magnésio AZ31 e ZE50 contra corrosão**

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

Professor Doutor Alexandre Luis Parize  
Universidade Federal de Santa Catarina

Professor Doutor Almir Spinelli  
Universidade Federal de Santa Catarina

Professor Doutor João Batista Floriano  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

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

---

Professor Doutor Guilherme Mariz de Oliveira Barra  
Coordenador do Programa

---

Professor Doutor Thiago F. da Conceição  
Orientador

Florianópolis, 2 de julho de 2019.

Aos meus pais Miguel e Glória (*in memoriam*), minha filha Catarina e a toda minha família, pois, sem eles este trabalho e muitos dos meus sonhos não se realizariam

## AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, Prof. Dr. Thiago F. da Conceição pela paciência, confiança, atenção, apoio e grandes ensinamentos.

Ao Prof. Alfredo Tibúrcio Nunes Pires pela confiança, carinho, suporte e pelos ensinamentos que ultrapassam a área científica.

Ao professor Alexandre Luis Parize pelas importantes sugestões para a realização deste trabalho e das conversas no laboratório.

Ao professor Almir Spinelli e aos membros do grupo GEPEEA pela colaboração, apoio e compreensão.

Ao LCME pelas imagens de microscopia eletrônica de varredura (SEM).

Ao Instituto Helmholtz Zentrum Geesthacht (HZG) da Alemanha, por ceder as chapas de liga de magnésio para a realização deste trabalho e pela realização dos ensaios de Espectroscopia de Fotoelétrons de Raio-X (XPS).

A todos os colegas e amigos que fazem parte do grupo POLIMAT por todas as discussões e momentos de descontração.

A minha família em especial a minha filha Catarina, meu esposo Valter e a minhas irmãs Liliana e Lorena.

Ao Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais da UFSC, pela oportunidade de desenvolver este trabalho.

A CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior), pela bolsa de doutorado concedida.

A todas as pessoas que participaram de alguma maneira para a realização deste trabalho.

Cada pessoa deve trabalhar para seu aperfeiçoamento e ao mesmo tempo, participar da responsabilidade coletiva por toda a humanidade. (Marie Curie)

## RESUMO

As ligas de magnésio são os materiais metálicos de engenharia mais leves que se têm conhecimento. Apresentam propriedades mecânicas adequadas para aplicação no ramo automotivo e aeroespacial, podendo substituir componentes de aço e alumínio. Porém, uma importante limitação das ligas de magnésio é sua alta suscetibilidade à corrosão. Neste contexto, o presente trabalho avaliou a proteção de ligas de magnésio (AZ31 e ZE50) revestidas com quitosana e quitosana reticulada (com genipin) em NaCl 3,5% (m/v) e na solução de Hank (simulação de fluido corporal). As morfologias do revestimento e o pré tratamento com NaOH 2 mol L<sup>-1</sup> foram avaliadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) e Espectroscopia de Fotoelétrons de Raio-X (XPS). A reticulação dos filmes foi estudada por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) e Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios-X (XPS). O grau de reticulação da quitosana com genipin foi avaliado pelo teste de ninidrina e ensaio de intumescimento. O comportamento corrosivo das amostras foi avaliado por técnicas de polarização potenciodinâmica, espectroscopia de impedância eletroquímica em solução aquosa de NaCl 3,5% (m/v) e solução de Hank e evolução de hidrogênio na solução de Hank. Os resultados mostraram que as amostras mais reticuladas com 6 mmol de genipin na liga AZ31 e ZE50 na solução de NaCl 3,5% (m/v) apresentaram melhor proteção contra corrosão. Na amostra com 6 mmol de genipin, na liga AZ31, após dezessete dias de exposição em solução de NaCl 3,5%, o valor da impedância máxima ( $Z_{m\acute{a}x}$ ) foi de  $10^6 \Omega \text{ cm}^2$ , valor semelhante ao encontrado na literatura em ligas de magnésio. A amostra com 6 mmol de genipin na liga ZE50 destacou-se por apresentar maior impedância ( $Z_{m\acute{a}x}$ ) na ordem de  $10^{3,4} \Omega \text{ cm}^2$  a partir do primeiro dia até o final de 12 dias onde ocorreu um pequeno decréscimo da impedância máxima. A impedância da amostra mais reticulada, com 6 mmol de genipin, mostrou-se 2,5 vezes maior que o da amostra não reticulada, no final de 12 dias. Porém, ao trocar o meio corrosivo para a solução de Hank observou-se que existe um grau máximo de reticulação para as duas ligas estudadas. As amostras que ofereceram melhor proteção contra a corrosão foram a menos reticulada, com 1 mmol de genipin, nas duas ligas estudadas. Na amostra com 1 mmol de genipin, na liga AZ31, o valor do ensaio da liberação de hidrogênio foi de  $0,0173 \text{ mL cm}^{-2} \text{ dia}^{-1}$ , na liga ZE50 foi de  $0,041 \text{ mL cm}^{-2} \text{ dia}^{-1}$ , próximo do valor tolerado de liberação de gás hidrogênio no corpo humano de  $0,01 \text{ mL cm}^{-2} \text{ dia}^{-1}$ . Apesar da coerência dos resultados na liga ZE50 em relação à reticulação da quitosana com genipin, observou-se que todos os resultados desta liga foram inferiores quando comparados com a AZ31. A principal causa para este fato pode ser a baixa adesão dos revestimentos na liga ZE50. Portanto, constata-se que a reticulação da quitosana é um fator determinante para a eficiência da proteção contra a corrosão das ligas estudadas. O grau de reticulação mais eficiente, para o revestimento estudado será determinado pelo meio corrosivo em que a liga vai ser utilizada e o tipo da liga (AZ31 ou ZE50).

**Palavras-chave:** Quitosana. Genipin. Revestimento polimérico. Liga de magnésio.



## ABSTRACT

Magnesium alloys are the lightest metallic objects known. They present mechanical properties suitable for application in the automotive and aerospace industries, being able to replace steel and aluminum components. However, a major limitation of magnesium alloys is their high susceptibility to corrosion. In this context, the present work evaluated the protection of magnesium alloys (AZ31 and ZE50) coated with chitosan and cross-linked chitosan (with genipin) in 3.5% NaCl (w/v) and Hank's solution. The coating morphologies and the pre-treatment with 2 mol L<sup>-1</sup> NaOH were evaluated by Scanning Electron Microscopy (SEM). The crosslinking of the films was studied by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS). The degree of crosslinking of chitosan with genipin was evaluated by the ninhydrin test and swelling assay. The corrosion behavior of the samples was evaluated by potentiodynamic polarization techniques, electrochemical impedance spectroscopy in aqueous solution of NaCl 3.5% (w/v) and Hank's solution and hydrogen evolution in Hank's solution. The results showed that the samples with the highest crosslinking degree in AZ31 and ZE50 alloy in 3.5% (w/v) NaCl solution showed better corrosion protection. In the sample with 6 mmol of genipin in AZ31 alloy, after seventeen days of exposure in 3.5% NaCl solution, the maximum impedance value ( $Z_{max}$ ) was 10<sup>6</sup> Ω cm<sup>2</sup>, similar to that found in the literature on magnesium alloys. The sample with 6 mmol of genipin in the ZE50 alloy stood out for presenting higher impedance ( $Z_{max}$ ) in the order of 10<sup>3,4</sup> Ω cm<sup>2</sup> from the first day until the end of 12 days where there was a small decrease of the maximum impedance. The impedance of the most crosslinked sample, with 6 mmol genipin, was 2,5 times higher than that of the non-crosslinked sample at the end of 12 days. However, when changing the corrosive medium to Hank's solution, it was observed that there is a maximum degree of crosslinking for both studied alloys. The samples that offered the best protection against corrosion were the least crosslinked, with 1 mmol genipin, in the two studied alloys. In the sample with 1 mmol genipin, in alloy AZ31, the hydrogen evolution value was 0,0173 mL cm<sup>-2</sup> day<sup>-1</sup>, in ZE50 alloy it was 0,041 mL cm<sup>-2</sup> day<sup>-1</sup>, close to the value tolerated release of hydrogen gas in the human body of 0.01 mL cm<sup>-2</sup> day<sup>-1</sup>. Despite the consistency of the results in the ZE50 alloy in relation to crosslinking chitosan with genipin, it was observed that all results of this alloy were inferior when compared to AZ31. The main cause for this may be the poor adhesion of ZE50 alloy coatings. Therefore, it is verified that the crosslinking of chitosan is a determining factor for the efficiency of corrosion protection of the studied alloys. The most efficient degree of crosslinking for the studied coating will be determined by the corrosive medium in which the alloy will be used and the alloy type (AZ31 or ZE50).

**Keywords:** Chitosan. Genipin. Polymer coating. Magnesium alloy.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Ilustração de peças automotivas produzidas com ligas de magnésio.....	27
Figura 2 – Outras aplicações das ligas de magnésio.....	27
Figura 3 – Diagrama de Pourbaix para o magnésio puro.....	31
Figura 4 – Representação estrutural das unidades de repetição da cadeia macromolecular da quitosana, em que x e y denotam a forma desacetilada e acetilada, respectivamente. ....	38
Figura 5 – Gardênia: (a) Flor (b) Folhas (c) Fruta (d) Fruta no estágio inicial (e) Flores da gardênia.....	41
Figura 6 - Fórmula estrutural do genipin. ....	42
Figura 7 – Reticulação de quitosana com genipin. ....	43
Figura 8 – Ilustração do procedimento experimental para preparação dos revestimentos nas ligas por <i>dip coating</i> .....	46
Figura 9 – Ilustração do sistema utilizado nas medidas eletroquímicas. ....	47
Figura 10 – Ilustração da metodologia utilizada para o ensaio de evolução de hidrogênio.....	49
Figura 11 – Micrografia da superfície das amostras obtidas por SEM. a - AZ31 como recebido, b- AZ31Gr, c- AZ31T e d - Espessura da camada após o tratamento básico (imagem de fratura). ....	53
Figura 12 – Espectro de XPS da amostra AZ31T. (a) Espectro da superfície com a composição. (b) Espectro de superfície do elemento Mg. ....	54
Figura 13 – Curva de polarização potenciodinâmica das amostras AZ31, AZ31G e AZ31T. ....	55
Figura 14 – Diagrama de Bode das amostras no primeiro (a) e no décimo sétimo dia de exposição (b) na solução 3,5% de NaCl.....	57
Figura 15– Espectros de infravermelho da amostra QT (a) e QTG6 (b). ....	57
Figura 16 – Espectros de XPS do N 1s para: a) QT, b) QTG1 e c) QTG6. ....	58
Figura 17 – Gráfico do grau de intumescimento dos filmes de quitosana reticulados e não reticulados em solução salina de 3,5% de NaCl. ....	59
Figura 18– Microscopia da fratura dos filmes de quitosana reticulados e não reticulados, não intumescidos. ....	61
Figura 19 – Microscopia de fratura dos filmes de quitosana reticulados e não reticulados após o intumescimento em 3,5% NaCl. ....	62
Figura 20 – Imagens do ângulo de contato das amostras analisadas. ....	62

Figura 21– Curva de polarização potenciodinâmica das amostras AZ31Q, AZ31QG1 e AZ31QG6.....	63
Figura 22 – Diagrama de Bode das amostras no primeiro (a) e no décimo sétimo dia de exposição (b) na solução 3,5% de NaCl.....	65
Figura 23 – (a) Circuito equivalente usado para ajustar os dados EIS de AZ31T. (b) Circuito equivalente usado para ajustar os dados EIS das amostras AZ31Q, AZ31QG1, AZ31QG3 e AZ31QG6. Gráficos da resistência e parâmetro CPE versus o tempo de exposição para (c) $R_{MgO}$ , (d) $R_{revestimento}$ , (e) $R_{ct}$ e (f) $CPE_{revestimento}$ .....	67
Figura 24 – Curva de polarização potenciodinâmica das amostras AZ31, AZ31Gr e AZ31T.	68
Figura 25 – Diagrama de Bode das amostras no primeiro (a) e após 31 dias de exposição (b) na solução de Hank. ....	71
Figura 26 – Curva de polarização potenciodinâmica das amostras AZ31Q, AZ31QG1, AZ31QG3 e AZ31QG6.....	72
Figura 27 – Diagrama de Bode das amostras no primeiro (a) e após 31 dias de exposição (b) na solução de Hank. ....	74
Figura 28 – (a) Circuito equivalente usado para ajustar os dados de EIS de AZ31T. (b) Circuito equivalente usado para ajustar os dados de EIS das amostras AZ31Q, AZ31QG1, AZ31QG3 e AZ31QG6. Gráficos da resistência e parâmetro CPE versus o tempo de exposição para (c) $R_{MgO}$ , (d) $R_{revestimento}$ , (e) $R_{ct}$ e (f) $CPE_{revestimento}$ .....	75
Figura 29– Gráfico do grau de intumescimento dos filmes de quitosana reticulados e não reticulados na solução de Hank. ....	77
Figura 30 – Microscopia de fratura dos filmes de quitosana reticulados e não reticulados após o intumescimento na solução de Hank. (a) Q; (b)QTG1; (c) QTG3; (d) QTG6.....	78
Figura 31– Micrografias da superfície das amostras AZ31Q (a) e AZ31QG6 (b) após testes de corrosão na solução de Hank. ....	79
Figura 32 – Gráfico da evolução de hidrogênio versus tempo de exposição das amostras AZ31Gr e AZ31QG1 e foto das amostras após 7 dias de exposição na solução de Hank.....	81
Figura 33 – Morfologia das amostras por SEM. (a) – ZE50 como recebido, (b) – ZE50Gr, (c) – ZE50T e (d) - Espessura da camada após o tratamento básico (imagem de fratura). ....	83
Figura 34 – Espectro de XPS do elemento Mg da amostra ZE50T.....	84
Figura 35 – Curva de polarização potenciodinâmica das amostras ZE50, ZE50Gr e ZE50T.	85
Figura 36 – Diagrama de Bode das amostras no primeiro (a) e após 12 dias de exposição (b) na solução de 3,5% de NaCl.....	86

Figura 37 – Curva de polarização potenciodinâmica das amostras ZE50Q, ZE50QG1, ZE50QG3 e ZE50QG6.....	87
Figura 38– Diagrama de Bode das amostras no primeiro (a) e após 12 dias de exposição (b) na solução de 3,5% de NaCl. ....	87
Figura 39 – Circuito equivalente usado para ajustar os dados EIS de ZE50T. (b) Circuito equivalente usado para ajustar os dados EIS das amostras ZE50Q, ZE50QG1, ZE50QG3 e ZE50QG6. Gráficos da resistência e parâmetro CPE versus o tempo de exposição para (c) $R_{MgO}$ , (d) $R_{revestimento}$ , (e) $R_{ct}$ e (f) $CPE_{revestimento}$ .....	89
Figura 40 – Curva de polarização potenciodinâmica das amostras ZE50, ZE50Gr, ZE50T. ...	91
Figura 41 – Diagrama de Bode das amostras no primeiro (a) e após 12 dias de exposição (b) na solução de Hank. ....	92
Figura 42 – Curva de polarização potenciodinâmica das amostras ZE50Q, ZE50QG1, ZE50QG3 e ZE50QG6.....	93
Figura 43 – Diagrama de Bode das amostras no primeiro (a) e após 12 dias de exposição (b) na solução de Hank. ....	95
Figura 44 – Circuito equivalente usado para ajustar os dados EIS de ZE50T. (b) Circuito equivalente usado para ajustar os dados EIS das amostras ZE50Q, ZE50QG1, ZE50QG3 e ZE50QG6. Gráficos da resistência e parâmetro CPE versus o tempo de exposição para (c) $R_{MgO}$ , (d) $R_{revestimento}$ , (e) $R_{ct}$ e (f) $CPE_{revestimento}$ . ....	95
Figura 45 – Gráfico da evolução de hidrogênio versus tempo de exposição das amostras ZE50Gr e ZE50QG1 e foto das amostras após 7 dias de exposição na solução de Hank. ....	97

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Propriedades físicas e químicas do magnésio puro. ....	22
Tabela 2 – Liga de magnésio, taxa de corrosão e suas aplicações. ....	23
Tabela 3 – Códigos de elementos para as ligas de Magnésio. ....	24
Tabela 4 – Principais elementos de liga e seu efeito quando adicionado ao Magnésio. ....	25
Tabela 5 – Potenciais de Eletrodo Padrão ( $E^\circ$ ) na escala do eletrodo-padrão de hidrogênio (EPH). ....	32
Tabela 6 – Composição da solução de Hank utilizada para simular o fluido corporal. ....	44
Tabela 7 – Potencial de corrosão ( $E_{corr}$ ), densidade de corrente de corrosão ( $i_{corr}$ ), inclinação catódica ( $\beta_c$ ) e potencial de quebra (V), obtidos pelo método de Tafel para as amostras analisadas. ....	56
Tabela 8 – Potencial de corrosão ( $E_{corr}$ ), densidade de corrente de corrosão ( $i_{corr}$ ), inclinação catódica ( $\beta_c$ ) e potencial de quebra (V), obtidos pelo método de Tafel para as amostras analisadas. ....	64
Tabela 9 – Dados retirados da literatura de revestimentos “verdes” em comparação com a amostra AZ31QG6 deste trabalho. ....	65
Tabela 10 – Potencial de corrosão ( $E_{corr}$ ), densidade de corrente de corrosão ( $i_{corr}$ ), inclinação catódica ( $\beta_c$ ) e potencial de quebra (V), obtidos pelo método de Tafel para as amostras analisadas. ....	69
Tabela 11 – Potencial de corrosão ( $E_{corr}$ ), densidade de corrente de corrosão ( $i_{corr}$ ), inclinação catódica ( $\beta_c$ ) e potencial de quebra (V), obtidos pelo método de Tafel para as amostras analisadas. ....	72
Tabela 12 – Dados do ensaio de ninidrina, fator de amina livre (FA), das amostras reticuladas antes e após o intumescimento nos meios corrosivos estudados. ....	77
Tabela 13 – Potencial de corrosão ( $E_{corr}$ ), densidade de corrente de corrosão ( $i_{corr}$ ), inclinação catódica ( $\beta_c$ ) e potencial de quebra (V), obtidos pelo método de Tafel para as amostras analisadas. ....	85
Tabela 14 – Potencial de corrosão ( $E_{corr}$ ), densidade de corrente de corrosão ( $i_{corr}$ ), inclinação do ramo catódica ( $\beta_c$ ) e potencial de quebra (V), obtidos pelo método de Tafel para as amostras analisadas. ....	86
Tabela 15 – Potencial de corrosão ( $E_{corr}$ ), densidade de corrente de corrosão ( $i_{corr}$ ), inclinação do ramo catódico ( $\beta_c$ ) e potencial de quebra (V), obtidos pelo método de Tafel para as amostras analisadas. ....	91

Tabela 16 – Potencial de corrosão ( $E_{corr}$ ), densidade de corrente de corrosão ( $i_{corr}$ ), inclinação catódica ( $\beta_c$ ) e potencial de quebra (V), obtidos pelo método de Tafel para as amostras analisadas.....	94
Tabela 17 – Tabela comparativa do volume de hidrogênio liberado e taxa de corrosão das amostras estudadas.....	96

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- AZ31 Placa de liga de magnésio com aproximadamente 3,0% de Al e 1,0% de Zn
- AZ31Gr Placa de liga de magnésio AZ31 polida
- AZ31Q Placa de liga de magnésio AZ31 tratada com NaOH e revestimento de quitosana não reticulado
- AZ31QG1 Placa de liga de magnésio AZ31 tratada com NaOH e revestimento de quitosana com 1mmol de genipin
- AZ31QG3 Placa de liga de magnésio AZ31 tratada com NaOH e revestimento de quitosana com 3mmol de genipin
- AZ31QG6 Placa de liga de magnésio AZ31 tratada com NaOH e revestimento de quitosana com 6mmol de genipin
- AZ31T Placa de liga de magnésio AZ31 tratada com NaOH
- EIS Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
- FTIR Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier
- QT Quitosana
- QTG1 Filmes de quitosana com 1 mmol de genipin
- QTG3 Filmes de quitosana com 3 mmol de genipin
- QTG6 Filmes de quitosana com 6 mmol de genipin
- SEM Microscopia Eletrônica de Varredura
- XPS Espectroscopia de Fotoelétrons de Raio-X
- ZE50 Placa de liga de magnésio com aproximadamente 5% de zinco e 1,2% de terras raras
- ZE50Gr Placa de liga de magnésio ZE50 polida
- ZE50Q Placa de liga de magnésio ZE50 tratada com NaOH e revestimento de quitosana não reticulado
- ZE50QG1 Placa de liga de magnésio ZE50 tratada com NaOH e revestimento de quitosana com 1 mmol de genipin
- ZE50QG3 Placa de liga de magnésio ZE50 tratada com NaOH e revestimento de quitosana com 3 mmol de genipin
- ZE50QG6 Placa de liga de magnésio ZE50 tratada com NaOH e revestimento de quitosana com 6 mmol de genipin
- ZE50T Placa de liga de magnésio ZE50 tratada com NaOH
- $R_{\text{solução}}$  Resistencia da solução
- $R_{\text{ct}}$  Resistência do processo de transferência de carga

$R_{cc}$  Resistência da camada da camada de conversão

$R_{revest}$  Resistencia da camada do revestimento

$CPE_{cc}$  Capacitância da camada de conversão

$CPE_{ct}$  Capacitância de transferência de carga

$CPE_{revest}$  Capacitância da camada do revestimento



## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>18</b>
1.1	OBJETIVOS .....	21
1.1.1	<b>Objetivo geral</b> .....	<b>21</b>
1.1.2	<b>Objetivos específicos</b> .....	<b>211</b>
<b>2</b>	<b>REVISÃO DA LITERATURA</b> .....	<b>222</b>
2.1	MAGNÉSIO .....	222
2.2	PRINCIPAIS ELEMENTOS DE LIGA.....	244
2.3	USO DA LIGA DE MAGNÉSIO NA INDÚSTRIA AUTOMOTIVA.....	266
2.4	USO DA LIGA DE MAGNÉSIO EM APLICAÇÕES BIOMÉDICAS.....	28
2.5	CORROSÃO – PROBLEMA ECONÔMICO, SOCIAL E AMBIENTAL .....	29
2.6	CORROSÃO EM LIGAS DE MAGNÉSIO .....	30
2.6.1	<b>Corrosão em solução aquosa</b> .....	<b>300</b>
2.6.2	<b>Corrosão em fluido biológico</b> .....	<b>33</b>
2.7	REVESTIMENTOS UTILIZADOS EM LIGAS DE MAGNÉSIO .....	34
2.7.1	<b>Revestimentos por camada de conversão</b> .....	<b>35</b>
2.7.2	<b>Revestimentos poliméricos</b> .....	<b>37</b>
2.7.3	<b>Revestimento de quitosana</b> .....	<b>38</b>
2.8	RETICULANTE NATURAL: GENIPIN .....	41
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>44</b>
3.1	MATERIAIS.....	44
3.2	PREPARAÇÃO DOS FILMES DE QUITOSANA .....	45
3.3	PREPARAÇÃO DOS REVESTIMENTOS POLIMÉRICOS .....	45
3.4	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (SEM).....	46
3.5	ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS DE RAIO-X (XPS).....	46
3.6	ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR).....	477
3.7	ANÁLISES DE CORROSÃO .....	47
3.8	ENSAIO DE LIBERAÇÃO DE HIDROGÊNIO .....	48
3.9	DETERMINAÇÃO DO GRAU DE INTUMESCIMENTO (SD) .....	50
3.10	ENSAIO DO ÂNGULO DE CONTATO .....	510
3.11	ENSAIO DE NINIDRINA .....	51
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>53</b>

4.1	LIGA DE MAGNÉSIO AZ31 .....	53
4.1.1	Avaliação do pré-tratamento .....	532
4.1.2	Análise da corrosão após o tratamento básico em NaCl 3,5% .....	55
4.1.3	Avaliação dos filmes na solução de NaCl 3,5% .....	57
4.1.4	Análise da corrosão dos revestimentos poliméricos em NaCl 3,5% .....	63
4.1.5	Análise da corrosão após o tratamento básico na solução de Hank .....	68
4.1.6	Avaliação das amostras com o revestimento polimérico na solução de Hank.....	71
4.1.7	Conclusões preliminares da liga AZ31 .....	82
4.2	LIGA DE MAGNÉSIO ZE50.....	821
4.2.1	Avaliação do pré-tratamento na liga ZE50 .....	821
4.2.2	Análise da corrosão após o tratamento básico em NaCl 3,5% .....	84
4.2.3	Avaliação das amostras com o revestimento polimérico em NaCl 3,5% .....	87
4.2.4	Análise da corrosão após o tratamento básico na solução de Hank .....	91
4.2.5	Avaliação das amostras com o revestimento polimérico na solução de Hank.....	93
4.2.6	Conclusões preliminares da liga ZE50.....	97
5	CONCLUSÃO .....	98
5.1	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	99
	REFERÊNCIAS .....	102
	APÊNDICE A - Cálculo do grau de desacetilação.....	115

## 1 INTRODUÇÃO

A utilização dos metais em engenharia e a sua comercialização depende do seu comportamento corrosivo. A seleção de um metal adequado ao ambiente onde este irá ser utilizado, bem como a escolha do mecanismo de proteção apropriado, são muito importantes (GENTIL, 2007).

Os materiais metálicos derivados da liga de magnésio são os objetos metálicos mais leves que se têm conhecimento. O interesse pelo uso do magnésio teve início no ano de 1808. Contudo, o magnésio e suas ligas foram desenvolvidos em escala industrial somente no século XX.

De acordo com os elementos de liga, materiais metálicos à base de magnésio apresentam propriedades mecânicas adequadas para aplicação no ramo automotivo e aeroespacial, podendo substituir componentes de aço e alumínio. Isso representa uma diminuição considerável no peso dos meios de transporte e, conseqüentemente, redução no consumo de combustíveis (ESMAILY et al., 2017; THORMANN et al., 2015).

O sistema magnésio-alumínio tem sido à base das ligas de magnésio mais utilizadas. Entre elas a liga AZ31, a qual apresenta em torno de 1% de zinco e 3% de alumínio, tem encontrado ampla aplicação na indústria automotiva (PINTO, 2008). Já as ligas que não contém alumínio e apresentam como elemento de liga as terras raras e o cálcio, são utilizadas na área biomédica, como a liga ZE50.

Do ponto de vista biomédico, o magnésio e muitas de suas ligas são materiais muito interessantes, já que podem ser utilizados para a fabricação de implantes bioabsorvíveis, como parafusos para fixação óssea e “*stents*” para dilatação de vasos, devido à sua biodegradabilidade e não toxicidade (WITTE, 2010; HAUDE et al., 2016; ZHAO et al., 2017).

Uma séria limitação para o uso de muitas ligas de magnésio é a sua suscetibilidade à corrosão. A resistência de ligas de magnésio à corrosão em meios salinos aquosos é inferior à dos demais metais de engenharia, o que limita e dificulta sua utilização (HEISE; VIRTANEN; BOCCACCINI, 2016). Na área biomédica existe uma preocupação com a degradação do implante. Esta deve ocorrer a uma taxa que permita a recuperação tecidual e evite a alta concentração de produtos corrosivos em uma determinada área, uma vez que isso pode causar inflamações (WITTE, 2010). Assim, muitos pesquisadores têm estudado o comportamento corrosivo de ligas de magnésio no desenvolvimento de formas de proteção mais eficientes. (UMOREN; EDUOK, 2016; HEISE et al. 2016).

Têm-se desenvolvido diferentes métodos de proteção contra corrosão para melhorar a resistência e sua aplicabilidade, desde a obtenção de novas ligas (BLAWERT et al., 2010; HORT et al., 2010) à aplicação de revestimentos (GRAY; LUAN, 2002; HEISE et al., 2016).

Um dos métodos de proteção de ligas de magnésio utilizados nas indústrias consiste no tratamento de superfícies. São utilizados reagentes tóxicos, tais como cianeto, ácido sulfúrico, compostos de cromo e solventes clorados. No mercado de revestimentos anticorrosivos, segundo a Associação Nacional de Engenharia de Corrosão (NACE), as indústrias pagam um preço alto. Em 2015 o custo foi de US\$ 22,45 bilhões e está previsto atingir US\$ 30,04 bilhões até 2021 (NACE, 2016).

A fim de minimizar os impactos ambientais oriundos das indústrias de tratamento de superfície surgiram políticas públicas, como a Política Nacional de Resíduos Sólidos (Lei 12305/2010). Essa Lei reúne o conjunto de princípios, objetivos, instrumentos, diretrizes, metas e ações adotadas pelo Governo Federal, com vistas à gestão integrada e ao gerenciamento ambiental adequado dos resíduos sólidos ou líquidos. Com isso, torna-se necessária a formulação de tratamentos que diminuam os resíduos e o impacto ambiental, neste caso, um anticorrosivo que não produza resíduos tóxicos, e ainda, um produto que tenha um preço competitivo no mercado.

Uma alternativa interessante aos revestimentos tradicionais é o uso de polissacarídeos como revestimentos para proteção anticorrosivas, uma vez que esses polímeros são biodegradáveis, renováveis e solúveis em solventes “verdes”, como água e etanol. Um objetivo importante da sociedade moderna ao substituir as resinas sintéticas por polissacarídeos é a possibilidade de diminuir a emissão de compostos orgânicos voláteis da indústria de revestimentos, bem como sua dependência de derivados de petróleo.

Neste contexto, existem alguns estudos que demonstram o potencial de polissacarídeos como revestimentos protetores de corrosão (FEKRY et al., 2014; HEISE et al., 2016; UMOREN; EDUOK, 2016). Dentre eles os polissacarídeos como a goma arábica (SOLOMON et al., 2018), konjac-glucomanan (ZHANG et al., 2018), alginato (SANGEETHAM et al., 2016), pectinas (FARES et al., 2012; UMOREN; EDUOK, 2016) e quitosana (CARNEIRO et al., 2015).

A quitosana se destaca por ser um polissacarídeo de fácil obtenção, biocompatível, biodegradável, não tóxico, e proveniente de uma fonte renovável, originada de resíduos do setor produtivo pesqueiro e, assim, torna-se uma notória candidata para este estudo. Deve-se considerar também sua capacidade de formação de filmes de adesão a superfícies metálicas (ZHELUDKEVICH, et al., 2011).

Revestimentos de quitosana têm sido aplicados aos aços inoxidáveis (ZHONG et al., 2015; FARROKHI-RAD et al., 2017), ligas de titânio (JUGOWIEC et al., 2017; SOUSA, et al., 2017), ligas de alumínio (HASSANNEJAD et al., 2017) e ligas de magnésio (FEKRY et al., 2014).

Contudo, apesar das inúmeras vantagens da quitosana, este polímero apresenta baixa propriedade de barreira (CARNEIRO et al., 2015). Com isto a penetração do meio corrosivo entre as cadeias poliméricas da quitosana é facilitada, originando uma alta taxa de corrosão.

Neste contexto, o presente trabalho utiliza a reticulação como uma maneira de controlar a difusão de solvente entre as cadeias poliméricas. A reticulação das cadeias macromoleculares de polímeros gera redes poliméricas com características físico-químicas diferentes dos polímeros de origem, tais como: estabilidade química e térmica, rigidez estrutural e controle da permeabilidade. A reticulação ocorre através da reação entre sítios reativos específicos presentes nas cadeias macromoleculares e agentes de reticulação, geralmente moléculas pequenas. Na quitosana, os sítios mais reativos são os grupos amina e hidroxila presentes nas suas unidades de repetição (BERGER, et al. 2004).

Ainda assim, novas substâncias têm sido testadas para a reticulação da quitosana devido à toxicidade apresentada pela maioria dos agentes reticulantes, principalmente o glutaraldeído, que é o agente reticulante mais utilizado. Estudos indicam que o genipin, um reticulante natural, oriundo da planta de gardênia, é mais biocompatível e possui maior eficiência do que o glutaraldeído, além de ser 10.000 vezes menos citotóxico, o que justifica seu uso em biomateriais (SUNG, et al. 1999; JIN, SONG, HOURSTON 2004).

Diante deste contexto, o presente trabalho propõe o estudo de revestimentos de quitosana reticulados com genipin, em ligas de magnésio (AZ31 e ZE50), para proteção contra a corrosão, em meio salino de 3,5% de NaCl e na solução de Hank's (simulando o fluido corporal).

## 1.1 OBJETIVOS

Nesta seção, são apresentados os objetivos que nortearam a presente pesquisa.

### 1.1.1 Objetivo geral

Desenvolver revestimentos de quitosana reticulados com genipin em ligas de magnésio (AZ31 e ZE50) para proteção da corrosão, em 3,5 % de NaCl e fluido biológico simulado e avaliar o efeito do grau de reticulação na proteção dos revestimentos.

### 1.1.2 Objetivos específicos

- Avaliar o processo de reticulação e a metodologia de preparação dos filmes de quitosana reticulada com genipin.
- Verificar a eficácia do tratamento básico com NaOH na placa AZ31 e ZE50 e sua utilização como primeira camada antes da utilização dos revestimentos poliméricos.
- Avaliar a eficácia do método de obtenção dos revestimentos poliméricos na liga de magnésio (AZ31 e ZE50) por *dip-coating*.
- Analisar a influência do grau de reticulação nas propriedades protetoras dos revestimentos na solução de 3,5% de NaCl e na solução de Hank.
- Estudar o processo de corrosão na liga de magnésio (AZ31 e ZE50), em meio salino (3,5% de NaCl) e solução Hank (simulação do fluido biológico), com os diferentes revestimentos de quitosana com genipin.

## 2 REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1 MAGNÉSIO

O magnésio é um metal alcalino-terroso sólido em temperatura ambiente. Possui alta resistência mecânica e baixa densidade, sendo aproximadamente 30% mais leve do que o alumínio. Quando solidificado, organiza-se na forma de uma estrutura cristalina hexagonal compacta (HCP). É o sexto elemento mais abundante do planeta e o terceiro mais dissolvido na água do mar (KAINER, 2003).

Atualmente, o maior fornecedor do magnésio puro para o mundo é a China com 74%. Os Estados Unidos e Rússia ficam com 7% e 9%, respectivamente. Israel detêm 3% do fornecimento. Já o Brasil não ultrapassa 2% de fornecimento de magnésio mundial (KUMAR et al., 2015).

As ligas de magnésio possuem boas combinações de propriedades físicas e químicas apresentando uma excelente relação resistência/peso entre os metais de engenharia. Algumas das propriedades físicas e químicas do magnésio podem ser observadas na Tabela 1 (ASSOCIATION, 2018; ELEMENTS, 2018; ELEKTRON, 2018).

Tabela 1 – Propriedades físicas e químicas do magnésio puro.

<b>Propriedade</b>	<b>Valor</b>
Massa atômica	24,31u
Cor	Cinza prateado
Densidade (temperatura ambiente)	1,74 g/cm <sup>3</sup>
Densidade (temperatura de fusão)	1,58 g/cm <sup>3</sup>
Temperatura de fusão	650 °C±5°C
Temperatura de ebulição	1107 °C±10°C
Estrutura cristalina	HCP
Calor de fusão	370 ±15 (kJ/kg)
Coefficiente de expansão linear	26. 10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup>
Contração (sólido/líquido)	4,2%
Capacidade calorífica (20°C)	1,05 kJ (kg K) <sup>-1</sup>
Condutividade térmica (20°C)	155 W (K m) <sup>-1</sup>
Módulo de elasticidade	45 GPa
Elongação na fratura	1-12%
Condutividade elétrica (IACS)	38%
Pressão de vapor	360 Pa a 650 °C

Fonte: Association (2018); Elements (2018); Elektron (2018).

O magnésio puro é raramente utilizado em aplicações na engenharia. Sendo, portanto encontrado associado a vários outros elementos para obtenção de sistemas de ligas Mg-X (onde X é o elemento de liga) para melhorar suas propriedades mecânicas e a resistência à degradação.

As ligas de magnésio podem ser divididas em ligas de fundição (apresentam boa fluidez) e ligas de trabalho mecânico (boas propriedades de deformação, como elevado alongamento). Dentre as principais ligas comerciais destacam-se as séries AZ (Mg-Al-Zn), AM (Mg-Al-Mn), AE (Mg-Al-RE), EZ (Mg-RE-Zn) e ZK (Mg-Zn-Zr) (Yang et al, 2008). A Tabela 2 mostra a descrição de algumas das ligas de magnésio.

Tabela 2 – Liga de magnésio, taxa de corrosão e suas aplicações.

<b>Tipos de liga</b>	<b>Elementos da liga</b>	<b>Taxa de corrosão (mg/cm<sup>2</sup>/dia)/meio corrosivo</b>	<b>Propriedades e aplicações</b>
AZ91D	9,0% Al, 0,7%Zn 0,13%Mn	0,85 50 µg/cm <sup>2</sup> NaCl	Boa moldagem, boas propriedades mecânicas a T<150°C. Peças automotivas.
AM50	5,0% Al, 0,15%Mn	55 5% de NaCl	Boa resistência, ductibilidade e moldagem.
ZE41	4,2%Zn, 1,2% de Terras Raras, 0,7% Zr	3,5 – 5 3,15 % de NaCl	A adição de terras raras melhora a resistência da deformação a temperaturas elevadas.
AZ31	3,0% Al, 1,0% Zn, 0,2% Mn	1,92 0,51 mol L <sup>-1</sup> de NaCl	Liga boa para extrusão.
AZ61B	6,0% Al, 0,68% Zn, 0,28%	2,69 3% de NaCl	Boa resistência mecânica, o aumento de Al melhora a ductibilidade e o efeito de impurezas como Fe e Ni na corrosão.
AE42		0,5 5%NaCl pH 11	Baixa moldagem, boa propriedade de fluência.
ZK60	6% Zn, 1% Y, 0,6% Ce e 0,6% Zr	10 3,5% de NaCl	Melhor resistência à corrosão devido a adição de Zr, com isto utilizadas em aplicações estruturais.

Fonte: Adaptado de Mustafa (2008); Cheng et al. (2009); Esmaily et al. (2017).

Os elementos mais utilizados em ligas de magnésio comerciais são o alumínio, zinco e os lantanídeos. A principal característica destas ligas é a sua baixa densidade. Estas ligas são



as mais leves dentre todos os materiais estruturais, incluindo os mais populares como o aço carbono, ligas de alumínio e ligas de titânio (DAVIES, 2003). Para identificar as diferentes ligas utiliza-se um código de elementos, descrito na Tabela 3.

Tabela 3 – Códigos de elementos para as ligas de Magnésio.

Abreviação	Elemento da liga	Abreviação	Elemento da liga
A	Alumínio	N	Níquel
B	Bismuto	P	Chumbo
C	Cobre	Q	Prata
D	Cádmio	R	Cromo
E	Terras raras	S	Silício
F	Ferro	T	Estanho
H	Tório	W	Ítrio
K	Zircônio	Y	Antimônio
L	Lítio	X	Cálcio
M	Manganês	Z	Zinco

Fonte: Kainer (2003).

A liga AZ31, uma das ligas estudadas neste trabalho, é muito utilizada para forjamento<sup>1</sup>, extrusão de barras, tarugos e chapas. As chapas e placas desta liga possuem uma boa resistência mecânica e boa soldabilidade (facilidade de se unir por meio da soldagem) (SINGH et al., 2015). Embora essas ligas possuam grande potencial, como exposto, existem ainda alguns problemas associados como: baixo módulo elástico, baixa resistência à deformação em temperaturas elevadas, alta reatividade química e baixa resistência à corrosão (GRAY; LUAN, 2002).

Já a liga ZE50, outra liga estudada neste trabalho, por não apresentar alumínio em sua composição, é uma forte candidata para o uso na área biomédica. A seguir serão descritos os diferentes elementos de liga e suas principais características.

## 2.2 PRINCIPAIS ELEMENTOS DE LIGA

Como mostrado anteriormente, o magnésio puro é raramente utilizado. Nesta seção serão abordados os principais elementos da liga de magnésio bem como algumas características importantes desses elementos.

O elemento químico Alumínio é o mais utilizado como elemento de liga no Magnésio. A adição desse elemento pode iniciar a formação da fase  $\beta$  (Al<sub>17</sub>Mg<sub>12</sub>) que melhora a fundibilidade e a fluidez, como se observa, por exemplo, na liga AZ91. As

<sup>1</sup>Forjamento é o nome genérico de operações de conformação mecânica efetuadas com esforço de compressão sobre um material dúctil, de tal modo que ele tende a assumir o contorno ou perfil da ferramenta de trabalho.

partículas de fase  $\beta$  agem como obstáculos para a movimentação das discordâncias, o que causa aumento das tensões de escoamento e de fratura (TAHREEN et al., 2015). As propriedades mecânicas em temperatura ambiente são melhoradas pela precipitação dessa fase em solução sólida (Figueiredo, 2008). Porém, a fase  $\beta$  é a grande responsável pela baixa resistência dessa liga em temperaturas superiores a 125°C (ALAM et al, 2011; ANYANWU, 2004).

Na Tabela 4 estão resumidos os principais elementos químicos utilizados para obtenção de determinadas características nas ligas de magnésio.

Tabela 4 – Principais elementos de liga e seu efeito quando adicionado ao Magnésio.

Elementos	Resumo das propriedades
Al	É o principal elemento de liga utilizado. Aumenta a dureza e a resistência à tração. O Alumínio forma a fase $\beta$ (Al <sub>17</sub> Mg <sub>12</sub> ) que precipita no contorno de grão.
Be	Diminui a tendência a oxidação superficial nos processos de fusão. Tem baixa solubilidade (0,001%).
Ca	Promove o refinamento dos grãos e aumenta a resistência à deformação.
Mn	Aumenta resistência a corrosão. Aumenta a resistência à tração.
RE	Aumenta a resistência à elevadas temperaturas. Formam compostos de alta estabilidade térmica, como, por exemplo, a fase Al <sub>11</sub> RE <sub>3</sub> (em ligas contendo Alumínio).
Ag	Resistência à elevadas temperaturas.
Zn	É o segundo elemento mais utilizado. Aumenta a resistência mecânica em temperatura ambiente. Porém, em ligas contendo Alumínio, reduz a ductilidade a quente. Pode apresentar microporosidade.

Fonte: adaptado de Bartex (2012).

As primeiras ligas comerciais foram desenvolvidas no período da Segunda Guerra Mundial, principalmente para aplicações na aviação. A adição dos elementos da série dos Lantanídeos foi realizada na forma de uma mistura de terras raras, como o Cério, o Lantânio, o Praseodímio, o Gadolínio, etc. A essa mistura foi dado o nome de *misch metals* (ROKHLIN, 2003; YANG et al, 2008).

Destacam-se nesse contexto as séries QE (Ag-RE) e WE (Y-RE) que apresentam possibilidade de aplicações a temperaturas acima de 300°C. O problema dessas ligas é o alto custo dos elementos de liga, o que limita sua aplicação a situações especiais, como é o caso da indústria aeroespacial (KAINER, 2003).

Zhu et al (2010) mostraram que a escolha do elemento Terra Rara tem significativa influência no comportamento em elevadas temperaturas. O melhor resultado no ensaio de fluência foi apresentado pelos sistemas binários Mg-Nd, Mg-Ce e Mg-La. Os autores

acreditam que a adição dos elementos de terras raras, assim como o tamanho do grão dos elementos, causa o aumento da resistência à fluência.

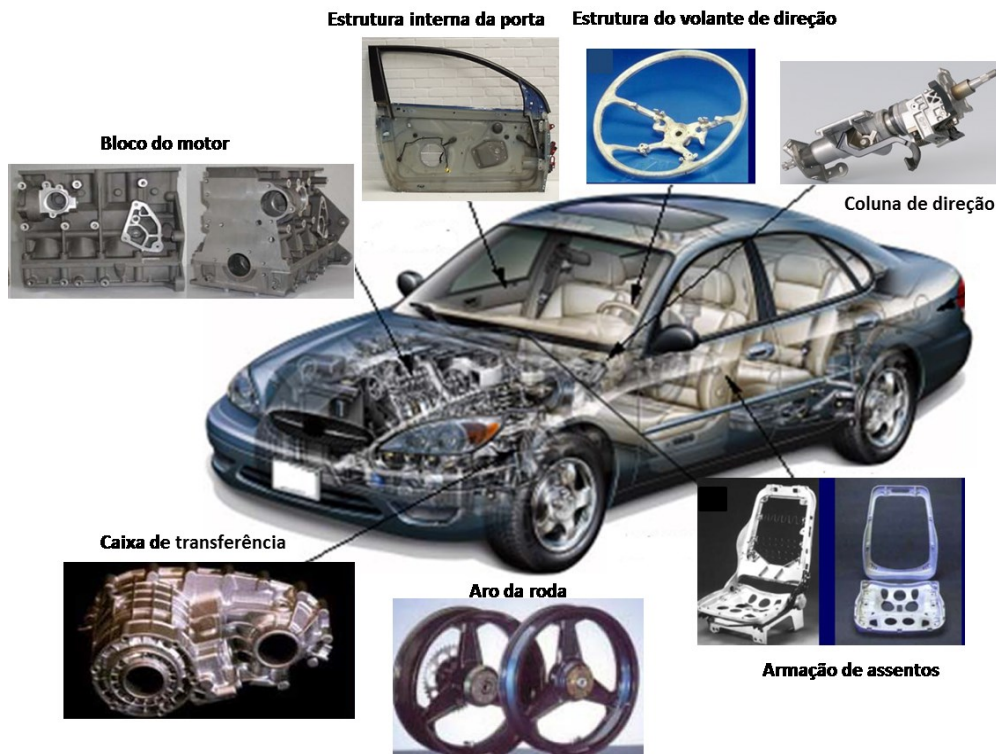
Um dos sistemas com melhor desempenho em relação à ductilidade, demonstrando grande capacidade de deformação, são as ligas com adição de Zn e Zr (sistema ZK). A adição de Zn ocasiona aumento da resistência à tração da liga e o Zr, devido a sua semelhança com o Magnésio (tamanho do átomo), contribui com a nucleação heterogênea, diminuindo o tamanho de grão e aumentando as propriedades mecânicas. Yang et al (2008) observaram que os valores atingidos no ensaio de tração podem chegar a 210 MPa para o escoamento e 285 MPa para a resistência à tração, enquanto que a deformação pode passar de 6%.

Zhang et al. (2009), investigaram o efeito da quantidade de Zn na microestrutura da liga Mg-Zn-Mn, suas propriedades mecânicas e comportamento corrosivo. Quando a concentração de Zn aumenta de 0 para 3% em massa, o tamanho do grão diminui de 12 a 4  $\mu$ m e as propriedades mecânicas aumentam notavelmente. Quando a quantidade de Zn é mais de 3% em massa, o tamanho do grão para de diminuir, então a tensão não pode mais ser melhorada e o alongamento diminui significativamente. A melhor propriedade anticorrosiva foi obtida com 1% em massa de Zn, enquanto o aumento do teor de Zn deteriorou a propriedade anticorrosiva.

### 2.3 USO DA LIGA DE MAGNÉSIO NA INDÚSTRIA AUTOMOTIVA

Em 1930 iniciou-se o uso de magnésio em peças de automóveis, o exemplo mais famoso foi o VW-Beetle (o Fusca). Assim, cada vez mais foram produzidas peças com ligas de magnésio. A Figura 1 apresenta exemplos de aplicações das ligas de magnésio em automóveis e, na Figura 2, outras aplicações.

Figura 1 – Ilustração de peças automotivas produzidas com ligas de magnésio.



Fonte: adaptado de Mustafa (2008) e Kumar et al. (2015).

Figura 2 – Outras aplicações das ligas de magnésio.



Fonte: Fink (2003).

Na indústria automotiva, as ligas de Mg promovem a redução da massa total do veículo. Como por exemplo, quando se substitui aproximadamente 285 kg de aço, ferro-

fundido e alumínio por 131 kg de Mg. Assim, é possível reduzir a massa total do veículo ocasionando um aumento da eficiência do combustível (GRAY; LUAN, 2002).

Para uso na indústria automotiva, as ligas de magnésio mais utilizadas são aquelas contendo alumínio (Al) como elemento principal, zinco (Zn), manganês (Mn), silício (Si) e terras raras como elementos em menor quantidade. Já na indústria aeroespacial se procura aumentar a resistência a altas temperaturas e a deformação, optando por ligas feitas com Sb (antimônio) (PINTO, 2008).

#### 2.4 USO DA LIGA DE MAGNÉSIO EM APLICAÇÕES BIOMÉDICAS

As primeiras publicações sobre o uso do magnésio, na área biomédica, iniciaram-se em 1878 com Edward C. Huse para aplicação como ligaduras (em forma de fios de Mg). Nesses estudos, Edward usou fios de magnésio para conter o sangramento de vasos. Observou que a corrosão do Mg *in vivo* foi mais lenta e o período de degradação dependia do tamanho do fio de magnésio utilizado. Ao longo dos anos outros estudos observaram que a utilização dos implantes com magnésio puro deixava-os mais frágeis. Então, a partir de 1917, com Andrews, adicionaram-se alguns elementos de liga para aumentar sua resistência (WITTE, 2010).

Ainda neste contexto, desenvolveu-se uma linha de pesquisa envolvendo ligas de magnésio na área biomédica visando avaliar, principalmente a corrosão e sua biocompatibilidade, explorando ligas com elementos com reduzida toxicidade. Os elementos de liga mais utilizados são o Ca, Zn e Mn. O cálcio é um elemento muito utilizado nas ligas de magnésio biodegradáveis, pois possui propriedades químicas e físicas adequadas, e por estar presente no corpo humano em altas concentrações. Como o magnésio também é necessário para a incorporação de cálcio no osso, sugere-se, portanto, que a liberação de  $\text{Ca}^{+2}$  e  $\text{Mg}^{+2}$  pode ser favorável para a formação do tecido ósseo (LI; ZHENG, 2013).

Willbold et al. (2013) pesquisou a liga RS66 (aproximadamente 6% de Zn, 1% de Y, 0,6% de Ce e 0,6% de Zr), na qual realizou testes *in vitro* e *in vivo* (em coelhos) para analisar o comportamento de biodegradação e biocompatibilidade. *In vitro*, RS66 não apresentou concentrações fisiológicas preocupantes para efeitos citotóxicos. *In vivo*, a liga RS66 foi implantada sob a pele e no músculo de coelhos adultos e monitorada durante oito semanas. Observaram que a corrosão ocorreu primeiramente nos implantes subcutâneos e em seguida nos músculos. Ocorreu uma reação esperada de “corpo estranho” em todos os tecidos. Os resultados indicam que o RS66 é biocompatível, pois não apresentou sinais de inflamação

aguda em nenhum ambiente fisiológico testado. O estudo demonstrou que a liga RSS6 pode ser promissora na área de implantes bioabsorvíveis.

Grünewald et al. (2016) também realizou um trabalho sobre implantes bioabsorvíveis de Mg, mais especificamente com as ligas ZX50 (aproximadamente 5% de Zn e 0,25% de Ca) e WZ21 (aproximadamente 2% de Y, 1% de Zn, 0,25% de Ca, 0,15% de Mn) justificando o uso pela sua boa compatibilidade com o corpo humano, tendo pouco efeito inflamatório e propriedades mecânicas parecidas aos ossos humanos. Os autores acompanharam a degradação e o efeito da taxa de degradação do implante observando os efeitos na regeneração óssea e constataram que a liga implantada foi totalmente absorvida, não apresentando qualquer resíduo de Mg no osso.

Os implantes de ligas de magnésio bioabsorvíveis são uma alternativa mais viável quando o paciente necessita apenas da presença temporária de um implante ou dispositivo. O material bioabsorvível ideal deve proporcionar uma fixação mecânica adequada, a degradação completa quando já não é necessário e a substituição total por um novo tecido ósseo (CHEN et al., 2018).

Com a grande evolução nas pesquisas de implantes de magnésio biodegradáveis alguns produtos já surgiram no mercado, como o *stent* da *Biotronic Company*, na Alemanha, em 2013, e um parafuso de liga de magnésio biodegradável da *Syntellix Co* (PLAASS et al., 2016; WINDHAGEN et al., 2013). Zhao et al. (2016) empregaram um parafuso de Mg puro para cirurgia de preservação do quadril com implante de enxerto ósseo vascularizado.

## 2.5 CORROSÃO – PROBLEMA ECONÔMICO, SOCIAL E AMBIENTAL

A indústria está enfrentando graves problemas relacionados à corrosão. De acordo com a Associação Nacional de Engenharia de Corrosão (NACE), a indústria de energia (petróleo e gás) é uma grande responsável pelas despesas totais relacionadas à corrosão, com um custo anual de US\$ 1,4 bilhão nos Estados Unidos. Estima-se que o custo global da corrosão seja de US\$ 2,5 trilhões, aproximadamente 3,4% do PIB global. Este é um problema econômico que está afetando a estabilidade industrial e colocando em risco a vida dos trabalhadores.

No âmbito social, a corrosão pode acarretar diversos acidentes. Em 2001 técnicos da Cetesb, Companhia Ambiental do Estado de São Paulo, constataram que o vazamento de um oleoduto em Barueri-SP foi causado por corrosão (VIVEIROS, 2001). Em 2018 a ponte de Gênova na Itália desabou matando 25 pessoas. A causa do acidente foi à corrosão estrutural

(EBC, 2018). Em 2016, na capital paulista (São Paulo) 25 pessoas caíram após o rompimento de uma grade do estádio de futebol do Morumbi-SP. Técnicos analisaram e constataram que a corrosão foi a principal causa da fragilidade da grade de proteção (GLOBO, 2016).

A corrosão é um problema caro também para a indústria automotiva, e *recalls* recentes serviram apenas para destacar a questão. Como por exemplo, os *recalls* envolvendo Mazda em 2016 (190.000 veículos), Toyota em 2011 (370.000 veículos) e Mitsubishi em 2013 (174.000 veículos) servem de alerta para destacar o problema da corrosão em peças de suspensão (AUTOMOTIVE IQ, 2017).

A corrosão tem acarretado muitos prejuízos ao meio ambiente, como por exemplo: o vazamento de gasolina de um duto da refinaria de Cubatão-SP, devido a uma corrosão associado à falha operacional. Em 1984, a gasolina se espalhou com a movimentação das marés e houve ignição seguida de incêndio de grandes proporções, causando a morte de 38 pessoas; um oleoduto da PETROBRÁS, localizado nas encostas da Serra do Mar, também em Cubatão, rompeu em função de um pequeno ponto de corrosão, o óleo atingiu área significativa de vegetação da Mata Atlântica (CETESB, 2019).

Pode-se observar que o problema da corrosão na indústria e na sociedade é preocupante e o seu fim está longe de acabar. Os custos são enormes e podem ser eliminados mediante a prevenção, monitoramento e proteção adequada.

## 2.6 CORROSÃO EM LIGAS DE MAGNÉSIO

### 2.6.1 Corrosão em solução aquosa

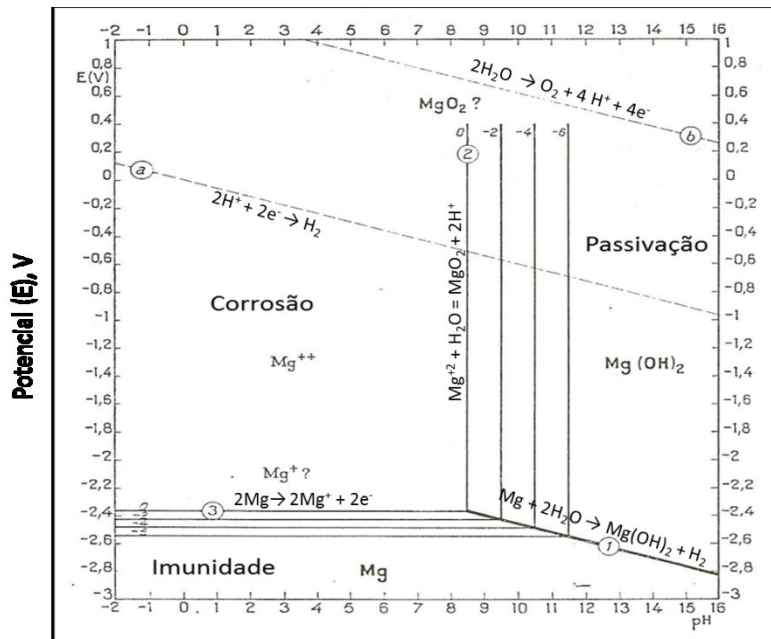
A fim de determinar a melhor forma de controlar a corrosão do magnésio, é importante entender o mecanismo de corrosão. Em geral, o magnésio metálico corrói em ambientes aquosos para formar hidróxido de magnésio e gás hidrogênio. A reação geral de corrosão do magnésio segue a equação geral (Eq. 1) (DAVIS, 2000):



O comportamento corrosivo do magnésio pode ser compreendido através do diagrama de Pourbaix (POURBAIX, 1963), criado pelo químico belga Marcel Pourbaix. A Figura 3 mostra o sistema magnésio-água a 25°C, indicando as regiões de potencial e pH em que o magnésio fica imune, passivo e ativo em relação à corrosão. A construção deste

diagrama deriva das equações de Nernst e relaciona o potencial (E) e o pH para os sistemas em equilíbrio.

Figura 3 – Diagrama de Pourbaix para o magnésio puro.



Fonte: POURBAIX (1963).

Na curva existe uma região em que o Mg é estável, região de imunidade, onde o potencial é mais negativo. Entre a região de imunidade e a região de estabilidade da água observa-se a parte ativa (região da corrosão) com formação de  $Mg^{2+}$  e  $Mg^+$ , ocorrendo em meios neutros e alcalinos. Já acima de pH 11, observa-se a zona de passivação, caracterizada pela formação de uma camada de hidróxido de magnésio ( $Mg(OH)_2$ ). O diagrama de Pourbaix é muito útil, porém apresenta algumas limitações por ser um diagrama termodinâmico, ou seja, pode ser usado em condições de equilíbrio nos metais a  $25^\circ C$ , pressão de 1 atm em água. Com isso para situações práticas, onde os sistemas não estão em equilíbrio e no caso da utilização de ligas, é necessário tomar cuidado para não levar a erros de interpretação.

A resistência à corrosão do magnésio e suas ligas está conectada à obtenção desta camada de hidróxido ( $MgO / Mg(OH)_2$ ) em sua superfície, cuja formação depende do tipo de solução, das impurezas do metal e dos elementos de liga. Isto ocorre devido ao seu valor de potencial padrão ( $E^\circ$ ). Na Tabela 5, observam-se alguns valores de  $E^\circ$  para os principais metais de engenharia.



Tabela 5 –Potenciais de Eletrodo Padrão ( $E^\circ$ ) na escala do eletrodo-padrão de hidrogênio (EPH).

Semi-reação de Redução	$E^\circ / V$
$\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}_{(\text{s})}$	+ 0,34
$2\text{H}^+_{(\text{aq})} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_{2(\text{g})}$	0
$\text{Ni}^{2+}_{(\text{aq})} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ni}_{(\text{s})}$	- 0,24
$\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}_{(\text{s})}$	- 0,44
$\text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}_{(\text{s})}$	- 0,76
$\text{Al}^{3+}_{(\text{aq})} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Al}_{(\text{s})}$	- 1,68
$\text{Mg}^{2+}_{(\text{aq})} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mg}_{(\text{s})}$	- 2,36

Fonte: elaborada pela autora desta tese.

Quanto mais negativo o valor do  $E^\circ$ , maior a tendência do metal a se oxidar, em relação ao EPH. Portanto, pode-se observar que, dentre os metais mostrados na Tabela 5, o Mg é o que apresenta maior tendência à corrosão.

As ligas de magnésio são suscetíveis a diferentes tipos de corrosão: galvânica, por pites, por frestas (ATRENS et al., 2011), por fadiga e corrosão sobtensão. As mais importantes são a corrosão galvânica e por pites (LI; ZHENG, 2013).

A corrosão galvânica é um processo eletroquímico, onde a diferença de potencial entre dois metais, imersos no mesmo eletrólito, causa a corrosão mais rápida do metal menos nobre. Quando altos níveis de impurezas, tais como ferro, níquel e cobre, estão presentes na superfície de ligas de magnésio, forma-se um par galvânico e as impurezas atuam como cátodo. Este fenômeno é denominado corrosão micro-galvânica. Como por exemplo, quando é adicionado cobre à liga de magnésio AZ91D, ocorre um refinamento de grãos e a formação das fases Mg-Al-Cu-Zn. Com aumento da quantidade de cobre nas fases intermetálicas, o potencial de corrosão desloca-se para valores mais nobres causando aumento dos problemas com a corrosão galvânica (CAO et al., 2016).

Outro exemplo da corrosão galvânica é visto na revisão de Makar e Kruger (1993), em que os autores estudaram o efeito da adição de impurezas no magnésio comercial puro. Observaram a taxa de corrosão do magnésio, determinada por perda de massa em solução de NaCl 3%, e verificaram que enquanto o magnésio comercial puro (99,9%) apresentava uma taxa de corrosão na ordem de  $5-100,00 \text{ mg cm}^{-2} \text{ d}^{-1}$ , o magnésio de alta pureza (~99,994%) apresentava uma taxa de corrosão na ordem de  $0,15 \text{ mg.cm}^{-2}.\text{d}^{-1}$ . Existe um limite de adição das impurezas de ferro, cobre e níquel (~50ppm), acima do qual, a velocidade de corrosão aumenta drasticamente.

A corrosão por pites ocorre quando o magnésio é exposto a íons como cloreto, sulfato e brometo, sendo o efeito dos íons cloreto mais pronunciado que os demais (CHEN et al., 2007). A corrosão por pites é causada pela quebra da camada protetora no metal, que somente ocorrerá na presença de íons agressivos. Os íons cloretos ( $\text{Cl}^-$ ) são, na maioria das vezes, a causa do problema. Por ser proveniente de um ácido forte, o íon cloreto tem maior facilidade em formar soluções com cátions metálicos (ESMAILY et al., 2017).

Existe um grande perigo relacionado a esse tipo de corrosão. O processo corrosivo pode passar despercebido pois alguns pites pequenos e bem distribuídos na superfície metálica podem não ser visíveis, inicialmente. E os pites mais profundos podem acabar comprometendo a estabilidade mecânica da peça e acarretar falhas prematuras. Geralmente, a corrosão por pite é associada a regiões da superfície metálica em que há falhas no filme passivante (LI; ZHENG, 2013).

### **2.6.2 Corrosão em fluido biológico**

Em fluidos biológicos, a rápida corrosão das ligas pelos íons cloretos, presentes nessas soluções, (LI; ZHENG, 2013) leva ao desprendimento de hidrogênio e à alcalinização do meio (HEUBLEIN et al., 2003; LI; ZHENG, 2013). As bolhas de hidrogênio formadas podem acumular-se e formar bolsas de gás junto ao implante, provocando o atraso da recuperação da região onde foi feita a cirurgia e acarretando a necrose dos tecidos (PARK; KIM, 2003).

O controle da taxa de degradação de uma liga de magnésio é essencial para o sucesso de um implante. O magnésio sofre corrosão facilmente e este comportamento dificulta sua aplicação em qualquer meio que envolva um eletrólito, principalmente um meio contendo alta concentração de íons cloreto, como por exemplo, do fluido corpóreo (STREET et al., 2015).

Uma importante estratégia seria tornar a velocidade de corrosão, ou seja, a biodegradação do magnésio, mais lenta fazendo com que o  $\text{Mg}^{+2}$ ,  $\text{OH}^-$  e bolhas de  $\text{H}_2$  sejam gerados mais devagar (LI; ZHENG, 2013).

Em geral, existem algumas maneiras para controlar a corrosão/degradação das ligas de magnésio: adaptar a composição e microestrutura da liga, incluindo o tamanho do grão e a textura do material de base, não apenas tendo a liga em consideração, mas também através do desenvolvimento de métodos de fabricação otimizados (JACOBS et al., 1998); realizar tratamentos de superfície, formando camadas de conversão com formação de camadas de

hidróxidos e óxidos; e ainda aplicar revestimentos, de natureza cerâmica, polimérico ou compósito (JACOBS et al., 1998).

## 2.7 REVESTIMENTOS UTILIZADOS EM LIGAS DE MAGNÉSIO

Os revestimentos são aplicados sobre a superfície metálica para minimizar sua corrosão. A eficiência de proteção fornecida pelo revestimento depende do tipo de revestimento, das forças de adesão, da sua espessura e da permeabilidade à passagem do eletrólito através da película (DAVIES, 2000).

Atualmente existem alguns produtos comerciais, para ligas de magnésio, utilizados na indústria automotiva como: o revestimento *Bonderite* (anteriormente *Aquence*); o revestimento *M-PP 937* (estruturas de veículos e componentes de chassi); revestimento de epóxi uretano acrílico; revestimento Cathoguard 800 e o Cathoguard 900 (BASF) (livres de estanho e contêm menos de 1% de solventes).

Existem ainda os tratamentos comerciais Magoxid (SCHMELING et al., 1989), Tagnite (BARTAK et al., 1995), Keronite (SHATROV, 1999) e Anomag (FERGUSON et al., 2000), que utilizam a oxidação eletrolítica por plasma (PEO). O tratamento por plasma (PEO) consiste na anodização da superfície metálica formando uma camada de cerâmica porosa, na qual a composição e espessura dependem da natureza do eletrólito (VENUGOPAL et al., 2011). Um dos grandes problemas desta técnica consiste em obter a superfície porosa homogênea, visto que, dependendo do eletrólito e da tensão utilizados são formados alguns poros maiores, outros menores, dificultando assim, a posterior utilização de revestimentos em sua superfície.

É um grande desafio melhorar a qualidade dos revestimentos anticorrosivos principalmente em ambientes agressivos. Existem ainda alguns estudos de revestimentos inteligentes de auto-cura, como por exemplo, nano partículas com inibidores de corrosão, que podem ser bastante interessantes para tentar amenizar o problema da corrosão (MAKHLOUF; TIGINYANU, 2011; HOSSEINI; MAKHLOUF, 2016). Existe a técnica de liberação de espécies funcionais para reparar o dano do revestimento, demonstrando uma grande vantagem para a indústria de petróleo e gás sem ter a necessidade de manutenção e reparos em pequenos intervalos de tempo (MONTEMOR, 2016).

O desenvolvimento de revestimentos e inibidores ecológicos para controlar a corrosão de materiais metálicos é de suma importância. Como já discutido, os custos associados à corrosão têm impacto considerável na economia, e os métodos tradicionais de controle da corrosão estão sob restrições legais (NACE, 2016). Assim, novos métodos anticorrosivos eficazes, baseados em produtos químicos naturais ou biodegradáveis, são necessários.

A literatura apresenta o grande potencial de substâncias químicas naturais, como o ácido fítico (ZHEN et al., 2015), o ácido vanílico (ABATTI et al., 2018), ácido esteárico (NG; WONG; CHEN, 2010), e de polissacarídeos, como goma arábica (SOLOMON et al., 2018), konjac-glucoman (ZHANG et al., 2018), alginato (SANGEETHAM et al., 2016), pectinas (FARES et al., 2012; UMOREN; EDUOK, 2016) e quitosana (CARNEIRO et al., 2015) para atuar como inibidores de corrosão e como revestimentos de proteção para diferentes metais. Entre os polissacarídeos mencionados, a quitosana se destaca como a mais estudada e promissora.

Neste contexto, serão abordados a seguir alguns estudos sobre os dois métodos de controle da corrosão utilizados neste trabalho, que serão: **revestimentos por camada de conversão** – como pré-tratamento para melhorar a interação com o revestimento polimérico; **revestimento polimérico**.

### **2.7.1 Revestimentos por camada de conversão**

Uma camada de conversão é produzida através da reação do metal com um reagente específico. O produto dessa reação é aderido à superfície do metal, formando uma camada protetora. As camadas de conversão podem ser utilizadas para proteger a superfície metálica da corrosão, como pré-tratamento para melhorar a interação do substrato com um revestimento polimérico ou mesmo como um pré-tratamento para permitir a utilização de um revestimento, como no caso deste trabalho, onde foi necessário um pré-tratamento para ser viável o recobrimento com o revestimento de quitosana.

A literatura descreve uma grande variedade de camadas de conversão para ligas de Mg, dentre elas, destacam-se as produzidas com ácido fluorídrico (CONCEIÇÃO et al., 2010) e cromatos (POMMIERS et al., 2014). Além destas, camadas de conversão de fosfatos (ISHIZAKI et al., 2009), permanganatos (JIAN et al., 2015), Ce-V (JIANG et al., 2015) e ácido fítico (HERNANDEZ-ALVARADO et al., 2016), entre outras, também são reportadas pela literatura (GRAY; LUAN, 2002)

Gao *et al.* (2012) desenvolveram uma camada de conversão para liga de Mg AZ31 utilizando ácido fítico (um ácido orgânico natural) e compararam os resultados com uma camada de conversão de nitrato de cério. Observaram que a amostra revestida com ácido fítico apresentou corrente de corrosão ( $i_{\text{corr}}$ ) de  $3,60 \mu\text{A cm}^{-2}$ , oferecendo proteção superior ao revestimento de cério ( $i_{\text{corr}} = 6,13 \mu\text{A cm}^{-2}$ ) na proteção contra a corrosão. E por intermédio do ensaio de desprendimento de hidrogênio, os autores observaram que a amostra com a camada de conversão com ácido fítico apresentou menor evolução de hidrogênio durante 12h de imersão.

Abatti *et al.* (2018) avaliaram as propriedades anticorrosivas de uma camada de conversão produzida com ácido vanílico, um ácido orgânico natural, na superfície da liga de Mg AZ31, assim como o seu efeito como um pré-tratamento para um revestimento polimérico de poli(4-vinilpiridina) (P4VP). A camada de conversão obtida foi muito fina ( $\sim 60 \text{ nm}$ ), conferiu boa proteção e melhorou a adesão do filme de P4VP ao substrato. Ensaio de polarização mostraram que a camada de conversão reduziu a corrente de corrosão em 98 vezes em relação à amostra AZ31 como-recebida. A melhor proteção foi observada pela amostra tratada com ácido vanílico e revestida com P4VP, apresentando  $Z_{\text{max}}$  (impedância máxima) na grandeza de  $10^6 \Omega \text{ cm}^2$  no primeiro dia e  $10^4 \Omega \text{ cm}^2$  no décimo dia. Foi realizado um teste de delaminação, que indicou que o tratamento com ácido vanílico promoveu melhor adesão entre o revestimento de P4VP e o substrato.

Ye *et al.* (2012) estudaram a corrosão e biocompatibilidade *in vitro* da superfície de ligas de magnésio (WE43) modificados com ácido fítico. Os revestimentos de conversão foram preparados por imersão da liga WE43 nas soluções de ácido fítico com diferentes valores de pH (pH 3, 5, 8 e 10) a  $40^\circ\text{C}$ . O ácido fítico pode quelar em diferentes condições de pH, com diferentes números de íons de magnésio usando seus 12 grupos hidroxila, presentes em sua estrutura molecular, resultando em diferentes efeitos de modificação. Os autores observaram que a taxa de corrosão das amostras da liga WE43 tratadas com o ácido fítico segue a ordem crescente:  $\text{pH } 5 < \text{pH } 3 < \text{pH } 8 < \text{pH } 10$  em solução SBF (Fluído Corporal Simulado), pelo método de desprendimento de hidrogênio, onde o pH 5 ocorreu a menor evolução de hidrogênio. Constataram que as ligas WE43 tratadas com ácido fítico possuem propriedades superiores de corrosão e biocompatibilidade comparada com a liga WE43 não tratada. O grupo convertido em solução com um pH de 5 apresentou as melhores propriedades entre as amostras modificadas.

Com o interesse de aumentar a resistência a corrosão da liga AZ31, Ishizaki *et al.* (2009) utilizaram um revestimento realizando o tratamento químico com fosfato a  $50^\circ\text{C}$ . A

placa com filme foi exposta a solução de 3,5% (m/v) de NaCl e avaliaram curvas de polarização potenciodinâmica. O revestimento promoveu a proteção contra a corrosão e o ângulo de contato com água diminuiu de 49,1° para 10,0° indicando que o filme é hidrofílico.

A camada de conversão é uma eficiente ferramenta para diminuir a velocidade de corrosão das ligas de magnésio. Contudo, este tipo de revestimento é utilizado também como pré-tratamento para um próximo revestimento, como, por exemplo, um polímero ou uma tinta. Com isto, torna-se necessário estudar as possíveis interações entre os compostos na interface (metal-tratamento) para entender melhor os efeitos das interações no desempenho anticorrosivo dos revestimentos (CONCEIÇÃO et al., 2011).

### 2.7.2 Revestimentos poliméricos

Atualmente, os revestimentos poliméricos tem se destacado na proteção contra corrosão de ligas de magnésio. Alguns estudos (LYON et al., 2016) observaram que quanto maior a interação do revestimento polimérico com o substrato, melhor a adesão e melhor a proteção empregada. Existe ainda a importância de estudar a forma como a cadeia polimérica estará disposta no revestimento, pois a difusão da solução corrosiva pode ser facilitada ou dificultada. Por este motivo, tanto o pré-tratamento como a reticulação de revestimentos poliméricos são importantes na inibição dos processos corrosivos, pois dificultam a difusão dos íons em solução.

Alguns autores como Conceição et al. (2010) utilizaram poli(éter imida) como revestimento na liga AZ31 pelo método de *spin coating*, a fim de obter um revestimento fino que promovesse a melhor proteção. Foi utilizado solução polimérica 15% (m/v) em N,N-dimetilacetamida (DMAc). No ensaio de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) obtiveram resultados satisfatórios, mostrando valores iniciais da ordem de  $10^9 \Omega \text{ cm}^2$  e  $10^5 \Omega \text{ cm}^2$  após 240h exposto em solução aquosa 3,5% NaCl. O valor de impedância da liga não revestida foi da ordem de  $10^2 \Omega \text{ cm}^2$ .

Shi et al. (2015) utilizaram o revestimento de poli(ácido lático) (PLA) na liga AZ31. O pré-tratamento na placa foi feito pelo método *Micro-Arc Oxidation* (MAO), que forma uma camada porosa de óxido de magnésio (MgO) na superfície da placa, com 5µm de espessura. Analisando as amostras por EIS em SBF observaram que o melhor resultado foi da amostra com o compósito MAO/PLA na superfície da liga. O valor de resistência máxima foi da ordem de  $10^4 \Omega \text{ cm}^2$ . Os autores propuseram o uso do revestimento de compósito MAO/PLA para ligas de magnésio a fim de diminuir a taxa de degradação em fluidos corporais,

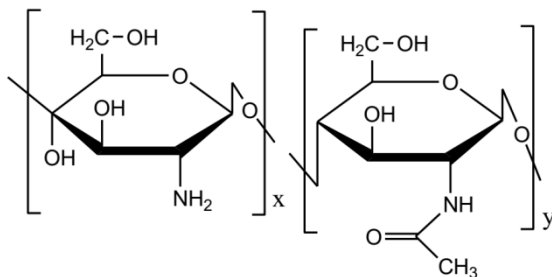
propiciando o uso em implantes biodegradáveis.

A crescente busca por reagentes verdes e redução do custo, faz emergir o interesse por revestimentos a base de polissacarídeos. Como já mencionado anteriormente, existem inúmeros polímeros naturais sendo estudados a fim de serem utilizados como revestimentos protetores em ligas metálicas. Com isto, optou-se na utilização da quitosana neste trabalho.

### 2.7.3 Revestimento de quitosana

A quitosana é um polissacarídeo originado do processo de desacetilação da quitina, que constitui a maior fração do exoesqueleto de insetos e crustáceos (DHAWAN et al., 2004). A cadeia polimérica da quitosana é formada principalmente por unidades de  $\beta$ -(1,4)-2-amino-2-desoxi-D glicopirranose, conforme apresentado na Figura 4.

Figura 4 – Representação estrutural das unidades de repetição da cadeia macromolecular da quitosana, em que x e y denotam a forma desacetilada e acetilada, respectivamente.



Fonte: Dhawan et al. (2004).

Devido às suas propriedades hipoalergênicas, atividade antibacteriana natural, anticoagulante, a quitosana ganhou a aprovação recente no EUA para uso em bandagens e o seu uso em hemodiálise (MARCONI et al., 1997; RINAUDO E DOMARD, 1989; SOHN et al., 2009).

Muzzarelli 2009 observou que a quitosana permite a obtenção de uma superfície hidrofílica promotora de adesão, proliferação e diferenciação celular, além de ter alta capacidade de formação de filmes e boa biocompatibilidade. A quitosana possui baixa resistência mecânica e capacidade de manter uma forma pré-definida após a reticulação.

Nos últimos anos, vêm sendo desenvolvidos estudos propondo o efeito de inibição da corrosão em materiais metálicos com polímeros reticuláveis, como por exemplo, a quitosana. A ação inibidora dos polímeros está relacionada com o efeito de barreira, ou seja, o

revestimento afasta o metal do contato direto com o meio corrosivo. A interação destes compostos com a superfície metálica promove a formação de um filme polimérico protetor que reduz a taxa de corrosão (CHETOUANI et al., 2003).

Revestimentos de quitosana também têm sido aplicados aos aços inoxidáveis (ZHONG et al., 2015; FARROKHI-RAD et al., 2017), ligas de titânio (JUGOWIEC Et al., 2017; SOUSA et al., 2017), ligas de alumínio (HASSANNEJAD et al., 2017), ligas de magnésio (FEKRY et al., 2014) e outros.

Heise et al. 2017 relata o efeito positivo do pré-tratamento da liga de magnésio WE43 com Dulbecco MEM (DMEM) para a utilização de revestimentos com um compósito de quitosana preparados por eletrodeposição. Os revestimentos mostram uma excelente aderência aos substratos. A amostra pré-tratada e revestida mostrou-se hidrofóbica com um ângulo de contato de 55°. A amostra pré-tratada protegeu o substrato melhor contra corrosão do que a amostra revestida somente com quitosana, sugerindo que é necessário um pré-tratamento na liga de magnésio.

A quitosana também tem sido quimicamente funcionalizada para ter seu caráter hidrofóbico aumentado, conforme relatado por Carneiro e colaboradores (2013). Neste estudo, a quitosana foi funcionalizada com poli (etileno-alt-anidrido maleico) (PSMA) e com poli (anidrido maleico-alt-1-octadeceno) (PMAO) para formar revestimentos protetores com uma superfície hidrofóbica na liga de alumínio AA2024. Os valores de  $Z_{\max}$  (impedância máxima), imersas por 25 minutos, para as amostras revestidas com quitosana e funcionalizadas com os polímeros ficaram na ordem de  $10^6 \Omega \text{ cm}^2$ , somente o revestimento de quitosana, sem a funcionalização, a  $Z_{\max}$  ficou na ordem de  $10^{4,5}$ . A funcionalização da quitosana com os polímeros resultou numa proteção muito mais eficiente que o revestimento somente com quitosana.

Hahn et al. (2011) estudaram o revestimento de um compósito quitosana e hidroxiapatita através de deposição por aerosol em uma liga de magnésio AZ31. Constataram que os recobrimentos possuíam alta adesão, entre 24,6 a 27,7 MPa, além de melhorar a resistência à corrosão do substrato (uma ordem de grandeza menor no  $i_{\text{corr}}$ ), avaliado por testes eletroquímicos (polarização potenciodinâmica).

Zhao et al. (2015) estudaram implantes ( $\text{Mg-6\%Zn-10\%Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ) revestidos com quitosana. Esse estudo observou que havia menor concentração de íons metálicos na corrente sanguínea de coelhos com implantes recobertos com a quitosana em comparação aos compósitos não revestidos, em um acompanhamento por 12 semanas. Este resultado indicou uma menor velocidade de degradação *in vivo* com implantes compósitos revestidos com



quitosana. Estes autores avaliaram o comportamento de importantes órgãos incluindo o coração, rins e fígado dos coelhos, e observaram que a quitosana é inofensiva para tais órgãos. Além disso, os autores constataram ser o revestimento de quitosana uma barreira efetiva contra a corrosão, reduzindo a liberação de gás hidrogênio pelo compósito. A redução da taxa de corrosão reduziu a formação de bolhas subcutâneas.

Jiang et al. (2016) estudaram filmes de quitosana com proteína adesiva (Mefp-1) eletrodepositados em superfície de magnésio, a fim de controlar a taxa de degradação de magnésio para uso biomédico. Os resultados mostraram que os filmes de quitosana com a proteína obtiveram boa adesão na superfície de magnésio formando uma película de proteção. O filme compósito de quitosana / Mefp-1 / quitosana (CPC) apresentou menor densidade de corrente de corrosão, maior resistência à polarização e a morfologia da corrosão mais homogênea com taxa de degradação (taxa de corrosão) mais controlada. Além disso, ensaios de imersão e em culturas de células *in vitro* indicaram que o filme de CPC melhorou a biocompatibilidade do magnésio para uso biomédico.

Gu et al. (2009) analisaram as morfologias da superfície das ligas Mg-1Ca revestidas com quitosana. Descobriram que o revestimento de quitosana aumentou significativamente a resistência à corrosão da liga de Mg-Ca. O desempenho teve influência na massa molar da quitosana e do número de camadas do revestimento. A liga de Mg-Ca revestida com seis camadas de quitosana, com peso molecular de  $2,7 \times 10^5$ , mostrou uma superfície homogênea, e maior resistência à corrosão em SBF.

Bai et al. (2012) fizeram uma camada de MAO (Micro-Arc Oxidation) na superfície da liga de Mg-Zn-Ca e, em seguida, revestiu com quitosana (CS) através do método de imersão. O estudo indicou que o revestimento MAO/CS melhorou a resistência da liga à corrosão. O crescimento da atividade antibacteriana do revestimento MAO/CS também foi investigada por Yu et al. (2018), que observaram que a CS combinada com MAO na liga Mg-4Li-Ca, mostrou uma efetiva redução do crescimento bacteriano. A tecnologia MAO geralmente fornece barreira física, que atrasa o processo de corrosão.

Jia et al. (2016) trataram a superfície da liga Mg-Ca com MAO e posteriormente por *spin-coating* obtendo uma camada de quitosana dopada com nanopartículas de óxido de cério. Desse modo, desenvolveram uma camada múltipla de sistema biocompatível anticorrosiva de cerâmica/polieletrólito, através do revestimento por imersão e *spin-coating*. O pré-tratamento atuou como uma camada de "ancoragem" e uma "barreira" ao substrato, a quitosana (CS) serviu como carga para  $Ce^{+3}$  ser aprisionado, aproveitando a complexação química de  $Ce-NH_2$ . O revestimento exibiu propriedades protetoras, e do ponto de vista eletroquímico, a

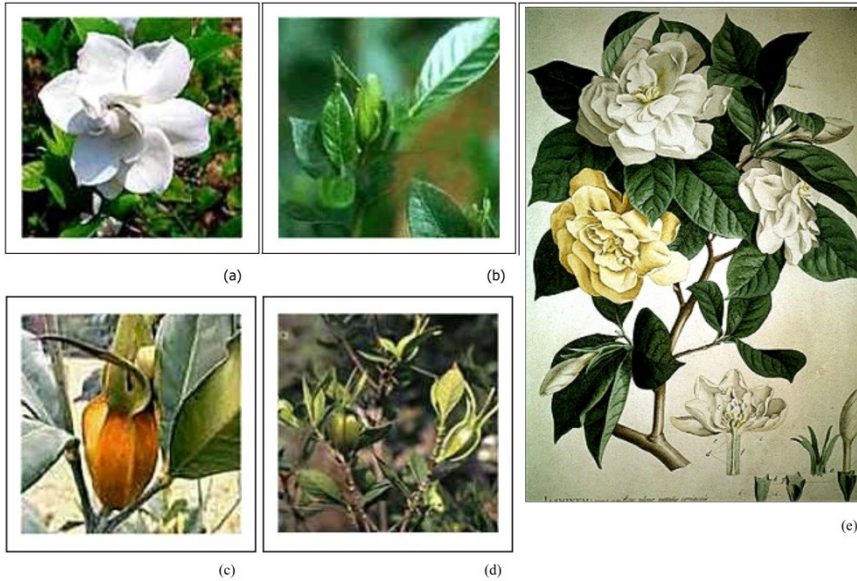
impedância foi melhorando com o decorrer das horas. O intumescimento da quitosana selou os microporos/defeitos, posteriormente a adição de inibidores cério conferiram comportamento de “auto-cura ativa”. Portanto, constatou-se que o revestimento M-CSCe (metal/quitosana/cério) aumentou a resistência à corrosão da liga Mg-1Ca diminuindo a tendência de formação de pites na superfície da liga. Além disso, a citocompatibilidade foi superior, confirmado por cultura in vitro. O revestimento polimérico melhorou o desempenho da liga de magnésio, mas ainda nenhum sistema de revestimento está pronto para aplicação. Alguns fatores críticos do revestimento, como adesão, permeabilidade e degradação devem ser considerados para o sucesso no uso em implantes biomédicos.

Como discutido até o presente momento, alguns trabalhos científicos buscam melhorar a baixa propriedade de barreira da quitosana em ligas metálicas de diversas formas. Portanto, um tratamento em sua superfície ou uma reticulação das cadeias poliméricas é uma alternativa para diminuir a taxa de corrosão nas ligas de magnésio.

## 2.8 RETICULANTE NATURAL: GENIPIN

Na busca por diminuir a difusão de solvente no filme quitosana, genipin despertou bastante interesse. Um agente reticulante natural que já tem sido descrito na literatura (BUTLER; PUDNEY, 2003; KUO; LIN, 2006). É um produto hidrolítico do geniposídeo que é achado na fruta da Gardênia. Gardênia é um gênero de cerca de 250 espécies de plantas da família do café, *Rubiaceae*, nativa das regiões tropicais e subtropicais da África, sul da Ásia, Austrália e Oceania. A planta é mostrada na Figura 5. A fruta de *Gardenia jasminoides Ellis* foi usada na tradicional medicina chinesa para tratar irritabilidade, doenças febris, icterícia, conjuntivites agudas, hematêmese e úlceras da pele (BUTLER; PUDNEY, 2003; KUO; LIN, 2006).

Figura 5 – Gardênia: (a) Flor (b) Folhas (c) Fruta (d) Fruta no estágio inicial (e) Flores da gardênia.

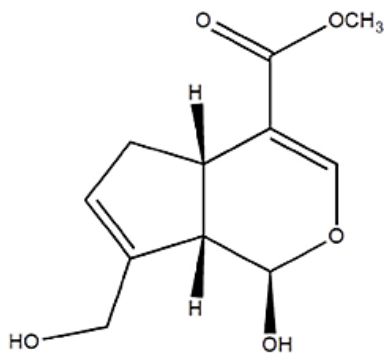


Fonte: adaptado de Dharmananda (2003).

É utilizado também como um corante azul pela indústria alimentícia. Por ser uma substância natural, biodegradável com baixa citotoxicidade, o genipin tem sido investigado como um agente reticulante para uso em aplicações biológicas.

O agente de reticulação mais utilizado nas pesquisas, que envolvem biomateriais, é o glutaraldeído. Contudo, pela alta preocupação sobre sua toxicidade, estão sendo testadas substâncias novas como genipin. Glutaraldeído tem sido utilizado para reticular o colágeno e é apresentado em trabalhos com quitosana. Entretanto, como mostrado pela literatura, o glutaraldeído é tóxico. A estrutura química do genipin foi descoberta em 1960 (Figura 6).

Figura 6 - Fórmula estrutural do genipin.

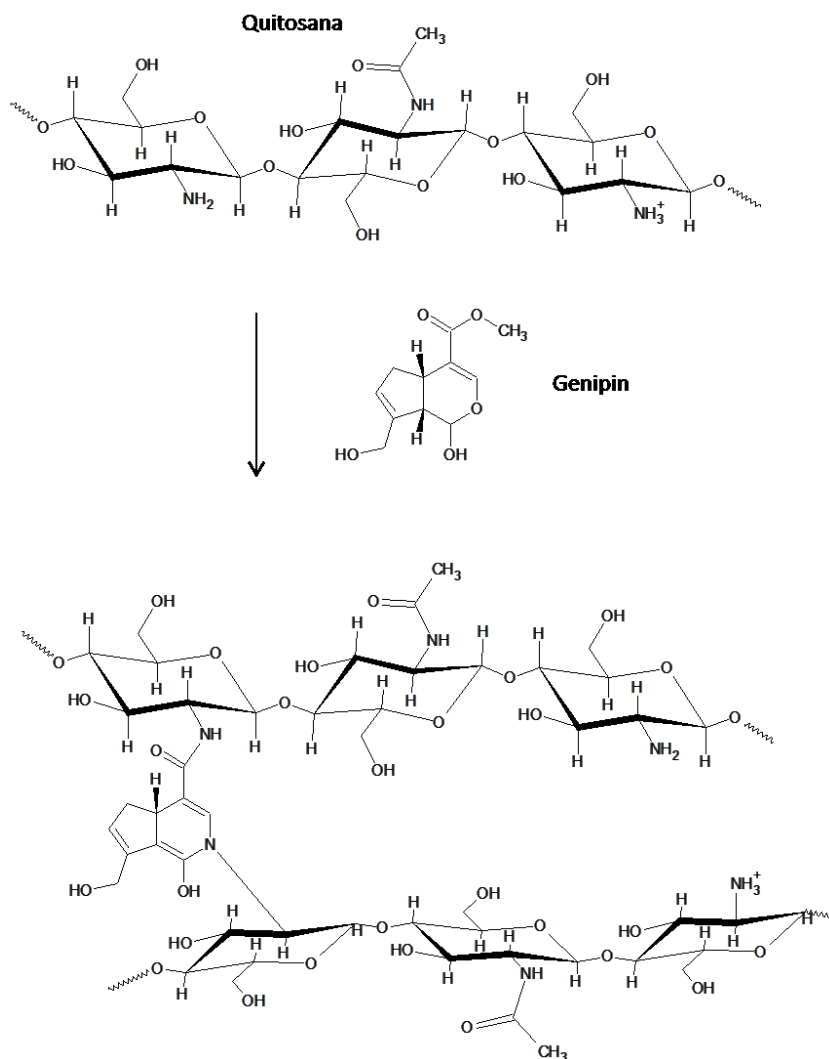


Fonte: elaborada pela autora desta tese.

Compostos contendo grupamentos amina, a quitosana por exemplo, num ataque nucleofílico, irão se ligar ao carbono dos grupos éster do genipin. Ocorre a troca do grupo éster pelo grupo amida desta reação. Ocorre também a abertura do anel heterocíclico do genipin. Um composto heterocíclico ligado ao grupo amina é formado. Com isso forma-se

uma estrutura em rede devido às reações entre os grupos amina e o genipin, conforme Figura 7 (BUTLER; PUDNEY, 2003; KUO; LIN, 2006). A reticulação bem-sucedida de quitosana com genipin é verificada pela mudança na cor do filme de amarelo para azul. A cor azul está relacionada à amina terciária (TOUYAMA, 1994), formada na reação de quitosana com genipin.

Figura 7 – Reticulação de quitosana com genipin.



Fonte: elaborada pela autora desta tese.

Neste contexto, o presente trabalho descreve o desenvolvimento e a caracterização de revestimentos de quitosana reticulados com genipin. É importante salientar, que até o presente momento, não existe na literatura o uso deste revestimento em ligas de magnésio, mostrando assim, a inovação deste trabalho.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 MATERIAIS

Chapas de liga de magnésio AZ31, com dimensões de aproximadamente 5,0 x 2,0 x 0,2 cm, foram cedidas pelo Instituto *Helmholtz Zentrum Geesthacht* (HZG), Alemanha. A composição da liga é em porcentagem de massa: 2,97% Al, 0,85% Zn, 0,24% Mn, 0,02% Si, <0,01% Cu, <0,01% Ca, <0,01% Ni, 0,03% Fe e Mg balanceado. Chapas de liga de magnésio ZE50, com dimensões circular com 3 cm de raio, também cedidas pelo Instituto *Helmholtz Zentrum Geesthacht* (HZG), Alemanha. A composição da liga é em porcentagem de massa: 5,7 % de Zn e 1,2% Terras Raras (Ce, Nd,Pr e La) Mg balanceado. Quitosana de massa molar viscosimétrica média igual a 114.000 g.mol<sup>-1</sup> (WITT, 2008), com grau de desacetilação de aproximadamente 68% (obtida por titulação potenciométrica, apêndice A), utilizada para formação dos revestimentos, adquirida da Sigma Aldrich. Ácido acético (Vetec). Genipin (grau de pureza >98% determinado por ensaio de HPLC, Challenge Bioproducts, Taiwan). Hidróxido de sódio (NaOH) (Sigma Aldrich). Solução de Hank (simula o fluido corporal) a composição pode ser vista na Tabela 6.

Tabela 6 – Composição da solução de Hank utilizada para simular o fluido corporal.

Composição da solução de Hank	Quantidade (g)
Cloreto de sódio (NaCl)	8,00 g
Cloreto de potássio (KCl)	0,40 g
Cloreto de cálcio (CaCl <sub>2</sub> )	0,14 g

Sulfato de magnésio ( $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ )	0,20 g
Hidrogenofosfato dissódico ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ )	0,12 g
Diidrogenofosfato de potássio ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ )	0,06 g
Hidrogenocarbonato de sódio ( $\text{NaHCO}_3$ )	0,25 g
Dextrose (Glicose) ( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ )	1 g
Água destilada	1000 mL

Fonte: elaborada pela autora desta tese.

### 3.2 PREPARAÇÃO DOS FILMES DE QUITOSANA

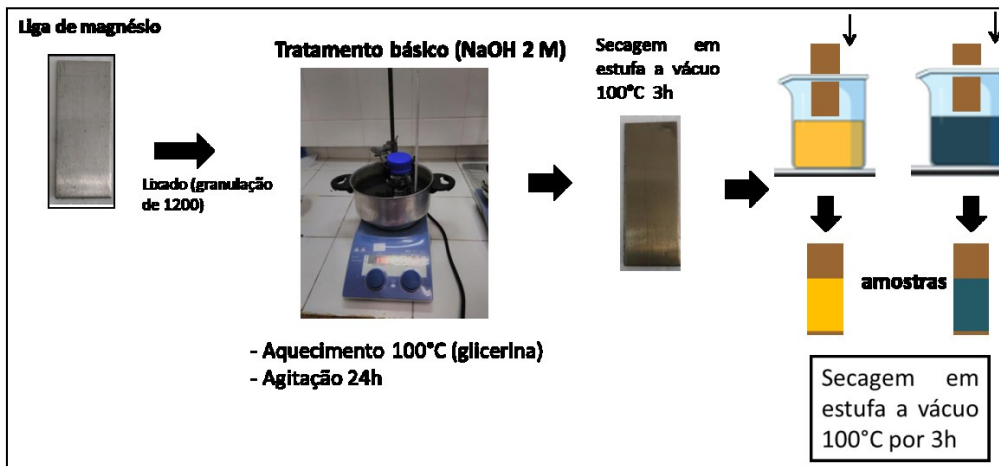
Foram preparados seguindo o procedimento descrito na literatura com algumas modificações (NUNES et al., 2016; NUNES et al., 2013). Soluções de quitosana 2% (m/v) em ácido acético 0,5% (v/v) foram preparadas dissolvendo o polímero à temperatura ambiente durante 24h. Uma quantidade determinada de genipin (1, 3 ou 6 mmol) foi dissolvida sob agitação em temperatura ambiente durante 1h. Testes anteriores mostraram que concentrações mais altas de genipin resultaram em filmes frágeis. Os filmes foram secos em placas de vidro e deixados secar durante 24 horas à temperatura ambiente. Posteriormente, foram secas em estufa a vácuo a 100°C durante 2 h. Os filmes de quitosana pura e quitosana reticulada com 1, 3 ou 6 mmol de genipin foram designadas como QT, QTG1, QTG3 e QTG6, respectivamente.

### 3.3 PREPARAÇÃO DOS REVESTIMENTOS POLIMÉRICOS

As ligas foram inicialmente lixadas em uma lixadeira circular, cedida pelo grupo GEPEEA do Departamento de Química da UFSC, com lixa d'água de granulometria 1200. Logo em seguida foi realizado o tratamento para formação de uma camada de conversão. Primeiramente, as ligas foram imersas em solução de NaOH 2,0 mol L<sup>-1</sup> a 90°C sob leve agitação durante 24 h. Depois de retirada da solução, a placa foi lavada abundantemente com água e colocada pra secar em estufa à vácuo à 100°C por 2h. Após as etapas de pré-tratamento nas ligas estas foram revestidas por imersão (*dip-coating*) com soluções de quitosana 2,0 % (m/v) em 0,5% (v/v) de ácido acético, contendo 0, 1, 3 ou 6 mmol de genipin por mol de unidade de repetição da cadeia polimérica. Como apresentado na Figura 8. Finalmente, os

revestimentos foram secos à temperatura ambiente por 24 h, e posteriormente na estufa a vácuo a 100°C por 3 h. Os revestimentos de quitosana tinham uma espessura final de 4-6 µm, conforme determinado usando um medidor de espessura de revestimento. As amostras como recebidas, lixadas e tratadas como NaOH, foram indicadas como AZ31, AZ31Gr e AZ31T, respectivamente, enquanto as amostras revestidas com quitosana pura e quitosana reticulada com 1, 3 ou 6 mmol de genipin foram designadas como AZ31Q, AZ31G1, AZ31G3 e AZ31G6, respectivamente.

Figura 8 – Ilustração do procedimento experimental para preparação dos revestimentos nas ligas por *dip coating*.



Fonte: elaborada pela autora desta tese.

### 3.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (SEM)

A superfície dos filmes de quitosana e quitosana reticulada com genipin foi analisada por meio de microscopia eletrônica de varredura. As amostras foram revestidas com camada ultrafina de Au antes das medidas, que foram realizadas utilizando-se o equipamento Tescan Vega3 SB, operado a 5 kV. Nas imagens de fratura dos filmes, estes foram rompidos criogenicamente em nitrogênio líquido.

### 3.5 ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS DE RAIO-X (XPS)

A espectroscopia de fotoelétrons de raios-X foi realizada usando um espectrômetro Ultra DLD da Kratos com fonte de raios-X Al-K $\alpha$  (monocromador) como ânodo, com potência de 225W. Utilizou-se uma energia de passagem de 160 eV, para a região de análise. A neutralização de carga foi aplicada durante todas as medições. A avaliação dos dados foi feita usando o Software CasaXPS. Os espectros foram calibrados para energia de ligação de 284,5 eV para C-C do sinal C1s. Foram analisadas a superfície das ligas de magnésio e as superfícies dos revestimentos.

### 3.6 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

As espectroscopias de infravermelho com transformada de Fourier foram realizadas utilizando o espectrofotômetro de infravermelho SHIMADZU IRPrestige-21 para realizar as medidas de infravermelho, com cristal de ZnSe para a técnica de ATR. A faixa selecionada foi de 4000 a 1000 cm<sup>-1</sup> com 40 *scans* e resolução de 4 cm<sup>-1</sup>.

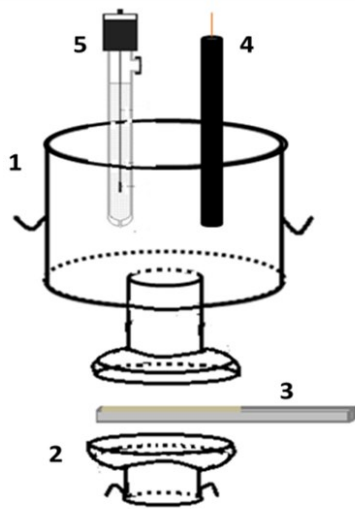
### 3.7 ANÁLISES DE CORROSÃO

Espectroscopia de impedância eletroquímica e polarização potenciodinâmica foram realizadas no potenciostato PalmSens 3 cedido pelo laboratório GEPEEA do departamento de Química da UFSC.

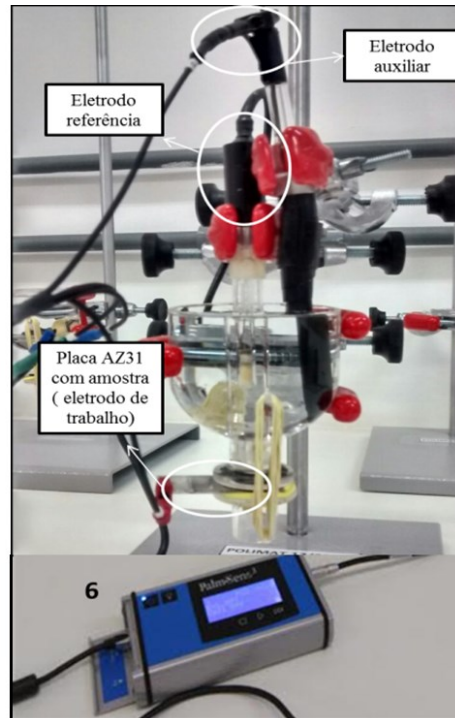
O sistema utilizado para a realização das medidas é representado na Figura 9. Ele consiste em uma cela de três eletrodos, tendo um eletrodo de Ag/AgCl como eletrodo de referência, um bastão de grafite como eletrodo auxiliar e a amostra como eletrodo de trabalho. O eletrodo de trabalho é colocado na parte inferior da cela, onde fica em contato com a solução salina de NaCl 3,5% (m/v) ou a solução de Hank através de uma área de aproximadamente 1 cm<sup>2</sup>.

Figura 9 – Ilustração do sistema utilizado nas medidas eletroquímicas.





- 1- Cella eletroquímica de vidro com haste para elástico.  
 2- Tampa da cela eletroquímica.  
 3- Placa AZ31 com amostra ( eletrodo de trabalho).  
 4- Eletrodo auxiliar (grafita).  
 5- Eletrodo de referencia Ag/AgCl(KCl<sub>(sat)</sub>)  
 6- Potenciostato PalmSens3.



Fonte: elaborada pela autora desta tese.

As análises de EIS foram realizadas durante dezessete dias para a liga AZ31 em NaCl 3,5%, trinta e um dias para a liga AZ31 imersas na solução de Hank. Já para a liga ZE50 a análise foi realizada durante doze dias. Foi aplicada uma perturbação senoidal de 10 mV, em relação ao potencial de circuito aberto (OCP), na faixa de frequência de 100 kHz até 10 mHz. O OCP foi medido durante trinta minutos antes da primeira medida. Após a primeira medida, as amostras continuam expostas ao meio corrosivo até o fim da análise. O sistema foi tampado após cada análise para evitar a evaporação da água durante os dias de análise, evitando a mudança de concentração da solução salina. Duas medidas foram realizadas para cada condição. Através dos espectros de impedância foram obtidos os circuitos equivalentes para cada amostra, nos quais capacitores puros foram substituídos por elementos de fase constante (CPE). O software utilizado para a montagem dos circuitos foi o EISSA1, do próprio potenciostato utilizado. Foram realizados “fit” das curvas de cada amostra estudada utilizando circuitos equivalentes com resistores e capacitâncias.

A polarização linear foi realizada à uma taxa de  $0,1 \text{ mV s}^{-1}$ , partindo-se de 250 mV mais negativo em relação ao OCP e até 500 mV mais positivo. Por ser uma técnica destrutiva, uma análise foi feita para cada área analisada. Uma média de quatro medidas foi realizada para cada amostra.

A densidade de corrente de corrosão ( $i_{\text{corr}}$ ) foi calculada pelo método de Tafel, que consiste em se extrapolar uma faixa linear do ramo catódico e anódico até o ponto em que se

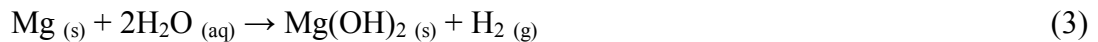
encontra com a linha do  $E_{corr}$  e onde a  $i = 0$  (zero). A eficiência de inibição ( $\eta$  (%)) dos revestimentos de quitosana em relação às amostras tratadas (NaOH) foi calculada usando a seguinte equação:

$$\eta(\%) = \frac{i_{corr}^0 - i_{corr}}{i_{corr}^0} \times 100 \quad (2)$$

em que  $i_{corr}^0$  e  $i_{corr}$  são as densidades de corrente de corrosão das amostras tratadas e amostras com revestimentos, respectivamente.

### 3.8 ENSAIO DE LIBERAÇÃO DE HIDROGÊNIO

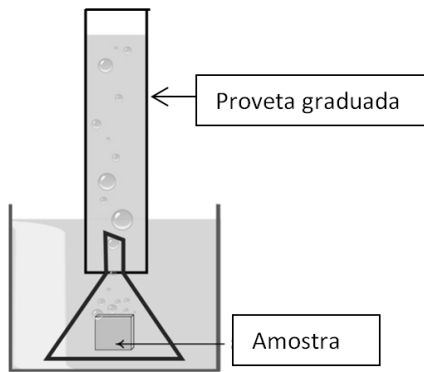
Utilizou-se o método proposto por Song et al. (2001) na determinação da taxa de liberação de hidrogênio nas ligas de magnésio. Este teste é baseado no fato de que durante o processo de corrosão, o hidrogênio é produzido de acordo com a seguinte reação:



O princípio é relativamente simples: medir o volume de hidrogênio liberado durante imersão de ligas de magnésio na solução de Hank. O volume do hidrogênio é proporcional à quantidade da liga de magnésio dissolvido.

Para o teste foram utilizadas 3 amostras de cada liga de magnésio (AZ31Gr, AZ31QG1, ZE50Gr e ZE50QG1). As amostras foram imersas em um béquer com 500 mL de solução de Hank, e depois foi colocado um funil sobre cada amostra para coletar as bolhas de hidrogênio liberadas. Uma proveta graduada e preenchida com a solução de Hank foi colocada sobre o funil para medir a quantidade de hidrogênio liberado, alterando assim, o nível do líquido durante o teste. Como mostrado na Figura 10.

Figura 10 – Ilustração da metodologia utilizada para o ensaio de evolução de hidrogênio.



Fonte: elaborada pela autora desta tese.

Para a determinação da taxa de corrosão são utilizadas relações matemáticas simples. A partir do valor da taxa de perda de massa do metal,  $\Delta w$ . Pode-se converter uma taxa de corrosão média ( $\text{mm ano}^{-1}$ ) usando as seguintes relações matemáticas:

$$P_w = 3,65 \Delta w / \rho \quad (4)$$

onde  $\rho$  é a densidade do metal ( $\text{g cm}^{-3}$ ). Para ligas de Mg,  $\rho$  é  $1,74 \text{ g cm}^{-3}$ , a Eq. (4) torna-se:

$$P_w = 2,10 \Delta w \quad (5)$$

Na reação geral de corrosão do Mg puro, uma molécula de hidrogênio é equivalente a um átomo de Mg corroído. Um mol de Mg (isto é, 24,31 g) do metal corroído para cada mol (isto é, 22,4 L a  $25^\circ\text{C}$  e 1 atm) de hidrogênio gasoso produzido.

Portanto, a taxa de evolução de hidrogênio,  $V_H$ , está relacionada com a taxa de perda de massa do metal,  $\Delta w_m$ :

$$\Delta w = 1,085 V_H \quad (6)$$

Então, a taxa de corrosão correspondente,  $P_H$ , é avaliada substituindo Eq. (6) na Eq. (5) para dar:

$$P_H = 2,279 V_H \quad (7)$$

### 3.9 DETERMINAÇÃO DO GRAU DE INTUMESCIMENTO (SD)

Os ensaios de intumescimento foram realizados nos filmes. Filmes secos foram pesados ( $W_0$ ), foram imersos em solução aquosa de NaCl 3,5% e na solução de Hank à temperatura ambiente. Em intervalos de tempo pré-determinados, os filmes foram removidos da solução, secos com papel absorvente e pesados ( $W_s$ ). O grau de intumescimento foi medido em cada intervalo de tempo e calculado de acordo com a equação 8. Os resultados obtidos representam a média de três medidas para cada filme.

$$SD = \left( \frac{W_s - W_0}{W_0} \right) \times 100 \quad (8)$$

### 3.10 ENSAIO DO ÂNGULO DE CONTATO

O ângulo de contato da água na superfície dos filmes foi determinado usando o equipamento Hamé-Hart 250 F-1 instrument com o software Dropimage. Uma gota de 3  $\mu$ L de água ultrapura foi dispensada na superfície da amostra. Após registrar a forma da gotícula, o ângulo de contato correspondente foi calculado com base no método de Laplace-Young. Dez medidas foram realizadas para cada amostra.

### 3.11 ENSAIO DE NINIDRINA

Para investigar se a solução de Hank poderia reagir com os revestimentos e alterar seu grau de reticulação, filmes de quitosana pura (QT) e de quitosana reticulada com 1 (QTG1), 3 (QTG3) e 6 (QTG6) mmol de genipin foram preparados. A porcentagem de amina livre (FA) nos filmes, antes e após a imersão em na solução de Hank, foi determinada por meio de ensaios de ninidrina, conforme descrito por Yuan et al. (YUAN et al., 2017). As amostras dos filmes foram trituradas criogenicamente, secas numa estufa de vácuo e depois se adicionou 1,6 mg a uma solução aquosa de ninidrina contendo  $\text{SnCl}_2$  e etileno glicol. A mistura foi agitada a 100°C durante 20 min. para ocorrer a reação da ninidrina com os grupos amino da quitosana, formando um composto solúvel que apresenta uma forte absorção a 570 nm. A concentração de amina livre foi determinada por absorbância óptica, a 570 nm, utilizando o espectrofotômetro modelo Nova 1800 UV. A porcentagem de amina livre (FA) foi calculada como a absorbância da solução após a reação de ninidrina com o filme

reticulado ( $A_c$ ), e a absorbância da solução após a reação de ninidrina com o filme puro de quitosana ( $A_N$ ), através da equação 9. Três medições foram realizadas para cada amostra:

$$FA = \left( \frac{A_c}{A_N} \right) \times 100 \quad (9)$$

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

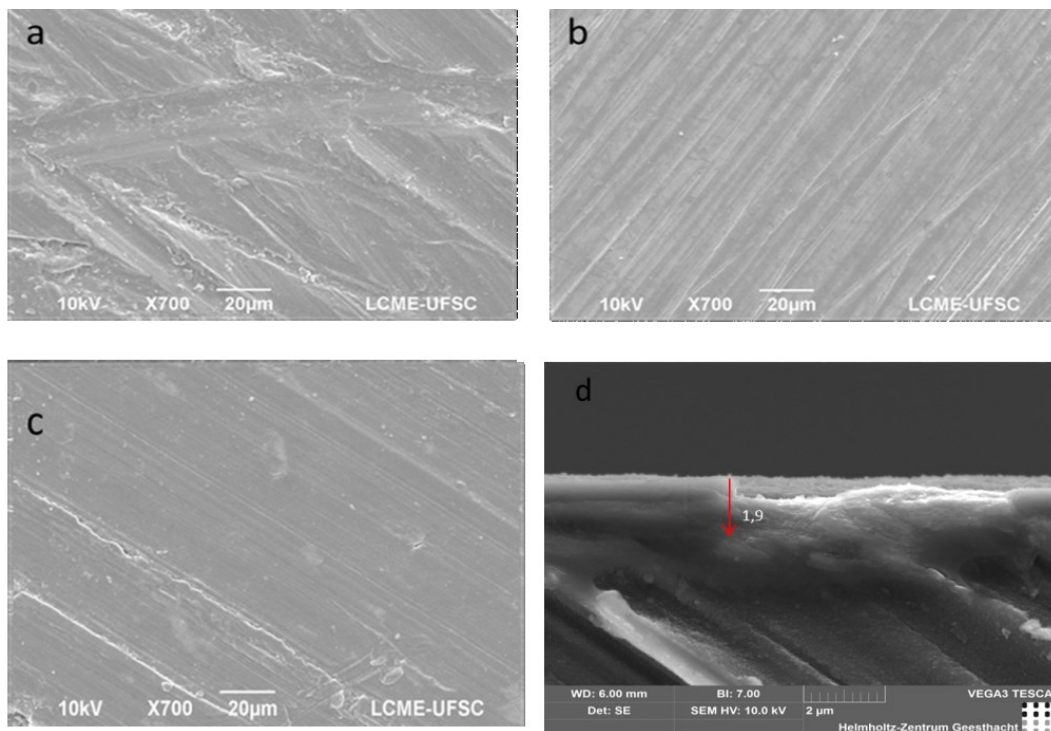
### 4.1 LIGA DE MAGNÉSIO AZ31

#### 4.1.1 Avaliação do pré-tratamento

Nesta seção é apresentada a caracterização química e morfológica da superfície pré-tratada da liga AZ31, seguida da avaliação de suas propriedades anticorrosivas.

Observa-se na Figura 11 a análise da superfície da liga através da microscopia eletrônica de varredura (SEM).

Figura 11 – Micrografia da superfície das amostras obtidas por SEM. a - AZ31 como recebido, b- AZ31Gr, c- AZ31T e d - Espessura da camada após o tratamento básico (imagem de fratura).



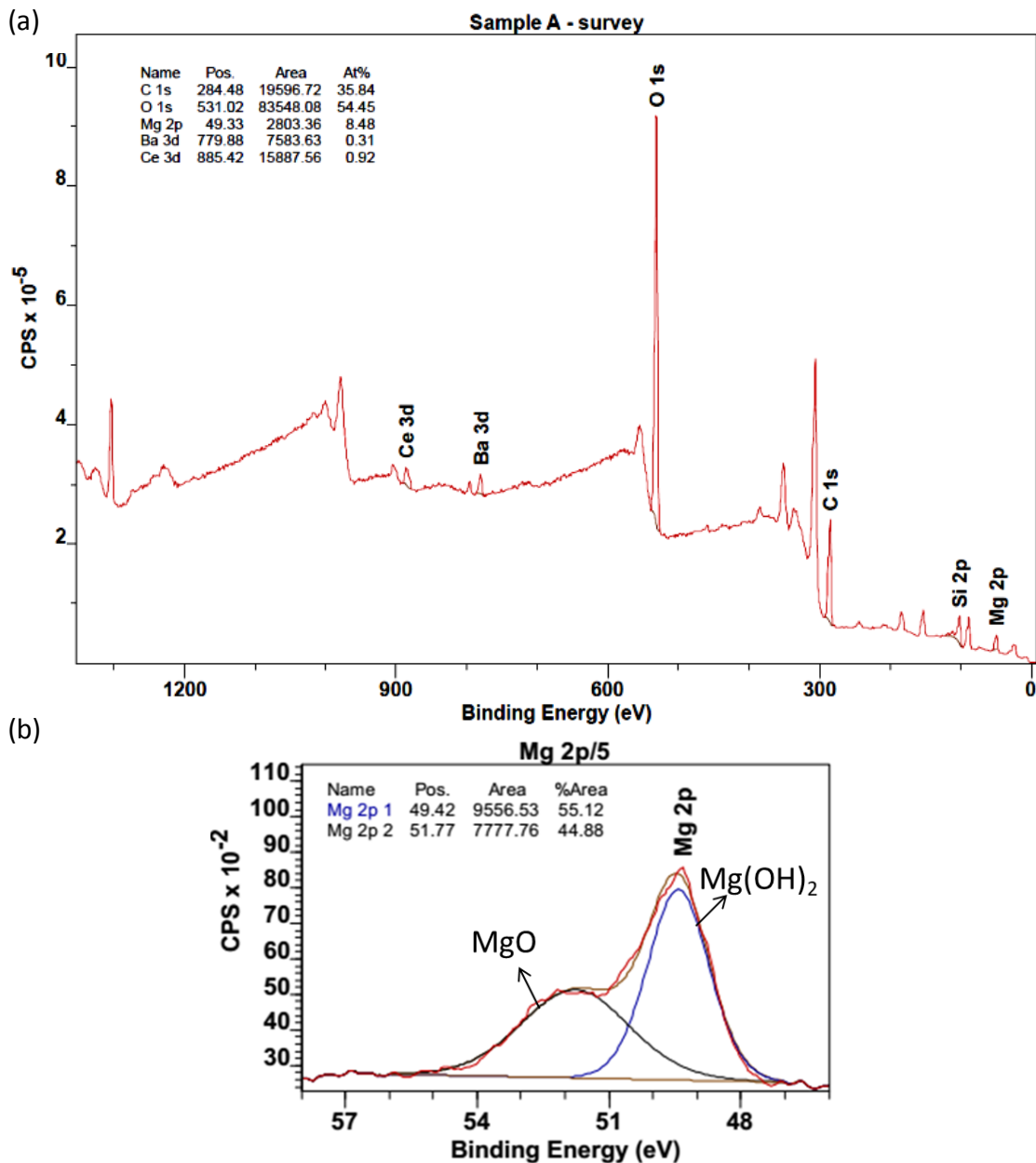
Fonte: elaborada pela própria autora desta tese.

Nota-se nítida diferença entre as amostras AZ31, AZ31Gr e AZ31T. Todas as amostras antes de qualquer modificação precisam ser polidas para a retirada de qualquer impureza e alguns óxidos presentes na superfície. Após sua limpeza e polimento a amostra apresenta sua superfície mais lisa, como observado na Figura 11b. Na Figura 11c observa-se que, após o tratamento básico ( $\text{NaOH } 2 \text{ mol L}^{-1}$ ), a superfície apresenta-se homogênea. Na Figura 11d observa-se a espessura formada após o tratamento básico. Esta espessura foi de

aproximadamente 2  $\mu\text{m}$ . A camada formada após o tratamento básico foi suficiente para recobrir a liga com uma fina camada de hidróxidos que serão mostrados adiante. A obtenção da camada de hidróxido na superfície da liga AZ31 é uma importante etapa neste trabalho, visto que a solução de quitosana ataca a superfície da liga, tornando-se inviável sua utilização.

Para confirmar a composição química da camada de óxido de magnésio formada após o tratamento básico com NaOH, realizaram-se análises de XPS. Na Figura 12 observa-se o espectro de XPS para a amostra AZ31T.

Figura 12 – Espectro de XPS da amostra AZ31T. (a) Espectro da superfície com a composição. (b) Espectro de superfície do elemento Mg.



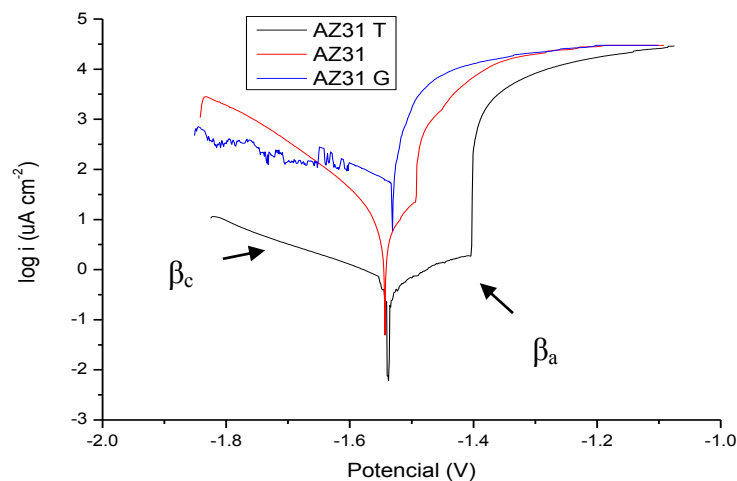
Fonte: elaborada pela própria autora desta tese.

Os dados de composição na superfície mostrados pela Figura 12a são de 54,45% de O, 35,84% de C e 8,48% de Mg, o que sugere uma mistura de compostos e maior predominância de oxigênio. O pequeno porcentual de carbono observado no espectro, pode estar relacionado a presença de dióxido de carbono adsorvido na superfície do metal, ou à formação de carbonato durante o tratamento básico. Sugere-se que a camada formada após o tratamento básico é uma mistura de hidróxido e óxido de magnésio, como confirmada pelo espectro do elemento Mg mostrado na Figura 12b. Nota-se a presença dos óxido e hidróxido de magnésio em 51,77 e 49,42 eV respectivamente, formados após o tratamento com NaOH. Este resultado é semelhante ao encontrado na literatura (JEONG; CHO, 2018) onde, os autores observaram a formação da camada de hidróxido após a imersão de placas de AZ31 em solução de NaOH 10% por 10 minutos na temperatura de 300 °C.

#### 4.1.2 Análise da corrosão após o tratamento básico em NaCl 3,5%

A Figura 13 mostra as curvas de polarização potenciodinâmicas para as amostras analisadas.

Figura 13 – Curva de polarização potenciodinâmica das amostras AZ31, AZ31Gr e AZ31T.



Fonte: elaborada pela própria autora desta tese.

A inclinação da porção linear do ramo anódico, ( $\beta_a$ ) apresenta o perfil semelhante para as amostras AZ31T e AZ31 sugerindo mecanismos de corrosão semelhantes. Já a inclinação da porção linear do ramo catódico ( $\beta_c$ ) apresenta valores de inclinação (Tabela 7)



muito parecidos entre si. A literatura (JAYARAJ et al., 2016) descreve valores na faixa de -191 até -248 mV dec<sup>-1</sup> para a inclinação do ramo catódico ( $\beta_c$ ), após tratamento da liga AZ31 com fosfatos, mostrando semelhança com este trabalho.

Para quantificar a proteção adquirida das amostras, utilizou-se o método de Tafel, a fim de medir principalmente a densidade de corrente de corrosão ( $i_{corr}$ ) e a inclinação do ramo catódico ( $\beta_c$ ). Os dados obtidos com este método estão dispostos na Tabela 7.

Tabela 7 – Potencial de corrosão ( $E_{corr}$ ), densidade de corrente de corrosão ( $i_{corr}$ ), inclinação catódica ( $\beta_c$ ) e  $E_{break} - E_{corr}$  (mV), para as amostras analisadas.

Amostras	$E_{corr}$ mV	$i_{corr}$ ( $\mu\text{A cm}^{-2}$ )	$-\beta_c$ (mV dec <sup>-1</sup> )	$E_{break} - E_{corr}$ (mV)
<b>AZ31</b>	-1522± 57	66 ± 7	148 ± 17	54 ± 5
<b>AZ31Gr</b>	-1517 ± 21	19 ± 1	132 ± 12	
<b>AZ31T</b>	-1541 ± 4	6 ± 4	210 ± 12	130 ± 2

$E_{break}$  = potencial de quebra.

Pode-se observar que o AZ31Gr não apresenta potencial de quebra, mas sim a dissolução direta do metal no  $E_{corr}$ , indicando a ausência de uma camada protetora, enquanto as outras amostras apresentam correntes anódicas mais baixas. Os potenciais de quebra (em relação ao  $E_{corr}$ ) são 130 mV para AZ31T e 54 mV para AZ31. Estes resultados mostram que o tratamento da liga com NaOH promove redução da corrente anódica e uma menor taxa de dissolução do metal.

A corrente de corrosão ( $i_{corr}$ ) da amostra AZ31 foi maior que na AZ31Gr, pois nesta placa sua superfície foi polida, lavada e seca para reduzir a quantidade de impurezas. De fato, o processo de limpeza por polimento foi satisfatório, pois o valor de  $i_{corr}$  do AZ31Gr ficou aproximadamente 88% menor do que na amostra AZ31. A limpeza da superfície metálica reduz a corrente de corrosão devido à remoção de impurezas metálicas (NWAOGU et al., 2009; NWAOGU et al., 2010). No processo industrial para a fabricação de ligas de magnésio, muitos metais como Fe, Ni e Cu estão presentes na superfície, o que aumenta a corrosão da mesma por um processo microgalvânico. Portanto, pode-se concluir que a polimento removeu impurezas metálicas.

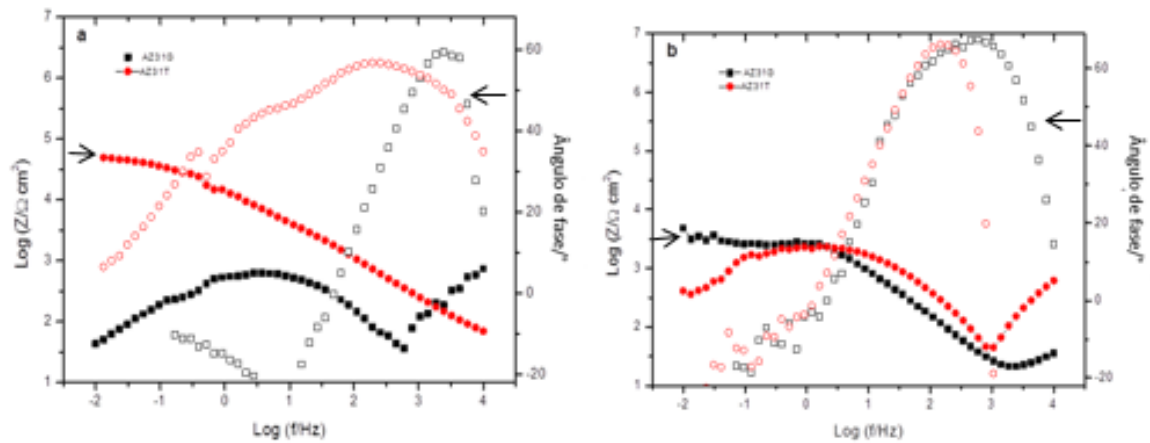
A amostra AZ31T apresentou um valor de  $i_{corr}$  menor em comparação com AZ31 e AZ31Gr (cerca de 70,4% menor no primeiro caso) indicando que a formação da camada de Mg(OH)<sub>2</sub> melhora a resistência à corrosão na liga metálica. Os valores de  $i_{corr}$  da amostra AZ31Gr são comparáveis aos observados na literatura para tratamentos com cromato e ácido fítico (GAO et al., 2012). A não variação do potencial  $E_{corr}$  indica que a tendência

termodinâmica à oxidação não mudou. Isto sugere que o pré-tratamento não cobriu totalmente o metal.

Foram feitas análises de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS) do primeiro ao décimo sétimo (17) dias de modo a obter dados sobre a impedância em diferentes tempos para as amostras AZ31Gr e AZ31T.

Todos os resultados apresentados estão no formato de diagrama de Bode como mostra a Figura 14.

Figura 14 – Diagrama de Bode das amostras no primeiro (a) e no décimo sétimo dia de exposição (b) na solução de NaCl 3,5%.



Fonte: elaborada pela própria autora desta tese.

Neste diagrama, para as amostras AZ31Gr e AZ31T, observa-se um comportamento indutivo em altas frequências, atribuído a uma interferência externa.

Em médias frequências o comportamento das amostras é semelhante, a inclinação negativa da curva indica um comportamento capacitivo. Em frequências baixas, onde a reação de corrosão na interface metal/revestimento pode ser estudada, é a região resistiva da curva. Podem-se obter os valores de  $Z_{\text{máx}}$  que serão discutidos a seguir. Sabe-se que a impedância no limite da baixa frequência está relacionada com a resistência à polarização do material no meio.

Analisando o primeiro dia de imersão da amostra AZ31T, observa-se um aumento de aproximadamente 100 vezes na  $Z_{\text{máx}}$  (impedância máxima) em relação à amostra AZ31Gr. Este aumento está relacionado à camada de conversão que foi formada na superfície do metal após o tratamento básico com NaOH. Já no décimo sétimo dia os valores de  $Z_{\text{máx}}$  se igualaram. Neste dia as curvas são semelhantes e indicam que houve absorção da solução

salina com a maior dissolução do metal. O aumento de impedância da amostra tratada está relacionado à camada de óxido de magnésio MgO e hidróxido de magnésio (Mg(OH)<sub>2</sub>) formada pelo pré-tratamento. No ângulo de fase podem-se observar duas constantes de tempo, que provavelmente estão relacionadas à camada de hidróxido de magnésio e à capacitância de dupla camada.

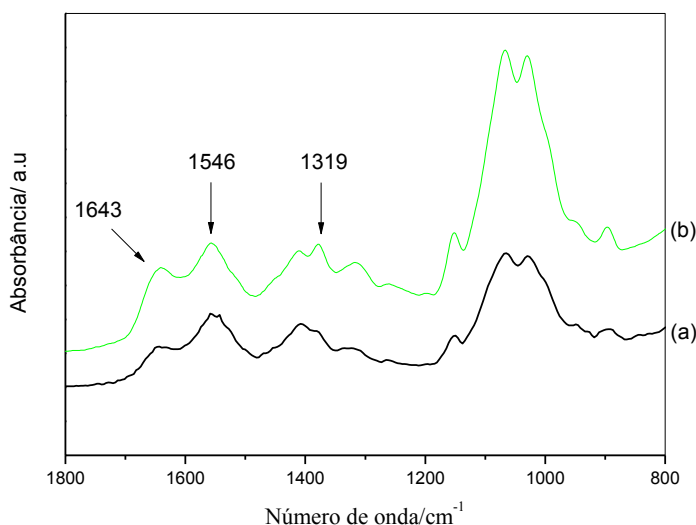
#### 4.1.3 Avaliação dos filmes na solução de NaCl 3,5%

Nesta seção serão abordadas, primeiramente, algumas caracterizações dos filmes de quitosana e quitosana reticulada com genipin, a fim de avaliar as propriedades de reticulação. Posteriormente, serão avaliadas as características anticorrosivas dos filmes, na superfície da liga, como revestimentos anticorrosivos.

Foram obtidos filmes homogêneos. Os filmes de quitosana não reticulados apresentam tonalidades amareladas e após a reticulação com o genipin adquiriram uma tonalidade verde azulada. A intensidade de cor nos filmes se altera com a mudança de concentração do genipin. A cor azul está relacionada à amina terciária (TOUYAMA, 1994), formada na reação de quitosana com genipin.

Na Figura 15 são mostrados os espectros de FTIR para o filme de quitosana (QT) e filme de quitosana reticulado com 6 mmol de genipin (QTG6).

Figura 15– Espectros de infravermelho da amostra QT (a) e QTG6 (b).

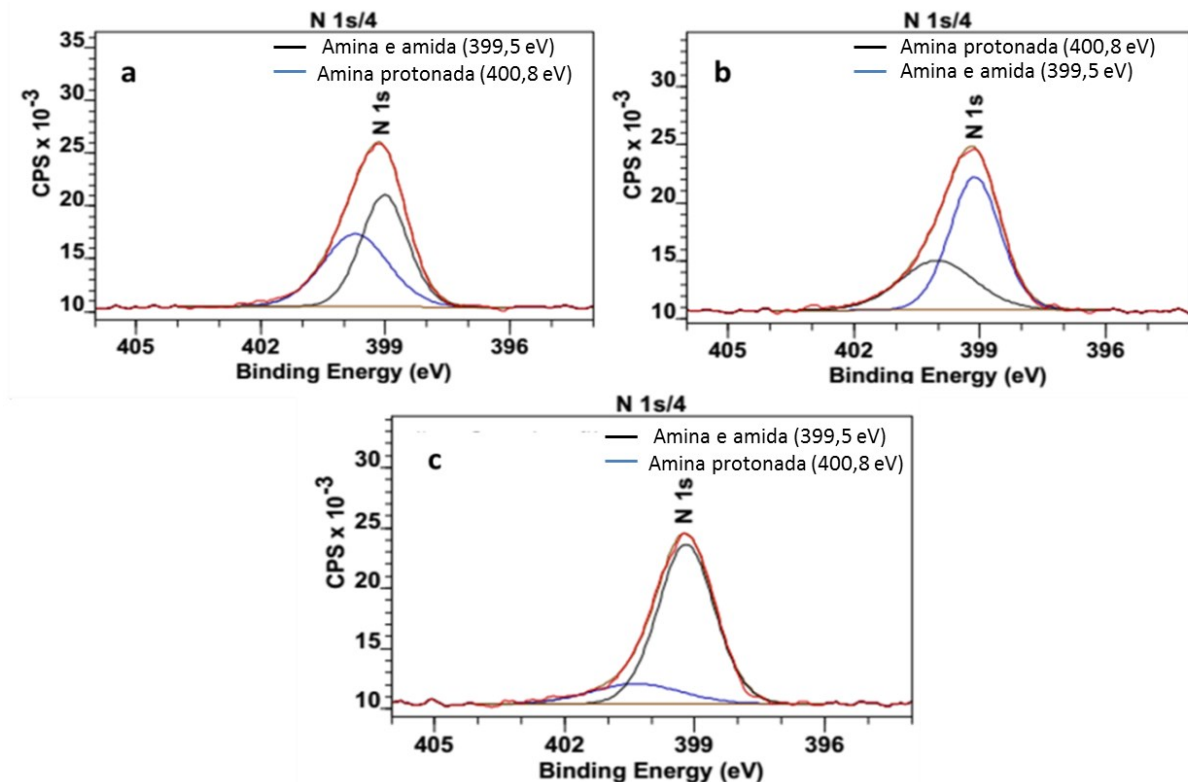


Fonte: elaborada pela própria autora desta tese.

Os espectros mostram duas bandas de absorção na faixa de  $1700\text{ cm}^{-1}$  a  $1500\text{ cm}^{-1}$ : uma a  $1643\text{ cm}^{-1}$ , característica do modo de estiramento de carbonila de grupos amida; e o outro a  $1546\text{ cm}^{-1}$ , relacionado à banda de absorção da amina primária e à amina protonada (LAMBERT, 1987). Em ambos os casos, a banda a  $1643\text{ cm}^{-1}$  está relacionada a unidades acetiladas, mas para o QTG6 também está relacionada ao grupo amida formado pela reação de quitosana com genipin. A reação de quitosana com genipin é confirmada por um aumento na razão entre as alturas das bandas de absorção de amida e amina ( $h_{1643}/h_{1546}$ ) para QTG6 em comparação com QT (0,9 e 0,4, respectivamente). No espectro obtido para QTG6, a banda a  $1319\text{ cm}^{-1}$  está relacionada à amina terciária, indicando que ocorreu a reticulação (MI et al., 2000; LIU et al., 2005; LIMA, 2005). O perfil típico de polissacarídeo é mantido em  $1150\text{ cm}^{-1}$ , característica de estiramento C-O-C (BUTLER et al., 2003; COSTA; MANSUR, 2008).

A fim de elucidar de maneira mais clara a reticulação da quitosana com genipin, foi realizada a espectroscopia de Fotoelétrons de Raios-X (XPS) (Figura 16).

Figura 16 – Espectros de XPS do N 1s para: a) QT, b) QTG1 e c) QTG6.



Fonte: elaborada pela própria autora desta tese.

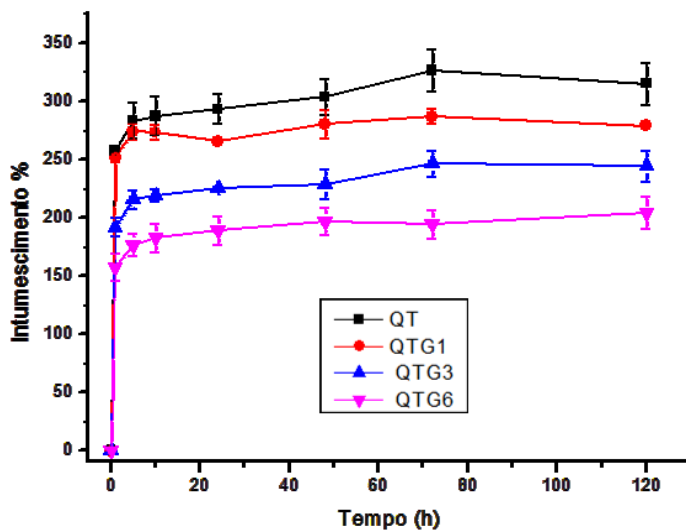
Os resultados do XPS são consistentes com os obtidos na análise do FTIR. Os espectros de N 1s para QT, QTG1 e QTG6 mostram dois picos. O pico a 399,5 eV está relacionado aos grupos amina (primária e terciária) e amida, e o outro, a 400,8 eV, da amina

protonada ( $-\text{NH}_3^+$ ) (MOULDER et al., 1992), relacionado a quantidades residuais de ácido acético. Pode-se observar que um aumento na concentração de genipin aumenta a relação  $A_{400.8}/A_{399.5}$ , em que “A” é a área da respectiva energia de ligação. Este resultado pode ser explicado pela reação dos grupos amina do quitosana com genipin, resultando na formação de amida e amina terciária.

O grau de intumescimento, também conhecido como grau de expansão, é uma importante análise para confirmar a reticulação da quitosana com genipin e corroborar com os resultados de XPS e FTIR discutidos anteriormente.

A Figura 17 mostra o comportamento quanto ao grau de intumescimento para a quitosana sem reticulação e as reticuladas com genipin em solução salina (3,5% de NaCl). Pode-se observar que os filmes intumescem mais quando estão sem reticulante, ou seja, não reagiram com o genipin ou possuem pouco reticulante em comparação com filmes reticulados. O intumescimento depende do grau de reticulação. Assim, é importante observar que a redução no grau de intumescimento depende da quantidade de agente reticulante.

Figura 17 – Gráfico do grau de intumescimento dos filmes de quitosana reticulados e não reticulados em solução salina de NaCl 3,5%.



Fonte: elaborada pela própria autora desta tese.

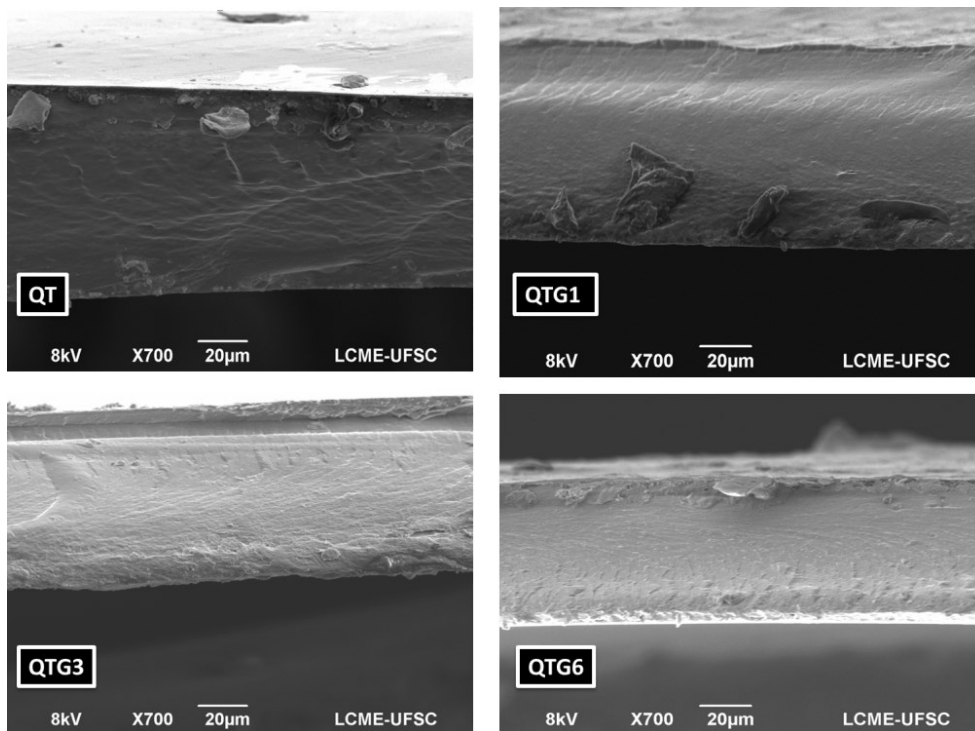
Observa-se na Figura 17 que o valor de intumescimento após 5h de imersão, para a quitosana não reticulada (QT) foi de 283%. Para a amostra mais reticulada (QTG6) o valor foi de 176%. O genipin reage com a quitosana nos grupos mais hidrofílicos e isso também favorece a redução do intumescimento nos filmes de quitosana reticulados. As cadeias interconectadas por ligações cruzadas também perdem a mobilidade. Isto dificulta a entrada de solvente ou expansão do filme. Além disso, o grupo acetato tem um efeito estérico,

reduzindo a interação da água com o polímero. É possível observar que existe pouca diferença no ensaio de intumescimento entre filmes de quitosana não reticulados e filmes com menor concentração de reticulante (QTGE1).

A fim de avaliar o efeito da reticulação nos filmes reticulados com genipin optou-se em analisar a morfologia da superfície das fraturas dos filmes, antes e após o intumescimento, na solução de 3,5% NaCl, por microscopia eletrônica de varredura (SEM).

Na Figura 18 estão representadas as micrografias das amostras não intumescidas (QT, QTGE1, QTGE3 e QTGE6).

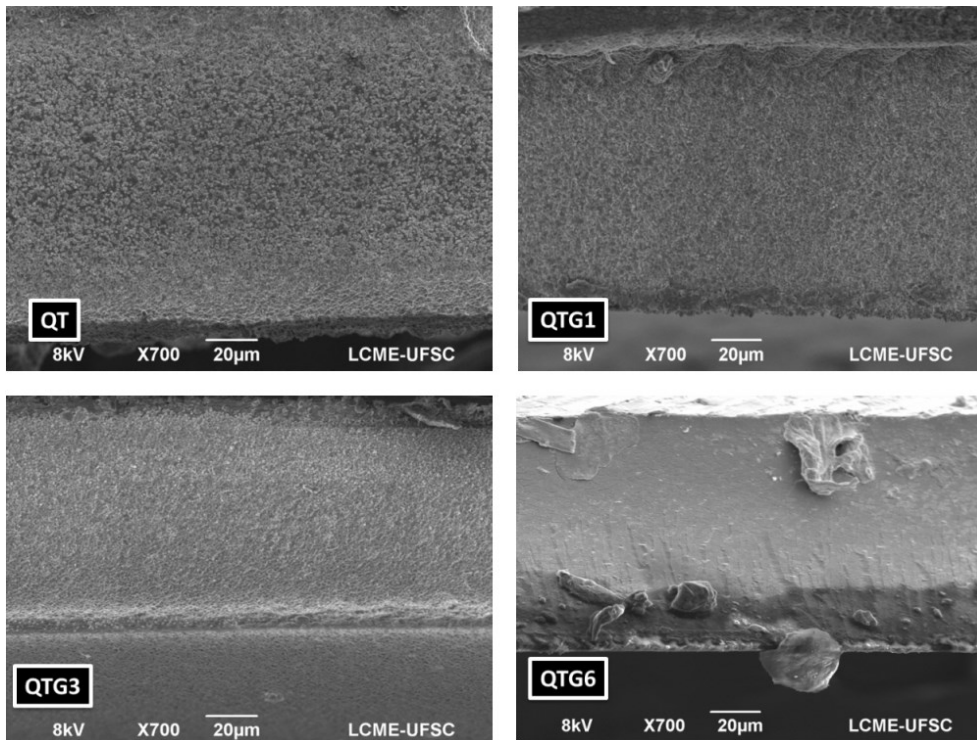
Figura 18– Microscopia da fratura dos filmes de quitosana reticulados e não reticulados, não intumescidos.



Fonte: elaborada pela própria autora desta tese.

Observa-se que em todas as amostras não foram observadas porosidades, todas as amostras são semelhantes entre si. Já na Figura 19 observam-se as morfologias das amostras após o intumescimento.

Figura 19 – Microscopia de fratura dos filmes de quitosana reticulados e não reticulados após o intumescimento em NaCl 3,5%.

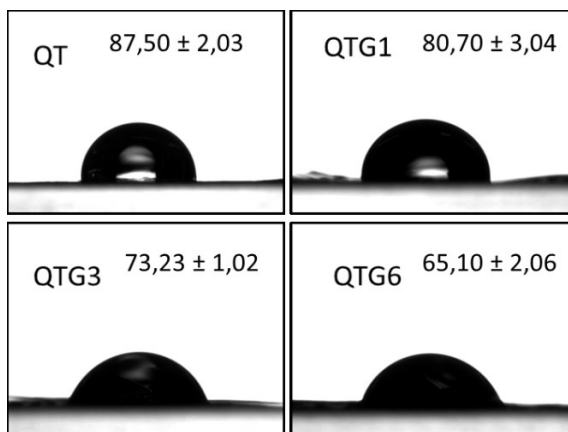


Fonte: elaborada pela própria autora desta tese.

Pode-se observar nítida diferença entre as amostras intumescidas. As micrografias confirmam os resultados de intumescimentos discutidos anteriormente. Observa-se que à medida que se aumenta o grau de reticulação a porosidade dos filmes diminui. Isto demonstra que quanto mais reticulado o filme de quitosana menor é a difusão de solvente.

O comportamento de molhabilidade dos filmes foi determinado por medidas de ângulo de contato com a água, utilizando água ultrapura como meio líquido. Os resultados para cada filme são mostrados da Figura 20.

Figura 20 – Imagens do ângulo de contato das amostras analisadas.



Fonte: elaborada pela própria autora desta tese.

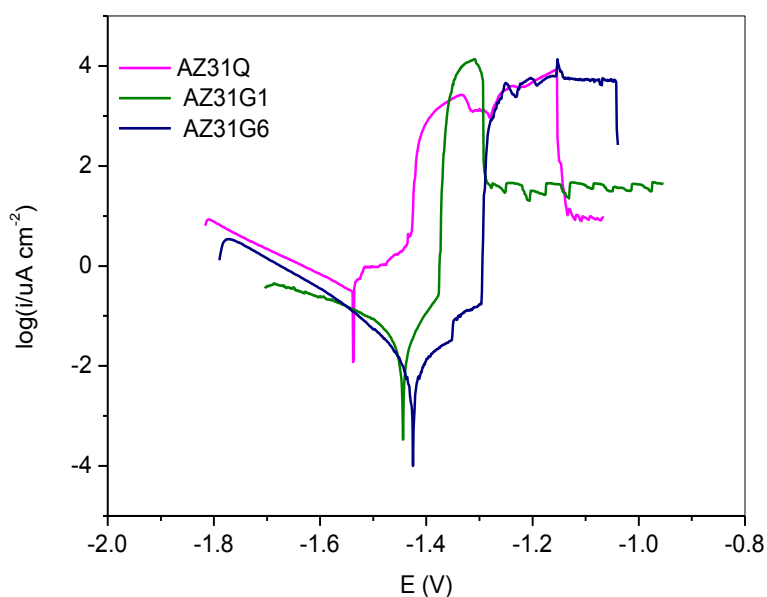
A amostra com quitosana não reticulada (QT) mostrou um valor de  $87,5^\circ$ , ao passo que os filmes reticulados apresentaram valores mais baixos. A amostra QTG6 mostrou uma redução de 25% no ângulo de contato em relação a amostra QT. O resultado pode ser explicado pela natureza hidrofílica do genipin. Jin e colaboradores relatam resultados semelhantes para o ângulo de contato e intumescimento para filmes de quitosana reticulados com genipin (JIN et al., 2004). Zhang et al. (2010) encontraram uma tendência semelhante para matrizes de gelatina reticuladas com ácido tânico e atribuíram seus valores mais baixos à natureza hidrofílica dos segmentos de ácido tânico. A combinação de menor intumescimento e ângulo de contato é muito interessante para aplicações biomédicas, onde boa biocompatibilidade e estabilidade são necessárias.

#### 4.1.4 Análise da corrosão dos revestimentos poliméricos em NaCl 3,5%

Após toda a análise dos filmes que serão utilizados como revestimentos nas ligas de magnésio, iniciam-se as avaliações eletroquímicas no meio corrosivo de 3,5% de NaCl.

Nas amostras com o revestimento o comportamento da curva de polarização é mostrado na Figura 21. Todas demonstraram semelhança no perfil da curva, assim como nas amostras AZ31, AZ31Gr e AZ31T discutidas anteriormente. E o ramo catódico não demonstrou variação entre as amostras.

Figura 21– Curva de polarização potenciodinâmica das amostras AZ31Q, AZ31QG1 e AZ31QG6.



Fonte: elaborada pela própria autora desta tese.



Pelo método de Tafel obteve-se a densidade de corrente de corrosão ( $i_{\text{corr}}$ ) e inclinação do ramo catódico ( $\beta_c$ ) para as amostras. Os dados obtidos com este método estão dispostos na Tabela 8.

Tabela 8 – Potencial de corrosão ( $E_{\text{corr}}$ ), densidade de corrente de corrosão ( $i_{\text{corr}}$ ), inclinação catódica ( $\beta_c$ ) e  $E_{\text{break}} - E_{\text{corr}}$  (mV), para as amostras analisadas.

<b>Amostra</b>	<b><math>E_{\text{corr}}</math> (mV)</b>	<b><math>i_{\text{corr}}</math> (<math>\mu\text{A cm}^{-2}</math>)</b>	<b><math>-\beta_c</math> (mV dec<sup>-1</sup>)</b>	<b><math>\eta</math> (%)</b>	<b><math>E_{\text{break}} - E_{\text{corr}}</math> (mV)</b>
<b>AZ31Q</b>	-1519 ± 13	3 ± 1	166 ± 25	51	110 ± 10
<b>AZ31QG1</b>	-1501 ± 36	0,3 ± 0,1	154 ± 3	95	106 ± 26
<b>AZ31QG3</b>	-1497 ± 9	0,4 ± 0,1	151 ± 1	93	146 ± 26
<b>AZ31QG6</b>	-1439 ± 12	0,07 ± 0,03	155 ± 1	99	177 ± 22

$E_{\text{break}}$  = potencial de quebra.

Fonte: elaborada pela própria autora desta tese.

É interessante observar que há uma redução significativa nos valores  $i_{\text{corr}}$  para as amostras recobertas com quitosana reticulada. Uma redução no  $i_{\text{corr}}$  de aproximadamente 97,6% e uma eficiência ( $\eta$ ) de 99 % é observada para o AZ31G6 em comparação com o AZ31Q. Esta diminuição na corrente de corrosão é superior à observada na literatura para revestimentos de quitosana na liga de magnésio AZ31 (FEKRY et al., 2015; HAHN et al., 2011; CUI et al., 2017).

Após o  $E_{\text{corr}}$  ocorreu uma variação menor da corrente com o potencial. Notou-se que as amostras AZ31G1, AZ31G3 e AZ31G6 apresentam menor potencial de corrosão em comparação com a amostra AZ31Q. Isto indica que a reticulação de quitosana com genipin resultou em menor tendência termodinâmica para a corrosão (menor potencial de corrosão negativo) e menor corrente de corrosão.

A Tabela 9 demonstra que o revestimento de quitosana com 6 mmol de genipin tem maior eficiência (98%) quando comparado com alguns revestimentos “verdes” encontrados na literatura na solução de NaCl. O revestimento que mais se aproxima do valor de eficiência deste trabalho é o revestimento de hidroxietilcelulose em aço carbono com  $\eta$  de 88,7%. Estes dados nos sugerem que o revestimento utilizado neste trabalho demonstra resultados promissores quando comparados com outros revestimentos em meio corrosivo como NaCl.

Tabela 9 – Dados retirados da literatura de revestimentos “verdes” em comparação com a amostra AZ31QG6 deste trabalho.

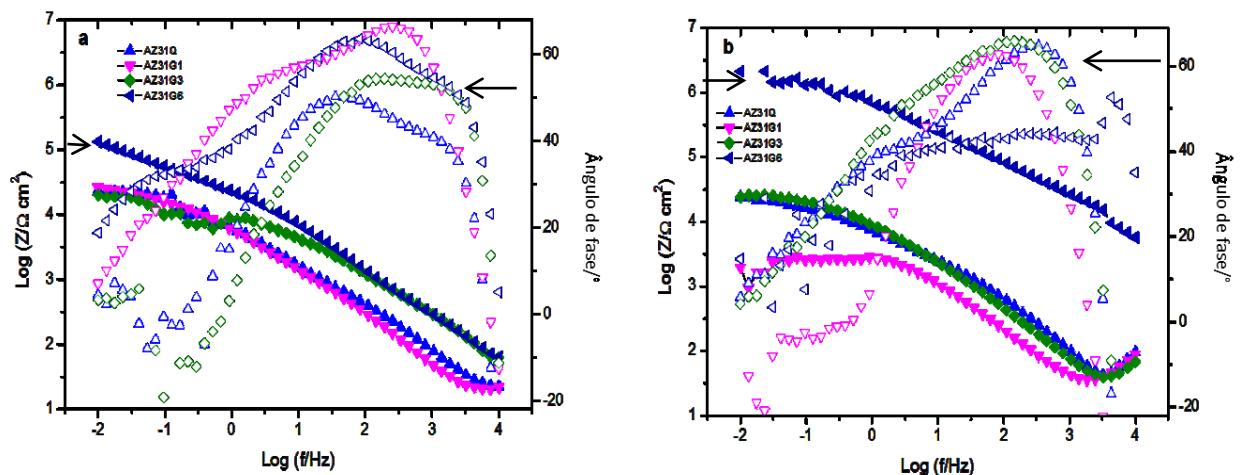
Substrato	Revestimento	Meio corrosivo	Icorr $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	$\eta$ (%) *
AZ31QG6	2% quitosana com 6mmol de genipin	3,5% NaCl	0,07	98,8
AZ31 <sup>1</sup>	5% Quitosana	0,5% NaCl	0,32	66,21
Aço carbono <sup>2</sup>	Hidroxietilcelulose	3,5% NaCl	1,37	88,74
Estanho <sup>3</sup> (99,9%)	Pectina 4g/L	3,5% NaCl	12,06	60,01
Aço <sup>4</sup>	500 ppm Pec-g-PAAm	3,5% NaCl	26	46,32
AZ31 <sup>5</sup>	Alginate 100ppm	3,5% NaCl	95,5	77,52

\*O valor de eficiência ( $\eta$ ) é calculado em relação às amostras como-recebidas próprias de cada referência. (Fekry et al., 2014)<sup>1</sup>; (El Haddad et al., 2014)<sup>2</sup>; (Grassino et al., 2016)<sup>3</sup>; (Geethanjali et al., 2014)<sup>4</sup>; (Dang et al., 2015)<sup>5</sup>.

Fonte: elaborada pela própria autora desta tese.

Na Figura 22 observam-se os resultados de impedância do primeiro (1) dia e do décimo sétimo (17) dia.

Figura 22 – Diagrama de Bode das amostras no primeiro (a) e no décimo sétimo dia de exposição (b) na solução 3,5% de NaCl.



Fonte: elaborada pela própria autora desta tese.

Observa-se que a amostra de quitosana com maior grau de reticulação (AZ31QG6) destacou-se por apresentar maior  $Z_{m\acute{a}x}$  a partir do primeiro dia até o décimo sétimo dia onde ocorreu um aumento da impedância máxima. As outras amostras não sofreram uma alteração significativa. Ou seja, o processo de reticulação tem grande influência na proteção da liga de

magnésio, diminuindo a absorção da solução salina. Este resultado corrobora com os ensaios de intumescimento dos filmes de quitosana reticulados e não reticulados e com os ensaios de polarização potenciodinâmica que demonstraram que a reticulação diminui a dissolução do metal na presença da solução salina aumentando a proteção da liga de magnésio contra a corrosão.

A menor impedância observada para AZ31Q e AZ31QG1, em relação ao AZ31T, pode ser devido a um ataque do ácido acético na camada de  $Mg(OH)_2$ . Após o décimo sétimo dia de exposição, a impedância do AZ31QG6 aumenta na ordem de aproximadamente  $10^6 \Omega \text{ cm}^2$ , enquanto as outras amostras mostram uma diminuição na impedância (com exceção do AZ31Gr, onde a impedância aumentou devido à deposição do produto de corrosão na superfície do metal). No ângulo de fase podem-se observar duas ou três constantes de tempo, que provavelmente estão relacionadas ao revestimento de quitosana, à camada de hidróxido de magnésio e à capacitância de dupla camada. É interessante notar que o valor da impedância máxima (obtido na menor frequência) é semelhante ao relatado na literatura para revestimentos de quitosana em alumínio (CARNEIRO et al., 2015), aço (LUCKACHAN; MITTAL, 2015) e ligas de magnésio (FEKRY et al., 2015; LUCKACHAN MITTAL, 2015). Os resultados mostram que a reticulação da quitosana tem um efeito positivo na proteção das ligas AZ31 contra corrosão a longo prazo.

A fim de avaliar o comportamento corrosivo da liga de magnésio AZ31, revestida com quitosana reticulada e não reticulada, foi realizado um estudo sistemático dos dados experimentais utilizando a técnica de EIS através da proposição de circuitos equivalentes. O ajuste dos dados de impedância utilizando circuitos equivalentes foi realizado para a parte capacitiva e resistiva dos diagramas.

As medidas de impedância para a amostra AZ31T imersa na solução de NaCl 3,5% até o décimo sétimo dia, podem ser representadas pelo circuito equivalente (mostrado na Figura 23a), o qual envolve a resistência da solução ( $R_{\text{solução}}$ ) em série com uma combinação em paralelo entre a  $R_{\text{ct}}$  (resistência do processo de transferência de carga) e a  $R_{\text{cc}}$  (resistência da camada de conversão). Para as amostras AZ31Q, AZ31QG1, AZ31QG3 e AZ31QG6 observa-se o aumento de uma resistência no circuito equivalente ( $R_{\text{revest.}}$ ) relativo ao filme polimérico (mostrado na figura 23b).

$R_{\text{revest.}}$  pode ser entendida como a resistência do eletrólito através dos poros do revestimento e  $CPE_{\text{revest.}}$  interpretada como a capacitância de um capacitor elétrico consistindo do metal e do eletrólito com a camada do filme polimérico como dielétrico (YAMASAKI et al., 2007).

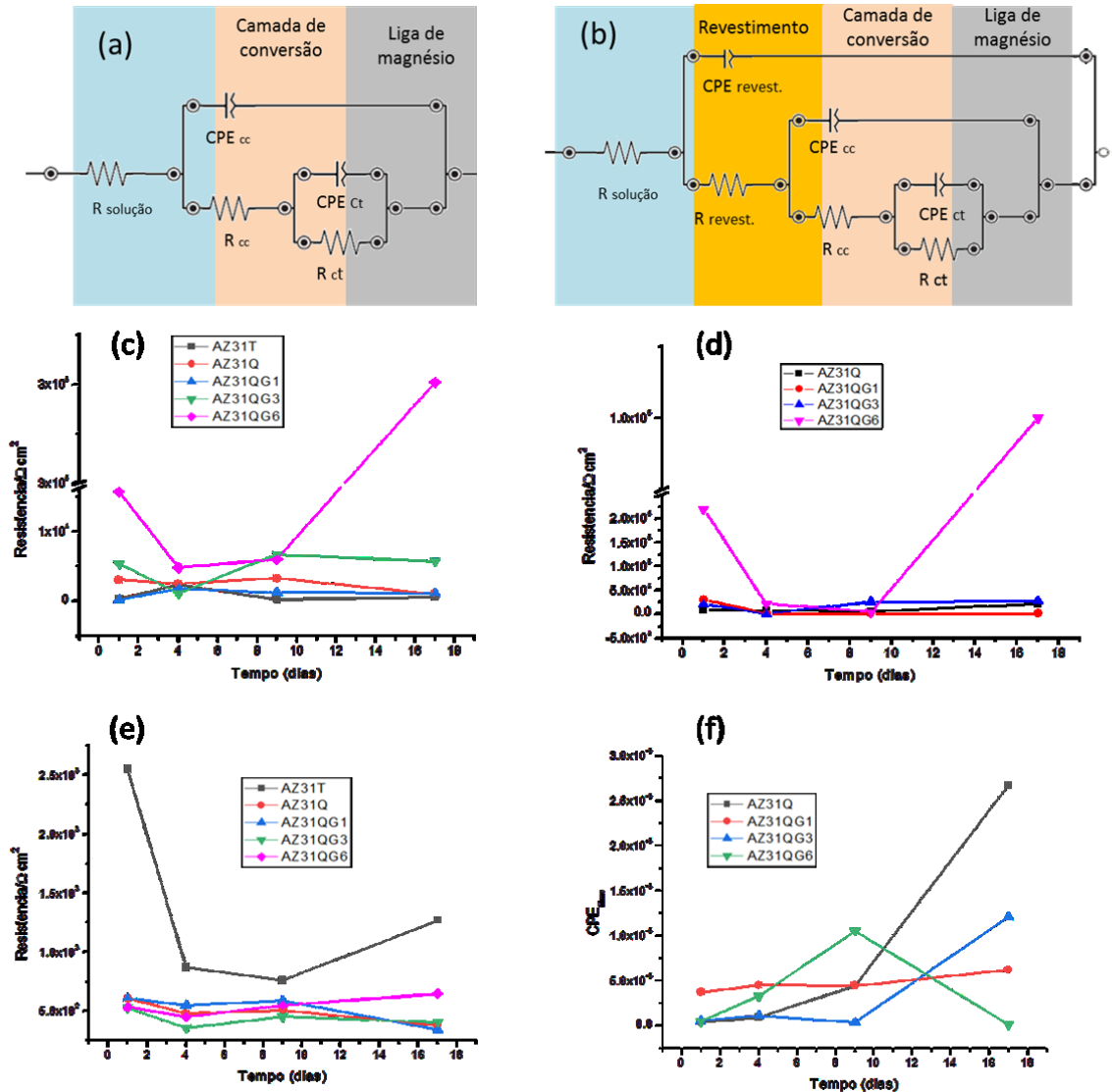
Em todos os circuitos utilizados neste trabalho as capacitâncias foram substituídas por um elemento de fase constante (CPE), devido às heterogeneidades presentes na superfície da liga, não sendo possível considerar como um capacitor ideal. A impedância capacitiva deste elemento é descrita conforme a equação 10:

$$Z_{CPE} = [Q(j\omega)^n]^{-1} \quad (10)$$

O coeficiente  $Q$  resulta da combinação das propriedades relacionadas a superfícies e as espécies eletroativas. O expoente  $n$  tem valores entre 0 e 1. Um valor igual a 1 corresponde a um capacitor, um valor igual a 0 corresponde a um resistor, e um valor igual a 0,5 pode ser atribuído ao fenômeno de difusão. Entretanto, para o arco da baixa frequência, na maioria dos casos, observa-se um valor de  $n$  próximo ou igual a 1. Isto ocorre não pela presença de um capacitor ideal, mas porque o processo capacitivo está acoplado a um comportamento indutivo (devido ao processo de corrosão), o que provoca um arredondamento do arco, aumentando o valor de  $n$ .

As Figuras 23c, 23d, 23e e 23f apresentam os gráficos dos dados ajustados aos circuitos equivalentes da Figura 22a e 22b, juntamente com a Figura 14a e 14b para a liga AZ31T.

Figura 23 – (a) Circuito equivalente usado para ajustar os dados de EIS de AZ31T. (b) Circuito equivalente usado para ajustar os dados EIS das amostras AZ31Q, AZ31QG1, AZ31QG3 e AZ31QG6. Gráficos da resistência e parâmetro CPE versus o tempo de exposição para (c)  $R_{cc}$ , (d)  $R_{revest.}$ , (e)  $R_{ct}$  e (f)  $CPE_{revest.}$ .



Fonte: elaborada pela própria autora desta tese.

Verifica-se um aumento dos valores de resistência da camada de conversão ( $R_{cc}$ ) com o aumento do tempo de imersão, fenômeno que tem sido explicado pela formação de produtos de corrosão que precipitam sobre a superfície da liga, bloqueando os poros do filme de hidróxido. Os valores de capacitância (CPE) tiveram um aumento (Fig. 23f), podendo ser atribuído ao aumento constante dielétrica decorrente da adsorção da solução.

Os valores de resistência de transferência de carga  $R_{ct}$  (Fig. 23e) apresentaram um rápido decréscimo no primeiro dia para a amostra AZ31T, permanecendo sem muitas

alterações até o final do décimo sétimo dia para as outras amostras com o revestimento polimérico.

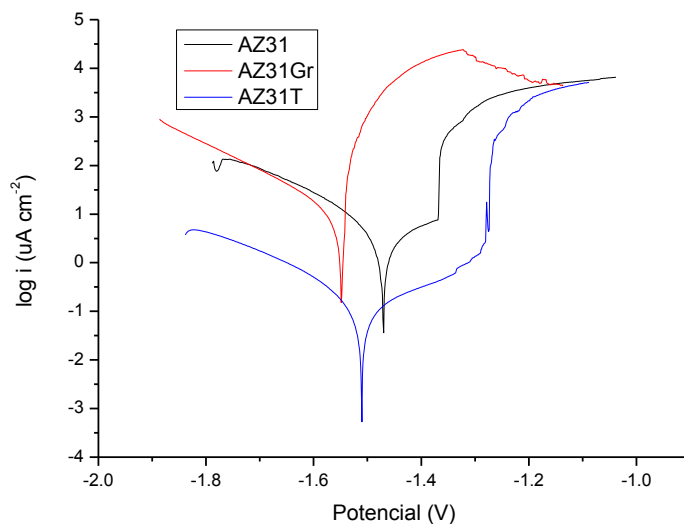
Para o  $R_{\text{revest.}}$  da amostra mais reticulada (AZ31QG6) ocorreu um ligeiro aumento dos valores e um correspondente decréscimo da capacitância ( $CPE_{\text{revest.}}$ ), devido às propriedades de barreiras do filme polimérico mais reticulado em relação a amostra com menor concentração de genipin.

#### 4.1.5 Análise da corrosão após o tratamento básico na solução de Hank

Nesta seção será abordado o mesmo estudo eletroquímico analisado anteriormente, porém, como o revestimento polimérico utilizado neste trabalho tem grande relevância na área biomédica, decidiu-se avaliar, primeiramente, como a liga comporta-se em um fluido biológico (solução de Hank) e posteriormente o comportamento com o revestimento polimérico.

As curvas de polarização potenciodinâmica para as amostras AZ31, AZ31Gr e AZ31T, são mostrados na Figura 24.

Figura 24 – Curva de polarização potenciodinâmica das amostras AZ31, AZ31Gr e AZ31T.



Fonte: elaborada pela própria autora desta tese.

Em relação ao perfil das curvas, a diferença mais significativa é observada no ramo anódico. A amostra AZ31Gr mostra um declive anódico ( $\beta_a$ ) menor que  $10 \text{ mV dec}^{-1}$  enquanto as outras amostras, apresentam valores maiores que  $100 \text{ mV dec}^{-1}$ . Pode-se observar que o AZ31Gr não apresenta potencial de quebra, mas sim a dissolução direta do metal na

$E_{\text{corr}}$ , já as outras amostras apresentam correntes anódicas mais baixas, assim como foi observado e discutido na seção anterior para a solução de NaCl 3,5%.

Utilizando-se o método de Tafel, a fim de medir principalmente a corrente de corrosão ( $i_{\text{corr}}$ ), compararam-se as diferenças entre as amostras. Os dados obtidos com este método estão dispostos na Tabela 10.

Tabela 10 – Potencial de corrosão ( $E_{\text{corr}}$ ), densidade de corrente de corrosão ( $i_{\text{corr}}$ ), inclinação catódica ( $\beta_c$ ) e  $E_{\text{break}} - E_{\text{corr}}$  (mV), para as amostras analisadas.

<b>Amostra</b>	<b><math>E_{\text{corr}}</math> (mV)</b>	<b><math>i_{\text{corr}}</math> (<math>\mu\text{A cm}^{-2}</math>)</b>	<b><math>-\beta_c</math> (mV dec<sup>-1</sup>)</b>	<b><math>E_{\text{break}} - E_{\text{corr}}</math> (mV)</b>
<b>AZ31</b>	-1469 ± 89	1,4 ± 0,3	159	99 ± 10
<b>AZ31Gr</b>	-1509 ± 65	0,5 ± 0,1	143	
<b>AZ31T</b>	-1473 ± 52	0,03 ± 0,005	189	238 ± 8

$E_{\text{break}}$  = potencial de quebra.

Fonte: elaborada pela própria autora desta tese.

A corrente de corrosão da amostra AZ31 foi maior que na AZ31Gr, pois nesta placa sua superfície foi polida para reduzir a quantidade de impurezas. De fato, o processo de limpeza por polimento foi importante, pois o valor de  $i_{\text{corr}}$  do AZ31Gr ficou aproximadamente 61% menor do que na amostra AZ31. Como mencionado anteriormente, a limpeza da superfície metálica reduz a corrente de corrosão devido à remoção de impurezas metálicas. Pode-se observar que a curva obtida para a amostra tratada é deslocada para correntes mais baixas e potenciais menos negativos, em relação ao AZ31Gr.

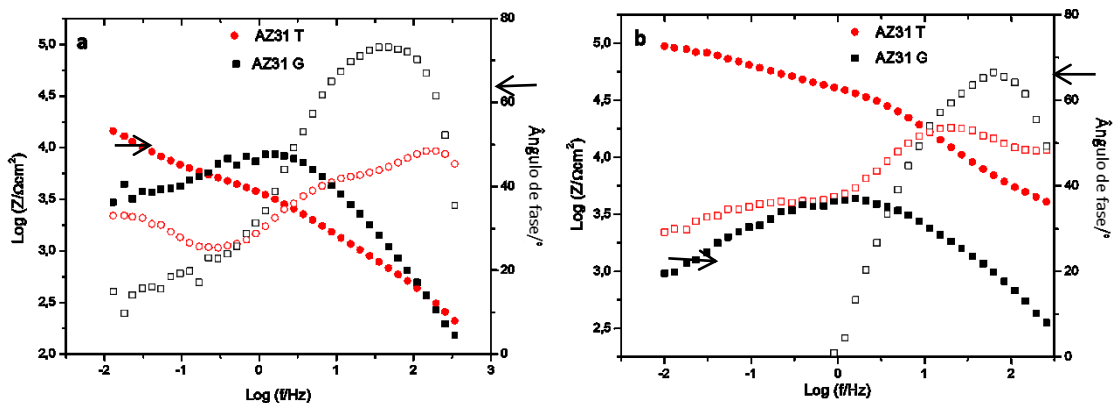
A amostra AZ31T apresentou o maior valor de eficiência de proteção ( $\eta\%$ ) em comparação com AZ31 e AZ31Gr, cerca de 97% menor, indicando que a formação da camada de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  melhorou a resistência à corrosão na liga metálica.

É de se esperar que a simples mudança do meio corrosivo mostre diferenças significativas nos valores de densidade de corrente de corrosão, pois a mudança do pH tem grande influência na passivação de ligas de magnésio (CAO et al. 2016). Wang et al., 2018 em um estudo recente, demonstraram diferenças em quatro tipos de soluções corrosivas (NaCl 9g/L, tampão salino de fosfato (PBS), solução de Hank e fluido corporal simulado (SBF)). Os autores observaram que as ligas imersas em NaCl mostravam uma maior taxa de corrosão e maior formação de corrosão por *pites*, já nas soluções de HBSS e SBF demonstraram uma taxa de corrosão reduzida e menor iniciação para formação de corrosão por *pites*. A redução da densidade de corrente foi de uma ordem de grandeza comparando-se as amostras de NaCl

( $2.97 \times 10^{-5} \text{ A cm}^{-2}$ ) e SBF ( $5.53 \times 10^{-6} \text{ A cm}^{-2}$ ). Neste trabalho também se observou tal redução da densidade de corrente, com redução de corrente de duas ordens de grandeza comparando com os resultados em 3,5% NaCl ( $1,954 \times 10^{-5} \text{ A cm}^{-2}$ ) discutidos anteriormente.

Foram feitas análises de EIS do primeiro até o trigésimo primeiro dia de exposição à solução de Hank, de modo a obter dados sobre a impedância em diferentes tempos para as amostras AZ31Gr e AZ31T. Todos os resultados apresentados estão no formato de diagrama de Bode como mostra a Figura 25.

Figura 25 – Diagrama de Bode das amostras no primeiro (a) e após 31 dias de exposição (b) na solução de Hank.



Fonte: elaborada pela própria autora desta tese.

Através da Figura 25a observa-se que a  $Z_{\text{máx}}$  (impedância máxima) da amostra AZ31Gr foi da ordem de  $10^{3,8} \Omega \text{ cm}^2$ , já a amostra AZ31T apresentou uma impedância máxima da ordem de  $10^{4,3} \Omega \text{ cm}^2$ . Este aumento está relacionado à camada de conversão que foi formada na superfície do metal após o tratamento básico com NaOH. Já após o trigésimo primeiro dia os valores  $Z_{\text{máx}}$  das amostras AZ31T e AZ31Gr apresentaram uma variação da ordem de  $10^{1,5} \Omega \text{ cm}^2$  entre si.

#### 4.1.6 Avaliação das amostras com o revestimento polimérico na solução de Hank

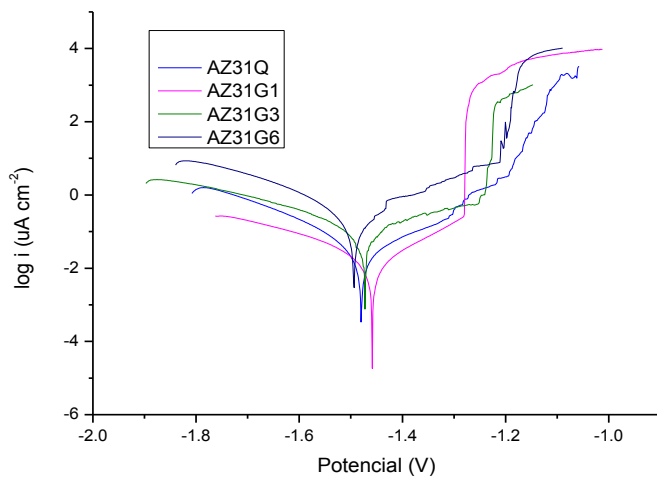
Nesta seção serão abordadas primeiramente, as características anticorrosivas dos filmes como revestimentos anticorrosivos na liga de magnésio AZ31, na solução de Hank. Posteriormente, serão analisadas algumas caracterizações dos filmes de quitosana e quitosana reticulada com genipin, a fim de avaliar as propriedades de reticulação, e elucidar o comportamento na solução de Hank em comparação a solução salina 3,5% de NaCl.



Como visto na seção anterior a alteração do meio corrosivo mostrou mudanças nos resultados eletroquímicos da liga AZ31 quando comparados com o meio corrosivo NaCl 3,5%. Nesta seção vamos observar o comportamento eletroquímico dos revestimentos poliméricos na liga AZ31 na solução de Hank.

Na Figura 26 são apresentadas as curvas de polarização para as amostras com quitosana e amostras com quitosana reticuladas com genipin.

Figura 26 – Curva de polarização potenciodinâmica das amostras AZ31Q, AZ31QG1, AZ31QG3 e AZ31QG6.



Fonte: elaborada pela própria autora desta tese.

Observa-se que todas as amostras demonstraram semelhança no perfil da curva. A inclinação do ramo catódico ( $\beta_c$ ) e a inclinação do ramo anódico ( $\beta_a$ ) têm valores de inclinação sem muita alteração para todas as amostras. Após o  $E_{corr}$  ocorreu uma variação menor da corrente com o potencial. Pelo método de Tafel obteve-se a Tabela 11.

Tabela 11 – Potencial de corrosão ( $E_{corr}$ ), densidade de corrente de corrosão ( $i_{corr}$ ), inclinação catódica ( $\beta_c$ ) e  $E_{break} - E_{corr}$  (mV), para as amostras analisadas.

Amostra	$E_{corr}$ (mV)	$i_{corr}$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	$-\beta_c$ (mV/dec)	$\eta$ (%)	$E_{break} - E_{corr}$ (mV)
AZ31Q	$-1457 \pm 25$	0,005	171	84	$284 \pm 10$
AZ31QG1	$-1493 \pm 45$	0,003	219	91	$177 \pm 6$
AZ31QG3	$-1478 \pm 25$	0,02	233	50	$235 \pm 12$
AZ31QG6	$-1513 \pm 75$	0,05	187	45	$248 \pm 16$

$E_{break}$  = potencial de quebra.

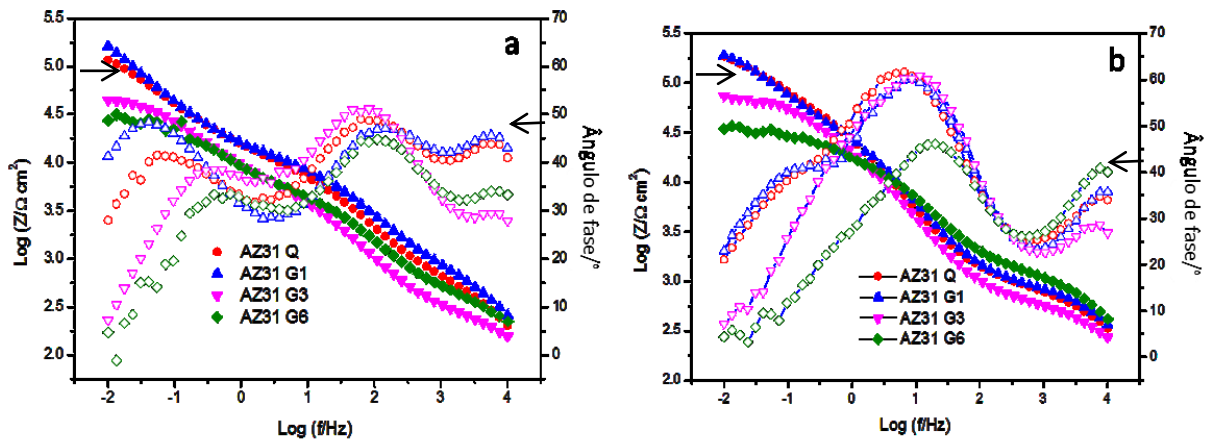
Fonte: elaborada pela própria autora desta tese.

As amostras AZ31Q e AZ31QG1 possuem a corrente de corrosão mais baixa ( $i_{\text{corr}}$ ), três ordens de grandeza abaixo do  $i_{\text{corr}}$  de AZ31Gr. Esta diminuição no  $i_{\text{corr}}$  é superior à relatada na literatura para revestimentos de quitosana em diferentes ligas de magnésio (FEKRY et al., 2014; BAI et al., 2012; JIANG et al., 2016), demonstrando a proteção dos revestimentos descritos neste estudo. Curiosamente, a correlação entre os valores de  $i_{\text{corr}}$  e o grau de reticulação, observados para estas amostras quando expostos a uma solução de 3,5% de NaCl, não é observada na solução de Hank.

Ao comparar os valores de  $i_{\text{corr}}$  e do potencial de quebra, mostrados na Tabela 11, com aqueles obtidos com solução de NaCl 3,5%, pode-se concluir que as amostras são mais estáveis na solução de Hank. Por exemplo, os valores de  $i_{\text{corr}}$  para AZ31Gr e AZ31T são 97% e 99%, respectivamente, mais baixos na solução de Hank do que na solução de 3,5% de NaCl. Já para as amostras com menores correntes de corrosão, AZ31Q e AZ31QG1, são de 99% e 98%, respectivamente, mais baixos na solução de Hank. Esse resultado está relacionado à presença de íons fosfato e carbonato na solução de Hank, que podem passivar a superfície das ligas de magnésio pela precipitação de fosfato e carbonato de magnésio (LIU et al., 2010; GU et al., 209; YAMAMOTO; HIROMOTO, 2009; XIN et al., 2010). No entanto, menores eficiências de inibição ( $\eta$ ) são observadas na solução de Hank quando comparados com a solução de 3,5 % de NaCl.

A Figura 27 mostra os espectros de impedância das amostras após o primeiro e após o trigésimo primeiro dia de exposição à solução de Hank. Pode-se observar que as amostras AZ31QG1 e AZ31Q apresentam a maior impedância em toda a faixa de frequência, atingindo impedâncias na ordem de  $10^5 \Omega \text{ cm}^2$  em baixas frequências. Após trinta e um dias de exposição, essas amostras ainda apresentam impedâncias nesta ordem de magnitude, em baixas frequências, proporcionando a melhor proteção contra corrosão dentre as amostras estudadas. Este valor de impedância é maior do que o relatado na literatura para revestimentos de quitosana em magnésio puro e algumas de suas ligas, na solução de Hanks (FEKRY et al., 2014; JIANG et al., 2016; TIYYAGURA et al., 2016).

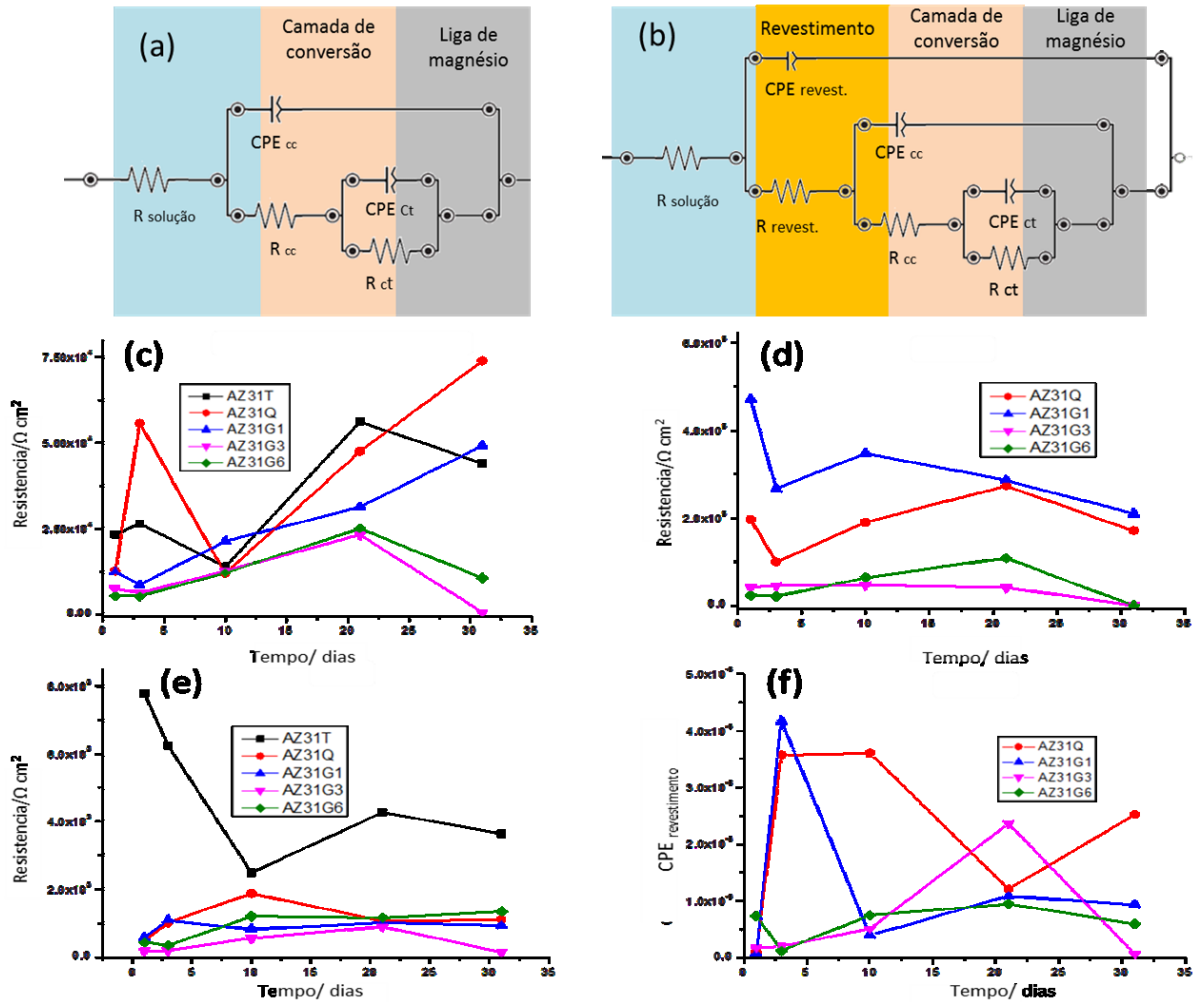
Figura 27 – Diagrama de Bode das amostras no primeiro (a) e após 31 dias de exposição (b) na solução de Hank.



Fonte: elaborada pela própria autora desta tese.

Os espectros de impedância da Figura 27 foram ajustados utilizando os modelos de circuito mostrados na Figura 28a e 28b. Os resultados obtidos para a resistência do revestimento de quitosana ( $R_{\text{revest.}}$ ), para a camada de conversão ( $R_{\text{cc}}$ ), para o processo de transferência de carga ( $R_{\text{ct}}$ ) e capacitância do revestimento de quitosana ( $CPE_{\text{revest.}}$ ) são mostrados nas Figuras 28c a 28f.

Figura 28 – (a) Circuito equivalente usado para ajustar os dados de EIS de AZ31T. (b) Circuito equivalente usado para ajustar os dados de EIS das amostras AZ31Q, AZ31QG1, AZ31QG3 e AZ31QG6. Gráficos da resistência e parâmetro CPE versus o tempo de exposição para (c)  $R_{cc}$ , (d)  $R_{revest.}$ , (e)  $R_{ct}$  e (f)  $CPE_{revest.}$ .



Fonte: elaborada pela própria autora desta tese.

Os valores de  $R_{cc}$  mostram uma tendência crescente para todas as amostras, o que sugere a deposição de produtos de corrosão nas falhas da camada de  $Mg(OH)_2$ . As amostras AZ31Q e AZ31QG1 apresentam o maior valor de  $R_{cc}$  após trinta e um dias de exposição (na ordem de  $10^4 \Omega \text{ cm}^2$ ), seguidas pela amostra AZ31T. Este resultado pode ser explicado como uma maior eficiência da amostra AZ31Q e da amostra AZ31QG1 no controle de difusão do eletrólito na camada de  $Mg(OH)_2$ , permitindo um acúmulo homogêneo de uma camada com os produtos de corrosão sobre o revestimento polimérico. Os menores valores de  $R_{cc}$ , observados para AZ31QG3 e AZ31QG6 desde o início da medida, sugerem que a camada de  $Mg(OH)_2$  abaixo destes revestimentos não foi eficiente, provavelmente devido às reações com

o ácido acético presente nas soluções de quitosana. Os valores iniciais de  $R_{cc}$  observados para AZ31Q, AZ31QG1, AZ31QG3 e AZ31QG6 são inferiores aos observados para o AZ31T.

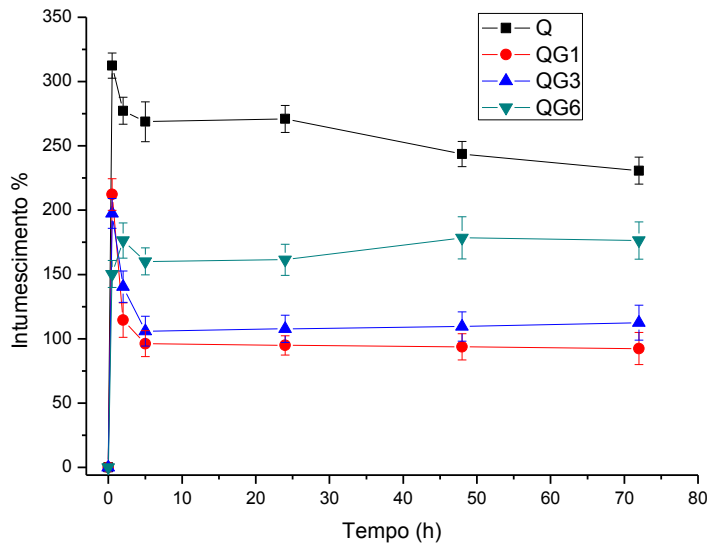
As amostras AZ31Q e AZ31QG1 também apresentam os maiores valores de  $R_{\text{revest.}}$ , da ordem de  $10^5 \Omega \text{ cm}^2$ , corroborando com a sugestão de que o revestimento puro de quitosana e o revestimento de quitosana reticulada com 1 mmol de genipin têm as melhores propriedades de barreira. Os valores de  $R_{\text{revest.}}$  aumentam durante o ensaio, um resultado que está relacionado à ocorrência de uma nova reticulação no revestimento, devido à presença de cátions bivalentes na solução de Hank. De fato, a literatura relata que a quitosana pode ser reticulada por cátions bivalentes tais como  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{Ca}^{2+}$ , presentes na solução de Hank (Heise et al., 2016). As amostras AZ31QG3 e AZ31QG6 apresentam os menores valores de  $R_{\text{revest.}}$ , indicando as baixas propriedades de barreira de seus revestimentos. Comparando os valores de  $R_{cc}$ ,  $R_{\text{revest.}}$  e  $R_{ct}$ , mostrados nas Figuras 28c a 28e, pode-se concluir que a alta impedância observada na Figura 27 para AZ31Q e AZ31QG1, está principalmente relacionada às propriedades de barreira do revestimento de quitosana.

A Figura 28f mostra que, para todas as amostras, os valores de CPE não aumentam regularmente com o tempo, mas um aumento é observado após o trigésimo primeiro dia, em comparação com o valor inicial. Espera-se que a capacitância das amostras com o revestimento polimérico aumente durante sua exposição a uma solução corrosiva como consequência da absorção de eletrólito, que tem uma constante dielétrica muito maior do que a do filme polimérico. Como mostrado na Figura 28f, as amostras AZ31QG1 e AZ31Q apresentam o maior  $\text{CPE}_{\text{revest.}}$ , um resultado que está relacionado a uma maior absorção iônica de seus revestimentos, devido à ocorrência de reticulação.

A fim de avaliar o efeito da solução de Hank nos revestimentos estudados, analisou-se o intumescimento dos filmes de quitosana não reticulada e reticulada com genipin, da mesma forma que foram analisados os filmes na solução de 3,5% de NaCl.

A Figura 29 mostra o comportamento quanto ao grau de intumescimento para a quitosana sem reticulação e as reticuladas com genipin em solução de Hank. Pode-se observar que os filmes intumescem mais quando estão sem reticulante. O intumescimento depende do grau de reticulação antes das 2h iniciais, após este tempo a amostra com maior concentração de genipin apresenta um maior grau de intumescimento.

Figura 29 – Gráfico do grau de intumescimento dos filmes de quitosana reticulados e não reticulados na solução de Hank.



Fonte: elaborada pela própria autora desta tese.

Os valores de intumescimento, em 0,5 h, para a quitosana pura foi de 312% enquanto a amostra QG6 com maior grau de reticulação o intumescimento foi de 150%. A partir deste tempo as amostras Q, QG1 e QG3 mostraram uma redução do porcentual de intumescimento. Já a amostra QG6 após as 2 h de imersão na solução apresentou um pequeno aumento, mas manteve-se praticamente constante.

Pode-se observar pela Figura 29 que a amostra QG1 que apresenta uma menor concentração de genipin, após 2 h de imersão na solução de Hank, apresentou o menor grau de intumescimento. Já a amostra QG6 com maior concentração de genipin apresentou um dos maiores graus de intumescimento juntamente com a amostra de quitosana sem reticulante. O ensaio de intumescimento não corroborou com os ensaios eletroquímicos. Sugere-se que o comportamento dos filmes livres na solução de Hank seja diferente quando estão na superfície da liga metálica.

Nos resultados anteriores, nos ensaios eletroquímicos na solução de 3,5% NaCl, foi demonstrado que a proteção dos revestimentos de quitosana aumenta com o grau de reticulação. Como mencionado anteriormente, uma possível razão para esta relação não ser observada na solução de Hank é a ocorrência de interações entre a solução e os revestimentos de quitosana, o que resulta em um aumento no grau de reticulação. Para testar esta hipótese, o teste da ninidrina foi aplicado a filmes de quitosana, preparados da mesma forma que os revestimentos, antes e após a imersão na solução de Hank. Os resultados são mostrados na Tabela 12.

Tabela 12 – Dados do ensaio de ninidrina, fator de amina livre (FA), das amostras reticuladas antes e após o intumescimento nos meios corrosivos estudados.

<b>Amostra</b>	<b>FA antes intumescimento (%)</b>	<b>FA após intumescimento na solução de Hank (%)</b>	<b>FA após intumescimento em 3,5% de NaCl (%)</b>
<b>QTG1</b>	58 ± 3	27 ± 2	50 ± 2
<b>QTG3</b>	48 ± 2	32 ± 2	40 ± 1
<b>QTG6</b>	36 ± 3	25 ± 2	32 ± 2

Fonte: elaborada pela própria autora desta tese.

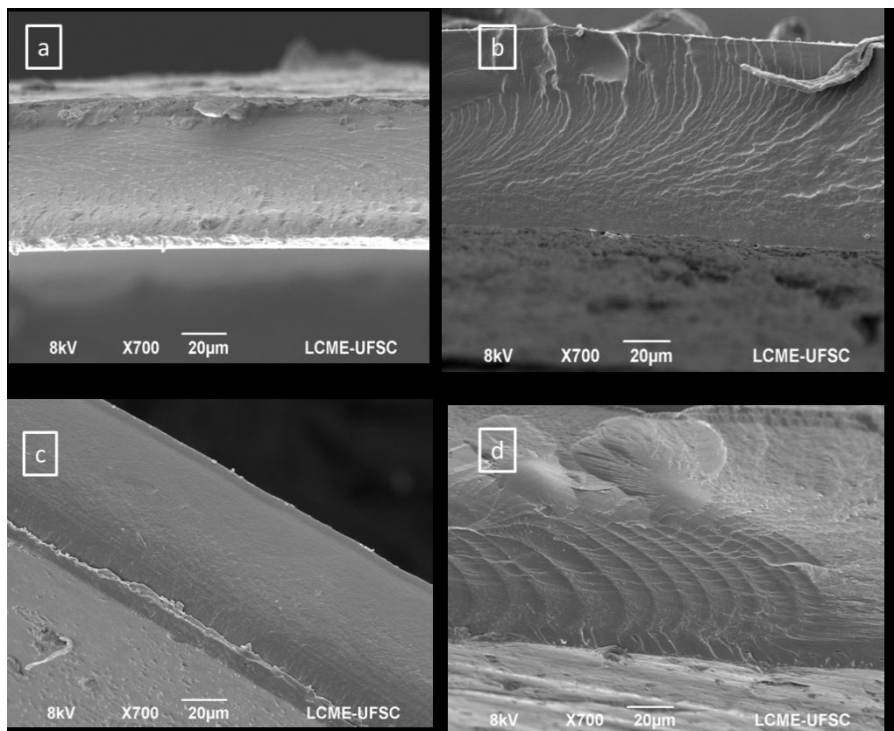
Mostra-se que, antes da imersão, a porcentagem de amina livre nos filmes diminui na ordem: QTG1, QTG3 e QTG6. Uma menor porcentagem de amina livre significa um maior grau de reticulação, portanto, este teste confirma o maior grau de reticulação para a amostra QTG6. No entanto, após a imersão na solução de Hank, a porcentagem total de amina livre é consideravelmente reduzida. Além disso, a porcentagem de amina livre não segue uma tendência regular com o grau inicial de reticulação. Essa mudança na porcentagem de amina livre confirma que a solução de Hank está aumentando o grau de reticulação dos filmes de quitosana. Esta conclusão é ainda corroborada pelo fato de que, após a imersão dos filmes em solução aquosa de NaCl 3,5%, observa-se uma diminuição muito menor na porcentagem de amina livre (para QTG1 e QTG6, as diferenças estão dentro do desvio padrão) e a ordem inicial é preservada.

Assim, considerando os resultados obtidos com as caracterizações eletroquímicas, pode-se concluir que, nas condições aqui relatadas, os recobrimentos de quitosana devem ser puros (não reticulados) ou ter um grau inicial de reticulação de até 42% (o que corresponde a um grau inicial de amina livre de 58%) para apresentar boas propriedades anticorrosivas para ligas de magnésio em solução de Hank. Uma possível explicação para esse resultado é que um grau de reticulação de até 42% resulta em revestimentos de quitosana com maiores valores de  $R_{\text{revest.}}$  e, conseqüentemente, com melhores propriedades anticorrosivas. No entanto, em maiores graus de reticulação, os revestimentos podem tornar-se frágeis e suscetíveis à formação de fissuras (MUZZARELLI, 2009; CHIONO et al., 2009).

A fim de elucidar melhor o comportamento dos filmes no meio corrosivo estudado, foi investigada por SEM a morfologia de fratura dos filmes, antes e depois da imersão na solução de Hank. Nos resultados com 3,5% de NaCl foi demonstrado que a morfologia dos filmes de quitosana foi consideravelmente modificada após a imersão na solução corrosiva. Essa mudança na morfologia foi correlacionada com a absorção de água, parâmetro

considerado como o responsável pelos diferentes desempenhos dos revestimentos. A intensidade desta alteração morfológica pode ter diminuído com o grau de reticulação, e nenhuma alteração foi observada para o filme reticulado com 6 mmol de genipin. Como mostrado na Figura 30, a morfologia dos filmes preparados neste estudo não muda após a imersão em solução de Hank. Este resultado está relacionado ao aumento da reticulação que ocorre durante a imersão, como mencionado anteriormente, o que diminui a absorção de água.

Figura 30 – Microscopia de fratura dos filmes de quitosana reticulados e não reticulados após o intumescimento na solução de Hank. (a) Q; (b) QTG1; (c) QTG3; (d) QTG6.

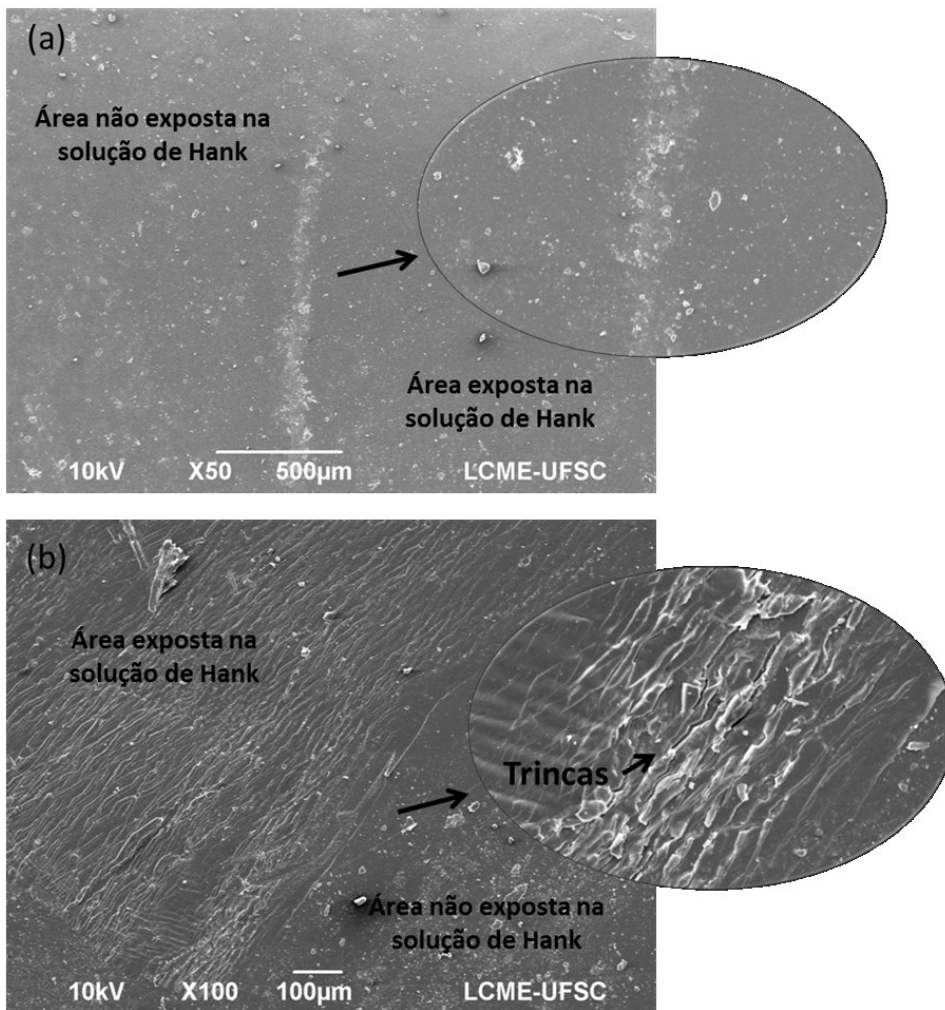


Fonte: elaborada pela própria autora desta tese.

A fim de entender o desempenho inferior da amostra AZ31QG6, que poderia estar relacionado à presença de trincas nos revestimentos, foi investigada por SEM a morfologia da superfície dessa amostra. Na Figura 31 observam-se as micrografias da superfície das amostras AZ31Q e AZ31QG6 após os testes de corrosão. Pode-se observar que a área de AZ31G6 exposta à solução corrosiva apresenta trincas, enquanto não são observadas rachaduras na área exposta da amostra AZ31Q. Este resultado corrobora com a hipótese de que a proteção inferior oferecida pelo revestimento reticulado com 6 mmol de genipin está relacionada à fragilidade do revestimento.



Figura 31– Micrografias da superfície das amostras AZ31Q (a) e AZ31QG6 (b) após testes de corrosão na solução de Hank.

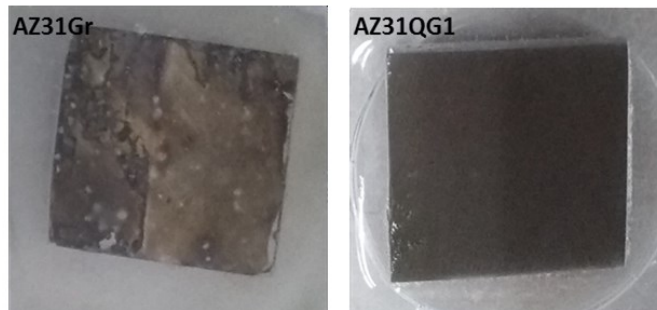
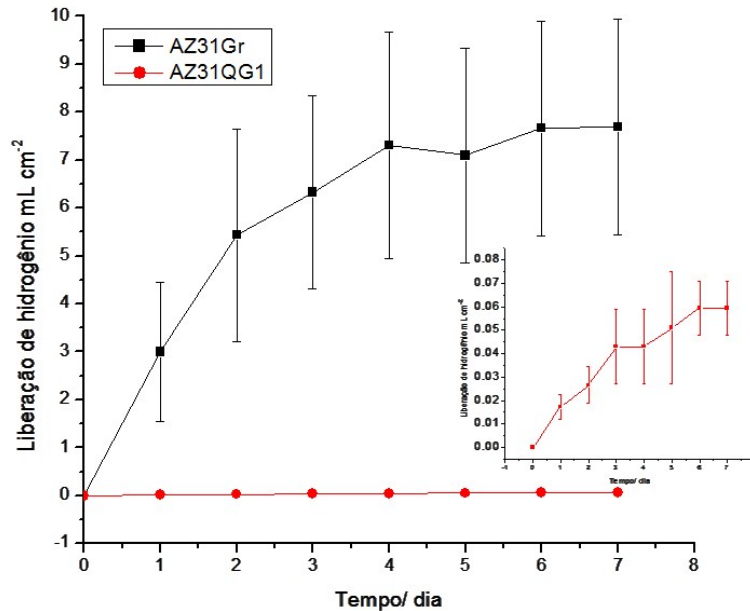


Fonte: elaborada pela própria autora desta tese.

No ensaio de liberação de hidrogênio optou-se avaliar a taxa de corrosão da amostra revestida que apresentou a melhor resistência à corrosão (AZ31QG1) na solução de Hank.

A liberação de hidrogênio versus tempo de imersão das amostras não revestida (AZ31Gr) e revestida (AZ31QG1) são mostradas na Figura 32.

Figura 32 – Gráfico da evolução de hidrogênio versus tempo de exposição das amostras AZ31Gr e AZ31QG1 e foto das amostras após 7 dias de exposição na solução de Hank.



Fonte: elaborada pela própria autora desta tese.

Na fase inicial da imersão, algumas bolhas são observadas na superfície do AZ31Gr, enquanto não foram observadas bolhas na superfície da amostra AZ31QG1. Após imersão de 7 dias, o volume de hidrogênio da amostra AZ31QG1 foi de 0,23 mL, já para a amostra AZ31Gr foi de 26 mL. Observa-se pela Figura 32 que, ao final de 7 dias, a amostra revestida AZ31QG1 manteve uma aparência lisa com poucos pontos de corrosão, já a amostra AZ31Gr teve a área exposta muito afetada pela corrosão.

A taxa de liberação de hidrogênio que poderia ser tolerada pelo o corpo humano é de  $0,01 \text{ mL cm}^{-2} \text{ dia}^{-1}$ . As bolhas de hidrogênio rapidamente geradas levarão a bolsas

subcutâneas de gás, que podem atrasar a cicatrização de região, resultando em necrose dos tecidos (SONG; SONG, 2007).

Na amostra AZ31QG1 o valor do ensaio de evolução de hidrogênio foi de 0,02 mL cm<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>, estando bem perto do valor tolerado de liberação de gás hidrogênio no corpo humano de 0,01 mL cm<sup>-2</sup> dia<sup>-1</sup> (SONG, 2007). A amostra AZ31QG1 mostra um valor de taxa de corrosão 94% menor que a literatura (GU et al., 2009).

#### **4.1.7 Conclusões preliminares da liga AZ31**

O tratamento básico com NaOH 2 mol L<sup>-1</sup> foi eficiente para posterior utilização da quitosana como revestimento polimérico na liga AZ31, visto que, sem o tratamento básico, a liga era corroída pelo ácido acético residual da solução de quitosana utilizada.

Observou-se que a amostra de quitosana com maior grau de reticulação (AZ31QG6) foi a que ofereceu a melhor proteção contra corrosão quando utilizada na solução de NaCl 3,5%. Porém, quando se alterou o meio corrosivo para a solução de Hank a relação do aumento da resistência dos revestimentos contra a corrosão com o aumento do grau de reticulação, não foi observado. A mistura dos sais contidos na solução de Hank demonstra a existência de um grau máximo de reticulação para proporcionar uma proteção satisfatória contra a corrosão.

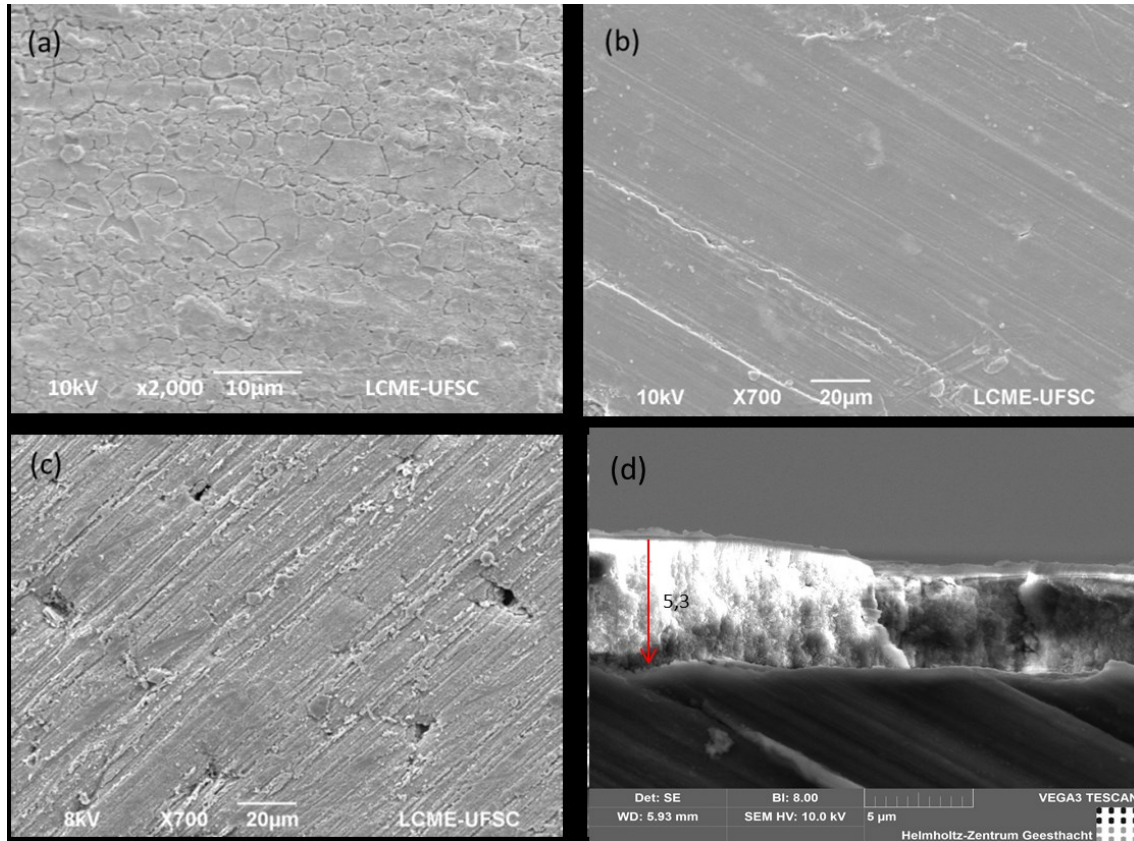
## **4.2 LIGA DE MAGNÉSIO ZE50**

### **4.2.1 Avaliação do pré-tratamento na liga ZE50**

Nesta seção é apresentada a caracterização química e morfológica da superfície pré-tratada da liga ZE50, seguida da avaliação de suas propriedades anticorrosivas através dos ensaios eletroquímicos.

Para melhor observar o estudo morfológico da liga ZE50 foram feitas análises de SEM. Observa-se na Figura 33 a superfície da liga e uma nítida diferença entre as amostras como recebido, lixado e tratado. As amostras ZE50Gr e ZE50T antes de qualquer modificação química foram lixadas para a retirada de qualquer impureza e óxidos presentes na superfície como observada na Figura 33b.

Figura 33 – Morfologia das amostras por SEM. (a) – ZE50 como recebido, (b) – ZE50Gr, (c) – ZE50T e (d) - Espessura da camada após o tratamento básico (imagem de fratura).



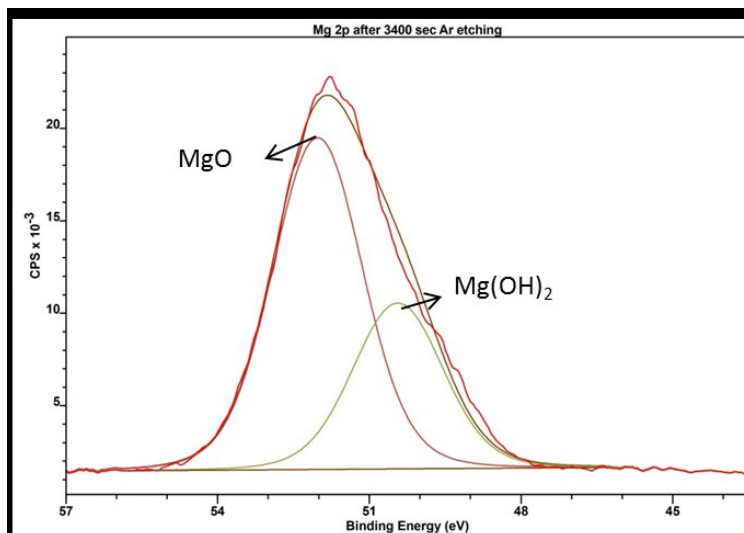
Fonte: elaborada pela própria autora desta tese.

A primeira característica notável desta liga é a presença de trincas irregulares em sua superfície antes de qualquer pré-tratamento, que podem ser da oxidação da liga com o ar atmosférico ou defeitos de fabricação (Figura 33a). Após o tratamento com NaOH, figura 33c, observa-se a superfície não homogênea, com alguma porosidade e fissuras em sua superfície. Gaur et al. 2014 realizaram o mesmo pré-tratamento, a 30 °C por 24 h, com a liga Mg-6Zn-Ca e os autores revelaram fissuras na superfície das amostras tratadas com NaOH 3 mol L<sup>-1</sup>, o que concorda com os resultados obtidos neste trabalho.

Na Figura 33d observa-se a espessura da camada formada após o tratamento básico. A camada formada após o tratamento básico foi de aproximadamente 5 μm. Quando comparada com a liga AZ31 estudada anteriormente, observa-se que o mesmo tratamento básico, nas mesmas condições, formou uma espessura aproximadamente 2,5 vezes maior que a liga AZ31.

Observa-se pela Figura 34 que os espectros de XPS revelaram a presença de MgO (52eV) e Mg(OH)<sub>2</sub> (50,5eV) na superfície da liga ZE50. A camada de MgO/Mg(OH)<sub>2</sub> descrita anteriormente na liga AZ31, também é observada para a liga ZE50. Os resultados do XPS, Figura 34, também confirmam que há mais óxido do que hidróxido na superfície da liga. Santamari et al. (2007) após o tratamento de uma liga de magnésio com solução de NaOH 1 mol L<sup>-1</sup> em 80°C, observou a camada MgO mais fina do que a camada de Mg(OH)<sub>2</sub>, ou seja, a intensidade dos picos de XPS foi invertida, com o pico do hidróxido mostrando um sinal mais forte que o óxido. Esta diferença pode estar relacionada com o alto pH das solução de NaOH.

Figura 34 – Espectro de XPS do elemento Mg da amostra ZE50T.

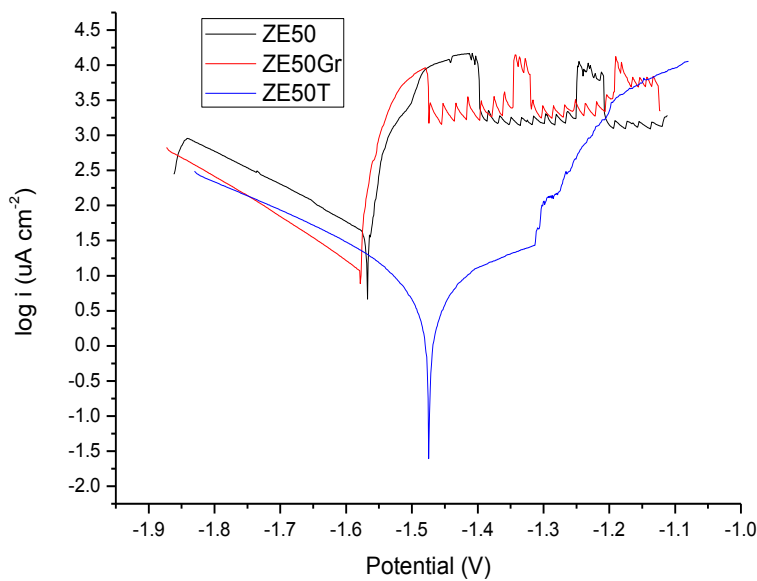


Fonte: elaborada pela própria autora desta tese.

#### 4.2.2 Análise da corrosão após o tratamento básico em NaCl 3,5%

No ensaio de polarização, na Figura 35, na parte anódica as curvas das amostras como-recebida e lixada apresentam comportamento semelhante, como igualmente ocorreu na liga AZ31. Já a amostra tratada apresenta maior inclinação na curva, indicando uma menor taxa de dissolução do metal. Esse resultado mostra que o tratamento da liga com NaOH promove redução na corrente anódica como também ocorreu na liga AZ31. Assim, como a liga AZ31, pode-se observar que o ZE50Gr não apresenta potencial de quebra, mas sim a dissolução direta do metal no  $E_{corr}$ , enquanto as outras amostras apresentam correntes anódicas mais baixas.

Figura 35 – Curva de polarização potenciodinâmica das amostras ZE50, ZE50Gr e ZE50T.



Fonte: elaborada pela própria autora desta tese.

A Tabela 13 mostra o potencial de corrosão ( $E_{\text{corr}}$ ), densidade de corrente ( $i_{\text{corr}}$ ), inclinação do ramo catódico ( $\beta_c$ ) e a eficiência de inibição para as amostras.

Tabela 13 – Potencial de corrosão ( $E_{\text{corr}}$ ), densidade de corrente de corrosão ( $i_{\text{corr}}$ ), inclinação catódica ( $\beta_c$ ) e potencial de quebra (V), para as amostras analisadas.

Amostras	$E_{\text{corr}}$ (mV)	$i_{\text{corr}}$ ( $\mu\text{A cm}^{-2}$ )	$-\beta_c$ (mV/dec)	$\eta$ (%)
<b>ZE50</b>	$-1550 \pm 37$	$33 \pm 6$	$189 \pm 13$	
<b>ZE50Gr</b>	$-1543 \pm 11$	$12 \pm 3$	$167 \pm 10$	64
<b>ZE50T</b>	$-1475 \pm 14$	$2,5 \pm 0,7$	$226 \pm 11$	92

Fonte: elaborada pela própria autora desta tese.

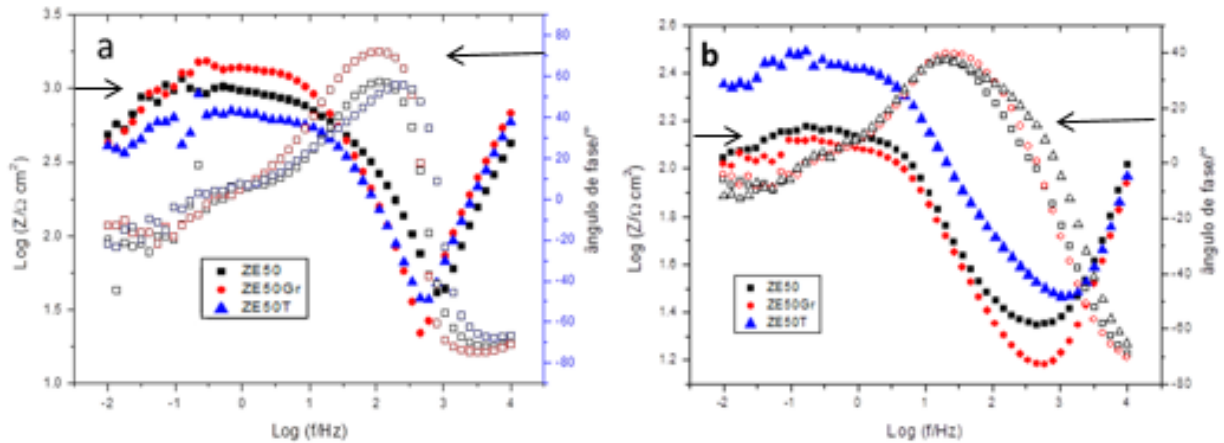
A amostra tratada com NaOH (ZE50T) apresentou  $i_{\text{corr}}$  menor que as outras duas, cerca de 92,5% de redução na corrente de corrosão em relação a amostra lixada (ZE50Gr).

Uma das características relevantes das curvas de polarização é o fato da liga ZE50T apresentar um  $E_{\text{corr}}$  mais positivo que a liga AZ31T. Esse comportamento também pode ser

encontrado na literatura (GUO et al., 2007; CHANG et al., 2007), onde algumas ligas contendo Zn em maior quantidade e terras raras apresentaram melhor resistência à corrosão.

As análises de EIS foram realizadas durante doze (12) dias de modo a obter dados sobre a impedância em diferentes tempos para as amostras ZE50Gr e ZE50T. Todos os resultados apresentados estão no formato de diagrama de Bode como mostra a Figura 36.

Figura 36 – Diagrama de Bode das amostras no primeiro (a) e após 12 dias de exposição (b) na solução de 3,5% de NaCl.



Fonte: elaborada pela própria autora desta tese.

Neste diagrama, para as amostras ZE50, ZE50Gr, ZE50T, observa-se que em altas frequências ocorreu um decréscimo da impedância no primeiro e após 12 dias na solução salina, atribuído a uma interferência externa. Em médias frequências o comportamento das amostras é semelhante, a inclinação negativa da curva indica um efeito capacitivo. Em frequências baixas, onde a reação de corrosão na interface metal/revestimento pode ser estudada, é a região resistiva da curva. Em frequências baixas ocorreu um decréscimo da impedância (inclinação positiva da curva) atribuída à dissolução do metal por absorção de solvente. No primeiro dia de exposição as 3 amostras obtiveram praticamente a mesma resistência a corrosão. Porém, após 12 dias observou-se que a amostra ZE50T manteve praticamente o mesmo valor máximo de impedância ( $Z_{\max}$ )  $10^{2,7} \Omega \text{ cm}^2$ ; já as amostras ZE50 e ZE50Gr, mostraram uma de impedância máxima ( $Z_{\max}$ ) de  $10^{2,1} \Omega \text{ cm}^2$ .

A maior impedância da amostra tratada está relacionado à camada de óxido de magnésio MgO e hidróxido de magnésio ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ) formada pelo pré-tratamento. No ângulo de fase podem-se observar duas constantes de tempo, que provavelmente estão relacionadas à camada de hidróxido de magnésio e à capacitância de dupla camada.

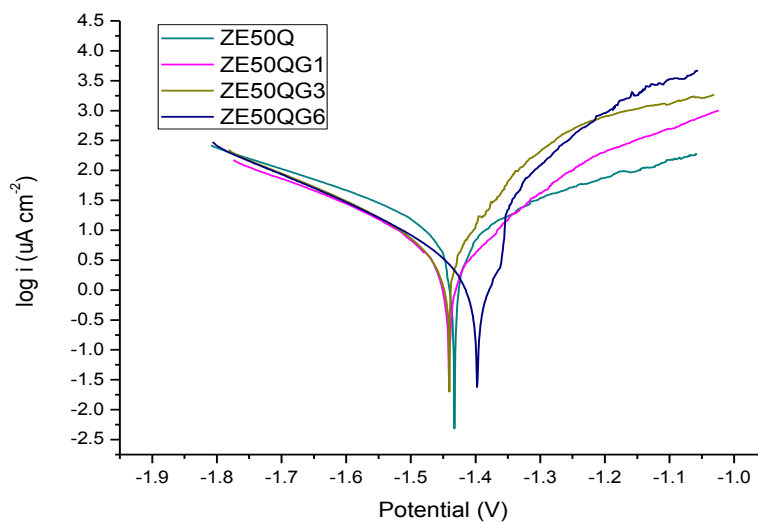


#### 4.2.3 Avaliação das amostras com o revestimento polimérico em NaCl 3,5%

Nesta seção serão avaliadas as características eletroquímicas dos filmes como revestimentos anticorrosivos de quitosana reticuladas com genipin na liga de magnésio ZE50.

Observam-se na Figura 37 as curvas de polarização para as amostras com quitosana e amostras com quitosana reticuladas com genipin para a liga de magnésio ZE50. Todas demonstraram semelhança no perfil da curva. Em potenciais mais positivos ocorreu uma variação menor da densidade de corrente com o potencial.

Figura 37 – Curva de polarização potenciodinâmica das amostras ZE50Q, ZE50QG1, ZE50QG3 e ZE50QG6.



Fonte: elaborada pela própria autora desta tese.

Pelo método de Tafel obteve-se a densidade de corrente de corrosão ( $i_{\text{corr}}$ ) e a inclinação do ramo catódico ( $\beta_c$ ) das diferentes amostras como mostrado na Tabela 14.

Tabela 14 – Potencial de corrosão ( $E_{\text{corr}}$ ), densidade de corrente de corrosão ( $i_{\text{corr}}$ ), inclinação do ramo catódica ( $\beta_c$ ) e potencial de quebra (V), obtidos pelo método de Tafel para as amostras analisadas.

Amostras	$E_{\text{corr}}$ (mV)	$i_{\text{corr}}$ ( $\mu\text{A cm}^{-2}$ )	$-\beta_c$ (mV dec <sup>-1</sup> )	$\eta$ (%)
<b>ZE50Q</b>	$-1406 \pm 12$	$1,5 \pm 0,9$	$252 \pm 15$	95,5
<b>ZE50G1</b>	$-1431 \pm 32$	$0,4 \pm 0,1$	$169 \pm 8$	99,5
<b>ZE50G3</b>	$-1424 \pm 7$	$0,3 \pm 0,1$	$169 \pm 4$	99,3
<b>ZE50G6</b>	$-1397 \pm 11$	$0,1 \pm 0,06$	$193 \pm 2$	99,8

Fonte: elaborada pela própria autora desta tese.

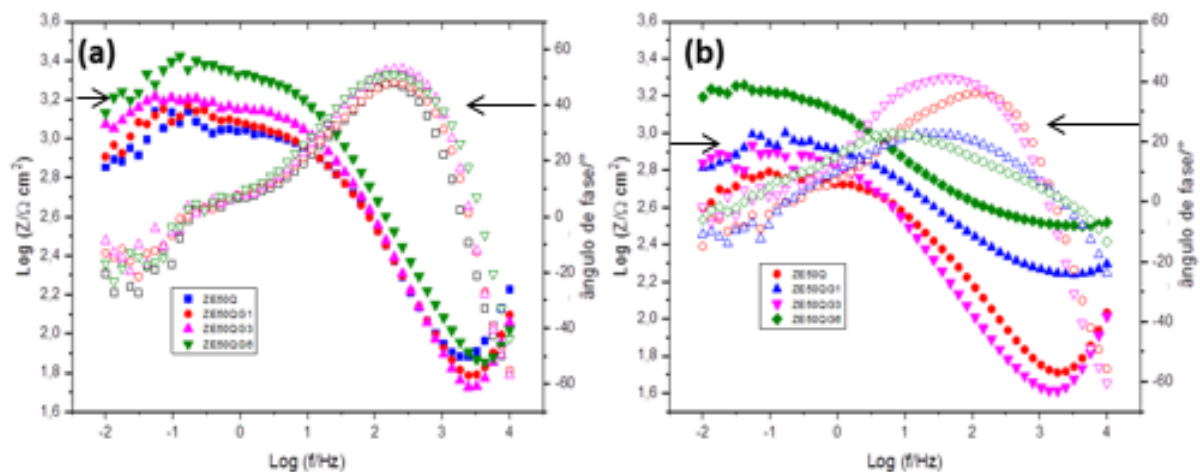
Observa-se que há uma redução significativa nos valores  $i_{\text{corr}}$  para as amostras recobertas com quitosana reticulada e não reticulada. Uma redução no  $i_{\text{corr}}$  de aproximadamente 92% e uma eficiência ( $\eta$ ) de 99,8% é observada para o ZE50G6 em



comparação com o ZE50Q. Esta diminuição na corrente de corrosão é um pouco menor quando comparada ao mesmo revestimento na liga AZ31, discutida anteriormente. Assim como na liga AZ31, pode-se concluir que a reticulação de quitosana com genipin resultou em menor tendência termodinâmica para a corrosão e menor densidade de corrente de corrosão.

Para as amostras com o revestimento polimérico foram feitas as análises de EIS do primeiro (1) dia até o décimo segundo (12) dia. Na Figura 38 observa-se que a amostra de quitosana com maior grau de reticulação (ZE50QG6) destacou-se por apresentar maior impedância ( $Z_{\text{máx}}$ ) na ordem de  $10^{3,4} \Omega \text{ cm}^2$  a partir do primeiro dia até o final de 12 dias onde ocorreu um pequeno decréscimo da impedância máxima. As outras amostras não apresentaram alteração significativa.

Figura 38– Diagrama de Bode das amostras no primeiro (a) e após 12 dias de exposição (b) na solução de NaCl 3,5%.



Fonte: elaborada pela própria autora desta tese.

A impedância da amostra com maior grau de reticulação (ZE50QG6) mostrou-se 1,2 vezes maior que a amostra não reticulada (ZE50Q), no final da análise de doze (12) dias. Ou seja, o processo de reticulação tem grande influência na proteção da liga de magnésio, diminuindo a absorção da solução salina. Este resultado corrobora com os ensaios de intumescimento dos filmes de quitosana reticulados e não reticulados e com os ensaios eletroquímicos realizados para a liga AZ31, demonstrando que a reticulação diminui a dissolução do metal na presença da solução salina aumentando a proteção da liga de magnésio contra a corrosão.

A fim de avaliar o comportamento corrosivo da liga de magnésio ZE50, revestida com quitosana reticulada e não reticulada, foi realizado um estudo com os dados experimentais utilizando a técnica de EIS através da proposição de circuitos equivalentes.

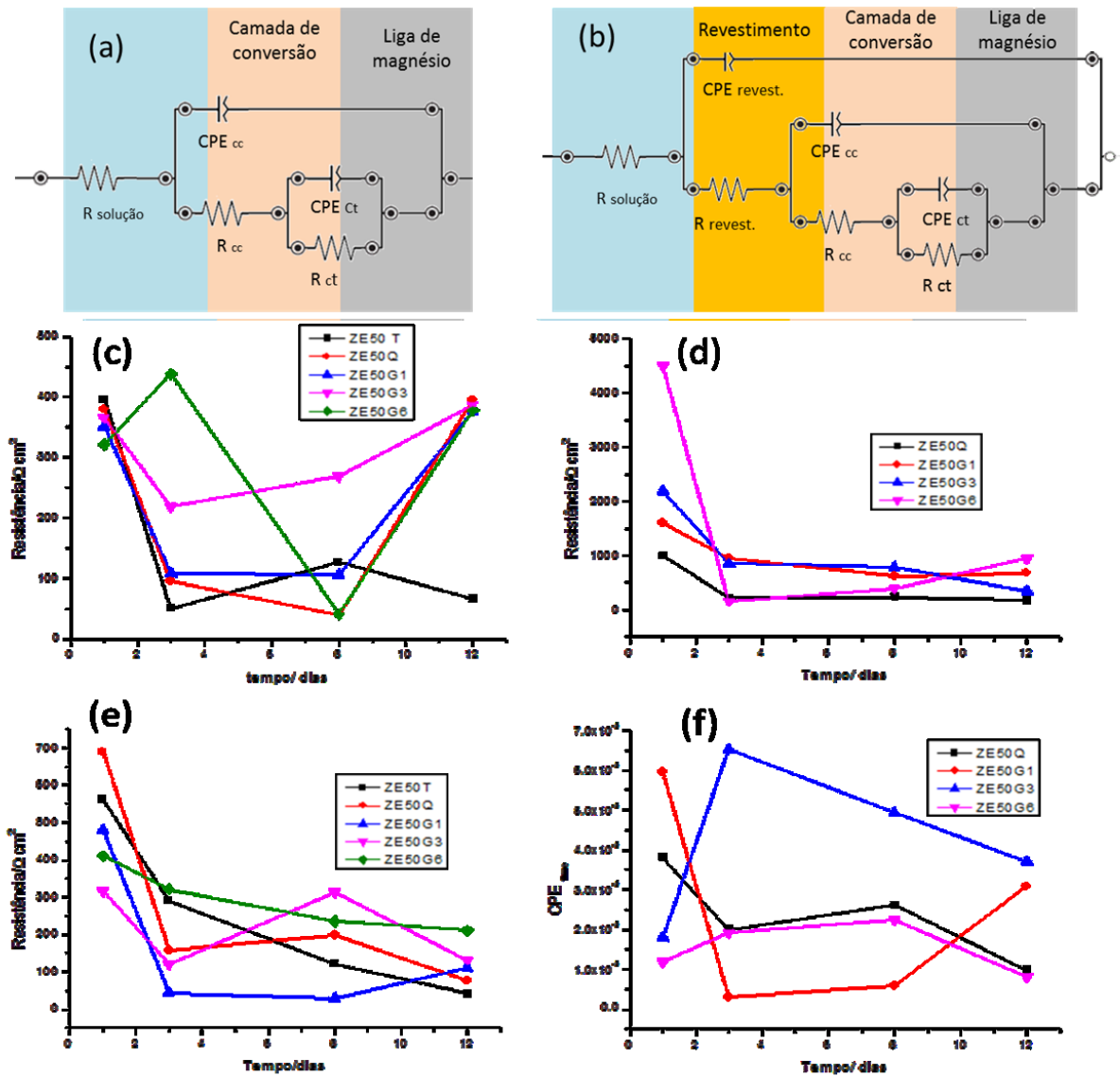
As medidas de impedância para a amostra ZE50T imersa na solução de NaCl 3,5% durante 12 dias, podem ser representadas pelo circuito equivalente (mostrado na Figura 39a), o qual envolve a resistência da solução ( $R_{\text{solução}}$ ) em série com uma combinação em paralelo com a resistência  $R_{\text{ct}}$  (processo de transferência de carga) e em série com  $R_{\text{cc}}$  (camada de conversão). Para as amostras ZE50Q, ZEQG1, ZEQG3 e ZEQG6 observa-se o aumento de uma resistência no circuito equivalente ( $R_{\text{revest.}}$ ) relativo ao filme polimérico (mostrado na figura 39b).

A Figura 39c, 39d, 39e e 39f apresentam os gráficos dos dados ajustados aos circuitos equivalentes dos espectros de impedância mostrados na Figura 38a e 38b e para a liga ZE50T da Figura 36.

Verifica-se um aumento dos valores de resistência da camada de conversão ( $R_{\text{cc}}$ ) com o aumento do tempo de imersão, fenômeno que tem sido explicado pela formação de produtos de corrosão que precipitam sobre a superfície da liga, bloqueando os poros do filme de hidróxido. Os valores de resistência  $R_{\text{ct}}$ , da Figura 39e, mostraram um ligeiro decréscimo no primeiro dia, permanecendo praticamente constantes no final dos 12 dias.

Através da Figura 39d observa-se para as amostras ZE50QG3 e ZE50QG6, quando o parâmetro de  $R_{\text{revest.}}$  mostra um ligeiro decréscimo dos valores, um ligeiro aumento do parâmetro  $\text{CPE}_{\text{revest.}}$  é verificado. Já para as outras amostras o valor da resistência do revestimento permanece praticamente constante.

Figura 39 – Circuito equivalente usado para ajustar os dados EIS de ZE50T. (b) Circuito equivalente usado para ajustar os dados de EIS das amostras ZE50Q, ZE50QG1, ZE50QG3 e ZE50QG6. Gráficos da resistência e parâmetro CPE versus o tempo de exposição para (c)  $R_{cc}$ , (d)  $R_{revest.}$ , (e)  $R_{ct}$  e (f)  $CPE_{revest.}$ .



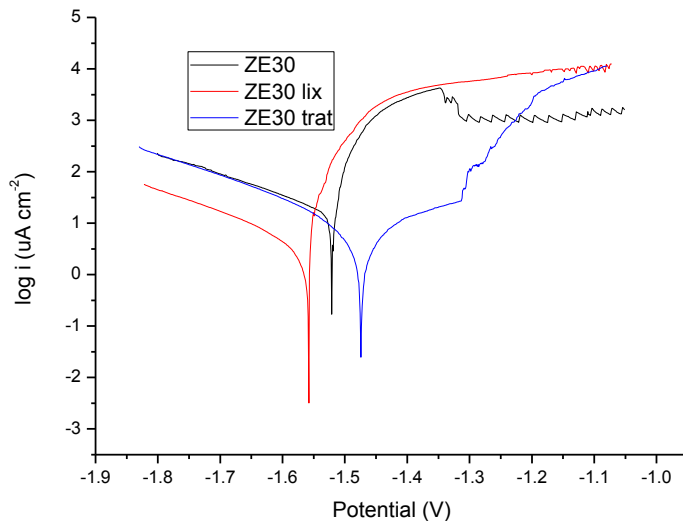
Fonte: elaborada pela própria autora desta tese.

#### 4.2.4 Análise da corrosão após o tratamento básico na solução de Hank

Assim como na liga AZ31, a partir desta seção será abordado o mesmo estudo eletroquímico, porém em um fluido biológico simulado (solução de Hank). Além da importância de se comparar as duas ligas estudadas na mesma solução de Hank, o estudo neste meio corrosivo é de suma importância para a liga ZE50, visto que esta liga tem grande aplicação na área biomédica, principalmente por não conter o elemento alumínio como elemento de liga.

Observam-se na Figura 40 as curvas de polarização para as amostras da liga ZE50 na solução de Hank. Todas demonstraram semelhança no perfil da curva. Após o  $E_{\text{corr}}$  ocorreu uma variação menor da densidade de corrente com o potencial.

Figura 40 – Curva de polarização potenciodinâmica das amostras ZE50, ZE50Gr, ZE50T.



Fonte: elaborada pela própria autora desta tese.

A Tabela 15 mostra o potencial de corrosão ( $E_{\text{corr}}$ ), densidade de corrente de corrosão ( $i_{\text{corr}}$ ), inclinação do ramo catódico ( $\beta_c$ ) e a eficiência de inibição para as amostras.

Tabela 15 – Potencial de corrosão ( $E_{\text{corr}}$ ), densidade de corrente de corrosão ( $i_{\text{corr}}$ ) e inclinação do ramo catódico ( $\beta_c$ ), para as amostras analisadas.

Amostra	$E_{\text{corr}}$ (mV)	$i_{\text{corr}}$ ( $\mu\text{A cm}^{-2}$ )	$\eta$ %	$-\beta_c$ ( $\text{mV dec}^{-1}$ )
<b>ZE50</b>	$1516 \pm 12$	$29 \pm 2$		$233 \pm 14$
<b>ZE50G</b>	$1562 \pm 24$	$5 \pm 1$	83	$205 \pm 24$
<b>ZE50T</b>	$1450 \pm 17$	$1,2 \pm 0,1$	96	$240 \pm 34$

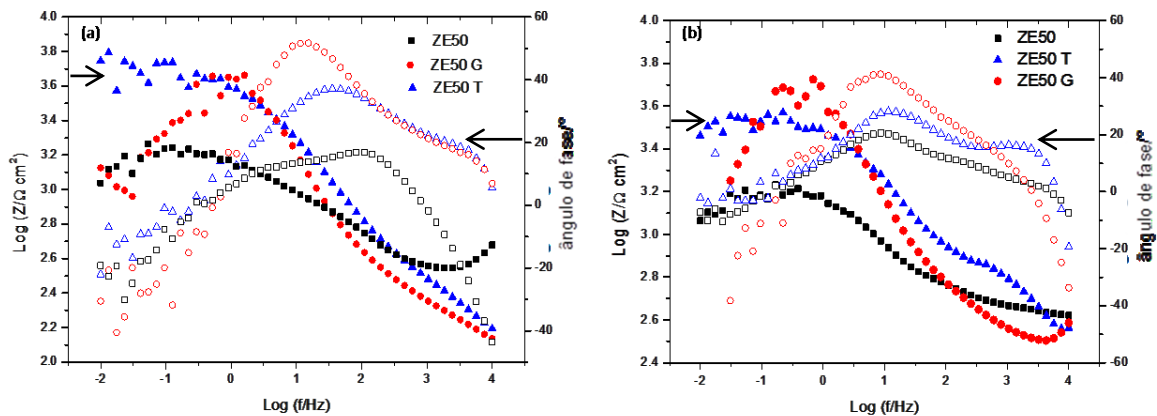
Fonte: elaborada pela própria autora desta tese.

Ao comparar os valores de  $i_{\text{corr}}$ , mostrados na Tabela 15, com aqueles obtidos com a liga ZE50 na solução salina de NaCl 3,5%, pode-se concluir que as amostras são mais estáveis na solução de Hank, assim como, a liga AZ31. Por exemplo, os valores de  $i_{\text{corr}}$  para ZE50Gr e ZE50T são 57% e 52% mais baixos, respectivamente, na solução de Hank do que na solução de 3,5% de NaCl. Porém, quando comparados com a liga AZ31, as amostras ZE50Gr e ZE50T, na mesma solução, apresentam valores de  $i_{\text{corr}}$  de 89 % e 97 % mais baixos, respectivamente, que a liga AZ31.

Este resultado não concorda com alguns autores que afirmam que o aumento da concentração de zinco e terras raras como elemento de liga diminui a taxa da corrosão (LIU et al., 2018). Há poucos relatados na literatura sobre o papel da microestrutura no comportamento de corrosão do ZE50. Algumas ligas com aumento de concentração de Zn mostraram uma degradação acelerado frente aos fluidos corpóreos (HUAN et al., 2010).

A fim de avaliar o comportamento corrosivo das amostras do primeiro dia e após 12 dias de exposição na solução de Hank, foram feitas as análises de impedância mostradas na Figura 41.

Figura 41 – Diagrama de Bode das amostras no primeiro (a) e após 12 dias de exposição (b) na solução de Hank.



Fonte: elaborada pela própria autora desta tese.

Neste diagrama, para a amostra ZE50, observa-se que em altas frequências ocorreu um decréscimo da impedância, atribuído a uma interferência externa. Em médias frequências o comportamento das amostras é semelhante, a inclinação negativa da curva indica um efeito capacitivo. Em frequências baixas, onde a reação de corrosão na interface metal/revestimento pode ser estudada, é a região resistiva da curva. No primeiro dia de exposição as três amostras mostraram praticamente a mesma resistência a corrosão. No decorrer do tempo e após 12 dias

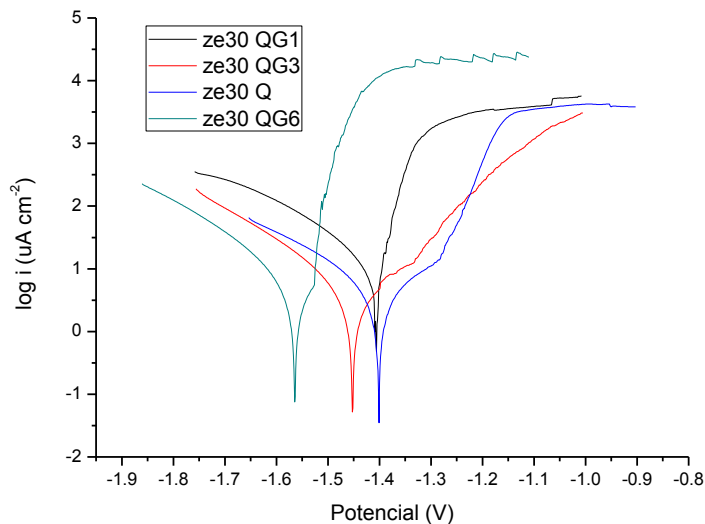
observou-se que todas as amostras se mantiveram estáveis frente a resistência a corrosão com uma pequena queda na impedância máxima ( $Z_{max}$ ) para a amostra ZE50T.

#### 4.2.5 Avaliação das amostras com o revestimento polimérico na solução de Hank

Nesta seção serão abordadas, as características eletroquímicas dos filmes como revestimentos anticorrosivos na liga de magnésio ZE50 na solução de Hank. São consideradas as mesmas conclusões da seção 4.1.6 em relação aos filmes de quitosana com genipin na solução de Hank.

Na Figura 42 observam-se as curvas de polarização para as amostras com quitosana e amostras com quitosana reticuladas com genipin para a liga de magnésio ZE50 imersa na solução de Hank. A inclinação catódica ( $\beta_c$ ) não apresentou variações significativas entre as amostras. Todas as amostras demonstraram semelhança no perfil da curva. Após o  $E_{corr}$  ocorreu uma variação menor da densidade de corrente com o potencial.

Figura 42 – Curva de polarização potenciodinâmica das amostras ZE50Q, ZE50QG1, ZE50QG3 e ZE50QG6.



Fonte: elaborada pela própria autora desta tese.

Pelo método de Tafel obteve-se a densidade de corrente de corrosão ( $i_{corr}$ ) e inclinação do ramo catódico ( $\beta_c$ ) das diferentes amostras como mostrado na Tabela 16.

Tabela 16 – Potencial de corrosão ( $E_{\text{corr}}$ ), densidade de corrente de corrosão ( $i_{\text{corr}}$ ) e inclinação catódica ( $\beta_c$ ), para as amostras analisadas.

Samples	$E_{\text{corr}}$ (mV)	$i_{\text{corr}}$ ( $\mu\text{A cm}^{-2}$ )	$-\beta_c$ (mV dec <sup>-1</sup> )	$\eta$ (%)
<b>ZE50Q</b>	-1404 ± 14	0,09 ± 0,01	229 ± 15	99,7
<b>ZE50G1</b>	-1420 ± 56	0,05 ± 0,01	210 ± 13	99,8
<b>ZE50G3</b>	-1450 ± 7	0,4 ± 0,1	230 ± 19	98,5
<b>ZE50G6</b>	-1552 ± 17	0,8 ± 0,1	225 ± 10	97,3

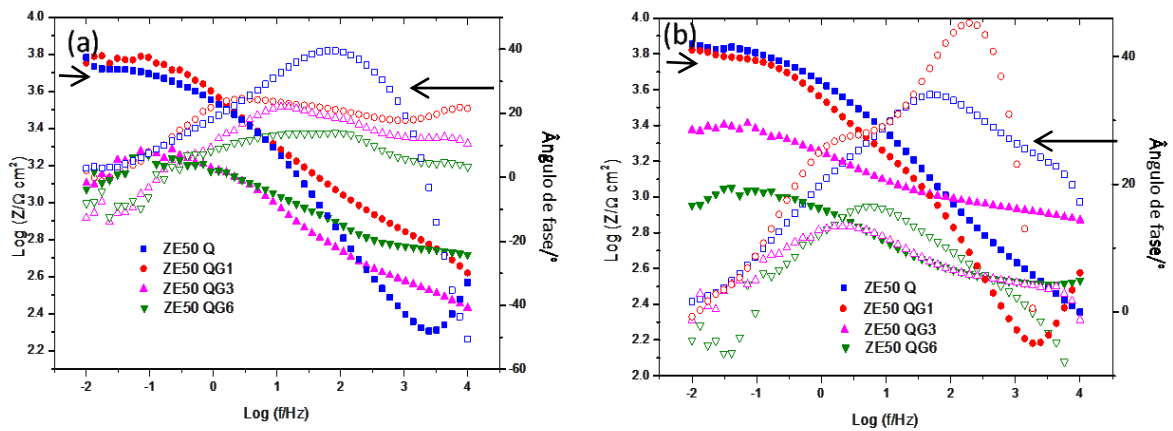
Fonte: elaborada pela autora desta tese.

Pode ser observado na Tabela 16 que ZE50Q e ZE50G1 mostram a densidade de corrente de corrosão mais baixa ( $i_{\text{corr}}$ ), duas ordens de grandeza abaixo do  $i_{\text{corr}}$  de ZE50Gr. A diminuição no  $i_{\text{corr}}$  é superior à descrita por alguns autores para revestimentos de quitosana em diferentes ligas de magnésio (BAI et al., 2012; FEKRY et al., 2014; JIANG et al., 2016), mostrando que a proteção dos revestimentos descritos nesta tese são eficientes. A correlação entre os valores de  $i_{\text{corr}}$  e o grau de reticulação, observados para estas amostras quando expostos a uma solução de NaCl 3,5%, assim como a observada para a liga AZ31, não é observada na solução de Hank. Como discutido anteriormente, o resultado de menor corrente para as amostras está relacionado à presença de íons fosfato e carbonato na solução de Hank, que podem passivar a superfície das ligas de magnésio pela precipitação de fosfato e carbonato de magnésio como relatado por alguns autores (LIU et al., 2010; GU et al., 209; YAMAMOTO; HIROMOTO, 2009; XIN et al., 2010).

A eficiência de proteção ( $\eta$ ), em comparação com as amostras sem revestimento (ZE50T), demonstrou uma proteção satisfatória de aproximadamente 99% para a amostra ZE50Q e ZE50QG1. Observou-se que mesmo com uma corrente de corrosão maior em comparação com a liga AZ31 a liga ZE50 tem sua dissolução metálica diminuída com o uso do revestimento discutido neste trabalho.

A Figura 43 mostra os espectros de impedância das amostras após o primeiro e o décimo segundo (12) dia de exposição à solução de Hank.

Figura 43 – Diagrama de Bode das amostras no primeiro (a) e após 12 dias de exposição (b) na solução de Hank.



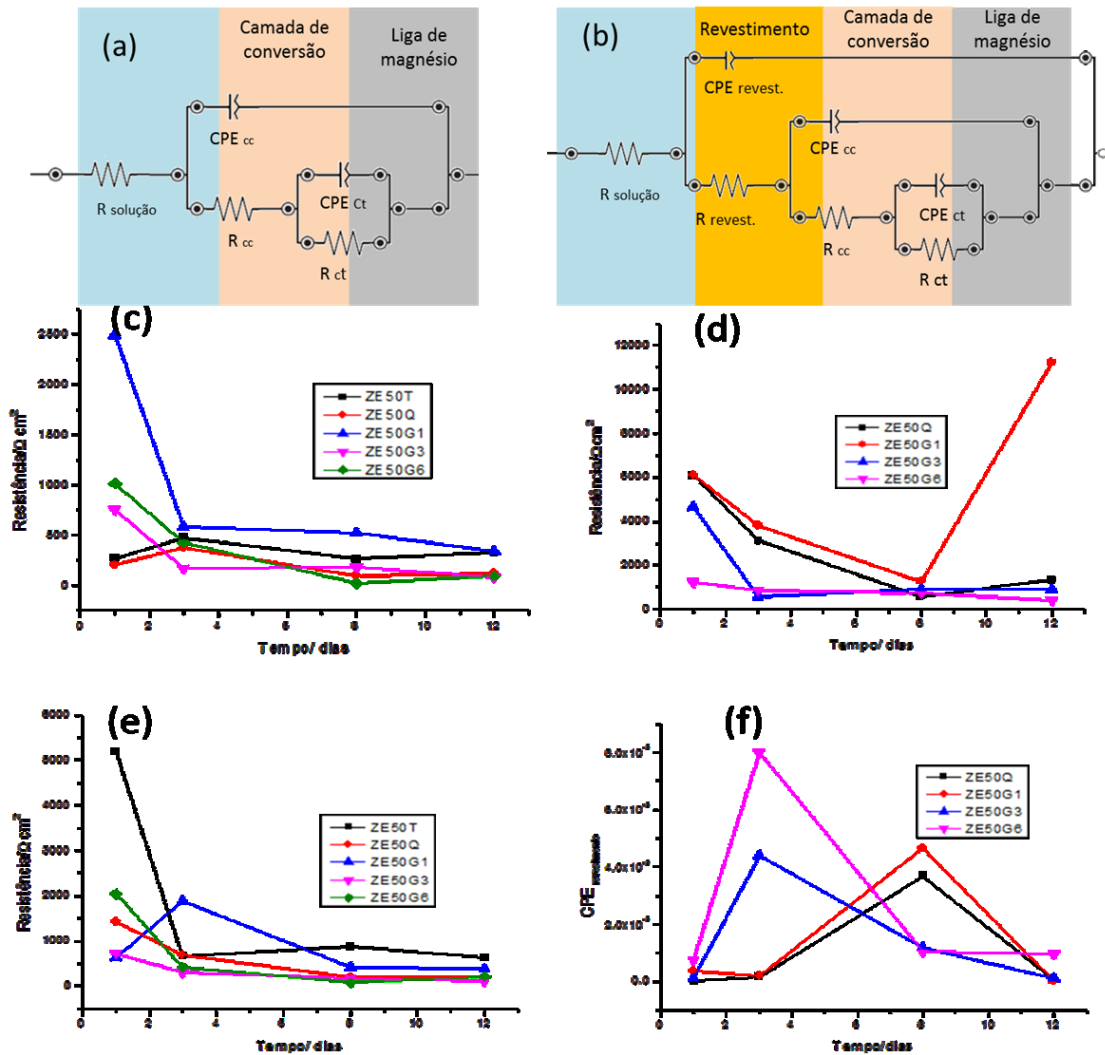
Fonte: elaborada pela própria autora desta tese.

Pode-se observar na Figura 43a que as amostras ZE50G1 e ZE50Q apresentam a maior impedância em toda a faixa de frequência, atingindo impedâncias na ordem de  $10^{3,8} \Omega \text{ cm}^2$  em baixas frequências. Após doze dias de exposição, essas amostras ainda apresentam impedâncias nesta ordem de magnitude, em baixas frequências, proporcionando a melhor proteção contra corrosão entre as amostras testadas. Este valor de impedância está de acordo com alguns estudos para revestimentos de quitosana em magnésio puro e outras ligas, em soluções que simulam fluidos corporais (FEKRY et al., 2014; JIANG et al., 2016; TIYYAGURA et al., 2016).

Os espectros de impedância da Figura 43 foram ajustados utilizando os modelos de circuito mostrados na Figura 44a e 44b. Os resultados obtidos para a resistência do revestimento de quitosana ( $R_{\text{revest.}}$ ), para a camada de conversão ( $R_{\text{cc}}$ ), para o processo de transferência de carga ( $R_{\text{ct}}$ ) e capacitância do revestimento de quitosana ( $\text{CPE}_{\text{revest.}}$ ) são mostrados nas Figuras 44c a 44f.

Figura 44 – Circuito equivalente usado para ajustar os dados de EIS de ZE50T. (b) Circuito equivalente usado para ajustar os dados EIS das amostras ZE50Q, ZE50QG1, ZE50QG3 e ZE50QG6. Gráficos da resistência e parâmetro CPE versus o tempo de exposição para (c)  $R_{\text{cc}}$ , (d)  $R_{\text{revest.}}$ , (e)  $R_{\text{ct}}$  e (f)  $\text{CPE}_{\text{revest.}}$ .



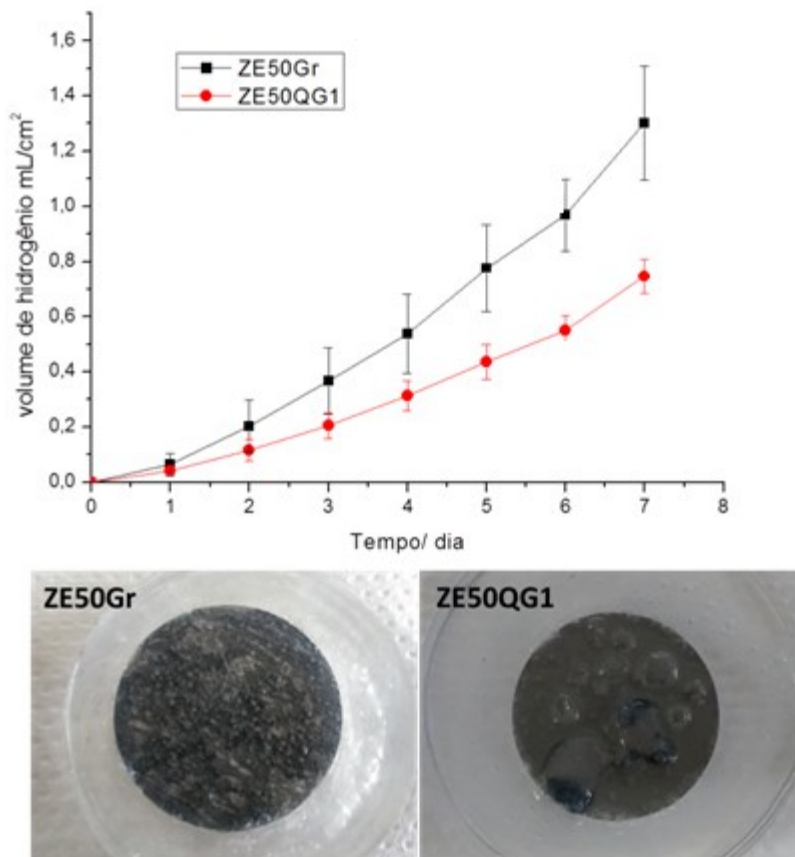


Fonte: elaborada pela própria autora desta tese.

Verifica-se um decréscimo dos valores de resistência da camada de conversão ( $R_{cc}$ ) com o aumento do tempo de imersão, os produtos de corrosão podem ter precipitado sobre a superfície da liga, bloqueando os poros do filme de hidróxido. Os valores de capacitância ( $CPE_{revest.}$ ) tiveram um aumento, podendo ser atribuído ao espessamento da camada de hidróxido, ou ao aumento da porosidade da camada (relacionada ao aumento da área). Os valores de  $R_{ct}$  (Figura 44e) apresentaram um rápido decréscimo no primeiro dia, permanecendo mais ou menos constante no final dos 12 dias. Através da Figura 44d observa-se que para as amostras ZE50Q e ZE50QG1, quando o parâmetro de  $R_{revest.}$  mostra um ligeiro decréscimo dos valores, um ligeiro aumento do parâmetro  $CPE_{revest.}$  (Figura 44f) é verificado. Já para as outras amostras com o passar do tempo o valor da resistência do revestimento permanece praticamente constante. E assim, como na liga AZ31, no final de 12 dias de imersão, a amostra ZE50QG1 mostrou uma maior resistência a corrosão.

A fim de medir a taxa de corrosão da amostra que apresentou melhor proteção contra a corrosão (ZE50QG1) foi feita o ensaio de evolução de hidrogênio, mostrado na Figura 45.

Figura 45 – Gráfico da evolução de hidrogênio versus tempo de exposição das amostras ZE50Gr e ZE50QG1 e foto das amostras após 7 dias de exposição na solução de Hank.



Fonte: elaborada pela própria autora desta tese.

Observa-se através da Figura 45 que a amostra ZE50Gr mostrou uma evolução de hidrogênio de  $0,06 \text{ mL cm}^{-2} \text{ dia}^{-1}$ , enquanto a amostra revestida ZE50QG1 apresentou uma evolução de hidrogênio de  $0,04 \text{ mL cm}^{-2} \text{ dia}^{-1}$ .

Apesar da taxa de corrosão das duas amostras não revelar uma grande diferença entre si, pode-se observar pela imagem na Figura 45 que a amostra ZE50Gr foi mais corroída, sugerindo que a amostra com o revestimento a ZE50QG1 obteve a melhor proteção contra corrosão. Observa-se ainda na imagem da amostra ZE50QG1, na figura 45, que após o ensaio observaram-se algumas bolhas em sua superfície, sugerindo que a adesão do revestimento na liga ZE50 pode não ter sido eficiente.

Ao comparar os resultados da liga AZ31 com a liga ZE50 observou-se que a utilização do mesmo revestimento não apresentou uma proteção eficiente contra a corrosão como oferecido pela liga AZ31. A Tabela 17 resume os dados de evolução de hidrogênio e taxa de corrosão das duas ligas estudadas neste trabalho.

Tabela 17 – Tabela comparativa do volume de hidrogênio liberado e taxa de corrosão das amostras estudadas.

Amostras	mL cm <sup>-2</sup> dia <sup>-1</sup>	Taxa de corrosão (mm a <sup>-1</sup> )
<b>AZ31Gr</b>	3	6,8
<b>AZ31QG1</b>	0,02	0,04
<b>ZE50Gr</b>	0,06	0,15
<b>ZE50QG1</b>	0,04	0,1

Fonte: elaborada pela própria autora desta tese.

Os dados da Tabela 17 podem reforçar a hipótese anterior que a adesão do revestimento estudado neste trabalho, quando utilizado na liga ZE50, não foi eficiente. Contudo, pode-se observar que a liga ZE50 sem o revestimento apresentou uma menor taxa de corrosão de aproximadamente 40 vezes, comparado com a liga AZ31. Jamesh et al. (2011), observaram que o aumento da concentração de zinco e terras raras como elemento de liga pode diminuir a taxa da corrosão pois, a alta concentração de zinco favorece a precipitação de CaCO<sub>3</sub>. E de fato pode-se observar durante a realização do ensaio de evolução de hidrogênio, no início uma rápida formação de bolhas e após algumas horas a solução fica turva e já se observa precipitados sob a superfície da liga ZE50Gr.

#### 4.2.6 Conclusões preliminares da liga ZE50

O mesmo tratamento básico com NaOH utilizado na liga AZ31 não apresentou a mesma eficiência de proteção contra a corrosão na liga ZE50. Possivelmente, a diferença na microestrutura da liga ZE50 seja responsável por tal diferença. São indispensáveis mais análises de microestrutura para afirmar tal hipótese. Contudo, o tratamento proporcionou a barreira necessária para a utilização da quitosana como revestimento, porém, são necessários ajustes para uma maior eficiência de proteção.

Em relação ao revestimento de quitosana com genipin, as mesmas conclusões da liga AZ31 puderam ser observadas para a liga ZE50. O aumento do grau de reticulação favoreceu

a melhor eficiência de proteção contra a corrosão na solução de NaCl 3,5%. Contudo, quando se modificou o meio corrosivo para a solução de Hank pode-se observar que existe um grau máximo de reticulação. Apesar da coerência dos resultados na liga ZE50 em relação à reticulação da quitosana com genipin, observou-se que a maioria dos resultados desta liga foram inferiores quando comparados com a AZ31. A principal causa para este fato pode ser a baixa adesão dos revestimentos na liga ZE50.

## 5 CONCLUSÃO

O tratamento básico com NaOH utilizado na liga AZ31 não apresentou a mesma eficiência de proteção contra a corrosão na liga ZE50. Possivelmente, a diferença na microestrutura da liga ZE50 são as responsáveis por tal diferença.

A técnica de dip-coating utilizada como método de obtenção dos revestimentos nas ligas estudadas mostrou-se eficiente.

A reticulação da quitosana com genipin apresentou um papel importante na eficiência de proteção contra a corrosão das ligas estudadas neste trabalho.

Os revestimentos de quitosana com maior concentração de genipin (AZ31QG6 e ZE50QG6) apresentaram a melhor proteção contra corrosão quando utilizada na solução de 3,5% de NaCl.

Na amostra AZ31QG6, após dezessete dias de exposição em solução de NaCl 3,5%, o valor da impedância máxima ( $Z_{\text{máx}}$ ) foi de  $10^6 \Omega \text{ cm}^2$ , valor semelhante ao encontrado na literatura em ligas de magnésio. A amostra ZE50QG6 destacou-se por apresentar maior impedância ( $Z_{\text{máx}}$ ) na ordem de  $10^{3,4} \Omega \text{ cm}^2$  a partir do primeiro dia até o final de 12 dias onde ocorreu um pequeno decréscimo da impedância máxima. A impedância da amostra ZE50QG6 mostrou-se 2,5 vezes maior que o da amostra não reticulada (ZE50Q), no final de 12 dias.

Porém, ao trocar o meio corrosivo para a solução de Hank observou-se que existe um grau máximo de reticulação para as duas ligas estudadas. As amostras que ofereceram melhor proteção contra a corrosão foram a AZ31QG1 e a ZE50QG1, as quais apresentam menor grau de reticulação. Na amostra AZ31QG1 o valor do ensaio de evolução de hidrogênio foi de  $0,02 \text{ mL cm}^{-2} \text{ dia}^{-1}$ , na amostra ZE50QG1 foi de  $0,04 \text{ mL cm}^{-2} \text{ dia}^{-1}$ , estando bem perto do valor tolerado de liberação de gás hidrogênio no corpo humano de  $0,01 \text{ mL cm}^{-2} \text{ dia}^{-1}$ .

A utilização do mesmo revestimento de quitosana, nas mesmas concentrações de genipin, nas duas ligas estudadas, demonstrou boa eficiência de proteção contra a corrosão. Contudo, a liga ZE50 mostrou a maioria dos resultados inferiores quando comparados com a liga AZ31. A principal causa para este fato pode ser a baixa adesão dos revestimentos na liga ZE50.

Portanto, constata-se que a reticulação da quitosana é um fator determinante para a eficiência da proteção contra a corrosão das ligas estudadas. A melhor proteção contra a corrosão será determinado pelo grau de reticulação do revestimento, pelo meio corrosivo e o tipo de liga (AZ31 ou ZE50) a ser utilizado.

## 5.1. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A fim de complementar o estudo aqui desenvolvido, seria interessante trabalhar alguns pontos:

- Otimizar o tratamento básico com NaOH 2 mol L<sup>-1</sup> para a liga AZ31 e a liga ZE50;
- Variar as concentrações das soluções de quitosana juntamente com as concentrações de genipin, a fim de avaliar o comportamento de outras reticulações nas ligas estudadas.
- Avaliar as características mecânicas dos filmes estudados.
- Analisar o comportamento térmico dos filmes de quitosana reticulados com genipin através de ensaios como análise dinâmico-mecânico (DMA).
- Análises de microestruturas das ligas AZ31 e ZE50 como o SEM-EDS e XPS, para avaliar a presença de compostos intermediários. A precipitação dos elementos de liga e a possível criação de camadas na superfície da liga, compostas pelos produtos de corrosão, precisam ser mais bem explicados, bem como sua influência no processo da corrosão.
- Ensaio de corrosão com parafusos de ligas de magnésio, a fim de analisar o comportamento corrosivo dos revestimentos estudados nesta tese.
- Testes *in vitro* das amostras com melhor resultado de proteção contra corrosão.
- Avaliar outros reticulantes para a quitosana como diácidos e sais de bário ou cálcio.
- Analisar o efeito da reticulação na proteção anticorrosiva de outros polissacarídeos como a pectina, alginato e a quitosana modificada.

## REFERÊNCIAS

- ABATTI G.P., PIRES A.T.N., SPINELLI A., SCHARNAGL N., CONCEIÇÃO T.F., **Conversion coating on magnesium alloy sheet (AZ31) by vanillic acid treatment: Preparation, characterization and corrosion behavior**, J. Alloys Compd. 738, 2018, 224–232. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.12.115>
- AGHION, E. E.; ARNON, A.; ATAR, D.; SEGAL, G. **Biodegradable magnesium alloys and uses thereof, Patent, International Application No.: PCT/IL2007/000520**. (China) 2007.
- ALAM, M.E., HAN, S., NGUYEN, Q. B., HAMOUDA, A. M. S., GUPTA, M. **Development of new magnesium based alloys and their Journal of Alloys and Compounds**, 509, p. 8522–8529, 2011.
- ANYANWU, I.A.; GOKAN, Y.; SUZUKI, A.; KAMADO, S.; KOJIMA, Y.; TAKEDA, S.; ISHIDA, T. “**Effect of substituting cerium-rich misch metal with lanthanum on high temperature properties of die-cast Mg–Zn–Al–Ca–RE alloys**”, Materials Science and Engineering A, 380, p. 93–99, 2004.
- APPLICATION NOTE CORR-4. **Electrochemistry and corrosion overview and techniques**. EG&G – Princeton Applied Research, Princeton, 1987.
- ASA, N. H. (2007). " **1950: The metal is magnesium, the car is the Beetle.**" 02/11/2007, from [online] Disponível em: <http://www.hydro.com/en/About-Hydro/Our-history/1946---1977/1950-The-metal-is-magnesium-the-car-is-the-Beetle/>. Acesso: 29 maio 2019.
- ASSOCIATION, I. M. (2018). “**Magnesium – Physical Properties.**” International Magnesium Association, Disponível em: <http://www.intlmag.org/physical.html>. Acesso: 29 novembro 2018.
- ATRENS, A.; SONG G.; LIU M., SHI Z.; CAO F., M. S. DARGUSCH. "**Review of recent developments in the field of magnesium corrosion.**" Advanced Engineering Materials, 17, p. 400-453, 2015.
- AUTOMOTIVE IQ. **Corrosion protection for car parts and safety**. Disponível em: <https://www.automotive-iq.com/car-body-and-materials/articles/corrosion-protection-car-parts-and-safety> Acesso em 15 de maio de 2019.
- BAI K.; ZHANG, Y.; FU, Z.; ZHANG, C.; CUI, X.; MENG, E.; GUAN, S.; HU, J. **Fabrication of chitosan/magnesium phosphate composite coating and the in vitro degradation properties of coated magnesium alloy**, Mater. Lett., 73, p. 59–61, 2012.
- BARTAK, D. E.; LEMIEUX, B. E.; WOOLSEY, E. R. in US5470664, United States Patent Office, USA, 1995.
- BARTEX, S. L. T. **Influência do superaquecimento na formação de fases de uma liga de magnésio contendo elemento terras raras**. Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012.

BERGER, J.; REIST, M.; MAYER, J. M.; FELT, O. **Structure and interactions in covalently and ionically crosslinked chitosan hydrogels for biomedical applications.** European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics, 57, p. 19-34, 2004.

BISPO, V. M. **Controle do Comportamento de Fases de Géis Termossensíveis de Hidroxipropil Celulose.** Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo horizonte, 2004.

BLAWERT, C.; FECHNER, D.; HÖCHER, D.; HEITMAN, V.; DIETZEL, W., et al. **Magnesium secondary alloys: Alloy design for magnesium with improved tolerance limits against impurities.** Corrosion Science, 52, p. 2452-2468, 2010.

BUTLER, M. F.; PUDNEY, P. D. A. **Mechanism and kinetics of the crosslinking reaction between biopolymers containing primary amine groups and genipin.** Journal of polymerscience part a-polymer chemistry, 41, p. 3941-3953, 2003.

CAO, F.; SONG, G.-L.; ATRENS, A. Corrosion and Passivation of Magnesium Alloys. **Corrosion Science**, v. 111, p. 835–845, 2016. Elsevier Ltd. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0010938X16302621>>.

CAVALHEIRO, E.T.G.; FILHO, S.P.C.; SANTOS, J.E.; SOARES, J.P.; DOCKAL, E.R. Caracterização de quitosanas comerciais de diferentes origens. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, 13, 242-249, 2003.

CARNEIRO, J.; TEDIM, .; FERREIRA CARNEIRO, M. G. S. **Chitosan as a smart coating for corrosion protection of aluminum alloy 2024: A review** , Progress in Organic Coatings, 89,p. 348–356, 2015.

CETESB. **Síntese dos principais acidentes atendidos pela CETESB.** Disponível em: <<https://cetesb.sp.gov.br/emergencias-quimicas/tipos-de-acidentes/dutos/principais-acidentes/>> Acesso em: 28 de maio de 2019.

CHANG S.H., WU S.K., KIMURA H.. **Martensitic transformation of annealed Ti50Ni25Cu25 melt-spun ribbons**, Materials Science and Engineering A, 476, p. 316–321, 2008.

CHANG, J. W.; GUO, X. W.; FU, P. H.; PENG, L. M.; DING, W. J. Trans. Nonferrous Met. Soc. China, 17, p. 1152-1157, 2007.

CHEN, H.; OUYANGO, W.; JONES, M.; MARTONI, C.; HAQUE, T.; COHEN, R.; PRAKASH, S. **Genipin cross-linked alginate-chitosan microcapsules: membrane characterization and optimization of cross-linking reaction.** Biomacromolecules, 7, p. 2091-2098, 2006.

CHEN, J., SONG, Y., SHAN, D., & HAN, E. H. **Study of the in situ growth mechanism of Mg-Al hydrotalcite conversion film on AZ31 magnesium alloy.** Corrosion Science, 63, 148–158, 2012. <http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2012.05.022>.



CHETOUANI, A.; MEDJAHED, K.; BENABADJI, K. E.; HAMMOUTI, B. **Poly(4-vinylpyridine isopentyl bromide) as inhibitor for corrosion of pure iron in molar sulphuric acid**. *Progress in Organic Coatings*, 46, p. 312-316, 2003.

CHIONO V., PULIERI E., VOZZI G., CIARDELLI G., AHLUWALIA A., GIUSTI P., **Genipin-crosslinked chitosan/gelatin blends for biomedical applications**, *J. Mater. Sci.: Mater. Med.* 19, 889-898, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10856-007-3212-5>

CONCEICAO, T. F. D. A.; SCHARNAGL, N.; DIETZEL, W.; KAINER, K. U. **Corrosion protection of magnesium AZ31 alloy using poly(ether imide) [PEI] coatings prepared by the dip coating method: Influence of solvent and substrate pre-treatment**. *Corrosion Science*, 53, p. 338–346, 2011.

CONCEICAO, T. F.; SCHARNAGL, N.; BLAWERT, C.; DIETZEL, W.; KAINER, K. U. **Corrosion protection of magnesium alloy AZ31 sheets by spin coating process with poly(ether imide) [PEI]**. *Corrosion Science*, 52, p. 2066–2079, 2010.

COSTA J. R. E. S.; MANSUR H. S. **Preparação e caracterização de blendas de quitosana/poli (álcool vinílico) reticuladas quimicamente com glutaraldeído para aplicação em engenharia de tecido**. *Química Nova*, 31, p. 1460-1466, 2008.

CUI L., LIU H., ZHANG W., HAN Z., DENG M. XU, ZENG R., LI S., WANG Z.. **Corrosion resistance of a superhydrophobic micro-arc oxidation coating on Mg-4Li-1Ca alloy**. *Journal of Materials Science & Technology*, 33, p. 1263-1271, 2017.

CUI, L., JI, X., NA, L., ZENG, R., ZOU, Y., & LI, S.. **In vitro corrosion resistance and antibacterial properties of layer-by-layer assembled chitosan/poly-L-glutamic acid coating on AZ31 magnesium alloys**. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 27, 1081–1086. 2017.

DANG N., WEI Y. H. , HOU L. F, LI Y. G., GUO C. L. **Investigation of the inhibition effect of the environmentally friendly inhibitor sodium alginate on magnesium alloy in sodium chloride solution**, *Materials and Corrosion*, 66, p. 1354-1362, 2015.

DAVIES, G. **Magnesium. Materials for automotive bodies**, Elsevier, G. London, p. 91, 158, 159, 2003.

DAVIS, J. R. **Corrosion: Understanding the basics**. ASM International, Materials Park, 2000.

DHARMANANDA, S. **"Gardenia: Key herb for dispelling dampness and heat via the triple burner"**, Institute for Traditional Medicine, Portland, Oregon, 2018. Disponível em: <<http://www.itmonline.org/arts/gardenia.htm>>. Acesso: 28 maio 2019.

DHAWAN, SINHA, SINGLA K., e V. **Evaluation of Mucoadhesive Properties of Chitosan Microspheres Prepared by Different Methods**. University Institute of Pharmaceutical Sciences, India, Panjab University, Chandigarh, 2004.

EBC. **Itália identifica 19 dos mortos em desabamento de ponte em genova.** Disponível em: <<http://agenciabrasil.ebc.com.br/internacional/noticia/2018-08/italia-identifica-19-dos-mortos-em-desabamento-de-ponte-em-genova>> Acesso em: 28 de maio de 2019.

ELEKTRON, M. (2018). “**Service & Innovation in Magnesium.**” Disponível em: <http://www.magnesium-elektron.com/aboutmagnesium.asp?ID=1>. Acesso: 28 maio 2019.  
ELEMENTS, W. “**Magnesium**”. Disponível em: <<http://www.webelements.com/webelements/elements/text/Mg/index.html>>. Acesso: 28 maio 2019.

EL-HADDAD, M. N.. **Chitosan as a green inhibitor for copper corrosion in acidic medium.** International Journal of Biological Macromolecules, 55, 142–149, 2013.

ESMAILY, M., SVENSSON, J. E., FAJARDO, S., BIRBILIS, N., FRANKEL, G. S. et al. **Fundamentals and advances in magnesium alloy corrosion.** Progress in Materials Science, 89, p. 92-193, 2017.

FARES M.M., MAAYTA A.K., AL-QUDAHI M.M., **Pectin as promising green corrosion inhibitor of aluminum in hydrochloric acid solution,** Corros. Sci. 60, 2012, 112–117. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2012.04.002>

FARROKHI-RAD M., SHAHRABI T., MAHMOODI S., KHANMHAMMADI S., **Electrophoretic deposition of hydroxyapatite-chitosan-CNTs nanocomposite coatings,** Ceram. Int. 43(5), 4663–4669, 2017 Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.12.139>

FEKRY A.M., GHONEIM A.A., A. M. A. **Electrochemical impedance spectroscopy of chitosan coated magnesium alloys in a synthetic sweat medium.** Surface & Coatings Technology, 238, p. 126–132, 2014.

FERGUSON, W.G.; LIU, W. ROSS, P.; MACCULLOCH, J. in Corrosion & Prevention-2000, **Australasian Corrosion Association,** Australasian Corrosion Centre, Auckland, 2000.

FERRI, T. V., FIGUEIREDO, A. P., FERREIRA, C.R.F, Hormaza, C.W, Santos, C.A, SPIM, J.A. “**Mechanical properties as a function of microstructure in the new Mg–Al–Ca–La alloy solidified under different conditions**”. Materials Science and Engineering A, 527, p. 4624–4632, 2010.

FIGUEIREDO, A. P. **Análise da solidificação de ligas de Magnésio para aplicação na fabricação de motores.** Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2008.

FINK R., O. F., SCHORNDORF (2003). Die Casting Magnesium. Weinheim, WILEY- VCH Verlag GmbH & Co. KG aA. FLORY, P. J. **Principles of Polymer Chemistry.** Cornell University Press, Ithaca, 1953.

GAO J. H, S. K.; GUAN, Z.W.; REN, Y. F.; SUN, S. J.; ZHU, B. W. **Homogeneous corrosion of high pressure torsion treated Mg–Zn–Ca alloy in simulated body fluid.** Mater.Lett., 65, p. 691-693, 2011.

GEETHANJALI R., SABIRNEEZA A. A. F., SUBHASHINI S. **Water-Soluble and Biodegradable Pectin-Grafted Polyacrylamide and Pectin-Grafted Polyacrylic Acid: Electrochemical Investigation of Corrosion-Inhibition Behaviour on Mild Steel in 3.5% NaCl Media**, Indian Journal of Materials Science, p. 1-9, 2014. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1155/2014/356075>

GENTIL, V. **Corrosão**, Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 5 Ed., 2007.

GLOBO. **Grade cede, e torcedores do São Paulo caem no fosso do Morumbi**. Disponível em: <http://globoesporte.globo.com/futebol/times/sao-paulo/noticia/2016/05/grade-cede-e-torcedores-do-sao-paulo-caem-no-fosso-do-morumbi.html>> Acesso em: 28 de maio de 2019.

GRASSINO A. N., HALAMBEK J., DJAKOVI S., BRNCIC S. R., DENT M., GRABARIC Z.. **Utilization of tomato peel waste from canning factory as a potential source for pectin production and application as tin corrosion inhibitor**, Food Hydrocolloids, 52, 265-274, 2016.

GRAY J. E., LUAN B. **Protective coatings on magnesium and its alloys – a critical review**. J. Alloys Compd., 336, p. 88–113, 2002.

GRÜNEWALD, T. A.; RENNHOFFER, H.; HESSE, B. **Magnesium from bioresorbable implants**: Distribution and impact on the nano- and mineral structure of bone. Biomaterials, 76, p. 250–260, 2016.

GU X.N, Y.F. ZHENG, Q.X. LAN, Y. CHENG, Z.X. ZHANG, T.F. XI, D.Y. Zhang, **Surface modification of an Mg-1Ca alloy to slow down its biocorrosion by chitosan**, Biomed. Mater.,4, p. 044109, 2009.

GUAN, Y., XIA, Y., LI, G. **Growth mechanism and corrosion behavior of ceramic coatings on aluminum produced by autocontrol AC pulse PEO**. China, 2008.

GUO, X. W.; CHANG, W. J.; HE, S. M.; DING, W. J.; WANG, X. **Electrochim.Acta**, 52, p.2570-2579, 2007.

HAHN, BYUNG-DONG, et al. "**Aerosol deposition of hydroxyapatite–chitosan composite coatings on biodegradable magnesium alloy**." Surface and Coatings Technology, 205, p.3112-3118, 2011.

HASSANNEJAD H., MOGHADDASI M., SAEBNOORI E., BABOUKANI A.R., **Microstructure, deposition mechanism and corrosion behavior of nanostructured cerium oxide conversion coating modified with chitosan on AA2024 aluminum alloy**, J. Alloys Compd. 725, 968–975, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.07.253>>

HAUDE, M.; INCE, H.; ABIZAID, A.; TOELG, R.; LEMOS, P. A.; VON BIRGELEN, C.; CHRISTIANSEN, E. H.; WIJNS, W.; NEUMANN, F. J.; KAISER, C. EECKHOUT, E.; LIM, S. T.; ESCANED, J., GARCIA-GARCIA, H. M.; WAKSMAN, R. **Safety and performance of the second-generation drug-eluting absorbable metal scaffold in patients**

**with de-novo coronary artery lesions (BIOSOLVE-II): 6 month results of a prospective, multicentre, non-randomised, first-in-man trial.** *The Lancet*, 387, p. 31–39, 2016.

HEISE S., HÖHLINGER M., HERNÁNDEZ Y.T., PALACIO J.J.P., ORTIZ J.A.R., WAGENER V., BOCCACCINI A.R., **Electrophoretic deposition and characterization of chitosan/bioactive glass composite coatings on Mg alloy substrates**, *Electrochim. Acta*, 232, 2017, 456–464. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.02.081>

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

HERNANDEZ-ALVARADO, L. A.; HERNANDEZ, L. S.; LOMELÍ, M. A.; et al. **Phytic acid coating on Mg-based materials for biodegradable temporary endoprosthetic applications.** *Journal of Alloys and Compounds*, 664, p. 609–618, 2016.

HEUBLEIN, B.; ROHDE, R.; KAESE, V.; NIEMEYER, M.; HARTUNG, W.; HAVERICH, A. **“Biocorrosion of magnesium alloys: a new principle in cardio vascular implant technology?”** *Heart*, 89, 651–656, 2003.

HORT, N., HUANG, Y., FECHNER, D., STÖRMER, M., BLAWERT, C., et. al., **Magnesium alloys as implant materials – Principles of property design for Mg-RE alloys.** *Acta Biomaterialia*, 6, p. 1714-1725, 2010.

HOSSEINI, M. HAMDY MAKHLOUF, A. S. (Ed.), **Industrial Applications for Intelligent Polymers and Coatings**, Germany, Springer, 2016, ISBN: 978-3-319-26891-0, doi:10.1007/978-3-319-26893-4.

HUAN, Z. G. ; LEEFLANG, M. A.; ZHOU, J. FRATILA-APACHITEI, L. E.; DUSZCZYK, J. **In vitro degradation behavior and cytocompatibility of Mg-Zn-Zr alloys.** *J Mater Sci: Mater Med*, 21, p. 2623-2635, 2010.

ISHIZAKI, T.; SHIGEMATSU, I.; SAITO, N. **Anticorrosive magnesium phosphate coating on AZ31 magnesium alloy.** *Surface and Coatings Technology*, 203, p. 2288–2291, 2009.

JACOBS J. J.; GILBERT J. L.; URBAN, R. M. **“Corrosion of metal orthopaedic implants.”** *J Bone Joint Surg*, 80, p. 268–282, 1998.

JAMESH M., KUMAR S., NARAYANAN T.S.N. S. **Corrosion behavior of commercially pure Mg and ZM21 Mg alloy in Ringer’s solution – Long term evaluation by EIS,** *Corrosion Science*, 53, , p. 645-654, 2011.

JAYARAJ, J., AMRUTH RAJ, S., SRINIVASAN, A., ANANTHAKUMAR, S., PILLAI, U. T. S., DHAIPULE, N. G. K., & MUDALI, U. K.. **Composite magnesium phosphate coatings for improved corrosion resistance of magnesium AZ31 alloy.** *Corrosion Science*, 113, 104–115, 2016.

Jeong H., Cho J., **Characterization of films fabricated on AZ31 magnesium alloy by heat treatment and immersion methods,** *Surface and Coatings Technology*, 354, p. 342-350, 2018.

JIA Z., P. XIONG, Y. SHI, W. ZHOU, Y. CHENG, Y. ZHENG, T. XI, S. WEI, **Inhibitor encapsulated, self-healable and cytocompatible chitosan multilayer coating on biodegradable Mg alloy: a pH-responsive design**, *J. Mater. Chem. B*, 4, p. 2498–2511, 2016.

JIAN, S. Y.; CHU, Y. R.; LIN, C. S. **Permanganate conversion coating on AZ31 magnesium alloys with enhanced corrosion resistance**. *Corrosion Science*, 93, p. 301–309, 2015.

JIANG J. P., HOU R., CHEN C., SUN L., DONGD S., PAN J., LIN C., **Controllable degradation of medical magnesium by electrodeposited composite films of mussel adhesive protein (Mefp-1) and chitosan**. *Journal of Colloid and Interface Science*, 478, p. 246–255, 2016.

JIANG, X.; GUO, R.; JIANG, S. **Microstructure and corrosion resistance of Ce-V conversion coating on AZ31 magnesium alloy**. *Applied Surface Science*, 341, p. 166–174, 2015.

JIN, J, M SONG, e D J HOURSTON. **Novel Chitosan-Based Films Cross-Linked by Genipin with Improved Physical Properties**. *Biomacromolecules*, p. 162-168, 2004.

JOLM, F. M.; WILLIAM F. S.; PETER, E.'SOBOL, K. D. **Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy**, Perkin-Elmer Corporation, October 1992.

JUGOWIEC D., ŁUKASZCZYK A., CIENIEK Ł., KOWALSKI K., RUMIAN Ł., PIETRYGA K., MOSKALEWICZ T., **Influence of the electrophoretic deposition route on the microstructure and properties of nano-hydroxyapatite/chitosan coatings on the Ti-13Nb-13Zr alloy**, *Surf. Coat. Technol.* 324, 64–79, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.05.056>

KAINER, K. U. **Magnesium – Alloys and Technology**, Edited by Magnesium, 2003.  
KIRKLAND, N.T. "Magnesium biomaterials: past, present and future." *Corrosion Engineering, Science and Technology*, 47 p. 322-328, 2012.

KUMAR, D. S.; SASANKA, C. T.; RAVINDRA, K.; SUMAN, K. N. S. **Magnesium and Its Alloys in Automotive Applications– A Review**. *American Journal of Materials Science and Technology*, 4 p. 12-30, 2015.

KUO, J.L., SUGIYAMA, S., HSIANG, S.H., YANAGIMOTO, J. **Investigating the characteristics of AZ61 Magnesium alloy on the hot and semi-solid compression test**. *Int J Adv Manuf Technol*, 29, p. 670–677, 2006.

KUO, Y. C, LIN, C. Y. **Effect of genipin-crosslinked chitin-chitosan scaffolds with hydroxyapatite modifications on the cultivation of bovine knee chondrocytes**. *Biotechnology and bioengineering*, 95, p. 132-144, 2006.

LAMBERT, J. B. **Introduction to organic spectroscopy**. New York: Macmillan, 1987.

LI N., ZHENG Y., **Novel Magnesium Alloys Developed for Biomedical Application: A Review**, 6, p. 489-502, 2013.

LI, L. Y., CUI, L. Y., ZENG, R. C., LI S. Q., CHEN X. B., ZHENG Y., KANNAN M. B. (2018) **Advances in functionalized polymer coatings on biodegradable magnesium alloys – A review**, 79, p. 23-36. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2018.08.030>.

LIMA S. I. **Quitosanas e Quitosanas Química e Morfologicamente Modificadas com Anidrido Succínico-Propriedades, Adsorção e Termoquímica**. Tese de doutorado, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, (2005).

LIU, H., YAO F., ZHOU Y., YAO K., MEI D., CUI L., CAO Y. **Porous poly(DL-lactic acid) modified chitosan-gelatin scaffolds for tissue engineering**. Journal of BiomaterialApplications, v. 19, p. 303-322, 2005.

LORENZI, S., PASTORE, T., BELLEZZE, T., FRATESI, R. **Cathodic protection modelling of a propeller shaft**. Corrosion Science, 108, p. 36–46, 2016.

LUCKACHAN, G. E., & MITTAL, V.. **Anti-corrosion behavior of layer by layer coatings of cross-linked chitosan and poly(vinyl butyral) on carbon steel**. Cellulose, 22, 3275–3290, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s10570-015-0711-2>>

LYON S.B., BINGHAM R., MILLS D.J. **Advances in corrosion protection by organic coatings: What we know and what we would like to know**, 102, , p. 2-7, 2017.

MAKAR, G. L.; KRUGER, J. **“Corrosion of magnesim.”**International Materials Reviews, 38, 1993.

MAKHLOUF H., A.S.; TIGINYANU, I. (Ed.), **Nanocoatings and Ultra Thin-Films: Technologies and applications**, Cambridge, UK, Woodhead Publishing Limited, 2011, ISBN: 978-1-84569-812-6, p. 428.

MARCONI, W.; BENVENUTI, F.; PIOZZI, A. **Covalent bonding of heparin to a vinyl copolymer for biomedical applications**.Biomaterials, 18, p. 885, 1997.

MI, F. L., SUNG, H. W., SHYU, S. S. **Synthesis and characterization of a novel chitosan based network prepared using naturally occurring crosslinker**. Journal of Polymer Science:Part A: Polymer Chemistry, 38, p. 2804–2814, 2000.

MONTEMOR, M. F. **Hybrid nanocontainer-based smart self-healing composite coatings for the protection of metallic assets**, Smart Composite Coatings and Membranes. Woodhead, Cambridge, p. 183–209, 2016.

MONTEMOR, M.F.; FERREIRA, M.G.S. **Electrochemical study of modified bis-[triethoxysilylpropyl] tetrasulfide silane films applied on the AZ31 Mg alloy** Electrochimica Acta, 52, p. 7486 – 7495, 2007.

Mordique, B.L.; Ebert, T. **“Magnesium Properties – applications – potential”**. Materials Science and Engineering A, 302, p. 37-45, 2001.

MOULDER, J. F., STICKLE, F. W., SOBOL, P. E., & BOMBEN, K. D. **Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy**. Perkin-Elmer Corporation, 1992.

MUSTAFA K. K. . **Magnesium and its alloys applications in automotive industry.** Int J Adv Manuf Technol , 39: 851–865, 2008 Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s00170-007-1279-2>>

MUZZARELLI R. A. A. **Genipin-crosslinked chitosan hydrogels as biomedical and pharmaceutical aids.** Carbohydrate Polymers, 77,p. 1-9, 2009.

NACE, **International measures of prevention, application, and economics of corrosion technologies study.** (2016).

NAGEL SJ, STOKDIJKM, ROZINGPM. “**Stress shield in gnd bone resorpt ion in should erarth roplasty.**” J Shoulder Elbow Surg, 12, p. 35–39, 2003.

NAN Z. Y., ISHIHARA S., GOSHIMA T.; International Journal of Fatigue, 30, p. 1181–1188, 2008.

NOVÁK, P. **Anodic Protection.** Shreir’s Corrosion, 4, p. 2857, 2010.

NUNES, C., MARICATO, E., CUNHA, A., NUNES, A., SILVA, J. A. L., & COIMBRA, M. A. **Chitosank–caffeic acid–genipin films presenting enhanced antioxidant activity and stability in acidic media.** Carbohydrate Polymers, 91, 236–243, 2013.

NUNES, C., MARICATO, E., CUNHA, A., ROCHA, M. A. M., SANTOS, S., FERREIRA, P., et al. **Chitosan-genipin film, a sustainable methodology for wine preservation.** Green Chemistry, 18, 5331–5341, 2016.

NUNES, L. P.; LOBO, A. C. O. **Pintura Industrial na Proteção Anticorrosiva.** Rio de Janeiro: Interciência: Petrobrás, 2007.

NWAOGU U. C., BLAWERT C., SCHARNAGL N., DIETZEL W., KAINER K. U. **Effects of inorganic acid pickling on the corrosion resistance of magnesium alloy AZ31 sheet.** Corrosion Science, 51, p. 2544–2556, 2009.

NWAOGU, U. C.; BLAWERT, C.; SCHARNAGL, N.; DIETZEL, W.; KAINER, K. U. **Effects of organic acid pickling on the corrosion resistance of magnesium alloy AZ31 sheet.** Corrosion Science, 52, p. 2143-2154, 2010.

OLIVEIRA, J. L.; SOUZA, W.; DA SILVA, C. G.; MARGARIT-MATTOS, I. C. P.; MATTOS; O. R.; QUINTELA, J. P.; SOLYMOSSY, V. **Revestimentos anticorrosivos para tanques de armazenamento de petroquímicos.** Revista Petro Química, 319, p. 75, 2009.

ONUKIO Y., BHARDWAJ U., PAPADIMITRAKOPOULOS F., BURGESS D. J. **A Review of the Biocompatibility of Implantable Devices:** Current Challenges to Overcome Foreign Body Response. Journal Diabetes Science Technology, 2, p. 1003–1015, 2008.

PARKJ. B.; KIM, Y. K. **Metallic biomaterials.** In: Park JB, Bronzino JD, editors. Biomaterials principles and application. Boca Raton: CRC Press; 2003.

PEDEFERRI, P. **Cathodic protection and cathodic prevention.** Construction and Building Materials, 10, p. 391, 1996.

PEKGULERYUZ, M. O.; KAYA, A. A. **Creep resistant magnesium alloys for powertrain applications.** *Adv Eng Mater*, 5, p. 866–878, 2003.

PEKGULERYUZ, M.O.; BARIL, E.; LABELLE, P., ARGO, D. **Creep resistant Mg-Al-Sr alloys.** *J Adv Mater*, 35, p. 32–38, 2003.

PINTO, R. D. E. A. **Electrochemical Behaviour of Magnesium Alloys Study on the influence of Rare Earths as alloying elements** *Engenharia de Materiais*. Dissertação para a obtenção do Grau de Mestre em Engenharia de Materiais, Instituto Superior Técnico – Technical University of Lisbon, (2008).

PLAASS C., MODREJEWSKI C., ETTINGER S., NOLL Y., CLAASSEN L., DANILIDIS K., BELENKO L., WINDHAGEN H., STUKENBORG-COLSMAN C., **Frühergebnisse von distalen Metatarsale-1-Osteotomien bei Hallux valgus unter Verwendung eines biodegradierbaren Magnesium-Implantates** *Short-term results after distal metatarsal osteotomies for hallux valgus, using a biodegradable Magnesium-implant*, 13, p. 148-155, 2015.

POMMIERS, S.; FRAYRET, J.; CASTETBON, A.; POTIN-GAUTIER, M. **Alternative conversion coatings to chromate for the protection of magnesium alloys.** *Corrosion Science*, 84, p. 135–146, 2014.

POURBAIX, M.; **Atlas D'Equilibres Electrochimiques**, Paris, p. 139-145, 1963.

PULEO, D. A.; HUH, W. W. **“Acute toxicity of metal ions in cultures of osteogenic cells derived from bone marrow stromal cells.”** *J Appl. Biomater*, 6, p. 109–116, 1995.

RINAUDO, M.; DOMARD, A. **Solution properties of chitosan.** *Chitin and Chitosan*. Elsevier Applied Sciences, London, (1989).

ROKHLIN, L. L. (2003). **Magnesium Alloy Containing Rare Earth Metals – Structure and Properties.** London, Taylor & Francis.

RONG-CHANG Z., JIN Z., WEI-JIU H., DIETZEL W., KAINER K.U., BLAWERT C., KE WEI; SAFAK, S.; DURAN, B.; YURT. A. TÜRKÖGLÜ, G. **Schiff bases as corrosion inhibitor for aluminium in HCl solution.** *Corrosion Science*, 54, p. 251, 2012.

SANGEETHA Y., MEENAKSHI S., SUNDARAM C.S., **Investigation of corrosion inhibitory effect of hydroxyl propyl alginate on mild steel in acidic media**, *J. Appl. Polym. Sci.* 133(7), 2016 6–11. <https://doi.org/10.1002/app.43004>

SANTAMARIA M., DI QUARTO F., ZANNA S., MARCUS P. **Initial surface film on magnesium metal: A characterization by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and photocurrent spectroscopy (PCS)**, *Electrochimica Acta*, 53, p.1314–1324, 2007.  
SCHMELING, E.L.; ROSCHENBLECK, B.; WEIDEMANN, M. H. in EP333049, Europe Union, 1989.

SCHWEINSBERG, D. P.; BOTTLE, S. E.; OTIENO-ALEGO, V. **A near-infrared FT-Raman (SERS) and electrochemical study of the synergistic effect of 1-[(1',2'-**



**dicarboxy)ethyl]-benzotriazole and KI on dissolution of copper in aerated sulfuric acid.** *Journal of Applied Electrochemistry*, 27, p. 161-168, 1997.

SHI, P.; NIU, B.; E, S.; CHEN, Y.; LI, Q. **Preparation and characterization of PLA coating and PLA/MAO composite coatings on AZ31 magnesium alloy for improvement of corrosion resistance.** *Surface and Coatings Technology*, 262, p. 26–32, 2015.

SILVERSTEIN, R.N., WEBSTER, S.X. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**, 6ª edição – Ed. LTC S.A., Rio de Janeiro, 2000.

SINGH, I. B.; SINGH, M.; DAS, S. **A comparative corrosion behavior of Mg, AZ31 and AZ91 alloys in 3.5% NaCl solution.** *Journal of Magnesium and Alloys*, 3, p. 1–7, 2015.

SOARES, G.A. *Biomateriais. Fórum de biotecnologia em Biomateriais*, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2005.

SOHN, V.Y; ECKERT, M.J.; MARTIN, M.J.; ARTHURS, Z.M.; PERRY, J.R.; BEEKLEY, A.; RUBEL, E.J.; ADAMS, R.P.; BICKETT, G.L. RUSH, R.M J. **Efficacy of Three Topical Hemostatic Agents Applied by Medics in a Lethal Groin Injury Model.** *Journal of Surgical Research*, 154, p. 258-261, 2009.

SOLOMON M.M., GERENGI H., KAYA T., UMOREN S.A., **Performance evaluation of a chitosan/silver nanoparticles composite on St37 corrosion in a 15% HCl solution**, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 5, 809-820, 2017.

SONG, G. L.; ATRENS, A. STJOHN, D. *Magnesium Technology*, p. 255-262, 2001.

SONG, G. SONG, S. *Adv. Eng. Mater*, 9, p. 298, 2007.

SONG, Y.L.; LIU, Y.H. ; YU, S.R.; ZHU, X.Y. *Mater. Corr.*, 58, p. 189-192, 2007.

SONG, Y.L.; LIU, Y.H.; YU, S.R.; ZHU, X.Y.; WANG, S.H. *J. Mater. Sci.*, 42, p. 4435-4440, 2007.

SOUSA L.L., RICCI V.P., PRADO D.G., APOLINÁRIO R.C., VERCÍK L.C.O., RIGO E.C.S., FERNANDES M.C.S., MARIANO N.A., **Titanium Coating with Hydroxyapatite and Chitosan Doped with Silver Nitrate**, *Mater. Res.* 20, 2017, 863-868.

STEVEN, R., et al. **"Atmospheric pitting corrosion of 304L stainless steel in less steel: the role of highly concentrated chloride solutions."** *Faraday discussions* (2015).

STREET, STEVEN R., et al. **Atmospheric pitting corrosion of 304L stainless steel: the role of highly concentrated chloride solutions**, *Faraday discussions* (2015).

SUN Y., B. ZHANG, Y. WANG, L. GENG, X. JIAO. **Preparation and characterization of a new biomedical Mg–Zn–Ca alloy.** *Mater. Des.*, 34, p. 58-64, 2012.

SUNG, H. W.; HUANG, R. N.; HUANG, L. L. H.; TSAI, C. C.; CHIU, C. T. **Crosslinking characteristics and mechanical properties of a bovine pericardium fixed with a naturally occurring crosslinking agent.** *Journal Biomedical Materials Research*, 47, p. 116-126, 1999.

TAHREEN N., D.F. ZHANG, F.S. PAN, X.Q. JIANG, D.Y. LI, D.L. CHEN. **Hot Deformation and Work Hardening Behavior of an Extruded Mg-Zn-Mn-Y Alloy.** Journal of Materials Science & Technology, 31, p. 1161-1170, 2015.

THORMANN, U.; ALT, V.; HEIMANN, L. **The Biocompatibility of Degradable Magnesium Interference Screws: An Experimental Study with Sheep.** BioMed Research International, 2015, p. 1-15, 2015.

TIYYAGURA H.R., RUDOLF R., GORGIEVA S., FUNCHS-GODEC R., RAO B.V., MOHAN M.K., KOKOL V., **The chitosan coating and processing effect on the physiological corrosion behavior of porous magnesium monoliths,** Prog. Org. Coat. 99, 147-156, 2016.

TOUYAMA, R., TAKEDA, Y., INOUE, K., KAWAMURA, I., YATSUZUKA, M., IKUMOTO, T., et al. **Studies on the blue pigments produced from genipin and methylamine. I. Structures of the brownish-red pigments, intermediates leading to the bluepigments.** Chemical Pharmaceutical Bulletin (Tokyo), 42, 668–673, 1994.

TURRER, C.L.; FELIPE, P. M. F. **"Biomateriais em cirurgia crânio maxilo facial: princípios básicos e aplicações–revisão de literatura."** Ver Bras Cir Plást, 23, p.234-239, 2008.

UMOREN, S. A.; EBENSO, E. E. **The synergistic effect of polyacrylamide and iodide ions on the corrosion inhibition of mild steel in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.** Materials Chemistry and Physics, 106, p. 387-393, 2007.

UMOREN, S. A.; EDUOK, U. M. **Application of carbohydrate polymers as corrosion inhibitors for metal substrates in different media: A review.** Carbohydrate Polymers, 140, p. 314–341, 2016.

VENUGOPAL, A., PANDA, R., MANWATKAR, S., SREEKUMAR, K., RAMA L.K. E SUNDARARAJAN, G. **Effect of micro arc oxidation treatment on localized corrosion behaviour of AA7075 aluminum alloy in 3.5% NaCl solution.** Índia, 2011.

VIVEIROS M. **Técnicos constatam corrosão em oleoduto.** Disponível em: <<https://www1.folha.uol.com.br/fsp/cotidian/ff0106200121.htm>> Acesso em: 28 de maio de 2019.

VOLOVITCH P., MASSE J.E., FABRE A., BARRALLIER L., SAIKALY W. **Surface & Coatings Technology,** 202, p. 4901–4914, 2008.

WANG, H.; ESTRIN, Y.; ZÚBEROVÁ, Z. **Bio-corrosion of a magnesium alloy with different processing histories.** Materials Letters, 62, p. 2476–2479, 2008.

WILLBOLD, E.; KALLA, K.; BARTSCH, I. **Biocompatibility of rapidly solidified magnesium alloy RS66 as a temporary biodegradable metal.** Acta Biomaterialia, 9, p. 8509–8517, 2013.

WINDHAGEN H., RADTKE K., WEIZBAUER A., DIEKMANN J., NOLL Y., KREIMEYER U., SCHAVAN R., STUKENBORG-COLSMAN C., WAIZY H. **Biodegradable magnesium-based screw clinically equivalent to titanium screw in hallux**

**valgus surgery: short term results of the first prospective, randomized, controlled clinical pilot study.** Biomed Eng Online. p.12-62, 2013.

WINZER N., ATRENS A., DIETZEL W., SONG G., KAINER K.U.; *Materials Science and Engineering A*, 466, p. 18–31, 2007.

WITTE F. **The history of biodegradable magnesium implants:** A review *Acta Biomaterialia*, 6, p. 1680–1692, 2010.

WITTE, F.; KAESE, V.; HAFERKAMP, H.; SWITZER, E.; MEYER-LINDENBERG, A.; WIRTH, C. J.; WINDHAGEN, H. **In vivo corrosion of four magnesium alloys and the associated bone response,** *Biomaterials*, 26, p. 3557–3563, 2005.

WITT, M. A.; **Quitosana enxertada com anidrido ftálico e blendas de quitosana/poli (vinil álcool)/ácido sulfossuccínico para aplicação como condutores protônicos Influência do superaquecimento na formação de fases de uma liga de magnésio contendo elemento terras raras.** Dissertação de mestrado, Universidade Federal de santa Catarina, Florianópolis, 2008.

XIN, T. HU, P.K. CHU, J. **Influence of test solutions on in vitro studies of biomedical magnesium alloys.** *Electrochem. Soc* 157, 2010.

XU, Z.G., C. SMITH, S.O. CHEN, J. SANKAR, J. **Development and microstructural characterizations of Mg–Zn–Ca alloys for biomedical applications.** *Mater.Sci. Eng. B*, 176, 1660-1665, 2011.

YAMAMOTO A., HIROMOTO S., **Effect of inorganic salts, amino acids and proteins on the degradation of pure magnesium in vitro,** *Mater. Sci. Eng., C*, 29 , p. 1559-1568, 2009. Disponível em: < <https://doi.org/10.1016/j.msec.2008.12.015>>

YAMASAKI, M.; HAYASHI, N.; IZUMI, S.; KAWAMURA, Y. *Corr. Sci*, 49, p. 255-262, 2007.

YANG, M.; PAN, F.; CHENG, R.; TANG, A. *MATER.SCI. ENG. A*, 491, P. 440-445, 2008.

YANG, Z., LI, J. P., ZHANG, J. X., LORIMER, G. W., ROBSON, J.– **Review on research and development of magnesium alloys.** *Acta Metall. Sin.(Engl.Lett.)*, 21, p. 313-328, 2008.

YE C.H., ZHENG Y.F., WANG S.Q., XI T.F., LI Y.D., **In vitro corrosion and compatibility study of phytic acid modified WE43 magnesium alloy,** *Appl. Surf. Sci.* 258, p. 3420-3427, 2012. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.11.087>>

YIN, D. S., E. L. ZHANG, S.Y. ZENG. **Study on the influential factors of the content determination of paeoniflorin in Radix Paeoniae Alba.** *China Foundry*, 6, p. 43-47, 2009.

YIN, D. S., ZHANG, L. E.; ZENG, S. Y. **Effect of Zn on mechanical property and corrosion property of extruded Mg–Zn–Mn alloy.** *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 18, p. 763-768, 2008.

YOUNG, R.J. **Introduction to Polymers,** Ed. CAMBRIDGE UNIVERSITY PRESS, Cambridge, 1987.

YU, C., L.Y. CUI, Y.F. ZHOU, Z.Z. HAN, X.B. CHEN, R.C. ZENG, Y.H. ZOU, S.Q. LI, F. ZHANG, E.H. HAN, S.K. GUAN. **Self-degradation of micro-arc oxidation/chitosan composite coating on Mg-4Li-1Ca alloy.** Surf.Coat.Technol., 344, p. 1–11, 2018.

YUAN, Y, et al. **The effect of cross-linking of chitosan microspheres with genipin on protein release.** Carbohydrate Polymers.561–567, 2007.

ZHANG K., YANG W., YIN X., CHEN Y., LIU Y., LE J., XU B., **Amino acids modified konjac glucomannan as green corrosion inhibitors for mild steel in HCl solution,** Carbohydr. Polym. 181, 191–199, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.10.069>>.

ZHANG, B., Y. HOU, X. WANG, Y. WANG, L. GENG. **Mechanical properties, degradation performance and cytotoxicity of Mg-Zn-Ca biomedical alloys with different compositions.** Mater.Sci. Eng. C, 31, p 1667-1673, 2011.

ZHANG, E.L., D.S. YIN, L.P. XU, L. YANG, K. YANG. **Microstructure, mechanical and corrosion properties and biocompatibility of Mg-Zn-Mn alloys for biomedical application.** Mater.Sci. Eng. C, 29, p. 987-993, 2009.

ZHANG, G., ZHANG, H., GAO, M., WEI, D. **Mechanism of Effects of Rare Earths on Microstructure and Properties at Elevated Temperatures of AZ91 Magnesium Alloy.** Journal of Rare Earths, 25, p. 348 – 351, 2007.

ZHAO J., CHEN L., YU K., CHEN C, DAI Y., QIAO X., YAN Y., YU Z.. **"Effects of chitosan coating on biocompatibility of Mg–6%Zn–10%Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> implant."** Transactions of Non ferrous Metals Society of China, 25, p. 824-831, 2015.

ZHAO, D, WITTE F, LU F, WANG J, LI J, QIN L. **Current status on clinical applications of magnesium-based orthopaedic implants: a review from clinical translational perspective.** Biomaterials, 112, p.287–302, 2017.

ZHAO, M. C.; LIU, M.; SONG, G.; ATRENS, A. Adv. Eng. Mater, 10, p. 104-111, 2008

ZHELUDKEVICH, M. L., TEDIM, J. FREIRE, C. S. R., FERNANDES, S. C. M., KALLIP, S., LISENKOV, A., GANDINIA, A., FERREIRA, M. G. S. **Self-healing protective coatings with “green” chitosan based pre-layer reservoir of corrosion inhibitor.** J. Mater. Chem.21, p. 4805- 4812, 2011.

ZHEN Z., XI T.F, ZHENG Y.F., **Surface modification by natural biopolymer coatings on magnesium alloys for biomedical applications,** in: T.S.N. Narayanan, I.S. Park, M.H. Lee, Surface Modification of magnesium and its alloys for biomedical applications: Vol 2, Woodhead-Publishing, Cambridge, pp.301-333, 2015.

ZHONG Z., QIN J., MA J., **Cellulose acetate/hydroxyapatite/chitosan coatings for improved corrosion resistance and bioactivity,** Mater. Sci. Eng. C 49, 251–255, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2015.01.020>

ZHU, S.M., GIBSON, M.A., EASTON, M.A., NIE, J.F. **The relationship between microstructure and creep resistance in die-cast magnesium–rare earth alloys.** *Scripta Materialia*, 63, p. 698–703, 2010.

## APÊNDICE A – Cálculo do grau de desacetilação

Para o cálculo do grau de desacetilação (GD) da quitosana foi utilizado o método modificado de Cavalheiro et al., 2003. Utilizou-se uma solução de NaOH 0,01 mol.L<sup>-1</sup>, três amostras de quitosana, da Aldrich, em seguida realizou-se à titulação potenciométrica, onde o grau de desacetilação foi calculado a partir do volume de base titulante utilizada para neutralizar os prótons pertencentes à porção protonada dos grupos amina presentes na quitosana utilizando-se a equação abaixo. A média obtida para o valor de GD dessa amostra de quitosana foi igual a 68 %.

$$\%GD = \frac{M \times (V_2 - V_1) \times 161}{m_{QT}} \times 100$$

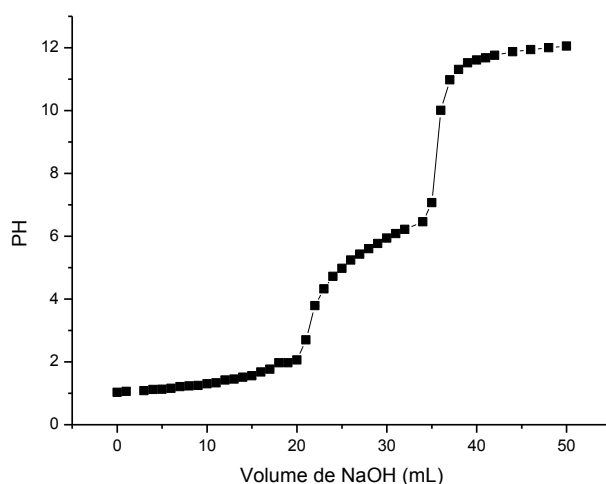
onde: M – molaridade da solução titulante

V2 – volume final de base

V1 – volume inicial de base

m<sub>QT</sub> – massa de quitosana

Figura 46 - Variação do PH em função do volume de NaOH 0,01 mol.L<sup>-1</sup> adicionado.



Fonte: elaborada pela própria autora desta tese.