

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

Guilherme Pazini Abatti

**DESENVOLVIMENTO DE CAMADA DE CONVERSÃO POR
TRATAMENTO COM ÁCIDO VANÍLICO E REVESTIMENTO
ANTI-CORROSIVO DE POLI(4-VINILPIRIDINA) PARA A
LIGA DE MAGNÉSIO AZ31**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do Grau de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Thiago F. da Conceição

Coorientador: Prof. Dr. Alfredo T. N. Pires.

Florianópolis
2017

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

Abatti, Guilherme

Desenvolvimento de camada de conversão por tratamento com ácido vanílico e revestimento anti-corrosivo de poli(4 vinilpiridina) para a liga de magnésio AZ31 / Guilherme Abatti ; orientador, Thiago Ferreira da Conceição ; coorientador, Alfredo Tibúrcio Nunes Pires. - Florianópolis, SC, 2017.

72 p.

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

Inclui referências

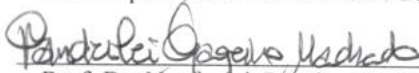
1. Química. 2. Camada de conversão. 3. Revestimento polimérico. 4. Liga de magnésio. 5. Ácido vanílico. I. Conceição, Thiago Ferreira da. II. Pires, Alfredo Tibúrcio Nunes. III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Química. IV. Título.

Guilherme Pazini Abatti

**DESENVOLVIMENTO DE CAMADA DE CONVERSÃO POR
TRATAMENTO COM ÁCIDO VANÍLICO E REVESTIMENTO
ANTI-CORROSIVO DE POLI(4-VINILPIRIDINA) PARA A
LIGA DE MAGNÉSIO AZ31**


Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do Título de Mestre em Química, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Química.

Florianópolis, 23 de fevereiro de 2017.

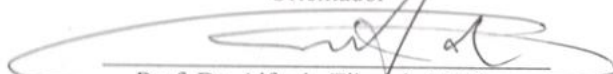


Prof. Dr. Vanderlei Gageiro Machado
Coordenador do Programa

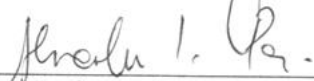
Banca Examinadora:




Prof. Dr. Thiago F. da Conceição
Orientador



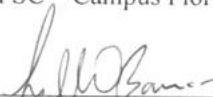
Prof. Dr. Alfredo Tiburcio N. Pires
Coorientador



Prof. Dr. Alexandre L. Parize
UFSC – Campus Florianópolis



Prof. Dr. Almir Spinelli
UFSC – Campus Florianópolis



Prof. Dr. Guilherme M. de Oliveira Barra
UFSC – Campus Florianópolis

Este trabalho é dedicado a todas as pessoas que contribuíram para o meu sucesso nesta etapa, principalmente a minha família.

AGRADECIMENTOS

Ao professor Thiago F. da Conceição pela orientação, paciência e ensinamentos e também ao professor Alfredo T. N. Pires pela coorientação e conselhos.

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

Ao Instituto Helmholtz Zentrum Geesthacht (HZG) da Alemanha, por ceder as chapas de liga de magnésio para a realização deste trabalho.

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

A CAPES pelo apoio financeiro para realização desta pesquisa.

A todos que de forma direta ou indireta colaboraram para conclusão deste trabalho.

RESUMO

As ligas de magnésio vêm ganhando cada vez mais importância devido a sua baixa densidade ($1,738 \text{ g cm}^{-3}$) e boas propriedades mecânicas. As áreas de aplicação são: aeroespacial, automobilística e biomédica. Todavia, a sua alta susceptibilidade a corrosão limita a sua aplicação. Neste sentido, o presente trabalho avaliou as propriedades anti-corrosivas de uma camada de conversão produzida com um ácido orgânico natural, conhecido como ácido vanílico, na superfície da liga de Mg AZ31 (aproximadamente 3,0% de Al e 1,0% de Zn), assim como o seu efeito como um pré-tratamento para um revestimento polimérico de poli(4-vinilpiridina) (P4VP). As morfologias do revestimento e camada de conversão foram avaliadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM). A composição da camada de conversão foi estudada por Espectroscopia de Infra Vermelho com Transformada de Fourier (FTIR) e Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios-X (XPS). O comportamento corrosivo das amostras foi avaliado por técnicas de polarização potenciodinâmica e espectroscopia de impedância eletroquímica em solução aquosa de NaCl 3,5% (m/V). Os resultados mostraram que a camada de conversão além de ser muito fina ($\sim 60 \text{ nm}$), emprega boa proteção e melhora a adesão do filme de P4VP ao substrato. Análises de polarização mostraram que a camada de conversão reduz a corrente em 98 vezes em relação à amostra como-recebida. A amostra mais protegida foi a tratada e revestida com P4VP, apresentando Z_{max} da grandeza de $10^6 \Omega \text{ cm}^2$ no primeiro dia e $10^4 \Omega \text{ cm}^2$ no décimo dia. O teste de delaminação indicou que o tratamento com ácido vanílico promove melhor adesão entre o revestimento de P4VP e o substrato.

Palavras-chave: Camada de conversão; revestimento polimérico; liga de magnésio; ácido vanílico; P4VP.

ABSTRACT

Magnesium alloys are heavily studied due to their low density and good mechanical properties, which are interesting to aerospace, automotive and biomedical areas. However, their high susceptibility to corrosion limits the application. In this sense, the present study evaluated anti-corrosive properties of a conversion coating produced with a natural organic acid, known as vanillic acid, on the surface of the AZ31 Mg alloy (approximately 3,0% Al and 1,0% Zn), as well as its effect as a pretreatment for a poly(4-vinylpyridine) (P4VP) polymer coating. The morphologies of the polymer coating and conversion layer were evaluated by Scanning Electron Microscopy (SEM). The composition of the conversion coating was studied by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS). The corrosive behavior of the samples was evaluated by potentiodynamic polarization and electrochemical impedance spectroscopy techniques in NaCl 3.5% (m/V) aqueous solution. The results show that the conversion coating besides being very thin (~60 nm), employs good protection and improves adhesion of the P4VP film to the substrate. Polarization analyzes shows that the conversion coating reduces the i_{corr} value by 98 times in relation to the as-received sample. The most protected sample AZ31_{TR} (treated and coated with P4VP) shows Z_{max} of the magnitude of $10^6 \Omega \text{ cm}^2$ on the first day and $10^4 \Omega \text{ cm}^2$ on the tenth day. The adhesion test indicated the treatment with vanillic acid promotes better adhesion between the P4VP coating and the substrate.

Keywords: Conversion coatings. Polymer coatings. Magnesium alloys. Vanillic acid. P4VP.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1:** Representação esquemática do processo de corrosão por pite comum para ligas de Mg 30
- Figura 2:** Representação da estrutura química da unidade de repetição do polímero poli(4-vinilpiridina) (P4VP)..... 34
- Figura 3:** Representação da estrutura química do ácido vanílico..... 35
- Figura 4:** Ilustração de uma curva de polarização potenciodinâmica característica para a liga de Mg AZ31..... 36
- Figura 5:** Ilustração de um diagrama característico de Bode para a liga de Mg AZ31. Valores obtidos a partir da curva são indicados no diagrama..... 37
- Figura 6:** Ilustração didática de um diagrama de Nyquist..... 38
- Figura 7:** Representação esquemática do bastão com espaçadores para controle de espessura da solução polimérica..... 41
- Figura 8:** Representação esquemática do sistema utilizado para as medidas eletroquímicas 43
- Figura 9:** Na micrografia de SEM, o lado esquerdo corresponde a superfície da amostra tratada e o lado direito o revestimento de P4VP. A Figura 9B é uma ampliação da área marcada com um quadrado na Figura 9A 44
- Figura 10:** Espectro de FTIR para as amostras como-recebida, tratada com NaOH, tratada com ácido vanílico e do ácido vanílico puro 45
- Figura 11:** Gráfico de variação de concentração atômica em % por tempo de desgaste determinado por análise de XPS (amostra AZ31_T). 47
- Figura 12:** Representação gráfica da composição da camada de conversão formada (amostra AZ31_T) de acordo com análise de XPS... 48
- Figura 13:** Curva de polarização potenciodinâmica das amostras como-recebida, lixada e tratada com ácido vanílico..... 49

Figura 14: Imagem das amostras como-recebida, lixada e tratada após análise de polarização. Os círculos delimitam a área exposta à solução salina	51
Figura 15: Diagramas de Nyquist das amostras como-recebida, lixada e tratada, A) após 30 minutos e B) após 10 dias	52
Figura 16: Micrografias de SEM da amostra AZ31 _L . (A) superfície da amostra à esquerda e o revestimento de P4VP à direita; (B) Imagem B ampliada no revestimento; (C) Área do revestimento que foi exposta à solução corrosiva	54
Figura 17: Micrografias de SEM da amostra AZ31 _{TR} após exposto a solução. (A) Área exposta à solução (o semicírculo delimita a área) com ponto de corrosão; (B) Imagem A ampliada na borda da área exposta e corroída	56
Figura 18: Curva de polarização potenciodinâmica das amostras lixada e tratada, ambas revestidas com P4VP.....	57
Figura 19: Espectros de impedância eletroquímica das amostras AZ31 _L e AZ31 _{LR} em diferentes tempos de exposição	59
Figura 20: Espectros de impedância eletroquímica das amostras AZ31 _T e AZ31 _{TR} em diferentes tempos de exposição	60
Figura 21: Espectros de XPS em diferentes tempos de desbaste (0, 360, 1800 e 3240 s) para a amostra AZ31 _{TR} . (A) Orbital 2p do Mg e (B) orbital 1s do N.....	61
Figura 22: Teste de delaminação “X” para as amostras AZ31 _{LR} (coluna da esquerda) e AZ31 _{TR} (coluna da direita) em vários tempos de exposição	62
Figura 23: Representação esquemática da interação na interface Mg/P4VP	63
Figura 24: Representação esquemática das interações nas interfaces Mg/vanilato de Mg e vanilato de Mg/P4VP	63

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Influência de alguns elementos comuns em formação de ligas com Mg	24
Tabela 2: Códigos de elementos para as ligas de Mg.....	25
Tabela 3: Distribuição de materiais para um veículo de aproximadamente 1,5 toneladas	26
Tabela 4: Valores de potencial padrão dos principais metais de engenharia	29
Tabela 5: Dados obtidos a partir das curvas de polarização potenciodinâmica. Todos os ensaios foram realizados em solução NaCl 3,5%	50
Tabela 6: Dados obtidos através das análises de EIS. Z_{\max} é referente à largura máxima do semicírculo	53
Tabela 7: Dados obtidos a partir das curvas de polarização potenciodinâmica das amostras como-recebida, lixada e tratada, além das revestidas com P4VP	58

LISTA DE SIGLAS E ABREVIACÕES

P4VP – Poli(4-vinilpiridina)

AZ31 – Chapa de liga de magnésio como recebida

AZ31_L – Chapa lixada

AZ31_{LR} – Chapa lixada e revestida com P4VP.

AZ31_T – Chapa tratada com ácido vanílico

AZ31_{TR} – Chapa tratada e revestida com P4VP.

FTIR – Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier

EIS – Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

SEM – Microscopia Eletrônica de Varredura

XPS - Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios-X

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	21
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	23
2.1. MAGNÉSIO E SUAS LIGAS	23
2.1.1. <i>Aspectos Históricos e Gerais</i>	23
2.1.2. <i>Ligas de Magnésio</i>	24
2.1.3. <i>Uso e Importância</i>	26
2.2. CORROSÃO	28
2.2.1. <i>Definição</i>	28
2.2.2. <i>Corrosão do Magnésio</i>	28
2.2.2.1. <i>Revestimentos</i>	30
2.2.2.2. <i>Camadas de Conversão</i>	30
2.2.2.3. <i>Revestimentos Poliméricos</i>	32
2.3. POLI(4-VINILPIRIDINA) (P4VP)	33
2.4. ÁCIDO VANÍLICO	35
2.5. MÉTODOS DE ANÁLISE	36
2.5.1. <i>Polarização potenciodinâmica</i>	36
2.5.2. <i>Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS)</i>	37
3. OBJETIVOS	39
3.1. OBJETIVO GERAL	39
3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	39
4. METODOLOGIA	40
4.1. MATERIAIS E MÉTODOS	40
4.1.1. <i>Preparação da camada de conversão</i>	40
4.1.2. <i>Preparação dos revestimentos poliméricos</i>	40
4.1.3. <i>Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)</i>	41
4.1.4. <i>Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios-X (XPS)</i>	41
4.1.5. <i>Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)</i>	42
4.1.6. <i>Análises de corrosão</i>	42
4.1.7. <i>Teste de delaminação</i>	43
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	44
5.1. DESENVOLVIMENTO E AVALIAÇÃO DA CAMADA DE CONVERSÃO PRODUZIDA COM ÁCIDO VANÍLICO	44
5.1.1. <i>Caracterização da camada de conversão</i>	44
5.1.1.1. <i>Análises de SEM</i>	44
5.1.1.2. <i>Análise de FTIR</i>	45
5.1.1.3. <i>Análises de XPS</i>	46

5.1.2. Avaliação da proteção da corrosão conferida pela camada de conversão.....	48
5.1.2.1. Polarização Potenciodinâmica.....	48
5.1.2.2. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS).....	51
5.2. AVALIAÇÃO DO TRATAMENTO COM ÁCIDO VANÍLICO COMO UM PRÉ TRATAMENTO PARA REVESTIMENTO POLIMÉRICO DE P4VP.....	54
5.2.1. Análises morfológicas.....	54
5.2.2. Avaliação da proteção da corrosão	57
5.2.2.1. Polarização Potenciodinâmica.....	57
5.2.2.2. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS).....	58
5.2.2.3. Análise de XPS.....	60
5.2.2.4. Teste de delaminação de corte em “X”	61
6. CONSIDERAÇÕES FINAIS	64
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	65
8. REFERÊNCIAS.....	66

1. INTRODUÇÃO

O magnésio e suas ligas vêm ganhando importância e despertando interesse desde a segunda guerra mundial, onde houve o pico de consumo anual de Mg. As ligas de magnésio são conhecidas principalmente pela baixa densidade e boas propriedades mecânicas. Além disso, são recicláveis, apresentam propriedades mecânicas parecidas com as de ossos do corpo humano e sua degradação em fluídos biológicos não resulta em reagentes tóxicos. Todas essas propriedades fazem com que as ligas de Mg sejam de interesse das indústrias automotiva, aeroespacial e também para produção de implantes ortopédicos bioabsorvíveis (DAVIS, 2000; YANG *et al.*, 2008).

A facilidade do Mg e suas ligas de sofrer processos de corrosão é um problema para a maioria de suas aplicações, pois é esperado que as peças metálicas mantenham suas propriedades após longo tempo de exposição a condições ambientais. Existem métodos para inibir os processos corrosivos de modo que se gaste menos com manutenção de equipamentos, peças e etc. Dentre os métodos, destaca-se as camada de conversão e os revestimentos poliméricos.

As camadas de conversão são formadas por reação do metal com um reagente específico, comumente uma solução ácida ou salina, “convertendo” a superfície do metal em um óxido, hidróxido ou sal do mesmo. São amplamente utilizadas na indústria para promover a aderência à pintura e/ou resistência à corrosão. Busca-se o desenvolvimento de camadas de conversão utilizando reagentes verdes (LENARDÃO *et al.*, 2003) para ligas de Mg principalmente para aplicação na área biomédica (GRÜNEWALD *et al.*, 2016).

A função inicial de um revestimento polimérico é agir como uma barreira entre o metal e o ambiente corrosivo. É importante que o revestimento polimérico promova resistência à difusão da solução, íons, oxigênio e carga entre o filme e o metal. Para bom funcionamento como inibidor, o filme deve ser uniforme e ficar bem aderido à liga metálica, ou seja, o polímero e o metal devem ter boa interação. (CONCEICAO *et al.*, 2011).

Dentro deste contexto, o presente trabalho visa desenvolver e avaliar as propriedades anti-corrosivas de uma camada de conversão produzida com um ácido orgânico natural, conhecido como ácido vanílico, 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).

Decidiu-se utilizar o ácido vanílico para a produção da camada de conversão por ser um reagente verde e apresentar propriedades medicinais (STANELY *et al.*, 2011; SINDHU *et al.*, 2014; ANGELES *et al.*, 2015), visto que muitas camadas de conversão desenvolvidas para ligas de Mg utilizam reagentes nocivos ao meio ambiente. O ácido vanílico é um composto biocompatível, o que possibilita aplicações futuras como camada de conversão em peças de próteses ortopédicas por exemplo. Além disso, não foi encontrado na literatura trabalhos sobre camadas de conversão em ligas de Mg utilizando ácido vanílico, o que torna este trabalho de caráter inédito.

O revestimento de P4VP foi escolhido devido a possibilidade de interação com a camada de conversão, visando estudar o efeito da mudança de interface metal/P4VP e camada de conversão/P4VP nas qualidades do revestimento visto que é reportado na literatura a interação entre uma resina fenólica e o P4VP (KUO *et al.*, 2002).

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. MAGNÉSIO E SUAS LIGAS

2.1.1. Aspectos Históricos e Gerais

O nome magnésio é derivado da cidade grega de Magnesia. É o oitavo elemento mais abundante na crosta terrestre, presente em 2,7% da crosta total. É o sexto elemento mais abundante dissolvido nas águas do oceano, com concentração de 0,14%, (aproximadamente $1,1 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$) do total (“Magnesium Encyclopedia”; PINTO, 2008)

Até 1755 o magnésio era apenas conhecido em compostos como carbonatos, hidróxidos e sulfatos, porém, o físico e químico escocês Joseph Black já começava a pensar no Mg como um elemento químico. Em 1795, o cientista J.C. Delanethrie deu o nome de “magnesita” para alguns sais conhecidos de Mg, como o carbonato, o nitrato, o cloreto e o sulfato. O cientista francês Alexandre Brongniart usou o mesmo termo para um grupo de minerais, incluindo os carbonatos e silicatos. Foi em 1808 que este termo seria atribuído pela primeira vez unicamente ao mineral carbonato de magnésio pelo mineralogista Dietrich L. G. Karsten, que então foi gradualmente aceito e aplicado (KRAMER, 2000).

O químico britânico Sir Humphry Davy recebeu o crédito pela descoberta do Mg em 1808, pois isolou uma pequena quantidade do metal partindo de uma mistura de óxido de magnésio (MgO) e óxido de mercúrio (HgO). Em 1833, Michael Faraday produziu a primeira amostra metálica de Mg utilizando a eletrólise do cloreto de magnésio (MgCl_2). A produção industrial foi atribuída ao químico alemão Robert Bunsen em 1852 com um pequeno laboratório de produção de Mg metálico (“Magnesium Encyclopedia”).

Em 1886 se iniciava a produção comercial de Mg na Alemanha. De 1896 até 1916 o processo de produção e comercialização era exclusivamente da fábrica de produtos químicos Griesheim-Elektron (PINTO, 2008). Na primeira metade do século XX começaram as aplicações iniciais com ligas leves, entre elas a de Mg. Entretanto, ainda tinha-se dificuldades com a fabricação das mesmas e as propriedades mecânicas e corrosivas ainda não tinham sido aprimoradas. Por estes motivos, as ligas de Mg foram trocadas em várias aplicações por ligas de alumínio e, a partir de 1960, por plásticos (KAINER, 2003; PINTO, 2008).

A baixa densidade das ligas de Mg chamou a atenção das forças militares e, no período da Segunda Guerra Mundial, ocorreu um pico na sua produção. Houve um consumo máximo em 1944 de 228.000 toneladas (PINTO, 2008). Em 1998 o consumo mundial foi de 360.000 toneladas, valor que passou a crescer 7% ao ano (MORDIKE, EBERT, 2001).

O primeiro carro a utilizar mais de 18 kg de Mg até os anos 60 foi o Volkswagen Fusca, onde era aplicado na transmissão e no sistema de ar condicionado. Em 1998 a Ford lançou um modelo com aproximadamente 39,5 kg de Mg. Em 1967 a Fiat lançou o primeiro aro de Mg feito por molde. De 2005 em diante, a Porsche passou a produzir os aros e partes do painel interior com ligas leves de Mg (QUINN J., HETRICK E., BAIRLEY S., 2006).

Hoje em dia, o consumo de ligas de Mg se concentra na indústria automobilística, com o objetivo principal de diminuir o consumo de combustível e, por consequência, diminuir a emissão de gases do efeito estufa e preservar os recursos não renováveis.

2.1.2. Ligas de Magnésio

Devido ao grande número de metais solúveis em Mg, o interesse em produção de ligas cresce continuamente, pois as ligas de Mg são extremamente leves e podem apresentar diferentes propriedades. A Tabela 1 mostra alguns elementos de liga comuns para o Mg bem como seus efeitos nas propriedades do material.

Tabela 1: Influência de alguns elementos comuns em formação de ligas com Mg (KAINER, 2003; PINTO, 2008)

Elemento	Benefícios	Desvantagens
Al	Melhora, em geral, as propriedades mecânicas e facilita a moldagem.	Tendência a apresentar microporosidade. Baixa resistência a deformação.
Ca	Promove o refinamento dos grãos e aumenta a resistência à deformação.	Pode levar a ferramenta a quebrar durante a fundição ou a quebra a quente.
Li	Endurece a solução sólida em temperatura ambiente. Diminui a densidade e	Queima quando fundido e libera vapor. Piora comportamento na

	aumenta a maleabilidade.	corrosão.
Mn	Aumenta resistência a corrosão (absorve átomos de Fe presentes na liga). Aumenta a resistência à tração.	Sem dados.
Terras Raras e Y	Aumenta a resistência a corrosão, a deformação e a altas temperaturas.	Difícil moldagem. Alto custo.
Zn	Parecido com o Al para moldagem. Aumenta a resistência à tração e diminui o enrugamento.	Pode apresentar microporosidade. Quebra em altas temperaturas.

Na indústria automotiva, as ligas de Mg mais utilizadas são aquelas que contém Al como elemento principal de liga, visto que apresentam melhores propriedades mecânicas em geral. Na indústria aeroespacial procura-se aumentar a resistência às altas temperaturas e à deformação. Nesse caso, as ligas com Y são mais utilizadas (PINTO, 2008).

Para identificar as diferentes ligas é usada uma nomenclatura específica (Tabela 2) (KAINER, 2003). A liga AZ31, por exemplo, contém aproximadamente 3,0% de Al e 1,0% de Zn, sendo o restante majoritariamente Mg e alguns elementos em quantidade inferior a 0,1% em massa.

Tabela 2: Códigos de elementos para as ligas de Mg (KAINER, 2003)

Abrev.	Elemento da liga	Abrev.	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

Para implantes bioabsorvíveis, são utilizadas ligas com cálcio como a ZX50 (liga com aproximadamente 5% de Zn e 0,25% de Ca) devido às características semelhantes aos ossos humanos (GRÜNEWALD *et al.*, 2016).

2.1.3. Uso e Importância

Existe interesse na aplicação das ligas de magnésio devido a sua baixa densidade ($1,738 \text{ g cm}^{-3}$), boa resistência a impacto, resistência à tração e abundância na crosta terrestre. As indústrias mais interessadas em ligas de magnésio são as de automóvel, aeroespacial (BAI *et al.*, 2014) e de implantes ortopédicos bioabsorvíveis.

Na indústria automobilística as ligas de Mg promovem a redução do peso total do veículo. O documento “*Magnesium vision 2020: A North American Automotive Strategic Vision for Magnesium*” apresenta uma tabela (Tabela 3) sobre a quantidade de materiais utilizada em um veículo norte americano comum do ano de 2005.

Tabela 3: Distribuição de materiais para um veículo de aproximadamente 1,5 toneladas (QUINN J., HETRICK E., BAIRLEY S., 2006)

Material	Peso (kg)	% no veículo
Aço + ferro-fundido	973,0	63,8
Alumínio	126,0	8,3
Polímeros/compósitos	116,0	7,6
Outros	192,0	12,6
Borracha e vidro	113,0	7,4
Magnésio	4,5 – 5,5	0,3

Um dos objetivos propostos neste documento é aumentar a quantidade de Mg nesses veículos, substituindo aproximadamente 226 kg de aço/ferro-fundido e 59 kg de alumínio por 113 kg e 41 kg de Mg, respectivamente. Com estas mudanças é possível reduzir o peso total do veículo em aproximadamente 131,0 kg, levando a um aumento da eficiência do combustível. Além disso, peças de ligas de Mg são de fácil manufatura e podem ser modificadas para prover uma diminuição de ruídos (QUINN J., HETRICK E., BAIRLEY S., 2006).

As ligas de Mg também podem ser utilizadas para a fabricação de implantes ortopédicos bioabsorvíveis devido a sua biocompatibilidade e ao fato de se degradarem completamente em fluidos corporais após o

tempo necessário para a regeneração óssea. O Mg apresenta propriedades mecânicas semelhantes aos ossos humanos, como o módulo de Young, parâmetro que mede a rigidez dos materiais (40-45 GPa e 10-30 GPa respectivamente) (CHEN; THOUAS, 2015). O grande interesse nesse tipo de implante reside no fato de que uma segunda cirurgia para remoção do mesmo não se faz necessária (WANG *et al.*, 2008; THORMANN *et al.*, 2015). Esta propriedade é muito importante quando comparado com as ligas metálicas convencionais utilizadas para implantes ortopédicos do mesmo tipo, como as ligas de titânio (105-125 GPa), que além da necessidade de remoção, são importadas, o que as torna de alto custo.

Grünewald *et al.* (2016) realizou um trabalho sobre implantes bioabsorvíveis com as ligas ZX50 e WZ21. As ligas foram implantadas nos fêmures de ratos de laboratório. Os autores acompanharam a degradação do implante em função do tempo, observando os efeitos na regeneração óssea. A liga contendo cálcio, ZX50, foi totalmente absorvida em 16 semanas. Já a liga WZ21, mesmo após 24 semanas implantada, apresenta aproximadamente 35% de seu volume inicial.

Nesta mesma linha de pesquisa, Willbold *et al.* (2013) trabalhou com a liga ZK60 (composição de aproximadamente 6% de Zn, 1% de Y, 0,6% de Ce e 0,6% de Zr), em que foram feitos testes *in vitro* e *in vivo* com coelhos, implantando no fêmur do animal e monitorando em até 8 semanas. Após este tempo, os autores analisaram a quantidade remanescente e a velocidade de corrosão da liga naquele sistema. Os resultados indicaram ótimo comportamento em vários aspectos relevantes, classificando esta liga de Mg como promissora na área de implantes bioabsorvíveis.

Apesar do grande potencial dessas ligas, como acima descrito, existem alguns problemas a elas relacionados, como o baixo módulo elástico, baixa resistência à deformação em temperaturas elevadas, alto grau de encolhimento na solidificação, alta reatividade química e baixa resistência à corrosão (MORDIKE, EBERT, 2001).

De todos os problemas citados acima, o principal para diversas aplicações é a sua baixa resistência à corrosão. Por este motivo, muitos estudos sobre proteção da corrosão de ligas de Mg vêm sendo realizados.

2.2. CORROSÃO

2.2.1. Definição

A corrosão é uma ação química ou eletroquímica do meio ambiente em um material, normalmente metal, promovendo a deterioração do mesmo, alterando suas características (GENTIL, 1996; DAVIS, 2000). Do ponto de vista termodinâmico, no processo natural de corrosão, os componentes do sistema buscam atingir o estado de menor energia livre de Gibbs. O ferro, por exemplo, tem a tendência natural de formar a ferrugem visto que esta apresenta menor energia livre que a soma das energias livres de Fe e O₂ combinadas.

Como os metais são muito utilizados pela sociedade, a corrosão pode trazer muito prejuízo, social e econômico. Davis (2000) e Gentil (1996) citam algumas consequências de natureza econômica, como a substituição de equipamentos afetados pela corrosão, inutilização por conta de falhas devido à corrosão do material, perda de materiais por contaminação com produto de corrosão e também com a manutenção preventiva. O documento “*Corrosion Costs and Preventive Strategies in the United States*” (KOCH, BRONGERS, THOMPSON, VIRMANI, 2002), publicado pela *National Association of Corrosion Engineers* (NACE), mostra que de 1999 a 2001 os EUA tiveram um custo anual total estimado com corrosão de cerca de US\$ 276 bilhões, o que equivale a 3,1% do Gross Domestic Product. No Brasil o gasto com corrosão em 1993, por exemplo, foi de cerca de US\$ 18 bilhões, que representa aproximadamente 3,5% do PIB daquele ano (GENTIL, 1996).

2.2.2. Corrosão do Magnésio

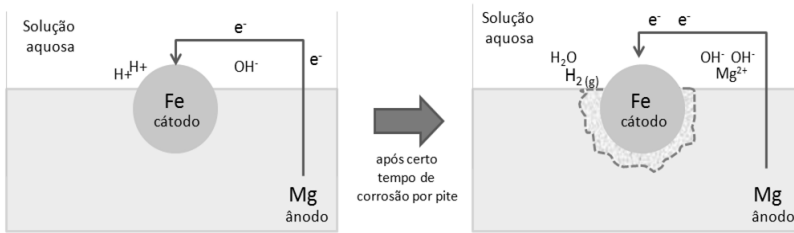
O magnésio é um metal com alta susceptibilidade à corrosão, como mencionado anteriormente. Os produtos de corrosão são principalmente o hidróxido de magnésio (Mg(OH)₂) e o óxido de magnésio (MgO), com a oxidação do Mg metálico para o íon Mg²⁺. Este fato está ligado ao seu valor de potencial padrão (E°), como se pode observar na Tabela 4, que apresenta os valores de E° para os principais metais de engenharia.

Tabela 4: Valores de potencial padrão dos principais metais de engenharia

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

Quanto mais negativo o valor do E^0 , maior a tendência do metal a se oxidar. Portanto, pode-se observar que, dentre os metais utilizados em engenharia, o Mg é o que tem maior tendência à corrosão. Por este motivo, quando alguma peça de magnésio se encontra em contato com uma peça de Fe, por exemplo, ocorre a formação de um par galvânico onde a peça de magnésio atua como ânodo. Esse processo pode ocorrer, inclusive, na presença de impurezas metálicas incrustadas na superfície, processo esse denominado de corrosão micro-galvânica. Segundo Cao *et al.* (2016), há diferença no comportamento corrosivo do Mg metálico com alta pureza e baixa pureza. Existe um limite aceitável de impurezas para se denominar uma placa de Mg de alta pureza. Quando a impureza é Fe, por exemplo, o limite é de 2 ppm. Acima disso, há a precipitação do Fe, provocando corrosão micro-galvânica. Em Mg com alta pureza, a velocidade de corrosão se mostra reduzida ($\sim 0,25 \text{ mm ano}^{-1}$) em relação ao Mg impuro (velocidade de corrosão é 10 a 100 vezes maior) (CAO *et al.*, 2013). Além da velocidade de corrosão, há diferenças na forma de corrosão, que é normalmente uniforme para o Mg de alta pureza e predominantemente por pite (Figura 1) para Mg com impurezas metálicas.

Figura 1: Representação esquemática do processo de corrosão por pite comum para ligas de Mg



Na corrosão por pite em solução aquosa, como mostra a Figura 1, o metal de E° mais negativo atua como um ânodo, transferindo elétrons para o metal de E° menos negativo (ou mais positivo), que por sua vez, atua como um cátodo. Os ânions presentes em solução serão atraídos para o ânodo da mesma forma que os cátions serão atraídos para o cátodo, neste caso, formando como principais produtos, o $Mg(OH)_2$ no ânodo e H_2 no cátodo. Em outras palavras, ocorre a dissolução do metal com menor E° . Esta forma de corrosão, se não for tratada ou prevenida, pode até furar a peça em questão de um lado ao outro. Além de controle da pureza, a corrosão também pode ser controlada por meio da aplicação de revestimentos.

2.2.2.1. Revestimentos

Revestimento é uma camada colocada sobre um substrato para fins estéticos, protetores e etc. Segundo Davis (2000) os revestimentos protetores podem ser divididos em dois grupos amplos: orgânicos e inorgânicos, ambos com mesma intenção de criar uma nova interface que protege e modifica a antiga interface metal/ambiente corrosivo. Dentro destes grupos, podem-se citar as camadas de conversão e os revestimentos poliméricos, que são os mais utilizados para proteção de metais.

2.2.2.2. Camadas de Conversão

Uma camada de conversão é produzida através da reação do metal com um reagente específico. O produto dessa reação adere 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 para formar um possível sítio de reação na superfície do material.

A literatura descreve diversas camadas de conversão para ligas de Mg, dentre elas, destacam-se as camadas de conversão produzidas com ácido fluorídrico (HF) (CONCEICAO, da *et al.*, 2010) e cromatos (POMMIERS *et al.*, 2014). Conceição *et al.* (2010) reportou uma modificação na superfície da liga AZ31 com HF e verificou suas propriedades anti-corrosivas. Os resultados mostraram que a camada de conversão formada na superfície tem fórmula geral $Mg(OH)_x F_{2-x}$. A redução na velocidade de corrosão da melhor condição de tratamento foi de 20 vezes em relação à amostra como-recebida. Pommiers *et al.* (2014) publicou um artigo no qual compila dados sobre as camadas de conversão utilizando cromatos (principalmente Cr (VI)) com camadas de conversão livres de cromatos.

É importante citar que os tratamentos utilizando Cr (VI) foram banidos para o setor automotivo por uma regulamentação da União Européia em 2007, aumentando os estudos envolvendo camadas de conversão utilizando reagentes verdes (HORNBERGER *et al.*, 2012). Neste sentido, camadas de conversão de fosfatos (CHEN, Y. *et al.*, 2012), 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 como alternativas verdes as camadas de conversão convencionais utilizadas em ligas de Mg. Além disso, existem alguns artigos de revisão sobre o tema (GRAY; LUAN, 2002; HORNBERGER *et al.*, 2012) que reportam diversas outras camadas de conversão.

Neste sentido, com o interesse de aumentar a resistência à corrosão da liga AZ31, Ishizaki *et al.* (2009) preparou um revestimento com tratamento químico com fosfato a 50° C. A placa com filme de aproximadamente 50 μm de *newberyite* ($MgHPO_4 \cdot 3H_2O$) foi exposta à solução de NaCl 3,5% e realizado curvas de polarização potenciodinâmica. Os dados mostraram que o revestimento reduziu a tendência termodinâmica à corrosão.

Gao *et al.* (2012) desenvolveu uma camada de conversão para liga de Mg AZ31 utilizando ácido fítico (um ácido orgânico natural) e comparou os resultados com uma camada de conversão de cromato. Segundo os resultados, a amostra revestida com ácido fítico apresentou corrente de corrosão (i_{corr}) de 3,60 $\mu A cm^{-2}$, oferecendo proteção superior ao revestimento de cromato ($i_{corr} = 6,13 \mu A cm^{-2}$) na proteção contra a corrosão.

Em geral, busca-se com uma camada de conversão, diminuir a velocidade de corrosão do metal revestido. Além disso, este tipo de revestimento é utilizado como pré-tratamento para um próximo revestimento, como, por exemplo, um polímero ou uma tinta. Neste caso, devem-se estudar as possíveis interações entre os compostos na interface para entender melhor os efeitos das interações no desempenho anticorrosivo dos revestimentos (CONCEICAO; SCHARNAGL; DIETZEL; HOECHE; *et al.*, 2011).

2.2.2.3. Revestimentos Poliméricos

Os revestimentos poliméricos não procuram apenas impedir o contato do meio corrosivo com a superfície do metal, mas também podem agir como um inibidor de corrosão devido a sua interação com o substrato, como por exemplo, uma interação de hidrogênio ou de Van der Waals. Essa interação pode ser estudada por alguns métodos como o de XPS (CONCEICAO; SCHARNAGL; DIETZEL; HOECHE; *et al.*, 2011) e possivelmente por FTIR (KUO *et al.*, 2002; SANTANA *et al.*, 2004).

Gray e Luan (2002) reportam em uma revisão sobre os revestimentos protetores para ligas de magnésio. Dentre diversos tipos de revestimentos estão os poliméricos, como os poliésteres, poliuretanos, o polietileno, polipropileno, poliamidas e etc. Segundo um artigo de revisão recente, reportado por Lyon *et al.* (2016) sobre revestimentos para proteção da corrosão, quanto maior a interação do revestimento polimérico com o substrato, melhor a adesão e melhor a proteção empregada. Além disso, a forma como a cadeia polimérica estará disposta no revestimento é importante, pois o “caminho” para a difusão da solução corrosiva pode ser facilitado ou dificultado. Por este motivo, a pigmentação de revestimentos poliméricos também ajuda na inibição dos processos corrosivos, dificultando a difusão dos íons em solução. Há também a possibilidade da complexação do polímero com o substrato metálico, como o caso do P4VP/Cu²⁺ (SANTANA *et al.*, 2004).

Conceição *et al.* (2010) utilizou o polímero poli(éter imida) para recobrir a liga de Mg AZ31 por meio do método de *spin coating*, usando solução polimérica em N,N-Dimetilacetamida (DMAc) 15% (m/V). Foi observado uma impedância inicial da ordem de $10^9 \Omega \text{ cm}^2$ para um revestimento com 2 μm de espessura. Após 240 h de exposição à solução de NaCl 3,5% (m/V), o valor de impedância foi da ordem de

$10^5 \Omega \text{ cm}^2$. O valor de impedância da liga não revestida é da ordem de $10^2 \Omega \text{ cm}^2$.

Conceição *et al.* (2011) reporta um revestimento semelhante preparado pelo método de imersão (*dip coating*). Neste trabalho o autor realizou pré-tratamentos na liga para ver a influência na proteção contra a corrosão. Um dos tratamentos foi com HF, onde o produto de corrosão com a liga forma uma camada protetora na superfície da mesma. A liga tratada com HF e revestida por imersão na solução polimérica em DMAc foi a que apresentou melhores resultados em EIS, com um valor de resistência do filme da ordem de $10^7 \Omega \text{ cm}^2$ após exposição de 3300 h em solução NaCl 3,5%.

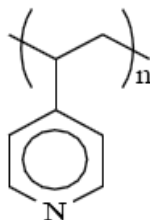
Revestimentos biocompatíveis também são interessantes para ligas de Mg, devido a sua aplicação como implante ortopédico bioabsorvível. Neste sentido, Shi *et al.* (2015) utilizou o poli(ácido láctico) (PLA) para revestir a liga AZ31. Além disso, fez um pré-tratamento na placa com o método *Micro-Arc Oxidation* (MAO), onde é formada uma camada porosa de óxido de magnésio (MgO, 5 μm de espessura) na superfície da placa. Analisando as amostras por EIS em fluido corporal simulado (SBF) constataram que a melhor condição é a que contém o compósito MAO/PLA (resistência máxima da ordem de $10^4 \Omega \text{ cm}^2$). Os autores recomendam o uso do revestimento de compósito MAO/PLA para ligas de magnésio para usar diminuir a taxa de degradação em fluídos corporais.

Shoab *et al.* (2017) reporta um revestimento utilizando PLA além do tratamento com HF para bastões de liga de Mg para aplicação em osso. O tratamento com HF produz uma camada porosa de cerâmica de MgF_2 e promove a interação do revestimento de PLA com o substrato. Segundo os testes de evolução de gás hidrogênio em SBF realizados durante 30 dias, o melhor resultado foi o da amostra tratada e revestida.

2.3. POLI(4-VINILPIRIDINA) (P4VP)

A poli(4-vinilpiridina) é um polímero que apresenta grupos piridina ao longo da cadeia. Sua fórmula estrutural está representada na Figura 2.

Figura 2: Representação da estrutura química da unidade de repetição do polímero poli(4-vinilpiridina)



A P4VP é geralmente obtida por meio de polimerização radicalar e não apresenta taticidade. Como consequência, não forma fase cristalina, sendo 100% amorfa. Sua temperatura de transição vítrea é de aproximadamente 140 °C e sua degradação térmica inicia-se em aproximadamente 440 °C (SANTANA *et al.*, 2004).

Giacomelli *et al.* (2005) reporta a capacidade de filmes de poli(4-vinilpiridina) (P4VP) em diminuir a velocidade dos processos corrosivos do cobre em H_2SO_4 0,1 mol L^{-1} . Filmes que formam o complexo macromolecular $\text{Cu}(\text{P4VP})_2(\text{SCN})_2$ foram obtidos por métodos eletroquímicos ou espontaneamente (por imersão) em soluções contendo 3% de ácido acético. A melhor condição para a obtenção destes filmes consiste na imersão do cobre em soluções contendo P4VP 0,1 mol L^{-1} durante 3 – 4 h. Para o filme obtido por imersão, os autores registraram eficiências de inibição (EI) de 94 – 98%. Para filmes gerados eletroquimicamente, a EI foi de 70 – 85%. Os valores de EI são calculados levando em consideração a resistência à transferência de carga com e sem o revestimento.

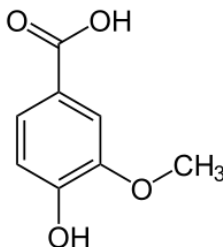
Santana *et al.* (2004) também reporta uma blenda formada pela complexação Cu (II) com P4VP avaliando as suas propriedades em análises térmicas e espectroscópicas. Os resultados apontam para uma complexação efetiva do Cu (II) com o nitrogênio do grupo piridina.

Kuo *et al.* (2002) avaliou a miscibilidade de uma resina fenólica com a poli(2-vinilpiridina) (P2VP) e P4VP pelas técnicas de calorimetria exploratória diferencial de varredura e FTIR. Os autores afirmam, de acordo com os resultados obtidos, que há interação entre a resina e o polímero, mais especificamente entre o grupo fenol e o anel de piridina, sendo mais forte entre P4VP/resina do que P2VP/resina devido ao impedimento estérico que dificulta a interação com o grupo fenol.

2.4. ÁCIDO VANÍLICO

O ácido 4-hidróxi-3-metoxibenzoico (Figura 3) é conhecido pelo nome usual de ácido vanílico por ser um derivado da vanilina, o aldeído responsável pelo flavor da baunilha. É um composto orgânico e natural. Estudos mostram que ele é um dos produtos de degradação da lignina, substância presente em fibras vegetais (NORD, 1954).

Figura 3: Representação da estrutura química do ácido vanílico



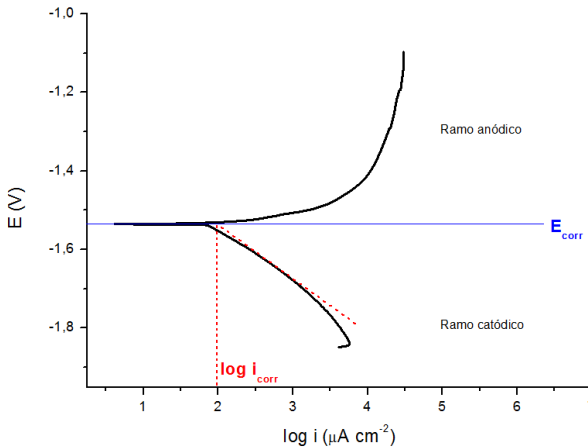
Estudos vêm sendo realizados utilizando este ácido. Um deles é a aplicação deste ácido como analgésico, onde os pesquisadores obtiveram bons resultados de inibição de receptores de estímulos agressivos aplicando uma solução do ácido em ratos (ANGELES *et al.*, 2015). SINDHU (*et al.*, 2014) realizou uma pesquisa sobre a atuação do ácido vanílico como um inibidor dos efeitos colaterais da cisplatina, uma droga anticancer, ministrando via oral a solução do ácido em ratos que passam pelo tratamento com cisplatina. A quantidade ministrada de ácido vanílico foi grande (50 mg kg^{-1} e 100 mg kg^{-1}), mas com resultados positivos. Os autores apontaram este ácido como um antioxidante em potencial para ser utilizado juntamente com a quimioterapia. Além disso, este ácido apresenta efeitos antioxidantes (KUMAR *et al.*, 2011; ANGELES *et al.*, 2015), antimicrobiano (DELAQUIS *et al.*, 2005), anti-inflamatório (STANELY MAINZEN PRINCE *et al.*, 2011), vermífugo (VARMA; SHUKLA, 1993), anti-hipertensivo (KUMAR *et al.*, 2011) e hepatoprotetor (SINGH *et al.*, 2005).

2.5. MÉTODOS DE ANÁLISE

2.5.1. Polarização potenciodinâmica

A polarização potenciodinâmica é uma técnica eletroquímica que consiste na aplicação de uma variação de potencial em um sistema em equilíbrio, a uma taxa específica. Para o estudo da corrosão de metais, geralmente aplica-se uma varredura de potencial partindo-se de potenciais mais negativos que E_{OCP} até um determinado potencial de valores menos negativos que E_{OCP} , utilizando-se taxas da ordem de $10^{-1} \text{ mV s}^{-1}$. A Figura 4 ilustra um exemplo de curva obtida por essa técnica. Além disso, a forma de obtenção dos valores de potencial de corrosão (E_{corr}) e corrente de corrosão (i_{corr}) é indicada graficamente, para melhor entendimento.

Figura 4: Ilustração de uma curva de polarização potenciodinâmica característica para a liga de Mg AZ31



Abaixo do E_{corr} , o metal, que atua como o eletrodo de trabalho, se comporta como um cátodo, reduzindo espécies positivas. Este comportamento pode ser observado comumente pela formação de gás hidrogênio na superfície do metal. O ramo anódico é o mais importante para se avaliar o comportamento corrosivo do metal, pois é acima do E_{corr} que ocorre a dissolução do mesmo. A obtenção do valor de i_{corr} é feita por meio do método de Tafel, que consiste em se extrapolar uma faixa linear de cada ramo, catódico e anódico até o ponto em que se

encontram com a linha do E_{corr} . Com os valores de E_{corr} e i_{corr} pode-se mensurar e interpretar, por exemplo, os efeitos protetores de revestimentos poliméricos e por camadas de conversão.

2.5.2. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS)

A Espectroscopia de Impedância Eletroquímica é uma técnica eletroquímica de corrente alternada que consiste na aplicação de uma perturbação senoidal em torno de um potencial de referência, geralmente o potencial de circuito aberto (OCP), com uma amplitude por volta de 10 mV, a diferentes frequências. É uma técnica muito versátil, sendo utilizada em diversas áreas. Por ser uma técnica não destrutiva, pode-se acompanhar o desempenho da amostra ao longo do tempo. (PRINCETON APPLIED RESEARCH, 1983)

Existem dois modos comuns de se representar os espectros de impedância: diagrama de Bode (Figura 5) e diagrama de Nyquist (Figura 6). O diagrama de Bode mostra o logaritmo do módulo de impedância pelo logaritmo de frequência, já o diagrama de Nyquist (Figura 6) mostra as relações entre as repostas em fase Z' (resistiva) e fora de fase Z'' (capacitiva e indutiva) da amostra. Por essa técnica é possível se acompanhar a variação da resistência e da capacitância em função do tempo, o que permite a caracterização em longo prazo de revestimentos anticorrosivos.

Figura 5: Ilustração de um diagrama característico de Bode para a liga de Mg AZ31. Valores obtidos a partir da curva são indicados no diagrama

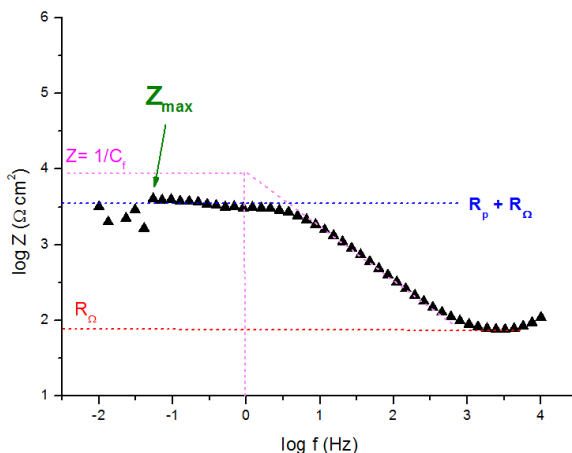
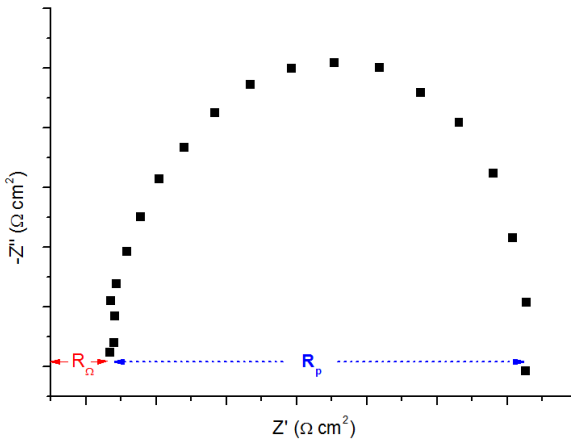


Figura 6: Ilustração didática de um diagrama de Nyquist



Os valores de resistência à polarização, atribuída a um filme protetor ou mesmo à dupla camada elétrica, é representada nas Figuras 5 e 6 por R_p . A resistência ôhmica (R_Ω) é referente ao comportamento resistivo apresentado pela solução corrosiva utilizada em um sistema eletroquímico. Além disso, a capacitância também pode ser obtida através do tratamento dos diagramas de Bode e Nyquist. Estes diagramas também podem ser interpretados diretamente pelos valores de impedância (Z), sendo que $Z = R$ em corrente alternada. Como mostra na Figura 5, também pode ser obtido do espectro o valor máximo de impedância (Z_{max}).

3. OBJETIVOS

3.1. OBJETIVO GERAL

Preparar uma camada de conversão utilizando ácido vanílico e um revestimento de P4VP na superfície da liga de magnésio AZ31, avaliando o potencial dos mesmos como revestimentos anti-corrosivos.

3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Desenvolver uma camada de conversão com reagente “verde”.
- Caracterizar os sistemas desenvolvidos.
- Preparar filmes finos e homogêneos de poli(4-vinilpiridina) com espessura da solução polimérica controlada.
- Avaliar o comportamento da camada de conversão e do filme de P4VP como revestimentos anticorrosivos na superfície da placa de liga de magnésio AZ31 utilizando técnicas eletroquímicas.
- Investigar comportamento adesivo do filme de P4VP nos substratos – AZ31 lixado e AZ31 tratado com ácido vanílico.

4. METODOLOGIA

4.1. MATERIAIS E MÉTODOS

- 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.
- Poli(4-vinilpiridina) – P4VP M_v = 200.000, (Marca Scientific Polymer), (lote 700302028)
- Ácido 4-hidroxi-3-metoxibenzoico (ácido vanílico), (Marca Aldrich) (lote 07803AY)
- Álcool Etilico – EtOH 95% (Marca Lafan) (lote 14467)
- Clorofórmio - CHCl₃ 99,8% (Marca Vetec) (lote DCBB5627)
- Dimetilformamida – DMF 99,8% (Marca Vetec) (lote DCBB6203)
- N-metil-2-pirrolidona – NM2P 99% (Marca Vetec) (lote 023004)

4.1.1. Preparação da camada de conversão

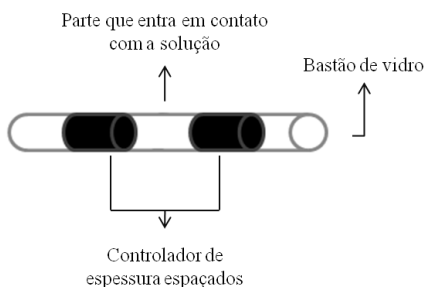
A chapa foi inicialmente lixada em uma lixadeira circular, cedida pelo grupo GEPEEA do Departamento de Química da UFSC, com lixa d'água de granulometria 1200. Após esse procedimento, foi aplicado o tratamento para formação da camada de conversão que consistiu em duas etapas. Primeiramente, a chapa foi imersa em solução de NaOH 1,0 mol L⁻¹ sob leve agitação durante 24 h. Depois de retirada da solução, a placa foi lavada abundantemente com água e imersa em solução de ácido vanílico 1,0 mmol L⁻¹ por 24 h. Finalmente, a placa foi lavada abundantemente com água e colocada pra secar.

4.1.2. Preparação dos revestimentos poliméricos

Após estudos preliminares, decidiu-se utilizar soluções de P4VP em etanol com concentração de 10% (m/V) para preparação dos revestimentos. Foi utilizado um bastão com espaçadores (Figura 7) para

controle da espessura da solução polimérica na preparação dos filmes. Este bastão consiste em um bastão de vidro com fita isolante de aproximadamente 1,0 mm de espessura por volta. O espaçamento entre as fitas isolantes deve ser um pouco menor do que a largura da peça na qual será feito o revestimento. O método consiste em despejar a solução polimérica viscosa sobre a área da chapa em que se deseja obter o revestimento, e, com auxílio do bastão com espaçadores empurrar o excesso de solução para fora da chapa, ficando a solução viscosa sobre a chapa com a espessura desejada. Após a secagem à temperatura ambiente, é aplicada uma segunda camada com o mesmo procedimento para cobrir eventuais falhas da primeira camada. Depois de obtido as duas camadas de filme polimérico, as amostras são secadas a 100° C na estufa a vácuo durante 24 h para retirada de solvente residual.

Figura 7: Representação esquemática do bastão com espaçadores para controle de espessura da solução polimérica



4.1.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)

A superfície das amostras tratadas com ácido vanílico e revestidas com P4VP 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.

4.1.4. Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios-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 α (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. O desbaste da superfície foi realizado utilizando-se pulverização iônica com energia de 3,8 keV e densidade de corrente de $125 \mu\text{A cm}^{-2}$. A taxa de desbaste utilizada foi de 12 nm min^{-1} , determinada utilizando-se Ta_2O_5 como padrão. 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.

4.1.5. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

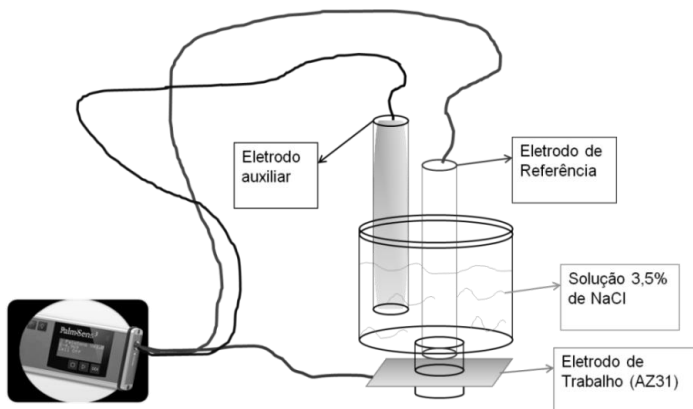
As espectroscopias de infravermelho com transformada de Fourier foram realizadas utilizando o espectrofotômetro de infravermelho SHIMADZU IRPrestige-21 para realizar as medidas de infravermelho, com cristal de ZnSe para a técnica de ATR. A faixa selecionada foi de $4000 \text{ a } 1000 \text{ cm}^{-1}$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

4.1.6. 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 8. 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) através de uma área de aproximadamente 1 cm^2 .

Figura 8: Representação esquemática do sistema utilizado para as medidas eletroquímicas



As análises de EIS foram realizadas durante dez dias, aplicando-se 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 a solução aquosa de NaCl 3,5% (m/V) até que acabe todos as análises. 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. Três medidas foram realizadas para cada condição.

A polarização linear foi realizada à uma taxa de $0,1 \text{ mV s}^{-1}$, partindo-se de 250 mV abaixo de OCP até 500 mV acima de OCP, eventualmente indo até 1000 mV acima de OCP. Por ser uma técnica destrutiva, uma análise foi feita para cada área analisada. Uma média de quatro medidas foram realizadas para cada condição.

4.1.7. Teste de delaminação

A adesão dos filmes no substrato metálico foi investigada utilizando-se o teste de delaminação de corte em “X”. Para este teste, um corte em formato de “X” é feito na superfície do revestimento polimérico, utilizando-se um estilete limpo e a área danificada é exposta à mesma solução salina utilizada nos testes eletroquímicos. O descolamento do filme do substrato metálico foi acompanhado por meio de imagens, obtidas por uma câmera digital.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. DESENVOLVIMENTO E AVALIAÇÃO DA CAMADA DE CONVERSÃO PRODUZIDA COM ÁCIDO VANÍLICO

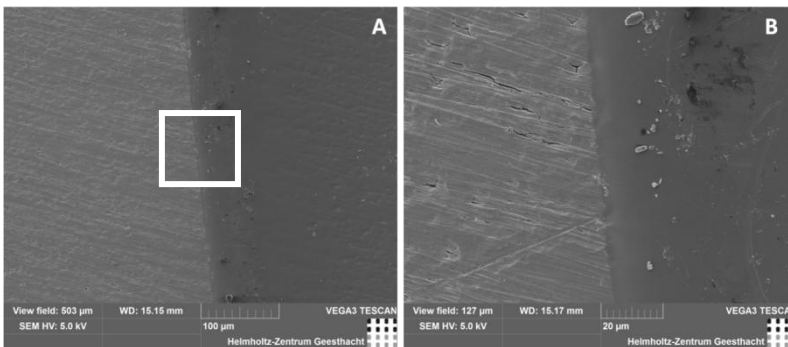
Nesta secção é apresentada a caracterização química e morfológica da camada de conversão desenvolvida, seguida da avaliação de suas propriedades anti-corrosivas.

5.1.1. Caracterização da camada de conversão

5.1.1.1. Análises de SEM

A Figura 9 mostra à esquerda de cada imagem o aspecto da camada de conversão formada na superfície da liga de magnésio. À direita, na parte com aparência suave, há o revestimento polimérico de P4VP. Como mostrado na Figura 9A, a camada de conversão formada é compacta e o metal está completamente coberto pelo revestimento. Entretanto, como pode ser visto na Figura 9B, que é uma ampliação da área marcada com um quadrado na Figura 9A, há algumas rachaduras na camada de conversão, de maneira semelhante ao descrito na literatura para outras camadas de conversão (CHEN, J. *et al.*, 2012; CHU; LIN, 2014; POMMIERS *et al.*, 2014; ZHANG *et al.*, 2014). Essas rachaduras podem ser pontos propícios à corrosão.

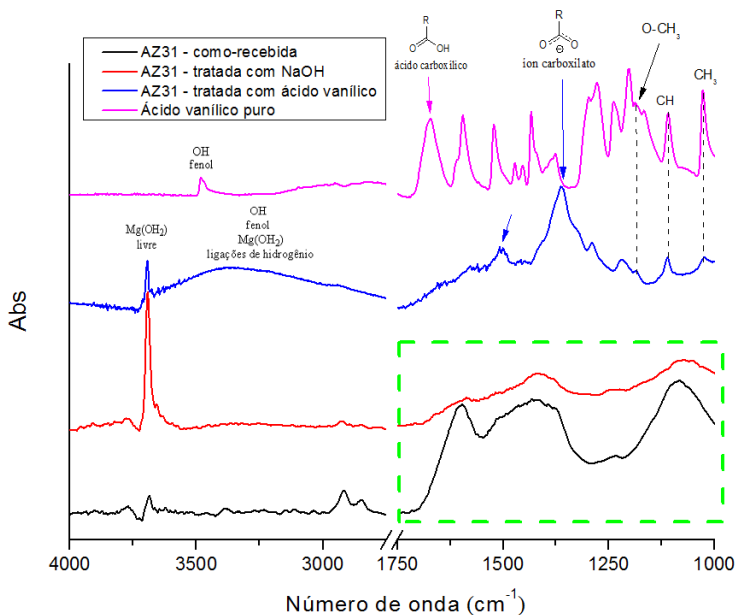
Figura 9: Na micrografia de SEM, o lado esquerdo corresponde a superfície da amostra tratada e o lado direito o revestimento de P4VP. A Figura 9B é uma ampliação da área marcada com um quadrado na Figura 9A



5.1.1.2. Análise de FTIR

Para investigar a composição da camada de conversão, foram realizadas medidas de FTIR. Os espectros para o ácido vanílico puro, amostra tratada com NaOH, tratada com ácido vanílico e como-recebida são mostrados na Figura 10. Os sinais são comparados e discutidos conforme as referências (SILVERSTEIN M.ROBERT, WEBSTER X. FRANCIS, 2005; CONCEICAO *et al.*, 2010; ŚWISŁOCKA *et al.*, 2013).

Figura 10: Espectro de FTIR para as amostras como-recebida, tratada com NaOH, tratada com ácido vanílico e do ácido vanílico puro



Bandas características de vibração do íon carboxilato estão presentes no espectro de FTIR da amostra tratada com ácido vanílico. As duas bandas, $\nu_{\text{ass}}(\text{COO})$: 1508 cm^{-1} e $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$: 1364 cm^{-1} são referentes ao vanilato de Mg presente na superfície. Estes sinais são semelhantes aos reportados por Swislocka *et al.* (2013) para vanilatos de metais alcalinos. A banda vibracional do grupo C=O (1670 cm^{-1}), presente no espectro do ácido vanílico puro, não aparece no do vanilato

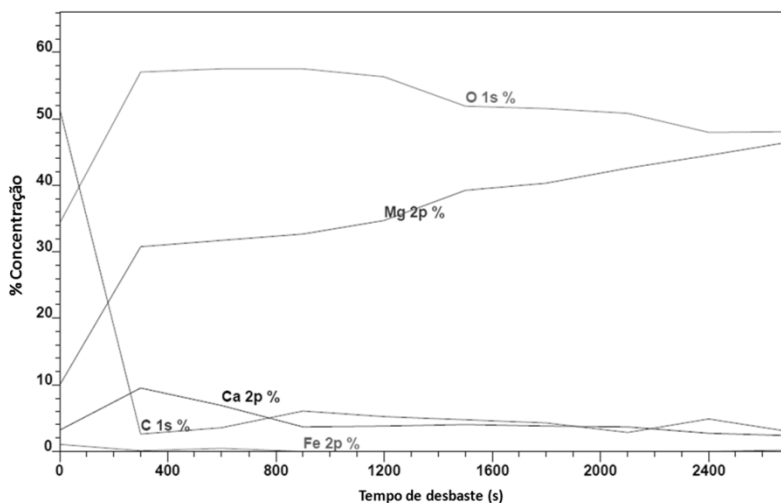
de Mg. A banda referente às ligações C-C (1590 cm^{-1}) do anel aromático, não aparece no espectro da amostra tratada devido à convolução dos sinais, decorrente de uma possível mistura de óxido de Mg, hidróxido de Mg e vanilato de Mg. Todavia, os dois espectros mostram bandas iguais, como a deformação angular assimétrica do grupo CH_3 (1024 cm^{-1}), deformação angular do C-H aromático (1108 cm^{-1}) e a banda de vibração do grupo O- CH_3 (1185 cm^{-1}).

O estiramento O-H do grupo fenol aparece como uma banda fina no espectro do ácido vanílico puro, em 3481 cm^{-1} , enquanto que no espectro da camada de conversão, aparecem bandas largas na faixa de 2750 cm^{-1} a 3600 cm^{-1} , que provavelmente estão relacionadas à ligações de hidrogênio entre a água residual e grupos fenol do vanilato de Mg (ŚWISŁOCKA *et al.*, 2013). O retângulo nos espectros das amostras como-recebida e tratada com NaOH indica a faixa de número de onda com sinais convoluídos, relacionados a hidróxidos e óxidos presentes na camada de conversão. O sinal forte e fino em 3693 cm^{-1} , observado no espectro de FTIR para a amostra tratada com NaOH, é relacionado ao estiramento O-H do hidróxido de Mg livre de ligações de hidrogênio. Este sinal pode ser observado também no espectro da amostra tratada com ácido vanílico. Os resultados sugerem uma mistura de compostos na superfície da camada de conversão produzida pelo tratamento com ácido vanílico.

5.1.1.3. Análises de XPS

Para confirmar a composição química e determinar a espessura da camada de conversão, realizaram-se análises de XPS. A Figura 11 mostra os resultados da variação da concentração atômica dos elementos presentes na superfície em função do tempo de desbaste para a amostra AZ31_T.

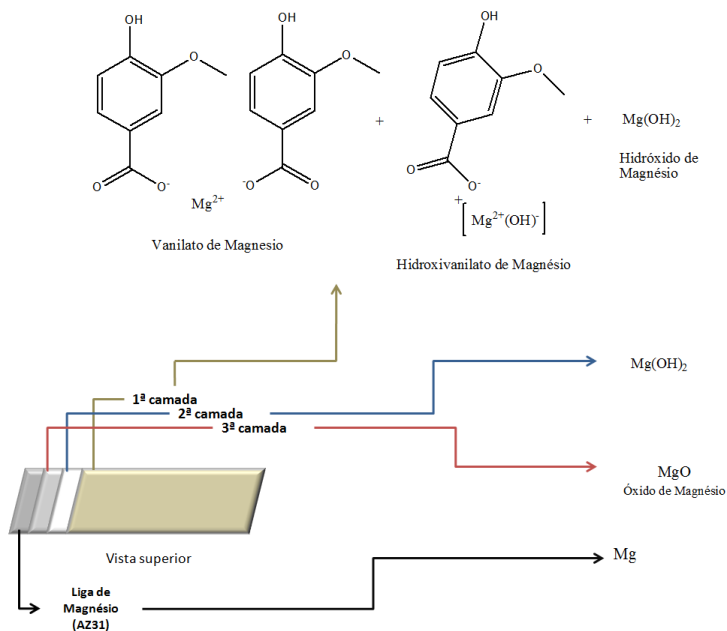
Figura 11: Gráfico de variação de concentração atômica em % por tempo de desbaste determinado por análise de XPS (amostra AZ31_T)



Os dados de composição na superfície são de 51,5% de C, 34,4% de O e 10,0% de Mg, o que sugere uma mistura de compostos, visto que, para uma camada pura de vanilato de Mg, as proporções esperadas seriam de 41,0% de C, 20,5% de O e 2,6% de Mg. Portanto, pode-se concluir que a camada de conversão formada é uma mistura de vanilato, hidróxido, óxido e possivelmente hidroxivanilato de Mg. A espessura da camada de conversão foi estimada com base na concentração de carbono. A queda brusca na concentração atômica de carbono em 300 s demonstra que a camada de conversão tem uma espessura menor do que 60 nm.

Pode-se observar na Figura 11 que, quando a concentração de carbono atinge o seu valor mínimo, a razão O/Mg tem valor próximo de 2, sugerindo uma predominância de hidróxido de magnésio logo abaixo da camada com vanilato. Essa razão vai para 1 nas proximidades da interface entre a camada de conversão e o metal. Esses resultados sugerem que a camada de conversão formada tem a composição mostrada na Figura 12.

Figura 12: Representação gráfica da composição da camada de conversão formada (amostra AZ31_T) de acordo com análise de XPS



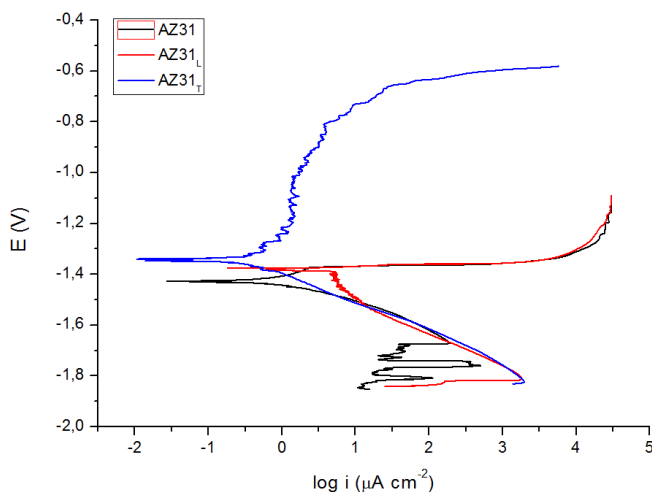
Os resultados de XPS vão de encontro aos resultados das análises de FTIR, confirmando que a camada de conversão produzida por tratamento com ácido vanílico é, na verdade, uma mistura de óxido, hidróxido e vanilato de magnésio, sendo a camada superior rica em vanilato, a intermediária em hidróxido e a inferior em óxido de Mg.

5.1.2. Avaliação da proteção da corrosão conferida pela camada de conversão

5.1.2.1. Polarização Potenciodinâmica

A Figura 13 mostra as curvas de polarização obtidas para as amostras como-recebida, lixada e tratada com ácido vanílico.

Figura 13: Curva de polarização potenciodinâmica das amostras como-recebida, lixada e tratada com ácido vanílico



É mostrado na Figura 13 que na parte anódica (após o E_{corr}) as curvas das amostras como-recebida e lixada apresentam comportamento semelhante. Com uma pequena variação do potencial a corrente aumenta rapidamente, ou seja, há um grande fluxo de elétrons decorrente da dissolução do metal, indicando a ausência de uma camada protetora. 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 ácido vanílico promove redução na corrente anódica. Em outras palavras, com a camada de conversão por ácido vanílico, na faixa de densidade de corrente de aproximadamente 1,0 a 10,0 $\mu\text{A cm}^{-2}$ e potencial de -1,2 a -0,9 V houve passivação. Em potenciais menos negativos que -0,8 V o filme passivante é quebrado, aumentando mais rapidamente a densidade de corrente.

De modo a quantificar a proteção conferida pelo tratamento, utilizou-se o método de Tafel para medir a corrente de corrosão (i_{corr}). Os dados obtidos com este método estão dispostos na Tabela 5 juntamente com alguns dados da literatura para comparação. Pode-se observar que o processo de limpeza por lixação reduziu a corrente de corrosão em 13 vezes em relação à amostra como-recebida. Segundo Nwaogu *et al.* (2009) a limpeza da superfície metálica reduz a corrente de corrosão devido à remoção de impurezas metálicas. No processo industrial de fabricação desta placa, muitos metais como Fe, Ni e Cu

ficam incrustados na superfície, o que aumenta a corrosão da mesma por um processo microgalvânico. Portanto, pode-se concluir que a lixação removeu impurezas metálicas.

Tabela 5: Dados obtidos a partir das curvas de polarização potenciodinâmica. Todos os ensaios foram realizados em solução NaCl 3,5%

Amostra	E_{corr} (mV)	i_{corr} ($\mu\text{A cm}^{-2}$)	i_{corr} diminuição*
Como-recebida (AZ31)	-1531 \pm 6,1	56,9 \pm 21,1	
Lixada (AZ31_L)	-1512 \pm 82,4	4,27 \pm 2,05	18
Ácido Vanílico (AZ31_T)	-1352 \pm 13,9	0,58 \pm 0,25	98
Ácido Fítico ¹	-1421	3,60	154
Ce – V ²	-1404 \pm 80,0	1,24 \pm 0,13	82
Cromato ¹	-1468	6,13	90
Ácido fluorídrico ³	-1498 \pm 23,0	19,0 \pm 10,0	6

* O valor de i_{corr} é comparado com o das amostras como-recebidas próprias de cada referência.

¹ (GAO *et al.*, 2012)

² (JIANG *et al.*, 2015)

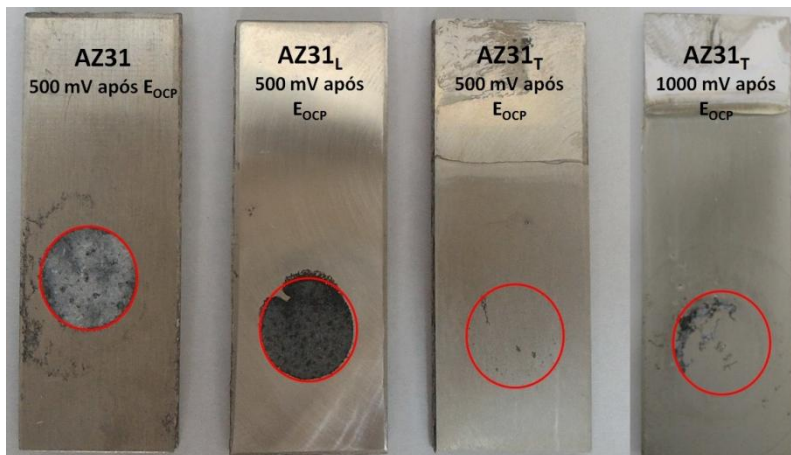
³ (CONCEICAO, DA *et al.*, 2010)

A amostra tratada com ácido vanílico apresentou valor de i_{corr} 98 vezes menor que o da amostra como-recebida. Essa redução é comparável à obtida com outros tratamento considerados “verdes”, como o tratamento com ácido fítico e o com Ce-V, como mostrado na Tabela 5. Esses valores também são comparáveis aos observados para tratamentos com cromato e ácido fluorídrico, dois dos mais utilizados para ligas de magnésio (POMMIERS *et al.*, 2014). A camada de conversão com ácido vanílico, além de diminuir significativamente a corrente de corrosão, ainda possui potencial para aplicação no campo da biomedicina, pois, como mencionado na introdução, este composto pode atuar como analgésico (ANGELES *et al.*, 2015), inibidor dos efeitos tóxicos da cisplatina (SINDHU *et al.*, 2014) e etc.

Na Figura 14 é mostrado o aspecto das áreas expostas das três amostras após a polarização potenciodinâmica. O efeito protetor da camada pode ser verificado pelo aspecto da peça. Nas amostras como-

recebida e lixada, toda a área exposta está danificada, enquanto que na amostra tratada apenas uma pequena área dentro da exposta foi corroída.

Figura 14: Imagem das amostras como-recebida, lixada e tratada após análise de polarização. Os círculos delimitam a área exposta à solução salina



Pode-se observar que o aspecto da amostra AZ31_T é melhor mesmo após uma varredura de até 1000 mV acima de E_{corr} . Sendo a mesma área de exposição à solução e mesmas as condições de varredura, observa-se que a amostra tratada foi protegida, confirmando os valores menores de i_{corr} . Para se ter um panorama completo do comportamento das amostras, foram realizadas medidas de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.

5.1.2.2. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS)

A Figura 15 mostra os diagramas de Nyquist para as amostras como-recebida, lixada e tratada, após 30 min e 10 dias de exposição à solução corrosiva. Pode-se observar na Figura 15A e na Tabela 6 que a limpeza mecânica da superfície resulta em um valor de Z_{max} duas vezes maior que o da amostra como-recebida, no tempo de exposição de 30 min. Já para amostra tratada (AZ31_T), o aumento no valor de Z_{max} foi de quatro vezes. Este aumento está relacionado à camada de vanilato de magnésio enquanto que o aumento obtido com a limpeza mecânica está relacionado à remoção de impurezas, como discutido acima.

Figura 15: Diagramas de Nyquist das amostras como-recebida, lixada e tratada, A) após 30 minutos e B) após 10 dias

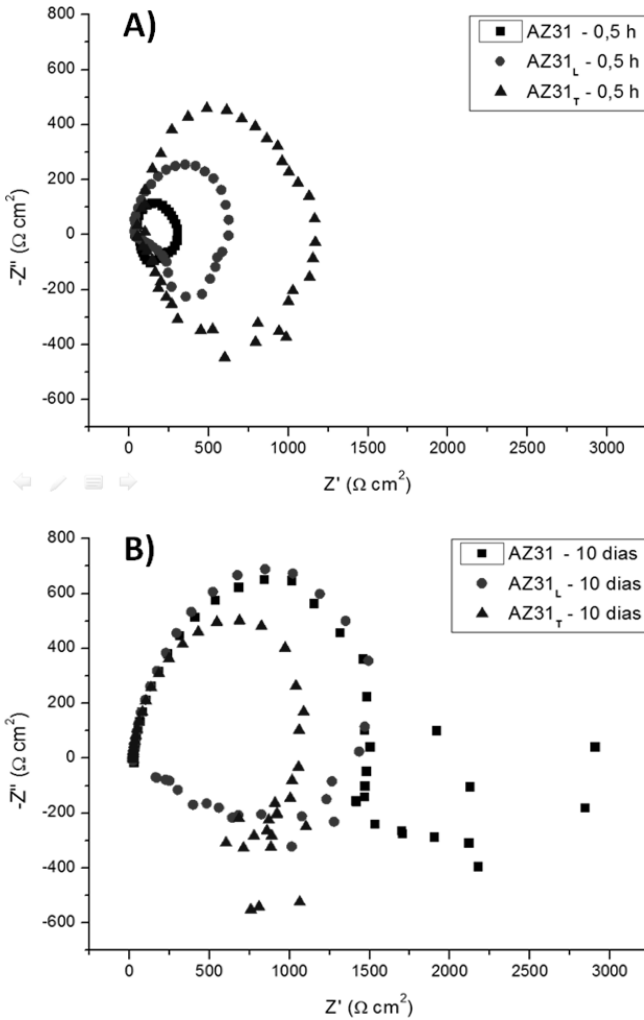


Tabela 6: Dados obtidos através das análises de EIS. Z_{\max} é referente à largura máxima do semicírculo

Amostra	Tempo	Z_{\max} ($\Omega \text{ cm}^2$)
AZ31	0,5 h	302
	10 dias	1,500
AZ31 _L	0,5 h	628
	10 dias	1,534
AZ31 _T	0,5 h	1,170
	10 dias	1,530

Após 10 dias de exposição (Figura 15B) os valores de Z_{\max} das três amostras ficaram próximos, tendo as três amostras apresentado um aumento de Z_{\max} . Isso está relacionado aos processos corrosivos que acabam formando camadas de passivação sobre a placa (por exemplo, óxido de magnésio (MgO) e hidróxido de magnésio (Mg(OH)₂)). A posição da placa no sistema contribui para que os produtos de corrosão fiquem depositados na superfície do metal. Esses resultados mostram que, apesar de conferir boa proteção inicial para a liga de magnésio, a camada de conversão formada não apresenta proteção contra corrosão a longo prazo diferente das amostras como-recebida e lixada. Isso pode ser devido à baixa espessura e às falhas da camada, como as observadas na Figura 9B.

Conclui-se que a camada de conversão formada pelo tratamento com ácido vanílico oferece proteção inicial contra corrosão comparável a diferentes camadas descritas na literatura. A comparação da impedância a longo prazo não é possível em muitos casos devido ao fato de tal análise nem sempre ser realizada para camadas de conversão.

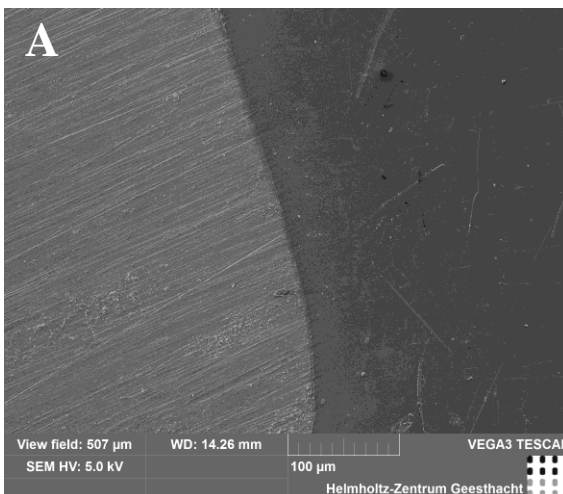
5.2. AVALIAÇÃO DO TRATAMENTO COM ÁCIDO VANÍLICO COMO UM PRÉ TRATAMENTO PARA REVESTIMENTO POLIMÉRICO DE P4VP

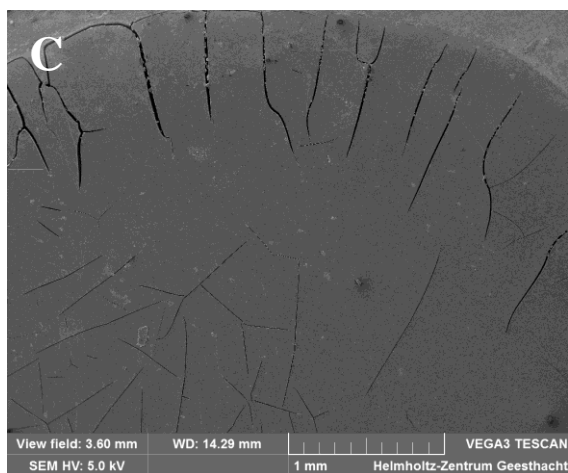
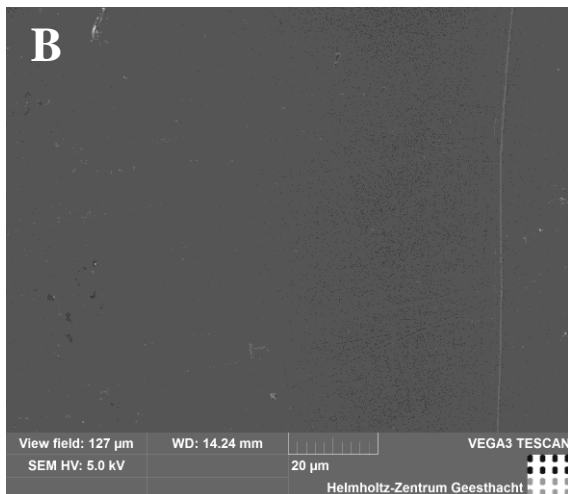
Para se avaliar o efeito do tratamento com ácido vanílico como um pré-tratamento para revestimentos poliméricos, filmes de P4VP foram preparados sobre placas lixadas e tratadas, e o comportamento corrosivo e adesivo avaliado. Nesta secção é apresentada a caracterização morfológica dos revestimentos de P4VP, seguida da avaliação de suas propriedades anti-corrosivas.

5.2.1. Análises morfológicas

As Figuras 16A e 16B mostram imagens de microscopia eletrônica de varredura obtidas para a amostra AZ31_{LR}. Pode-se observar que o filme é homogêneo e não rugoso, o que pode ser constatado ao se comparar o seu aspecto com o aspecto do metal lixado (lado esquerdo da Figura 16A) e da camada de conversão (lado esquerdo das Figuras 9A e 9B). Entretanto, o filme apresenta certa fragilidade, como se pode ver na Figura 16C, que mostra o aspecto de uma área do filme após exposição à solução salina.

Figura 16: Micrografias de SEM da amostra AZ31_L. (A) superfície da amostra à esquerda e o revestimento de P4VP à direita; (B) Imagem B ampliada no revestimento; (C) Área do revestimento que foi exposta à solução corrosiva

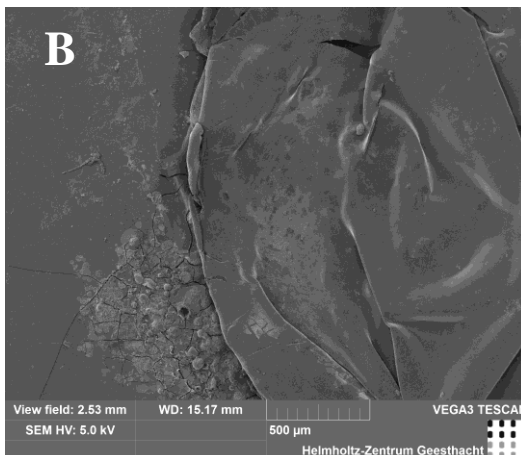
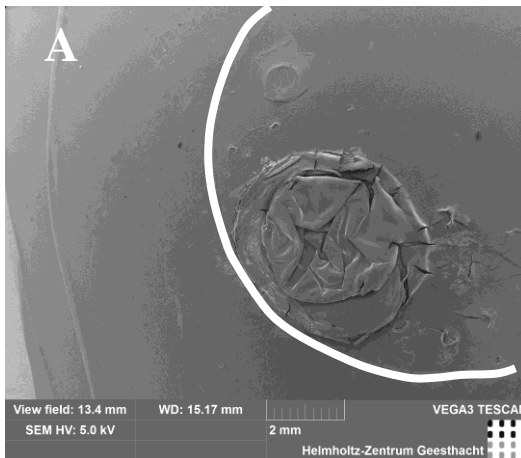




Ao observar a Figura 16C, percebem-se fissuras próximas a área de pressão (a exposição foi feita na mesma cela utilizada nos testes eletroquímicos), bem como na área exposta à solução. Este fato está ligado às propriedades mecânicas do polímero, visto que o mesmo se mostra extremamente rígido e quebradiço em temperaturas abaixo da sua T_g (aproximadamente 140°C), ou seja, o polímero está no estado vítreo. Portanto, há um fator mecânico do revestimento que pode influenciar na proteção, visto que as fissuras presentes no filme podem facilitar o contato do metal com a solução.

A Figura 17A mostra imagens de microscopia eletrônica de varredura para a amostra AZ31_{TR}. O revestimento se apresenta sem falhas e com certa rugosidade devido à influência da camada de conversão. As Figuras 17B e 17C mostram imagens da área exposta à solução corrosiva. Pode-se observar que um ponto de corrosão iniciou-se na borda da área exposta, onde se aplicou pressão para vedação da cela.

Figura 17: Micrografias de SEM da amostra AZ31_{TR} após exposto a solução. (A) Área exposta à solução (o semicírculo delimita a área) com ponto de corrosão; (B) Imagem A ampliada na borda da área exposta e corroída

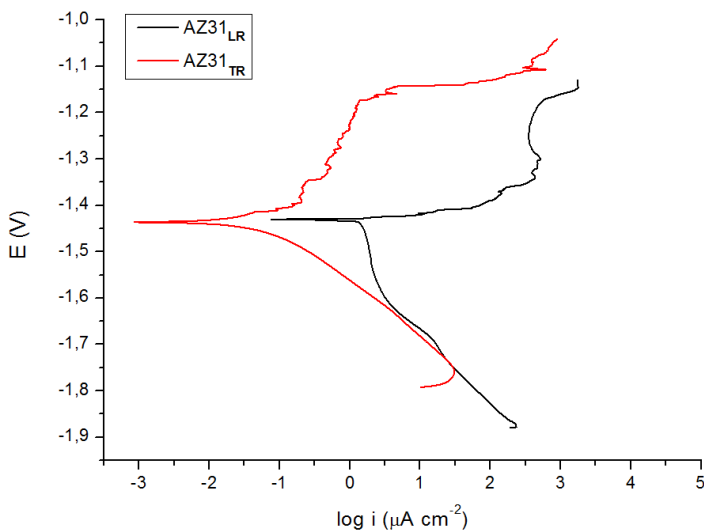


5.2.2. Avaliação da proteção da corrosão

5.2.2.1. Polarização Potenciodinâmica

A Figura 18 mostra as curvas de polarização obtidas para as amostras AZ31_{LR} e AZ31_{TR}.

Figura 18: Curva de polarização potenciodinâmica das amostras lixada e tratada, ambas revestidas com P4VP



Pode-se observar que a amostra AZ31_{TR} apresenta comportamento anódico semelhante ao observado para a amostra AZ31_T e que a amostra AZ31_{LR} apresenta comportamento anódico semelhante à amostra AZ31_L (Figura 13). Isso indica que o comportamento das amostras no ensaio de polarização é definido pelo pré-tratamento do substrato. Na Tabela 7 são mostrados os valores de E_{corr} e i_{corr} obtidos pelo método de Tafel para essas amostras. Os dados referentes as amostras como-recebida, lixada e tratada são também dispostos para comparação.

Tabela 7: Dados obtidos a partir das curvas de polarização potenciodinâmica das amostras como-recebida, lixada e tratada, além das revestidas com P4VP

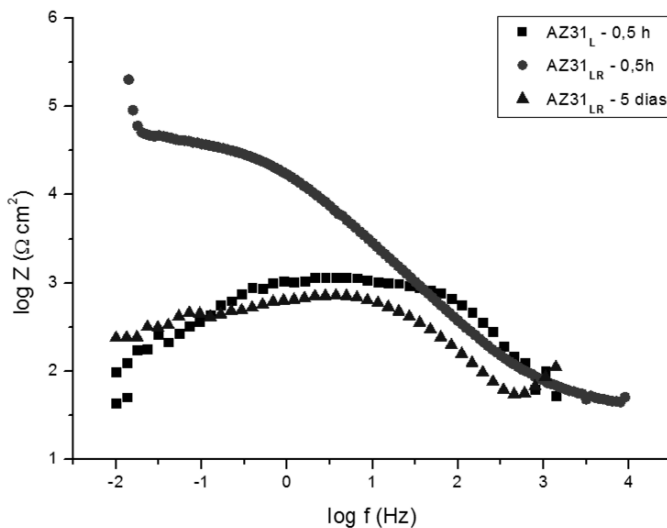
Amostra	E_{corr} (mV)	i_{corr} ($\mu\text{A cm}^{-2}$)	i_{corr} diminuição*
AZ31	-1531 \pm 6,1	56,9 \pm 21,1	
AZ31 _L	-1512 \pm 82,4	4,27 \pm 2,05	13
AZ31 _T	-1352 \pm 13,9	0,58 \pm 0,25	98
AZ31 _{LR}	-1421	0,48 \pm 0,32	118
AZ31 _{TR}	-1404 \pm 80,0	0,048 \pm 0,032	1185

Os valores apresentados acima mostram que a amostra que oferece maior proteção, indicado pelo menor valor de i_{corr} , é a AZ31_{TR}. A redução do valor de i_{corr} em relação a como-recebida é de 1185 vezes. A amostra AZ31_{LR} apresentou valor de i_{corr} próximo ao valor da amostra AZ31_T, e uma redução de i_{corr} é de 118 vezes, também em relação à como-recebida. Comparando-se as amostras revestidas com P4VP (AZ31_{LR} e AZ31_{TR}), observa-se que o pré-tratamento com ácido vanílico resultou em um i_{corr} 10 vezes menor, relação semelhante à observada entre as amostras AZ31_L e AZ31_T. Esse resultado demonstra que, neste caso, em ensaios de polarização, o comportamento dessas amostras é definido pelo pré-tratamento. O efeito do filme polimérico se resume à uma menor corrente de corrosão.

5.2.2.2. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS)

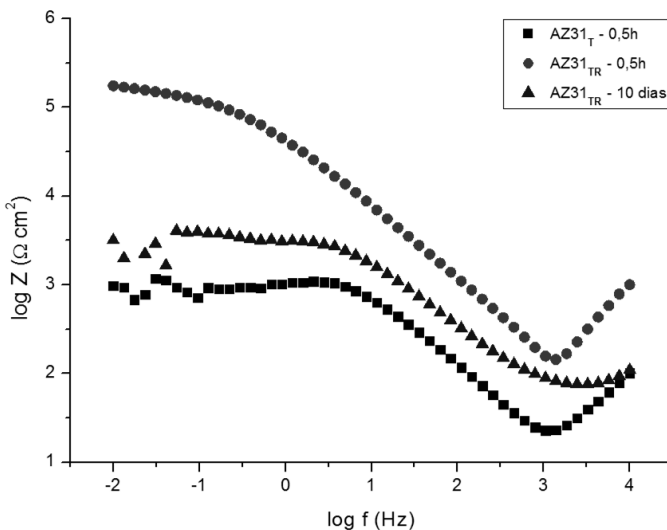
Os resultados das análises de EIS para as amostras AZ31_L e AZ31_{LR}, em diferentes tempos de exposição à solução salina, são mostrados na Figura 19. Pode-se observar que, após 0,5 h de exposição, o valor de Z_{max} da amostra AZ31_{LR} é da ordem de $10^5 \Omega \text{ cm}^2$. Após 5 dias o valor de Z_{max} ficou da aproximadamente da mesma ordem de grandeza do da amostra AZ31_L ($10^{3,0} \Omega \text{ cm}^2$) e o revestimento polimérico ficou visualmente não aderido. Esse resultado demonstra que a solução consegue facilmente permear o filme e atingir a interface provocando a perda da adesão. Essa baixa proteção pode estar relacionada às fissuras presentes no filme, como as observadas na Figura 16C.

Figura 19: Espectros de impedância eletroquímica das amostras AZ31_L e AZ31_{LR} em diferentes tempos de exposição



A Figura 20 mostra os resultados de EIS para as amostras AZ31_T e AZ31_{TR}, em diferentes tempos de exposição à solução salina. Pode-se observar que, após 0,5 h de exposição, o valor de Z_{\max} da amostra AZ31_{TR} é da ordem de $10^5 \Omega \text{ cm}^2$, semelhante ao observado para a amostra AZ31_{LR}. Após 10 dias, o valor de Z_{\max} ainda é superior ao da amostra AZ31_T em apenas 0,5 h (da ordem de $10^3 \Omega \text{ cm}^2$). Esse resultado indica que há uma interação favorável à proteção da corrosão na interface P4VP/vanilato.

Figura 20: Espectros de impedância eletroquímica das amostras AZ31_T e AZ31_{TR} em diferentes tempos de exposição



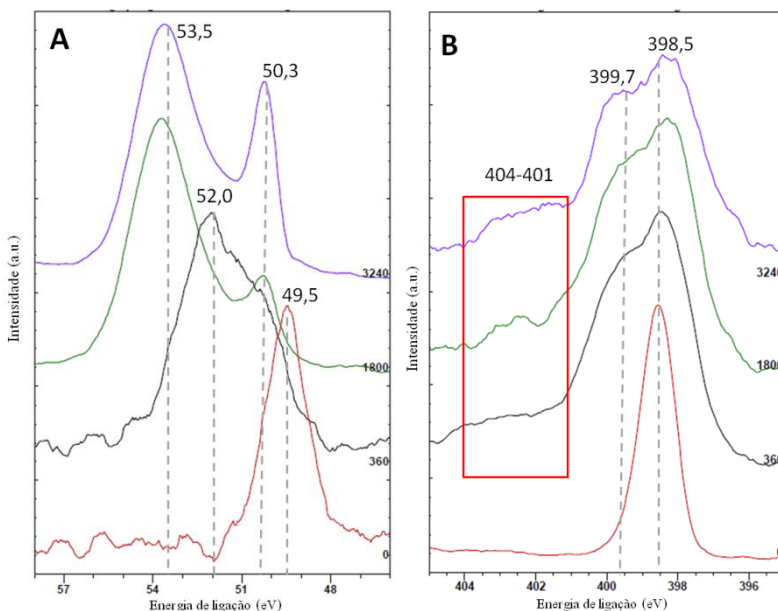
De acordo com os dados apresentados acima, pode-se afirmar que a mudança de interface polímero/substrato foi eficiente na melhoria da proteção à longo prazo, sugerindo interações na interface P4VP/vanilato de magnésio que aumentam a resistência à corrosão.

5.2.2.3. Análise de XPS

Para confirmar a mudança nas interações na interface P4VP/substrato ao realizar o pré-tratamento com ácido vanílico, realizaram-se análises de XPS. A Figura 21A mostra que a energia de ligação do elétron do orbital 2p do Mg começa a mudar conforme há desbaste da superfície da amostra. Inicialmente os picos de energia em 49,5 e 50,3 eV são referentes a Mg(OH)₂ e MgO respectivamente (MOULDER *et al.*, 2001). O pico em 53,5 eV é referente ao vanilato de Mg, onde a ligação iônica entre o ânion vanilato e o cátion Mg²⁺ aumenta a energia dos elétrons do orbital 2p. O pico que aparece em 52,0 eV no espectro após 360 s de desbaste pode estar relacionado a presença do composto hidroxivanilato de Mg, o que explicaria o valor intermediário de energia de ligação. A Figura 21B mostra o espectro de XPS para os elétrons do orbital 1s do Nitrogênio. Os picos de energia a

398,5 e 399,7 eV são referentes aos elétrons do orbital 1s do N dos grupos piridina presentes no P4VP visto que algumas interações com o anel entre outras podem causar a variação nas energias de ligação (MOULDER *et al.*, 2001). A banda alargada na faixa de 401 a 404 eV indicada pelo retângulo vermelho é referente as ligações de hidrogênio entre os grupos hidroxila presentes no vanilato de Mg e os grupos piridina do P4VP. Esta forte interação desloca os valores de energia para maiores valores devido à necessidade de maior energia para a ejeção do elétron do orbital 1s do N que está participando da ligação de hidrogênio (VOYLOV *et al.*, 2017).

Figura 21: Espectros de XPS em diferentes tempos de desgaste (0, 360, 1800 e 3240 s) para a amostra AZ31_{TR}. (A) Orbital 2p do Mg e (B) orbital 1s do N

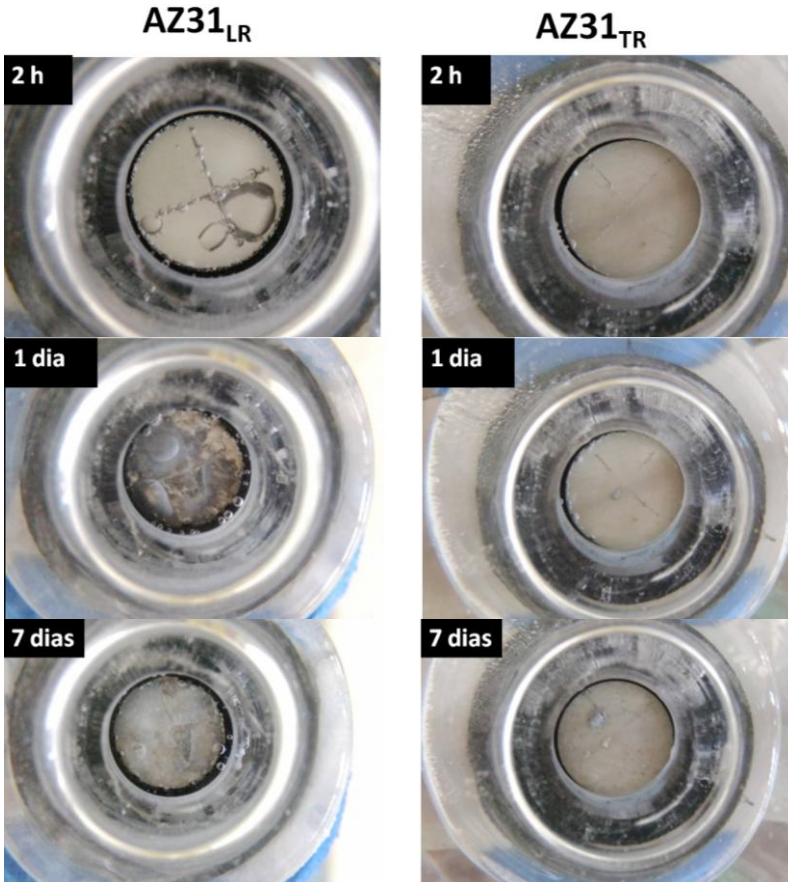


5.2.2.4. Teste de delaminação de corte em “X”

A Figura 22 mostra imagens das amostras AZ31_{LR} e AZ31_{TR} durante os testes de delaminação. Para a amostra AZ31_{LR}, em apenas 2 horas de exposição à solução salina, o revestimento polimérico já havia falhado em proteger o substrato metálico. É possível ver que a solução atingiu a interface. Após 1 dia de exposição, praticamente toda a área

exposta já está coberta com produtos de corrosão e, após 7 dias, a área exposta está completamente danificada.

Figura 22: Teste de delaminação “X” para as amostras AZ31_{LR} (coluna da esquerda) e AZ31_{TR} (coluna da direita) em vários tempos de exposição



Já para a amostra AZ31_{TR} o comportamento foi diferente, pois mesmo após 7 dias de exposição à solução salina, nas mesmas condições do primeiro caso, o revestimento de P4VP continua aderido à superfície do substrato. O revestimento não se soltou mesmo após 10 dias. Esses resultados mostram que a camada de conversão se mostra eficaz em aumentar a adesão do polímero, o que pode estar relacionado à interações entre os grupos fenol disponíveis na camada de conversão e o

átomo de nitrogênio dos grupos piridina do polímero (KUO et al., 2002). As Figuras 23 e 24 são representações esquemáticas das interfaces das amostras AZ31_{LR} e AZ31_{TR}, respectivamente.

Figura 23: Representação esquemática da interação na interface Mg/P4VP

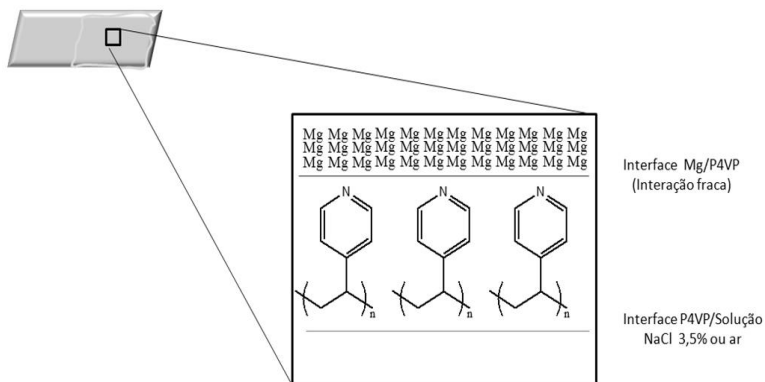
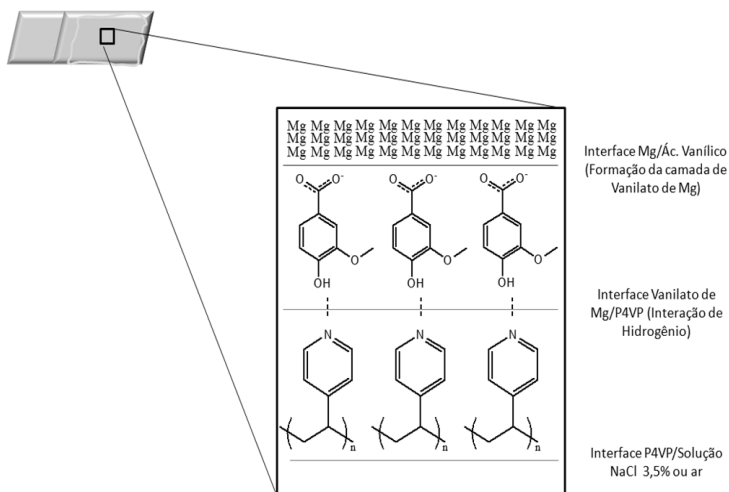


Figura 24: Representação esquemática das interações nas interfaces Mg/vanilato de Mg e vanilato de Mg/P4VP



6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A partir dos resultados experimentais e discussões realizadas neste trabalho pode-se considerar que:

- Análises de XPS e FTIR indicaram que a composição da camada de conversão é, na verdade, uma mistura de componentes, sendo que, na superfície, a composição é mais rica em vanilato de Mg, seguido de hidróxido de Mg e óxido de Mg. A análise de XPS também permitiu calcular a espessura da camada de conversão, sendo ela de inferior a 60 nm.
- Foi possível verificar a influência na mudança de interface por análises de XPS, com a aparição de uma banda larga da faixa de 401 a 404 eV para o espectro do orbital 1s do N, indicando uma interação de hidrogênio, assim como indicado na literatura.
- A redução no valor de i_{corr} obtidas por polarização potenciodinâmica para a amostra tratado foi de 98 vezes, em relação ao valor de i_{corr} da amostra como-recebida.
- A camada de conversão formada é efetiva como um pré-tratamento para filmes de P4VP, visto que o desempenho protetor do filme foi superior sobre a camada de conversão. Isso pode ser devido às interações intermoleculares, como ligação de hidrogênio, entre os grupos piridina do polímero e os grupos fenol do substrato de vanilato de Mg.
- O método de preparar os revestimentos poliméricos por controle de espessura de solução polimérica foi eficaz, apresentando em imagens de SEM uma superfície livre de falhas ou porosidades.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Sugere-se, como continuidade deste trabalho, avaliar as melhores condições para o tratamento com ácido vanílico, assim como seu desenvolvimento e aplicação para a área de implantes bioabsorvíveis. Na mesma linha, desenvolver revestimentos utilizando bio-polímeros sobre a camada de ácido vanílico para a mesma aplicação, visto que várias ligas de Mg são biodegradáveis e bioabsorvíveis para o corpo humano.

Outra sugestão consiste em se estudar a possibilidade de se reagir os grupos fenóis presentes na camada de conversão com polímeros. Reações como esterificação podem ser possíveis, produzindo um revestimento que, por reação química pode apresentar diferentes propriedades assim como uma boa adesão ao substrato.

Por último, estudar as interações entre polímero e substrato se mostrou muito importante para desenvolvimento de revestimentos anticorrosivos, tendo isso em vista, um estudo interessante seria sobre a influência das interações intermoleculares tanto na adesão dos revestimentos no substrato como nas propriedades inibidoras do filme.

8. REFERÊNCIAS

ANGELES, M. D. L.; MORUCCI, F.; ALONSO, R.; GORZALCZANY, S. Pharmacology, Biochemistry and Behavior Pharmacological mechanism underlying the antinociceptive activity of vanillic acid. **Pharmacology, Biochemistry and Behavior**, v. 132, p. 88–95, 2015. Elsevier Inc. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.pbb.2015.02.016>>.

BAI, J.; YIN, L.; LU, Y.; et al. Preparation, microstructure and degradation performance of biomedical magnesium alloy fine wires. **Progress in Natural Science: Materials International**, v. 24, n. 5, p. 523–530, 2014. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S100200711400118X>>.

CAO, F.; SHI, Z.; HOFSTETTER, J.; et al. Corrosion of ultra-high-purity Mg in 3.5 % NaCl solution saturated with Mg (OH)₂. **Corrosion Science**, v. 75, p. 78–99, 2013. Elsevier Ltd. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2013.05.018>>.

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>>.

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**, v. 63, p. 148–158, 2012. Elsevier Ltd. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2012.05.022>>.

CHEN, Q.; THOUAS, G. A. Metallic implant biomaterials. **Materials Science and Engineering: R: Reports**, v. 87, p. 1–57, 2015. Elsevier B.V. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927796X14001077>>.

CHEN, Y.; LUAN, B. L.; SONG, G.-L.; et al. An investigation of new barium phosphate chemical conversion coating on AZ31 magnesium alloy. **Surface and Coatings Technology**, v. 210, p. 156–165, 2012. Elsevier B.V. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S025789721200878X>>.

CHU, Y. R.; LIN, C. S. Citrate gel conversion coating on AZ31 magnesium alloys. **Corrosion Science**, v. 87, p. 288–296, 2014. Elsevier Ltd. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2014.06.034>>.

CONCEICAO, T. F. DA; SCHARNAGL, N.; BLAWERT, C.; DIETZEL, W.; KAINER, K. U. Surface modification of magnesium alloy AZ31 by hydrofluoric acid treatment and its effect on the corrosion behaviour. **Thin Solid Films**, v. 518, n. 18, p. 5209–5218, 2010.

CONCEICAO, T. F. DA; SCHARNAGL, N.; DIETZEL, W.; HOECHE, D.; KAINER, K. U. Study on the interface of PVDF coatings and HF-treated AZ31 magnesium alloy: Determination of interfacial interactions and reactions with self-healing properties. **Corrosion Science**, v. 53, n. 2, p. 712–719, 2011. Elsevier Ltd. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2010.11.001>>.

CONCEICAO, T. F. DA; 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**, v. 53, n. 1, p. 338–346, 2011. Elsevier Ltd. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2010.09.040>>.

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**, v. 52, n. 6, p. 2066–2079, 2010. Elsevier Ltd. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2010.02.027>>.

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

DELAQUIS, P.; STANICH, K.; TOIVONEN, P. Effect of pH on the inhibition of *Listeria* spp. by vanillin and vanillic acid. **Journal of Food Protection**, v. 68, n. 7, 2005.

G.H. KOCH, M.P. BRONGERS, N.G. THOMPSON, P. VIRMANI, AND J. H. P. Corrosion Cost and Preventative Strategies in the United States. **NACE International**, , n. March, 2002.

GAO, H. F.; TAN, H. Q.; LI, J.; WANG, Y. Q.; XUN, J. Q. Synergistic effect of cerium conversion coating and phytic acid conversion coating on AZ31B magnesium alloy. **Surface and Coatings Technology**, v. 212, p. 32–36, 2012.

GENTIL, V. Corrosão. **Corrosão**, 1996. Disponível em: <<http://bases.bireme.br/cgi->

bin/wxislind.exe/iah/online/?IsisScript=iah/iah.xis&src=google&base=REPIDISCA&lang=p&nextAction=lnk&exprSearch=137473&indexSearch=ID >.

GIACOMELLI, C.; GIACOMELLI, F. C.; SCHMIDT, V.; et al. Protective Effect of Poly (4-Vinylpyridine) Containing Surface Films to the Corrosion of Copper. **Corrosion**, v. 16, n. 1, p. 9–16, 2005.

GRAY, J. E.; LUAN, B. Protective coatings on magnesium and its alloys — a critical review. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 336, p. 88–113, 2002.

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

Disponível em:

<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0142961215008649>>.

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

HORNBERGER, H.; VIRTANEN, S.; BOCCACCINI, A. R. Acta Biomaterialia Biomedical coatings on magnesium alloys – A review. **Acta Biomaterialia**, v. 8, n. 7, p. 2442–2455, 2012. Acta Materialia Inc.

Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.actbio.2012.04.012>>.

ISHIZAKI, T.; SHIGEMATSU, I.; SAITO, N. Anticorrosive magnesium phosphate coating on AZ31 magnesium alloy. **Surface and Coatings Technology**, v. 203, n. 16, p. 2288–2291, 2009. Elsevier B.V.

Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2009.02.026>>.

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

Disponível em:

<<http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2015.01.040>>.

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

Disponível em:

<<http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.02.195>>.

KAINER, K. U. Magnesium – Alloys and Technology Edited by. **Magnesium**, 2003.

KRAMER, D. A. Magnesium, its alloys and compounds. **Report 01-341**, p. 29 p, 2000.

KUMAR, S.; PRAHALATHAN, P.; RAJA, B. Antihypertensive and antioxidant potential of vanillic acid, a phenolic compound in L-NAME-induced hypertensive rats: a dose-dependence study. **Redox report : communications in free radical research**, v. 16, n. 5, p. 208–15, 2011. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/22005341>>.

KUO, S.; LIN, C.; CHANG, F. The study of hydrogen bonding and miscibility in poly (vinylpyridines) with phenolic resin. , v. c, p. 3943–3949, 2002.

LENARDÃO, E. J.; DABDOUB, M. J.; BATISTA, C. F. Divulgação. , v. 26, n. 1, p. 123–129, 2003.

LYON, S. B.; BINGHAM, R.; MILLS, D. J. Advances in corrosion protection by organic coatings: What we know and what we would like to know. **Progress in Organic Coatings**, v. 102, p. 2–7, 2016. Elsevier B.V. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.porgcoat.2016.04.030>>.

Magnesium Encyclopedia. Disponível em: <<http://www.magnesium.com/w3/>>. Acesso em: 23/10/2015.

MORDIKE, B. L.; EBERT, T. Magnesium Properties - applications - potential. **Materials Science and Engineering A**, v. 302, n. 1, p. 37–45, 2001.

MOULDER, J. F.; STICKLE, W. F.; SOBOL, P. E. ; BOMBEN, K. D. **Handbook of X-ray Spectroscopy**. Minnesota: Perkin-Elmer Corporation, 2001.

NORD, F. F. The formation of lignin and iOr biochemical degradation *. , v. 28, n. 396, 1954.

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**, v. 51, p. 2544–2556, 2009. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2009.06.045>>.

PINTO, R. DE A. **Electrochemical Behaviour of Magnesium Alloys Study on the influence of Rare Earths as alloying elements Engenharia de Materiais**. 2008.

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

PRINCETON APPLIED RESEARCH. Application Note AC- 1: Basics of Electrochemical Impedance Spectroscopy. , 1983. Princeton, NJ.

QUINN J., HETRICK E., BAIRLEY S. MAGNESIUM VISION 2020 :A NORTH AMERICAN AUTOMOTIVE STRATEGIC VISION FOR MAGNESIUM. , 2006. Disponível em:
<[http://iweb.tms.org/Communities/FTAttachments/MG_2020_-_Released_11_1_\[1\].1.06.pdf](http://iweb.tms.org/Communities/FTAttachments/MG_2020_-_Released_11_1_[1].1.06.pdf)>.

SANTANA, A. L.; NODA, L. K.; PIRES, A. T. N.; BERTOLINO, J. R. Poly (4-vinylpyridine)/cupric salt complexes: Spectroscopic and thermal properties. **Polymer Testing**, v. 23, n. 7, p. 839–845, 2004.

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**, v. 262, p. 26–32, 2015. Elsevier B.V. Disponível em:
<<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0257897214011244>>.

SHOAIB, M.; BAI, J.; WAN, X.; et al. Surface & Coatings Technology Mg alloy rod reinforced biodegradable poly-lactic acid composite for load bearing bone replacement. **SCT**, v. 309, p. 471–479, 2017. Elsevier B.V. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.12.005>>.

SILVERSTEIN M.ROBERT, WEBSTER X. FRANCIS, K. J. D. Spectrometric Identification of Organic Compounds. **Organic Chemistry**, 2005.

SINDHU, G.; NISHANTHI, E.; SHARMILA, R. Nephroprotective effect of vanillic acid against cisplatin induced nephrotoxicity in wistar rats : A biochemical and molecular study. **Environmental Toxicology and Pharmacology**, v. 39, n. 1, p. 392–404, 2014. Elsevier B.V. Disponível em:
<<http://dx.doi.org/10.1016/j.etap.2014.12.008>>.

SINGH, M.; TIWARI, V.; JAIN, A.; GHOSHAL, S. Protective activity of picroliv on hepatic amoebiasis associated with carbon tetrachloride toxicity. **Indian Journal of Medical Research**, v. 121, n. 5, 2005.

STANELY MAINZEN PRINCE, P.; RAJAKUMAR, S.; DHANASEKAR, K. Protective effects of vanillic acid on electrocardiogram, lipid peroxidation, antioxidants, proinflammatory markers and histopathology in isoproterenol induced cardiotoxic rats. **European Journal of Pharmacology**, v. 668, n. 1-2, p. 233–240, 2011. Elsevier B.V. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ejphar.2011.06.053>>.

ŚWISŁOCKA, R.; PIEKUT, J.; LEWANDOWSKI, W. The relationship between molecular structure and biological activity of alkali metal salts of vanillic acid: Spectroscopic, theoretical and microbiological studies. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 100, p. 31–40, 2013.

THORMANN, U.; ALT, V.; HEIMANN, L.; et al. The Biocompatibility of Degradable Magnesium Interference Screws: An Experimental Study with Sheep. **BioMed Research International**, v. 2015, 2015.

VARMA, R. S.; SHUKLA, A. Evaluation of vanillic acid analogues as a new class of antifilarial agents. **Indian Journal of Experimental Biology**, v. 31, n. 10, 1993.

VOYLOV, D. N.; HOLT, A. P.; DOUGHTY, B.; et al. Unraveling the Molecular Weight Dependence of Interfacial Interactions in Poly(2-vinylpyridine)/Silica Nanocomposites. , 2017.

WANG, H.; ESTRIN, Y.; ZÚBEROVÁ, Z. Bio-corrosion of a magnesium alloy with different processing histories. **Materials Letters**, v. 62, n. 16, p. 2476–2479, 2008.

WILLBOLD, E.; KALLA, K.; BARTSCH, I.; et al. Biocompatibility of rapidly solidified magnesium alloy RS66 as a temporary biodegradable metal. **Acta Biomaterialia**, v. 9, n. 10, p. 8509–8517, 2013. Acta Materialia Inc. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.actbio.2013.02.015>>.

YANG, Z.; LI, J. P.; ZHANG, J. X.; LORIMER, G. W.; ROBSON, J. Review on Research and Development of Magnesium Alloys. **Acta Metallurgica Sinica (English Letters)**, v. 21, n. 5, p. 313–328, 2008. The Chinese Society for Metals. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/S1006-7191\(08\)60054-X](http://dx.doi.org/10.1016/S1006-7191(08)60054-X)>.

ZHANG, R.; CAI, S.; XU, G.; et al. Crack self-healing of phytic acid conversion coating on AZ31 magnesium alloy by heat treatment and the corrosion resistance. **Applied Surface Science**, v. 313, p. 896–904, 2014. Elsevier B.V. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.06.104>>. .