



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA

CENTRO TECNOLÓGICO

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Carlos Henrique Michelin Beraldo

Formulação e caracterização de revestimentos poliméricos produzidos em solução aquosa para a proteção contra a corrosão da liga de magnésio AZ31

Florianópolis

2023

Carlos Henrique Michelin Beraldo

Formulação e caracterização de revestimentos poliméricos produzidos em solução aquosa para a proteção contra a corrosão da liga de magnésio AZ31

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

Orientador: Prof. Thiago Ferreira da Conceição, Dr.

Florianópolis

2023

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

Beraldo, Carlos Henrique Michelin

Formulação e caracterização de revestimentos poliméricos produzidos em solução aquosa para a proteção contra a corrosão da liga de magnésio AZ31 / Carlos Henrique Michelin Beraldo ; orientador, Thiago Ferreira da Conceição, 2023.

150 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Florianópolis, 2023.

Inclui referências.

1. Ciência e Engenharia de Materiais. 2. Polímeros. 3. Corrosão. 4. Revestimentos protetores. 5. Magnésio. I. da Conceição, Thiago Ferreira. II. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. III. Título.

Carlos Henrique Michelin Beraldo

Formulação e caracterização de revestimentos poliméricos produzidos em solução aquosa para a proteção contra a corrosão da liga de magnésio AZ31

O presente trabalho em nível de Doutorado foi avaliado e aprovado, em 22 de maio de 2023, pela banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof.^a Cristiane Reis Martins, Dra.
Universidade Federal de São Paulo

Prof. Alexandre Luis Parize, Dr.
Universidade Federal de Santa Catarina

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

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

Coordenação do Programa de Pós-Graduação

Prof. Thiago Ferreira da Conceição, Dr.
Orientador

Florianópolis, 2023.

Dedico este trabalho à minha família, minha base de tudo e meu porto seguro ontem,
hoje e sempre.

AGRADECIMENTOS

À minha família, por sempre estar comigo nas minhas mais loucas (e muitas vezes, de última hora) decisões. Obrigado por todo o amor e pela compreensão nos meus momentos de ausência. Carlos (pai), Neusa Elisabete (mãe) e Carlos Eduardo (irmão), vocês são tudo para mim.

À minha avó Neusa Maria, minha cunhada Natália e aos meus amados e incríveis sobrinhos, Enrico e Pietro. Obrigado por serem quem vocês são.

Aos meus avós Vasco João e Ângela (Lina), que mesmo ausentes fisicamente do nosso plano, foram (e ainda são) de extrema importância para a minha vida.

Ao professor e orientador Thiago Ferreira da Conceição por todo o auxílio e compartilhamento de uma pequena fração de todo o seu conhecimento.

Aos amigos e colegas Augusto, Flávio, Lucas e Victor por todos os momentos de discussão e descontração. Sem dúvidas, os melhores colegas de trabalho.

Ao grupo GSCorr, por tornar possível o compartilhamento dos conhecimentos sobre corrosão e técnicas de proteção.

Aos colegas, ex-colegas e professores do POLIMAT: Andressa, Carla, Rubiane, Gérman, Mariele, Rodrigo, Yara, Ângela, Layla, João, Natália, Prof. Alexandre e Prof.^a Camila. Obrigado por todos os momentos de ajuda, cafés e saídas. Sem dúvida, todos foram essenciais para o desenvolvimento deste doutorado.

Ao Maicon Basso dos Santos, por aguentar muitas reclamações, sempre estar disposto a me dar conselhos e ser presente no meu cotidiano. Tu foste essencial nesta etapa da minha vida.

Ao instituto Helmholtz-Zentrum Hereon (Alemanha), na pessoa do Dr. Nico Scharnagl, pelo fornecimento das ligas de magnésio.

À UFSC e ao PPGMAT, pela excelente qualidade de ensino e pela disponibilização do espaço para a realização deste trabalho de doutorado.

À UNIEDU/FUMDES - Pós-Graduação e à CAPES, pelo financiamento do projeto.

A todos os meus amigos(as) que, de alguma forma, contribuíram para a realização deste trabalho, diretamente ou indiretamente.

Happiness is not to be found in knowledge, but in the acquisition of knowledge (POE,
s.d.).

TRABALHOS PRODUZIDOS

ARTIGOS PUBLICADOS

1. BERALDO, C. H. M.; SPINELLI, A.; SCHARNAGL, N.; CONCEIÇÃO, T. F. DA. New relations between modification degree, swelling and impedance in anticorrosion chitosan-derivative coatings on magnesium alloy AZ31. **Carbohydr. Polym.**, v. 292, p. 119617, 2022.
2. BERALDO, C. H. M.; SPINELLI, A.; SCHARNAGL, N.; CONCEIÇÃO, T. F. DA. Phosphorylated PVA coatings for corrosion protection of Mg AZ31 alloy. **J. Coat. Technol. Res.**, 2023.

ARTIGOS SOB REVISÃO

1. BERALDO, C. H. M.; VERSTEG, A.; SPINELLI, A.; SCHARNAGL, N.; CONCEIÇÃO, T. F. DA. Anticorrosive properties of chitosan-derivatives coatings for Mg AZ31 alloy in Hank's Balanced Salt Solution.

ARTIGOS EM REDAÇÃO: 2

CAPÍTULOS EM LIVROS

1. CONCEIÇÃO, T. F. DA.; ABATTI, G. P.; BERALDO, C. H. M. Hydroxy Benzene/Phenolic Acids and Carboxylic/Fatty Acid Conversion Coatings. Em: **Conversion Coatings for Magnesium and its Alloys**. 2022. Springer Nature.
2. CONCEIÇÃO, T. F. DA.; BERALDO, C. H. M.; VERSTEG, A. Green Chemicals-Assisted Chemical Conversion Coatings. Em: **Advances in Corrosion Control of Magnesium: Metal-matrix Composites and Protective Coatings**. 2023. CRC PRESS.

TRABALHOS EM CONGRESSOS

1. BERALDO, C. H. M.; SPINELLI, A.; CONCEIÇÃO, T. F. DA. Derivados de quitosana para a produção de revestimentos anticorrosivos para a liga de magnésio AZ31. Em:

- 24° Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais.** 2022. Águas de Lindóia – SP.
2. BERALDO, C. H. M.; SPINELLI, A.; CONCEIÇÃO, T. F. DA. Avaliação do poli(álcool vinílico) parcialmente fosforilado como revestimento protetor contra a corrosão para a liga de magnésio AZ31. Em: **24° Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais.** 2022. Águas de Lindóia – SP.
 3. VERSTEG, A.; BERALDO, C. H. M.; CONCEIÇÃO, T. F. DA. Influence of halloysite nanoclay on the barrier properties of vanillin modified chitosan coatings for corrosion protection of commercially pure aluminum. Em: **XX Brazilian Materials Research Society Meeting. 2022.** Foz do Iguaçu – PR.

RESUMO

O magnésio possui baixa resistência contra a corrosão, necessitando proteção para possibilitar sua utilização em diferentes tipos de indústrias. Revestimentos poliméricos obtidos a partir de soluções aquosas são bons candidatos, já que contornam o problema da utilização de solventes nocivos para o ser humano e/ou meio ambiente, atendendo ao crescente interesse de utilização de materiais mais verdes. A quitosana e o poli(álcool vinílico) (PVA) são alternativas que apresentam potencial de aplicação contra a corrosão. Porém, devido às naturezas de suas estruturas químicas, é indispensável a modificação destes polímeros. A funcionalização da quitosana com aldeídos naturais se torna uma alternativa de interesse frente à reticulação do polímero pois contorna a problemática da pouca disponibilidade de reagentes não-tóxicos. Já a reticulação do PVA com ácido fosfórico, formando o PVA parcialmente fosforilado (PPVA), se mostra uma alternativa rápida e pouco tóxica para diminuir a solubilidade do polímero em água. Apesar disso, não há evidências da produção de revestimentos anticorrosivos de quitosana modificada e de PPVA na literatura. Com base nestas lacunas existentes, o objetivo deste trabalho de doutorado foi o desenvolvimento de revestimentos protetores anticorrosivos verdes, formados a partir de derivados de quitosana e de PVA, destinados à liga de magnésio AZ31, focando em aplicação nas indústrias automotiva e biomédica. Para isso, foram produzidos revestimentos de derivados de quitosana, obtidos a partir da reação do polímero com três aldeídos naturais diferentes (benzaldeído, cinamaldeído e vanilina) em cinco graus de modificação cada, e revestimentos de PPVA formados a partir da adição de quatro teores diferentes de ácido fosfórico ao PVA. Os derivados foram caracterizados por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier, grau de inchamento (em soluções de 3,5% de NaCl e de Hank), ensaio da ninidrina (derivados de quitosana), análise termogravimétrica (PVA e derivados) e ângulo de contato. Após a aplicação sobre a liga, os revestimentos foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura e desprendimento de hidrogênio (em solução de Hank), além dos ensaios eletroquímicos de polarização potenciodinâmica e espectroscopia de impedância eletroquímica, ambas em soluções de 3,5% NaCl e de Hank. Os resultados indicaram que todos os polímeros formaram os respectivos derivados esperados. Além disso, o inchamento em ambas as soluções foi menor conforme o grau de modificação dos derivados de quitosana aumentou, e também inferior conforme o teor de ácido adicionado no PVA aumentou. Os resultados de impedância eletroquímica e polarização indicaram que a eficiência anticorrosiva dos revestimentos aumentou conforme o grau de modificação (derivados de quitosana) aumentou e teor de ácido aumentou (derivados de PVA), devido às melhores propriedades de barreira. A partir dos resultados obtidos, o derivado de quitosana contendo vanilina no maior grau de modificação (amostra 100V) foi o que apresentou melhor desempenho entre os filmes de quitosana, e o derivado de PVA com maior teor de adição de ácido fosfórico (amostra 0.100 PPVA) o melhor desempenho dentre estes derivados. Considerando a menor espessura e o desempenho satisfatório de proteção contra a corrosão, o maior destaque é dado para o derivado de quitosana 100V dentre todas as amostras propostas. Para este derivado, foi sugerida a aplicação como *primer* (devidos aos resultados em solução de NaCl) e como revestimento protetor intermediário (graças aos resultados em solução de Hank).

Palavras-chave: corrosão; magnésio; quitosana; PVA; revestimento.

ABSTRACT

Magnesium has low resistance against corrosion, requiring protection to make possible its use in different industry fields. Polymeric coatings obtained from aqueous solutions are good candidates, as they circumvent the problem of using harmful solvents for humans and/or the environment, attending the growing interest in using greener materials. Chitosan and poly(vinyl alcohol) (PVA) are alternatives that have potential application against corrosion. However, due to the natures of their chemical structures, the modification of these polymers is essential. The functionalization of chitosan with natural aldehydes becomes an interesting alternative to polymer crosslinking, as it circumvents the problem of low availability of non-toxic reagents. The crosslinking of PVA with phosphoric acid, forming the partially phosphorylated PVA (PPVA), is a quick and low-toxic alternative to reduce the solubility of the polymer in water. Despite this, there is no evidence of the production of anticorrosive coatings of modified chitosan and of PPVA in the literature. Based on these gaps, the aim of this doctoral was the development of green anticorrosive protective coatings, formed from chitosan and PVA derivatives, intended for the magnesium alloy AZ31, focusing on application in the automotive and biomedical industries. For this, coatings of chitosan derivatives were produced, obtained from the reaction of the polymer with three different natural aldehydes (benzaldehyde, cinnamaldehyde and vanillin) in five degrees of modification each, and PPVA formed from the addition of four different amounts of phosphoric acid to the PVA. The derivatives were characterized using Fourier transform infrared spectroscopy, degree of swelling (in 3.5 wt.% NaCl and Hank's solutions), thermogravimetric analysis (PVA and derivatives), ninhydrin assay (chitosan derivatives) and water contact angle. After the application on the alloy, the coatings were characterized using scanning electron microscopy and hydrogen evolution (in Hank's solution), in addition to the electrochemical tests of potentiodynamic polarization and electrochemical impedance spectroscopy, both in solutions of 3.5 wt.% NaCl and Hank's. The results indicated that all polymers formed the respective expected derivatives. Furthermore, the swelling in both solutions decreased as the degree of modification of the chitosan derivatives increased, and it also lowered as the added acid content in the PVA increased. Electrochemical impedance and polarization results indicated that the anticorrosive efficiency of the coatings increased as the degree of modification (chitosan derivatives) increased and acid content increased (PVA derivatives), due to better barrier properties. Based on the results obtained, the chitosan derivative containing vanillin at the highest degree of modification (sample 100V) showed the best performance among the chitosan films, and the PVA derivative with the highest amount of phosphoric acid addition (sample 0.100 PPVA) the best performance among these derivatives. Considering the smaller thickness and the satisfactory corrosion protection performance, the greatest emphasis is given to the 100V sample among all the proposed ones. For this derivative, application as a primer (due to results in NaCl solution) and as an intermediate protective coating (due to results in Hank's solution) was suggested.

Keywords: corrosion; magnesium; chitosan; PVA; coating.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1 – Proposta de redução da massa veicular pela substituição de alguns componentes de alumínio ou aço/ferro por magnésio. | 30 |
| Figura 2 – Diagrama de Pourbaix simplificado do magnésio. | 34 |
| Figura 3 – Exemplos de corrosão galvânica em ligas de magnésio: (a) ânodo de condensador, (b) ânodo de sacrifício e (c) liga AZ91D após 72 h de imersão em solução aquosa com pH 8,2 (corrosão microgalvânica). | 36 |
| Figura 4 – Esquema de corrosão por pites (a) e ligas de magnésio AZ31 após diferentes tempos de imersão em solução 3,0% de NaCl (b). | 37 |
| Figura 5 – Corrosão filiforme em magnésio de alta pureza após 3 h de imersão em solução 0,86 mol·L ⁻¹ de NaCl. | 37 |
| Figura 6 – Esquema da obtenção da quitosana a partir da quitina. | 43 |
| Figura 7 – Esquema de protonação da quitosana. | 44 |
| Figura 8 – Esquema de funcionalização da quitosana com vanilina. | 46 |
| Figura 9 – Esquema das interações de hidrogênio entre cadeias de quitosana. | 47 |
| Figura 10 – Esquema de funcionalização da quitosana com benzaldeído. | 47 |
| Figura 11 – Esquema de funcionalização da quitosana com cinamaldeído. | 48 |
| Figura 12 – Estrutura química do mero do PVA. | 49 |
| Figura 13 – Estruturas discutidas na literatura para o PPVA. | 52 |
| Figura 14 – Sistema para a medida do desprendimento de hidrogênio. | 59 |
| Figura 15 – Filmes de quitosana modificada com benzaldeído, cinamaldeído e vanilina. | 61 |
| Figura 16 – Espectro de FTIR da quitosana (a) e benzaldeído, cinamaldeído e vanilina (b)... | 62 |
| Figura 17 – Espectro FTIR representativo dos derivados de quitosana. | 63 |
| Figura 18 – Ângulo de contato das amostras. | 66 |
| Figura 19 – Inchamento em solução dos filmes de quitosana modificados com benzaldeído (a,b), cinamaldeído (c,d) e vanilina (e,f) em solução 3,5% NaCl (à esquerda) e em solução de Hank (à direita). | 68 |
| Figura 20 – Relação entre o grau de modificação com o inchamento em 7 dias de imersão dos derivados em solução (a) de 3,5% NaCl e (b) de Hank. | 69 |
| Figura 21 – Imagens de SEM representativas das superfícies das amostras (a) AZ31, (b) pré-tratada, (c) revestida com quitosana, (d) revestida com o derivado 100B, (e) revestida com o derivado 100C e (f) revestida com o derivado 100V. | 72 |

| | |
|---|----|
| Figura 22 – Seção transversal da amostra revestidas com o derivado 100B com magnificação de (a) 500x e (b) 1000x..... | 73 |
| Figura 23 – Desprendimento de hidrogênio (à esquerda) e taxa de desprendimento de hidrogênio (à direita) das amostras revestidas com os derivados contendo (a,b) benzaldeído, (c,d) cinamaldeído e (e,f) vanilina..... | 74 |
| Figura 24 – Curvas de polarização representativas das amostras recobertas com (a,b) benzaldeído, (c,d) cinamaldeído e (e,f) vanilina e imersas em solução de 3,5% NaCl (à esquerda) e de Hank (à direita)..... | 76 |
| Figura 25 – Diagrama de Bode representativos das amostras controle imersas em solução de NaCl (a,b) e solução de Hank (c,d) após 30 min (à esquerda) e 14 dias (à direita). | 81 |
| Figura 26 – Diagramas de Bode representativos das amostras revestidas com os derivados contendo (a,b) benzaldeído, (c,d) cinamaldeído e (e,f) vanilina após 30 min de imersão em soluções de NaCl (à esquerda) e de Hank (à direita)..... | 82 |
| Figura 27 – Diagramas de Bode representativos das amostras revestidas com os derivados contendo (a,b) benzaldeído, (c,d) cinamaldeído e (e,f) vanilina após 14 dias de imersão em soluções de NaCl (à esquerda) e de Hank (à direita)..... | 84 |
| Figura 28 – SEM das superfícies das amostras (a, b) AZ31, (c, d) pré-tratada, revestida com (e, f) quitosana, (g, h) derivado 100B, (i, j) derivado 100C e (k, l) derivado 100V após 14 dias de imersão em solução 3,5% NaCl..... | 86 |
| Figura 29 – SEM das superfícies das amostras (a, b) AZ31, (c, d) pré-tratada, revestida com (e, f) quitosana, (g, h) derivado 100B, (i, j) derivado 100C e (k, l) derivado 100V após 14 dias de imersão em solução de Hank. | 87 |
| Figura 30 – Circuitos equivalentes para o <i>fit</i> das amostras (a) AZ31 até 24 h de imersão, (b) AZ31 após 24 h e amostras pré-tratadas e (c) amostras revestidas com quitosana e derivados. | 88 |
| Figura 31 – Comportamento de $R_{\text{revestimento}}$ em função do tempo de imersão em solução de NaCl (à esquerda) e Hank (à direita) para as amostras revestidas com os derivados contendo (a,b) benzaldeído, (c, d) cinamaldeído e (e,f) vanilina. | 89 |
| Figura 32 – Comportamento de $CPE_{\text{revestimento}}$ em função do tempo de imersão em solução de NaCl (à esquerda) e Hank (à direita) para as amostras revestidas com os derivados contendo (a,b) benzaldeído, (c, d) cinamaldeído e (e,f) vanilina. | 90 |
| Figura 33 – Comportamento de R_{ct} em função do tempo de imersão em solução de NaCl (à esquerda) e Hank (à direita) para as amostras revestidas com os derivados contendo (a,b) benzaldeído, (c, d) cinamaldeído e (e,f) vanilina. | 91 |

| | |
|--|-----|
| Figura 34 – Correlação entre $ Z $ e grau de modificação em soluções de (a) NaCl e (b) Hank. | 93 |
| Figura 35 – Aspecto visual dos filmes de PVA e PPVA produzidos. | 94 |
| Figura 36 – Espectros de FTIR representativos das amostras de PVA e PPVA (derivado 0.100 PPVA). | 95 |
| Figura 37 – Curvas de TGA das amostras de PVA e derivado. | 97 |
| Figura 38 – Resultados da medida de ângulo de contato das amostras de PVA e PPVA. | 98 |
| Figura 39 – Inchamento das amostras em função do tempo de imersão nas soluções de (a) NaCl e (b) de Hank. | 99 |
| Figura 40 – Influência do teor de ácido fosfórico no grau de inchamento das amostras. | 100 |
| Figura 41 – Amostras de PPVA após 9 meses de imersão em soluções de NaCl (linha superior) e de Hank (linha inferior). | 101 |
| Figura 42 – Imagens de SEM representativas das superfícies das amostras (a) AZ31, (b) pré-tratada, (c) revestida com PVA e (d) revestida com o derivado 0.100 PPVA. | 102 |
| Figura 43 – Seção transversal representativa das amostras (a) 0.025 PPVA, (b) 0.050 PPVA, (c) 0.075 PPVA e (d) 0.100 PPVA. | 103 |
| Figura 44 – Desprendimento de hidrogênio (a) e taxa de desprendimento de hidrogênio (b) das amostras revestidas com os filmes de PVA e PPVA. | 104 |
| Figura 45 – Curvas de polarização representativas das amostras revestidas com PPVA em soluções de (a) NaCl e (b) Hank. | 105 |
| Figura 46 – Diagramas de Bode representativos das amostras revestidas com o derivados de PPVA imersas durante 30 min (à esquerda) e 14 dias (à direita) em soluções de (a,b) NaCl e (c,d) de Hank. | 108 |
| Figura 47 – SEM das superfícies das amostras (a, b) AZ31, (c, d) pré-tratada e (e, f) revestida com derivado 0.100 PPVA após 14 dias de imersão em solução de NaCl. | 110 |
| Figura 48 – SEM das superfícies das amostras (a, b) AZ31, (c, d) pré-tratada e (e, f) revestida com derivado 0.100 PPVA após 14 dias de imersão em solução de Hank. | 111 |
| Figura 49 – Relação entre $ Z $ normalizado com o teor de ácido adicionado. | 112 |
| Figura 50 – Influência do tempo de imersão em solução de NaCl sobre (a) $R_{\text{revestimento}}$, (b) $CPE_{\text{revestimento}}$ e (c) R_{ct} . | 112 |
| Figura 51 – Influência do tempo de imersão em solução de Hank sobre (a) $R_{\text{revestimento}}$, (b) $CPE_{\text{revestimento}}$ e (c) R_{ct} . | 113 |
| Figura 52 – Esquema da composição de um revestimento final protetor com suas camadas. | 117 |

LISTA DE QUADROS

| | |
|---|----|
| Quadro 1 – Elementos de liga e suas respectivas propriedades conferidas às ligas de magnésio. | 27 |
| Quadro 2 – Elemento e símbolo para nomenclatura de ligas de magnésio. | 28 |
| Quadro 3 – Exemplos de ligas de magnésio e suas respectivas propriedades..... | 28 |
| Quadro 4 – Ligas de magnésio utilizadas na indústria automotiva e suas respectivas aplicações. | 31 |
| Quadro 5 – Elementos de liga e toxicidade no corpo humano. | 32 |
| Quadro 6 – Semirreações de redução e E_0 de alguns metais. | 33 |
| Quadro 7 – Composição da liga AZ31. | 53 |
| Quadro 8 – Composição da solução de Hank produzida. | 54 |
| Quadro 9 – Tipos de mecanismo de difusão. | 70 |
| Quadro 10 – Resultados do estudo do mecanismo de difusão. | 71 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|-----|
| Tabela 1 – Propriedades do elemento magnésio. | 26 |
| Tabela 2 – E_0 de alguns metais em solução salina $0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de NaCl (pH 6)..... | 33 |
| Tabela 3 – Taxa de corrosão do magnésio e algumas de suas ligas em diferentes meios..... | 39 |
| Tabela 4 – Resultados quantitativos obtidos da análise de UV-Vis..... | 65 |
| Tabela 5 – Dados quantitativos obtidos pela análise de polarização potenciodinâmica. | 77 |
| Tabela 6 – Valores de j_{corr} nas soluções eletrolíticas..... | 79 |
| Tabela 7 – Dados quantitativos obtidos da análise de TGA..... | 97 |
| Tabela 8 – Dados quantitativos obtidos da análise de polarização para as amostras de revestidas com PPVA..... | 107 |
| Tabela 9 – Comparação de $ Z $ entre as amostras de melhor desempenho neste doutorado e dados da literatura..... | 116 |

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ASTM: *American society for testing and materials*;

E₀: Potencial padrão de eletrodo;

FTIR: *Fourier transform infrared spectroscopy* (espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier);

UV-Vis: *Ultraviolet-visible spectroscopy* (espectroscopia no ultravioleta-visível);

EIS: *Electrochemical impedance spectroscopy* (espectroscopia de impedância eletroquímica);

SEM: *Scanning electron microscopy* (microscopia eletrônica de varredura);

TGA: *Thermogravimetric analysis* (análise termogravimétrica);

10B: Derivado de quitosana obtido com a adição de dez vezes a quantidade de benzaldeído em relação à quantidade de aminas livres na quitosana;

30B: Derivado de quitosana obtido com a adição de trinta vezes a quantidade de benzaldeído em relação à quantidade de aminas livres na quitosana;

50B: Derivado de quitosana obtido com a adição de cinquenta vezes a quantidade de benzaldeído em relação à quantidade de aminas livres na quitosana;

70B: Derivado de quitosana obtido com a adição de setenta vezes a quantidade de benzaldeído em relação à quantidade de aminas livres na quitosana;

100B: Derivado de quitosana obtido com a adição de cem vezes a quantidade de benzaldeído em relação à quantidade de aminas livres na quitosana;

10C: Derivado de quitosana obtido com a adição de dez vezes a quantidade de cinamaldeído em relação à quantidade de aminas livres na quitosana;

30C: Derivado de quitosana obtido com a adição de trinta vezes a quantidade de cinamaldeído em relação à quantidade de aminas livres na quitosana;

50C: Derivado de quitosana obtido com a adição de cinquenta vezes a quantidade de cinamaldeído em relação à quantidade de aminas livres na quitosana;

70C: Derivado de quitosana obtido com a adição de setenta vezes a quantidade de cinamaldeído em relação à quantidade de aminas livres na quitosana;

100C: Derivado de quitosana obtido com a adição de cem vezes a quantidade de cinamaldeído em relação à quantidade de aminas livres na quitosana;

10V: Derivado de quitosana obtido com a adição de dez vezes a quantidade de vanilina em relação à quantidade de aminas livres na quitosana;

30V: Derivado de quitosana obtido com a adição de trinta vezes a quantidade de vanilina em relação à quantidade de aminas livres na quitosana;

50V: Derivado de quitosana obtido com a adição de cinquenta vezes a quantidade de vanilina em relação à quantidade de amins livres na quitosana;

70V: Derivado de quitosana obtido com a adição de setenta vezes a quantidade de vanilina em relação à quantidade de amins livres na quitosana;

100V: Derivado de quitosana obtido com a adição de cem vezes a quantidade de vanilina em relação à quantidade de amins livres na quitosana;

PVA: Poli(álcool vinílico);

0.025 PPVA: Poli(álcool vinílico) parcialmente fosforilado obtido a partir da adição de 2,5% de ácido fosfórico;

0.050 PPVA: Poli(álcool vinílico) parcialmente fosforilado obtido a partir da adição de 5,0% de ácido fosfórico;

0.075 PPVA: Poli(álcool vinílico) parcialmente fosforilado obtido a partir da adição de 7,5% de ácido fosfórico;

0.100 PPVA: Poli(álcool vinílico) parcialmente fosforilado obtido a partir da adição de 10% de ácido fosfórico;

T_{\max} : Temperatura do evento máximo de degradação térmica;

E_{corr} : Potencial de corrosão;

E_{quebra} : Potencial de quebra do revestimento;

j_{corr} : Densidade de corrente corrosão;

β_c : Inclinação catódica de Tafel;

OCP: *Open circuit potential* (potencial de circuito aberto);

R_{sol} : Resistência da solução;

$R_{\text{revestimento}}$: Resistência do revestimento;

R_{cc} : Resistência da camada de conversão;

R_{ct} : Resistência à transferência de carga;

$CPE_{\text{revestimento}}$: Elemento de fase constante do revestimento;

CPE_{cc} : Elemento de fase constante da camada de conversão;

CPE_{metal} : Elemento de fase constante da superfície metálica;

VOCs: *Volatile organic compounds* (compostos orgânicos voláteis).

SUMÁRIO

| | | |
|--------------|--|-----------|
| 1 | INTRODUÇÃO | 22 |
| 2 | OBJETIVO | 25 |
| 2.1 | OBJETIVOS ESPECÍFICOS | 25 |
| 3 | REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 26 |
| 3.1 | MAGNÉSIO E SUAS LIGAS | 26 |
| 3.1.1 | Aplicações do magnésio nas indústrias automotiva e biomédica | 29 |
| 3.2 | CORROSÃO DO MAGNÉSIO E SUAS LIGAS | 33 |
| 3.2.1 | Tipos de corrosão em magnésio e suas ligas | 35 |
| 3.2.2 | Corrosão do magnésio em meio fisiológico | 38 |
| 3.3 | MÉTODOS DE PROTEÇÃO CONTRA A CORROSÃO PARA LIGAS DE MAGNÉSIO | 39 |
| 3.3.1 | Revestimentos por conversão da superfície metálica | 40 |
| 3.3.2 | Revestimentos poliméricos anticorrosivos | 42 |
| 3.3.2.1 | <i>Revestimentos com base de polissacarídeos para a proteção contra a corrosão</i> | 42 |
| 3.3.2.1.1 | Quitosana | 43 |
| 3.3.2.1.2 | Modificação química da quitosana | 44 |
| 3.3.2.2 | <i>Utilização de polímeros sintéticos hidrossolúveis como revestimento anticorrosivo</i> | 49 |
| 3.3.2.2.1 | Poli(álcool vinílico) | 49 |
| 3.3.2.2.1.1 | Modificação do PVA | 50 |
| 4 | MATERIAIS E MÉTODOS | 53 |
| 4.1 | MATERIAIS | 53 |
| 4.2 | PREPARAÇÃO DOS FILMES | 54 |
| 4.2.1 | Filmes de quitosana e derivados | 54 |
| 4.2.2 | Filmes de PVA e derivados | 55 |
| 4.3 | PREPARO DO SUBSTRATO E APLICAÇÃO DOS FILMES | 56 |
| 4.4 | CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES | 56 |
| 4.4.1 | Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier | 56 |
| 4.4.2 | Ensaio da ninidrina | 57 |
| 4.4.3 | Inchamento dos filmes | 57 |
| 4.4.4 | Ângulo de contato | 58 |
| 4.4.5 | Análise termogravimétrica | 58 |
| 4.5 | CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS REVESTIDAS | 58 |

| | |
|--|------------|
| 4.5.1 Microscopia eletrônica de varredura | 58 |
| 4.5.2 Desprendimento de hidrogênio | 59 |
| 4.5.3 Ensaio eletroquímicos | 59 |
| 4.5.3.1 <i>Polarização potenciodinâmica.....</i> | 60 |
| 4.5.3.2 <i>Espectroscopia de impedância eletroquímica.....</i> | 60 |
| 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES..... | 61 |
| 5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES DE QUITOSANA E DERIVADOS | 61 |
| 5.1.1 Caracterização dos filmes dos derivados de quitosana..... | 61 |
| 5.1.1.1 <i>Análise visual</i> | 61 |
| 5.1.1.2 <i>FTIR dos derivados de quitosana.....</i> | 62 |
| 5.1.1.3 <i>Ensaio da ninidrina e coeficiente de absorvidade molar.....</i> | 64 |
| 5.1.1.4 <i>Ângulo de contato com água</i> | 65 |
| 5.1.1.5 <i>Inchamento dos filmes em solução de 3,5% NaCl e de Hank</i> | 66 |
| 5.1.2 Caracterização dos revestimentos de quitosana e derivados | 71 |
| 5.1.2.1 <i>Morfologia dos revestimentos de quitosana e derivados</i> | 71 |
| 5.1.2.2 <i>Desprendimento de hidrogênio</i> | 73 |
| 5.1.2.3 <i>Polarização potenciodinâmica.....</i> | 75 |
| 5.1.2.4 <i>Espectroscopia de impedância eletroquímica.....</i> | 80 |
| 5.1.3 Conclusões parciais sobre os filmes de quitosana e derivados..... | 93 |
| 5.2 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES DE PVA E DERIVADO..... | 94 |
| 5.2.1 Caracterização dos filmes do derivado de PVA | 94 |
| 5.2.1.1 <i>Análise visual</i> | 94 |
| 5.2.1.2 <i>FTIR do derivado de PVA</i> | 95 |
| 5.2.1.3 <i>Análise termogravimétrica.....</i> | 96 |
| 5.2.1.4 <i>Ângulo de contato.....</i> | 98 |
| 5.2.1.5 <i>Inchamento dos filmes de PVA e derivado nas soluções.....</i> | 99 |
| 5.2.2 Caracterização dos revestimentos de PPVA..... | 101 |
| 5.2.2.1 <i>Morfologia dos revestimentos de PVA e derivado</i> | 101 |
| 5.2.2.2 <i>Desprendimento de hidrogênio</i> | 103 |
| 5.2.2.3 <i>Polarização potenciodinâmica.....</i> | 104 |
| 5.2.2.4 <i>Espectroscopia de impedância eletroquímica.....</i> | 107 |
| 5.2.3 Conclusões parciais sobre o derivado de PVA | 114 |
| 5.3 VIABILIDADE INDUSTRIAL E TECNOLÓGICA DOS REVESTIMENTOS DE MELHOR DESEMPENHO | 115 |

| | |
|---|------------|
| 6 CONCLUSÕES..... | 118 |
| 7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS | 120 |
| REFERÊNCIAS | 121 |
| APÊNDICE A | 141 |
| APÊNDICE B | 145 |
| APÊNDICE C | 146 |

1 INTRODUÇÃO

A corrosão é um processo de degradação espontâneo dos metais e suas ligas e que ocorre como resultado da interação destes materiais com o ambiente no qual estão expostos. Este fenômeno leva à perda de diversas propriedades do metal, impossibilitando sua utilização em determinadas aplicações. Segundo os dados reportados no relatório de Koch *et al.* (2016), estima-se que o gasto mundial com problemas de corrosão em 2013 foi próximo a 2,5 trilhões de dólares, cerca de 3,4% do PIB mundial naquele ano. Dentre os setores analisados, o setor da indústria foi responsável pelo gasto aproximado de 1,45 trilhões de dólares com problemas de corrosão, seguido do setor de serviços e da agricultura. No Brasil, estima-se que o gasto anual com corrosão seja equivalente a 3,5% do PIB brasileiro (CRUZ *et al.*, 2017). Estes elevados gastos mostram que, apesar de ser um fenômeno amplamente estudado e diversas técnicas de proteção já serem comumente desenvolvidas, a corrosão ainda é um fenômeno responsável por elevados prejuízos econômicos. Isto torna evidente a necessidade da melhora ou do desenvolvimento de novos métodos e materiais que forneçam proteção adequada contra a corrosão, a fim de aumentar a vida dos materiais em uma determinada aplicação.

Dentre as diversas técnicas de proteção para metais, as de elevado interesse são aquelas que utilizam de revestimentos orgânicos, devido ao bom desempenho protetor, resistência química, boa ancoragem na superfície metálica, entre outras características (LYON; BINGHAM; MILLS, 2017; POPOV, 2015). O uso de revestimentos poliméricos para fins anticorrosivos é clássico na literatura, sobretudo para metais com finalidades estruturais, como aço e alumínio (FUNKE, 1988; OLAJIRE, 2018). Outro metal estrutural utilizado em muitos setores da indústria é o magnésio, devido ao baixo peso e boas propriedades mecânicas específicas (KUMAR *et al.*, 2015; ZENG *et al.*, 2019). Essa combinação de fatores é um diferencial do magnésio para a indústria automotiva, onde já é conhecido que o uso de materiais mais leves para a produção de componentes veiculares está relacionado com a economia de combustível (GUO, 2010; MATERIA, 2010). Além disso, outra propriedade do magnésio é o fato deste metal, bem como de seus produtos de corrosão, serem biocompatíveis com o organismo humano, despertando grande interesse da indústria biomédica para a produção de implantes temporários (EDDY JAI POINERN; BRUNDAVANAM; FAWCETT, 2013; SEZER *et al.*, 2018). Apesar disso, um fator que sempre é levado em conta em projetos envolvendo componentes de magnésio é o fato deste metal ter uma baixa resistência à corrosão, muitas vezes podendo ser um fator limitante para sua aplicação nestas indústrias (GUO, 2010). Revestimentos poliméricos ou por camada de conversão são os métodos mais utilizados para

conferir proteção anticorrosiva às ligas de magnésio. Entretanto, devido ao interesse crescente no desenvolvimento de materiais mais sustentáveis e de menor toxicidade, o uso de materiais ambientalmente mais amigáveis torna-se cada vez mais necessário. A fim de atender a estas crescentes demandas, a produção de revestimentos poliméricos a partir de soluções aquosas mostra-se uma boa alternativa a ser estudada.

A quitosana é um polímero natural amplamente estudado em aplicações para fins farmacêuticos e biomédicos. Este polímero pode se tornar solúvel em água, além de formar filmes. Sua aplicação nos estudos de corrosão vem sendo estudada, sobretudo para a produção de inibidores de corrosão (EL MOUADEN *et al.*, 2018; GUPTA *et al.*, 2018; JMIAI *et al.*, 2017), embora relatos da produção de filmes para a proteção contra a corrosão para metais como aço carbono (MARTINEZ-GOMEZ *et al.*, 2019), magnésio (POZZO *et al.*, 2018) e cobre (GIULIANI *et al.*, 2018) também sejam observados. No entanto, mesmo sendo uma boa candidata para formação de revestimentos protetores contra a corrosão, a quitosana é um polímero que apresenta elevada absorção de água, sendo necessária sua modificação estrutural, a fim de contornar esta característica intrínseca. Derivados de quitosana, obtidos através da funcionalização com aldeídos (como vanilina, benzaldeído e cinamaldeído), são reportados na literatura e indicam a obtenção de materiais com melhores propriedades de barreira em relação à quitosana de origem (MARIN *et al.*, 2013; SOLIMAN *et al.*, 2013; TOMADONI *et al.*, 2019). Porém, a maioria dos estudos são destinados à indústria de embalagens, indicando que a literatura ainda carece de estudos sobre produção e caracterização de filmes de quitosana funcionalizada com aldeídos para aplicação contra a corrosão.

Outro polímero que apresenta interesse em aplicações contra a corrosão é o poli(álcool vinílico) (PVA). Este polímero hidrossolúvel e sintético é amplamente utilizado na produção de materiais destinados às indústrias de embalagens, adesivos, compósitos e têxteis (ARANHA; LUCAS, 2001), além de ter sua biocompatibilidade já discutida na literatura (MARIN; ROJAS; CIRO, 2014; PARADOSSI *et al.*, 2003). No entanto, o fato deste polímero ser hidrossolúvel acaba dificultando sua aplicação como revestimento protetor contra a corrosão. Por este motivo, a utilização do PVA nos estudos de corrosão está, normalmente, relacionada à produção de inibidores de corrosão e/ou compósitos/nanocompósitos contendo este polímero com outros materiais (BINSABT *et al.*, 2016). Dentre os métodos para contornar a solubilidade do PVA, a reticulação se mostra uma boa opção para mitigar essa propriedade (RYNKOWSKA *et al.*, 2019). O ácido fosfórico é discutido por formar uma estrutura tridimensional no PVA, formando o chamado PVA parcialmente fosforilado, ou PPVA (PUPKEVICH; GLIBIN; KARAMANEV, 2013). Embora aplicações no campo da corrosão deste derivado já tenham

sido propostas (CHEN; LIU, 2011; KASEEM *et al.*, 2020; SAAT *et al.*, 2014), estudos que abordam a produção de filmes de PPVA para a proteção contra a corrosão não foram evidenciados, permitindo que este assunto possa ser muito explorado.

A partir destas limitações encontradas na literatura, a proposta deste trabalho de doutorado foi desenvolver e avaliar a eficiência anticorrosiva de revestimentos poliméricos produzidos a partir de soluções aquosas de quitosana e de PVA modificados quimicamente. A proteção foi destinada à liga de magnésio AZ31, focando em potenciais aplicações para as indústrias biomédica e automotiva. A partir dos resultados obtidos neste trabalho de doutorado, pode-se propor, pela primeira vez: i. a utilização de dois polímeros hidrossolúveis como revestimentos protetores contra a corrosão em ligas de magnésio em dois diferentes meios eletrolíticos; ii. a existência de possíveis correlações entre o grau de modificação dos derivados de quitosana com os valores de inchamento (após sete dias de imersão nas soluções eletrolíticas) e módulo de impedância inicial em cada solução; iii. a existência de possíveis correlações entre o teor de ácido adicionado, relativo aos derivados de PVA, com os valores de inchamento e módulo de impedância inicial normalizado.

2 OBJETIVO

Formular e caracterizar revestimentos anticorrosivos verdes a partir de soluções aquosas de derivados de quitosana, obtidos a partir da reação do polímero com três aldeídos naturais diferentes, e PVA, modificado com ácido fosfórico, para a liga de magnésio AZ31, visando aplicações para as indústrias automotiva e biomédica.

2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Entender o mecanismo de difusão de solução no interior dos filmes de quitosana e derivados;
- Verificar a insolubilidade dos derivados de PVA nas diferentes soluções eletrolíticas;
- Verificar o efeito da adição dos diferentes agentes modificadores no caráter hidrofóbico de todos os derivados;
- Estudar a influência da adição dos diferentes agentes modificadores na morfologia dos revestimentos;
- Quantificar o volume de hidrogênio gerado pela corrosão das ligas revestidas com os diferentes derivados;
- Estudar a influência dos revestimentos na cinética de corrosão das amostras revestidas;
- Estudar as variações na resistência e capacitância dos revestimentos causadas pelos diferentes tempos de imersão das amostras nas soluções eletrolíticas;
- Verificar a existência de uma correlação entre o grau de modificação dos derivados de quitosana com as propriedades de inchamento e módulo de impedância;
- Verificar a existência de uma correlação entre o teor ácido adicionado nos derivados de PVA com as propriedades de inchamento e módulo de impedância.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste tópico serão apresentados os principais assuntos tratados neste trabalho. O objetivo do presente item é apresentar ao leitor os principais conceitos sobre o tema, fornecendo os conhecimentos básicos necessários para a boa compreensão do estudo.

3.1 MAGNÉSIO E SUAS LIGAS

O magnésio (Mg) é um metal pertencente à família dos elementos alcalinos-terrosos, de número atômico 12 e sólido à temperatura ambiente. Dentre os metais de aplicação estrutural, o magnésio é o mais leve de todos, com densidade próxima a $1,74 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ (a $20 \text{ }^\circ\text{C}$), aproximadamente um quarto da densidade do aço (ZENG *et al.*, 2019). Por se tratar de um metal de elevada reatividade, o magnésio não é encontrado de forma pura na natureza, mesmo sendo o oitavo elemento mais abundante na crosta terrestre e o terceiro mais dissolvido na água dos oceanos (GUO, 2010; ZENG *et al.*, 2019). Na Tabela 1 são apresentadas algumas das propriedades do magnésio.

Tabela 1 – Propriedades do elemento magnésio.

| Propriedade | Valor |
|--|-----------------------|
| Número de oxidação | +2 |
| Massa molar ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) | 24,32 |
| Módulo elástico (GPa) | 45 |
| Ponto de fusão ($^\circ\text{C}$) | 650 |
| Ponto de ebulição ($^\circ\text{C}$) | 1105 |
| Calor específico ($\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot^\circ\text{C}^{-1}$) | 1,05 |
| Resistência à tração (MPa) | 240 |
| Coefficiente de expansão térmica (a $100 \text{ }^\circ\text{C}$) ($^\circ\text{C}^{-1}$) | $25,2 \times 10^{-6}$ |

Fonte: Adaptação de Kumar *et al.* (2015) e Zeng *et al.* (2019).

Atualmente, a forma de obtenção principal do magnésio é a partir da eletrólise da água dos oceanos, por conter elevada quantidade dos íons Mg^{2+} . Outras formas de obtenção do magnésio são a partir de seus minérios, como a magnesita [MgCO_3], dolomita [$\text{MgCO}_3\cdot\text{CaCO}_3$], bischofita [$\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$], carnalita [$\text{MgCl}_2\cdot\text{KCl}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$], serpentina [$3\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$] e olivina [$(\text{Mg},\text{Fe})_2\text{SiO}_4$]. Com base em dados de 2012, a produção mundial de magnésio é liderada pela China (74%), seguido da Rússia (9%) e Estados Unidos da América (7%). O Brasil conta com somente 2% da produção mundial (KUMAR *et al.*, 2015).

A demanda de magnésio para diversas aplicações cresce constantemente, sendo que 43% da utilização é na produção de ligas de alumínio, 40% em aplicações estruturais, 11% no processamento do ferro e aço e 6% na eletroquímica, como, por exemplo, eletrodo de sacrifício e, inclusive, propostas para baterias recarregáveis de magnésio (MICHAIL; SILVÁN; TAPIA-RUIZ, 2022), entre outros usos. Na sua forma pura, o magnésio pode ser utilizado como elemento de liga, porém em aplicações estruturais ele dificilmente é empregado, sendo comum a adição de elementos para a produção de ligas de magnésio. Estes elementos possuem diversos objetivos, como melhorar as propriedades mecânicas, facilitar a processabilidade e melhorar a resistência à corrosão (KUMAR *et al.*, 2015). No Quadro 1 são apresentados alguns dos elementos adicionados ao magnésio e as propriedades conferidas à liga formada.

Quadro 1 – Elementos de liga e suas respectivas propriedades conferidas às ligas de magnésio.

| Elemento | Propriedade conferida à liga |
|-----------------------|---|
| Alumínio | ↑ dureza e resistência mecânica, ↓ ductibilidade e não altera significativamente a densidade do material. |
| Berílio | ↓ processos oxidativos, porém é considerado carcinogênico. |
| Cálcio | ↓ processos oxidativos e ↑ de propriedades térmicas e mecânicas. |
| Cério | ↓ tensão de escoamento e ↑ resistência à corrosão e melhora de processabilidade. |
| Cobre | ↑ resistência à corrosão e ↑ resistência mecânica em altas temperaturas. |
| Níquel | ↑ resistência ao escoamento e ruptura em altas temperaturas e ↑ resistência à corrosão e ductibilidade. |
| Silício | ↑ de fluidez da liga fundida e melhora de propriedades mecânicas a temperaturas elevadas. |
| Zinco | ↑ de fluidez da liga fundida e, se adicionado junto com níquel e ferro, melhora a resistência à corrosão. |
| Terras raras em geral | ↑ resistência à corrosão e resistência mecânica em altas temperaturas. |

Fonte: Adaptação de IMA (2020) e Kumar *et al.* (2015).

A nomenclatura das ligas de magnésio é dada pela *American Society for Testing and Materials* (ASTM), simbolizada por duas letras que indicam os elementos presentes em maior quantidade (fora o magnésio) e dois números que indicam a quantidade respectiva de cada um (KUMAR *et al.*, 2015). Às vezes, uma terceira letra pode ser adicionada ao final, indicando propriedades intermediárias da liga. No Quadro 2 são apresentados alguns elementos e suas respectivas letras, segundo a ASTM.

Quadro 2 – Elemento e símbolo para nomenclatura de ligas de magnésio.

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

Fonte: Adaptação de Fleming (2012) e Kumar *et al.* (2015).

Logo, a liga utilizada neste trabalho, AZ31, apresenta, de forma genérica, a seguinte composição: 3% de alumínio (A) e 1% de zinco (Z). É importante ressaltar que elementos em menor quantidade na liga não aparecem na nomenclatura.

A possibilidade da adição de um ou mais elementos de liga possibilita grande diversidade de ligas, cada uma apresentando propriedades de interesse. No Quadro 3 são apresentados alguns exemplos de ligas de magnésio, bem como algumas de suas características. Além disso, as ligas de magnésio também vêm se destacando pela possibilidade de produção das Ligas com Memória de Forma (*Shape Memory Alloys*), que além de possuírem menor densidade, podem alcançar deformação recuperável completa de 4,4%, como visto no estudo de Ogawa *et al.* (2016) com a liga Mg-Sc, e também na composição das Ligas de Alta Entropia (*High-Entropy Alloys*), que vêm atraído a atenção dos cientistas nos últimos anos pela ótimas características mecânicas e de resistência contra à corrosão. Para esta última, o grande desafio é a alta densidade dessas ligas, o que torna o uso de magnésio promissor (SHARMA *et al.*, 2021).

Quadro 3 – Exemplos de ligas de magnésio e suas respectivas propriedades.

| Liga | Propriedades |
|-------------|---|
| AZ31 | Boas propriedades mecânicas e propriedades de fundição. |
| ZE50 | Baixo peso, alta resistência ao <i>creep</i> e estrudabilidade. |
| AM60 | Resistência e ductibilidade elevadas. |
| AE44 | Melhores propriedades para fundição. |
| HK31 | Soldabilidade e resistência ao <i>creep</i> . |
| ZK60 | Boa propriedade de conformação. |
| Mg-1Ca-Zn | Biocompatibilidade. |

Fonte: Adaptação de Fleming (2012), Kulekci (2008), Li *et al.* (2017) e Luo (2013).

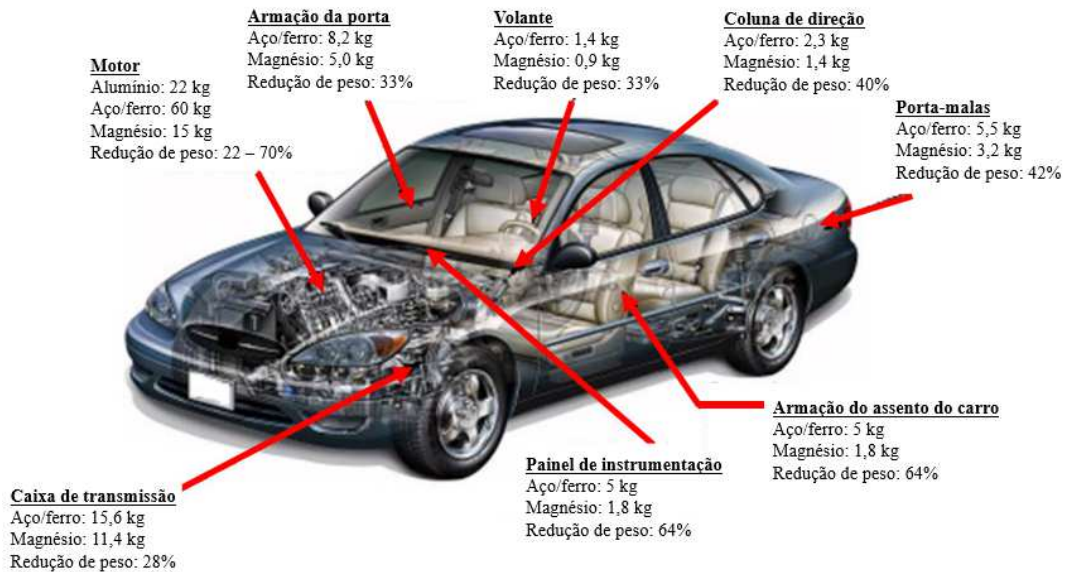
Por serem recicláveis e apresentarem boas características, como baixa densidade e propriedades mecânicas específicas elevadas, há grande interesse na aplicação das ligas de magnésio em diferentes setores, como o eletroeletrônico, aeroespacial e, principalmente, no automotivo (ECHEVERRY-RENDON *et al.*, 2019; LUO, 2013). O interesse do setor biomédico também vem crescendo em relação ao magnésio devido a ser um metal biocompatível e bioabsorvível, possibilitando a produção de implantes temporários dependendo da composição da liga (EDDY JAI POINERN; BRUNDAVANAM; FAWCETT, 2013; GU *et al.*, 2014; LI *et al.*, 2017; PERSAUD-SHARMA; MCGORON, 2012).

3.1.1 Aplicações do magnésio nas indústrias automotiva e biomédica

Como citado anteriormente, as ligas de magnésio podem apresentar ampla faixa de utilização, que vai desde componentes eletrônicos até grandes aplicações da engenharia, como na indústria aeroespacial (HAFEEZ *et al.*, 2020). Dentre estas aplicações, a utilização de magnésio na indústria automotiva e biomédica ainda são as que mais chamam atenção.

Na indústria automotiva, normalmente se tem como objetivo diminuir o peso do automóvel, visto que já é de conhecimento geral que isso leva à diminuição do consumo de combustível. Além disso, desde a crise do petróleo de 1970, este objetivo foi ainda mais buscado pois também foi observada menor quantidade de emissões atmosféricas com a redução do uso de combustíveis (MATERIA, 2010). Por ser, aproximadamente, 36% e 78% mais leve que o alumínio e o ferro, respectivamente, a substituição dos componentes produzidos a partir destes materiais por outros produzidos com magnésio em um veículo podem levar a uma redução do peso em até 70%, como previsto pelo estudo clássico de Kulecki (2008) e apresentado na Figura 1.

Figura 1 – Proposta de redução da massa veicular pela substituição de alguns componentes de alumínio ou aço/ferro por magnésio.



Fonte: Adaptação de Kulekci (2008).

Apesar dessas projeções de redução de peso, o magnésio ainda não é amplamente utilizado na indústria automotiva. A necessidade de utilização de ligas para contornar os problemas de baixo *creep* em altas e baixas temperaturas, baixa resistência contra corrosão, processabilidade (devido à estrutura cristalina hexagonal compacta) e propriedades mecânicas para esta aplicação, acabam elevando o custo de utilização do magnésio, mesmo que esta apresente vantagens ao longo prazo (KULEKCI, 2008; MATERIA, 2010). No entanto, algumas ligas de magnésio, sobretudo as das séries AM e AZ, já são utilizadas por algumas empresas graças às suas propriedades de ductibilidade. No Quadro 4 são apresentadas algumas ligas de magnésio e suas respectivas aplicações em peças de automóveis de diferentes empresas, como a Porsche, General Motors e Ford. Além disso, em 2006 foi traçado pelo consórcio *United States Automotive Materials Partnership* (USAMP) um projeto que visava aumentar a utilização do magnésio em veículos até 2020, chamado *Magnesium Vision 2020* (USAMP, 2006).

Quadro 4 – Ligas de magnésio utilizadas na indústria automotiva e suas respectivas aplicações.

| Liga | Aplicação |
|-------------|---|
| AZ31B | Para-choques, tampas de válvulas, motores elétricos e bandejas de óleo. |
| ZE41 | Blocos de motor. |
| AC63 | Blocos de motor. |
| AZ91 | Aro de pneu |
| AZ91D | Caixa de transferência e pedal de freio. |
| AM50 | Assentos, rodas e tampas de cilindros. |
| AM60 | Assentos e painéis de instrumentos. |
| AS41 | Manivelas e caixas de transmissão. |

Fonte: Adaptação de Kumar *et al.* (2015).

Além da indústria automotiva, algumas propriedades do magnésio também despertaram interesse da indústria biomédica. Este se deve, principalmente, a três fatores: propriedades mecânicas similares às dos ossos, biocompatibilidade e bioabsorção (RADHA; SREEKANTH, 2017; SEZER *et al.*, 2018). Por apresentarem módulos de elasticidade muito próximos ao dos ossos ($E_{Mg} \approx 40-45$ GPa e $E_{ossos} \approx 40-57$ GPa), alguns problemas conhecidos, como o *stress shielding* (diminuição da densidade óssea) são evitados (EDDY JAI POINERN; BRUNDAVANAM; FAWCETT, 2013; SEZER *et al.*, 2018). O grande interesse desta indústria é na fabricação de implantes temporários, onde após um certo período de tempo, o material é completamente absorvido e/ou substituído pelo tecido ósseo local (ACAR *et al.*, 2018), o que pode acabar eliminando a necessidade de uma cirurgia final para a retirada do implante. Além disso, a biocompatibilidade e a bioabsorção tornam algumas ligas de magnésio candidatos ideais para a produção de *stents* vasculares (NIU *et al.*, 2021).

O magnésio é um elemento presente em grande quantidade no corpo humano. Em um adulto saudável, a quantidade diária necessária de magnésio está entre 320-420 mg. De todo o magnésio presente, cerca de 65% é encontrado nos ossos e dentes e o restante em demais fluídos, tecidos e órgãos (RADHA; SREEKANTH, 2017). A biocompatibilidade e bioabsorção da liga dependem também dos elementos de liga adicionados. No Quadro 5 são apresentados alguns elementos de liga e a toxicidade associada, caso acima do limite tolerável no corpo humano.

Quadro 5 – Elementos de liga e toxicidade no corpo humano.

| Elemento | Toxicidade |
|-----------------|----------------------------|
| Estanho | Carcinogênico. |
| Terras raras | Acúmulo no fígado e ossos. |
| Manganês | Distúrbio neurológico. |
| Cálcio | Pedras nos rins. |
| Bário | Tóxico. |
| Cádmio | Tóxico. |
| Berílio | Tóxico. |

Fonte: Adaptação de Poinern, Brundavanam e Fawcett (2013) e Radha e Sreekanth (2017).

As ligas de magnésio contendo cálcio e zinco são amplamente reportadas na literatura, como pode ser visto nos *reviews* publicados por Li *et al.* (2017) e Radha e Sreekanth (2017). O cálcio é o mineral mais abundante no corpo humano e está relacionado com a saúde dos ossos, enquanto o zinco regula funções no organismo e a imunidade. Em um teste *in vivo* em coelhos, Höh *et al.* (2009) evidenciaram que, após 6 meses implantadas, as ligas de Mg-Ca estudadas apresentaram boa interação com os tecidos envoltos e que apresentaram baixa perda estrutural. Xu *et al.* (2007) produziram uma liga de magnésio com zinco, contendo manganês, e observaram que os produtos de corrosão da liga estavam homogeneamente distribuídos pelo tecido ósseo envolto, indicando boa bioabsorção. Há também a utilização de ligas da série AZ como candidatas para aplicações biomédicas, como reportado nos estudos de Kawamura *et al.* (2020), Omar *et al.* (2022) e Singh, Singh e Bala (2019). Entretanto, é importante destacar que existem controvérsias a respeito da biocompatibilidade das ligas da série AZ devido à presença de alumínio e zinco na composição da liga, visto que estudos relacionam estes elementos com o mal de Alzheimer e neurotoxicidade, quando em excesso no organismo (POINERN; BRUNDAVANAM; FAWCETT, 2013).

Além destes estudos, também já existe a comercialização de uma liga de magnésio para utilização em implantes, a Magnezix[®], comercializada globalmente desde 2013. A empresa que a produz, Athrodax Ltd. no Reino Unido, divulga que a durabilidade do material em serviço é de cerca de 12 meses, sendo completamente absorvido pelo organismo após este período (ATHRODAX LTD., 2020).

Frente ao exposto, é possível observar que o magnésio e suas ligas apresentam grande diversidade de aplicações. Contudo, todos os estudos e *reviews* publicados descrevem um grande problema para o com magnésio: sua baixa resistência à corrosão.

3.2 CORROSÃO DO MAGNÉSIO E SUAS LIGAS

Como citado anteriormente, diversos estudos abordam a baixa resistência do magnésio contra a corrosão. Isto ocorre devido ao seu baixo valor de potencial padrão ($E_0 \approx -2,363 \text{ V}$) e à formação de uma película superficial pouco densa quando o metal é exposto ao ar livre com umidade (FRAYRET; DUPIN; POMMIERS, 2017; GUO, 2010). No Quadro 6 são apresentadas algumas semirreações de redução de alguns metais e seus respectivos valores de E_0 . É possível observar que o magnésio apresenta o valor de potencial mais negativo em relação ao padrão de hidrogênio, indicando baixa tendência termodinâmica à redução, ou seja, maior tendência à oxidação (corrosão).

Quadro 6 – Semirreações de redução e E_0 de alguns metais.

| Elemento | Semirreação de redução | E_0 (V) |
|-----------------|---|-----------------------------|
| Ouro | $\text{Au}^+ + e^- \rightarrow \text{Au}$ | +1,692 |
| Prata | $\text{Ag}^+ + e^- \rightarrow \text{Ag}$ | +0,799 |
| Cobre | $\text{Cu}^{+2} + 2e^- \rightarrow \text{Cu}$ | +0,342 |
| Hidrogênio | $2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{H}_2$ | 0,000 |
| Ferro | $\text{Fe}^{+3} + 3e^- \rightarrow \text{Fe}$ | -0,037 |
| Zinco | $\text{Zn}^{+2} + 2e^- \rightarrow \text{Zn}$ | -0,762 |
| Alumínio | $\text{Al}^{+3} + 3e^- \rightarrow \text{Al}$ | -1,662 |
| Magnésio | $\text{Mg}^{+2} + 2e^- \rightarrow \text{Mg}$ | -2,363 |

Fonte: Adaptação de McBride e Murray (2011).

Em vista que os valores de E_0 apresentados no Quadro 6 são medidos em relação a um eletrodo padrão de hidrogênio e em uma solução $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ dos íons do respectivo metal (HAVLÍK, 2008), estes valores de potencial sofrem alterações quando medidos em diferentes soluções, como em solução salina de NaCl, como pode ser observado na Tabela 2.

Tabela 2 – E_0 de alguns metais em solução salina $0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de NaCl (pH 6).

| Elemento | E_0 (V) |
|-----------------|-----------------------------|
| Magnésio | -1,40 |
| Alumínio | -0,57 |
| Zinco | -0,78 |
| Ferro | -0,44 |
| Cromo | -0,11 |
| Cobre | +0,06 |

Fonte: Adaptação de Thirupathi, Bárczy e Somosvári (2017).

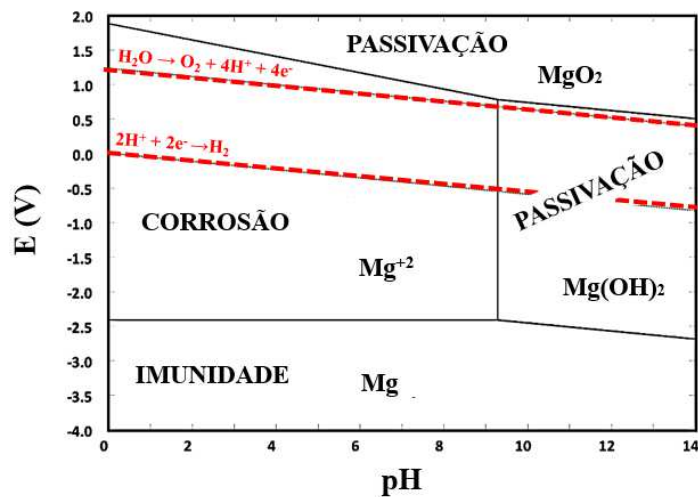
A partir das informações do Quadro 6 e Tabela 2, é possível evidenciar que o magnésio apresenta tendência à corrosão superior aos demais metais. Apesar disso, a corrosão atmosférica

do magnésio puro é muito pequena sem a presença de água ou umidade, já que o oxigênio não tem forte influência na corrosão deste metal (HU; NIE; MA, 2014). No geral, quando em solução, o magnésio reage com a água formando hidróxido de magnésio ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) e liberando gás hidrogênio (H_2), como pode ser visto na Equação 1.



A corrosão do magnésio é fortemente dependente da temperatura, sendo que o aumento desta acelera os fenômenos corrosivos (HU; NIE; MA, 2014). Além disso, a corrosão do magnésio tem forte dependência do pH da solução e do potencial ao qual está submetido, como pode ser visualizado a partir do diagrama de Pourbaix apresentado na Figura 2. É importante ressaltar que o diagrama de Pourbaix é uma medida termodinâmica feita a 25 °C, pressão constante e em solução de concentração $10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ do íon metálico, devendo ser utilizado apenas como indicativo de possíveis comportamentos.

Figura 2 – Diagrama de Pourbaix simplificado do magnésio.



Fonte: Adaptação de Saji (2019).

Na Figura 2 observam-se diferentes regiões no diagrama de Pourbaix do magnésio. Quando o magnésio estiver em solução com potencial abaixo de -2,5 V ele estará na zona de imunidade para qualquer que seja o pH, sendo um material inerte. Para potenciais acima de -2,5 V, é observada dependência do pH da solução. Em pH ácido, neutro e levemente básico (até ~ 10) há a formação dos íons Mg^{2+} em solução indicando que o magnésio está na zona de corrosão. Já para pH acima de 10, na região de passivação, observa-se a formação de $\text{Mg}(\text{OH})_2$, que confere uma certa proteção ao magnésio (SAJI, 2019). Outra região de passivação pode ser

observada, quando o potencial aplicado for igual ou superior a +2,0 V, favorecendo a formação de MgO₂.

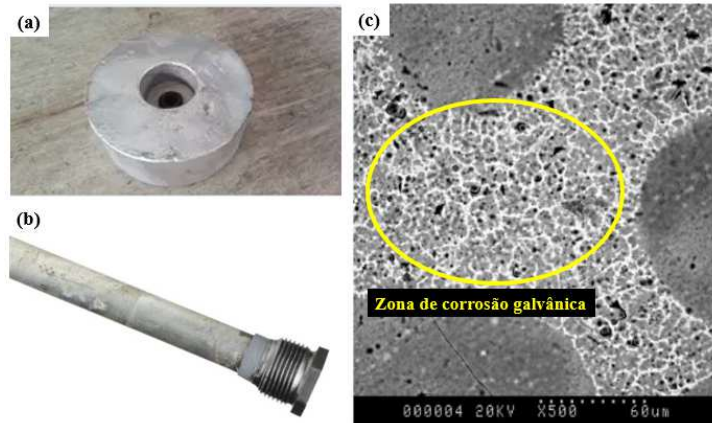
Apesar de ser um diagrama termodinâmico, o diagrama de Pourbaix é uma boa ferramenta para conhecer o comportamento corrosivo do magnésio. Como foi visto, o magnésio é um metal que é muito susceptível à corrosão, possibilitando diferentes tipos de degradação quando em trabalho.

3.2.1 Tipos de corrosão em magnésio e suas ligas

Como visto nas seções anteriores, o magnésio apresenta baixa resistência contra à corrosão. Neste sentido, este metal pode sofrer diversas formas de degradação: corrosão galvânica, por pites, sob fadiga, sob tensão, filiforme e intergranular (GUO, 2010; ZENG *et al.*, 2018). Dentre estas, as mais observadas no magnésio são as corrosões galvânica, por pites e a filiforme. A corrosão por frestas ainda é motivo de discussão na literatura sobre a sua ocorrência em ligas de magnésio. Apesar de autores afirmarem que este tipo de corrosão em ligas de magnésio é muito raro ou que nem mesmo ocorre (HU; NIE; MA, 2014), Wu *et al.* (2019) em seu estudo afirmaram que a taxa de corrosão de implantes de magnésio foi maior nas regiões entre a interface de união das placas ósseas e dos parafusos, indicando que este mecanismo de corrosão pode ocorrer em meio fisiológico.

A corrosão galvânica é um tipo comum de corrosão em ligas de magnésio. Ela ocorre devido ao baixo potencial de redução do magnésio quando em comparação a outros metais (Quadro 6 e Tabela 2). Por este motivo, quando imersos em solução e colocados em contato, o magnésio se comporta como ânodo e o metal mais nobre (potencial mais positivo) torna-se o cátodo, levando a corrosão do magnésio (ZENG *et al.*, 2018). Este fenômeno pode ocorrer pela presença de poluentes na solução e/ou no ar, mas também pela presença de elementos da própria liga, causando diferença de potencial e levando à corrosão, chamada de corrosão microgalvânica (GUO, 2010). Na Figura 3 pode-se visualizar exemplos de corrosão galvânica em ligas de magnésio.

Figura 3 – Exemplos de corrosão galvânica em ligas de magnésio: (a) ânodo de condensador, (b) ânodo de sacrifício e (c) liga AZ91D após 72 h de imersão em solução aquosa com pH 8,2 (corrosão microgalvânica).

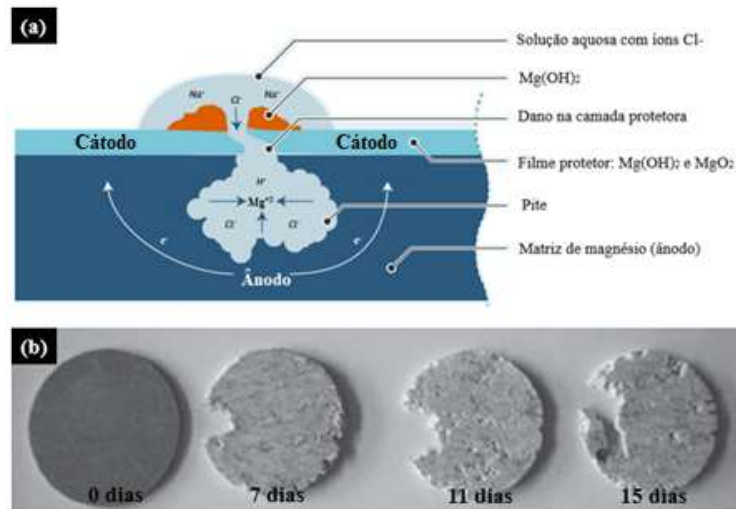


Fonte: Adaptação de CAFN (2020); HB (2020); Mathieu *et al.* (2002).

A corrosão por pites é o tipo de corrosão mais comum no magnésio e suas ligas. Este tipo de corrosão é principalmente evidenciado quando o magnésio é imerso em soluções contendo íons Cl^- . A ocorrência dos pites em ligas de magnésio depende de vários fatores como composição química, distribuição de tamanhos de grãos, tratamentos térmicos e distribuição dos compostos intermetálicos (ZENG *et al.*, 2018). No geral, os pites se originam pelo ataque dos íons Cl^- em uma região da camada passiva do magnésio. Isto origina uma pequena região anódica (região desprotegida) que estará em contato com uma grande região catódica (superfície passivada), levando à ocorrência de corrosão galvânica localizada (HU; NIE; MA, 2014). Outra forma se dá com base na corrosão microgalvânica, causada pela diferença de potencial entre compostos intermetálicos presentes na liga e a própria matriz da liga (magnésio puro). Em muitos casos, o potencial de redução destes compostos é mais positivo em relação ao magnésio, causando oxidação da liga em pequenas regiões (ZENG *et al.*, 2018).

A corrosão por pites é um tipo de corrosão muito severo em ligas metálicas pois em muitos casos ela não é observada de imediato. Além disso, a densidade de corrente neste tipo de corrosão é muito elevada, visto que a área afetada é pequena, e faz com que pites profundos possam ser originados, comprometendo propriedades mecânicas e acelerando a falha do material (D&D, 2019; KIYAN, 2019). Na Figura 4 são apresentados um esquema da corrosão por pites e um exemplo de ligas de magnésio AZ31 onde foi observado esse tipo de corrosão.

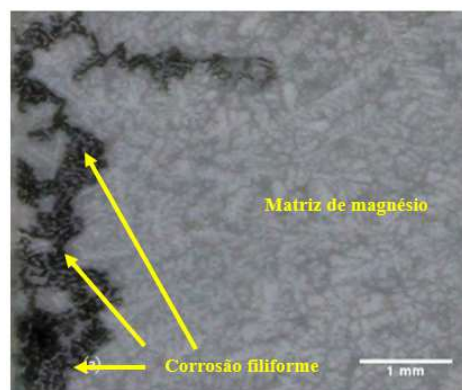
Figura 4 – Esquema de corrosão por pites (a) e ligas de magnésio AZ31 após diferentes tempos de imersão em solução 3,0% de NaCl (b).



Fonte: Adaptação de Chen, Dai e Zhang (2015) e D&D (2019).

Por fim, tem-se a corrosão filiforme. Este tipo de corrosão é quase tão comum quanto a corrosão por pites e normalmente ambas ocorrem simultaneamente, quando a área afetada pela corrosão por pites começa a aumentar (ZENG *et al.*, 2018). Pode-se visualizar na Figura 5 um exemplo de liga de magnésio com corrosão filiforme.

Figura 5 – Corrosão filiforme em magnésio de alta pureza após 3 h de imersão em solução 0,86 mol·L⁻¹ de NaCl.



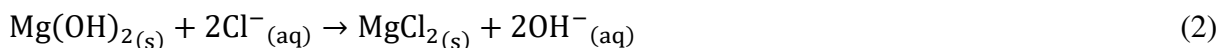
Fonte: Adaptação de Michailidou, McMurray e Williams (2018).

Como pode ser visto, o magnésio e suas ligas estão sujeitos a diversos mecanismos de corrosão, que vão depender desde a composição da liga até o local de aplicação do material. Normalmente estes fenômenos são observados e estudados em peças expostas ao ar (com presença de umidade) ou em meios aquosos (com ou sem a presença de íons Cl⁻). Porém, em meio fisiológico, outros fatores devem ser levados em conta.

3.2.2 Corrosão do magnésio em meio fisiológico

Como visto na seção anterior, o magnésio e suas ligas estão sujeitos a diferentes tipos de corrosão. Quando destinados a aplicações biomédicas, estes materiais estarão expostos a diferentes fluidos fisiológicos, compostos por água contendo diversos eletrólitos, íons, oxigênio e proteínas dissolvidos (EDDY JAI POINERN; BRUNDAVANAM; FAWCETT, 2013). Além disso, segundo Surat (2018) o pH médio do corpo humano está entre 7,35 e 7,45 e, como pode ser observado no diagrama de Pourbaix do magnésio (Figura 2), esta faixa corresponde a região de corrosão do magnésio.

Segundo o estudo de Chen, Dai e Zhang (2015), em meio fisiológico a corrosão do magnésio é principalmente causada pela ação de íons agressivos, como o Cl^- . Neste ambiente, a camada superficial de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ presente na superfície do magnésio é solúvel e, com o tempo, começa a reagir com os íons Cl^- , como é apresentado na Equação 2.



O sal de magnésio formado é altamente solúvel, originando corrosão dos tipos generalizada e por pites (CHEN; DAI; ZHANG, 2015). Outros problemas da corrosão do magnésio em ambiente fisiológico são a liberação de gás H_2 e a alcalinização do meio. Como discutido no item 3.2, a corrosão do magnésio leva à liberação de gás hidrogênio e à formação de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (Equação 1), que alcaliniza a área próxima. A liberação de H_2 está relacionada com a formação de bolhas que podem causar inflamações e, se for elevada, pode levar ao bloqueio do fluxo sanguíneo e causar a morte do indivíduo. Já a alcalinização do meio está relacionada com a queda da resposta biológica das células, afetando sua adesão e podendo levar à morte celular (apoptose, que já fora observada em células mamárias em pH 8,4 e 9,2) (ECHEVERRY-RENDON *et al.*, 2019; LEE; SHANTI, 2021).

Na literatura, estudos já são reportados sobre a corrosão do magnésio e ligas em ambiente biológico. Witte *et al.* (2005) estudaram a corrosão *in vivo* de 4 ligas de magnésio (AZ31, AZ91, WE43 e LAE442). Os autores evidenciaram corrosão em todas as ligas e que a velocidade desta depende da sua composição. Xu *et al.* (2007) observaram *in vivo* que implantes com base de liga de magnésio Mg-Mn-Zn foram 54% degradados após 18 semanas em serviço e que o produto de degradação acelerou o crescimento do tecido ósseo envolto. Witte *et al.* (2010)

estudaram *in vivo* o comportamento de implantes da liga de magnésio LAE442 em coelhos. Os autores observaram que a taxa de corrosão da liga foi baixa quando comparada a dos estudos anteriores utilizando de outras ligas, já que nestas havia a presença de diferentes elementos de terras raras, favorecendo a proteção contra a corrosão no magnésio. Os autores ainda afirmaram que a eficiência protetora anticorrosiva foi melhorada quando uma camada de superficial de MgF_2 foi formada sobre a liga.

No *review* publicado por Li *et al.* (2017), os autores apresentaram valores comparativos de potencial de corrosão (E_{corr}) para diferentes ligas de magnésio em fluido biológico simulado, onde foi possível evidenciar valores entre -2,00 V e -1,54 V, indicando tendência termodinâmica das ligas aos fenômenos corrosivos. Na Tabela 3 são apresentadas as taxas de corrosão de diferentes ligas de magnésio em Solução Salina Balanceada de Hank (mistura de sais e componentes essenciais para manutenção celular) e *in vivo*.

Tabela 3 – Taxa de corrosão do magnésio e algumas de suas ligas em diferentes meios.

| Material | Taxa de corrosão <i>in vitro</i> em solução de Hank (mg·cm⁻²·h⁻¹) | Taxa de corrosão <i>in vivo</i> (mg·cm⁻²·h⁻¹) |
|------------------|--|--|
| Mg puro (99,95%) | 0,0110 | - |
| AZ31 | 0,0065 | 0,0133 |
| AZ91 | 0,0028 | 0,0157 |
| LAE442 | - | 0,0044 |
| WE43 | - | 0,0178 |

Fonte: Adaptação de Poinern, Brundavanam e Fawcett (2013) e Witte *et al.* (2005).

A partir do Tabela 3, pode-se observar que para as ligas AZ31 e AZ91, a taxa de corrosão foi maior *in vivo* do que *in vitro*. Isto ocorre pelos motivos já citados, como presença de íons agressivos e outros componentes, e também evidencia a necessidade de proteção do magnésio para minimizar o máximo possível os efeitos corrosivos, a fim de evitar que o material perca sua função antes do previsto em projeto.

3.3 MÉTODOS DE PROTEÇÃO CONTRA A CORROSÃO PARA LIGAS DE MAGNÉSIO

Como visto nos itens anteriores, o magnésio e suas ligas são muito susceptíveis a diversos tipos de corrosão, seja em ambiente fisiológico ou não. Por este motivo, a proteção destes materiais antes da aplicação é de fundamental importância para evitar que ocorra perda das suas

funcionalidades antes do planejado. Neste item, serão abordados alguns dos métodos de proteção anticorrosiva utilizados para o magnésio e suas ligas.

3.3.1 Revestimentos por conversão da superfície metálica

O método anticorrosivo por camada de conversão é de particular interesse na indústria devido à facilidade e baixo custo. Trata-se de um método químico de modificação da superfície metálica a partir de reações desta com os compostos presentes na solução ao qual está imersa (SAJI, 2019). Como produto destas reações, tem-se uma película formada sobre a superfície do metal (podendo ser de óxidos, hidróxidos e/ou sais insolúveis do metal) que protege o material funcionando como barreira entre ele e o ambiente, além de poder melhorar a compatibilidade com o revestimento posterior aplicado (ABATTI *et al.*, 2018; KIYAN, 2019).

Durante muito tempo, os métodos mais convencionais de conversão em ligas de magnésio foram os baseados em cromo hexavalente. Isto vem mudando com a descoberta de propriedades tóxicas e carcinogênicas deste elemento ao ser humano, sendo cada vez mais evitado no meio industrial. A partir disso, diversos métodos de camada de conversão foram desenvolvidos como alternativas ao uso do cromo, buscando utilização de compostos não-nocivos ao ser humano, podendo-se destacar o uso de fosfatos (sobretudo o de zinco), vanádio, permanganatos e elementos de terras raras (FRAYRET; DUPIN; POMMIERS, 2017; SAJI, 2019). Também são reportados estudos utilizando hidróxido de sódio (JEONG; YOO, 2015) e ácido fluorídrico (CONCEIÇÃO; SCHARNAGL, 2015). Há também crescente busca pelo uso de reagentes naturais, possibilitando processos renováveis, onde se destacam o ácido vanílico (ABATTI *et al.*, 2018) e ácido fítico (ZHANG *et al.*, 2014).

Jeong e Yoo (2015) estudaram o efeito de diferentes tempos (30, 80 e 200 min) de imersão em solução 10% de NaOH a 100 °C na formação de camada de conversão sobre ligas de magnésio AZ31. Os autores concluíram que todos os tratamentos resultaram em aumento da resistência à corrosão da liga, visto que as medidas das densidades de corrente de corrosão (j_{corr}) em solução 0,5% de NaCl foram 0,294, 0,130 e 0,015 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, para os tempos de 30, 80 e 200 min, respectivamente. O valor de j_{corr} da liga não-tratada foi de 6,651 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$. Pozzo *et al.* (2018) trataram amostras de liga AZ31 durante 24 h em solução 2,0 mol·L⁻¹ de NaOH a 90 °C. Os autores observaram que a j_{corr} das ligas tratadas foi próxima a 6,0 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, enquanto para a liga não-tratada foi próximo a 19,5 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$. Além disso, observaram que a camada de conversão formada sobre a liga possibilitou a posterior aplicação de revestimentos de quitosana, normalmente realizada a partir do método de *dip-coating* em solução de pH ácido do polímero.

Abatti *et al.* (2018) produziram uma camada de conversão em ligas de magnésio AZ31 utilizando ácido vanílico. Os resultados de polarização potenciodinâmica em solução 3,5% de NaCl obtidos indicaram redução de aproximadamente 98% no valor da j_{corr} das amostras tratadas com ácido vanílico em relação às amostras “como recebidas” (amostras sem lixamento e pré-tratamento). Além disso, eles observaram que o tratamento com ácido vanílico melhorou a ancoragem do revestimento polimérico aplicado posteriormente.

Além destes métodos tradicionais para a formação da camada de conversão, alguns métodos atraem cada vez mais interesse de aplicação como formas de aumentar a resistência contra corrosão do magnésio. A Oxidação Eletrolítica por Plasma (PEO – *Plasma Electrolytic Oxidation*) e Oxidação por Micro-Arco (MAO – *Micro Arc Oxidation*) são processos da engenharia de superfície derivados do processo de anodização (BLAWERT; SRINIVASAN, 2010). No processo PEO, o crescente aumento de tensão origina inicialmente uma camada passivante na superfície metálica (processo de anodização clássico), que em determinado valor de voltagem começa a se romper (*breakdown voltage*), atingindo a voltagem de rompimento total do filme (*critical voltage*). Nestas condições de alta voltagem (acima de 200 V para o magnésio), ocorre grande liberação de faíscas por toda a superfície que, graças à elevada temperatura, levam à fusão da superfície metálica e da camada passivante superficial (BLAWERT *et al.*, 2015). Por estarem fundidos, estes materiais se misturam e, ao resfriarem, originam uma camada cerâmica de elevada dureza que melhora as propriedades de proteção contra a corrosão e melhoram a adesão de tintas (BLAWERT; SRINIVASAN, 2010). Industrialmente, a PEO já é utilizada como pré-tratamento para metais, podendo ser citados os tratamentos comerciais Magoxid®, Tagnite®, Keronite® e Anomag® (KIYAN, 2019). Embora muitas vezes a PEO e MAO sejam definidas como sinônimos, é importante diferenciar que a MAO ocorre diretamente acima da região onde ocorre o rompimento total da camada passivante. Por este motivo, Darband *et al.* (2017) comentam em seu *review* que o mecanismo de formação de filmes pelo método MAO é complexo devido à elevada quantidade de reações térmicas, químicas e eletroquímicas simultâneas.

Como se pode observar, a conversão da superfície metálica é um método de grande interesse para a proteção anticorrosiva das ligas de magnésio. Apesar disso, as películas formadas servem normalmente como pré-tratamento na liga, por serem ou finas ou porosas, sendo muito comum a aplicação de revestimentos posteriores para aumentar a eficiência protetora.

3.3.2 Revestimentos poliméricos anticorrosivos

Os revestimentos poliméricos destinados à proteção contra a corrosão atuam como barreiras orgânicas artificiais adicionadas sobre a superfície metálica com o objetivo de dificultar a passagem de eletrólito. Estes revestimentos apresentam diversas vantagens em relação aos revestimentos metálicos e inorgânicos, como fácil aplicação, longa duração, baixo custo e boa aderência em diversos substratos (POPOV, 2015). Enfoque grande era dado no uso de polímeros com base de solventes orgânicos para a produção dos revestimentos, como a resina epóxi e o poliuretano. No entanto, esta visão vem mudando graças ao crescente interesse em assuntos ambientais, onde polímeros que utilizam de solventes verdes, como água e etanol, vêm chamando a atenção.

Umoren e Solomon (2019), em seu *review*, fazem um panorama bem abrangente sobre a aplicação de revestimentos poliméricos para a proteção contra a corrosão. Os autores evidenciam diversos estudos que se focam na utilização de polímeros condutores (como a polianilina, o polipirrol e o poliindol) e de compósitos/nanocompósitos, onde resultados interessantes de proteção contra a corrosão são apresentados. Apesar disso, os autores argumentam que, embora muitos estudos estejam direcionados à produção de nanocompósitos (matriz de polímeros sintéticos e cargas inorgânicas), a utilização de polímeros de fontes renováveis deve ser continuamente explorada, devido à baixa toxicidade ao ser humano e ao meio ambiente, além do elevado potencial de aplicação na proteção contra a corrosão.

Além disso, neste cenário de uso de polímeros trabalhados em solventes verdes, não se tem somente interesse de uso de polímeros de fontes renováveis como bons candidatos, mas também de alguns polímeros sintéticos. Por este motivo, Dehan *et al.* (2017) comentam que os revestimentos poliméricos formados a partir de soluções de base aquosa representam cerca de 12% do mercado global de revestimentos. Além disso, revestimentos deste tipo apresentam vantagens frente aos revestimentos de base de solventes orgânicos, como baixa inflamabilidade, segurança para quem produz o revestimento, baixo teor de gases voláteis liberados e baixa toxicidade ao ser humano e ao meio ambiente (JAVADI; COBAJ; SOUCEK, 2020).

3.3.2.1 Revestimentos com base de polissacarídeos para a proteção contra a corrosão

Polissacarídeos são polímeros naturais constituídos de vários segmentos de açúcares (monossacarídeos) ligados entre si, sendo que estas unidades repetitivas podem ser iguais ou diferentes. Estes polímeros apresentam grupos funcionais –OH em suas estruturas, o que

proporciona forte interação com a água pela formação de ligações de hidrogênio (RINAUDO, 2004). Esta classe de polímeros naturais pode ser obtida a partir de plantas, como as pectinas (extraídas da parede celular de frutas), algas marrons (como os alginatos), fungos, líquens, bactérias e também dos animais, como a quitina (extraída principalmente da carapaça de animais invertebrados) (CUNHA; PAULA; FEITOSA, 2009).

Umoren e Eduok (2016) abordam em seu *review* o potencial de aplicação anticorrosiva de diversos polissacarídeos. Os autores discutem que o grande interesse na utilização desta classe de polímeros é o fato de apresentarem risco de poluição baixíssimo, por serem materiais provindos de fontes renováveis. Alginato, pectina e quitosana são polissacarídeos que já vêm sendo muito estudados para aplicações de proteção contra corrosão para diferentes substratos, como cobre (EL-HADDAD, 2013), aço (FIORI-BIMBI *et al.*, 2015; JOHN *et al.*, 2015; TAWFIK, 2015), alumínio (CARNEIRO *et al.*, 2012, 2013; FARES; MAAYTA; AL-QUDAH, 2012; SRIRAM *et al.*, 2014), magnésio (DANG *et al.*, 2015; POZZO *et al.*, 2018) e, inclusive, estanho (GRASSINO *et al.*, 2016). Dentre estes polissacarídeos, a quitosana é de particular interesse neste trabalho devido à sua crescente participação na economia do mercado global (MANDON; PRASAD, 2020), bem como graças a sua conhecida biocompatibilidade, discutida no *review* publicado por Li *et al.* (2018).

3.3.2.1.1 Quitosana

A quitosana é um polissacarídeo linear obtido a partir do processo de desacetilação da quitina, um polissacarídeo presente na carapaça e no exoesqueleto de crustáceos (KUMAR, 2000). O principal método de obtenção da quitosana é a reação da quitina com bases fortes, levando à remoção parcial dos grupos acetilados da quitina, como pode ser visto na Figura 6.

Figura 6 – Esquema da obtenção da quitosana a partir da quitina.



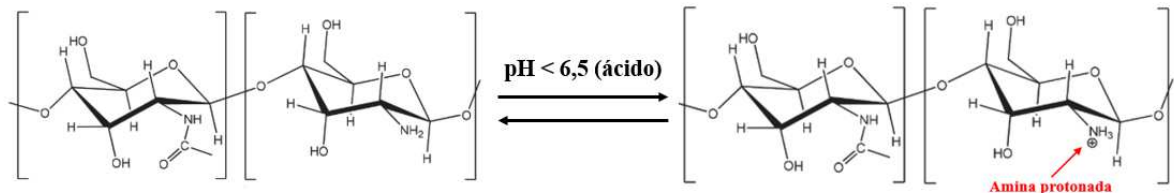
Fonte: Adaptação de Cunha e Gandini (2010).

A partir da reação esquematizada na Figura 6, observa-se que a quitosana é um copolímero que possui um segmento desacetilado (2-amino-2-desoxi-D-glicopiranosose) e um

acetilado (N-acetamido-2-desoxi-D-glicopiranosose). Por este motivo, é importante o conhecimento do grau de desacetilação (GD) da quitosana, já que esta característica tem grande impacto nas propriedades da quitosana, como solubilidade (SANTOS *et al.*, 2003).

Naturalmente, a quitosana é um polissacarídeo insolúvel em água e em soluções orgânicas. Apesar disso, em pH abaixo de 6,5 a presença dos íons H_3O^+ levam à protonação dos grupos $-\text{NH}_2$ presentes nos segmentos desacetilados da quitosana, formando a espécie $-\text{NH}_3^+$ (amina protonada), tornando o polímero solúvel em água (LAARAIBI *et al.*, 2018), e estabelecendo o equilíbrio químico esquematizado na Figura 7.

Figura 7 – Esquema de protonação da quitosana.



Fonte: Adaptação de Laaraibi *et al.* (2018).

A possibilidade de solubilização em água, além de biocompatibilidade, da quitosana desperta interesse e evidencia possíveis aplicações deste composto em diversos domínios da ciência, como na indústria biomédica (ANDONEGI *et al.*, 2020), farmacêutica (WEI; CHING; CHUAH, 2020) e alimentícia (AIDER, 2010). Estudos vêm sendo realizados utilizando revestimentos contendo quitosana para a proteção contra a corrosão de ligas de magnésio (POZZO *et al.*, 2018), alumínio (CARNEIRO; TEDIM; FERREIRA, 2015), aço (WANG *et al.*, 2015) e zinco (SZŐKE *et al.*, 2019). Porém, em todos estes trabalhos houve a necessidade de alguma modificação na estrutura química da quitosana ou da adição de algum outro componente devido à baixa propriedade de barreira, solubilidade em pH ácido e elevado grau de inchamento (JÓZWIAK *et al.*, 2017; POZZO *et al.*, 2018).

3.3.2.1.2 Modificação química da quitosana

Para certas aplicações, como revestimento anticorrosivo, existe a necessidade de modificações na estrutura da quitosana. Dentre os diversos métodos existentes, dois são comumente estudados na literatura: a reticulação e a funcionalização.

A reticulação consiste na criação de ligações entre cadeias de quitosana, possibilitando maior estabilidade dimensional, diminuição de solubilidade em meios ácidos e diminuição do

grau de inchamento (BERGER *et al.*, 2004; BUDIANTO; MUTHOHAROH; NIZARDO, 2015). Dois tipos de reticulação são possíveis para a quitosana: reticulação covalente e reticulação iônica. A covalente é dada pela formação de ligações químicas covalentes a partir de reações de condensação entre os grupos $-NH_2$ da quitosana com os grupos funcionais do agente reticulante. Já a iônica ocorre pela formação de ligações eletroestáticas entre os grupos $-NH_3^+$ da quitosana com os ânions do agente reticulante (BERGER *et al.*, 2004). Embora sejam métodos muito explorados na literatura para a quitosana, tanto a reticulação covalente quanto a iônica apresentam limitações de uso. A grande maioria dos reagentes de reticulação covalente são materiais tóxicos ao ser humano, enquanto a quitosana reticulada iônica leva à formação de um derivado de baixa estabilidade dimensional e inchamento em solução fortemente dependente do pH da solução (BERGER *et al.*, 2004; SAILAKSHMI *et al.*, 2013). Para aplicações contra a corrosão, estes fatos evidenciam a necessidade da busca de outros métodos de modificação da quitosana.

Por apresentar grupos funcionais reativos ($-NH_2$), a funcionalização da quitosana é muito explorada na literatura. Dentre os métodos de funcionalização, a formação de bases de Schiff se mostra uma alternativa viável para contornar as limitações dos processos de reticulação da quitosana, visto que as opções de reagentes são mais numerosas, já que não há necessidade de bifuncionalidade, ao contrário da reticulação. As bases de Schiff, ou iminas, são caracterizadas pela presença do grupo funcional $=N-$ e podem ser formadas de diversas formas, sendo a mais frequente a partir de reações de aldeídos com aminas (QIN *et al.*, 2013). Estudos evidenciaram que as bases de Schiff da quitosana apresentam atividades antibacterianas superiores à da quitosana não-modificada (GUO *et al.*, 2007; JIN; WANG; BAI, 2009). Além destas propriedades, outras de interesse biomédico e farmacêutico são descritas no *review* publicado por Qin *et al.* (2013), como ação antiparasita e antiviral. A estabilidade dessas Bases depende de fatores como temperatura e pH do meio, bem como do substituinte (por exemplo, grupos arila, alquila, aldeídos aromáticos e alifáticos, etc). Além disso, é descrito na literatura que aldeídos aromáticos produzem Bases de Schiff estáveis (MEENA *et al.*, 2023).

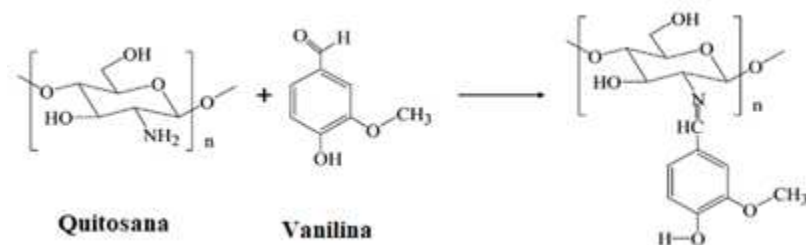
Para a proteção contra a corrosão, a funcionalização da quitosana já é evidenciada na literatura, mas somente em aplicações como inibidores de corrosão e não como revestimento, devido às baixas propriedades de barreira. Chen *et al.* (2019) reagiram a quitosana com salicilaldeído e a utilizaram como inibidor de corrosão do aço Q235 em solução $1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de HCl. Os resultados eletroquímicos evidenciaram ação inibidora de corrosão e que esta atingiu 92,72% de eficiência ao se utilizar 2000 ppm do derivado. Menaka e Subhashini (2016) utilizaram um derivado de quitosana, obtido pela reação do polímero com 2-

tiofenocarboxialdeído, e observaram que o material possuiu efeito inibidor de corrosão durante 12 h a 25 °C para o aço em solução 1,0 mol·L⁻¹ de HCl.

Em estudos que visam aplicar cada vez mais os conceitos da química verde, deve-se ao máximo buscar a utilização de compostos e processos que sejam minimamente tóxicos ao ser humano e ao meio ambiente. Aldeídos são uma classe de compostos orgânicos que, por serem espécies muito reativas, normalmente apresentam toxicidade ao ser humano (AHMED LASKAR; YOUNUS, 2019). Porém, alguns aldeídos naturais apresentam baixa toxicidade, como é o caso da vanilina, do benzaldeído e do cinamaldeído.

A vanilina, ou 3-metoxi-4-hidroxibenzaldeído, é um aldeído aromático e o principal constituinte da semente da baunilha. Este composto é amplamente utilizado na indústria alimentícia, como flavorizante e aromatizante, e na indústria cosmética (WANG *et al.*, 2011). Também são evidenciadas propriedades antioxidantes e antimicrobianas na vanilina (STROESCU *et al.*, 2015). Por ser um aldeído, a vanilina pode reagir com os grupos –NH₂ da quitosana, funcionalizando-a, como esquematizado na Figura 8.

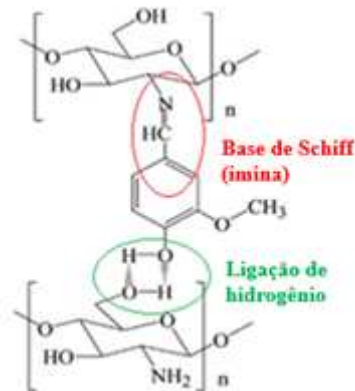
Figura 8 – Esquema de funcionalização da quitosana com vanilina.



Fonte: Adaptação de Li *et al.* (2016).

Alguns estudos já abordam a utilização desta modificação da quitosana para fabricação de nanopartículas para liberação de fármacos (LI *et al.*, 2016; WANG *et al.*, 2011), compósitos com ação antimicrobiana (STROESCU *et al.*, 2015) e como inibidor de corrosão do aço (WANG *et al.*, 2015). Alguns estudos também evidenciaram a formação de filmes destes derivados destinados à indústria de embalagens e concluíram que a adição de vanilina melhorou as propriedades de barreira em comparação à quitosana não-modificada (MARIN *et al.*, 2013; TOMADONI *et al.*, 2019). Tomadoni *et al.* (2019), Stroescu *et al.* (2015), Wang *et al.* (2011) e Li *et al.* (2016) propõem que as propriedades de barreira superiores se devem à formação de interações de hidrogênio entre cadeias, devido à atração eletroestática entre o grupo –OH da vanilina com o grupo –OH da cadeia da quitosana, como pode ser verificado na Figura 9.

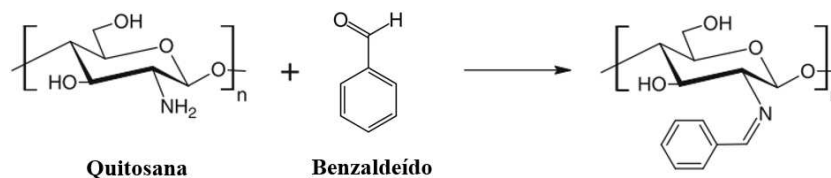
Figura 9 – Esquema das interações de hidrogênio entre cadeias de quitosana.



Fonte: Adaptação de Li *et al.* (2016).

Outro aldeído natural é o benzaldeído. Este composto é o aldeído aromático mais simples e de maior importância industrial. Está presente nas amêndoas e é constituinte dos óleos essenciais presentes nos caroços de pêsego, cereja e damasco. É utilizado na indústria farmacêutica, alimentícia e cosmética, sendo a sua toxicidade considerada muito baixa (BRÜHNE; WRIGHT, 2012). Apesar de possibilitar a funcionalização da quitosana, como pode ser visualizado na Figura 10, a utilização de benzaldeído para este objetivo não é muito reportado na literatura e foi citada em poucos estudos.

Figura 10 – Esquema de funcionalização da quitosana com benzaldeído.

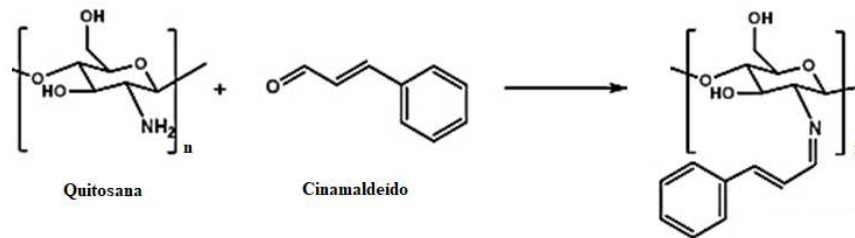


Fonte: Adaptação de Sahin *et al.* (2011).

Soliman *et al.* (2013) evidenciaram que a funcionalização da quitosana a partir de reações com benzaldeído e seus derivados leva à formação de materiais com forte ação antimicrobiana, além do aumento da hidrofobicidade. Para Sahin *et al.* (2011), a funcionalização funcionou apenas como intermediário para a produção de derivados de quitosana para aplicação como absorvedores de íons metálicos. Em seu estudo, Darmokoesoemo *et al.* (2018) utilizaram um tipo diferente de quitosana, a carboximetilquitosana, reagida com benzaldeído para a produção de um inibidor de corrosão para o aço em solução $1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de HCl. Os autores verificaram que houve ação inibidora de processos corrosivos no meio avaliado.

Um aldeído natural e muito disponível no mercado é o cinamaldeído, ou aldeído cinâmico (3-fenilpropenal). Este aldeído aromático é o principal constituinte presente no óleo essencial de canela, possuindo grande aplicabilidade na indústria alimentícia como agente flavorizante de alimentos (LEI *et al.*, 2015). Além disso, propriedades antibacterianas e antifúngicas da canela são comumente descritas na literatura, onde um estudo reporta inclusive atividades inibidoras de crescimento para o fungo *Candida albicans* (*C. albicans*) e para as bactérias Gram-negativas *Escherichia coli* (*E. coli*) e Gram-positivas *Staphylococcus aureus* (*S. aureus*) (CHEN *et al.*, 2016). A funcionalização da quitosana com o aldeído cinâmico é esquematizada na Figura 11.

Figura 11 – Esquema de funcionalização da quitosana com cinamaldeído.



Fonte: Adaptação de Higuera *et al.* (2014).

A funcionalização da quitosana com cinamaldeído já fora verificada na literatura, sempre evidenciando propriedades antimicrobianas, com foco principal na indústria de embalagens. Gadkari *et al.* (2019) produziram nanopartículas de quitosana funcionalizada com cinamaldeído utilizando quase nenhum produto tóxico e evidenciaram propriedades antimicrobianas deste material, propondo aplicações na indústria biomédica e, inclusive, para a indústria têxtil (como, por exemplo, em tecidos antimicrobianos e roupas esportivas). Chen *et al.* (2016) produziram filmes protetores destinados à indústria de embalagens compostos de quitosana modificada a partir de nanoemulsões de cinamaldeído. Os resultados indicaram que os filmes produzidos melhoraram as propriedades de barreira ao ultravioleta, além de apresentarem propriedades antibacterianas. Lei *et al.* (2015) e Higuera *et al.* (2014) produziram filmes de quitosana funcionalizada com cinamaldeído destinados à indústria de embalagens. Ambos os estudos concluíram que o material produzido apresentou propriedades satisfatórias para esta aplicação (como atividade antibacteriana e sem aroma residual no produto), sendo que no estudo de Lei *et al.* os autores ainda sugerem que o material produzido poderia ser utilizado como tratamento antimicrobiano para a preservação de alimentos.

3.3.2.2 Utilização de polímeros sintéticos hidrossolúveis como revestimento anticorrosivo

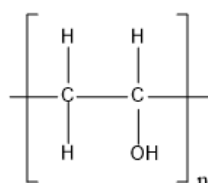
Como o próprio nome sugere, esta classe é caracterizada por polímeros produzidos artificialmente e que interagem com a água (sendo ou solubilizados, dispersados ou absorvendo água), modificando fisicamente o meio aquoso, causando gelificação, aumento de viscosidade ou até mesmo formando emulsões (SUDHAKAR *et al.*, 2015). Esta classe de polímeros têm uma ampla faixa de interesse de aplicação, indo desde a indústria têxtil e de tintas (KADAJJI; BETAGERI, 2011) até a indústria farmacêutica e de alimentos (GEORGE; SABAPATHI; SIDDARAMAIAH, 2017).

Nos estudos de proteção contra a corrosão, a utilização de polímeros de base aquosa é presente e explorada na literatura. O poli(álcool vinílico) (PVA), o polietilenoglicol, resina epóxi de base aquosa e alguns polímeros condutores de base aquosa são apenas alguns dos materiais utilizados a fim de promover proteção contra a corrosão do aço (ELHALAWANY; MOSSAD; ZAHRAN, 2014; LIU *et al.*, 2018; YANG *et al.*, 2016), sendo também evidenciado para a proteção do magnésio (HASSAN *et al.*, 2019). Muitos estudos têm evidenciado a utilização do PVA como um dos componentes de sistemas anticorrosivos (HASSANNEJAD *et al.*, 2019; HIKKU *et al.*, 2017; SAMIDE *et al.*, 2019), o que mostra um aumento no interesse de utilização deste polímero. Além disso, o PVA é um dos polímeros sintéticos solúveis em água mais produzidos globalmente, o que torna ainda mais necessário o desenvolvimento de novos métodos para viabilizar o uso deste material para aplicação como revestimento protetor.

3.3.2.2.1 Poli(álcool vinílico)

O PVA é um polímero semicristalino, sintético e hidrossolúvel obtido a partir da hidrólise alcalina (saponificação) do acetato de vinila, ocorrendo a substituição dos grupos acetilados por grupos hidroxila (ASLAM; KALYAR; RAZA, 2018). Na Figura 12 é apresentada a estrutura do monômero de PVA.

Figura 12 – Estrutura química do mero do PVA.



Fonte: De autoria própria.

Devido à sua elevada versatilidade, o PVA apresenta grande produção e aplicabilidade, possuindo elevada participação no mercado global. Dentre as várias indústrias, pode-se citar as de embalagens, de adesivos, de construção, farmacêuticas e de revestimentos como as que apresentam elevado consumo deste polímero (MARKET RESEARCH FUTURE, 2018).

O PVA é um material que pode ser facilmente trabalhado, levando à produção viável de hidrogéis, fibras, compósitos e filmes poliméricos. Para esta última, devido às suas boas propriedades óticas, acompanhado de boa resistência química, o PVA apresenta grande interesse de aplicação em sensores e dispositivos óticos (ASLAM; KALYAR; RAZA, 2018). Para as indústrias farmacêuticas e biomédicas, o interesse de aplicação do PVA, seja na engenharia de tecidos ou como liberador de fármacos, se deve sobretudo à sua baixíssima toxicidade ao ser humano, já que sua absorção gastrointestinal é muito baixa e não é considerado mutagênico (MARIN; ROJAS; CIRO, 2014; PARADOSSI *et al.*, 2003).

Na literatura também se evidencia o uso de PVA como inibidor de corrosão para ligas de ferro (ALAOUI *et al.*, 2016; KAVIYARASU *et al.*, 2020) e alumínio (UMOREN *et al.*, 2007) e, inclusive, como um dos componentes em revestimentos protetores. Porém, modificações do PVA são necessárias tendo em vista sua solubilidade em água. Ou seja, similar à quitosana, a modificação do PVA é necessária a fim de atender às exigências de um bom revestimento protetor.

3.3.2.2.1.1 Modificação do PVA

Diversos métodos de modificação para o PVA são possíveis a fim de possibilitar seu emprego na proteção contra a corrosão. Dentre os métodos mais citados na literatura de modificação do PVA para esta finalidade estão a produção de compósitos e a reticulação (MARIN; ROJAS; CIRO, 2014).

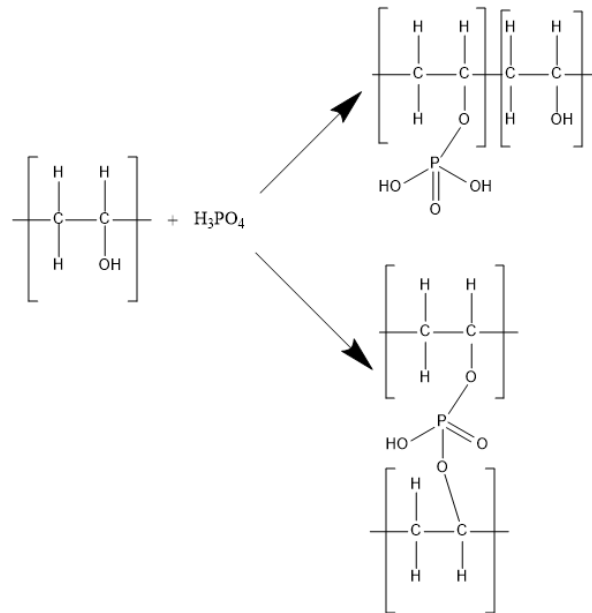
A produção de revestimentos com base em compósitos de PVA é muito observada na literatura. Por exemplo, Hassannejad *et al.* (2019) produziram um revestimento compósito de PVA/quitosana para a liga de alumínio AA8011. De acordo com os autores, a adição de PVA em baixas concentrações melhora a resistência contra a corrosão devido ao efeito de inibição anódica. Zhang *et al.* (2017) produziram um revestimento de PVA/óxido de grafeno que demonstrou boa resistência contra a corrosão para o magnésio. Lee *et al.* (2014) produziram um revestimento compósito de PVA e dióxido de zircônio para aumentar a biocompatibilidade do aço inoxidável para uso como implante biomédico. Os autores observaram que o

revestimento melhorou a biocompatibilidade da liga, além de aumentar a resistência à corrosão em fluido biológico simulado. Os autores discutem que este aumento da resistência à corrosão está relacionado à proteção oferecida pelas partículas de ZrO_2 , bem como o fato de o PVA ser um polímero que permite a formação de complexos metal-polímero (devido ao seu número de coordenação), reduzindo a mobilidade dos cátions do metal. Binsabt *et al.* (2016) utilizaram PVA e sulfeto de zinco para a produção de um compósito aplicado como revestimento para proteção contra a corrosão do aço inoxidável em solução salina. Os autores observaram que todos os revestimentos diminuíram os valores de j_{corr} e que houve aumento da proteção contra a corrosão. Além disso, o filme de PVA puro utilizado no estudo diminuiu cerca de 3 vezes a densidade de corrente de corrosão em relação à amostra de aço inoxidável sem revestimento. Os autores discutem que a proteção é, novamente, relacionada à coordenação do PVA e também a sua boa formação de filme e adesão ao substrato.

Apesar de indícios de boa eficiência anticorrosiva, o uso de compósitos de PVA pode tornar mais cara e complexa a utilização deste material. Portanto, uma alternativa interessante é a reticulação do PVA. Este método é utilizado a fim de se obter materiais de maior resistência mecânica e química. Aldeídos polifuncionais e ácidos policarboxílicos estão entre os mais comuns agentes de reticulação para o PVA (MARIN; ROJAS; CIRO, 2014). Rynkowska *et al.* (2019) reticularam PVA com ácido succínico a fim de avaliar, dentre outras propriedades, a absorção de água. Os autores evidenciaram que conforme o grau de reticulação aumentou, menor foi o grau de absorção, onde discutem que isto foi devido à diminuição do espaço livre entre as moléculas do polímero. Na literatura também são evidenciados estudos utilizando de glutaraldeído (FIGUEIREDO; ALVES; BORGES, 2009) e epícloridrina (BO, 1992) para a reticulação do PVA. Estes compostos reagem com o grupo hidroxila do PVA formando uma rede insolúvel tridimensional (RYNKOWSKA *et al.*, 2019).

No entanto, estes compostos são tóxicos ao ser humano, necessitando que outros compostos sejam estudados. Neste sentido, o ácido fosfórico também vem sendo discutido como um agente de reticulação para o PVA, tendo como vantagens a baixa toxicidade e alta reatividade com o PVA, formando o derivado conhecido como poli(álcool vinílico) parcialmente fosforilado (PPVA) (MOHAMED SAAT; JOHAN, 2014a). Pupkevic, Glibin e Karamanev (2013) discutem que a estrutura reticulada e tridimensional do PPVA forma um material com elevada estabilidade dimensional quando imerso em água. Alguns estudos também indicam que a estrutura do PPVA também conta com unidades de fosfato adicionadas à cadeia do PVA não-reticuladas (MOHAMED SAAT; JOHAN, 2014a; 2014b). Na Figura 13 são apresentadas as estruturas possíveis para o PPVA.

Figura 13 – Estruturas discutidas na literatura para o PPVA.



Fonte: De autoria própria.

De forma geral, PPVAs são obtidos a partir da reação do polímero com íons fosfatos provindos de fontes ácidas muito fortes, sendo comumente utilizado o ácido fosfórico (MOHAMED SAAT; JOHAN, 2014). O PPVA vem sendo estudado para aplicações em circuitos eletrônicos, como membrana de troca iônica, como componente para a produção de biomateriais e etc (DATTA; CHATTERJEE; DHARA, 2013; MOHAMED SAAT; JOHAN, 2014). Nos estudos de corrosão, este derivado já foi utilizado como componente em revestimentos compósitos (KASEEM *et al.*, 2020; SAAT *et al.*, 2014), nanopartículas para a produção de inibidores de corrosão (CHEN; LIU, 2011) e como substrato para revestimentos complexos (GUO *et al.*, 2019). Além disso, Kaseem *et al.* (2020) observaram em seu estudo que a formação de uma camada de PPVA sobre a superfície modificada da liga AZ31 aumentou a resistência à corrosão do metal em solução $0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de NaCl. Os autores atribuíram este aumento da proteção à estabilidade química do PPVA, bem como ao preenchimento de possíveis poros formados durante o processo de modificação da superfície da liga. Apesar de todos esses estudos indicarem bom desempenho, não há estudos focados no desempenho anticorrosivo do PPVA como único constituinte de um filme polimérico, e tão pouco da influência de diferentes teores de ácido adicionado, formando PPVAs com diferentes graus de fosforilação.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste tópico são apresentados os materiais utilizados para o desenvolvimento desta tese de doutorado. Igualmente é detalhada a metodologia aplicada para a produção e caracterização das amostras produzidas.

4.1 MATERIAIS

Os reagentes utilizados foram: quitosana de massa molar média ($250 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ e GD de 69,4%, obtidos a partir da ficha técnica do fornecedor e a partir do método de titulação ácido-base, respectivamente) da Sigma-Aldrich (lote #STBG8451), PVA (grau de hidrólise > 99%) da Sigma-Aldrich, ácido fosfórico P.A. orto 85% da Vetec, ácido acético glacial 99,8% da Neon, vanilina 99,8% da Vetec, aldeído cinâmico 95% da Jacy Fragrâncias, benzaldeído 99% da Synth, hidróxido de sódio 98,1% da Cromoline e cloreto de sódio 99% da Neon. As amostras de liga de magnésio AZ31, de dimensões (5 cm x 2 cm x 0,2 cm) e de composição apresentada no Quadro 7, foram fornecidas pelo instituto Helmholtz-Zentrum Hereon, na Alemanha. A solução de Hank, de concentração salina próxima a 1%, foi produzida com base na literatura (NG; WONG; CHENG, 2010) e utilizando de água ultrapura, e sua composição é apresentada no Quadro 8. A escolha de uso da solução de Hank se deve ao fato da sua composição manter saudáveis e reconstruir os componentes de diversas células, devido à presença de componentes como íons magnésio e glicose.

Quadro 7 – Composição da liga AZ31.

| Liga | Mg (%) | Al (%) | Zn (%) | Mn (%) | Si (%) | Cu (%) | Ca (%) | Ni (%) | Fe (%) |
|------|------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| AZ31 | Balanceado | 2,79 | 0,85 | 0,24 | 0,02 | < 0,01 | < 0,01 | < 0,01 | 0,03 |

Fonte: Fornecedor.

Quadro 8 – Composição da solução de Hank produzida.

| Reagente | Marca | Concentração (g·L ⁻¹) (pH =7,64) |
|----------------------|---------------|---|
| Cloreto de sódio | Neon | 8,00 |
| Cloreto de cálcio | Sigma-Aldrich | 0,14 |
| Cloreto de potássio | Nuclear | 0,40 |
| Bicarbonato de sódio | Neon | 0,35 |
| Glucose | Sigma-Aldrich | 1,00 |
| Cloreto de magnésio | Lafan | 0,10 |
| Fosfato de sódio | Nuclear | 0,06 |
| Fosfato de potássio | Nuclear | 0,06 |
| Sulfato de magnésio | Vetec | 0,06 |

Fonte: Adaptação de Ng, Wong e Cheng (2010).

4.2 PREPARAÇÃO DOS FILMES

4.2.1 Filmes de quitosana e derivados

Primeiramente, uma solução 0,5% m/v de quitosana foi preparada solubilizando o polímero em uma solução 1,0% v/v de ácido acético sob agitação mecânica. Após a solubilização, a solução foi filtrada com uma peneira de *mesh* 90 µm e então o pH ajustado até 4,5 com a adição lenta de solução 1,0 mol·L⁻¹ de NaOH, para promover aumento da quantidade de grupos –NH₂ que reagirão com os grupos –COH dos aldeídos. Sabendo-se o pH da solução de quitosana (4,5), o grau de desacetilação da quitosana (69,4%), o pK_a da quitosana (6,5) e a massa da solução, pode-se obter o número de mols de –NH₂ presente em uma massa determinada de solução através da Equação de Henderson-Hasselbalch adaptada para a quitosana (WANG *et al.*, 2006), apresentada na Equação 3:

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{R-NH}_2]}{[\text{R-NH}_3^+]} \quad (3)$$

Os aldeídos naturais escolhidos para modificação da quitosana (benzaldeído, cinamaldeído e vanilina) foram adicionados em excesso nas seguintes proporções (*x* mols de aldeído para 1 mol de –NH₂):

1. *x* =10: amostras 10B, 10C e 10V (B=benzaldeído, C=cinamaldeído e V=vanilina);
2. *x* = 30: amostras 30B, 30C e 30V;

3. $x = 50$: amostras 50B, 50C e 50V;
4. $x = 70$: amostras 70B, 70C e 70V;
5. $x = 100$: amostras 100B, 100C e 100V.

Devido ao baixo valor do pH da solução, a quantidade de grupos $-NH_2$ disponíveis para reagir com os grupos $-COH$ dos aldeídos é muito pequena. Para deslocar o equilíbrio químico na direção da formação de aminas livres, apresentado na Figura 7, conforme os grupos $-NH_2$ reagem com o aldeído, os grupos $-NH_3^+$ formam novos grupos $-NH_2$. A adição em excesso dos aldeídos foi feita com o objetivo de reagir o maior número de aminas da quitosana.

A vanilina e o benzaldeído foram adicionados diretamente às soluções de quitosana nas respectivas concentrações de interesse sob agitação mecânica durante 1 h. Resultados preliminares da adição direta de cinamaldeído à solução evidenciaram separação de fase entre o aldeído e a quitosana no filme seco. Por este motivo, produziu-se uma emulsão de cinamaldeído e emulsificante Tween 80 (Vetec) na razão 1:1 m/m, conforme adaptação do emulsão produzida por Lei *et al.* (2015). A massa da emulsão necessária para satisfazer a massa de cinamaldeído necessária para as modificações de quitosana foi adicionada às soluções e então estas foram submetidas à agitação mecânica durante 1 h. Após este tempo, as soluções foram colocadas em placas de Petri e secas em estufa de circulação a aproximadamente 40 °C durante 24 h. Após, os filmes formados foram postos em estufa a vácuo (a -700 mm Hg) a 100 °C por 3 h para completa secagem. É importante ressaltar que não houve diferença visual na viscosidade das soluções de quitosana após a adição dos diferentes teores de cada aldeído.

4.2.2 Filmes de PVA e derivados

Foram preparadas soluções 1,0% m/v de PVA adicionando o polímero em água a aproximadamente 90 °C sob agitação mecânica até sua completa solubilização. A produção dos filmes de PPVA seguiu metodologias propostas em algumas literaturas (MOHAMED SAAT; JOHAN, 2014; SUN; ZOU, 2003) com adaptações. Para tal, a solução inicial de PVA foi novamente aquecida até aproximadamente 90 °C sob agitação mecânica e então foram adicionadas diferentes massas de ácido fosfórico, em relação à massa de PVA na solução: 2,5% (amostra 0.025 PPVA), 5,0% (amostra 0.050 PPVA), 7,5% (amostra 0.075 PPVA) e 10% (amostra 0.100 PPVA). Testes iniciais evidenciaram que teores de ácido acima de 10% levaram à formação de filmes de elevada plasticidade, tornando difícil seu manuseio. As misturas foram deixadas a 90 °C e sob agitação durante 1 h. Após o término da reação, a solução resultante foi

posta em placa de Petri e seca em estufa de circulação em aproximadamente 40 °C durante 24 h. Após, os filmes formados foram postos em estufa a vácuo (a -700 mm Hg) a 100 °C por 3 h para completa secagem.

4.3 PREPARO DO SUBSTRATO E APLICAÇÃO DOS FILMES

As ligas de magnésio foram previamente lixadas com lixas d'água de granulometria 100. Em seguida, com o uso de uma politriz marca Struers modelo DP-10 e velocidade de 300 rpm, as placas foram lixadas com lixa d'água de granulometria 1200 em presença de água corrente e então secas em estufa.

Devido à natureza ácida das soluções de quitosana (pH ~ 4,5) e PPVA (pH ~ 1), foi realizado um pré-tratamento superficial para evitar a corrosão precoce da liga quando a solução polimérica era aplicada na sua superfície. As placas lixadas foram imersas em solução 2,0 mol·L⁻¹ de NaOH a aproximadamente 90 °C sob agitação mecânica durante 24 h. Após este período de pré-tratamento, as placas foram lavadas em água corrente e então secas em estufa de circulação. A aplicação do revestimento na superfície da liga foi realizada manualmente e de forma similar ao método de *dip-coating*. Duas deposições de filmes foram realizadas. Após a primeira imersão na solução de interesse, as amostras foram colocadas em estufa de circulação a 50 °C para a primeira secagem. Após, as amostras foram imersas novamente na solução e então colocadas em estufa por 3 h a 100 °C para secagem completa dos filmes.

4.4 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES

4.4.1 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier

FTIR foi utilizada para verificar as modificações químicas na quitosana e no PVA após a formação de seus derivados. As análises foram conduzidas em um espectrofotômetro marca Shimadzu modelo IRPrestige-21, do Grupo de Estudos em Materiais Poliméricos (Polimat/UFSC). Para tal, filmes finos foram produzidos e analisados pelo método de transmissão. A faixa selecionada foi de 4000 a 400 cm⁻¹ com 40 *scans* e resolução de 1 cm⁻¹.

4.4.2 Ensaio da ninidrina

Para verificar o grau de modificação da quitosana a partir da adição dos aldeídos, foi utilizado o ensaio da ninidrina. O ensaio baseou-se em uma adaptação da metodologia proposta por Yuan *et al.* (2007), onde foi utilizado etilenoglicol no lugar de 2-metoxietanol para a produção da solução de ninidrina. A reação entre os grupos $-NH_2$ da quitosana com ninidrina leva à formação de um composto solúvel e de absorção característica em 570 nm. Utilizando-se do espectrofotômetro modelo Nova 1800 UV (do Polimat/UFSC), mediu-se a absorbância das amostras em 570 nm e, a partir da Equações 4 e 5, obteve-se o grau de modificação da quitosana.

$$\%_{\text{aminas}} = \frac{\text{Abs. quit. modificada}}{\text{Abs. quit. não-modificada}} \times 100\% \quad (4)$$

$$\%_{\text{modificação}} = \%_{\text{aminas}} - 100\% \quad (5)$$

Onde:

$\%_{\text{aminas}}$ = porcentagem de $-NH_2$ que reagem com a ninidrina;

Abs. quit. modificada = absorbância dos filmes de quitosana funcionalizada após reação com ninidrina;

Abs. quit. não-modificada = absorbância dos filmes de quitosana não-modificada após reação com ninidrina;

$\%_{\text{modificação}}$ = grau de modificação da quitosana funcionalizada com os aldeídos.

Mudanças no coeficiente de absorvidade molar (ϵ) também foram investigadas usando a técnica UV-Vis. Soluções de diferentes concentrações de quitosana e de cada derivado de quitosana reagido com ninidrina foram preparadas, usando o mesmo procedimento para o teste de ninidrina. Para todas as concentrações, a absorbância foi medida em 570 nm e as curvas de calibração de cada amostra foram obtidas.

4.4.3 Inchamento dos filmes

O inchamento (neste contexto, também chamado de absorção ou intumescimento) de todos os filmes foi medido em soluções de 3,5% de NaCl e de Hank. Para tal, três amostras secas e de massas similares foram imersas nestas soluções e as massas medidas nos tempos de

1 h, 5 h, 24 h, 48 h, 72 h e 7 dias. Para cada medida, as amostras foram levemente secas em papel para absorver a solução superficial em excesso. O inchamento (I) para cada tempo de imersão foi obtido a partir da Equação 6:

$$I_{t=x} = \frac{\text{Massa}_{t=x} - \text{Massa}_{t=0}}{\text{Massa}_{t=0}} \times 100\% \quad (6)$$

4.4.4 Ângulo de contato

Para a medida do ângulo de contato foi utilizado o goniômetro modelo Ramé-Hart 250 da Central de Análises do EQA/UFSC. Uma gota de aproximadamente 3 μL de água ultrapura foi dispensada na superfície dos filmes. O *software* ImageJ foi usado para obter os valores do ângulo de contato, todos medidos 10 vezes. A análise estatística foi realizada por meio do teste de variância (ANOVA) ($\alpha = 0,05$) para os filmes de quitosana e seus derivados.

4.4.5 Análise termogravimétrica

TGA foi realizada em um calorímetro Shimadzu modelo TGA-50, da Central de Análises do Departamento de Química da UFSC. Todas as amostras foram submetidas a uma taxa de aquecimento de 20 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, de 25 $^{\circ}\text{C}$ a 800 $^{\circ}\text{C}$. A análise foi realizada utilizando fluxo de nitrogênio em uma vazão de 50 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$. As temperaturas dos eventos máximos de degradação térmica foram obtidas através das curvas de derivada da massa (DTG).

4.5 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS REVESTIDAS

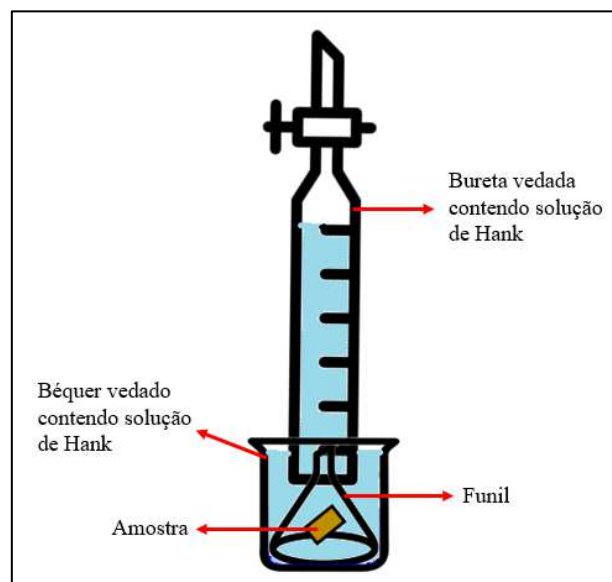
4.5.1 Microscopia eletrônica de varredura

As análises da superfície e da seção transversal das amostras foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura marca JEOL e modelo JSM-6390LV, com tensão de aceleração de 8 kV. Todas as amostras foram cobertas com ouro e realizadas no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica da UFSC.

4.5.2 Desprendimento de hidrogênio

O teste do desprendimento de hidrogênio seguiu a metodologia utilizada em diversas literaturas (CUI *et al.*, 2017; ECHEVERRY-RENDON *et al.*, 2018; FAJARDO *et al.*, 2018) e é baseado no mecanismo de corrosão do magnésio, que ao corroer leva à liberação do gás hidrogênio (Equação 1). O teste foi realizado em solução de Hank devido ao interesse deste teste em aplicações biomédicas. A medida foi realizada em triplicatas até 3 dias de imersão e em duplicatas até 14 dias. A Figura 14 esquematiza o sistema montado para a realização do teste.

Figura 14 – Sistema para a medida do desprendimento de hidrogênio.



Fonte: De autoria própria.

4.5.3 Ensaios eletroquímicos

Os ensaios eletroquímicos foram realizados em um potenciostato marca PalmSens modelo 3. O sistema utilizado consiste em uma célula onde é adicionada a solução eletrolítica de interesse, 3,5% NaCl ou solução de Hank. Nesta célula foram imersos um eletrodo de grafite (contra-eletrodo), o eletrodo de referência (prata/cloreto de prata em KCl saturado) e a amostra a ser analisada (eletrodo de trabalho). A amostra analisada foi mantida em contato com a solução eletrolítica em uma área de 1 cm². Os ensaios foram realizados com o auxílio do *software* PSTrace 5.

4.5.3.1 Polarização potenciodinâmica

As análises foram realizadas após 30 min de imersão para que ocorresse a estabilização do OCP. Foi utilizado $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ como taxa de varredura, partindo de -300 mV abaixo do OCP até $+500 \text{ mV}$ acima do OCP. A inclinação catódica de Tafel (β_c) e o potencial de corrosão (E_{corr}) foram obtidos com o auxílio do *software* PStTrace 5. No caso do magnésio, a densidade de corrente de corrosão (j_{corr} – as vezes referenciada como i_{corr} na literatura) obtida pela extrapolação dos ramos anódicos e catódicos até o E_{corr} (método de Tafel) pode levar à obtenção de valores errôneos devido à ausência de uma região anódica bem definida, causado pelo fenômeno de passivação da liga (BUCHANAN; STANSBURY, 2012; TKACZ *et al.*, 2016). Neste caso, é comum utilizar apenas da região catódica da curva de polarização (SHI; LIU; ATRENS, 2010; ZHAO *et al.*, 2012). Portanto, j_{corr} foi obtida através da extrapolação da região linear do ramo catódico até o valor de E_{corr} . As medidas foram realizadas em triplicatas.

4.5.3.2 Espectroscopia de impedância eletroquímica

As medidas foram realizadas após 30 min, 24 h, 48 h, 72 h, 7 dias e 14 dias de imersão das amostras na solução eletrolítica de interesse (3,5% NaCl ou solução de Hank). Utilizou-se da faixa de frequência de 100 kHz a 10 mHz, com amplitude de 10 mV em relação ao potencial de circuito aberto (OCP). As medidas foram feitas em duplicatas, e se necessário em triplicatas, e os *fits* dos circuitos nos diferentes tempos de imersão foram realizados com o auxílio do *software* NOVA.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos neste trabalho de doutorado. O tópico será dividido em duas partes principais: a primeira relativa aos resultados obtidos a partir da caracterização dos derivados de quitosana, e a segunda relativa ao derivado de PVA.

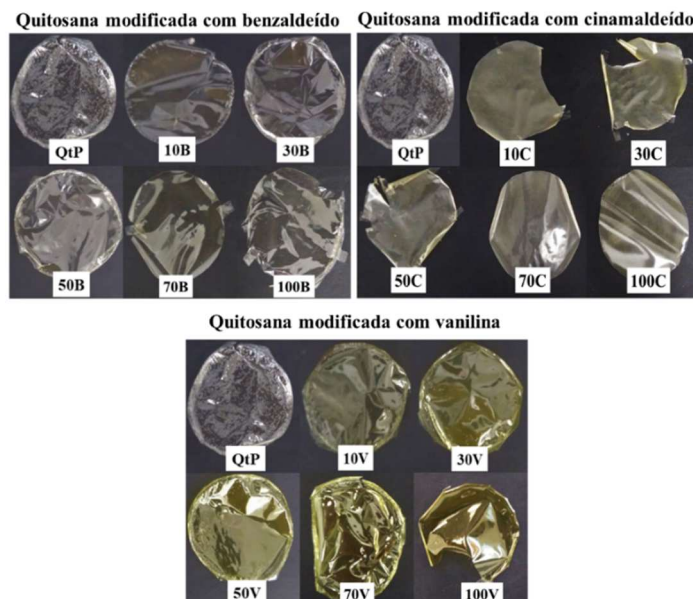
5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES DE QUITOSANA E DERIVADOS

5.1.1 Caracterização dos filmes dos derivados de quitosana

5.1.1.1 Análise visual

Na Figura 15 são apresentadas amostras representativas de cada derivado de quitosana obtido. Visualmente, todos os filmes produzidos apresentaram colorações semelhantes às descritas em estudos encontrados na literatura, sendo amarelo claro para os filmes de quitosana modificada com benzaldeído (SAHIN *et al.*, 2011), amarelo pálido para filmes contendo cinamaldeído (CHEN *et al.*, 2016), e uma tonalidade forte de amarelo para os filmes contendo vanilina (MARIN *et al.*, 2013). Além disso, Marin *et al.* (2013) discutem que o aumento da coloração amarela em filmes de quitosana modificada é um indício da ocorrência de formação de base de Schiff (grupo imina), indicando a funcionalização do polímero.

Figura 15 – Filmes de quitosana modificada com benzaldeído, cinamaldeído e vanilina.

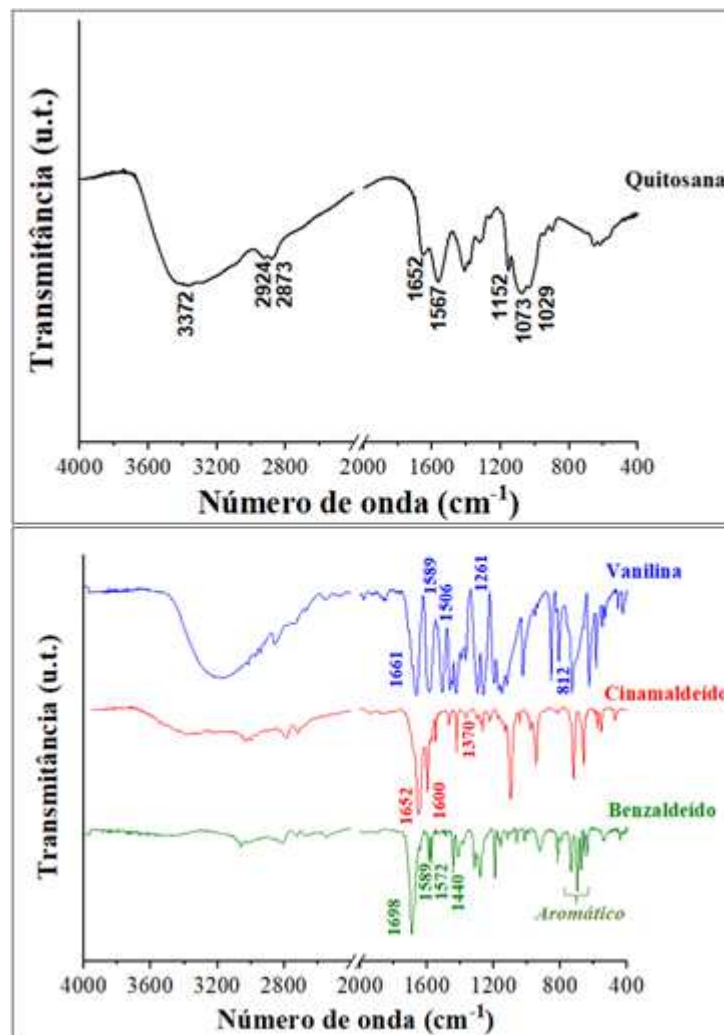


Fonte: De autoria própria.

5.1.1.2 FTIR dos derivados de quitosana

Na Figura 16 são apresentados os espectros de FTIR da quitosana e dos aldeídos, e na Figura 17 os espectros representativos dos derivados obtidos. Para a quitosana (Figura 16a), a larga banda de absorção em 3372 cm^{-1} está relacionada à sobreposição dos estiramentos das ligações O–H e N–H. Bandas de absorção em 2924 e 2873 cm^{-1} são relacionadas às ligações C–H, enquanto a deformação do grupo NH_2 leva ao surgimento de bandas de absorção em 1652 e 1567 cm^{-1} . Deformação axial das ligações C–O–C presentes na estrutura polimérica originam bandas em 1152 cm^{-1} . Em 1073 e 1029 cm^{-1} são observadas bandas relativas às deformações axiais primárias e secundárias, respectivamente, das ligações C–O (WANG *et al.*, 2016).

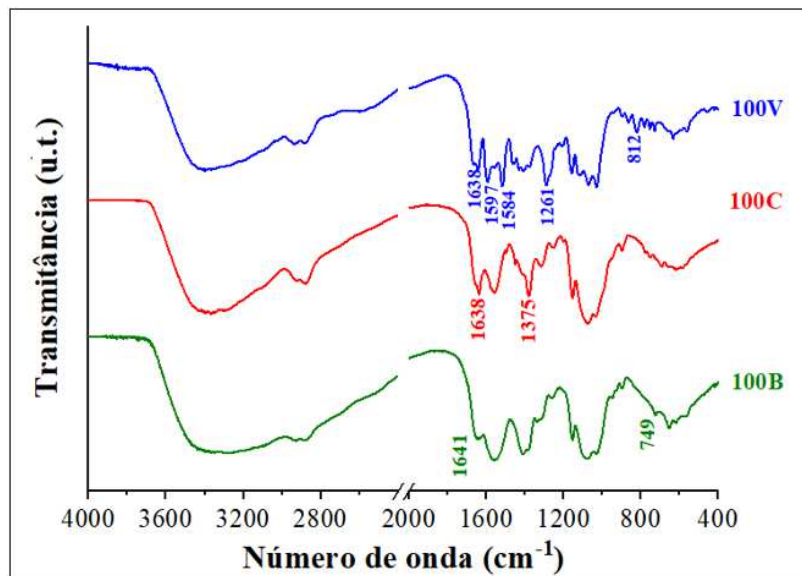
Figura 16 – Espectro de FTIR da quitosana (a) e benzaldeído, cinamaldeído e vanilina (b).



Fonte: De autoria própria.

Para o benzaldeído, o estiramento C=O característico de aldeídos possui uma forte banda de absorção em torno de 1698 cm^{-1} . As bandas de absorção em 1589 , 1572 e 1440 cm^{-1} são referentes aos estiramentos das ligações C=C de aromáticos, enquanto as bandas de absorção localizadas 732 , 699 , 677 e 658 cm^{-1} estão relacionadas com às deformações fora do plano de aromáticos monossubstituídos (PAVIA *et al.*, 2009). As principais bandas de absorção para o cinamaldeído são encontradas em 1652 e 1600 cm^{-1} , referentes aos estiramentos das ligações C=O do grupo aldeído e à presença de aromático conjugado com alceno, respectivamente (GADKARI *et al.*, 2019). Para a vanilina, as principais bandas de absorção são encontradas em 1661 cm^{-1} (deformação dos grupos carbonila do aldeído), 1506 cm^{-1} (referente aos estiramentos das ligações $-\text{CH}_3$) e em 1589 , 1261 e 812 cm^{-1} (relativo ao anel aromático) (KAMARAJ *et al.*, 2018; WANG *et al.*, 2011).

Figura 17 – Espectro FTIR representativo dos derivados de quitosana.



Fonte: De autoria própria.

Nos derivados obtidos com benzaldeído, poucas diferenças no espectro FTIR foram evidenciadas em comparação à quitosana não-modificada. Comparando com o espectro do benzaldeído puro, no derivado pode-se observar o desaparecimento da banda de absorção em 1698 cm^{-1} que é relativa às ligações C=O do grupo funcional aldeído. Também se observa o deslocamento da banda localizada em 1652 cm^{-1} na quitosana não-modificada para 1641 cm^{-1} no derivado com benzaldeído. Soliman *et al.* (2013) também observaram deslocamento desta banda de absorção no seu derivado de quitosana com benzaldeído. Por fim, o surgimento de uma banda de absorção no derivado em 729 cm^{-1} está relacionado à presença de um anel

aromático monossubstituído, indicando a presença desta estrutura na cadeia polimérica do derivado.

Nos derivados obtidos com cinamaldeído, a aparição de uma nova banda de absorção em 1638 cm^{-1} indica a formação dos grupos funcionais imina (CHEN *et al.*, 2016; GADKARI *et al.*, 2019). Uma banda de absorção é observada para a quitosana modificada em 1375 cm^{-1} . Esta banda também é observada para o cinamaldeído (em 1370 cm^{-1}) e pode estar relacionada à deformação planar das ligações $-\text{CH}_2$ em aromáticos monossubstituídos (SOCRATES, 2001).

Para a quitosana modificada com vanilina, o surgimento de uma banda de absorção em 1638 cm^{-1} está relacionado à presença das ligações $\text{C}=\text{N}$ (imina). Além disso, a permanência das bandas de absorção próximas a 1584 , 1261 e 812 cm^{-1} , relacionadas ao anel aromático da vanilina, e também da banda próxima a 1597 cm^{-1} , do metileno da vanilina, indicam a existência destas estruturas na composição do derivado (KAMARAJ *et al.*, 2018).

5.1.1.3 Ensaio da ninidrina e coeficiente de absortividade molar

Os resultados do grau de modificação (GM) e do coeficiente de absortividade molar dos derivados de quitosana produzidos estão apresentados na Tabela 4. Curvas representativas podem ser verificadas no Apêndice A deste trabalho. Como esperado, conforme o teor de aldeído adicionado aumentou, maiores foram os valores de GM. Os maiores valores foram obtidos nas amostras 100B, 100C e 100V, entre 62% – 65%. Este comportamento foi similar ao observado por Kiyari (2019) e Yuan *et al.* (2007) que também utilizaram do teste da ninidrina para verificar o grau de modificação da quitosana (no caso deles, quitosana reticulada). Também é possível observar que para uma mesma proporção de aldeído adicionado, os graus de modificação foram muito semelhantes.

Na Tabela 4 também são apresentados os valores de ϵ e R^2 obtidos a partir das curvas de calibração de cada amostra, apresentadas no Apêndice A deste trabalho. Observa-se a diminuição dos valores de ϵ em 570 nm conforme o aumento de GM. Aziz *et al.* (2015) discutem em seu trabalho que o coeficiente de absortividade molar representa a capacidade de absorção de luz por um meio óptico. Nesse sentido, ϵ representa a capacidade de uma determinada quantidade de material atenuar (absorver) uma luz de determinado comprimento de onda. Como ϵ foi medido em 570 nm , ele está relacionado à capacidade de absorção de luz do grupo formado pela reação entre a amina da quitosana com a ninidrina. À medida que aumenta o grau de modificação dos derivados da quitosana, menos grupos $-\text{NH}_2$ na estrutura

da quitosana ficam disponíveis para reagir com a ninidrina, levando à diminuição da absorção de luz, já que menos espécies estão presentes.

Tabela 4 – Resultados quantitativos obtidos da análise de UV-Vis.

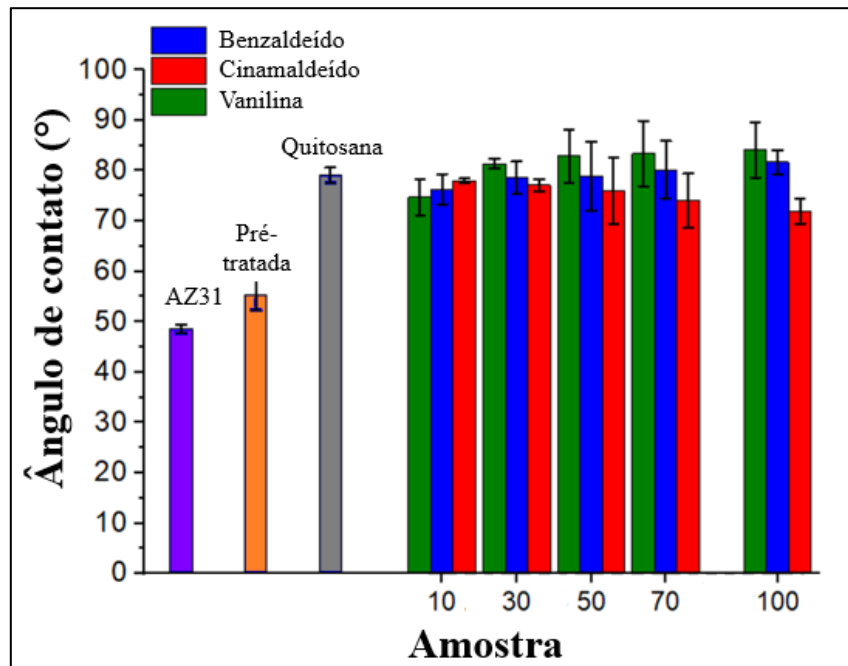
| Amostra | GM (%) | ϵ (L·g⁻¹·cm⁻¹) | R² |
|----------------|---------------|---|----------------------|
| Quitosana | - | 16,02 | 0,99946 |
| 10B | 11,8 | 14,02 | 0,99981 |
| 30B | 29,5 | 11,18 | 0,99967 |
| 50B | 38,9 | 9,06 | 0,99943 |
| 70B | 53,9 | 7,68 | 0,99973 |
| 100B | 62,2 | 6,30 | 0,99952 |
| 10C | 18,2 | 13,69 | 0,99974 |
| 30C | 32,4 | 11,27 | 0,99987 |
| 50C | 40,1 | 9,98 | 0,99963 |
| 70C | 50,2 | 7,75 | 0,99980 |
| 100C | 62,9 | 5,76 | 0,99991 |
| 10V | 16,6 | 13,89 | 0,99968 |
| 30V | 30,4 | 11,12 | 0,99994 |
| 50V | 37,6 | 9,73 | 0,99852 |
| 70V | 52,2 | 7,96 | 0,99995 |
| 100V | 65,0 | 5,83 | 0,99990 |

Fonte: De autoria própria.

5.1.1.4 Ângulo de contato com água

Na Figura 18 são apresentados os resultados do ângulo de contato para todas as amostras de quitosana. Observa-se que a liga AZ31 apresentou ângulo próximo a 49 ° e que após o tratamento com NaOH este aumentou para 55 °. Essa aumento na hidrofobicidade também foi observado por Lee *et al.* (2020), onde os autores discutem que isso está relacionado à formação de um camada de óxidos/hidróxidos na superfície da liga que são responsáveis pela diminuição da reatividade do magnésio, diminuindo sua interação com a água e diminuindo seu caráter hidrofílico. Já os filmes de quitosana e derivados apresentaram valores de ângulo de contato na ordem de 80 °, o que está relacionado principalmente à estrutura hidrofóbica da quitina (DUAN *et al.*, 2018). Esses valores são de interesse quando visadas aplicações biomédicas, pois é descrito que ângulos de contato inferiores a 80 ° são ideais e desejáveis para regeneração tecidual (CALORE *et al.*, 2021; OSSOWSKA; RYL; STERNICKI, 2022).

Figura 18 – Ângulo de contato das amostras.



Fonte: De autoria própria.

Poucas diferenças nos valores de ângulo de contato entre os derivados parecem ser observadas. De acordo com a análise ANOVA realizada, não houve diferença estatística nos valores de ângulo de contato entre as amostras de derivados formadas com o mesmo aldeído, além de não haver diferenças estatísticas entre os derivados com benzaldeído e vanilina; mas para os derivados contendo cinamaldeído, observou-se diferença estatística em relação aos demais. Como o benzaldeído e a vanilina têm estruturas químicas semelhantes, é coerente que poucas variações nos valores de ângulo de contato sejam obtidas entre estes derivados. Já para os derivados com cinamaldeído, a presença de Tween 80, um tensoativo altamente polar, aumentou a hidroflicidade dos filmes, mesmo com a natureza apolar do cinamaldeído. Esse resultado inesperado provavelmente está relacionado à migração do tensoativo para a superfície do filme durante seu processo de formação (ANTUNES *et al.*, 2019), e como a medida do ângulo de contato é uma análise superficial, é explicável o aumento da hidroflicidade.

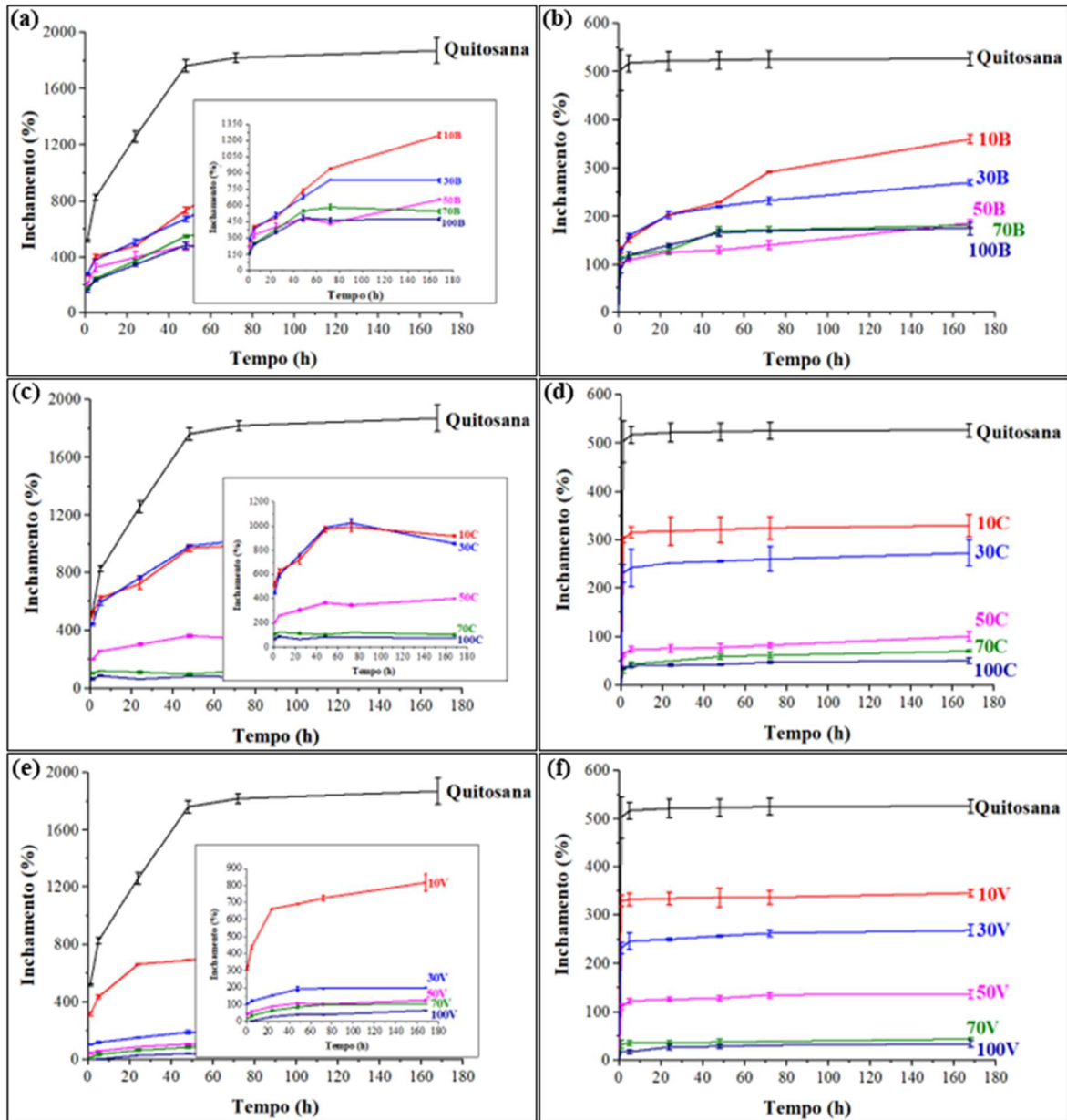
5.1.1.5 Inchamento dos filmes em solução de 3,5% NaCl e de Hank

Na Figura 19 são apresentados os resultados do ensaio de inchamento dos filmes de quitosana quando imersos durante diferentes tempos em solução de 3,5% NaCl e de Hank. O inchamento em solução é consequência das interações entre as moléculas de água com os grupos hidrofóbicos e hidrofílicos na estrutura da quitosana. O aumento destas interações

permite que mais moléculas de água permeiem a estrutura polimérica, devido ao aumento da força osmótica. Esta força tenderia à uma diluição infinita do polímero mas é contrariada pelas forças elásticas das cadeias poliméricas (LLANES *et al.*, 2020). Uma vez que as forças osmótica e elástica são iguais, o polímero atinge o inchamento de equilíbrio (SPASOJEVIĆ *et al.*, 2015), um importante parâmetro pois fornece informação sobre a quantidade de água dentro do filme (PEPPAS; WRIGHT, 1996). Em solução de 3,5% NaCl é possível observar que as amostras atingem o inchamento de equilíbrio em aproximadamente 48h. Já em solução de Hank, observa-se que o equilíbrio é alcançado rapidamente logo nas primeiras horas de imersão, com exceção dos derivados de benzaldeído.

Na quitosana não-modificada, o inchamento está relacionado à elevada quantidade de espécies protonadas ($-NH_3^+$) na estrutura polimérica, que originam forças de repulsão entre as cadeias e favorece a entrada de água neste espaçamento formado (MILOSAVLJEVIĆ *et al.*, 2011). Por consequência, a força osmótica no interior do filme também aumenta, aumentando ainda mais a penetração de água e que pode aumentar a solubilidade do filme (Dadou *et al.*, 2017). Em solução de 3,5% de NaCl, valores máximos de inchamento para a quitosana não-modificada foram na ordem de 1800%, enquanto valores próximos a 550% foram observados em solução de Hank. Estes valores significativamente menores quando comparado ao inchamento em NaCl podem estar relacionados com a formação de interações físicas entre o grupo amina protonada da quitosana com as espécies aniônicas presentes na solução de Hank, como fosfatos e sulfatos (SILVESTRO *et al.*, 2020), podendo levar à formação de reticulação iônica do filme e, assim, diminuir o inchamento. Esta hipótese pode ser suportada a partir de ensaios preliminares, onde os filmes produzidos foram secos após o período de imersão em solução de Hank, e apresentaram massa semelhante à massa inicial antes da imersão. Além disso, a presença de reticulação também é discutida por Pozzo *et al.* (2019) no seu estudo de filmes de quitosana reticulada em SBF. Os autores utilizaram do teste da ninidrina após imersão em SBF e concluíram que houve aumento do grau de reticulação após imersão na solução.

Figura 19 – Inchamento em solução dos filmes de quitosana modificados com benzaldeído (a,b), cinamaldeído (c,d) e vanilina (e,f) em solução 3,5% NaCl (à esquerda) e em solução de Hank (à direita).



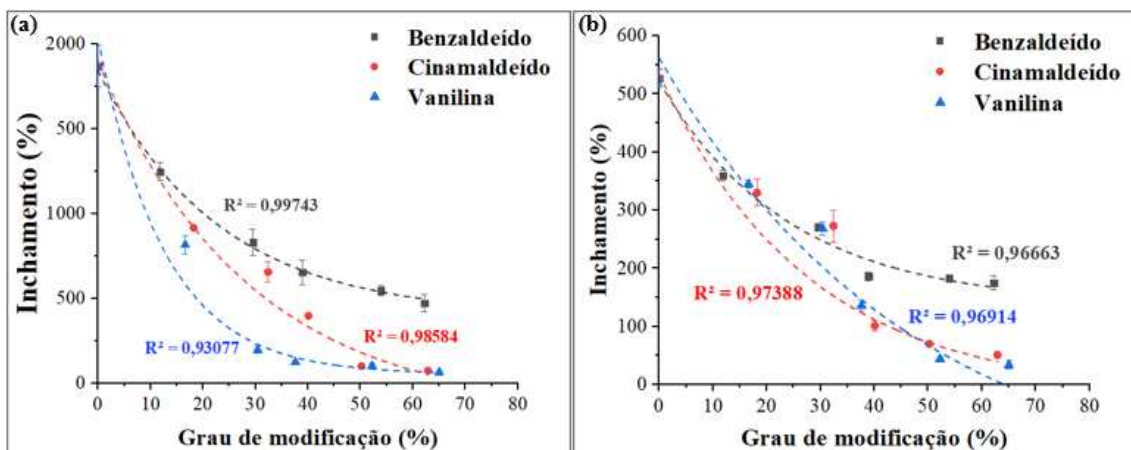
Fonte: De autoria própria.

Quando os grupos amina são substituídos para formar os derivados, observam-se valores decrescentes de inchamento à medida que o grau de modificação aumenta em ambas as soluções, sendo um indicativo de propriedades de barreiras superiores em comparação ao polímero não-modificado. Isso ocorre devido à diminuição da quantidade de grupos $-NH_2$ e $-NH_3^+$ que interagem com a água através de ligações de hidrogênio (LOPES JESUS; REDINHA, 2013). Para derivados contendo cinamaldeído, a diminuição do inchamento em solução também está relacionada à natureza apolar do cinamaldeído, levando a uma baixa

interação com a água (BEN ARFA *et al.*, 2007). Esta observação não está em contradição com a diminuição dos valores de ângulo de contato discutido no tópico anterior, pois a técnica está relacionada com a migração do tensoativo para a superfície. Para o inchamento, a maior influência é o volume de água que penetra na cadeia polimérica (LLANES *et al.*, 2020). Para os derivados com vanilina, a diminuição do inchamento também pode estar relacionada à formação de ligações de hidrogênio entre os grupos –OH presentes na estrutura química da vanilina, e os grupos –OH da quitosana, funcionando como uma espécie de “pseudo-reticulação” (Figura 9), dificultando a penetração de água entre as cadeias poliméricas (STROESCU *et al.*, 2015; TOMADONI *et al.*, 2019; WANG *et al.*, 2011).

Uma vez que foi observada diminuição do inchamento após 7 dias de imersão com o aumento do grau de modificação para os derivados, foi investigada uma relação entre esses valores para os derivados formados. Como resultado, foram obtidas relações exponenciais (Figura 20), perfis semelhantes aos descritos na teoria de absorção de água de Flory para estruturas poliméricas reticuladas (CHEN; ZHAO, 2000). À medida que o grau de modificação se torna maior, o inchamento não varia significativamente. Isso pode estar relacionado a um balanço de propriedades. A substituição dos grupos hidrofílicos –NH₂ na quitosana por outras estruturas melhora rapidamente a resistência ao inchamento dos filmes em baixos graus de modificação. À medida que o grau aumenta, quantidades maiores de estruturas são inseridas na cadeia polimérica e, com isso, os espaços entre as cadeias também aumentam, permitindo que moléculas de água também adentrem a estrutura, tornando a diminuição do inchamento em maiores graus menos significativa. Essas relações podem indicar a possibilidade de prever o comportamento de inchamento em solução de quitosana modificada, e não somente reticulada.

Figura 20 – Relação entre o grau de modificação com o inchamento em 7 dias de imersão dos derivados em solução (a) de 3,5% NaCl e (b) de Hank.



Fonte: De autoria própria.

Por fim, para verificar o mecanismo de difusão de solução no interior dos filmes, bem como a influência da solução neste mecanismo, o modelo de inchamento proposto por Korsmeyer-Peppas foi aplicado, utilizando da Equação 7:

$$\frac{I_t}{I_{eq.}} = kt^n \quad (7)$$

Onde:

$I_t/I_{eq.}$: razão entre o inchamento em um tempo t qualquer e o inchamento de equilíbrio;

k : constante cinética;

n : coeficiente de difusão.

O coeficiente de difusão fornece informações sobre o mecanismo de difusão de um líquido no material. Dependendo de seu valor, diferentes mecanismos são propostos, como pode ser visto no Quadro 9.

Quadro 9 – Tipos de mecanismo de difusão.

| Intervalo | Tipo de difusão | Interpretação |
|------------------|------------------------|--|
| $n < 0,5$ | <i>Quasi-Fickiano</i> | Difusão ocorre preferencialmente nos poros do filme (MOODLEY; SINGH, 2020). |
| $n = 0,5$ | Fickiano (ou Caso I) | Quase não há interação entre o líquido e a matriz. Taxa de difusão < tempo de relaxação das cadeias (BUENO <i>et al.</i> , 2013; SPASOJEVIĆ <i>et al.</i> , 2015). |
| $0,5 < n < 1,0$ | Anômalo | Leve interação entre líquido e matriz. Taxa de difusão e tempo de relaxação comparáveis (SPASOJEVIĆ <i>et al.</i> , 2015). |
| $n = 1,0$ | Caso II | Significativa interação entre líquido e matriz. Taxa de difusão > tempo de relaxação (BUENO <i>et al.</i> , 2013; SPASOJEVIĆ <i>et al.</i> , 2015). |
| $n > 1,0$ | Super Caso II | Alta tensão interna e quebra da cadeia polimérica (KHAN <i>et al.</i> , 2021). |

Fonte: De autoria própria.

No Quadro 10 são apresentados os valores de n , k e R^2 obtidos para o estudo do mecanismo de difusão, bem como o tipo de mecanismo observado. As curvas podem ser verificadas no Apêndice B deste trabalho. É possível observar que em ambas as soluções, todas

as amostras apresentaram valores de n inferiores a 0,5, indicando que a difusão de água ocorre preferencialmente nos poros do filme, indicando um possível estrutura porosa no interior dos filmes. Kostić *et al.* (2007) e am Ende *et al.* (1995) discutem em seus estudos que o mecanismo de inchamento é dependente do pH do meio e de sua concentração. Tendo em vista que não houve mudança na cinética de difusão, propõem-se que variações de concentração em meios eletrolíticos pouco concentrados (3,5% de NaCl e 1% para a solução de Hank) não alteraram o mecanismo cinético. Mudanças na cinética seriam possivelmente observadas em soluções de concentrações muito diferentes devido aos efeitos do aumento da atividade da solução, conforme observado por Haga (1981) ao avaliar o inchamento de filmes de PET em diferentes soluções de clorofórmio-n-hexano, ao variar o teor de clorofórmio de 30% até 100%.

Quadro 10 – Resultados do estudo do mecanismo de difusão.

| Amostra | 3,5% NaCl | | | Hank | | | Mecanismo |
|------------------|-----------|---------------------------|----------------|------|---------------------------|----------------|-----------------------|
| | n | k (h ⁻ⁿ) | R ² | n | k (h ⁻ⁿ) | R ² | |
| Quitosana | 0,27 | 0,29 | 0,9676 | 0,01 | 0,96 | 0,9115 | <i>Quasi-Fickiano</i> |
| 10B | 0,29 | 0,20 | 0,9341 | 0,20 | 0,59 | 0,9370 | <i>Quasi-Fickiano</i> |
| 30B | 0,23 | 0,33 | 0,9622 | 0,15 | 0,46 | 0,9979 | <i>Quasi-Fickiano</i> |
| 50B | 0,20 | 0,33 | 0,9444 | 0,07 | 0,54 | 0,9673 | <i>Quasi-Fickiano</i> |
| 70B | 0,25 | 0,32 | 0,9423 | 0,11 | 0,59 | 0,9582 | <i>Quasi-Fickiano</i> |
| 100B | 0,24 | 0,35 | 0,9473 | 0,13 | 0,53 | 0,9689 | <i>Quasi-Fickiano</i> |
| 10C | 0,16 | 0,54 | 0,9319 | 0,02 | 0,92 | 0,9377 | <i>Quasi-Fickiano</i> |
| 30C | 0,20 | 0,51 | 0,9843 | 0,03 | 0,84 | 0,9805 | <i>Quasi-Fickiano</i> |
| 50C | 0,13 | 0,51 | 0,9770 | 0,05 | 0,64 | 0,9109 | <i>Quasi-Fickiano</i> |
| 70C | 0,03 | 0,88 | 0,9306 | 0,16 | 0,45 | 0,9794 | <i>Quasi-Fickiano</i> |
| 100C | 0,04 | 0,79 | 0,9124 | 0,06 | 0,71 | 0,9470 | <i>Quasi-Fickiano</i> |
| 10V | 0,19 | 0,40 | 0,9763 | 0,01 | 0,95 | 0,9841 | <i>Quasi-Fickiano</i> |
| 30V | 0,14 | 0,51 | 0,9514 | 0,03 | 0,87 | 0,9680 | <i>Quasi-Fickiano</i> |
| 50V | 0,22 | 0,34 | 0,9814 | 0,04 | 0,82 | 0,9400 | <i>Quasi-Fickiano</i> |
| 70V | 0,38 | 0,17 | 0,9744 | 0,03 | 0,76 | 0,9212 | <i>Quasi-Fickiano</i> |
| 100V | 0,42 | 0,11 | 0,9476 | 0,15 | 0,86 | 0,9171 | <i>Quasi-Fickiano</i> |

Fonte: De autoria própria.

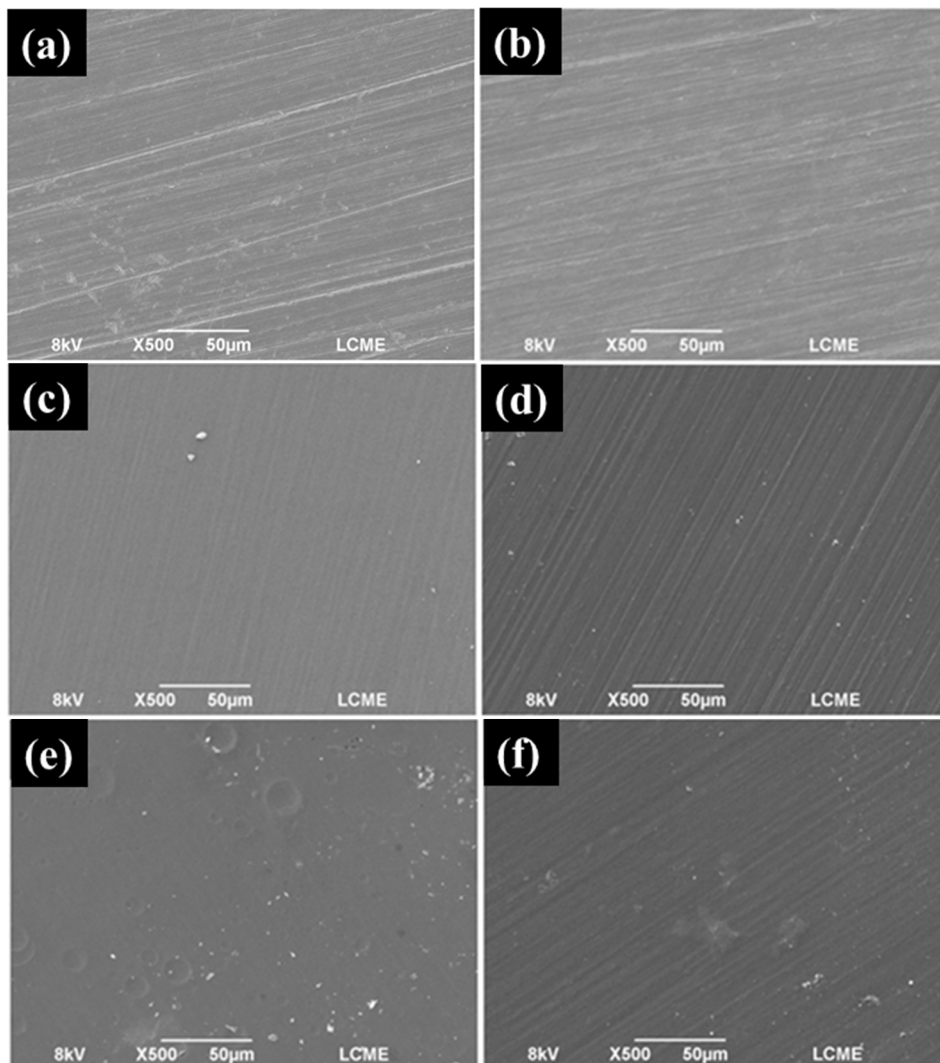
5.1.2 Caracterização dos revestimentos de quitosana e derivados

5.1.2.1 Morfologia dos revestimentos de quitosana e derivados

Na Figura 21 são apresentadas imagens representativas das superfícies das ligas revestidas. É possível observar que as superfícies dos revestimentos são homogêneas e livres

de poros. As ligas revestidas com o derivado contendo cinamaldeído apresentaram superfície com aspecto oleoso (Figura 21e), o que também foi observado por Ebrahimi *et al.* (2015), e está relacionado com a presença de Tween 80 na superfície do revestimento, corroborando com os resultados observados no ensaio de ângulo de contato. Além disso, em praticamente todas as amostras é possível observar marcas oriundas do processo de lixamento, muitas vezes observadas em amostras revestidas com polímeros (DA CONCEIÇÃO *et al.*, 2010; DA CONCEIÇÃO *et al.*, 2011).

Figura 21 – Imagens de SEM representativas das superfícies das amostras (a) AZ31, (b) pré-tratada, (c) revestida com quitosana, (d) revestida com o derivado 100B, (e) revestida com o derivado 100C e (f) revestida com o derivado 100V.

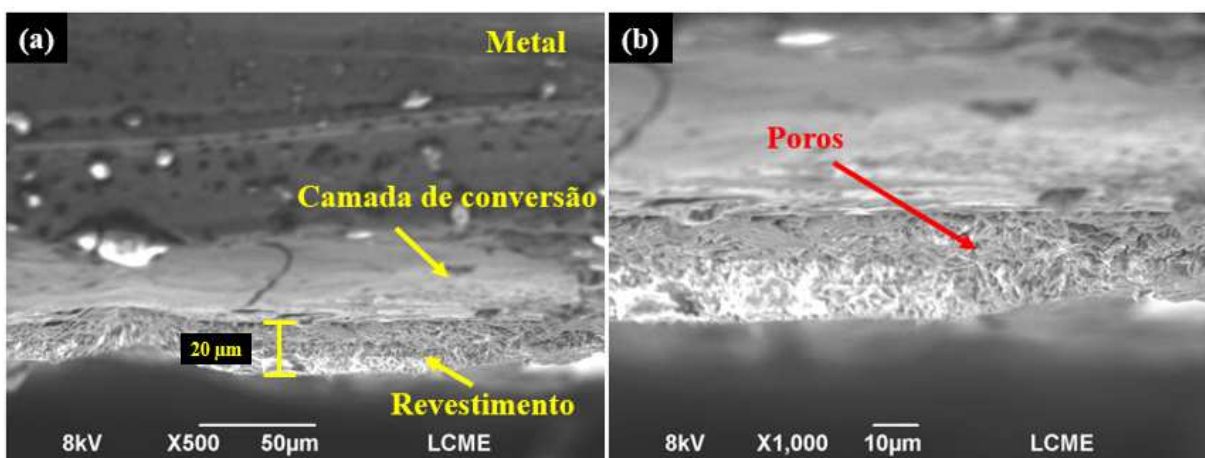


Fonte: De autoria própria.

Na Figura 22a é apresentada a seção transversal da amostra revestida com o derivado 100B. Esta imagem é representativa de todos os derivados, tendo em vista que as morfologias

de todas as amostras foram muito semelhantes. Conclui-se, portanto, que a modificação da quitosana não alterou a morfologia dos revestimentos. Além disso, observa-se que a espessura média dos revestimentos foi de aproximadamente 20 μm . Já na Figura 22b, é apresentada uma magnificação na seção transversal desta amostra, onde é possível evidenciar a presença de uma morfologia interna porosa para os revestimentos. Esta observação corrobora com o resultado do mecanismo de difusão de solução no revestimento, como discutido no ensaio de inchamento.

Figura 22 – Seção transversal da amostra revestidas com o derivado 100B com magnificação de (a) 500x e (b) 1000x.

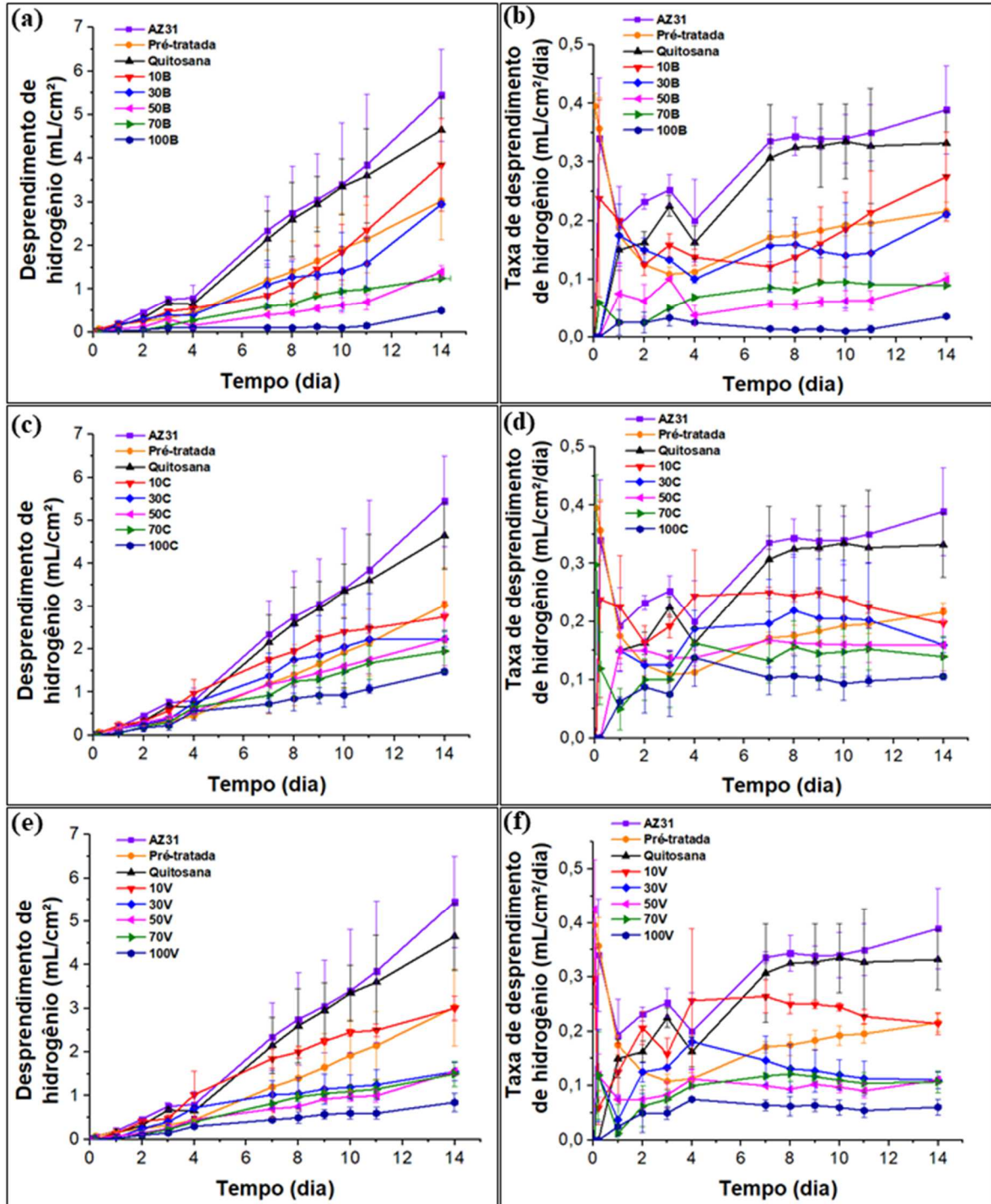


Fonte: De autoria própria.

5.1.2.2 Desprendimento de hidrogênio

Na Figura 23 são apresentados os resultados de desprendimento de hidrogênio e de taxa de desprendimento de hidrogênio. A medida foi realizada somente em solução de Hank devido ser de interesse para aplicações biomédicas, pois um alto valor de liberação de gás pode causar sérios danos ao organismo, como inflamação e, se muito alto, pode levar ao bloqueio do fluxo sanguíneo (ECHEVERRY-RENDON *et al.*, 2018). Neste sentido, no estudo realizado por Song (2007), os autores discutem que uma taxa de liberação de hidrogênio de aproximadamente $0,01 \text{ mL}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{dia}^{-1}$ é tolerável para o organismo, e passou a ser utilizado como padrão. No entanto, o estudo também mostra que uma taxa de $0,068 \text{ mL}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{dia}^{-1}$ não provocou inflamações e aumento significativo de volume em porcos-da-índia.

Figura 23 – Desprendimento de hidrogênio (à esquerda) e taxa de desprendimento de hidrogênio (à direita) das amostras revestidas com os derivados contendo (a,b) benzaldeído, (c,d) cinamaldeído e (e,f) vanilina.



Fonte: De autoria própria.

Para todas as amostras, pode-se observar que o desprendimento de hidrogênio aumentou em função do tempo de imersão. Isso indica uma penetração contínua de eletrólito através do revestimento, causando a corrosão da liga. Volumes de gás de praticamente 5 mL foram

observados para as amostras não-tratadas (AZ31) e revestidas com quitosana não-modificada. Este resultado indica que a quitosana pura pode não fornecer uma boa proteção contra à corrosão. Além disso, observa-se que a amostra somente pré-tratada apresentou um volume de gás liberado de 3 mL, indicando uma melhor proteção em relação à amostra revestida com quitosana. Este fato pode estar relacionado com o comportamento ácido da solução de quitosana, que pode atacar a camada de $Mg(OH)_2$ superficial formada durante o pré-tratamento com NaOH, diminuindo a eficiência protetora.

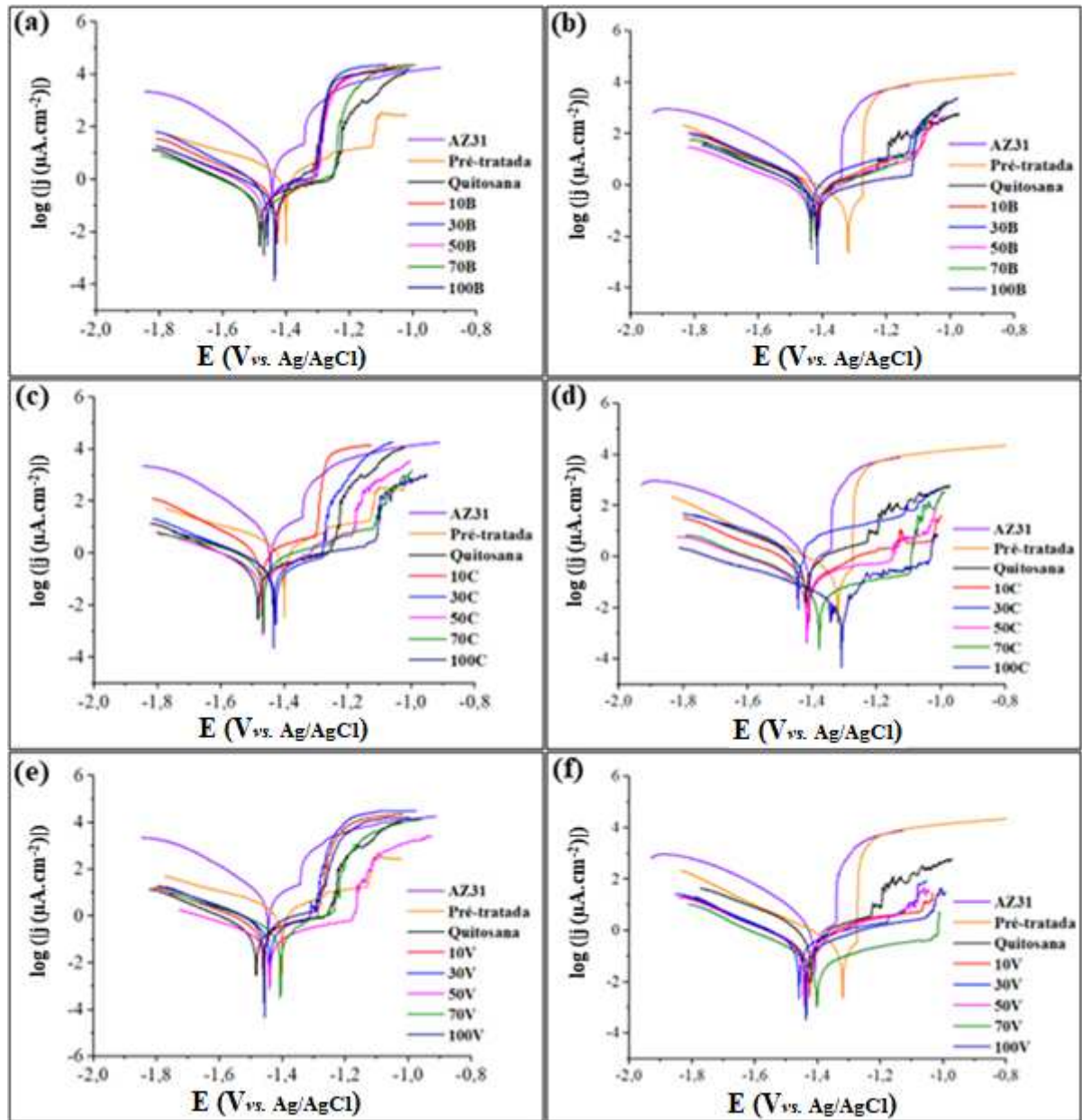
Para as amostras recobertas com os derivados, pode-se observar que quanto maior o grau de modificação, menor é o volume de H_2 gerado, indicando melhora nas propriedades de barreira dos revestimentos, o que corrobora com o observado no teste de inchamento. Para as amostras de maior grau de modificação (100B, 100C e 100V), volumes de 0,5, 1,5 e 0,5 mL foram observados após 14 dias de imersão, respectivamente.

Em relação à taxa de desprendimento, é notado que, com exceção das amostras AZ31, pré-tratada, as amostras recobertas apresentaram, de forma geral, inicialmente, valores crescentes que se tornaram constantes após 7 dias de imersão. Isso está relacionado ao recobrimento da superfície com os revestimentos poliméricos e também com produtos de corrosão que tornam constante a velocidade na qual a corrosão ocorre (ZHENG; HU; YANG, 2017). No entanto, ao considerar os valores toleráveis de hidrogênio propostos por Song, observa-se que as amostras 100B e 100V ficaram mais próximas ao valor de $0,01 \text{ mL}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{dia}^{-1}$, indicando que essas amostras poderiam ter potencial para aplicações biomédicas. Para todos os demais, as taxas foram superiores. No entanto, é indispensável e extremamente necessário que estudos futuros avaliem o comportamento das amostras *in vivo*, pois diversos trabalhos abordam que os comportamentos corrosivos *in vivo* e *in vitro* do magnésio podem diferir (SANCHEZ *et al.*, 2015; WITTE *et al.*, 2006; YIN YEE CHIN *et al.*, 2020).

5.1.2.3 Polarização potenciodinâmica

Na Figura 24 são apresentadas as curvas de polarização potenciodinâmica representativas obtidas para cada amostra imersa em soluções de 3,5% NaCl e de Hank. Nas Tabelas 5 e 6 são apresentados os dados quantitativos obtidos pela análise. De forma geral, nenhuma variação significativa foi observada entre o E_{CORR} das amostras revestidas com os derivados de quitosana e o E_{CORR} da liga não-revestida, indicando que o recobrimento da superfície não altera a termodinâmica do sistema à corrosão.

Figura 24 – Curvas de polarização representativas das amostras recobertas com (a,b) benzaldeído, (c,d) cinamaldeído e (e,f) vanilina e imersas em solução de 3,5% NaCl (à esquerda) e de Hank (à direita).



Fonte: De autoria própria.

Com base nas curvas apresentadas na Figura 24, pode-se observar claramente que, em ambas as soluções, todas as amostras revestidas apresentaram maior resistência frente à polarização catódica em relação à amostra não-revestida, tendo em vista o deslocamento dos ramos catódicos (região à esquerda do E_{corr}) para valores mais baixos de densidade de corrente. Este resultado indica que o recobrimento da superfície da liga de magnésio dificulta a ocorrência das reações catódicas (TIAN, 2018). Além disso, exprime que as amostras

recobertas podem apresentar um desempenho anticorrosivo superior, já que as reações catódicas estão relacionadas com o desprendimento de hidrogênio causado pela redução da água, e a diminuição destas previne a degradação do revestimento e a delaminação catódica, responsável pela perda de adesão do revestimento com o substrato (HUANG; YANG, 2020; WAN *et al.*, 2017). Os valores apresentados na Tabela 5 para a inclinação catódica de Tafel, β_c , corroboram com esta afirmação. É possível evidenciar que, apesar dos valores de β_c não apresentarem uma tendência entre as amostras em muitos casos, estes são sempre superiores que o da liga não-revestida, indicando que uma pequena variação no potencial gera grande diminuição da densidade de corrente catódica (ZENG; LI, 2015).

Tabela 5 – Dados quantitativos obtidos pela análise de polarização potenciodinâmica.

| Amostra | 3,5% NaCl | | | Hank | | |
|-------------|--------------------|----------------------|--------------------------------------|--------------------|----------------------|--------------------------------------|
| | E_{corr} (mV) | E_{quebra} (mV) | β_c (mV·dec ⁻¹) | E_{corr} (mV) | E_{quebra} (mV) | β_c (mV·dec ⁻¹) |
| AZ31 | -1414 ± 34 | -1325 ± 34 | 160 ± 7 | -1418 ± 3 | -1341 ± 32 | 130 ± 6 |
| Pré-tratada | -1401 ± 25 | -1159 ± 42 | 188 ± 43 | -1350 ± 35 | -1276 ± 25 | 219 ± 45 |
| Quitosana | -1462 ± 73 | -1249 ± 39 | 200 ± 46 | -1419 ± 19 | -1171 ± 76 | 221 ± 9 |
| 10B | -1441 ± 17 | -1258 ± 45 | 167 ± 13 | -1428 ± 5 | -1135 ± 8 | 216 ± 36 |
| 30B | -1462 ± 43 | -1285 ± 2 | 200 ± 9 | -1420 ± 20 | -1076 ± 4 | 218 ± 88 |
| 50B | -1433 ± 21 | -1265 ± 56 | 202 ± 15 | -1428 ± 11 | -1119 ± 17 | 214 ± 81 |
| 70B | -1473 ± 17 | -1254 ± 59 | 213 ± 10 | -1439 ± 10 | -1098 ± 28 | 219 ± 18 |
| 100B | -1463 ± 15 | -1270 ± 28 | 226 ± 10 | -1418 ± 4 | -1112 ± 11 | 224 ± 78 |
| 10C | -1479 ± 13 | -1275 ± 49 | 195 ± 8 | -1493 ± 8 | -1038 ± 21 | 213 ± 36 |
| 30C | -1450 ± 11 | -1286 ± 37 | 282 ± 51 | -1395 ± 34 | -1171 ± 93 | 221 ± 71 |
| 50C | -1420 ± 19 | -1256 ± 17 | 279 ± 4 | -1481 ± 9 | -1078 ± 28 | 235 ± 31 |
| 70C | -1438 ± 27 | -1126 ± 16 | 350 ± 19 | -1433 ± 52 | -1131 ± 29 | 348 ± 31 |
| 100C | -1418 ± 54 | -1243 ± 56 | 427 ± 12 | -1331 ± 61 | -1065 ± 42 | 299 ± 23 |
| 10V | -1445 ± 24 | -1288 ± 9 | 210 ± 37 | -1454 ± 18 | -1162 ± 1 | 204 ± 89 |
| 30V | -1448 ± 17 | -1296 ± 8 | 218 ± 17 | -1436 ± 32 | -1100 ± 38 | 220 ± 93 |
| 50V | -1411 ± 19 | -1233 ± 16 | 249 ± 21 | -1449 ± 20 | -1096 ± 93 | 254 ± 91 |
| 70V | -1401 ± 21 | -1259 ± 48 | 260 ± 7 | -1436 ± 11 | -1148 ± 32 | 240 ± 90 |
| 100V | -1442 ± 8 | -1228 ± 51 | 383 ± 19 | -1415 ± 20 | -1027 ± 8 | 298 ± 95 |

Fonte: De autoria própria.

Já em relação ao ramo anódico (região à direita do E_{corr}), comportamentos diferentes são observados mudando a solução eletrolítica. Em solução de Hank, claramente é observada a diminuição das densidades de correntes anódicas em comparação com as da liga não-revestida e pré-tratada, tendo em vista o deslocamento deste ramo para valores mais baixos de corrente. Este fato indica a proteção da superfície oferecida pela camada de óxido e pelo revestimento,

aumentando a resistência contra à polarização anódica (WANG; XIAO, 2013). Ainda em solução de Hank, é possível observar que a proteção da superfície das ligas revestidas com derivados de quitosana permanece estável até valores de potencial entre -1100 e -1000 mV, quando então ocorre a ruptura destes (E_{quebra}) e o aumento imediato da corrente. Os valores de E_{quebra} superiores aos observados para as amostras não-revestida e pré-tratada indicam resistência superior dos derivados de quitosana frente à polarização anódica. Em solução 3,5% NaCl, igualmente é observado o deslocamento do ramo anódico para valores mais baixos de corrente em relação às amostras não-revestida e pré-tratada. Porém, em relação ao observado em solução de Hank, a estabilidade dos filmes de derivados é menor que o da amostra pré-tratada, tendo em vista que os valores de E_{quebra} são, para quase todas as amostras, inferiores. Além disso, após o rompimento do filme protetor, a corrente aumenta para valores comparáveis à da liga não-revestida. Esta baixa estabilidade dos filmes em solução de NaCl, quando comparado ao desempenho em solução de Hank, pode estar relacionada ao alto valor de absorção de solução por parte dos filmes, como visto nos resultados de inchamento.

Em relação à densidade de corrente de corrosão, j_{corr} , os valores apresentados na Tabela 6 indicam que o pré-tratamento da superfície da liga com NaOH diminui a densidade de corrente em, aproximadamente, duas vezes em comparação com a liga não-revestida em solução de NaCl e, aproximadamente, dez vezes em solução de Hank. Este aumento da proteção é resultado da formação de uma película de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ na superfície da liga, funcionando como barreira para a passagem de eletrólito (JEONG; YOO, 2015). Já com a aplicação de quitosana não-modificada na superfície, os valores de j_{corr} pouco variam em relação à amostra não-tratada (três vezes), indicando novamente que a quitosana pura não é um revestimento eficiente contra à corrosão, como sugerido no ensaio de desprendimento de hidrogênio. Além disso, é observado aumento de j_{corr} em solução de Hank quando comparada com a amostra pré-tratada, o que pode estar relacionado com a degradação da camada de hidróxido superficial causada pela acidez da solução de quitosana (POZZO *et al.*, 2018).

Para as amostras revestidas com os derivados de quitosana, em ambas as soluções foram observadas tendências à diminuição dos valores de j_{corr} conforme o aumento do grau de modificação para os derivados contendo cinamaldeído e vanilina. Nos derivados obtidos com estes dois aldeídos, em ambas as soluções, as amostras de maiores graus de modificação com cada aldeído (100C e 100V) foram as que apresentaram menores valores de j_{corr} . O aumento de resistência oferecida pelos revestimentos está diretamente relacionado com melhores propriedades de barreira, favorecidas pela substituição dos grupos funcionais $-\text{NH}_2$, e igualmente devido às características hidrofóbicas fornecidas pelo cinamaldeído (BEN ARFA

et al., 2007) e às ligações de hidrogênio entre os grupos hidroxilas da vanilina e da quitosana (WANG *et al.*, 2011), como discutido no ensaio de inchamento. Além disso, a presença de Tween 80 na composição dos filmes de derivados contendo cinamaldeído também pode ter contribuído para melhor proteção, já que este composto pode atuar como inibidor de corrosão para o magnésio (EID; HASSAN, 2015).

Tabela 6 – Valores de j_{corr} nas soluções eletrolíticas.

| Amostras | 3,5% NaCl | Hank |
|-------------|---|---|
| | j_{corr} ($\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$) | j_{corr} ($\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$) |
| AZ31 | 4,813 ± 2,023 | 4,734 ± 0,122 |
| Pré-tratada | 2,330 ± 1,455 | 0,449 ± 0,124 |
| Quitosana | 1,712 ± 0,097 | 1,380 ± 0,006 |
| 10B | 0,793 ± 0,268 | 1,277 ± 0,088 |
| 30B | 0,440 ± 0,154 | 1,147 ± 0,153 |
| 50B | 0,380 ± 0,068 | 0,795 ± 0,054 |
| 70B | 0,340 ± 0,034 | 0,553 ± 0,086 |
| 100B | 0,245 ± 0,058 | 0,485 ± 0,095 |
| 10C | 1,150 ± 0,100 | 1,294 ± 0,501 |
| 30C | 0,800 ± 0,130 | 0,361 ± 0,090 |
| 50C | 0,399 ± 0,121 | 0,259 ± 0,011 |
| 70C | 0,309 ± 0,082 | 0,191 ± 0,051 |
| 100C | 0,196 ± 0,080 | 0,157 ± 0,013 |
| 10V | 0,522 ± 0,267 | 1,326 ± 0,376 |
| 30V | 0,403 ± 0,161 | 0,307 ± 0,021 |
| 50V | 0,311 ± 0,083 | 0,272 ± 0,098 |
| 70V | 0,278 ± 0,047 | 0,191 ± 0,022 |
| 100V | 0,179 ± 0,040 | 0,132 ± 0,090 |

Fonte: De autoria própria.

Os resultados de j_{corr} dos derivados contendo benzaldeído em solução de Hank indicaram baixa eficiência protetora, tendo em vista que somente a amostra 100B apresentou valor de densidade de corrente próxima à da liga pré-tratada. Os valores de j_{corr} em solução de Hank foram superiores ao da amostra pré-tratada em todas as composições, comportamento contrário ao observado em solução de NaCl, o que indica propriedades anticorrosivas inferiores. Este resultado pode estar relacionado aos diferentes efeitos das soluções na eficiência protetora oferecida pela camada de $\text{Mg}(\text{OH})_2$, sob imposição forçada de diferentes potenciais. Em solução de NaCl, a camada de hidróxido é mais solúvel devido à maior concentração de íons Cl^- (AMBAT; AUNG; ZHOU, 2000; DHANAPAL; RAJENDRA BOOPATHY;

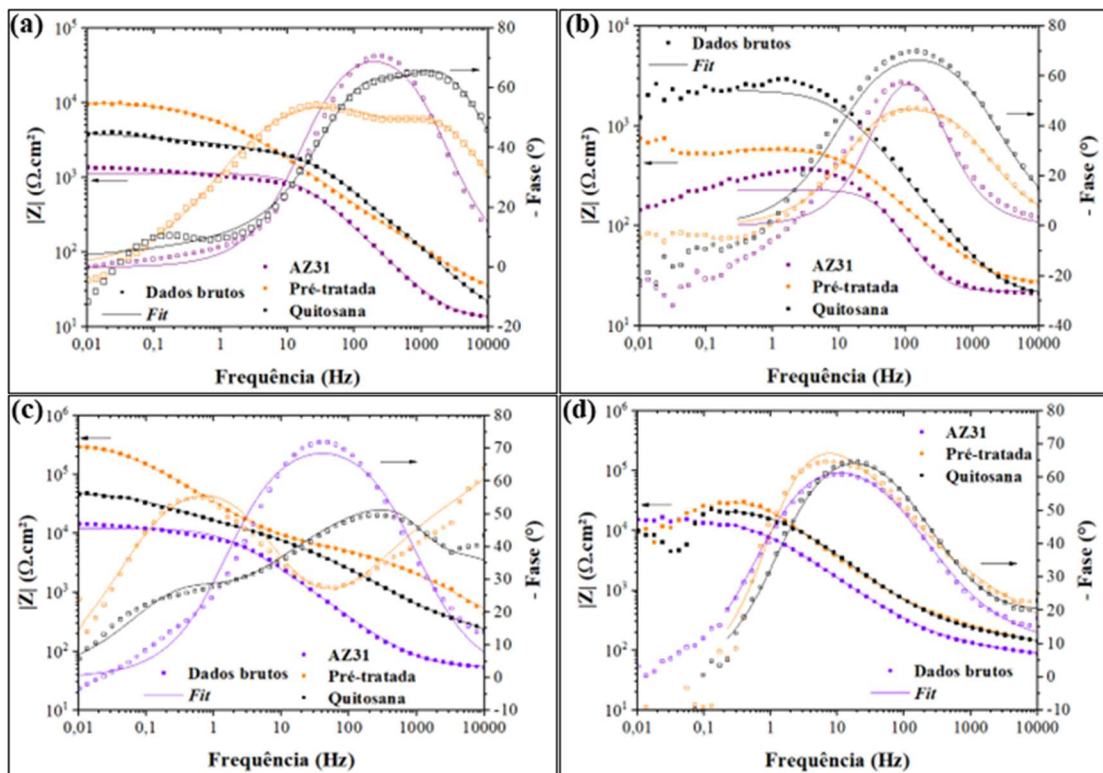
BALASUBRAMANIAN, 2012), o que diminui a eficiência em inibir as reações catódicas da amostra pré-tratada. Por este motivo, a aplicação dos revestimentos de derivados de quitosana com benzaldeído diminui j_{corr} pois estes atuam como uma barreira à passagem de eletrólito. Já em solução de Hank, a concentração de íons Cl^- é menor, ou seja, a camada de hidróxido é menos afetada, fazendo com que a amostra pré-tratada apresente intrinsecamente característica protetora elevada nesta solução. A aplicação do revestimento ácido dos derivados contendo benzaldeído causa degradação desta camada, aumentando j_{corr} . Para os demais derivados, j_{corr} sempre tende a diminuir em relação à amostra pré-tratada possivelmente graças aos efeitos secundários observados em cada derivado – hidrofobicidade (cinamaldeído) e ligações de hidrogênio (vanilina).

5.1.2.4 Espectroscopia de impedância eletroquímica

Na Figura 25 são apresentados os diagramas de Bode representativos das amostras AZ31, pré-tratada e revestida com quitosana não-modificada após 30 min e 14 dias de imersão em soluções de 3,5% NaCl e de Hank. Os diagramas dos demais tempos de imersão podem ser verificados no Apêndice C deste trabalho. Pode-se observar que a camada de conversão formada pelo tratamento com NaOH proporcionou melhor proteção inicial contra a corrosão, com módulo de impedância máximo ($|Z|_{\text{max}}$) na ordem de $10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$ (em 3,5% NaCl) e $10^{5,2} \Omega \cdot \text{cm}^2$ (em Hank). Essa eficiência protetora inicial também foi observada no ensaio de polarização e, da mesma forma, após a aplicação do revestimento de quitosana, $|Z|_{\text{max}}$ decaiu para valores na ordem de $10^{3,5} \Omega \cdot \text{cm}^2$ (NaCl) e $10^{4,5} \Omega \cdot \text{cm}^2$ (Hank). Essa perda de proteção está relacionada ao ataque do ácido acético da solução de quitosana.

Após 14 dias de imersão, em ambas as soluções, as amostras pré-tratada e revestidas com quitosana diminuíram seus valores de $|Z|_{\text{max}}$, indicando que não há proteção significativa em longos tempos de imersão para as ligas. De fato, com base nos ângulos de fase em 30 min de imersão em ambas as soluções, é possível observar duas constantes de tempo distintas para as amostras pré-tratadas e para as revestidas com quitosana, relacionadas às interfaces revestimentos/solução e metal/solução (WANG *et al.*, 2022). Após 14 dias de imersão, apenas uma constante de tempo é observada, indicando a presença de “somente” um interface (metal/solução), evidenciando que os revestimentos de quitosana e $\text{Mg}(\text{OH})_2$ não mais contribuem significativamente para a proteção contra corrosão.

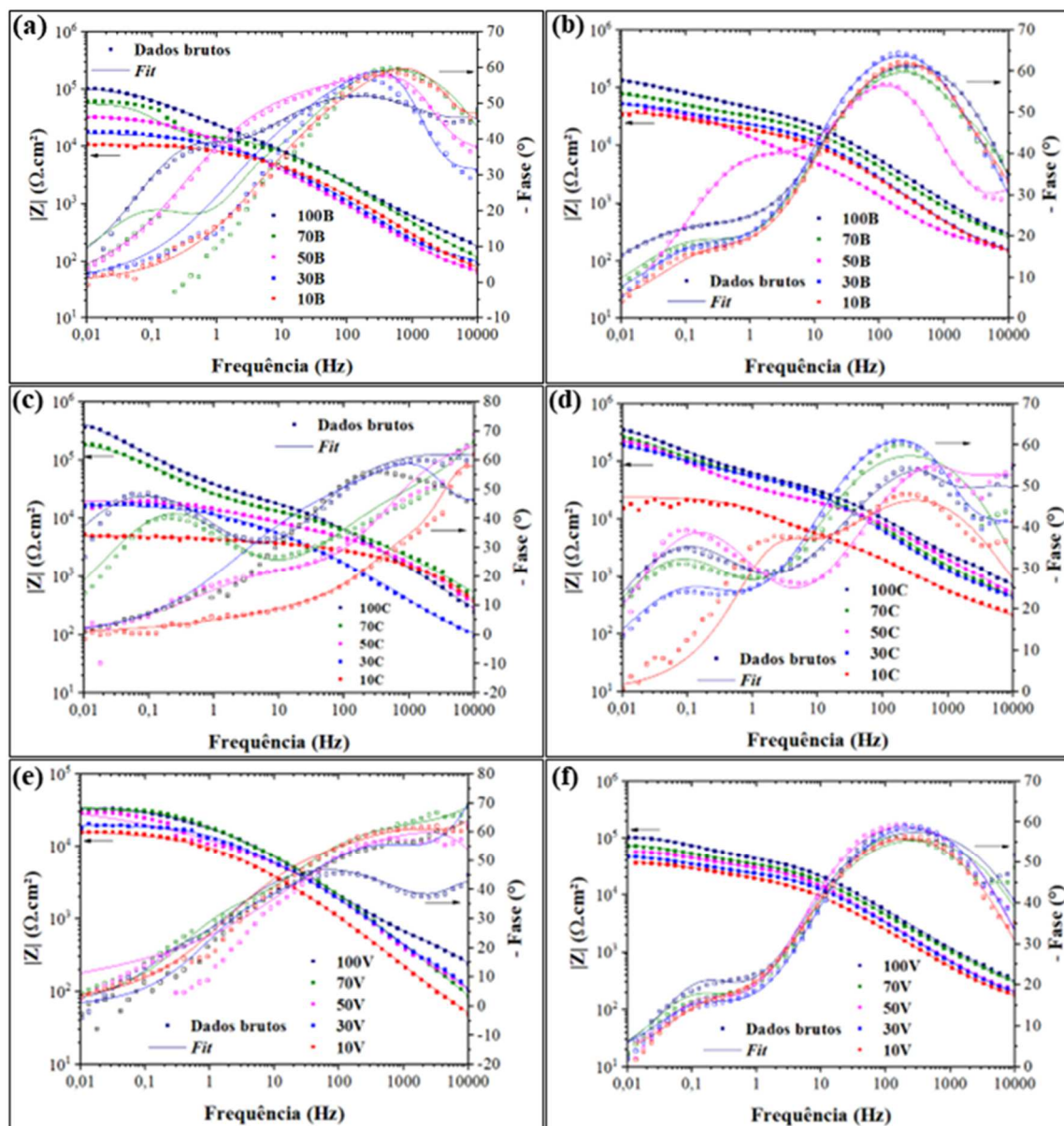
Figura 25 – Diagrama de Bode representativos das amostras controle imersas em solução de NaCl (a,b) e solução de Hank (c,d) após 30 min (à esquerda) e 14 dias (à direita).



Fonte: De autoria própria.

Na Figura 26 são apresentados os diagramas de Bode representativos das amostras revestidas com os derivados de quitosana após 30 min de imersão em soluções de NaCl e de Hank. Os diagramas referentes aos tempos de imersão de 24 h, 48 h, 72 h e 7 dias podem ser verificados no Apêndice C deste trabalho. Em solução de NaCl é possível observar que quase todas as amostras apresentaram $|Z|_{\text{max}}$ superiores a $10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$, sendo na ordem de $10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ para as amostras 100B, 70C e 100C. Estes valores são sempre superiores aos da amostra pré-tratada ($10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$), corroborando com o ensaio de polarização. Já em solução de Hank, foram observadas poucas diferenças nos valores de $|Z|_{\text{max}}$ iniciais entre cada amostra revestida com o derivado de mesmo aldeído, sendo, em geral, superiores a $10^{4.5} \Omega \cdot \text{cm}^2$, e superior a $10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ para as amostras 100B, 30C, 50C, 70C e 100C.

Figura 26 – Diagramas de Bode representativos das amostras revestidas com os derivados contendo (a,b) benzaldeído, (c,d) cinamaldeído e (e,f) vanilina após 30 min de imersão em soluções de NaCl (à esquerda) e de Hank (à direita).



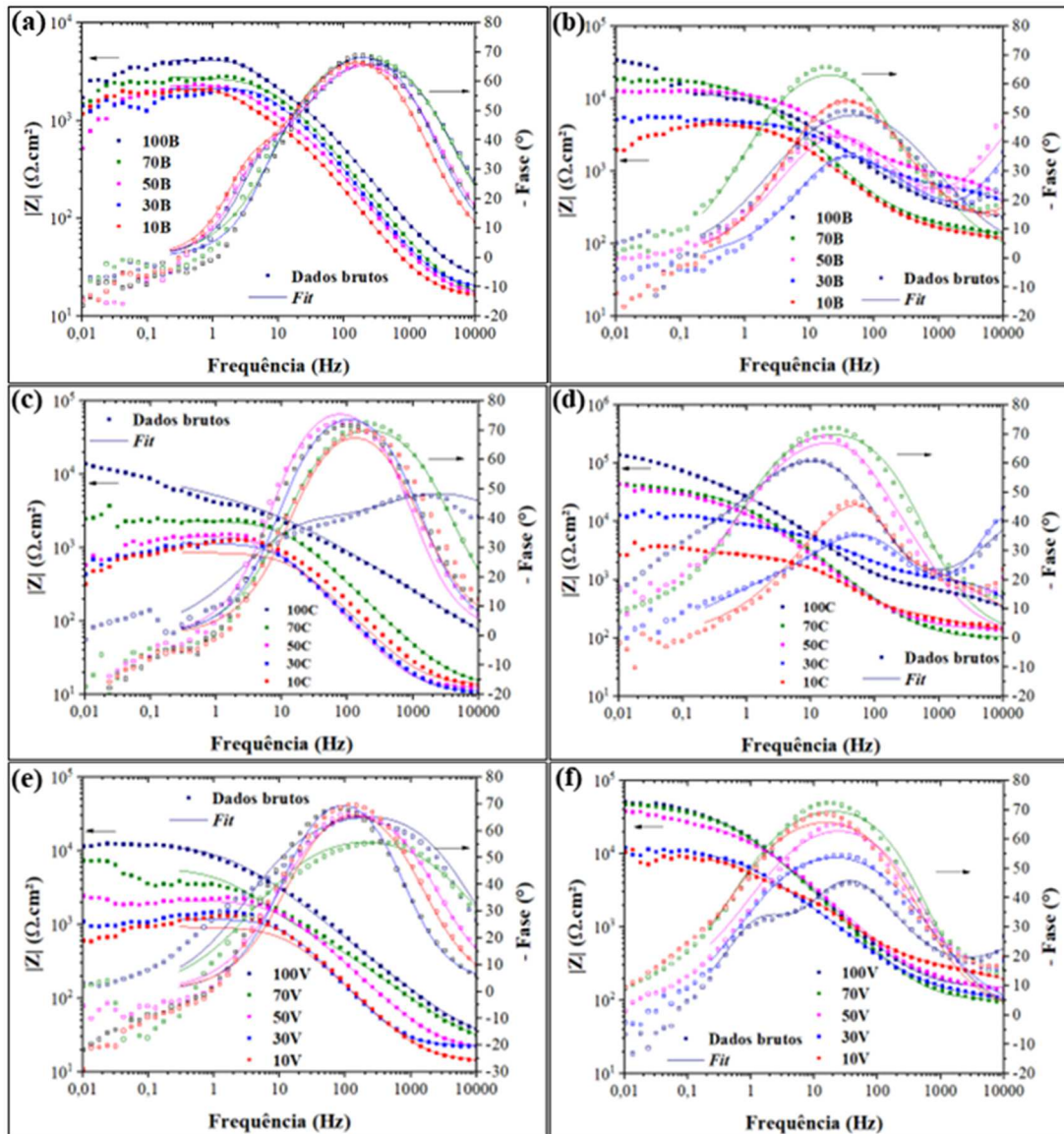
Fonte: De autoria própria.

Na Figura 27 são apresentados os diagramas de Bode representativos das amostras revestidas com os derivados de quitosana após 14 dias de imersão em soluções de NaCl e de Hank. Observa-se que todas as amostras apresentaram menores valores de $|Z|_{\max}$, como resultado da penetração do eletrólito através dos poros do revestimento, fazendo com que os revestimentos perdessem progressivamente suas propriedades protetoras. As diferenças de $|Z|_{\max}$ entre cada formulação ficaram mais evidentes e deixam claro que as amostras recobertas com os derivados de maiores graus de modificação apresentaram $|Z|_{\max}$ superior às demais.

Em NaCl, observa-se que todos os derivados apresentaram $|Z|_{\max}$ superior à da liga não-revestida e somente pré-tratada, indicando superior proteção de longo prazo. Já em solução de Hank, observa-se que os derivados de baixo grau de modificação com cada aldeído (10B,C,V e 30B,C,V) apresentaram valores de $|Z|_{\max}$ inferiores às da liga não-revestida e pré-tratada, indicando que não são revestimentos protetores eficientes nesta solução. Em solução de NaCl, as amostras revestidas com o derivado 100V apresentaram $|Z|_{\max}$ da ordem de $10^{4,3} \Omega \cdot \text{cm}^2$. Além disso, estas apresentaram pouca variação em $|Z|_{\max}$ durante o tempo de medida, passando de $10^{4,5} \Omega \cdot \text{cm}^2$ para $10^{4,3} \Omega \cdot \text{cm}^2$. Isto indica que esse revestimento poderia proteger a liga de magnésio por períodos mais longos. Já em solução de Hank, é possível verificar que as amostras 100C e 100V apresentaram melhor desempenho como revestimentos protetores, pois os valores de $|Z|_{\max}$ foram pouco afetados pelo tempo de imersão, permanecendo superiores a $10^{4,5} \Omega \cdot \text{cm}^2$. Esses valores estão relacionados a uma melhor propriedade de barreira (conforme observado nos ensaios de inchamento e polarização) e mostram claramente a melhora na proteção contra corrosão, indicando que a funcionalização da quitosana com aldeídos melhora a proteção dos revestimentos. Resultados semelhantes foram obtidos por Pozzo *et al.* (2018, 2019) usando revestimentos reticulados de quitosana, apontando que a funcionalização da quitosana oferece resistência à corrosão comparável ao polímero reticulado.

Em relação aos ângulos de fase, novamente podemos observar que, para ambas as soluções, em 30 min de imersão (Figura 26) praticamente todas as amostras revestidas com os derivados apresentaram constantes de fases largas em uma ampla faixa de frequência, indicando uma forte característica capacitiva. Porém, após 14 dias de imersão (Figura 27) observa-se que praticamente todas as amostras apresentam constantes de tempo tão próximas que aparentemente viram uma única constante de tempo no diagrama de Bode, indicando que a resistência à passagem de solução é baixa por parte dos revestimentos, similar ao observado para as amostras de comparação (Figura 25). Porém, pode-se também observar que amostras revestidas com os derivados 100C e 100V ainda apresentam duas constantes de tempo definidas tanto em solução de NaCl quanto em solução de Hank, indicando que mesmo após 14 dias de imersão estes revestimentos ainda oferecem resistência à passagem de solução.

Figura 27 – Diagramas de Bode representativos das amostras revestidas com os derivados contendo (a,b) benzaldeído, (c,d) cinamaldeído e (e,f) vanilina após 14 dias de imersão em soluções de NaCl (à esquerda) e de Hank (à direita).



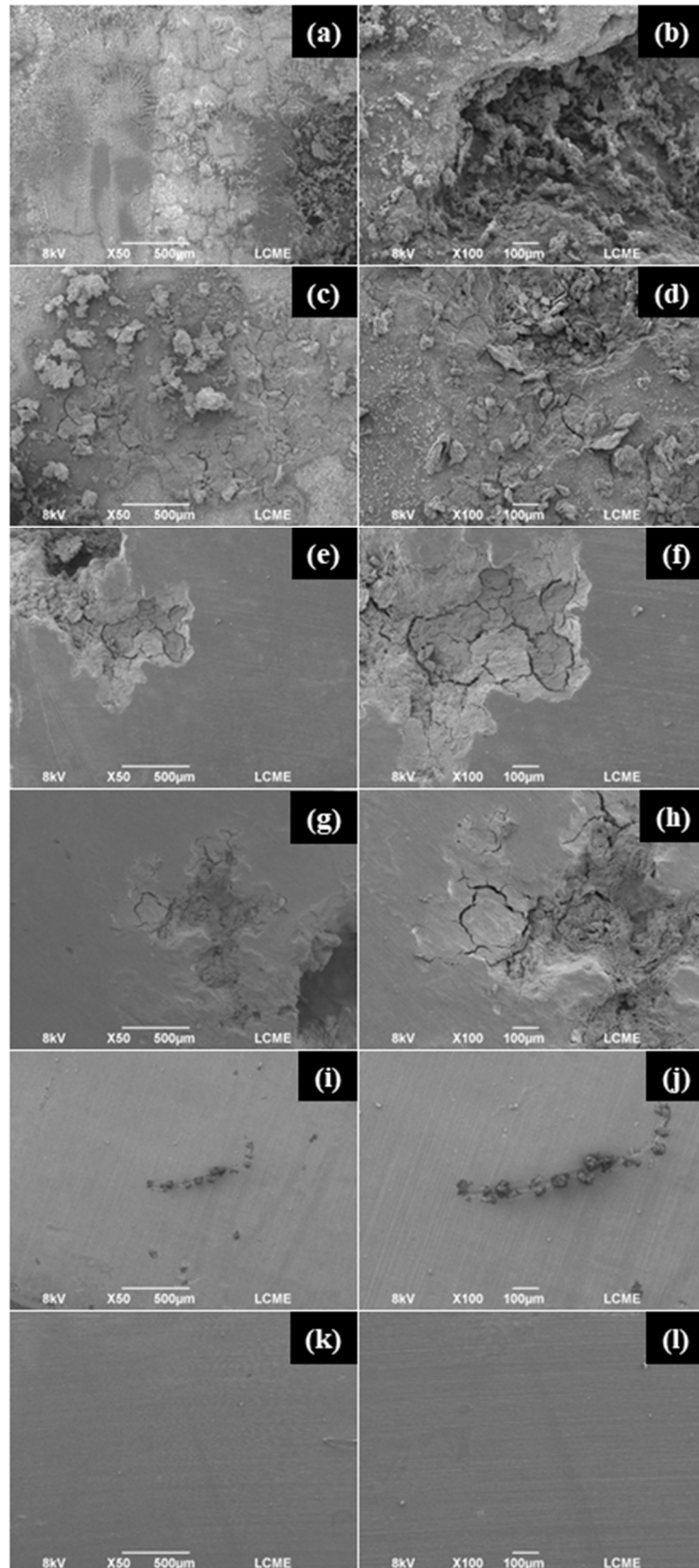
Fonte: De autoria própria.

Nas Figuras 28 e 29 são apresentadas as superfícies das amostras após 14 dias de imersão nas soluções de NaCl e Hank, respectivamente, obtidas a partir da técnica de SEM. Para esta caracterização, os revestimentos das amostras foram removidos após o período de imersão a fim de se caracterizar a superfície da liga. É observado que a amostra sem revestimento foi fortemente corroída após o tempo de imersão, tanto em solução de NaCl quanto em solução de Hank (Figuras 28a,b e 29a,b). Também é possível observar que a corrosão em solução de NaCl foi mais intensa do que em solução de Hank, devido à maior agressividade do meio. Já com o pré-tratamento (Figuras 28c,d e 29c,d) são notados comportamentos que corroboram com os

ensaios eletroquímicos. Em solução de NaCl, observa-se que a camada superficial também foi fortemente afetada pela solução, sendo observadas quantidades elevadas de produtos de corrosão. Em solução de Hank, observa-se que a camada superficial é menos afetada pela solução, corroborando com a maior estabilidade nesta solução. Como discutido no ensaio de EIS, a quitosana não-modificada não se mostra um revestimento eficiente contra a corrosão em ambas as soluções, como pode ser vista nas Figuras 28e,f e 29e,f, onde a superfície metálica se mostra corroída após o período de imersão.

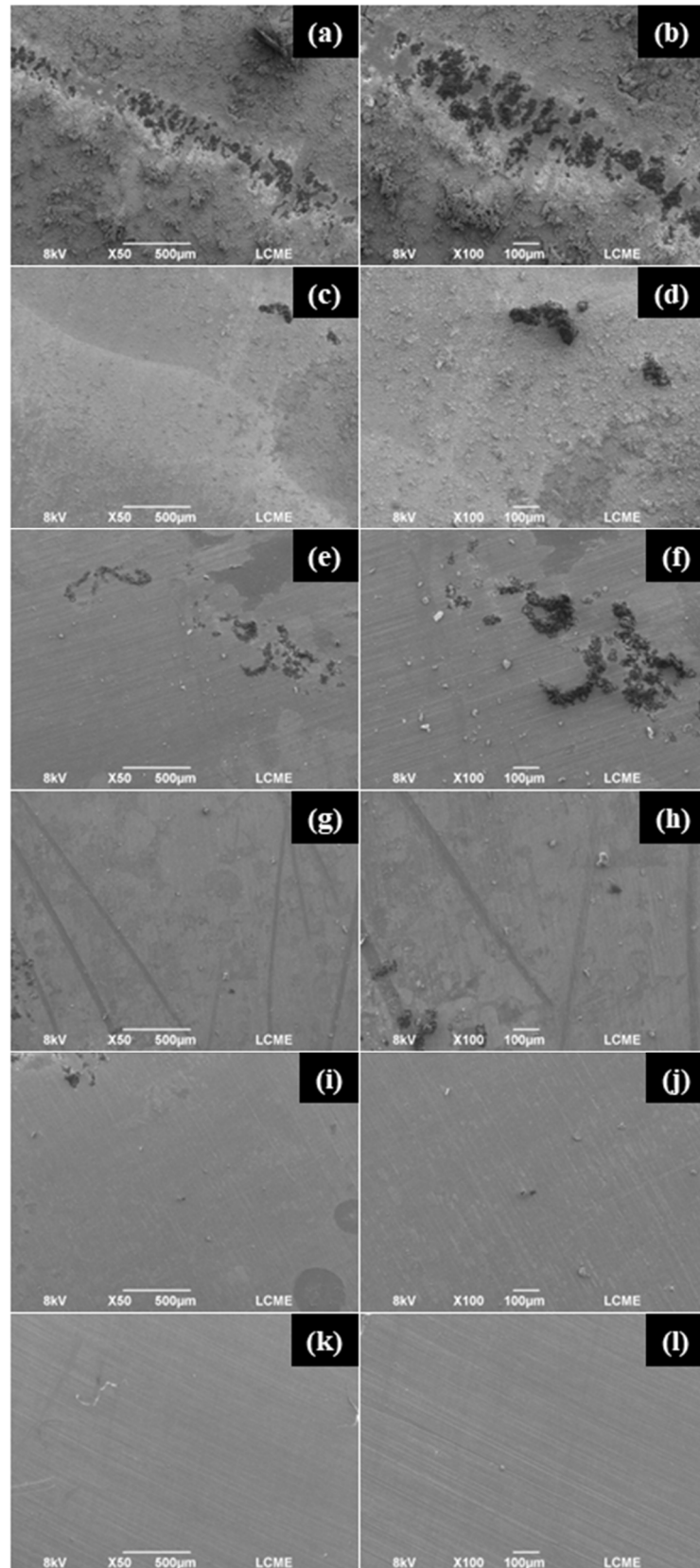
A análise das superfícies das amostras revestidas com os derivados de maior grau de modificação também corrobora com os ensaios eletroquímicos. Na amostra revestida com o derivado 100B imersa em solução de NaCl (Figura 28g,h) é possível observar que a superfície da liga se mostra bastante comprometida pelo processo de corrosão, apresentando aspecto levemente menos degradado em relação à amostra revestida com quitosana não-modificada. Já em solução de Hank (Figura 29g,h), o aspecto é similar ao observado para a amostra pré-tratada, onde produtos de corrosão em pouca quantidade são observados. Já para a amostra revestida com o derivado 100C, em ambas as soluções é observada que a superfície apresenta menor quantidade de pontos de corrosão, que, embora ainda sejam observados, corroboram com o comportamento superior de proteção oferecido por este derivado em relação ao derivado contendo benzaldeído. Por fim, para as amostras revestidas com o derivado 100V, em ambas as soluções pode-se observar que a superfície se manteve praticamente íntegra durante o tempo de imersão. Esta observação contribui com a discussão de que este derivado é pouco afetado durante o tempo de imersão.

Figura 28 – SEM das superfícies das amostras (a, b) AZ31, (c, d) pré-tratada, revestida com (e, f) quitosana, (g, h) derivado 100B, (i, j) derivado 100C e (k, l) derivado 100V após 14 dias de imersão em solução 3,5% NaCl.



Fonte: De autoria própria.

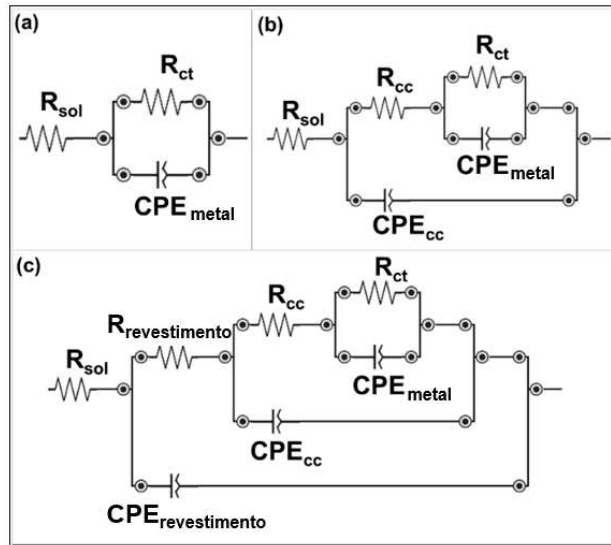
Figura 29 – SEM das superfícies das amostras (a, b) AZ31, (c, d) pré-tratada, revestida com (e, f) quitosana, (g, h) derivado 100B, (i, j) derivado 100C e (k, l) derivado 100V após 14 dias de imersão em solução de Hank.



Fonte: De autoria própria.

A fim de entender melhor a contribuição de cada componente do sistema, *fits* foram realizados em cada tempo de imersão para cada amostra em cada solução. Para tal, foram utilizados os circuitos equivalentes apresentados na Figura 30.

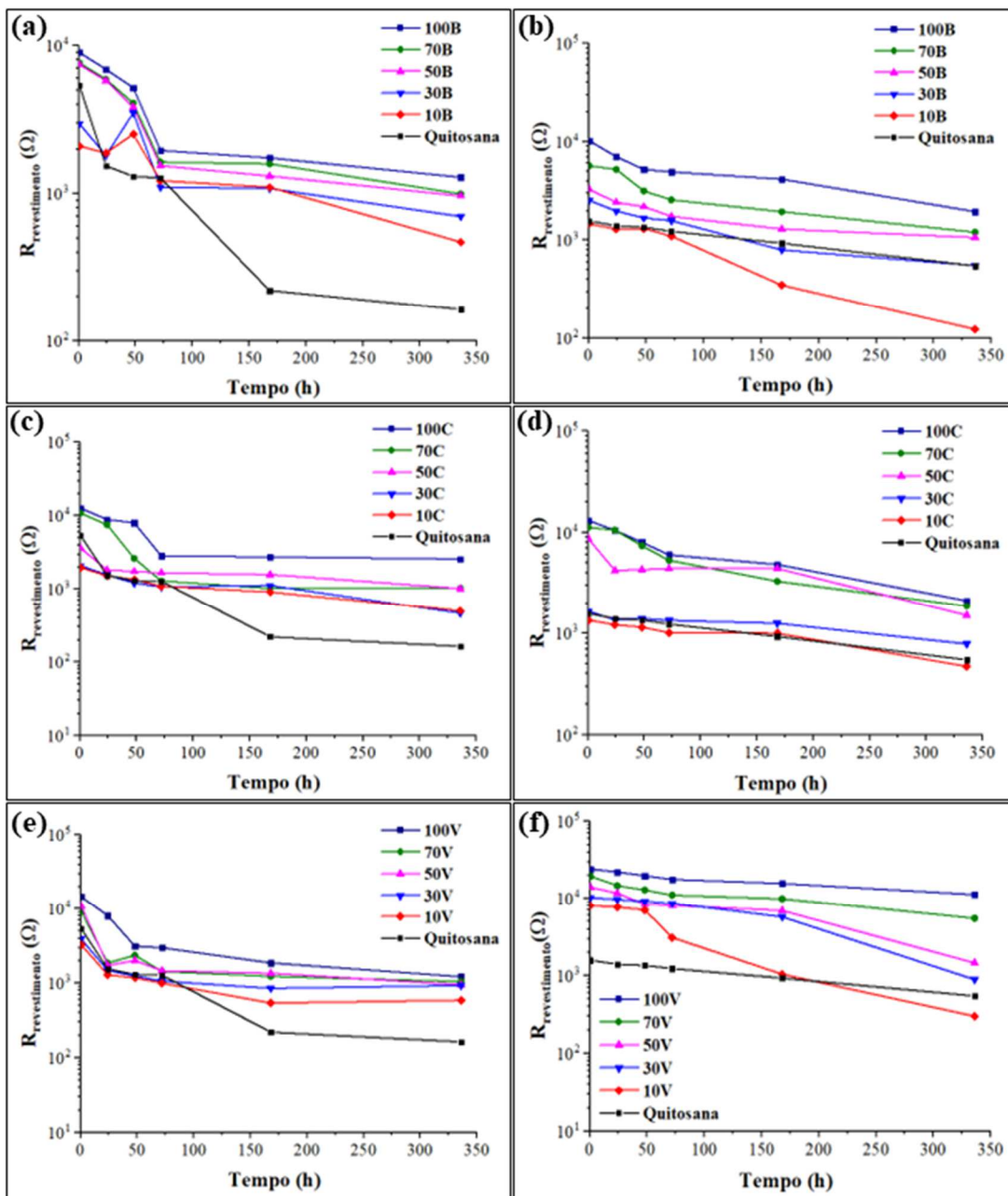
Figura 30 – Circuitos equivalentes para o *fit* das amostras (a) AZ31 até 24 h de imersão, (b) AZ31 após 24 h e amostras pré-tratadas e (c) amostras revestidas com quitosana e derivados.



Fonte: De autoria própria.

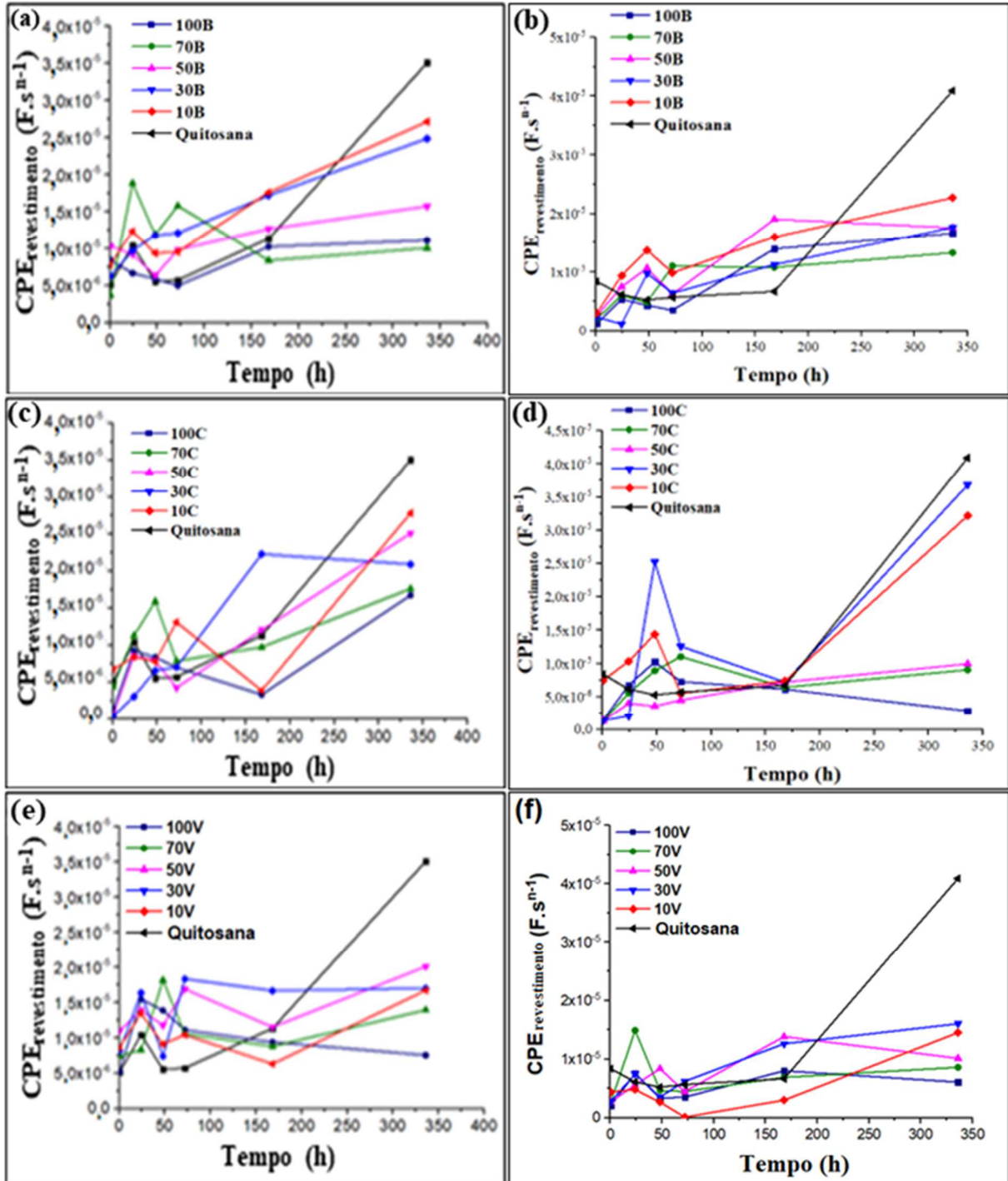
Na Figura 30, R_{sol} , $R_{revestimento}$, R_{cc} e R_{ct} são, respectivamente, as resistências da solução, do revestimento, da camada de conversão e à transferência de carga. O elemento de fase constante (CPE) foi usado no lugar do capacitor puro para compensar desvios causados por reações superficiais não-homogêneas (PALANISAMY; KULANDAIVELU; NELLAIAPPAN, 2020). Logo, $CPE_{revestimento}$, CPE_{cc} e CPE_{metal} estão relacionados aos elementos de fase constante do revestimento, camada de conversão e da superfície do metal, respectivamente. O comportamento indutivo observado para algumas amostras, principalmente em 14 dias de imersão, identificado por ângulos de fase positivos no diagrama de Bode, não foi levado em consideração no processo de *fit* do circuito por ser um fenômeno ainda controverso na literatura (FELIU, 2020; GOMES *et al.*, 2019; POZZO *et al.*, 2019). Por este motivo, as amostras nesse tempo de imersão foram trabalhadas até 0,2 Hz. Nas Figuras 31, 32 e 33 são apresentadas o comportamento de $R_{revestimento}$, $CPE_{revestimento}$ e R_{ct} , respectivamente, em função do tempo de imersão em soluções de NaCl e de Hank.

Figura 31 – Comportamento de $R_{\text{revestimento}}$ em função do tempo de imersão em solução de NaCl (à esquerda) e Hank (à direita) para as amostras revestidas com os derivados contendo (a,b) benzaldeído, (c, d) cinamaldeído e (e,f) vanilina.



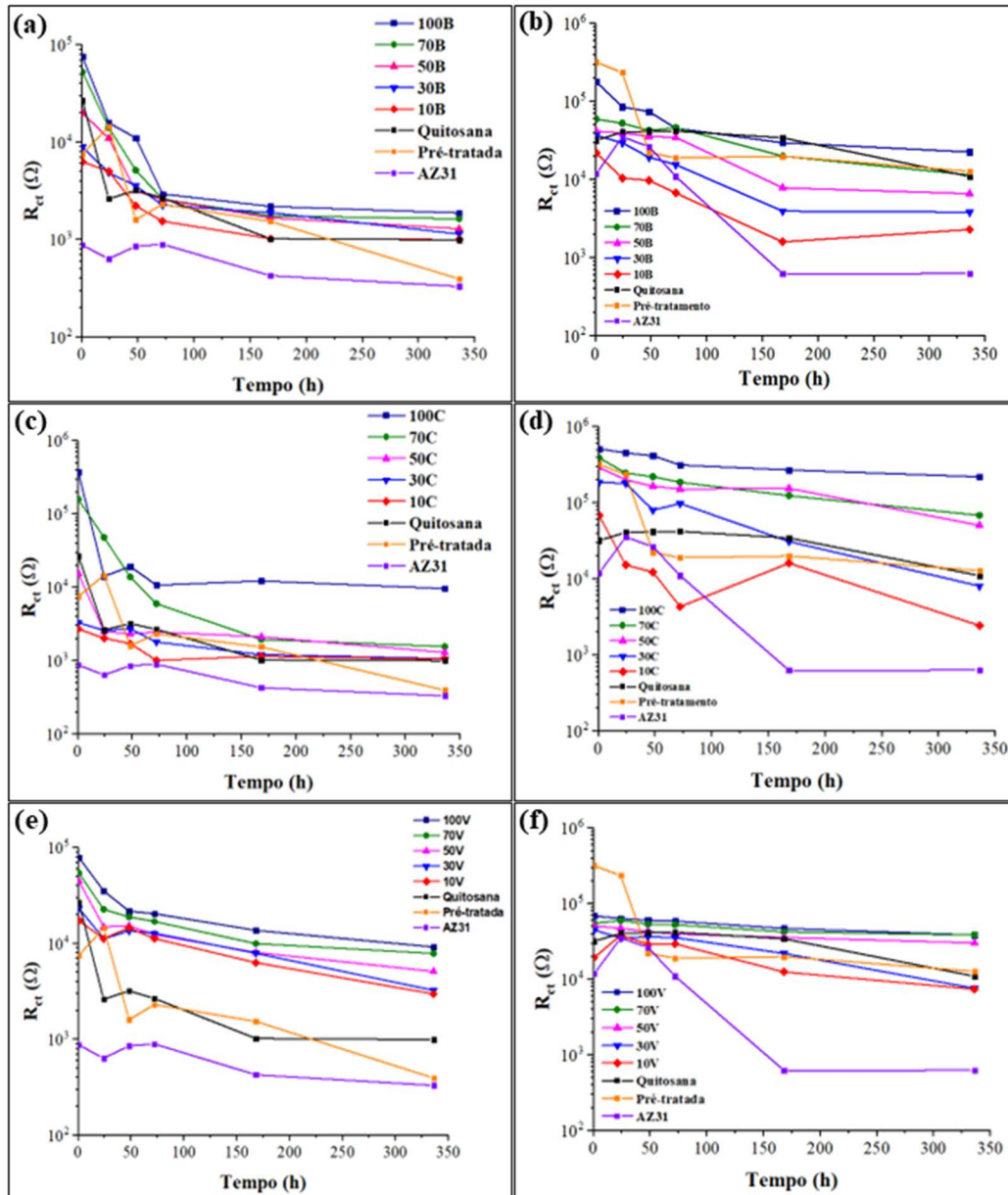
Fonte: De autoria própria.

Figura 32 – Comportamento de $CPE_{\text{revestimento}}$ em função do tempo de imersão em solução de NaCl (à esquerda) e Hank (à direita) para as amostras revestidas com os derivados contendo (a,b) benzaldeído, (c, d) cinamaldeído e (e,f) vanilina.



Fonte: De autoria própria.

Figura 33 – Comportamento de R_{ct} em função do tempo de imersão em solução de NaCl (à esquerda) e Hank (à direita) para as amostras revestidas com os derivados contendo (a,b) benzaldeído, (c, d) cinamaldeído e (e,f) vanilina.



Fonte: De autoria própria.

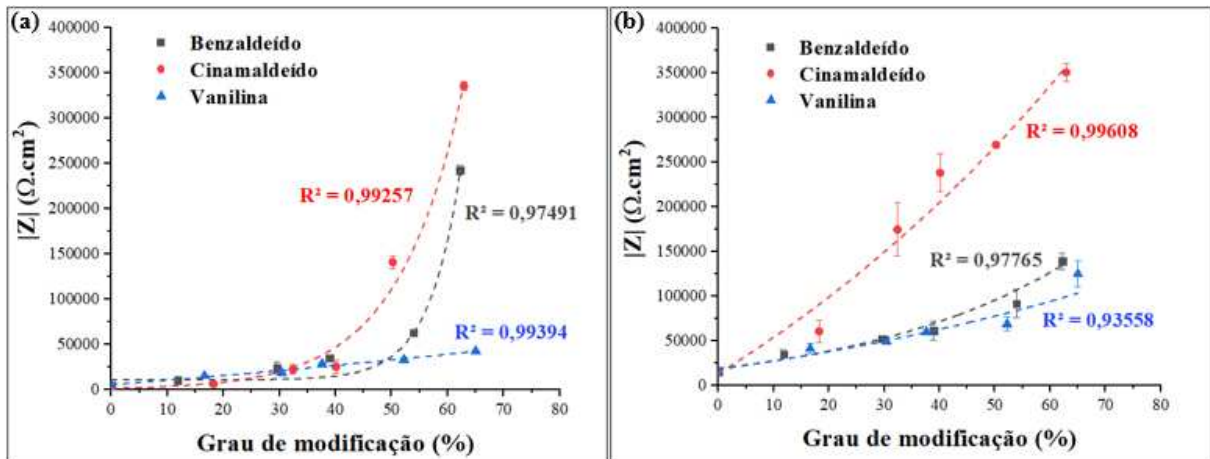
A partir das Figuras 31 e 33, observa-se que para praticamente todas as amostras houve rápida diminuição nos valores de $R_{\text{revestimento}}$ e R_{ct} em até 100h de imersão, indicando perda de proteção contra a corrosão. Contudo, mesmo após 14 dias de imersão, o R_{ct} para todas as amostras revestidas com os derivados de quitosana permaneceu superior ao do metal não revestido, indicando que a funcionalização da quitosana melhorou a resistência à transferência de carga (oxidação) das amostras. Também, na maioria dos tempos de exposição, à medida que

o grau de modificação aumentou, foram observados maiores valores de $R_{\text{revestimento}}$, corroborando os resultados observados no $|Z|_{\text{max}}$.

Na Figura 32, é possível observar uma tendência de aumento dos valores de $\text{CPE}_{\text{revestimento}}$ para todos os revestimentos, o que pode estar relacionado à penetração do eletrólito no revestimento (HU *et al.*, 2009) e à exposição da superfície metálica devido à degradação do revestimento durante o tempo de imersão nas soluções (CHENG *et al.*, 2021). As flutuações nos valores de $\text{CPE}_{\text{revestimento}}$ podem estar relacionadas à formação e dissolução simultâneas de óxidos nos poros do revestimento (JAMESH; KUMAR; SANKARA NARAYANAN, 2011). Também observa-se que os valores de $\text{CPE}_{\text{revestimento}}$ dos derivados é sempre menor que o da quitosana não-modificada e, com o aumento do grau de modificação, pouca variação foi observada, indicando menor penetração de eletrólito e, por consequência, melhores propriedades protetoras (CHENG *et al.*, 2021). Esses resultados corroboram com o teste de polarização e também com os valores de inchamento, além de concordar com o observado nas imagens de SEM das superfícies pós-exposição (Figuras 29 e 30). À medida que a absorção da solução se torna maior (maior inchamento), o $\text{CPE}_{\text{revestimento}}$ também tende a se tornar maior. Isso está em acordo com a equação de Brasher-Kingsbury, onde é proposto que a absorção de água é diretamente proporcional ao $\log(\text{CPE})$ (BRASHER; KINGSBURY, 1954). Além disso, essas observações também corroboram com os valores observados de $R_{\text{revestimento}}$. Quanto maior o valor de $R_{\text{revestimento}}$, menor é a absorção da solução (inchamento) pelo revestimento, o que está relacionado com a diminuição de $\text{CPE}_{\text{revestimento}}$.

Similar aos resultados obtidos no ensaio de inchamento, foi possível observar, em ambas as soluções, que $|Z|_{\text{max}}$ inicial aumenta com o grau de modificação. Por este motivo, também foi buscado estudar a correlação entre estes dois parâmetros para as amostras produzidas. Na Figura 34 é apresentada a relação obtida entre o $|Z|_{\text{max}}$ em 30 min de imersão e o grau de modificação. Similar ao observado no caso do inchamento, também foram obtidas relações entre $|Z|$ e o grau de modificação, porém com tendências crescentes. Observa-se que, para valores baixos de modificação, pouca variação nos valores de $|Z|_{\text{max}}$ é observada. Estas relações são interessantes pois indicam a possibilidade de “moldar” $|Z|_{\text{max}}$ a fim de se obter o valor esperado com uma boa estimativa. É importante ainda discutir que não se pode generalizar dizendo que para todos os polímeros $|Z|_{\text{max}}$ cresce exponencialmente com o grau de modificação. Todas as relações devem ser realizadas individualmente para cada material, tendo em vista que polímeros diferentes vão interagir de forma diferente com a solução eletrolítica e com a superfície metálica, parâmetros que afetam $|Z|_{\text{max}}$.

Figura 34 – Correlação entre $|Z|$ e grau de modificação em soluções de (a) NaCl e (b) Hank.



Fonte: De autoria própria.

5.1.3 Conclusões parciais sobre os filmes de quitosana e derivados

A modificação da quitosana com diferentes quantidades de aldeído natural foi confirmada pela formação de ligações imina, além de ter sido observado o aumento no grau de modificação com o aumento da quantidade de aldeído adicionado. Essas modificações não afetaram a hidrofiliicidade do material para os derivados com benzaldeído e vanilina, mas tornaram mais hidrofílicos os derivados contendo cinamaldeído devido à presença de tensoativo superficial, como também observado na análise de SEM.

A funcionalização da quitosana foi responsável por melhora nas propriedades de barreira do material, evidenciada pela diminuição do inchamento em ambas as soluções. Além disso, foi observada a existência de uma correlação entre o inchamento e o grau de modificação das amostras. As análises eletroquímicas evidenciaram resistência à corrosão superior para os derivados contendo cinamaldeído e vanilina quando comparados ao metal não-revestido e à amostra pré-tratada e, à medida que o grau de modificação aumentou, $|Z|$ superiores e menor j_{corr} foram observados. Pela primeira vez, foram obtidas relações entre $|Z|$ com o grau de modificação dos filmes.

Considerando todas as técnicas de caracterização, as amostras revestidas com os derivados 100V e 100C apresentaram maior proteção contra corrosão em soluções de NaCl e Hank. No entanto, a partir do observado no ensaio de impedância e SEM após 14 dias de imersão, foi visto que a amostra revestida com o derivado 100V foi menos afetada pelo tempo de imersão em ambas as soluções.

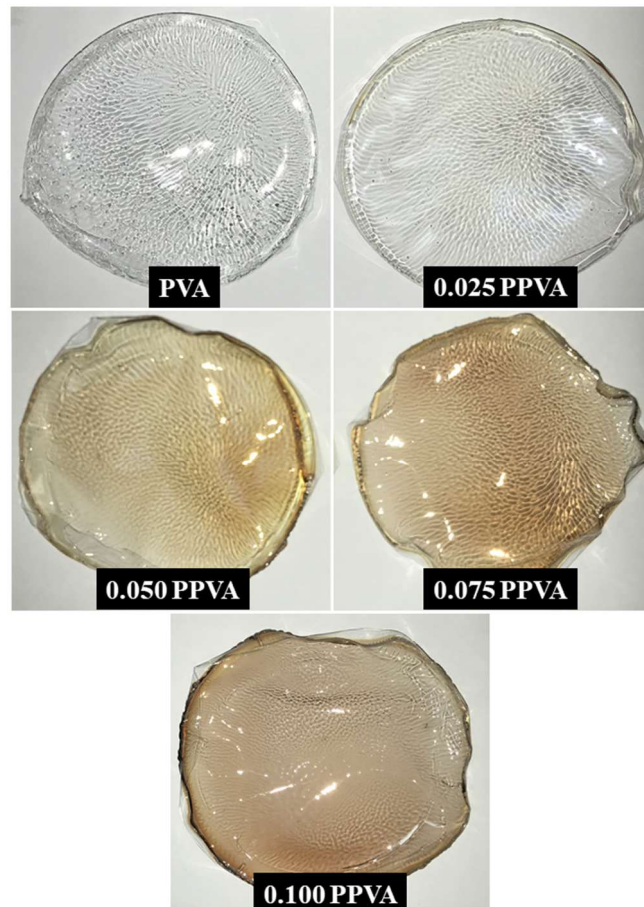
5.2 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES DE PVA E DERIVADO

5.2.1 Caracterização dos filmes do derivado de PVA

5.2.1.1 Análise visual

Na Figura 35 são apresentados os aspectos visuais de um filme de cada composição. Pode-se observar que a adição de H_3PO_4 ao PVA leva à formação de filmes com tonalidade marrom e, à medida que o teor de ácido aumenta, tonalidades mais escuras são obtidas. Mohamed Saat e Johan (2014) descrevem que a adição de H_3PO_4 faz com que o material mude de incolor para marrom devido à fosforilação do PVA, sendo essa mudança de cor um indicativo da formação do PPVA. Além disso, todos os filmes apresentam superfícies rugosas, característica que é descrita como relacionada à cristalinidade do PVA (RAJABINEJAD *et al.*, 2020; REN; FRIMMEL; ABBT-BRAUN, 2015; SHEIKHATTAR *et al.*, 2016).

Figura 35 – Aspecto visual dos filmes de PVA e PPVA produzidos.

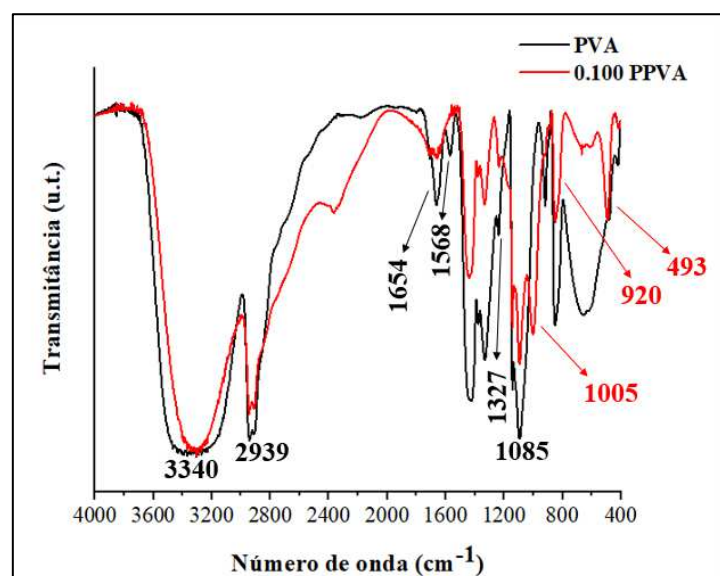


Fonte: De autoria própria.

5.2.1.2 FTIR do derivado de PVA

O espectro de FTIR do PVA e um espectro representativo de todos os PPVAs são apresentados Figura 36. Para o PVA, todas as bandas de absorção características podem ser observadas: em 3340 cm^{-1} (estiramento das ligações O-H), 2939 cm^{-1} (estiramento assimétrico do grupo CH_2), 1327 cm^{-1} (sobreposição dos modos vibracionais de flexão das ligações $-\text{CH}$ e $-\text{OH}$), 1085 cm^{-1} (alongamento das ligações C-O) e 920 cm^{-1} (modo *rocking* do grupo CH_2) (KHARAZMI *et al.*, 2015; OMKARAM; SREEKANTH CHAKRADHAR; LAKSHMANA RAO, 2007). A banda de absorção em 1654 cm^{-1} está relacionada ao modo de alongamento dos grupos funcionais C=O, relacionados a quantidades residuais de poli(acetato de vinila), uma vez que o PVA é produzido industrialmente pela hidrólise do poli(acetato de vinila) (JIPA *et al.*, 2012). Além disso, observa-se também a presença de uma banda localizada em 1568 cm^{-1} , que pode estar relacionada ao modo de deformação angular de moléculas de água residuais no filme (KEVORKYANTS *et al.*, 2016; VELAZQUEZ; HERRERA-GÓMEZ; MARTÍN-POLO, 2003).

Figura 36 – Espectros de FTIR representativos das amostras de PVA e PPVA (derivado 0.100 PPVA).



Fonte: De autoria própria.

Para o PPVA, pode ser observado espectro muito semelhante quando comparado ao PVA. No entanto, novas bandas aparecem em 1005 cm^{-1} , atribuídas à sobreposição das bandas relacionadas às vibrações dos grupos C-P-O e P-OH, e em 493 cm^{-1} , relacionadas à

deformação angular das ligações O–P–O (MOHAMED SAAT; JOHAN, 2014; TIAN *et al.*, 2014), confirmando a modificação química do PVA. A diminuição da intensidade da banda de absorção localizada em 920 cm^{-1} também é um indicativo da modificação do PVA. Essa banda está relacionada ao modo vibracional *rocking* do grupo CH_2 adjacente ao carbono que contém o grupo hidroxila na estrutura do PVA. À medida que a modificação aumenta, menor é a quantidade de grupos hidroxila presentes na estrutura, diminuindo a intensidade dessa banda conforme observado no espectro. As bandas de absorção relacionadas à estrutura reticulada para o PPVA, conforme discutido por Pupkevich, Glibin e Karamanev (2013), não foram observadas por FTIR, possivelmente devido ao baixo grau de reticulação.

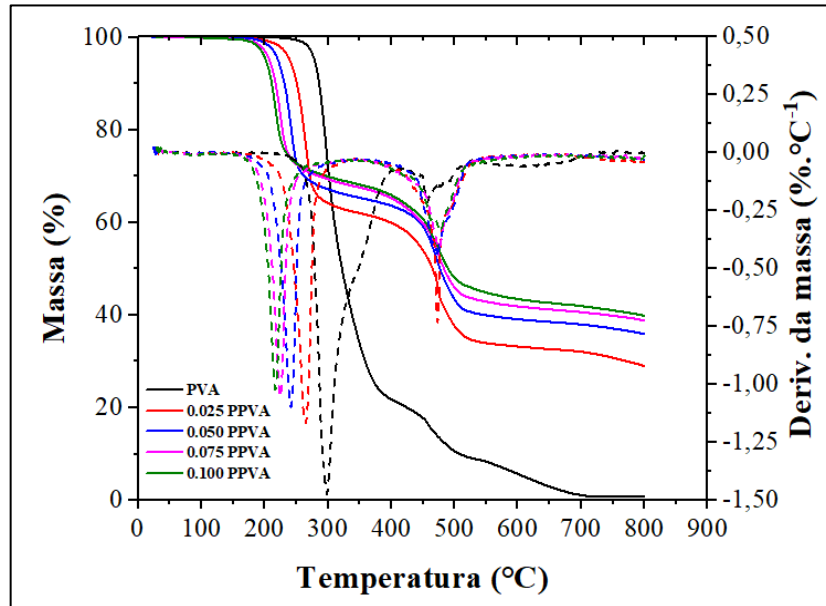
5.2.1.3 Análise termogravimétrica

Os termogramas obtidos para as amostras de PVA e PPVA são apresentados na Figura 37. Na Tabela 7 estão presentes os dados quantitativos obtidos a partir do tratamento das curvas de TGA. Para o PVA, o primeiro estágio de degradação térmica, relacionado à perda de água do polímero, inicia em $267\text{ }^\circ\text{C}$ e é responsável por uma perda de massa de aproximadamente 75%, semelhante ao reportado no estudo de Daw, Basu e Bas (2019). Já o segundo estágio de degradação inicia imediatamente após o final do primeiro estágio, aproximadamente em $410\text{ }^\circ\text{C}$, tendo seu máximo de degradação próximo a $450\text{ }^\circ\text{C}$, e está relacionado à quebra e carbonização da cadeia polimérica (DAW; BASU; DAS, 2019; GOMAA *et al.*, 2018).

Para os PPVAs, observa-se que conforme o teor de ácido adicionado aumenta, os valores de T^1_{max} se deslocam para valores menores. Isto ocorre pelo fato dos grupos fosfatos serem catalizadores para a reação de perda de água no PVA (LIN *et al.*, 2012). Também é observado menor perda de massa na primeira etapa de degradação conforme o teor de ácido adicionado aumenta, o que está relacionado à substituição dos grupos $-\text{OH}$ do PVA por grupos fosfatos. Já os valores de T^2_{max} (relacionado à quebra da cadeia polimérica) são deslocados para valores maiores de temperatura conforme o teor de ácido adicionado aumenta. Além disso, observa-se que o início do segundo evento de degradação não ocorre imediatamente após o término do primeiro, como observado no caso do PVA. Esta maior estabilidade térmica dos derivados de PPVA é um forte indicativo da presença de uma estrutura reticulada. Gomaa *et al.* (2018) reticularam PVA com ácido sulfosuccínico e os termogramas de TGA obtidos pelos autores apresentaram comportamento muito semelhante aos aqui apresentados. Os autores discutem que o deslocamento do evento de degradação referente à cadeia principal para temperaturas maiores é oriundo do aumento da estabilidade térmica causado pela reticulação do PVA. No

estudo de Guan *et al.* (2006) os autores reticularam PVA com ácido fumárico. Nos termogramas apresentados, foi igualmente observado o deslocamento do evento de degradação da cadeia polimérica para valores maiores de temperatura. Os autores discutem que esta maior estabilidade é um forte indício da presença de reticulação do polímero.

Figura 37 – Curvas de TGA das amostras de PVA e derivado.



Fonte: De autoria própria.

Tabela 7 – Dados quantitativos obtidos da análise de TGA.

| Amostra | T ¹ _{max} (°C) ^a | T ² _{max} (°C) ^b | Resíduo a 800 °C (%) |
|-------------------|---|---|----------------------|
| PVA | 299 | 450 | 0,8 |
| 0.025 PPVA | 264 | 474 | 29,0 |
| 0.050 PPVA | 242 | 477 | 35,9 |
| 0.075 PPVA | 223 | 480 | 38,8 |
| 0.100 PPVA | 216 | 482 | 39,9 |

^a Temperatura do primeiro evento máximo de degradação térmica;

^b Temperatura do segundo evento máximo de degradação térmica.

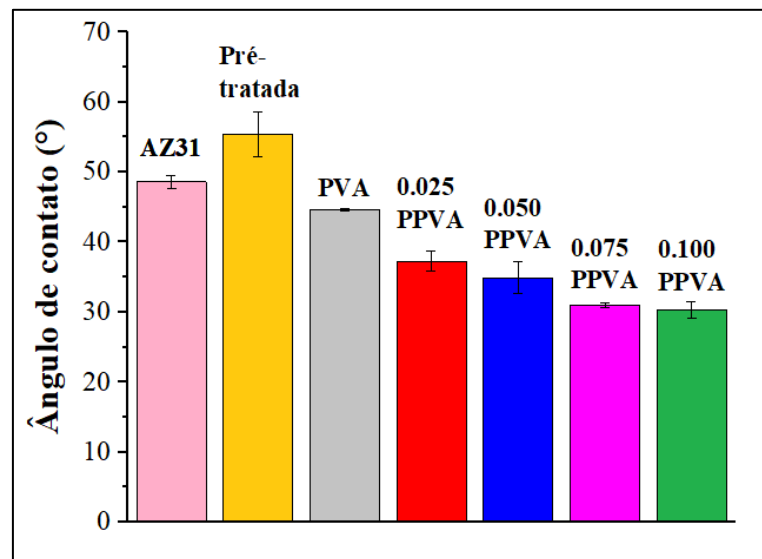
Fonte: De autoria própria.

Por fim, é observado que conforme o teor de ácido adicionado aumenta, maiores são as quantidades de resíduos gerados. Este aumento também foi evidenciado em outros estudos com PVA fosforilado (LIN *et al.*, 2012; MOHAMED SAAT; JOHAN, 2014), e corrobora com a existência de uma estrutura reticulada formada durante a etapa de secagem do filme. A reticulação de um polímero leva à formação de uma estrutura mais estável termicamente e que, ao sofrer pirólise, gera maior quantidade de resíduo em comparação à estrutura não-reticulada, onde o material é volatilizado (JIANG *et al.*, 1999).

5.2.1.4 Ângulo de contato

Os resultados do ensaio de ângulo de contato são apresentados na Figura 38. Como discutido nos resultados de ângulo de contato para a quitosana (item 5.1.1.4), o pré-tratamento da liga AZ31 com NaOH leva à diminuição do caráter hidrofílico da superfície, indicado pelo aumento dos valores de ângulo de 49 ° para 55 °. A aplicação de PVA na superfície diminui o valor de ângulo para aproximadamente 45 °, tendo em vista o comportamento hidrofílico do PVA.

Figura 38 – Resultados da medida de ângulo de contato das amostras de PVA e PPVA.



Fonte: De autoria própria.

Para os filmes de PPVA é observado que conforme o teor de ácido adicionado aumenta, valores decrescentes de ângulos são observados. Esta diminuição ocorre devido à inserção de grupos fosfatos (hidrofílicos) na estrutura do polímero (CHEN; XU, 2019). O aumento do caráter hidrofílico não contradiz a presença da estrutura reticulada, como discutido no ensaio de TGA, além de ser observada em outros estudos. Schoolaert *et al.* (2020) utilizaram ácido tânico como reticulante para o polímero poli(2-n-propil-2-oxazolona) e observaram aumento do caráter hidrofílico das nanofibras produzidas, explicado pela adição de grupos hidrofílicos na estrutura do polímero. Yang *et al.* (2011) produziram compósitos de poli(ácido láctico) e gelatina, reticulando o material com 1-etil-3-(3-dimetilaminopropil)carbodiimida e N-hidroxisuccimida, que apresentaram maior caráter hidrofílico após reticulação. Em seu estudo, Chen e Wu (2012) descrevem que o ângulo de contato depende de dois fatores: características

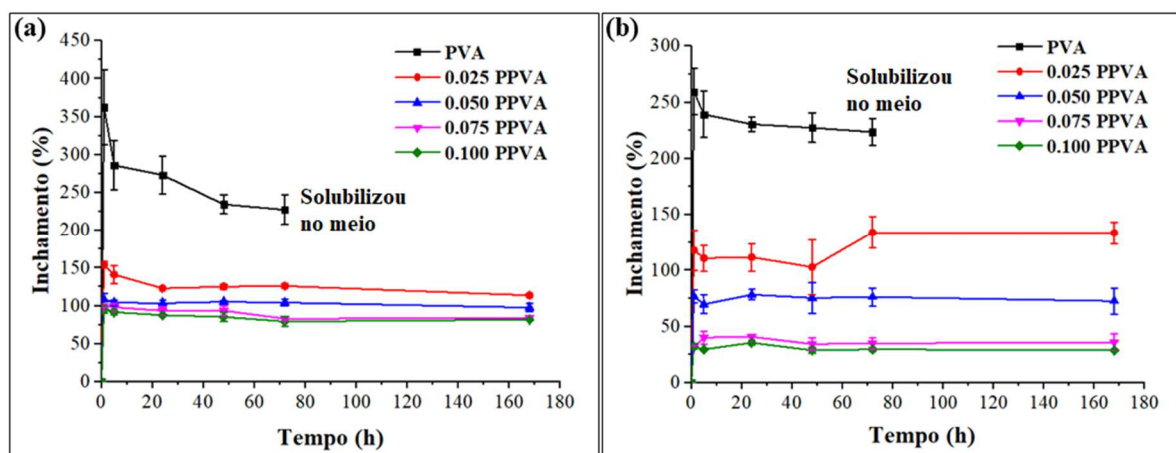
hidrofílicas do material obtido e do seu grau de reticulação. Os autores discutem que a reticulação causa aproximação entre as cadeias poliméricas e diminui a penetração de água no filme (o tornando mais hidrofóbico). Porém, caso a estrutura do reticulante apresente grupo hidrofílicos, um equilíbrio entre hidrofobicidade e hidrofiliicidade ocorre.

Por fim, para todas as amostras de PPVA foram observados ângulos de contato inferiores a 80 °. Similar ao discutido para os derivados de quitosana, estes valores de ângulo são desejáveis para aplicações biomédicas.

5.2.1.5 Inchamento dos filmes de PVA e derivado nas soluções

Os resultados do ensaio de inchamento das amostras são apresentados na Figura 39. Para o PVA, é possível observar os maiores valores de inchamento em ambas as soluções dentre todas as amostras, próximo a 370% em solução de NaCl e 250% em solução de Hank. Ao longo do tempo de análise, também é possível observar a diminuição do inchamento, o que se deve à solubilização do polímero nas soluções. Em ambos os meios, o polímero completamente se solubilizou após 72 h de imersão, tornando clara a ineficiência do polímero não-modificado para a aplicação como revestimento anticorrosivo.

Figura 39 – Inchamento das amostras em função do tempo de imersão nas soluções de (a) NaCl e (b) de Hank.



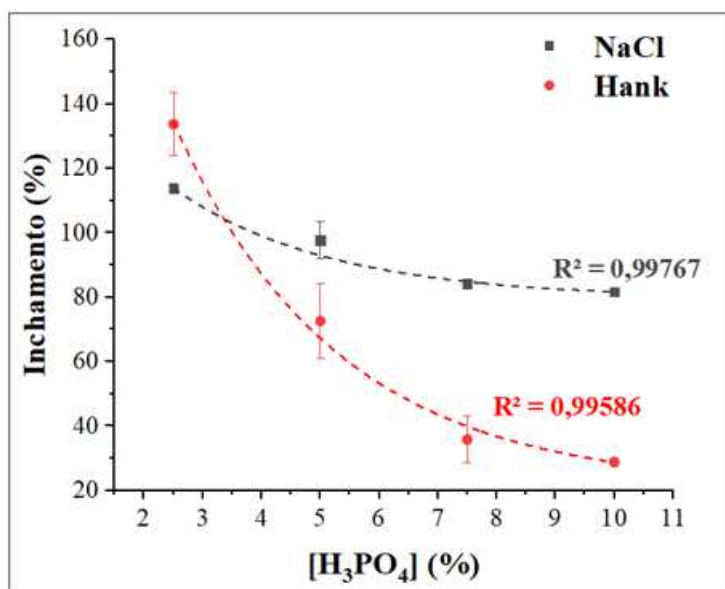
Fonte: De autoria própria.

Já para os filmes de PPVA, foi observado que estes não se solubilizaram ao longo do tempo de análise. Os derivados atingiram o inchamento de equilíbrio rapidamente, apresentando valores, em solução de NaCl, abaixo de 150% para a amostra 0.075 PPVA, e, aproximadamente, 100% para o derivado 0.100 PPVA. Em solução de Hank, pouca diferença

de comportamento foi observada, sendo observado valores relativamente menores de inchamento, tendo os derivados 0.075 PPVA e 0.100 PPVA apresentado valores inferiores a 50%.

A diminuição do inchamento observada para as amostras está relacionada ao aumento do teor de ácido adicionado nos filmes produzidos, como pode ser observado na Figura 40, e indica fortemente a presença de reticulação, o que não foi evidenciado na análise de FTIR, mas igualmente é indicado na análise de TGA. Para um teor de ácido superior, maior grau de reticulação é esperado, e, como discutido em alguns estudos, promove a redução da absorção de água. Por exemplo, Rudra, Kumar e Kundu (2015) utilizaram glutaraldeído para reticular membranas de PVA. Os autores observaram redução de absorção de água de aproximadamente 350% entre a amostra com menor grau de reticulação e a de maior. Eles discutem que o aumento da reticulação é responsável por maior resistência mecânica e reduções do volume livre e permeabilidade à água. Gomaa *et al.* (2018) propuseram um PVA reticulado com ácido succínico e observaram redução da absorção de água próxima a 80% para a amostra reticulada em maior grau. Eles também atribuem o resultado ao aumento do grau de reticulação.

Figura 40 – Influência do teor de ácido fosfórico no grau de inchamento das amostras.

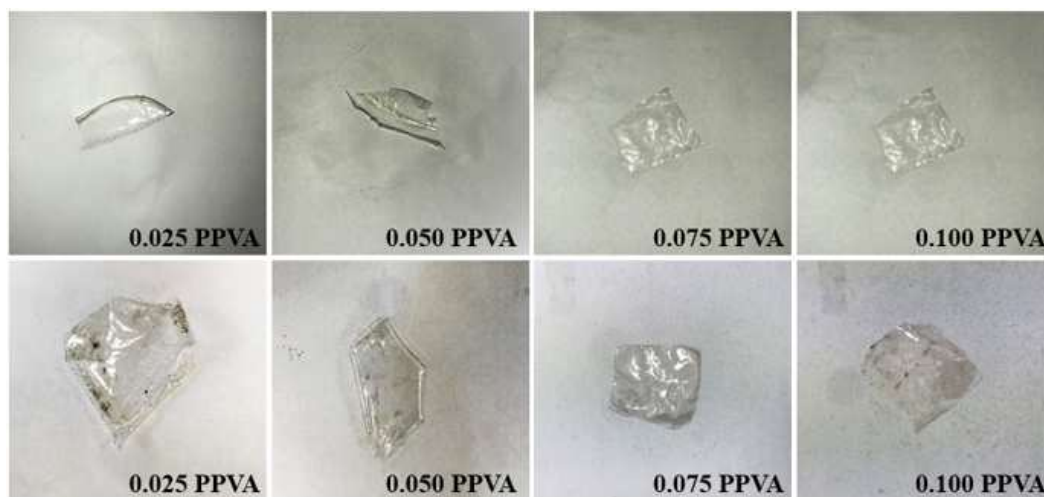


Fonte: De autoria própria.

A fim de verificar quanto tempo as amostras de filmes de PPVA ainda poderiam durar nas soluções sem serem solubilizadas, uma amostra de cada formulação foi imersa nas soluções eletrolíticas por 9 meses. Conforme se observa na Figura 41, as amostras de PPVA se mantiveram insolúveis durante os 9 meses de imersão, evidenciando que a modificação do PVA

com o ácido fosfórico torna o polímero insolúvel nas soluções estudadas. Os filmes de PVA solubilizaram completamente após 3 dias imersos. Além disso, o resultado sugere que os filmes de PPVA poderiam ficar ainda mais tempo imersos nas soluções, mostrando que o problema de solubilidade do PVA para a produção de revestimentos anticorrosivos foi reduzido.

Figura 41 – Amostras de PPVA após 9 meses de imersão em soluções de NaCl (linha superior) e de Hank (linha inferior).



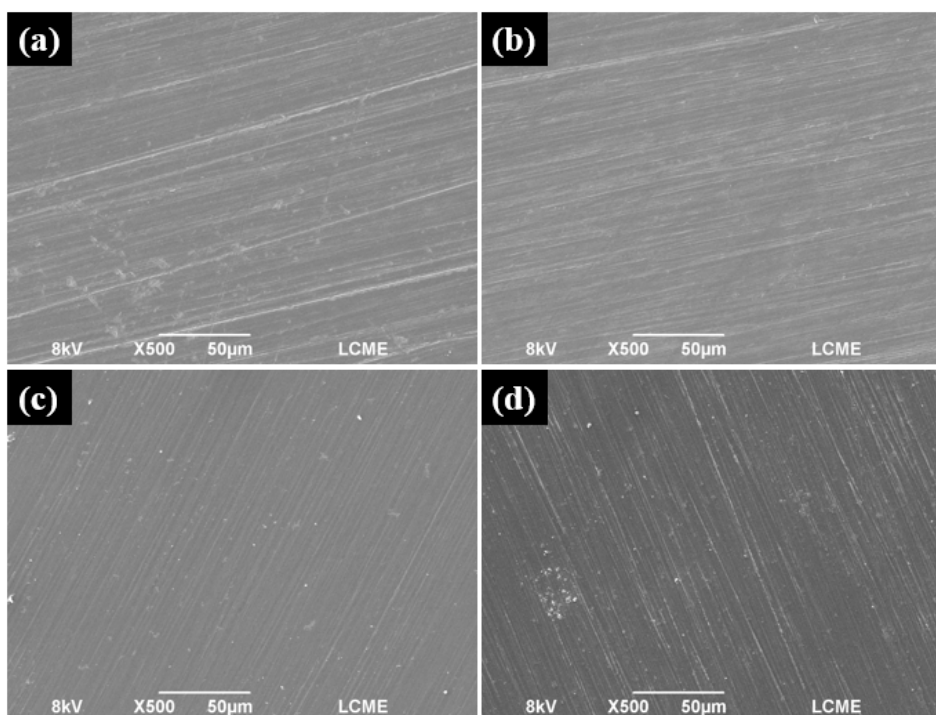
Fonte: De autoria própria.

5.2.2 Caracterização dos revestimentos de PPVA

5.2.2.1 Morfologia dos revestimentos de PVA e derivado

Na Figura 42 são apresentadas as imagens das superfícies da liga AZ31 não-tratada, pré-tratada, revestida com PVA não-modificado (preparado apenas para a análise superficial para fins de comparação) e de um revestimento de 0.100 PPVA (representativo de todas as amostras de PPVA), obtidas por SEM. A característica mais clara é que todos os revestimentos são densos, ou seja, não são observados poros superficiais. Adicionalmente, é possível observar que a fosforilação do PVA não influenciou significativamente a morfologia da superfície dos revestimentos.

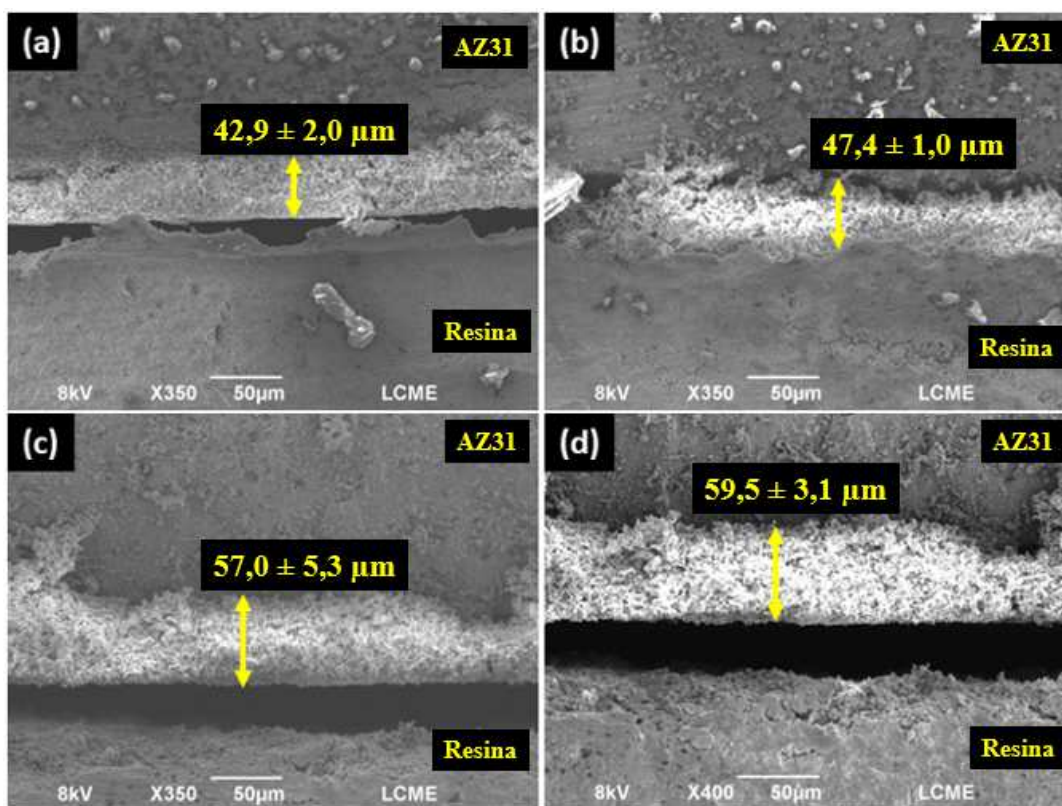
Figura 42 – Imagens de SEM representativas das superfícies das amostras (a) AZ31, (b) pré-tratada, (c) revestida com PVA e (d) revestida com o derivado 0.100 PPVA.



Fonte: De autoria própria.

Na Figura 43 são apresentadas as seções transversais representativas para cada revestimento de PPVA. É interessante observar que, apesar das seções transversais porosas, a superfície revelou-se densa (Figura 42). Este fato possivelmente está relacionado ao processo de secagem. Como os revestimentos foram secos em estufa, a superfície estava sempre mantida em contato com a atmosfera aquecida, evaporando o solvente por primeiro, formando uma camada mais fina e compacta na superfície. Como consequência, a parte interior do revestimento formou uma estrutura mais porosa devido aos gases aprisionados. Essa estrutura composta (camada densa seguida de estrutura porosa) é comum em revestimentos preparados pelo processo de moldagem por separação de fases induzida por não-solvente, promovendo camadas com diferentes funcionalidades (DONG *et al.*, 2021).

Figura 43 – Seção transversal representativa das amostras (a) 0.025 PPVA, (b) 0.050 PPVA, (c) 0.075 PPVA e (d) 0.100 PPVA.



Fonte: De autoria própria.

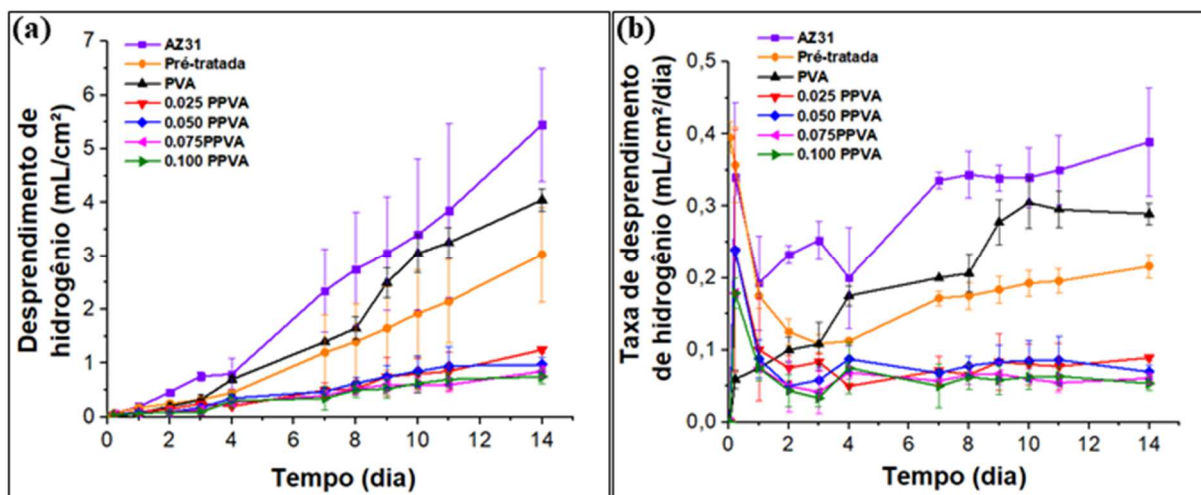
Nota-se também que os valores médios de espessura aumentaram conforme o teor de adição de ácido aumentou. Este é um resultado esperado, pois a adição de ácido aumenta a densidade de reticulação e, conseqüentemente, resulta em soluções de maiores viscosidades.

5.2.2.2 Desprendimento de hidrogênio

Na Figura 44 são apresentados os resultados de desprendimento de hidrogênio e de taxa de desprendimento de hidrogênio para as amostras revestidas com PVA e PPVA em solução de Hank. Para a amostra pré-tratada e para todas as revestidas é possível observar a diminuição do volume de hidrogênio desprendido durante o ensaio em comparação à amostra não-revestida. Similar ao discutido para a quitosana (item 5.1.2.2), este volume menor está relacionado ao recobrimento da superfície, aumentando a resistência contra a corrosão (ZHENG; HU; YANG, 2017). No entanto, é visto que a aplicação do PVA como revestimento não é eficiente após 4 dias, visto que após este tempo de imersão o volume de hidrogênio gerado alcança valores próximos ao da liga não-revestida, em torno de 4 mL em 14 dias de imersão. Este aumento é

devido à solubilização do PVA próximo ao terceiro dia de imersão, como pode ser visto no ensaio de inchamento (item 5.2.1.4).

Figura 44 – Desprendimento de hidrogênio (a) e taxa de desprendimento de hidrogênio (b) das amostras revestidas com os filmes de PVA e PPVA.



Fonte: De autoria própria.

Já para todos os derivados, volumes próximos e inferiores a 1 mL foram observados após 14 dias de imersão, indicando uma proteção oferecida. Isto pode ser confirmado observando a taxa de liberação ao longo do tempo para estas amostras. Inicialmente a taxa é crescente devido aos processos corrosivos na superfície da liga, mantendo-se constante conforme produtos de corrosão se formam e tapam os poros gerados no revestimento. Com o tempo de imersão, os produtos de corrosão se densificam e auxiliam na proteção contra a corrosão oferecida pelo revestimento (ZHENG; HU; YANG, 2017). No caso da amostra revestida com PVA, liga não-revestida e a pré-tratada, observa-se taxa crescentes, indicando pouca eficiência de proteção. Por fim, tendo como base o valor referência proposto por Song (2007), observa-se que as amostras 0.075 PPVA e 0.100 PPVA foram as que ficaram mais próximas de $0,01 \text{ mL}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{dia}^{-1}$, sugerindo um potencial para aplicações biomédicas.

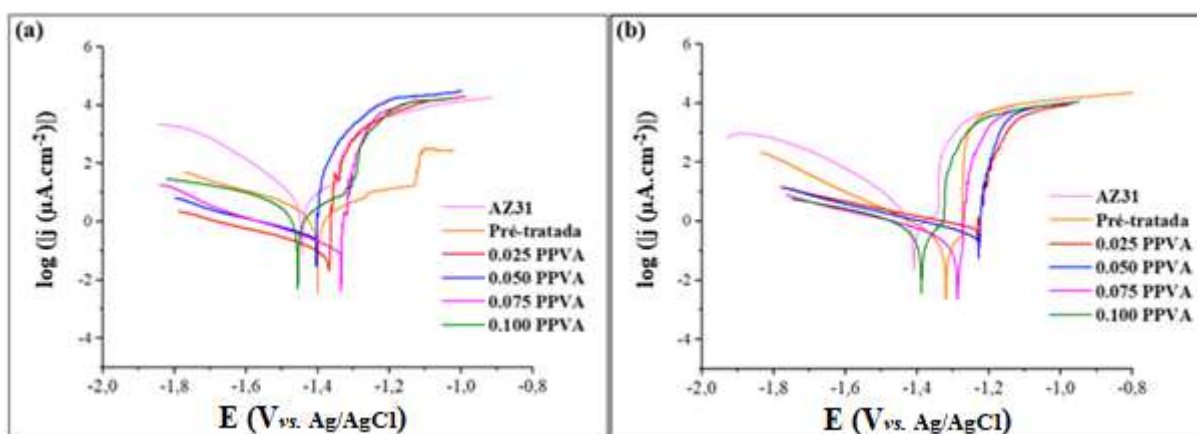
5.2.2.3 Polarização potenciodinâmica

Na Figura 45 são apresentadas as curvas representativas de polarização das amostras revestidas com PPVA em soluções de NaCl e de Hank, e na Tabela 8 os dados quantitativos obtidos a partir do tratamento de dados do ensaio. Amostras revestidas com PVA não-

modificado não foram avaliadas eletroquimicamente tendo em vista a solubilidade do polímero nas soluções estudadas.

Foi observado que não há uma tendência de aumento ou redução nos valores de E_{corr} entre as amostras de PPVA, indicando que não há influência bem definida na termodinâmica do sistema pela adição dos revestimentos. Contudo, variações de E_{corr} para valores mais positivos foram observadas para as amostras imersas em solução de Hank quando comparadas à amostra não-tratada, indicando uma possível tendência menor do sistema para reações de oxidação.

Figura 45 – Curvas de polarização representativas das amostras revestidas com PPVA em soluções de (a) NaCl e (b) Hank.



Fonte: De autoria própria.

Novamente é observado que a aplicação dos revestimentos atua na polarização catódica das amostras, evidenciado pelo deslocamento dos ramos catódicos (região à direita do E_{corr}) para valores menores de densidade de corrente. Conforme os dados apresentados na Tabela 8, é possível ver que os valores de β_c , em ambas as soluções, é sempre maior que o da liga não-revestida. Isto indica uma cinética de reação catódica mais lenta, tendo em vista que valores maiores de β_c indicam menor potencial da superfície catódica do metal, tornando necessário maior valor de sobrepotencial aplicado a fim de promover as reações catódicas (GE; ISGOR, 2007; ZENG; LI, 2015). Por sua vez, o desprendimento de hidrogênio, que pode levar à degradação do revestimento, também é reduzido, corroborando com o observado no ensaio de desprendimento de hidrogênio (item 5.2.2.2).

Referente ao ramo anódico (região à esquerda do E_{corr}), observa-se que muitas amostras revestidas não possuíram uma boa resposta frente à polarização anódica, em ambas as soluções. Praticamente em todas as amostras foi observada a ausência de E_{quebra} definidos, levando ao aumento rápido da densidade de corrente logo após o sistema atingir o E_{corr} de cada amostra.

Nestes casos, acredita-se que o E_{quebra} ocorre muito próximo ao E_{corr} , o que indica baixa resistência dos revestimentos frente às fortes polarizações anódicas (CALABRESE *et al.*, 2014). Além disso, é observado que a aplicação dos revestimentos elimina a região passiva presente na amostra não-revestida e pré-tratada, possivelmente devido à característica fortemente ácida dos revestimentos. As exceções sobre a estabilidade dos revestimentos foram observadas para as amostras revestidas com o derivado 0.100 PPVA (em solução NaCl) e para as revestidas com 0.075 PPVA e 0.100 PPVA (em solução de Hank), onde a presença de E_{quebra} indica estabilidade superior destes revestimentos frente aos demais. Esta maior estabilidade é diretamente relacionada com o aumento da densidade de reticulação destes filmes (POZZO *et al.*, 2018), causada pelo maior teor de ácido adicionado.

Conforme os dados apresentados na Tabela 8, é observado que não há uma tendência definida nos valores de j_{corr} em ambas as soluções. Isto indica que este parâmetro é facilmente influenciado pelos parâmetros do sistema, onde a reticulação e o caráter ácido dos revestimentos têm um papel importante no balanço de propriedades protetoras. Apesar disso, mesmo os valores não apresentando um comportamento bem definido, observa-se que, de forma geral, eles são inferiores ao da liga não-revestida (em ambas as soluções) e somente pré-tratada (em solução de NaCl). Esta redução provavelmente está relacionada à maior espessura dos revestimentos, como observado nas imagens de SEM das seções transversais (Figura 43). A diminuição de j_{corr} é igualmente resultado do aumento da resistência contra a polarização catódica das amostras, tornando a cinética da reação mais lenta. Com isso, pode-se observar que embora muitos dos revestimentos de PPVA tenham baixa resistência contra a polarização anódica, a estabilidade da região catódica confere maior resistência contra a corrosão para as amostras. De fato, estudos publicados pelo grupo do pesquisador Birbilis têm sugerido que o comportamento corrosivo das ligas de magnésio é melhor descrito pelo ramo catódico da curva de polarização, já que ela está relacionada ao desprendimento de hidrogênio, que por sua vez pode deixar expostas regiões que se tornarão anódicas (BIRBILIS, 2015; LIU *et al.*, 2016, 2017).

Tabela 8 – Dados quantitativos obtidos da análise de polarização para as amostras de revestidas com PPVA.

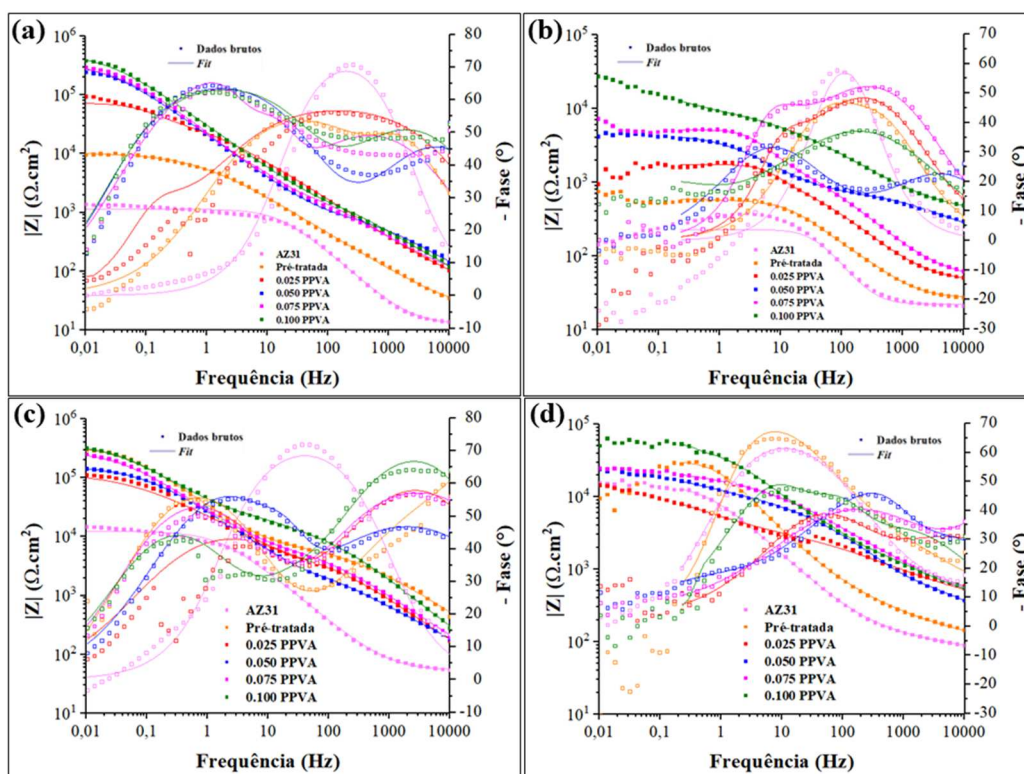
| Amostra | 3,5% NaCl | | | Hank | | |
|---------------|--------------------|---|-------------------------------------|--------------------|---|-------------------------------------|
| | E_{corr} (mV) | j_{corr} ($\mu A \cdot cm^{-2}$) | β_c (mV $\cdot dec^{-1}$) | E_{corr} (mV) | j_{corr} ($\mu A \cdot cm^{-2}$) | β_c (mV $\cdot dec^{-1}$) |
| AZ31 | -1414 \pm 34 | 4,813 \pm 2,023 | 160 \pm 7 | -1418 \pm 3 | 4,734 \pm 0,122 | 130 \pm 6 |
| Pré-tratada | -1401 \pm 25 | 2,330 \pm 1,455 | 251 \pm 65 | -1350 \pm 35 | 0,449 \pm 0,124 | 171 \pm 45 |
| 0.025 PPVA | -1387 \pm 29 | 0,127 \pm 0,009 | 306 \pm 42 | -1277 \pm 12 | 1,015 \pm 0,112 | 155 \pm 42 |
| 0.050 PPVA | -1387 \pm 28 | 0,282 \pm 0,089 | 314 \pm 22 | -1237 \pm 4 | 0,499 \pm 0,107 | 160 \pm 20 |
| 0.075 PPVA | -1385 \pm 55 | 0,258 \pm 0,154 | 263 \pm 6 | -1258 \pm 22 | 0,328 \pm 0,079 | 153 \pm 3 |
| 0.100 PPVA | -1426 \pm 31 | 0,880 \pm 0,052 | 292 \pm 2 | -1405 \pm 41 | 0,449 \pm 0,119 | 154 \pm 11 |

Fonte: De autoria própria.

5.2.2.4 Espectroscopia de impedância eletroquímica

Na Figura 46 são apresentados os diagramas de Bode representativos das amostras revestidas com os derivados de PVA em 30 min e 14 dias de imersão em soluções de NaCl e de Hank. Os demais diagramas referentes aos tempos de imersão de 24 h, 48 h, 72 h e 7 dias podem ser verificados no Apêndice C deste trabalho. Os resultados indicam que há pouca influência da solução no desempenho protetor dos derivados nos primeiros momentos de imersão, tendo em vista que os valores de $|Z|_{max}$ das amostras revestidas são bastante semelhantes em ambas as soluções. De forma geral, para ambas as soluções, nas amostras revestidas com os derivados de PPVA os valores de $|Z|_{max}$ aumentam com a quantidade de H_3PO_4 adicionado alcançando valores na ordem de $10^{5,5} \Omega \cdot cm^2$ para as amostras revestidas com o derivado 0.100 PPVA. Valores de $|Z|_{max}$ nesta ordem indicam que o revestimento não está isento de defeitos, conforme observado nas imagens das seções transversais obtidas por SEM (Figura 43).

Figura 46 – Diagramas de Bode representativos das amostras revestidas com o derivados de PPVA imersas durante 30 min (à esquerda) e 14 dias (à direita) em soluções de (a,b) NaCl e (c,d) de Hank.



Fonte: De autoria própria.

Já após 14 dias de imersão, as diferenças entre soluções tornaram-se mais evidentes. Em solução de NaCl, as amostras revestidas com os derivados 0.050 PPVA e 0.075 PPVA apresentaram impedâncias próximas a $10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$, e $10^{4.5} \Omega \cdot \text{cm}^2$ para a amostra revestida com 0.100 PPVA. Já em solução de Hank, amostras revestidas com os derivados 0.050 PPVA e 0.075 PPVA apresentaram impedâncias próximas a $10^{4.3} \Omega \cdot \text{cm}^2$, e $10^{4.9} \Omega \cdot \text{cm}^2$ para a amostra revestida com 0.100 PPVA. A maior resistência contra corrosão em solução de Hank pode estar relacionada à menor concentração de íons Cl^- na solução. O íon cloreto acelera a taxa de corrosão do magnésio devido à reação com a camada de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ e formando o produto solúvel MgCl_2 , diminuindo a eficiência protetora (AMBAT; AUNG; ZHOU, 2000; DHANAPAL; RAJENDRA BOOPATHY; BALASUBRAMANIAN, 2012). Por fim, foi observado que somente a amostra revestida com o derivado 0.100 PPVA apresentou $|Z|_{\text{max}}$ superior à da amostra pré-tratada em ambas as soluções. A proteção oferecida à liga é devido à maior espessura do revestimento e também ao maior grau de reticulação.

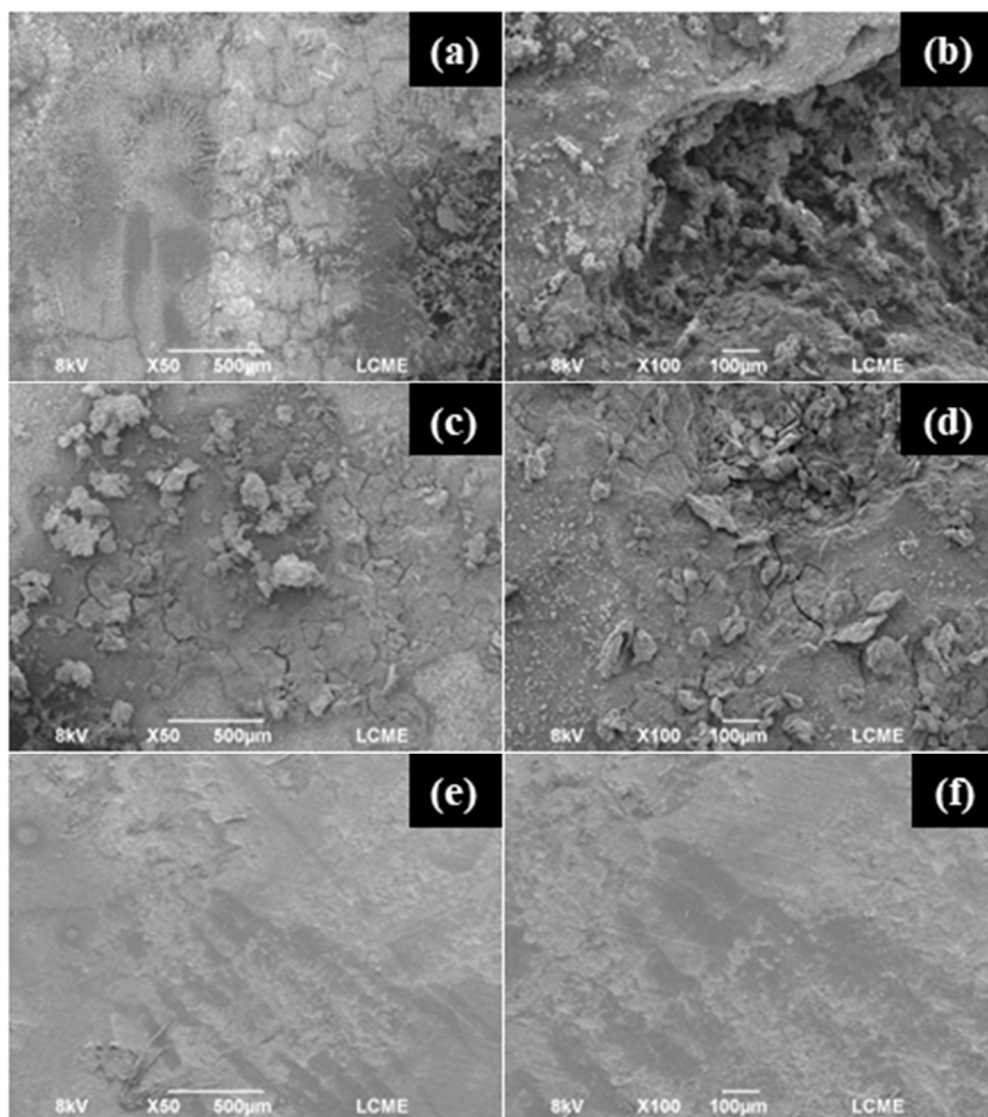
Novamente é observada a estabilidade da amostra pré-tratada em solução de Hank, pois esta apresenta valor de $|Z|_{\max}$ superior à quase todas as amostras de derivados (Figura 46d), também observada no ensaio de polarização. Isso indica que o uso de PPVA como revestimento anticorrosivo em solução de Hank pode não ser uma boa escolha, como sugerido no ensaio de polarização.

A análise dos ângulos de fase também forneceu resultados interessantes. Em 30 min de imersão, em ambas as soluções, todas as amostras revestidas com os derivados de PPVA apresentaram duas constantes de fases bem definidas. Além disso, observa-se que ângulos que se estendem por uma faixa ampla de frequências, indicando um comportamento capacitivo mais pronunciado, que se caracteriza pelo armazenamento da energia elétrica. Ao contrário do observado para muitos dos derivados de quitosana produzidos, após 14 dias de imersão, ainda se observa duas constantes de tempo definidas para todas as amostras revestidas com os derivados de PPVA, indicando que mesmo após o longo período de imersão os revestimentos ainda atuam como barreira para a passagem de eletrólito.

Nas Figuras 47 e 48 são apresentadas as imagens de SEM das superfícies das amostras de PPVA após 14 dias de imersão nas soluções de NaCl e Hank, respectivamente. Como discutido a partir das Figuras 28 e 29 (tópico 5.1.2.4), a liga não-revestida é fortemente corroída quando exposta às soluções eletrolíticas, resultado da baixa resistência contra a corrosão do magnésio. Com o pré-tratamento, a superfície da liga se mostra igualmente afetada em solução de NaCl e menos afetada em solução de Hank, devido à maior estabilidade da camada de $Mg(OH)_2$ em solução de menor concentração de íons Cl^- .

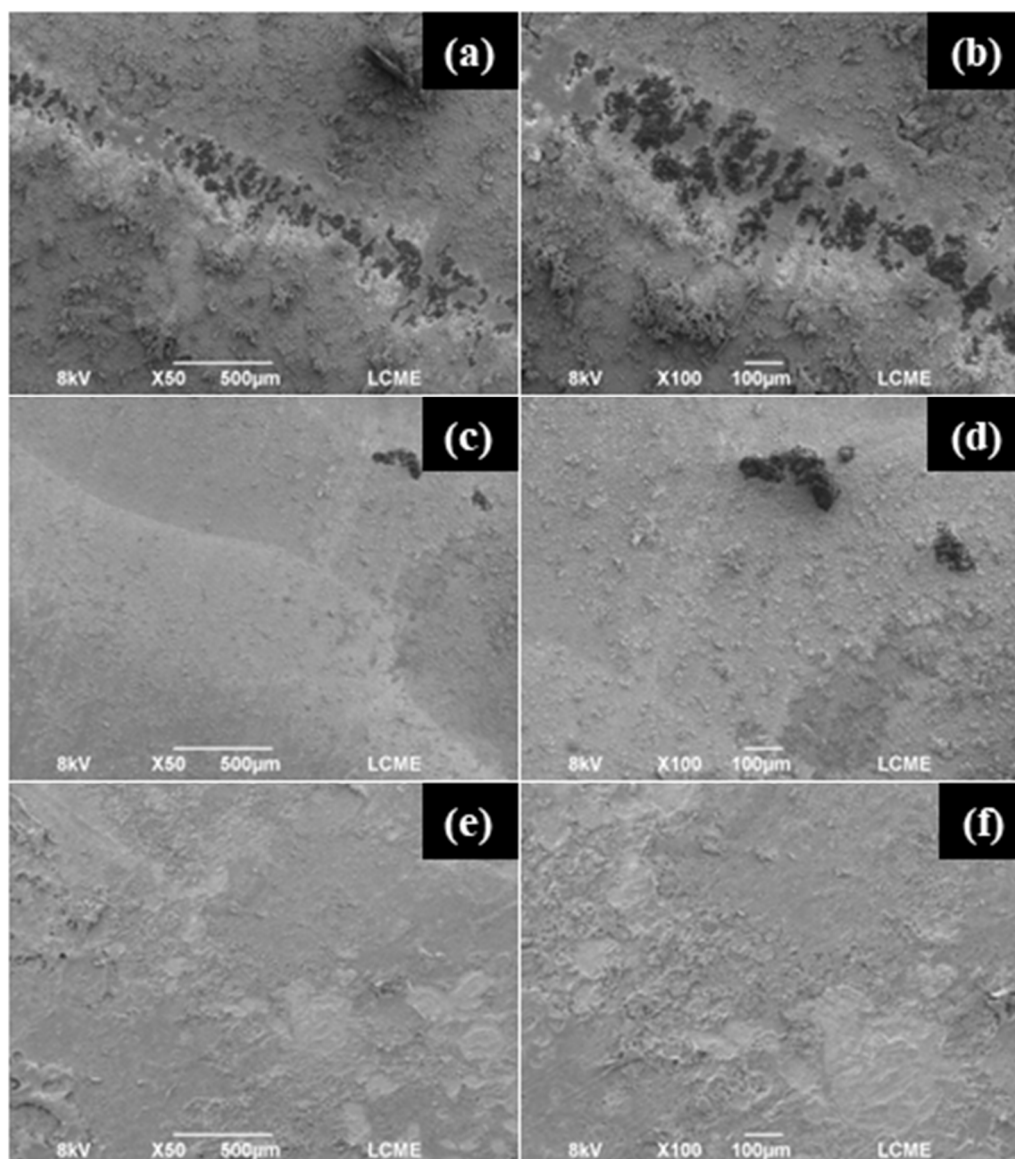
Com o recobrimento da superfície com o derivado 0.100 PPVA em solução de NaCl (Figura 47e,f), é observada menor quantidade de produtos de corrosão formado sobre a superfície, indicando que os processos corrosivos foram mitigados com a aplicação do revestimento. Em solução de Hank (Figura 48e,f), observa-se que a superfície da liga é bastante irregular e conta com a presença de produtos de corrosão. Além disso, possui uma morfologia levemente similar à da amostra pré-tratada (Figura 48d), corroborando com os ensaios eletroquímicos neste meio.

Figura 47 – SEM das superfícies das amostras (a, b) AZ31, (c, d) pré-tratada e (e, f) revestida com derivado 0.100 PPVA após 14 dias de imersão em solução de NaCl.



Fonte: De autoria própria.

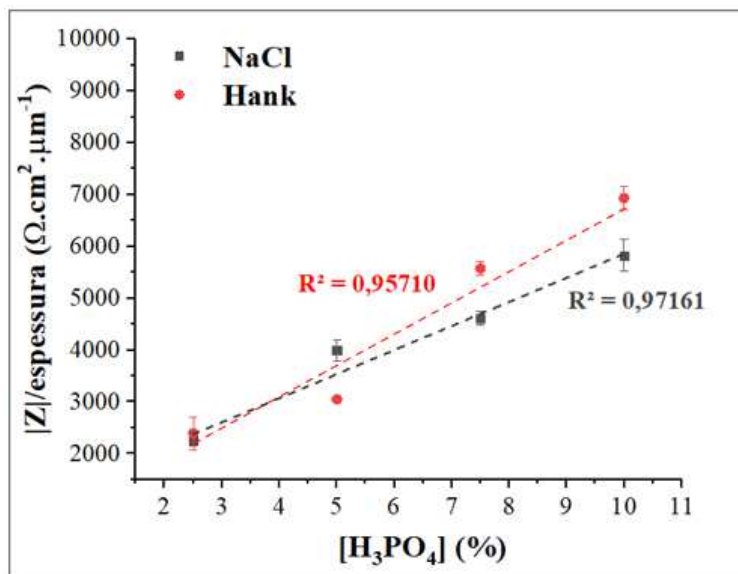
Figura 48 – SEM das superfícies das amostras (a, b) AZ31, (c, d) pré-tratada e (e, f) revestida com derivado 0.100 PPVA após 14 dias de imersão em solução de Hank.



Fonte: De autoria própria.

Além disso, foi buscada a existência de uma relação entre o teor de ácido adicionado com o aumento de $|Z|_{\max}$ em 30 min de imersão nas amostras, tendo em vista que $|Z|_{\max}$ aumentou nas amostras revestidas com os derivados de maior teor de ácido adicionado. Para evitar influências das diferentes espessuras dos revestimentos, uma normalização de $|Z|_{\max}$ em função da espessura foi realizada. Na Figura 49 é possível observar que a razão $|Z|_{\max}/\text{espessura}$ aumenta com a concentração de ácido seguindo uma tendência linear, indicando que uma proporcionalidade entre estes dois parâmetros pode existir no sistema estudado.

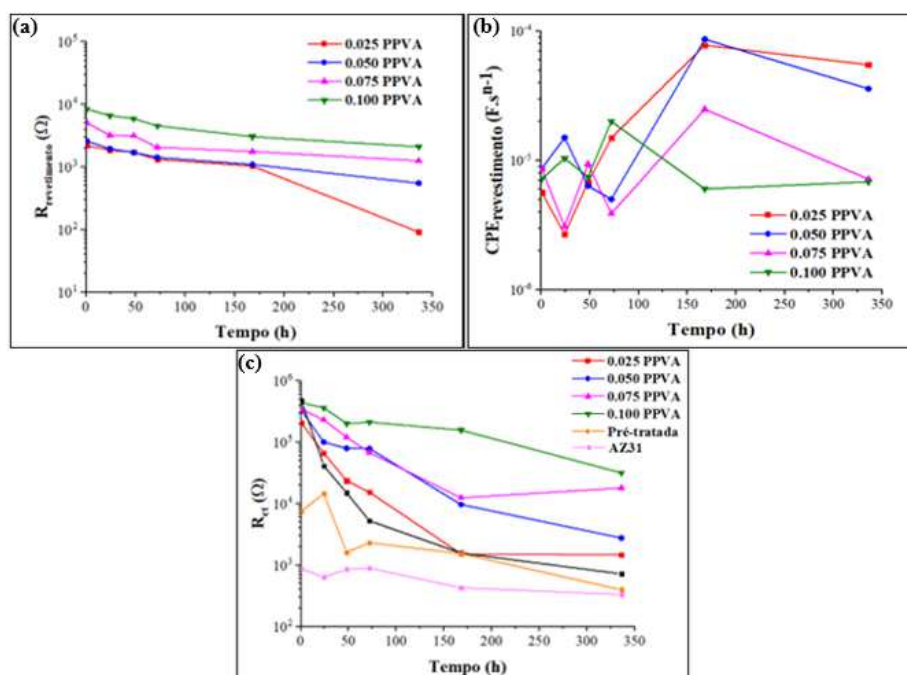
Figura 49 – Relação entre $|Z|$ normalizado com o teor de ácido adicionado.



Fonte: De autoria própria.

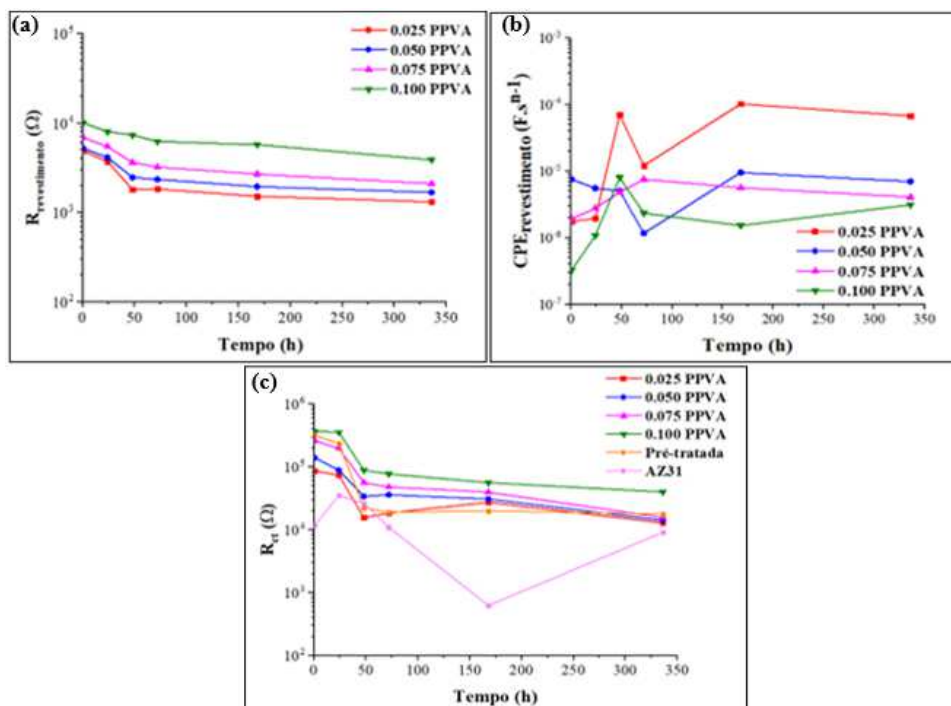
Nas Figuras 50 e 51 são apresentados o comportamento de $R_{\text{revestimento}}$, $\text{CPE}_{\text{revestimento}}$ e R_{ct} das amostras revestidas com os derivados de PPVA imersas em solução de NaCl e de Hank, respectivamente. Os *fits* dos circuitos foram realizados utilizando os circuitos equivalentes apresentados na Figura 30, sob as mesmas condições descritas para os revestimentos de quitosana e derivados.

Figura 50 – Influência do tempo de imersão em solução de NaCl sobre (a) $R_{\text{revestimento}}$, (b) $\text{CPE}_{\text{revestimento}}$ e (c) R_{ct} .



Fonte: De autoria própria.

Figura 51 – Influência do tempo de imersão em solução de Hank sobre (a) $R_{\text{revestimento}}$, (b) $CPE_{\text{revestimento}}$ e (c) R_{ct} .



Fonte: De autoria própria.

Pode-se observar, a partir das Figuras 50 e 51, que os valores de $R_{\text{revestimento}}$ e R_{ct} de todas as amostras revestidas com os derivados de PPVA diminuíram com o tempo de imersão, e que valores maiores de resistência são observados conforme o teor de ácido adicionado aumentou. As maiores resistências são relacionadas ao grau de reticulação superior destes revestimentos, conforme também discutido nos ensaios de inchamento, ângulo de contato e polarização, tornando os revestimentos mais estáveis e dificultando a penetração do eletrólito pelos poros. Também é possível observar valores crescentes de $CPE_{\text{revestimento}}$ para as amostras 0.025 PPVA e 0.050 PPVA, o que é causado pelo aumento da passagem do eletrólito pelos poros do revestimento, comportamento semelhante ao observado nos revestimentos de derivados de quitosana com menor grau de modificação. No entanto, menores variações neste parâmetro foram observadas para as amostras 0.075 PPVA e 0.100 PPVA, indicando menor penetração de eletrólito nestes revestimentos. Em ambas as soluções, valores superiores de R_{ct} foram obtidos para a amostra de 0.100 PPVA, indicando melhor resistência à corrosão. Também se observa que, em solução de Hank, os valores de R_{ct} da amostra pré-tratada são superiores à quase todas as amostras revestidas com PPVA, reforçando o observado no ensaio de polarização e nos valores de $|Z|_{\text{max}}$.

5.2.3 Conclusões parciais sobre o derivado de PVA

A modificação do PVA com diferentes quantidades de ácido fosfórico foi confirmada pela formação de ligações C-O-P, além de ter tornado o derivado insolúvel nas soluções eletrolíticas estudadas durante 9 meses. A insolubilidade está relacionada à existência de estrutura reticulada do PPVA causada pela adição de ácido fosfórico, e, conseqüentemente, quanto maior o teor de ácido adicionado, maior o grau de reticulação dos filmes. A modificação do PVA tornou os filmes mais hidrofílicos, tendo em vista o comportamento polar dos grupos fosfato. Além disso, a funcionalização do polímero foi responsável por propriedades de barreira superior dos filmes, evidenciada pela diminuição do inchamento em ambas as soluções. Também foi observada possibilidade de relacionar o grau de inchamento com o teor de ácido adicionado.

Do ensaio de polarização, pode-se observar que somente a amostra 0.100 PPVA apresentou comportamento satisfatório frente à polarização anódica em ambas as soluções. No entanto, esta amostra não foi a de melhor desempenho em relação à redução de j_{corr} . Nos ensaios de EIS, a amostra 0.100 PPVA foi a que apresentou maiores valores de $|Z|$ em 30 min e 14 dias de imersão nas soluções em ambas as soluções. Além disso, a resistência do revestimento ($R_{\text{revestimento}}$) foi superior para esta amostra, como se pode observar a partir do *fit* realizado. Além disso, em solução de Hank foi observado que somente esta amostra apresentou $|Z|$ superior à da amostra pré-tratada, indicando característica protetora superior.

A partir dos resultados obtidos para o PPVA, observou-se que a maioria das amostras não apresentou um desempenho protetor eficaz. Em solução de Hank, devido à já elevada característica protetora da camada e conversão, o PPVA possivelmente não seja uma boa alternativa de proteção contra a corrosão, apesar do desempenho levemente superior da amostra revestida com o derivado 0.100 PPVA. Por este motivo, e levando em consideração o comportamento anticorrosivo em ambas as soluções, somente as amostras revestidas com este derivado apresentaram resultados satisfatórios.

5.3 VIABILIDADE INDUSTRIAL E TECNOLÓGICA DOS REVESTIMENTOS DE MELHOR DESEMPENHO

O magnésio apresenta uma ampla faixa de aplicações, desde a caixa de transmissão e volante de veículos, dutos superiores em aviões, até a produção de implantes temporários (KERONITE, 2021; O'SHAUGHNESSY, 2023; SYNTELLIX, [s. d.]). Todas essas aplicações utilizam métodos anticorrosivos eficientes para o magnésio, e tornam viável sua aplicação. A indústria utiliza de diversas formas de proteção para o magnésio, que podem ser divididos em camadas de conversão e aplicação de revestimentos orgânicos (O'SHAUGHNESSY, 2023). Porém, poucos detalhes são fornecidos sobre como é feito o tratamento da peça finalizada, dificultando comparações.

A partir dos resultados obtidos neste trabalho de doutorado, foi concluído que os derivados que apresentaram melhor desempenho protetor foram os derivados 100V (dentre as modificações de quitosana) e 0.100 PPVA (dentre os filmes de PVA modificado). A metodologia de produção e aplicação para ambos é relativamente simples e não conta com reagentes de elevada toxicidade. Além disso, foi evidenciada a possibilidade de produzir revestimentos poliméricos anticorrosivos utilizando água como solvente, um diferencial neste campo de pesquisa e que visa minimizar a quantidade de compostos orgânicos voláteis (VOCs) liberados durante o processo (ECYCLE, [s. d.]). Estas características são de interesse para as indústrias que buscam utilizar do magnésio em diferentes aplicações e que visam cada vez mais atender aos conceitos da química verde.

Na Tabela 9 são apresentados resultados de proteção contra a corrosão observados em estudos contendo alguns métodos e materiais utilizados na indústria. Observa-se que os valores de $|Z|$ inicial das amostras de melhor desempenho propostas neste trabalho são comparáveis aos resultados de métodos considerados os mais utilizados na indústria para a proteção do magnésio contra a corrosão. Em um primeiro momento, levando em conta somente os resultados de resistência contra a corrosão, são propostas algumas aplicações para estes derivados produzidos.

Os resultados em solução de 3,5% NaCl indicaram que ambos os revestimentos apresentam comportamentos comparáveis a outros métodos utilizados industrialmente. Porém, a utilização deles como único elemento de um revestimento não se mostra promissora, tendo em vista que os resultados indicam que, mesmo com as propriedades de barreira melhoradas, os revestimentos ainda possuem absorção de água considerável. O uso como *top-coatings* também não é indicado devido à baixa dureza da quitosana e do PVA. Porém, aplicação como

primer deve ser investigada. *Primers* são camadas aplicadas na superfície metálica a fim de se aumentar a aderência metal/revestimento posterior (Figura 52). A espessura dos revestimentos (20 μm para o 100V e 60 μm para o 0.100 PPVA) não se mostra um fator limitante, tendo em vista que valores na ordem de 30 μm são considerados adequados para esta aplicação (AGRAWAL, 2001). No caso do derivado de PPVA, a espessura próxima a 60 μm não inviabiliza esta aplicação, pois a espessura adequada final de um revestimento multicamada pode ser próxima a 80 μm , a fim de não se perder a adesão com o substrato. Por este motivo, métodos de caracterização específicos para *primers* são encorajados a fim de se avaliar o verdadeiro potencial destes derivados para esta função.

Tabela 9 – Comparação de $|Z|$ entre as amostras de melhor desempenho neste doutorado e dados da literatura.

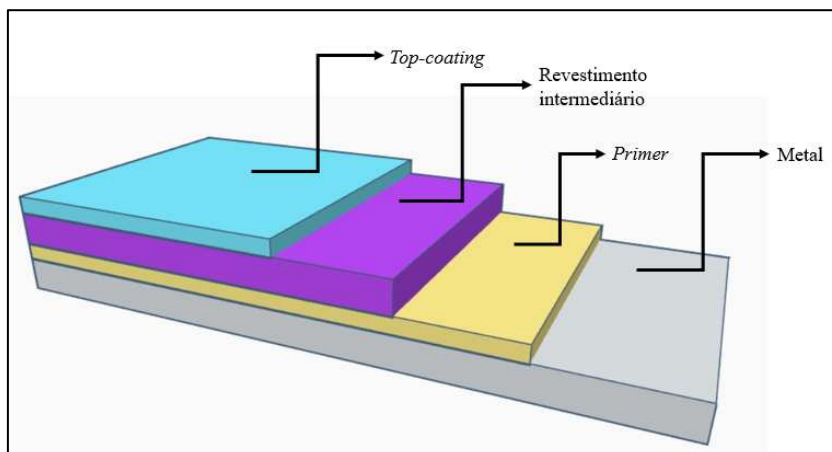
| Material/Método | Espessura (μm) | $ Z $ ($\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$) | Solução eletrolítica | Referência |
|------------------------------------|-----------------------------|--|---|---|
| 100V | 20 | 43 | 3,5% NaCl | - |
| 100V | 20 | 104 | Hank | - |
| 0.100 PPVA | ~ 60 | 308 | 3,5% NaCl | - |
| 0.100 PPVA | ~ 60 | 319 | Hank | - |
| Mg-Y-TR-Zr^a | - | 65,78 (pH = 11,19) | Na ₃ PO ₄ + Na ₂ HPO ₄ | Fattah- Alhosseini; asgari (2018) |
| Alodine®^b | - | ~ 1 | 5% NaCl | Song <i>et al.</i> , (2012) |
| Cromato | - | ~ 3 | Água deionizada | Shashikala <i>et al.</i> (2008) |
| Cálcio-Fosfato- Vanádio | 1 | ~ 2 | 3,5% NaCl | Sun, Yang e Lv (2019) |
| Anodização | - | ~ 4 | Água deionizada | Shashikala <i>et al.</i> (2008) |
| Epóxi/pó de magnésio | 130 | 10 ⁸ | 3% NaCl | Lu <i>et al.</i> (2011) |
| Poliuretano | 55 | 3 | 3,5% NaCl | Liu <i>et al.</i> (2021) |
| PEO | 8 | ~ 10 ³ | 3,5% NaCl | Ryu, Park e Hong (2013) |

^a Liga de mesma composição que a comercial Magnezix®; TR = terras raras;

^b *Primer* mais comum utilizado no magnésio.

Fonte: De autoria própria.

Figura 52 – Esquema da composição de um revestimento final protetor com suas camadas.



Fonte: De autoria própria.

Já para os resultados em solução de Hank, o potencial de utilização destes derivados é mais promissor como revestimento protetor, sobretudo para o derivado 100V. Ambos os derivados oferecem proteção comparável ao método PEO, que é normalmente citado em estudos de aplicação do magnésio em meio biológico. Além disso, o fato destes revestimentos indicarem uma certa “perda de eficiência” na proteção contra a corrosão durante o período de 14 dias de análise indica que estes se degradam e não permanecem inalterados. Buscando aplicação como revestimento em implantes temporários e/ou *stents*, este comportamento é desejável, já que é necessário que o material seja absorvido (ou eliminado) pelo sistema após o período de recuperação do tecido em questão. Portanto, estudos sobre biocompatibilidade do magnésio revestido com estes derivados devem ser realizados e encorajados.

6 CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos neste trabalho de doutorado, pode-se concluir que foi possível a formulação de derivados de quitosana com aldeídos naturais e da reticulação do PVA com ácido fosfórico para a produção de revestimentos anticorrosivos para a liga de magnésio AZ31 em soluções 3,5% NaCl e de Hank. Além disso, a produção destes revestimentos foi realizada buscando mitigar ao máximo reagentes que apresentem toxicidade ao ser humano ou meio ambiente, onde foi utilizada água como solvente.

Relativo aos filmes de quitosana, a funcionalização do polímero foi confirmada pela presença do grupo funcional imina e pelo aumento do grau de modificação conforme o teor de aldeído adicionado aumentou, o que não afetou a morfologia porosa dos filmes. À medida que o grau de modificação aumentou, o módulo de impedância ($|Z|$) aumentou, indicando maior resistência contra à corrosão. Essas melhorias estão relacionadas à menor absorção da solução, conforme observado no ensaio de inchamento. Os resultados indicaram diferentes comportamentos de proteção para derivados contendo benzaldeído, possivelmente devido à influência da solução eletrolítica. O ensaio de desprendimento de hidrogênio indicou que somente os derivados de maior grau de modificação de cada aldeído (100B, 100C e 100V) estariam na faixa de taxa de desprendimento tolerável pelo organismo. Então, considerando todas as técnicas de caracterização realizadas, a amostra 100V apresentou o melhor desempenho. Por fim, foram obtidas relações entre o inchamento e $|Z|$ com o grau de modificação dos filmes estudados, resultado que pode contribuir para o projeto de novos revestimentos de derivados de quitosana.

Para os filmes de PPVA, os resultados indicaram que o aumento no teor de ácido adicionado é responsável por fornecer propriedade de barreira superior, resultado de uma estrutura reticulada, levando à formação de filmes mais espessos. A estrutura reticulada pode ser evidenciada indiretamente pela insolubilidade dos filmes de PPVA em até 9 meses de imersão, além menores valores de inchamento nas soluções e maior estabilidade térmica. Os ensaios eletroquímicos indicaram que conforme o teor de ácido adicionado aumentou, resistência contra a corrosão superior foi observada em solução de NaCl. Ao contrário, em solução de Hank, observou-se que o PPVA pode não ser um revestimento eficiente contra a corrosão. No entanto, a partir da análise conjunta das técnicas de caracterização realizadas, a amostra 0.100 PPVA foi que a que apresentou comportamento anticorrosivo mais satisfatório em ambas as soluções. Além disso, também foi possível observar que, para este estudo, houve relações entre os valores de inchamento e $|Z|$ com o teor de ácido adicionado.

Por fim, este trabalho evidenciou a possibilidade de utilizar de dois polímeros hidrossolúveis muito presentes no mercado global para a produção de revestimentos anticorrosivos para a liga de magnésio AZ31. Os resultados da quitosana indicaram que a proteção oferecida pela quitosana funcionalizada é comparável à da quitosana reticulada. Já os resultados de PPVA indicaram, pela primeira vez, a utilização de revestimentos deste derivado para esta aplicação, possibilitando que novos caminhos sejam estudados para este material facilmente produzível. Por fim, comparando as melhores amostras de derivados de cada polímero (100V e 0.100 PPVA), conclui-se que a amostra de melhor desempenho foi a 100V. Esta amostra apresentou resultados de proteção muito satisfatórios em ambas as soluções, além de possuir espessura (20 μm) menor que a do derivado 0.100 PPVA (quase 60 μm). Portanto, sugere-se que estudos futuros continuem sendo realizados com este derivado.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Trabalhar com outras ligas de magnésio para verificar eficiência protetora dos revestimentos propostos;
- Propor camadas de conversão mais ambientalmente amigáveis;
- Avaliar a adesão dos revestimentos com as diferentes camadas de conversão;
- Avaliar efeitos da corrosão sobre a microestrutura das ligas de magnésio;
- Investigar o fenômeno indutivo observado na impedância eletroquímica das ligas de magnésio;
- Otimizar o processo de aplicação dos revestimentos poliméricos;
- Trabalhar com soluções mais concentradas dos polímeros e verificar influência na proteção contra a corrosão;
- Avaliar o uso dos revestimentos propostos em outras ligas metálicas;
- Estudar a influência da cristalinidade do PPVA na proteção contra a corrosão;
- Aplicar as relações entre grau de modificação com inchamento e $|Z|$ para outros polímeros, e verificar se existe a mesma tendência;
- Verificar o grau de modificação e/ou reticulação do PPVA;
- Produzir PECs (complexos polieletrólitos) a partir da mistura de PPVA com quitosana;
- Produzir revestimentos de camada-por-camada (*layer-by-layer*) com diferentes combinações dos derivados;
- Utilizar outros aldeídos naturais para modificar a quitosana, como o 4-hidroxibenzaldeído;
- Utilizar outras fontes ácidas para produzir PPVA;
- Testar *in vitro* e, futuramente, *in vivo*, as amostras de melhor desempenho anticorrosivo;
- Testar os revestimentos propostos destinando aplicações como *primer*.

REFERÊNCIAS

ABATTI, G. P. *et al.* Conversion coating on magnesium alloy sheet (AZ31) by vanillic acid treatment: Preparation, characterization and corrosion behavior. **Journal of Alloys and Compounds**, [s. l.], v. 738, p. 224–232, 2018.

ACAR, B. *et al.* Comparison of Bioabsorbable Magnesium versus Titanium Screw Fixation for Modified Distal Chevron Osteotomy in Hallux Valgus. **BioMed Research International**, [s. l.], v. 2018, p. 1–9, 2018.

AGRAWAL, K. C. Switchgear and Controlgear Assemblies. Em: Industrial Power Engineering Handbook. [S. l.]: Newnes, 2001.

AHMED LASKAR, A.; YOUNUS, H. **Aldehyde toxicity and metabolism: the role of aldehyde dehydrogenases in detoxification, drug resistance and carcinogenesis**. [S. l.]: Taylor & Francis, 2019-. ISSN 10979883.v. 51

AIDER, M. Chitosan application for active bio-based films production and potential in the food industry: Review. **LWT - Food Science and Technology**, [s. l.], v. 43, n. 6, p. 837–842, 2010.

ALAOUI, K. *et al.* Anti-corrosive properties of Polyvinyl-Alcohol for carbon steel in Hydrochloric acid media: Electrochemical and Thermodynamic investigation. **J. Mater. Environ. Sci.**, [s. l.], v. 7, n. 7, p. 2389–2403, 2016.

AM ENDE, M. .; HARIHARAN, D.; PEPPAS, N. . Factors influencing drug and protein transport and release from ionic hydrogels. **Reactive Polymers**, [s. l.], v. 25, n. 2–3, p. 127–137, 1995.

AMBAT, R.; AUNG, N. N.; ZHOU, W. Evaluation of microstructural effects on corrosion behaviour of AZ91D magnesium alloy. **Corrosion Science**, [s. l.], v. 42, n. 8, p. 1433–1455, 2000.

ANDONEGI, M. *et al.* Structure-properties relationship of chitosan/collagen films with potential for biomedical applications. **Carbohydrate Polymers**, [s. l.], v. 237, n. December 2019, p. 116159, 2020.

ANTUNES, L. F. *et al.* Effects of polyether siloxane surfactant on the hydrophilic capacity of polypropylene films. **Polímeros**, [s. l.], v. 29, n. 4, 2019.

ARANHA, I. B.; LUCAS, E. F. Poli(Álcool Vinílico) Modificado com Cadeias Hidrocarbônicas: Avaliação do Balanço Hidrófilo/Lipófilo. **Polímeros**, [s. l.], v. 11, n. 4, p. 174–181, 2001.

ASLAM, M.; KALYAR, M. A.; RAZA, Z. A. Polyvinyl alcohol: A review of research

status and use of polyvinyl alcohol based nanocomposites. **Polymer Engineering & Science**, [s. l.], v. 58, n. 12, p. 2119–2132, 2018.

ATHRODAX LTD. **The technology behind Magnezix**. [S. l.], 2020.

AZIZ, S. B. *et al.* Tuning the absorption of ultraviolet spectra and optical parameters of aluminum doped PVA based solid polymer composites. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, [s. l.], v. 26, n. 10, p. 8022–8028, 2015.

BEN ARFA, A. *et al.* Antimicrobial Paper Based on a Soy Protein Isolate or Modified Starch Coating Including Carvacrol and Cinnamaldehyde. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, [s. l.], v. 55, n. 6, p. 2155–2162, 2007.

BERGER, J. *et al.* Structure and interactions in covalently and ionically crosslinked chitosan hydrogels for biomedical applications. **European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics**, [s. l.], v. 57, n. 1, p. 19–34, 2004.

BINSABT, M. *et al.* Hydrothermally modified PVA/ZnS-NCQD nanocoating for stainless steel corrosion protection in saline water. **RSC Advances**, [s. l.], v. 6, n. 9, p. 6888–6895, 2016.

BIRBILIS, N. Cathodic Activation of Magnesium. **ECS Meeting Abstracts**, [s. l.], v. MA2015-02, p. 656, 2015.

BO, J. Study on PVA hydrogel crosslinked by epichlorohydrin. **Journal of Applied Polymer Science**, [s. l.], v. 46, n. 5, p. 783–786, 1992.

BRASHER, D. M.; KINGSBURY, A. H. Electrical measurements in the study of immersed paint coatings on metal. I. Comparison between capacitance and gravimetric methods of estimating water-uptake. **Journal of Applied Chemistry**, [s. l.], v. 4, n. 2, p. 62–72, 1954.

BRÜHNE, F.; WRIGHT, E. Benzaldehyde. Em: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. 7. ed. Weinheim: Wiley VCH, 2012. v. 5, p. 223–235.

BUCHANAN, R. A.; STANSBURY, E. E. Electrochemical Corrosion. Em: KUTZ, M. (org.). **Handbook of Environmental Degradation of Materials**. 2. ed. [S. l.]: Elsevier, 2012. p. 87–125. *E-book*.

BUDIANTO, E.; MUTHOHAROH, S. P.; NIZARDO, N. M. Effect of Crosslinking Agents , pH and Temperature on Swelling Behavior of Cross - linked Chitosan Hydrogel. **Asian Journal of Applied Sciences**, [s. l.], v. 03, n. 05, p. 2321–2893, 2015.

BUENO, V. B. *et al.* Synthesis and swelling behavior of xanthan-based hydrogels. **Carbohydrate Polymers**, [s. l.], v. 92, n. 2, p. 1091–1099, 2013.

CAFN - CARLOS ALBERTO FONSECA NETO LDA. **Ânodo de magnésio**. [S. l.], 2020.

CALABRESE, L. *et al.* Electrochemical behavior of hydrophobic silane–zeolite coatings for corrosion protection of aluminum substrate. **Journal of Coatings Technology and Research**, [s. l.], v. 11, n. 6, p. 883–898, 2014.

CALORE, A. R. *et al.* Shaping and properties of thermoplastic scaffolds in tissue regeneration: The effect of thermal history on polymer crystallization, surface characteristics and cell fate. **Journal of Materials Research**, [s. l.], v. 36, n. 19, p. 3914–3935, 2021.

CARNEIRO, J. *et al.* Chitosan-based self-healing protective coatings doped with cerium nitrate for corrosion protection of aluminum alloy 2024. **Progress in Organic Coatings**, [s. l.], v. 75, n. 1–2, p. 8–13, 2012.

CARNEIRO, J. *et al.* Chitosan as a Smart Coating for Controlled Release of Corrosion Inhibitor 2-Mercaptobenzothiazole. **ECS Electrochemistry Letters**, [s. l.], v. 2, n. 6, p. C19–C22, 2013.

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

CHEN, N. L. *et al.* Corrosion Mitigation of Chitosan Schiff Base for Q235 Steel in 1.0 M HCl. **Journal of Bio- and Tribo-Corrosion**, [s. l.], v. 5, n. 1, p. 0, 2019.

CHEN, H. *et al.* Preparation, characterization, and properties of chitosan films with cinnamaldehyde nanoemulsions. **Food Hydrocolloids**, [s. l.], v. 61, p. 662–671, 2016.

CHEN, K.; DAI, J.; ZHANG, X. Improvement of corrosion resistance of magnesium alloys for biomedical applications. **Corrosion Reviews**, [s. l.], v. 33, n. 3–4, p. 101–117, 2015.

CHEN, F.; LIU, P. Conducting Polyaniline Nanoparticles and Their Dispersion for Waterborne Corrosion Protection Coatings. **ACS Applied Materials & Interfaces**, [s. l.], v. 3, n. 7, p. 2694–2702, 2011.

CHEN, L.; WU, F. Preparation and characterization of novel self cross-linking fluorinated acrylic latex. **Journal of Applied Polymer Science**, [s. l.], v. 123, n. 4, p. 1997–2002, 2012.

CHEN, B.; XU, M. Natural Antioxidants in Foods. Em: MELTON, L.; SHAHIDI, F.; VARELIS, P. (org.). **Encyclopedia of Food Chemistry**. 1. ed. [S. l.]: Elsevier, 2019. p. 180–188.

CHEN, J.; ZHAO, Y. Relationship between water absorbency and reaction conditions in aqueous solution polymerization of polyacrylate superabsorbents. **Journal of Applied Polymer Science**, [s. l.], v. 75, n. 6, p. 808–814, 2000.

CHENG, L. *et al.* Polydopamine modified ultrathin hydroxyapatite nanosheets for anti-

corrosion reinforcement in polymeric coatings. **Corrosion Science**, [s. l.], v. 178, p. 109064, 2021.

CONCEICAO, T. F. *et al.* Corrosion protection of magnesium alloy AZ31 sheets by spin coating process with poly(ether imide) [PEI]. **Corrosion Science**, [s. l.], v. 52, n. 6, p. 2066–2079, 2010.

CONCEIÇÃO, T. F. da; SCHARNAGL, N. Fluoride conversion coatings for magnesium and its alloys for the biological environment. Em: SANKARA NARAYANAN, T. S. N.; PARK, I.-S.; LEE, M.-H. (org.). **Surface Modification of Magnesium and Its Alloys for Biomedical Applications, Volume II: Modification and Coating Techniques**. [S. l.]: Woodhead Publishing, 2015. p. 3–21.

CRUZ, C. L. da *et al.* Statistical Study of Corrosion Types in Constructions in South Region of Rio De Janeiro -Brazil. **Mechanics, Materials Science & Engineering Journal**, [s. l.], v. 7, 2017.

CUI, L.-Y. *et al.* New insights into the effect of Tris-HCl and Tris on corrosion of magnesium alloy in presence of bicarbonate, sulfate, hydrogen phosphate and dihydrogen phosphate ions. **Journal of Materials Science & Technology**, [s. l.], v. 33, n. 9, p. 971–986, 2017.

CUNHA, A. G.; GANDINI, A. Turning polysaccharides into hydrophobic materials: A critical review. Part 2. Hemicelluloses, chitin/chitosan, starch, pectin and alginates. **Cellulose**, [s. l.], v. 17, n. 6, p. 1045–1065, 2010.

CUNHA, P. L. R. da; PAULA, R. C. M. de; FEITOSA, J. P. A. Polissacarídeos da biodiversidade brasileira: uma oportunidade de transformar conhecimento em valor econômico. **Química Nova**, [s. l.], v. 32, n. 3, p. 649–660, 2009.

D&D COATINGS. **What is Pitting Corrosion?**. [S. l.], 2019.

DA CONCEICAO, T. F. *et al.* 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**, [s. l.], v. 53, n. 1, p. 338–346, 2011.

DADOU, S. *et al.* Effect of Protonation State and N-Acetylation of Chitosan on Its Interaction with Xanthan Gum: A Molecular Dynamics Simulation Study. **Marine Drugs**, [s. l.], v. 15, n. 10, p. 298, 2017.

DANG, N. *et al.* Investigation of the inhibition effect of the environmentally friendly inhibitor sodium alginate on magnesium alloy in sodium chloride solution. **Materials and Corrosion**, [s. l.], v. 66, n. 11, p. 1354–1362, 2015.

DARMOKOESOEMO, H. *et al.* Application of carboxymethyl chitosan-benzaldehyde as

anticorrosion agent on steel. **International Journal of Chemical Engineering**, [s. l.], v. 2018, 2018.

DATTA, P.; CHATTERJEE, J.; DHARA, S. Phosphate functionalized and lactic acid containing graft copolymer: synthesis and evaluation as biomaterial for bone tissue engineering applications. **Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition**, [s. l.], v. 24, n. 6, p. 696–713, 2013.

DAW, S.; BASU, R. K.; DAS, S. K. Red mud reinforced polyvinyl alcohol composite films: synthesis, chemical, mechanical and thermal properties. **SN Applied Sciences**, [s. l.], v. 1, n. 6, p. 1–15, 2019.

DEHAN, V. *et al.* High-performance water-based barrier coatings for the corrosion protection of structural steel. **Steel Construction**, [s. l.], v. 10, n. 3, p. 254–259, 2017.

DHANAPAL, A.; RAJENDRA BOOPATHY, S.; BALASUBRAMANIAN, V. Influence of pH value, chloride ion concentration and immersion time on corrosion rate of friction stir welded AZ61A magnesium alloy weldments. **Journal of Alloys and Compounds**, [s. l.], v. 523, p. 49–60, 2012.

DONG, X. *et al.* Polymers and Solvents Used in Membrane Fabrication: A Review Focusing on Sustainable Membrane Development. **Membranes**, [s. l.], v. 11, n. 5, p. 309, 2021.

EBRAHIMI, H. A. *et al.* Repaglinide-loaded solid lipid nanoparticles: effect of using different surfactants/stabilizers on physicochemical properties of nanoparticles. **DARU Journal of Pharmaceutical Sciences**, [s. l.], v. 23, n. 1, p. 46, 2015.

ECHEVERRY-RENDON, M. *et al.* Coatings for biodegradable magnesium-based supports for therapy of vascular disease: A general view. **Materials Science and Engineering C**, [s. l.], v. 102, n. 52, p. 150–163, 2019.

ECHEVERRY-RENDON, M. *et al.* Improved corrosion resistance of commercially pure magnesium after its modification by plasma electrolytic oxidation with organic additives. **Journal of Biomaterials Applications**, [s. l.], v. 33, n. 5, p. 725–740, 2018.

ECYCLE. **VOCs: conheça os compostos orgânicos voláteis**. [S. l.], [s. d.]. Disponível em: <https://www.ecycle.com.br/voc-compostos-organicos-volateis/>. Acesso em: 13 fev. 2023.

EDDY JAI POINERN, G.; BRUNDAVANAM, S.; FAWCETT, D. Biomedical Magnesium Alloys: A Review of Material Properties, Surface Modifications and Potential as a Biodegradable Orthopaedic Implant. **American Journal of Biomedical Engineering**, [s. l.], v. 2, n. 6, p. 218–240, 2013.

EID, S.; HASSAN, W. M. I. Chemical and Theoretical Studies for Corrosion Inhibition of Magnesium in Hydrochloric Acid by Tween 80 Surfactant. **International Journal of**

Electrochemical Science, [s. l.], v. 10, p. 8017–8027, 2015.

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

EL MOUADEN, K. *et al.* Chitosan polymer as a green corrosion inhibitor for copper in sulfide-containing synthetic seawater. **International Journal of Biological Macromolecules**, [s. l.], v. 119, p. 1311–1323, 2018.

ELHALAWANY, N.; MOSSAD, M. A.; ZAHRAN, M. K. Novel water based coatings containing some conducting polymers nanoparticles (CPNs) as corrosion inhibitors. **Progress in Organic Coatings**, [s. l.], v. 77, n. 3, p. 725–732, 2014.

FAJARDO, S. *et al.* A Critical Review of the Application of Electrochemical Techniques for Studying Corrosion of Mg and Mg Alloys: Opportunities and Challenges. Em: TAŃSKI, T.; BOREK, W.; KRÓL, M. (org.). **Magnesium Alloys - Selected Issue**. London: IntechOpen, 2018. *E-book*.

FARES, M. M.; MAAYTA, A. K.; AL-QUDAH, M. M. Pectin as promising green corrosion inhibitor of aluminum in hydrochloric acid solution. **Corrosion Science**, [s. l.], v. 60, p. 112–117, 2012.

FATTAH-ALHOSSEINI, A.; ASGARI, H. Electrochemical Behavior Assessment of As-Cast Mg-Y-RE-Zr Alloy in Phosphate Buffer Solutions ($X \text{ Na}_3\text{PO}_4 + Y \text{ Na}_2\text{HPO}_4$) Using Electrochemical Impedance Spectroscopy and Mott–Schottky Techniques. **Journal of Materials Engineering and Performance**, [s. l.], v. 27, n. 7, p. 3248–3254, 2018.

FELIU, S. Electrochemical Impedance Spectroscopy for the Measurement of the Corrosion Rate of Magnesium Alloys: Brief Review and Challenges. **Metals**, [s. l.], v. 10, n. 6, p. 775, 2020.

FIGUEIREDO, K. C. S.; ALVES, T. L. M.; BORGES, C. P. Poly(vinyl alcohol) films crosslinked by glutaraldehyde under mild conditions. **Journal of Applied Polymer Science**, [s. l.], v. 111, n. 6, p. 3074–3080, 2009.

FIORI-BIMBI, M. V. *et al.* Corrosion inhibition of mild steel in HCL solution by pectin. **Corrosion Science**, [s. l.], v. 92, p. 192–199, 2015.

FLEMING, S. **An overview of magnesium based alloys for aerospace and automotive applications**. [S. l.: s. n.], 2012.

FRAYRET, J.; DUPIN, J. C.; POMMIERS, S. Corrosion protection of magnesium alloys: From chromium VI process to alternative coatings technologies. Em: ALIOFKHAZRAEI, M. (org.). **Magnesium Alloys**. Londres: IntechOpen, 2017. p. 161–187.

FUNKE, W. Organic Coatings in Corrosion Protection. Em: WILSON, A. D.; NICHOLSON, J. W.; PROSSE, H. J. (org.). **Surface Coatings-2**. 2. ed. Dordrecht: Springer Netherlands, 1988. p. 107–135.

GADKARI, R. R. *et al.* Green synthesis of chitosan-cinnamaldehyde cross-linked nanoparticles: Characterization and antibacterial activity. **Carbohydrate Polymers**, [s. l.], v. 226, n. August, p. 115298, 2019.

GE, J.; ISGOR, O. B. Effects of Tafel slope, exchange current density and electrode potential on the corrosion of steel in concrete. **Materials and Corrosion**, [s. l.], v. 58, n. 8, p. 573–582, 2007.

GEORGE, J.; SABAPATHI, S. N.; SIDDARAMAIAH. Water soluble polymer based hybrid nanocomposites. Em: THAKUR, V. K.; THAKUR, M. K.; GUPTA, R. K. (org.). **Hybrid Polymer Composite Materials**. Chennai: Woodhead Publishing, 2017. p. 71–88.

GIULIANI, C. *et al.* Chitosan-based coatings for corrosion protection of copper-based alloys: A promising more sustainable approach for cultural heritage applications. **Progress in Organic Coatings**, [s. l.], v. 122, p. 138–146, 2018.

GOMAA, M. M. *et al.* Crosslinked PVA/SSA proton exchange membranes: correlation between physiochemical properties and free volume determined by positron annihilation spectroscopy. **Physical Chemistry Chemical Physics**, [s. l.], v. 20, n. 44, p. 28287–28299, 2018.

GOMES, M. P. *et al.* On the corrosion mechanism of Mg investigated by electrochemical impedance spectroscopy. **Electrochimica Acta**, [s. l.], v. 306, p. 61–70, 2019.

GRASSINO, A. N. *et al.* Utilization of tomato peel waste from canning factory as a potential source for pectin production and application as tin corrosion inhibitor. **Food Hydrocolloids**, [s. l.], v. 52, p. 265–274, 2016.

GU, X. N. *et al.* Magnesium based degradable biomaterials: A review. **Frontiers of Materials Science**, [s. l.], v. 8, n. 3, p. 200–218, 2014.

GUAN, H.-M. *et al.* Poly(vinyl alcohol) multilayer mixed matrix membranes for the dehydration of ethanol–water mixture. **Journal of Membrane Science**, [s. l.], v. 268, n. 2, p. 113–122, 2006.

GUO, K. W. A review of magnesium/magnesium alloys corrosion and its protection. **Recent Patents on Corrosion Science**, [s. l.], v. 2, n. 1, p. 13–21, 2010.

GUO, Z. *et al.* Antifungal properties of Schiff bases of chitosan, N-substituted chitosan and quaternized chitosan. **Carbohydrate Research**, [s. l.], v. 342, n. 10, p. 1329–1332, 2007.

GUO, R. *et al.* Engineering the poly(vinyl alcohol)-polyaniline colloids for high-

performance waterborne alkyd anticorrosion coating. **Applied Surface Science**, [s. l.], v. 481, p. 960–971, 2019.

GUPTA, N. K. *et al.* Chitosan: A macromolecule as green corrosion inhibitor for mild steel in sulfamic acid useful for sugar industry. **International Journal of Biological Macromolecules**, [s. l.], v. 106, p. 704–711, 2018.

HAFEEZ, M. A. *et al.* Phosphate chemical conversion coatings for magnesium alloys: a review. **Journal of Coatings Technology and Research**, [s. l.], v. 17, n. 4, p. 827–849, 2020.

HAGA, T. Case II swelling of poly(ethylene terephthalate) in organic solvents. **Journal of Applied Polymer Science**, [s. l.], v. 26, n. 8, p. 2649–2655, 1981.

HASSAN, R. M. *et al.* A Promising Water-Soluble Synthetic Polymer of High Efficiency and Low Cost as Inhibitor for Inhibition of Metals Corrosion: Inhibition of Magnesium Corrosion by Poly (Ethylene Glycol) in Acidic Media. **Journal of Bio- and Tribo-Corrosion**, [s. l.], v. 5, n. 4, p. 101, 2019.

HASSANNEJAD, H. *et al.* Study of corrosion behavior of the biodegradable chitosan-polyvinyl alcohol coatings on AA8011 aluminum alloy. **Materials Research Express**, [s. l.], v. 6, n. 5, p. 055312, 2019.

HAVLÍK, T. *Extracting Metals From Solutions. Em: Hydrometallurgy*. 1. ed. Cambridge: Woodhead Publishing Limited and CRC Press LLC, 2008. p. 255–293.

HB - CHINA HUNAN HIGH BROAD NEW MATERIAL COMPANY. **Corrosão do ânodo do magnésio**. [S. l.], 2020.

HIGUERAS, L. *et al.* Reversible Covalent Immobilization of Cinnamaldehyde on Chitosan Films via Schiff Base Formation and Their Application in Active Food Packaging. **Food and Bioprocess Technology**, [s. l.], v. 8, n. 3, p. 526–538, 2014.

HIKKU, G. S. *et al.* Corrosion resistance behaviour of graphene/polyvinyl alcohol nanocomposite coating for aluminium-2219 alloy. **Journal of Alloys and Compounds**, [s. l.], v. 716, p. 259–269, 2017.

HÖH, N. von der *et al.* Influence of different surface machining treatments of magnesium-based resorbable implants on the degradation behavior in rabbits. **Advanced Engineering Materials**, [s. l.], v. 11, n. 5, p. 47–54, 2009.

HU, J. *et al.* UV aging characterization of epoxy varnish coated steel upon exposure to artificial weathering environment. **Materials and Design**, [s. l.], v. 30, n. 5, p. 1542–1547, 2009.

HU, H.; NIE, X.; MA, Y. *Corrosion and Surface Treatment of Magnesium Alloys*. Em: CZERWINSKI, F. (org.). **Magnesium Alloys - Properties in Solid and Liquid States**. 1. ed.

[S. l.]: IntechOpen, 2014.

HUANG, H.; YANG, W. Corrosion behavior of AZ91D magnesium alloy in distilled water. **Arabian Journal of Chemistry**, [s. l.], v. 13, n. 7, p. 6044–6055, 2020.

IMA - INTERNATIONAL MAGNESIUM ASSOCIATION. **Magnesium alloys overview**. [S. l.], 2020.

JAMESH, M.; KUMAR, S.; SANKARA NARAYANAN, T. S. N. Corrosion behavior of commercially pure Mg and ZM21 Mg alloy in Ringer's solution – Long term evaluation by EIS. **Corrosion Science**, [s. l.], v. 53, n. 2, p. 645–654, 2011.

JAVADI, A.; COBAJ, A.; SOUCEK, M. D. Commercial waterborne coatings. Em: ZARRAS, P.; SOUCEK, M. D. .; TIWARI, A. (org.). **Handbook of Waterborne Coatings**. [S. l.]: Elsevier, 2020. p. 303–344. *E-book*.

JEONG, H.; YOO, Y. Synthesis and characterization of thin films on magnesium alloy using a hydrothermal method. **Surface and Coatings Technology**, [s. l.], v. 284, p. 26–30, 2015.

JIANG, D. D. *et al.* Thermal decomposition of cross-linked polybutadiene and its copolymers. **Polymer Degradation and Stability**, [s. l.], v. 65, n. 3, p. 387–394, 1999.

JIN, X.; WANG, J.; BAI, J. Synthesis and antimicrobial activity of the Schiff base from chitosan and citral. **Carbohydrate Research**, [s. l.], v. 344, n. 6, p. 825–829, 2009.

JIPA, I. *et al.* Potassium sorbate release from poly(vinyl alcohol)-bacterial cellulose films. **Chemical Papers**, [s. l.], v. 66, n. 2, 2012.

JMIAI, A. *et al.* Chitosan as an eco-friendly inhibitor for copper corrosion in acidic medium: protocol and characterization. **Cellulose**, [s. l.], v. 24, n. 9, p. 3843–3867, 2017.

JOHN, S. *et al.* Enhancement of corrosion protection of mild steel by chitosan/ZnO nanoparticle composite membranes. **Progress in Organic Coatings**, [s. l.], v. 84, p. 28–34, 2015.

JÓŹWIAK, T. *et al.* Effect of ionic and covalent crosslinking agents on properties of chitosan beads and sorption effectiveness of Reactive Black 5 dye. **Reactive and Functional Polymers**, [s. l.], v. 114, p. 58–74, 2017.

KADAJJI, V. G.; BETAGERI, G. V. Water Soluble Polymers for Pharmaceutical Applications. **Polymers**, [s. l.], v. 3, n. 4, p. 1972–2009, 2011.

KAMARAJ, S. *et al.* Curcumin drug delivery by vanillin-chitosan coated with calcium ferrite hybrid nanoparticles as carrier. **European Journal of Pharmaceutical Sciences**, [s. l.], v. 116, n. April 2017, p. 48–60, 2018.

KASEEM, M. *et al.* Formation of stable coral reef-like structures via self-assembly of

functionalized polyvinyl alcohol for superior corrosion performance of AZ31 Mg alloy. **Materials & Design**, [s. l.], v. 193, p. 108823, 2020a.

KASEEM, M. *et al.* Formation of stable coral reef-like structures via self-assembly of functionalized polyvinyl alcohol for superior corrosion performance of AZ31 Mg alloy. **Materials & Design**, [s. l.], v. 193, p. 108823, 2020b.

KAVIYARASU, S. *et al.* Development Of Inhibitor For The Corrosion Resistance In Steel Using Polyvinyl Alcohol. **International Journal of Scientific & Technology Research**, [s. l.], v. 9, n. 2, p. 2888–2893, 2020.

KAWAMURA, N. *et al.* Degradation and Biocompatibility of AZ31 Magnesium Alloy Implants In Vitro and In Vivo: A Micro-Computed Tomography Study in Rats. **Materials**, [s. l.], v. 13, n. 2, p. 473, 2020.

KERONITE. **Corrosion resistant coatings for magnesium alloys**. [S. l.], 2021. Disponível em: <https://blog.keronite.com/corrosion-resistant-coatings-for-magnesium-alloys>. Acesso em: 13 fev. 2023.

KEVORKYANTS, R. *et al.* The origin of 1560 cm⁻¹ band in experimental IR spectra of water adsorbed on TiO₂ surface: Ab initio assessment. **Chemical Physics Letters**, [s. l.], v. 662, p. 97–101, 2016.

KHAN, E. *et al.* Renewable Mixed Hydrogels Based on Polysaccharide and Protein for Release of Agrochemicals and Soil Conditioning. **Sustainability**, [s. l.], v. 13, n. 18, p. 10439, 2021.

KHARAZMI, A. *et al.* Structural, optical, opto-thermal and thermal properties of ZnS–PVA nanofluids synthesized through a radiolytic approach. **Beilstein Journal of Nanotechnology**, [s. l.], v. 6, p. 529–536, 2015.

KIYAN, L. de Y. P. **Desenvolvimento de revestimentos de quitosana com genipin para proteção de ligas de magnésio AZ31 e ZE50 contra corrosão**. 2019. 117 f. - Universidade Federal de Santa Catarina, [s. l.], 2019.

KOCH, G. *et al.* **International Measures of Prevention, Application, and Economics of Corrosion Technologies Study**. Texas: [s. n.], 2016.

KOSTIC, A. *et al.* Comparison of the swelling kinetics of a partially neutralized poly(acrylic acid) hydrogel in distilled water and physiological solution. **Journal of the Serbian Chemical Society**, [s. l.], v. 72, n. 11, p. 1139–1153, 2007.

KULEKCI, M. K. Magnesium and its alloys applications in automotive industry. **International Journal of Advanced Manufacturing Technology**, [s. l.], v. 39, n. 9–10, p. 851–865, 2008.

KUMAR, M. N. V. R. A review of chitin and chitosan applications. **Reactive & Functional Polymers**, [s. l.], v. 46, p. 1–27, 2000.

KUMAR, D. S. *et al.* Magnesium and Its Alloys in Automotive Applications – A Review. **American Journal of Materials Science and Technology**, [s. l.], 2015.

LAARAIBI, A. *et al.* Chitosan-Clay Based (CS-NaBNT) Biodegradable Nanocomposite Films for Potential Utility in Food and Environment. **Chitin-Chitosan - Myriad Functionalities in Science and Technology**, [s. l.], n. January 2019, 2018.

LEE, S. Y. *et al.* Covalent Surface Functionalization of Bovine Serum Albumin to Magnesium Surface to Provide Robust Corrosion Inhibition and Enhance In Vitro Osteo-Inductivity. **Polymers**, [s. l.], v. 12, n. 2, p. 439, 2020.

LEE, P.-J. *et al.* Improved physicochemical properties and biocompatibility of stainless steel implants by PVA/ZrO₂-based composite coatings. **Surface and Coatings Technology**, [s. l.], v. 258, p. 374–380, 2014.

LEE, S.; SHANTI, A. Effect of Exogenous pH on Cell Growth of Breast Cancer Cells. **International Journal of Molecular Sciences**, [s. l.], v. 22, n. 18, p. 9910, 2021.

LEI, L. *et al.* Microstructural, rheological, and antibacterial properties of cross-linked chitosan emulgels. **RSC Advances**, [s. l.], v. 5, n. 121, p. 100114–100122, 2015.

LI, L. Y. *et al.* Advances in functionalized polymer coatings on biodegradable magnesium alloys – A review. **Acta Biomaterialia**, [s. l.], v. 79, p. 23–36, 2018.

LI, L. *et al.* Corrosion and biocompatibility improvement of magnesium-based alloys as bone implant materials: a review. **Regenerative Biomaterials**, [s. l.], v. 4, n. 2, p. 129–137, 2017.

LI, L. *et al.* Corrosion and biocompatibility improvement of magnesium-based alloys as bone implant materials: A review. **Regenerative Biomaterials**, [s. l.], v. 4, n. 2, p. 129–137, 2017.

LI, P. W. *et al.* Development of drug-loaded chitosan-vanillin nanoparticles and its cytotoxicity against HT-29 cells. **Drug Delivery**, [s. l.], v. 23, n. 1, p. 30–35, 2016.

LIN, J.-S. *et al.* Flame-retardant and physical properties of poly(vinyl alcohol) chemically modified by diethyl chlorophosphate. **Journal of Applied Polymer Science**, [s. l.], v. 125, n. 5, p. 3517–3523, 2012.

LIU, R. L. *et al.* An experimental survey of the cathodic activation of metals including Mg, Sc, Gd, La, Al, Sn, Pb and Ge in dilute chloride solutions of varying pH. **Corrosion**, [s. l.], v. 73, n. 5, p. 94–505, 2017.

LIU, R. L. *et al.* Controlling the corrosion and cathodic activation of magnesium via

microalloying additions of Ge. **Scientific Reports**, [s. l.], v. 6, p. 28747, 2016.

LIU, S. *et al.* Dual self-healing composite coating on magnesium alloys for corrosion protection. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 424, p. 130551, 2021.

LIU, X. *et al.* Improvement of active corrosion protection of carbon steel by water-based epoxy coating with smart CeO₂ nanocontainers. **Progress in Organic Coatings**, [s. l.], v. 115, p. 195–204, 2018.

LLANES, L. *et al.* Biosourced Polysaccharide-Based Superabsorbents. [s. l.], p. 51–79, 2020.

LOPES JESUS, A. J.; REDINHA, J. S. Molecular insight into the amine–water interaction: A combined vibrational, energetic and NBO/NEDA study. **Computational and Theoretical Chemistry**, [s. l.], v. 1023, p. 74–82, 2013.

LU, X. *et al.* The study of a Mg-rich epoxy primer for protection of AZ91D magnesium alloy. **Corrosion Science**, [s. l.], v. 53, n. 1, p. 153–160, 2011.

LUO, A. A. Applications: aerospace, automotive and other structural applications of magnesium. Em: PEKGULERYUZ, M. O.; KAINER, K. U.; KAYA, A. A. (org.). **Fundamentals of magnesium alloy metallurgy**. 1. ed. Cambridge: Woodhead Publishing, 2013. p. 266–316.

LUO, Y. *et al.* Facile fabrication of chitosan active film with xylan via direct immersion. **Cellulose**, [s. l.], v. 21, n. 3, p. 1873–1883, 2014.

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

MANDON, P.; PRASAD, E. **Chitosan Market by Source (Shrimp, Squid, Crab, Krill, and Others) and Application (Water Treatment, Biomedical & Pharmaceutical, Cosmetics, Food & Beverage, and Others): Global Opportunity Analysis and Industry Forecast, 2020–2027**. [S. l.], 2020.

MARIN, L. *et al.* Antifungal vanillin-imino-chitosan biodynameric films. **Journal of Materials Chemistry B**, [s. l.], v. 1, n. 27, p. 3353–3358, 2013.

MARIN, E.; ROJAS, J.; CIRO, Y. A review of polyvinyl alcohol derivatives: Promising materials for pharmaceutical and biomedical applications. **African Journal of Pharmacy and Pharmacology**, [s. l.], v. 8, n. 24, p. 674–684, 2014.

MARKET RESEARCH FUTURE. **Global Polyvinyl Alcohol (PVA) Market Research Report By Grade (Partially Hydrolyzed, Fully Hydrolyzed), End-Use Industry (Food Packaging, Textile, Paper, Medical, Construction, Electronics), By Region – Forecast Till**

2023. [S. l.], 2018.

MARTINEZ-GOMEZ, M. *et al.* Electrophoretic Deposition of Chitosan Films Doped with Nd₂Ti₂O₇ Nanoparticles as Protective Coatings against Corrosion in Saline Solutions. **International Journal of Polymer Science**, [s. l.], v. 2019, p. 1–17, 2019.

MATERIA, T. **Automotive uses of magnesium alloys: Part one**. [S. l.], 2010.

MATHIEU, S. *et al.* Corrosion behaviour of high pressure die-cast and semi-solid cast AZ91D alloys. **Corrosion Science**, [s. l.], v. 44, n. 12, p. 2737–2756, 2002.

MCBRIDE, M. B.; MURRAY, N. S. **Environmental factors governing corrosion rates on overhead transmission structures, hardware and conductors**. Califórnia: [s. n.], 2011.

MEENA, R. *et al.* Schiff Bases and Their Metal Complexes: Synthesis, Structural Characteristics and Applications. Em: AKITSU, T. (org.). **Schiff Base in Organic, Inorganic and Physical Chemistry**. [S. l.]: IntechOpen, 2023. *E-book*.

MENAKA, R.; SUBHASHINI, S. Chitosan Schiff base as effective corrosion inhibitor for mild steel in acid medium. **Polymer International**, [s. l.], v. 66, n. 3, 2016.

MICHAIL, A.; SILVÁN, B.; TAPIA-RUIZ, N. Progress in high-voltage MgMn₂O₄ oxyspinel cathode materials for Mg batteries. **Current Opinion in Electrochemistry**, [s. l.], v. 31, p. 100817, 2022.

MICHAILIDOU, E.; MCMURRAY, H. N.; WILLIAMS, G. Quantifying the Role of Transition Metal Electrodeposition in the Cathodic Activation of Corroding Magnesium. **Journal of The Electrochemical Society**, [s. l.], v. 165, n. 5, p. C195–C205, 2018.

MILOSAVLJEVIĆ, N. B. *et al.* Preparation and characterization of pH-sensitive hydrogels based on chitosan, itaconic acid and methacrylic acid. **Polymer International**, [s. l.], v. 60, n. 3, p. 443–452, 2011.

MOHAMED SAAT, A.; JOHAN, M. R. Effect of phosphoric acid concentration on the optical properties of partially phosphorylated PVA complexes. **International Journal of Polymer Science**, [s. l.], v. 2014, 2014.

MOHAMED SAAT, A.; JOHAN, M. R. The surface structure and thermal properties of novel polymer composite films based on partially phosphorylated poly(vinyl alcohol) with aluminum phosphate. **Scientific World Journal**, [s. l.], v. 2014, 2014.

MOODLEY, T.; SINGH, M. Polymeric Mesoporous Silica Nanoparticles for Combination Drug Delivery In vitro. **Biointerface Research in Applied Chemistry**, [s. l.], v. 11, n. 4, p. 11905–11919, 2020.

NG, W. F.; WONG, M. H.; CHENG, F. T. Stearic acid coating on magnesium for enhancing corrosion resistance in Hanks' solution. **Surface and Coatings Technology**, [s. l.],

v. 204, n. 11, p. 1823–1830, 2010.

NIU, J. *et al.* Research and development strategy for biodegradable magnesium-based vascular stents: a review. **Biomaterials Translational**, [s. l.], v. 2, n. 3, p. 36–247, 2021.

O'SHAUGHNESSY, T. **Coatings for Magnesium**. [S. l.], 2023. Disponível em: <https://www.ippmagazine.com/corrosion/magnesium-coatings/>. Acesso em: 13 fev. 2023.

OGAWA, Y. *et al.* A lightweight shape-memory magnesium alloy. **Science**, [s. l.], v. 353, n. 6297, p. 368–370, 2016.

OLAJIRE, A. A. Recent advances on organic coating system technologies for corrosion protection of offshore metallic structures. **Journal of Molecular Liquids**, [s. l.], v. 269, p. 572–606, 2018.

OMAR, S. A. *et al.* Micro Raman and XPS surface analysis to understand the electrochemical behaviour of AZ31 and AZ91 magnesium alloys as temporary implant materials. **Materials Today Communications**, [s. l.], v. 31, p. 103557, 2022.

OMKARAM, I.; SREEKANTH CHAKRADHAR, R. P.; LAKSHMANA RAO, J. EPR, optical, infrared and Raman studies of VO₂⁺ ions in polyvinylalcohol films. **Physica B: Condensed Matter**, [s. l.], v. 388, n. 1–2, p. 318–325, 2007.

OSSOWSKA, A.; RYL, J.; STERNICKI, T. Production and Properties of the Porous Layer Obtained by the Electrochemical Method on the Surface of Austenitic Steel. **Materials**, [s. l.], v. 15, n. 3, p. 949, 2022.

PALANISAMY, M. S.; KULANDAIVELU, R.; NELLAIAPPAN, S. N. T. S. Improving the corrosion resistance and bioactivity of magnesium by a carbonate conversion-polycaprolactone duplex coating approach. **New Journal of Chemistry**, [s. l.], v. 44, n. 12, p. 4772–4785, 2020.

PARADOSSI, G. *et al.* Poly(vinyl alcohol) as versatile biomaterial for potential biomedical applications. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, [s. l.], v. 14, n. 8, p. 687–691, 2003.

PAVIA, D. L. *et al.* **Introduction to Spectroscopy**. 4. ed. California: Brook/Cole Cengage Learning, 2009.

PEPPAS, N. A.; WRIGHT, S. L. Solute Diffusion in Poly(vinyl alcohol)/Poly(acrylic acid) Interpenetrating Networks. **Macromolecules**, [s. l.], v. 29, n. 27, p. 8798–8804, 1996.

PERSAUD-SHARMA, D.; MCGORON, A. Biodegradable magnesium alloys: A review of material development and applications. **Journal of Biomimetics, Biomaterials, and Tissue Engineering**, [s. l.], v. 12, n. 1, p. 25–39, 2012.

POPOV, B. N. Organic Coatings. Em: Corrosion Engineering. Amsterdam: Elsevier,

2015. p. 557–579.

POZZO, L. de Y. *et al.* Chitosan coatings crosslinked with genipin for corrosion protection of AZ31 magnesium alloy sheets. **Carbohydrate Polymers**, [s. l.], v. 181, n. October 2017, p. 71–77, 2018.

POZZO, L. de Y. *et al.* The influence of the crosslinking degree on the corrosion protection properties of chitosan coatings in simulated body fluid. **Progress in Organic Coatings**, [s. l.], v. 137, n. January, p. 105328, 2019.

PUPKEVICH, V.; GLIBIN, V.; KARAMANEV, D. Phosphorylated polyvinyl alcohol membranes for redox Fe³⁺/H₂ flow cells. **Journal of Power Sources**, [s. l.], v. 228, p. 300–307, 2013.

QIN, W. *et al.* Schiff bases: A short survey on an evergreen chemistry tool. **Molecules**, [s. l.], v. 18, n. 10, p. 12264–12289, 2013.

RADHA, R.; SREEKANTH, D. Insight of magnesium alloys and composites for orthopedic implant applications – a review. **Journal of Magnesium and Alloys**, [s. l.], v. 5, n. 3, p. 286–312, 2017.

RAJABINEJAD, H. *et al.* Fabrication and properties of keratases/polyvinyl alcohol blend films. **Polymer Bulletin**, [s. l.], v. 77, n. 6, p. 3033–3046, 2020.

REN, M.; FRIMMEL, F. H.; ABBT-BRAUN, G. Multi-cycle photocatalytic degradation of bezafibrate by a cast polyvinyl alcohol/titanium dioxide (PVA/TiO₂) hybrid film. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, [s. l.], v. 400, p. 42–48, 2015.

RINAUDO, M. Advances in characterization of polysaccharides in aqueous solution and gel state. Em: DUMITRIU, S. (org.). **Polysaccharides - Structural diversity and functional versatility**. 2. ed. Nova Iorque: CRC Press, 2004. v. 1, p. 237–252.

RUDRA, R.; KUMAR, V.; KUNDU, P. P. Acid catalysed cross-linking of poly vinyl alcohol (PVA) by glutaraldehyde: effect of crosslink density on the characteristics of PVA membranes used in single chambered microbial fuel cells. **RSC Advances**, [s. l.], v. 5, n. 101, p. 83436–83447, 2015.

RYNKOWSKA *et al.* Chemically and Thermally Crosslinked PVA-Based Membranes: Effect on Swelling and Transport Behavior. **Polymers**, [s. l.], v. 11, n. 11, p. 1799, 2019.

RYU, H. S.; PARK, D.-S.; HONG, S.-H. Improved corrosion protection of AZ31 magnesium alloy through plasma electrolytic oxidation and aerosol deposition duplex treatment. **Surface and Coatings Technology**, [s. l.], v. 219, p. 82–87, 2013.

SAAT, A. M. *et al.* Synthesis and characterisation of composite partially phosphorylated polyvinyl alcohol-aluminium phosphate as protective coating. **Materials Research**

Innovations, [s. l.], v. 18, n. March, p. S6-310-S6-313, 2014.

SAHIN, M. *et al.* Synthesis of Crosslinked Chitosan with Epichlorohydrin Possessing Two Novel Polymeric Ligands and Its Use in Metal Removal. **Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials**, [s. l.], v. 21, n. 1, p. 69–80, 2011.

SAILAKSHMI, G. *et al.* Chemistry Behind the Elastic Nature of the Biomaterial Prepared Using Oxidized Form of Glutaraldehyde and Chitosan - an Approach At 2D and 3D Level. **International Journal of Life Science and Medical Research**, [s. l.], v. 3, n. 2, p. 64–75, 2013.

SAJI, V. S. Review of rare-earth-based conversion coatings for magnesium and its alloys. **Journal of Materials Research and Technology**, [s. l.], v. 8, n. 5, p. 5012–5035, 2019.

SAMIDE, A. *et al.* Investigation of Polymer Coatings Formed by Polyvinyl Alcohol and Silver Nanoparticles on Copper Surface in Acid Medium by Means of Deep Convolutional Neural Networks. **Coatings**, [s. l.], v. 9, n. 2, p. 105, 2019.

SANCHEZ, A. H. M. *et al.* Mg and Mg alloys: How comparable are in vitro and in vivo corrosion rates? A review. **Acta Biomaterialia**, [s. l.], v. 13, p. 16–31, 2015.

SANTOS, J. E. dos *et al.* Caracterização de quitosanas comerciais de diferentes origens. **Polímeros**, [s. l.], v. 13, n. 4, p. 242–249, 2003.

SCHOOLAERT, E. *et al.* Nanofibers with a tunable wettability by electrospinning and physical crosslinking of poly(2-n-propyl-2-oxazoline). **Materials & Design**, [s. l.], v. 192, p. 108747, 2020.

SEZER, N. *et al.* Review of magnesium-based biomaterials and their applications. **Journal of Magnesium and Alloys**, [s. l.], v. 6, n. 1, p. 23–43, 2018.

SHARMA, P. *et al.* Magnesium Containing High Entropy Alloys. Em: TAŃSKI, T.; JARKA, P. (org.). **Magnesium Alloys Structure and Properties**. [S. l.]: IntechOpen, 2021.

SHASHIKALA, A. R. *et al.* Chemical Conversion Coatings on Magnesium Alloys - A Comparative Study. **International Journal of Electrochemical Science**, [s. l.], v. 3, p. 993–1004, 2008.

SHEIKHATTAR, M. *et al.* Influence of surface crystallinity on the surface roughness of different ceramic glazes. **Materials Characterization**, [s. l.], v. 118, p. 570–574, 2016.

SHI, Z.; LIU, M.; ATRENS, A. Measurement of the corrosion rate of magnesium alloys using Tafel extrapolation. **Corrosion Science**, [s. l.], v. 52, n. 2, p. 579–588, 2010.

SILVESTRO, I. *et al.* Preparation and Characterization of TPP-Chitosan Crosslinked Scaffolds for Tissue Engineering. **Materials**, [s. l.], v. 13, n. 16, p. 3577, 2020.

SINGH, S.; SINGH, G.; BALA, N. Corrosion behavior and characterization of

HA/Fe₃O₄/CS composite coatings on AZ91 Mg alloy by electrophoretic deposition. **Materials Chemistry and Physics**, [s. l.], v. 237, p. 121884, 2019.

SOCRATES, G. **Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies**. 3. ed. New York: John Wiley & Sons, Ltd, 2001.

SOLIMAN, E. A. *et al.* Low molecular weight chitosan-based schiff bases: synthesis, characterization and antibacterial activity. **American Journal of Food Technology**, [s. l.], v. 8, n. 1, p. 17–30, 2013.

SONG, G. Control of biodegradation of biocompatible magnesium alloys. **Corrosion Science**, [s. l.], v. 49, n. 4, p. 1696–1701, 2007.

SONG, S. *et al.* Corrosion study of new surface treatment/coating for AZ31B magnesium alloy. **Surface Engineering**, [s. l.], v. 28, n. 7, p. 486–490, 2012.

SPASOJEVIĆ, J. *et al.* Dual responsive antibacterial Ag-poly(N-isopropylacrylamide/itaconic acid) hydrogel nanocomposites synthesized by gamma irradiation. **European Polymer Journal**, [s. l.], v. 69, p. 168–185, 2015.

SRIRAM, J. G. *et al.* Novel Corrosion Inhibitors Based on Seaweeds for AA7075 Aircraft Aluminium Alloys. **Chemical Science Review and Letters**, [s. l.], v. 2, n. 5, p. 402–407, 2014.

STROESCU, M. *et al.* Chitosan-vanillin composites with antimicrobial properties. **Food Hydrocolloids**, [s. l.], v. 48, p. 62–71, 2015.

SUDHAKAR, C. K. *et al.* Hydrogels—Promising Candidates for Tissue Engineering. Em: THOMAS, S.; GROHENS, Y.; NINAN, N. (org.). **Nanotechnology Applications for Tissue Engineering**. Tokyo: Elsevier, 2015. p. 77–94.

SUN, R.; YANG, S.; LV, T. Corrosion Behavior of AZ91D Magnesium Alloy with a Calcium–Phosphate–Vanadium Composite Conversion Coating. **Coatings**, [s. l.], v. 9, n. 6, p. 379, 2019.

SUN, B.; ZOU, J. Poly(Vinyl Alcohol)–Based Polyelectrolyte Pervaporation Membranes. **Annals of the New York Academy of Sciences** [s. l.], v. 984, n. 1, p. 386–400, 2003.

SURAT, P. **PH in human body**. [S. l.], 2018.

SYNTELLIX. **The world's first magnesium alloy approved for implants**. [S. l.], [s. d.]. Disponível em: <https://www.syntellix.de/en/doctor/technology.html>. Acesso em: 13 fev. 2023.

SZŐKE, Á. F. *et al.* Chitosan coatings ionically cross-linked with ammonium paratungstate as anticorrosive coatings for zinc. **European Polymer Journal**, [s. l.], v. 118, n. April, p. 205–212, 2019.

TAWFIK, S. M. Alginate surfactant derivatives as an ecofriendly corrosion inhibitor for carbon steel in acidic environments. **RSC Advances**, [s. l.], v. 5, n. 126, p. 104535–104550, 2015.

THIRUPATHI, K.; BÁRCZY, P.; SOMOSVÁRI, B. M. Impact of Corrosive Liquid on Trivalent Chromium over Aluminium Alloys. **Journal of Surface Engineered Materials and Advanced Technology**, [s. l.], v. 07, n. 03, p. 51–60, 2017.

TIAN, L. *et al.* Drug co-loading and pH-sensitive release core–shell nanoparticles via layer-by-layer assembly. **Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition**, [s. l.], v. 25, n. 14–15, p. 1573–1589, 2014.

TIAN, Y. Study on the electrochemical corrosion and scale growth of ductile iron in water distribution system. PART II. **International Journal of Electrochemical Science**, [s. l.], p. 10023–10049, 2018.

TKACZ, J. *et al.* Comparison of Electrochemical Methods for the Evaluation of Cast AZ91 Magnesium Alloy. **Materials**, [s. l.], v. 9, n. 11, p. 925, 2016.

TOMADONI, B. *et al.* Vanillin as a natural cross-linking agent in chitosan-based films: Optimizing formulation by response surface methodology. **Polymer Testing**, [s. l.], v. 78, n. May, p. 105935, 2019.

UMOREN, S. A. *et al.* Polyethylene glycol and polyvinyl alcohol as corrosion inhibitors for aluminium in acidic medium. **Journal of Applied Polymer Science**, [s. l.], v. 105, n. 6, p. 3363–3370, 2007.

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

UMOREN, S. A.; SOLOMON, M. M. Protective polymeric films for industrial substrates: A critical review on past and recent applications with conducting polymers and polymer composites/nanocomposites. **Progress in Materials Science**, [s. l.], v. 104, n. April 2018, p. 380–450, 2019.

USAMP. **Magnesium Vision 2020: A North American automotive strategic vision for magnesium**. [S. l.], 2006.

VELAZQUEZ, G.; HERRERA-GÓMEZ, A.; MARTÍN-POLO, M. O. Identification of bound water through infrared spectroscopy in methylcellulose. **Journal of Food Engineering**, [s. l.], v. 59, n. 1, p. 79–84, 2003.

WAN, H. *et al.* Failure Mechanisms of the Coating/Metal Interface in Waterborne Coatings: The Effect of Bonding. **Materials**, [s. l.], v. 10, n. 4, p. 397, 2017.

WANG, G. *et al.* Formulation of vanillin cross-linked chitosan nanoparticles and its characterization. **Advanced Materials Research**, [s. l.], v. 335–336, n. September, p. 474–477, 2011.

WANG, X. *et al.* Preparation of a Novel Chitosan Based Biopolymer Dye and Application in Wood Dyeing. **Polymers**, [s. l.], v. 8, n. 9, p. 338, 2016.

WANG, Q. Z. *et al.* Protonation constants of chitosan with different molecular weight and degree of deacetylation. **Carbohydrate Polymers**, [s. l.], v. 65, n. 2, p. 194–201, 2006.

WANG, L. *et al.* Revealing physical interpretation of time constants in electrochemical impedance spectra of Mg via Tribo-EIS measurements. **Electrochimica Acta**, [s. l.], v. 404, p. 139582, 2022.

WANG, Q. *et al.* Synthesis, Characterization and Inhibition Performance of Vanillin-Modified Chitosan Quaternary Ammonium Salts for Q235 Steel Corrosion in HCl Solution. **Journal of Surfactants and Detergents**, [s. l.], v. 18, n. 5, p. 825–835, 2015.

WANG, D.; XIAO, W. Inert Anode Development for High-Temperature Molten Salts. Em: LANTELME, F.; GROULT, H. (org.). **Molten Salts Chemistry**. [S. l.]: Elsevier, 2013. p. 171–186. *E-book*.

WEI, S.; CHING, Y. C.; CHUAH, C. H. Synthesis of chitosan aerogels as promising carriers for drug delivery: A review. **Carbohydrate Polymers**, [s. l.], v. 231, p. 115744, 2020.

WITTE, F. *et al.* In vitro and in vivo corrosion measurements of magnesium alloys. **Biomaterials**, [s. l.], v. 27, n. 7, p. 1013–1018, 2006.

WITTE, F. *et al.* In vivo corrosion and corrosion protection of magnesium alloy LAE442. **Acta Biomaterialia**, [s. l.], v. 6, n. 5, p. 1792–1799, 2010.

WITTE, F. *et al.* In vivo corrosion of four magnesium alloys and the associated bone response. **Biomaterials**, [s. l.], v. 26, n. 17, p. 3557–3563, 2005.

WU, H. *et al.* Crevice corrosion – A newly observed mechanism of degradation in biomedical magnesium. **Acta Biomaterialia**, [s. l.], v. 98, p. 152–159, 2019.

XU, L. *et al.* In vivo corrosion behavior of Mg-Mn-Zn alloy for bone implant application. **Journal of Biomedical Materials Research - Part A**, [s. l.], v. 83, n. 3, p. 703–711, 2007.

YANG, J. *et al.* A clear coat from a water soluble precursor: a bioinspired paint concept. **Journal of Materials Chemistry A**, [s. l.], v. 4, n. 18, p. 6868–6877, 2016.

YANG, X. *et al.* Structure and wettability relationship of coelectrospun poly (L-lactic acid)/gelatin composite fibrous mats. **Polymers for Advanced Technologies**, [s. l.], v. 22, n. 12, p. 2222–2230, 2011.

YIN YEE CHIN, P. *et al.* A Review of In-Vivo and In-Vitro Real-Time Corrosion

Monitoring Systems of Biodegradable Metal Implants. **Applied Sciences**, [s. l.], v. 10, n. 9, p. 3141, 2020.

YUAN, Y. *et al.* The effect of cross-linking of chitosan microspheres with genipin on protein release. **Carbohydrate Polymers**, [s. l.], v. 68, n. 3, p. 561–567, 2007.

ZENG, R.-C. *et al.* Corrosion Types of Magnesium Alloys. Em: TAŃSKI, T.; BOREK, W.; KRÓL, M. (org.). **Magnesium Alloys - Selected Issue**. 1. ed. [S. l.]: IntechOpen, 2018. p. 29–52.

ZENG, Z. *et al.* Magnesium extrusion alloys: a review of developments and prospects. **International Materials Reviews**, [s. l.], v. 64, n. 1, p. 27–62, 2019.

ZENG, M.; LI, Y. Recent advances in heterogeneous electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction. **Journal of Materials Chemistry A**, [s. l.], v. 3, n. 29, p. 14942–14962, 2015.

ZHANG, R. *et al.* Crack self-healing of phytic acid conversion coating on AZ31 magnesium alloy by heat treatment and the corrosion resistance. **Applied Surface Science**, [s. l.], v. 313, p. 896–904, 2014.

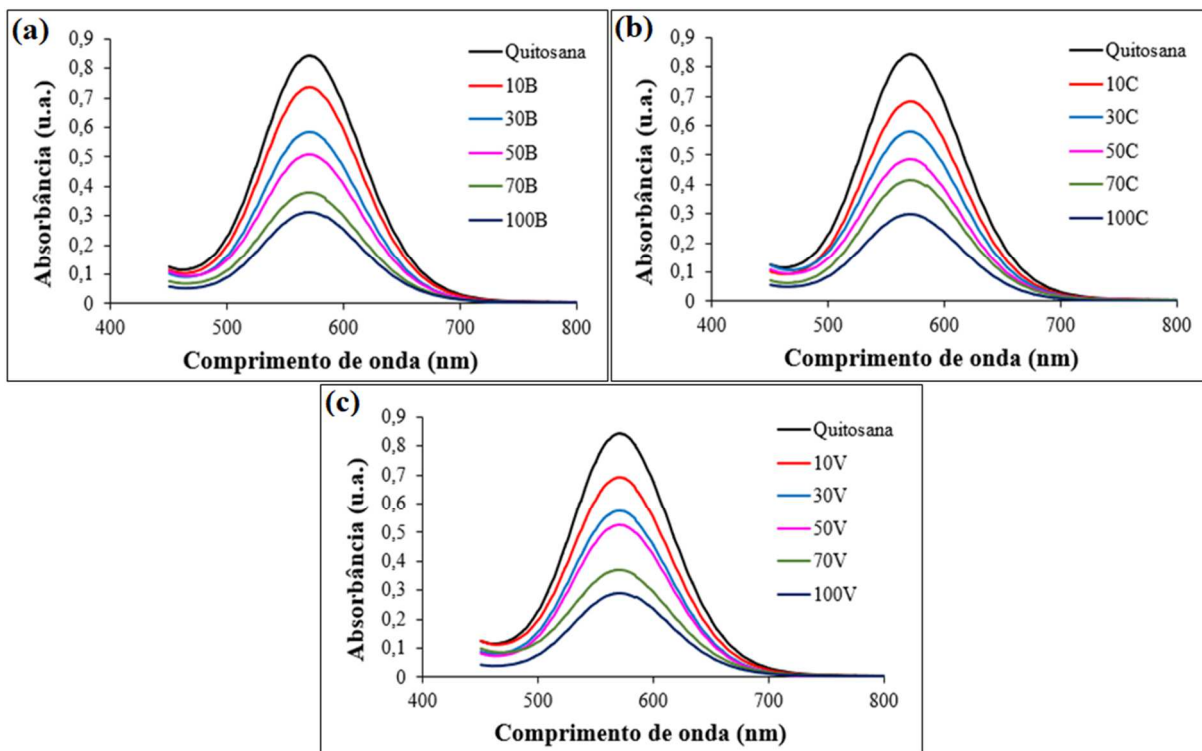
ZHANG, X.; ZHOU, Y.; ZHANG, J. In-situ reduced graphene oxide-polyvinyl alcohol composite coatings as protective layers on magnesium substrates. **Progress in Natural Science: Materials International**, [s. l.], v. 27, n. 3, p. 326–328, 2017.

ZHAO, Y. *et al.* Improved corrosion resistance and cytocompatibility of magnesium alloy by two-stage cooling in thermal treatment. **Corrosion Science**, [s. l.], v. 59, p. 360–365, 2012.

ZHENG, T.; HU, Y.; YANG, S. Effect of grain size on the electrochemical behavior of pure magnesium anode. **Journal of Magnesium and Alloys**, [s. l.], v. 5, n. 4, p. 404–411, 2017.

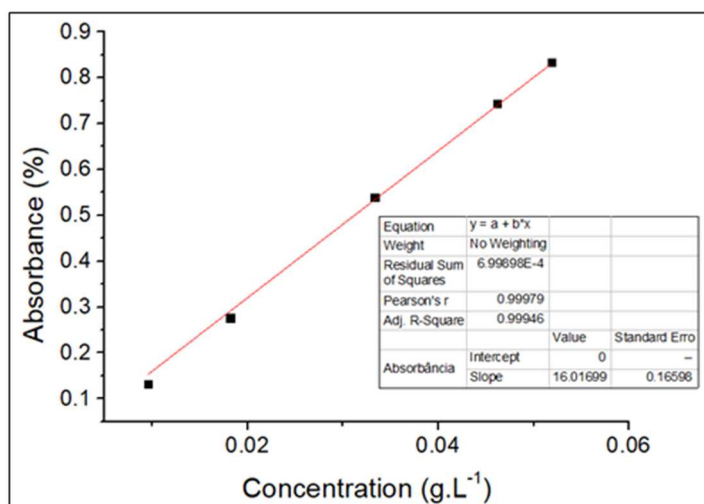
APÊNDICE A

Figura S1 – Curvas de UV-Vis representativas de cada amostra de quitosana e derivados para o ensaio da ninidrina.



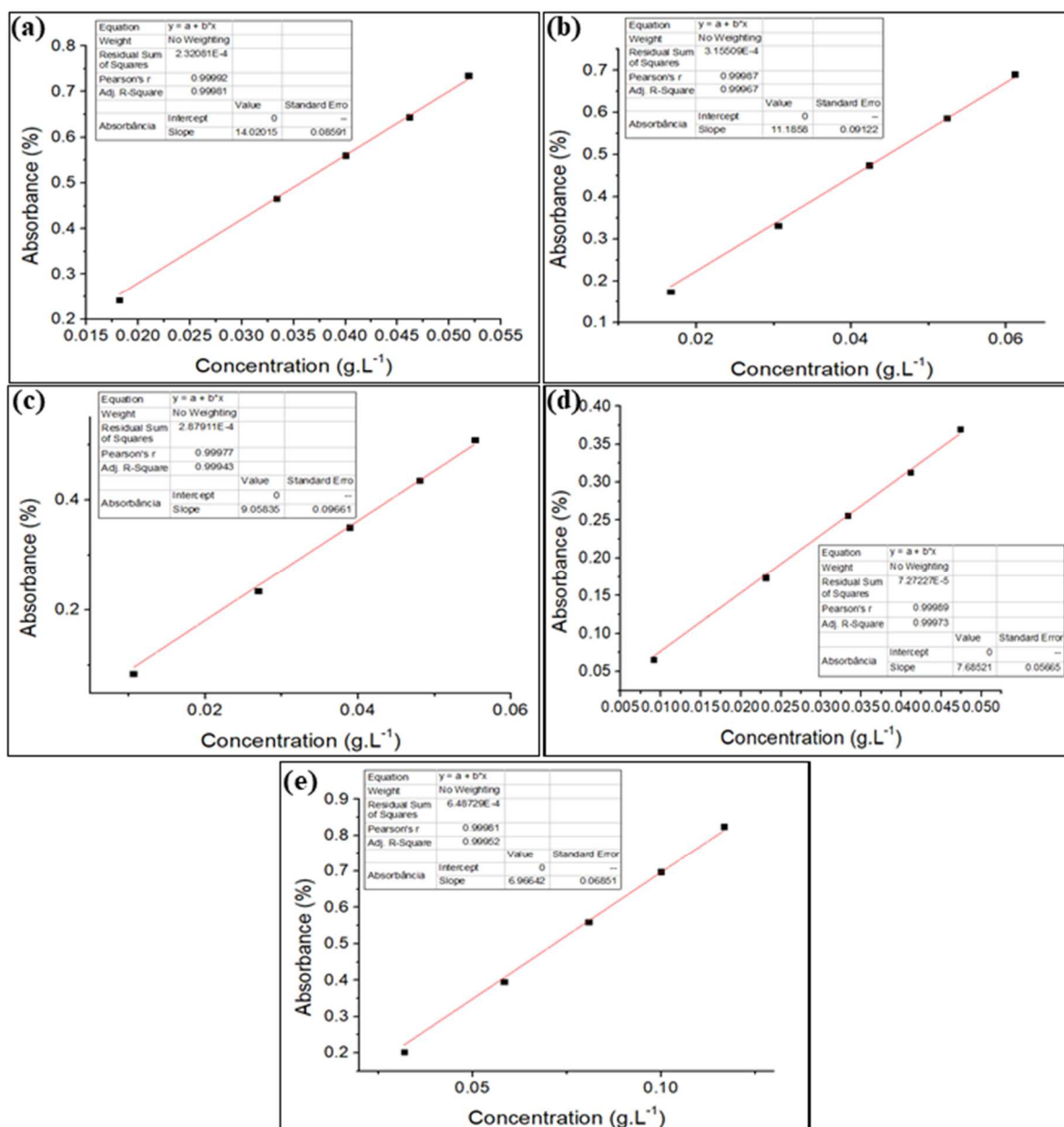
Fonte: De autoria própria.

Figura S2 – Curva de calibração da quitosana não-modificada para o ensaio de UV-Vis (570 nm).



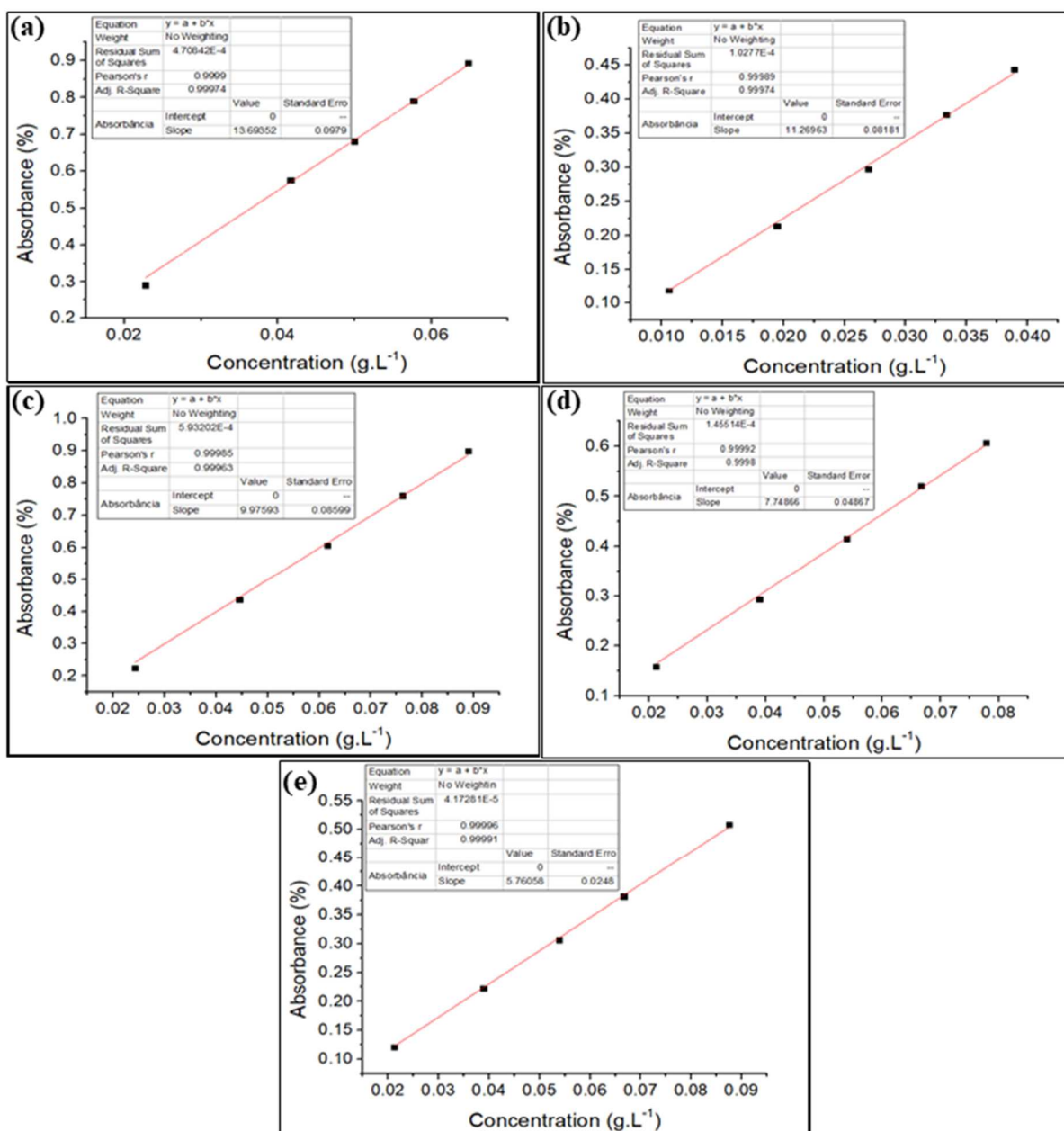
Fonte: De autoria própria.

Figura S3 – Curva de calibração, em 570 nm, dos derivados de quitosana obtidas com benzaldeído no ensaio de UV-Vis: (a) 10B, (b) 30B, (c) 50B, (d) 70B e (e) 100B.



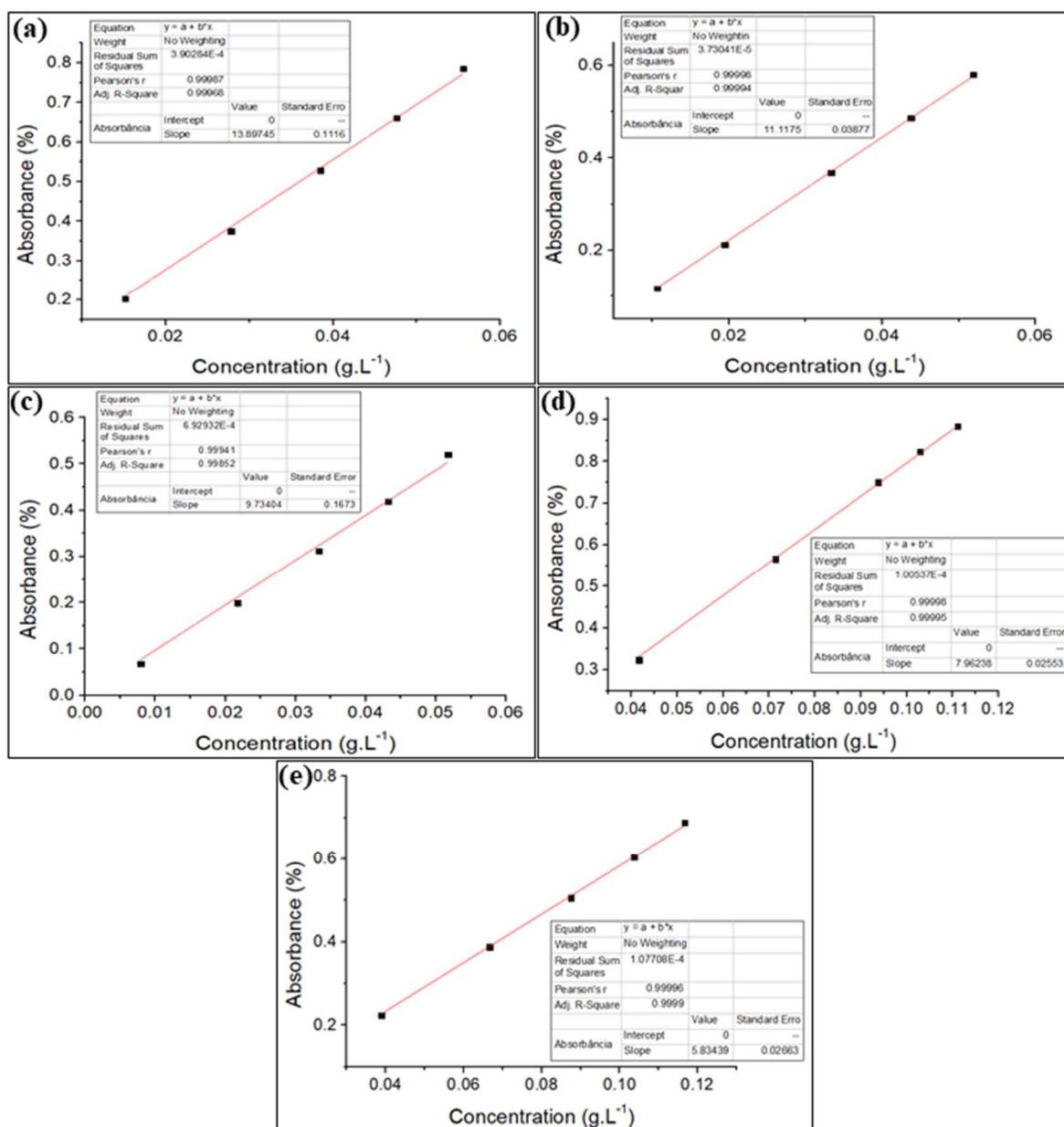
Fonte: De autoria própria.

Figura S4 – Curva de calibração, em 570 nm, dos derivados de quitosana obtidas com cinamaldeído no ensaio de UV-Vis: (a) 10C, (b) 30C, (c) 50C, (d) 70C e (e) 100C.



Fonte: De autoria própria.

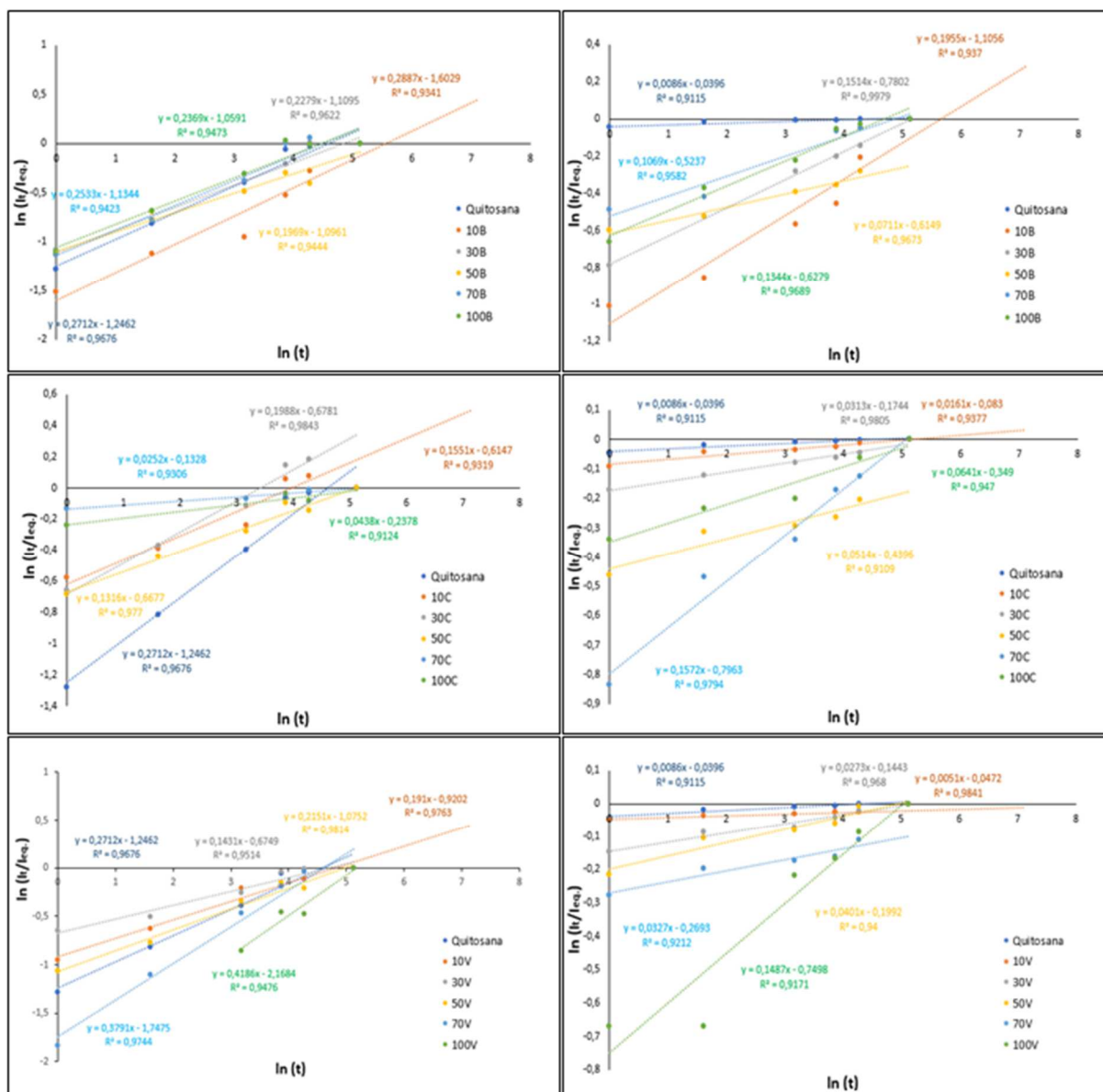
Figura S5 – Curva de calibração, em 570 nm, dos derivados de quitosana obtidas com vanilina no ensaio de UV-Vis: (a) 10V, (b) 30V, (c) 50V, (d) 70V e (e) 100V.



Fonte: De autoria própria.

APÊNDICE B

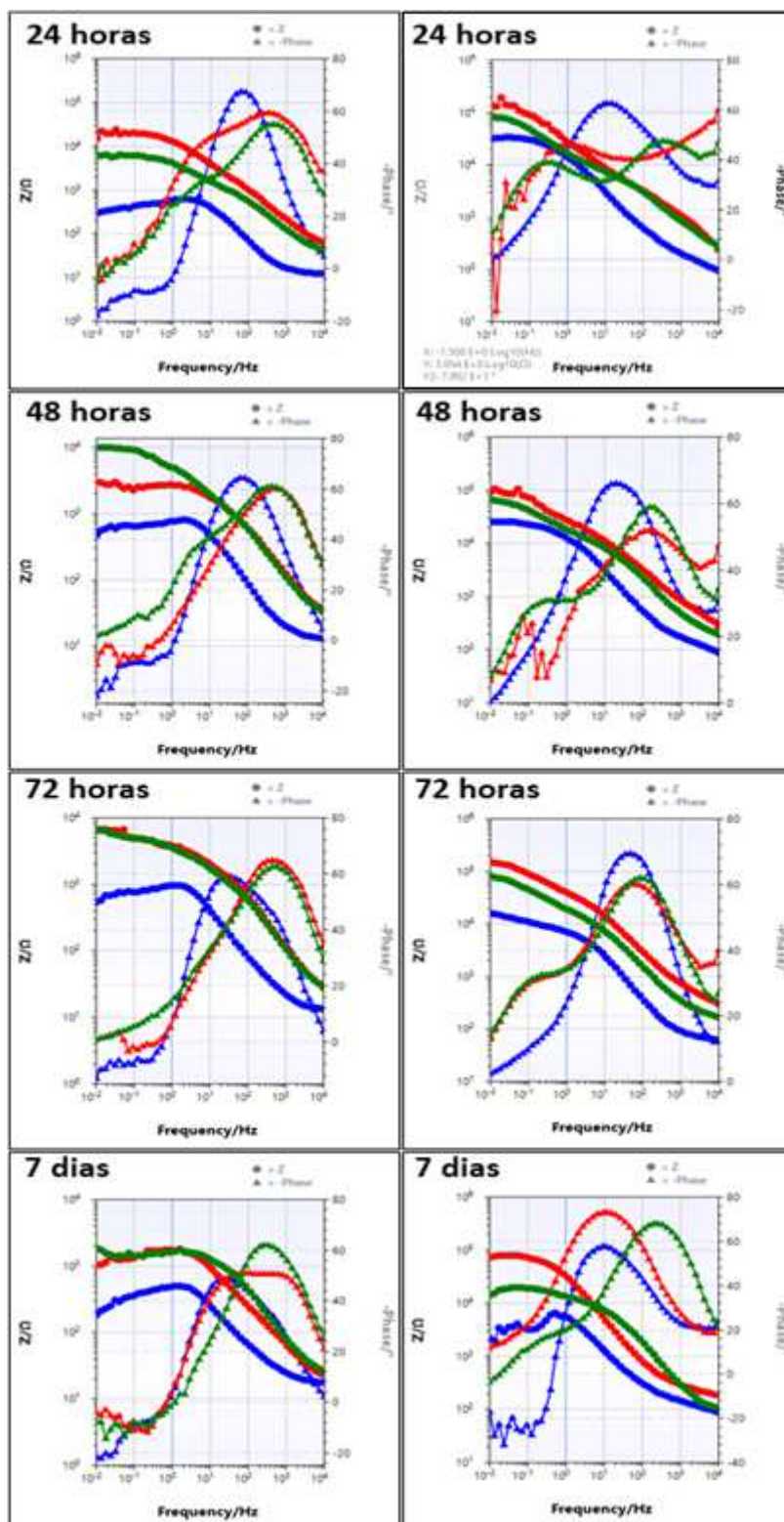
Figura S6 – Linearização da equação de Korsmeyer-Peppas para estudo do mecanismo de difusão dos derivados de quitosana imersos em soluções de NaCl (à esquerda) e Hank (à direita).



Fonte: De autoria própria.

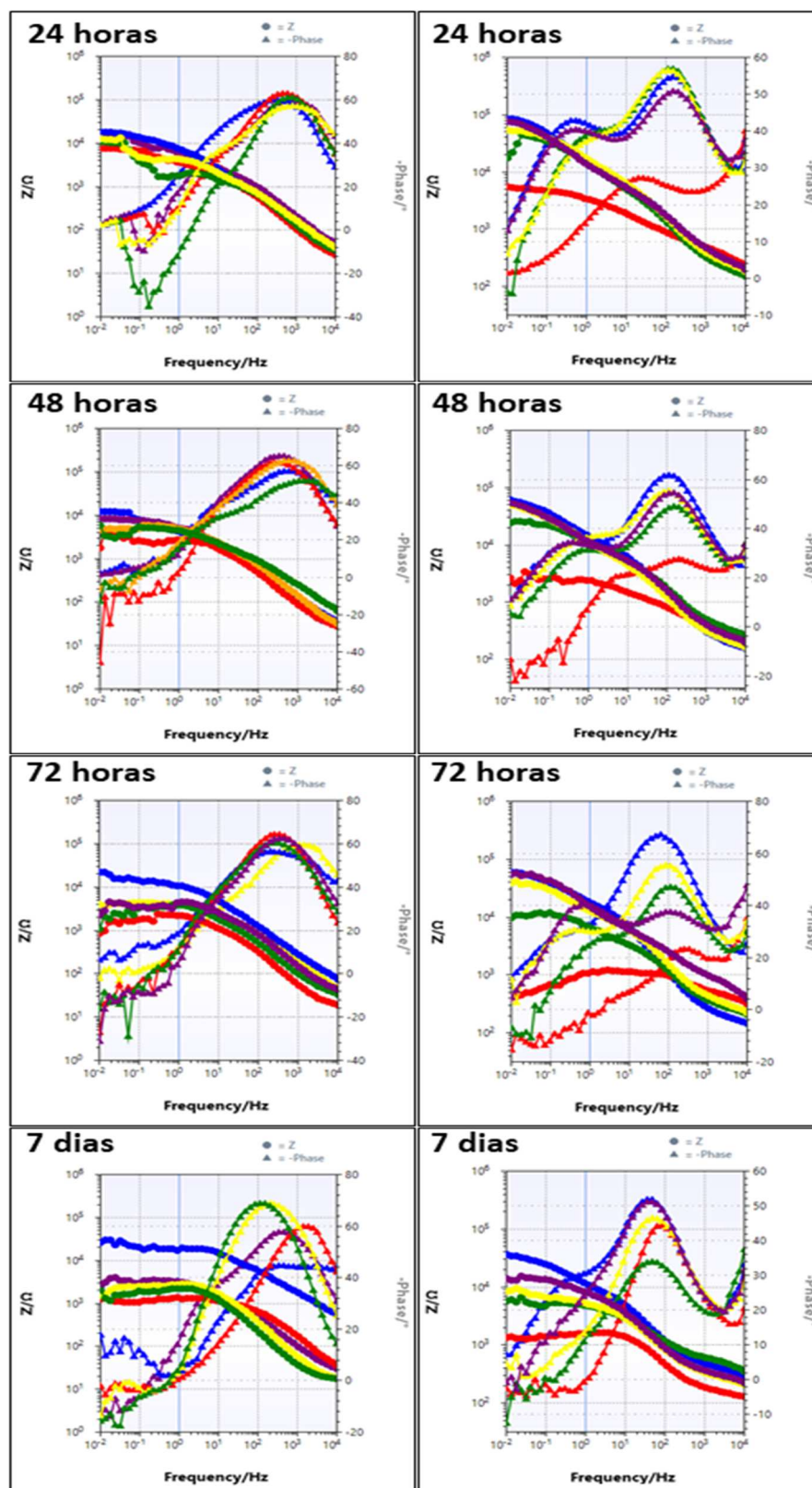
APÊNDICE C

Figura S7 – Diagramas de Bode representativos das amostras controle após 24 h, 48 h, 72h e 7 dias de imersão em soluções de NaCl (à esquerda) e Hank (à direita). Legenda: AZ31 (azul), Pré-tratada (vermelha) e Quitosana (verde).



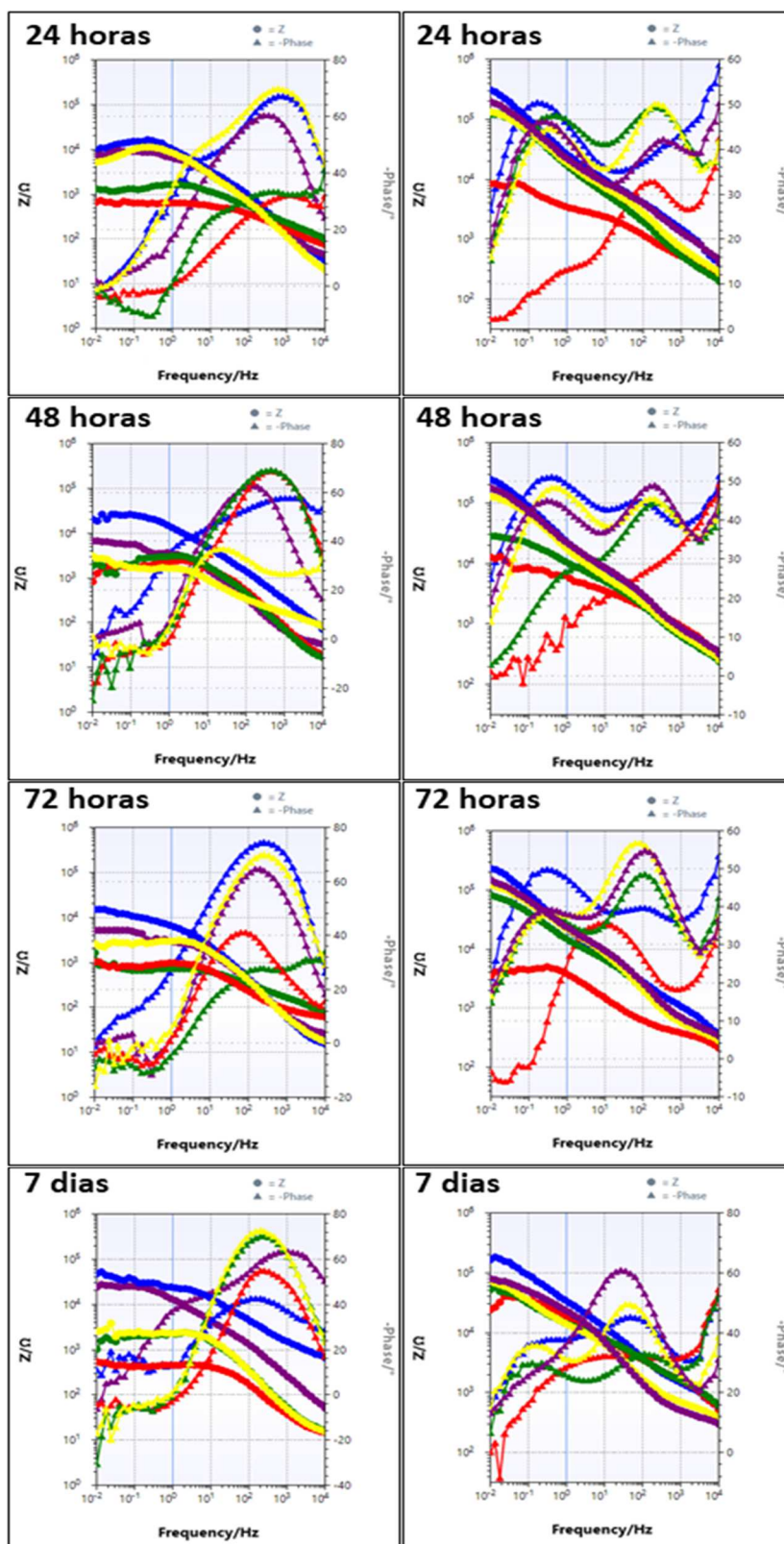
Fonte: De autoria própria.

Figura S8 – Diagramas de Bode representativos das amostras revestidas com os derivados contendo benzaldeído após 24 h, 48 h, 72h e 7 dias de imersão em soluções de NaCl (à esquerda) e Hank (à direita). Legenda: 10B (vermelho), 30B (verde), 50B (amarelo), 70B (roxo) e 100B (azul).



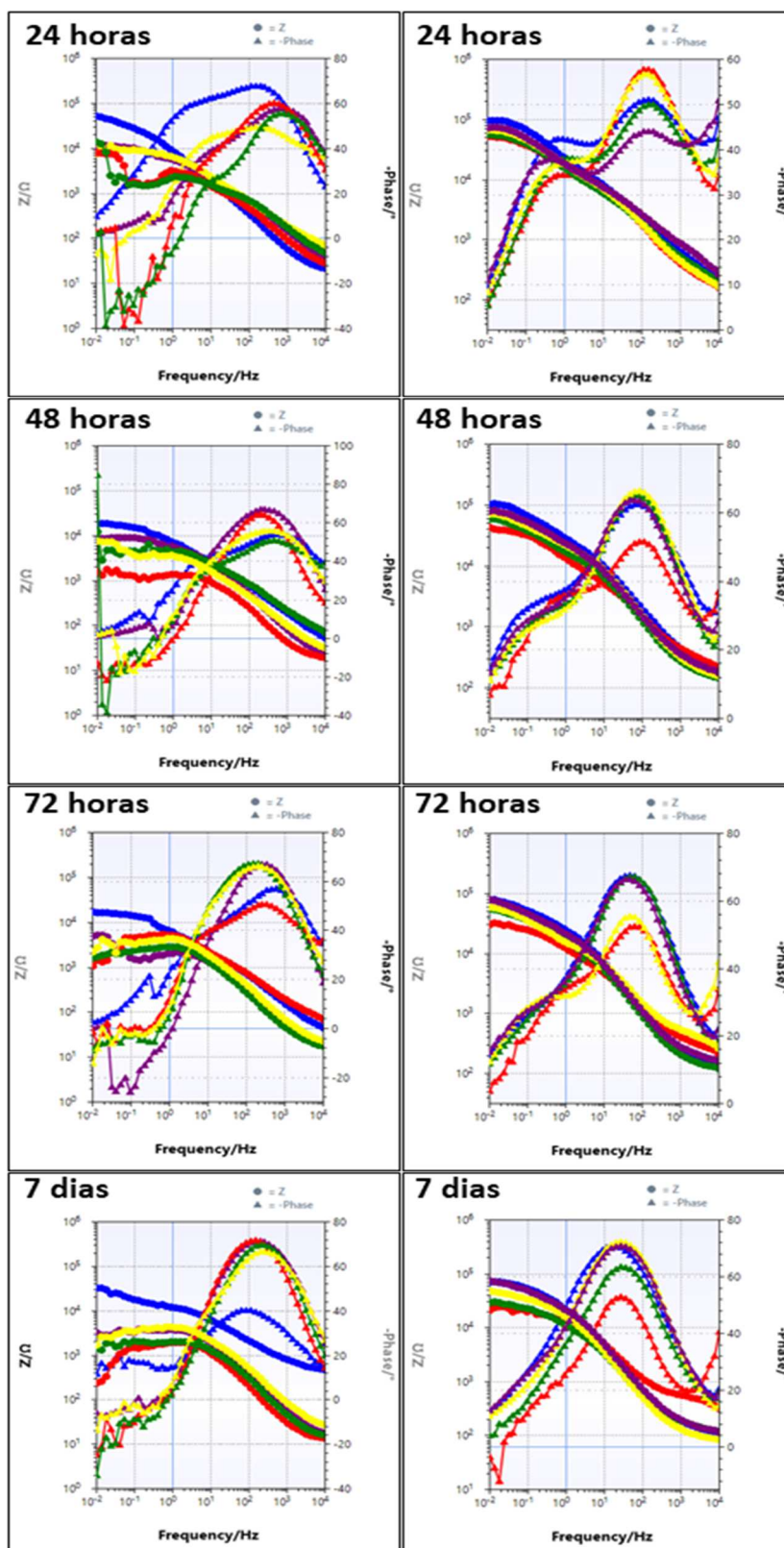
Fonte: De autoria própria.

Figura S9 – Diagramas de Bode representativos das amostras revestidas com os derivados contendo cinamaldeído após 24 h, 48 h, 72h e 7 dias de imersão em soluções de NaCl (à esquerda) e Hank (à direita). Legenda: 10C (vermelho), 30C (verde), 50C (amarelo), 70C (roxo) e 100C (azul).



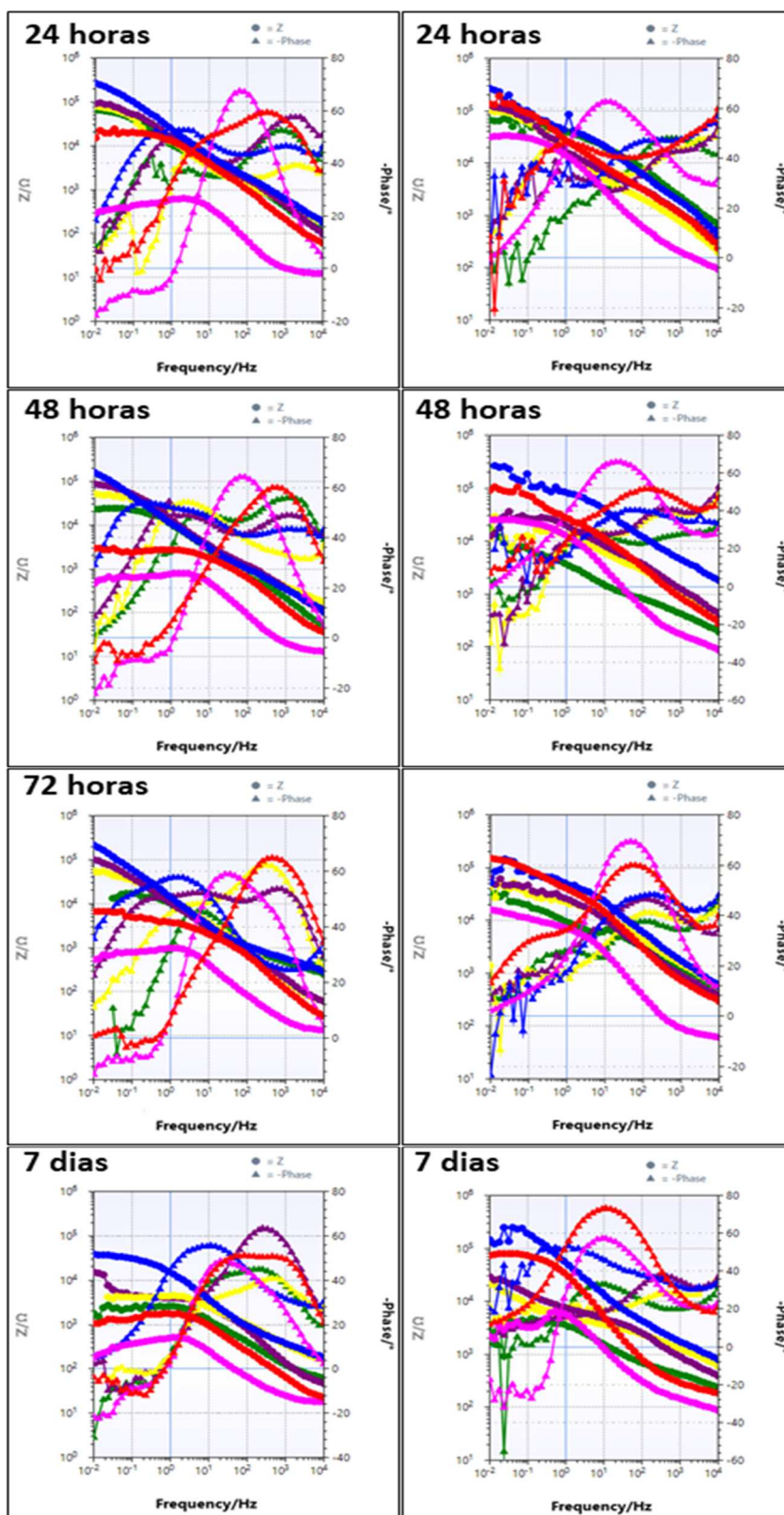
Fonte: De autoria própria.

Figura S10 – Diagramas de Bode representativos das amostras revestidas com os derivados contendo vanilina após 24 h, 48 h, 72h e 7 dias de imersão em soluções de NaCl (à esquerda) e Hank (à direita). Legenda: 10V (vermelho), 30V (verde), 50V (amarelo), 70V (roxo) e 100V (azul).



Fonte: De autoria própria.

Figura S11 – Diagramas de Bode representativos das amostras revestidas com os derivados de PPVA 24 h, 48 h, 72h e 7 dias de imersão em soluções de NaCl (à esquerda) e Hank (à direita). Legenda: AZ31 (rosa), Pré-tratada (vermelho), 0.025 PPVA (verde), 0.050 PPVA (amarelo), 0.075 PPVA (roxo) e 0.100 PPVA (azul).



Fonte: De autoria própria.