



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

**VIABILIZAÇÃO DO USO DE ALGINATO DE SÓDIO COMO
REVESTIMENTO ANTICORROSIVO INTELIGENTE PARA
LIGA DE MAGNÉSIO AZ31**

Gabriel da Silva Figueiredo

Florianópolis
Novembro/2024

Gabriel da Silva Figueiredo

**VIABILIZAÇÃO DO USO DE ALGINATO DE SÓDIO COMO
REVESTIMENTO ANTICORROSIVO INTELIGENTE PARA LIGA DE
MAGNÉSIO AZ31**

Relatório apresentado ao Departamento de Química
da Universidade Federal de Santa Catarina,
como requisito parcial da disciplina de
Estágio II (QMC 5512)

Orientador: Prof. Dr. Thiago Ferreira da Conceição

Florianópolis
Novembro/2024

Ficha catalográfica gerada por meio de sistema automatizado gerenciado pela BU/UFSC.
Dados inseridos pelo próprio autor.

Figueiredo, Gabriel da Silva
Viabilização do uso de alginato de sódio como
revestimento anticorrosivo inteligente para liga de
magnésio az31 / Gabriel da Silva Figueiredo ; orientador,
Thiago Ferreira da Conceição, 2024.
39 p.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) -
Universidade Federal de Santa Catarina, Centro de Ciências
Físicas e Matemáticas, Graduação em Química - Bacharelado,
Florianópolis, 2024.

Inclui referências.

1. Química - Bacharelado. 2. Magnésio. 3. Corrosão. 4.
Revestimento. 5. Alginato. I. Conceição, Thiago Ferreira
da. II. Universidade Federal de Santa Catarina. Graduação
em Química - Bacharelado. III. Título.

Gabriel da Silva Figueiredo

**Viabilização do uso de alginato de sódio como revestimento anticorrosivo inteligente
para liga de magnésio az31**

Este Trabalho de Conclusão de Curso foi julgado adequado para obtenção do título de Bacharel em Química e aprovado em sua forma final pelo Curso de Graduação de Química.

Florianópolis, 03 de dezembro de 2024.

Prof. Dr. Luis Henrique da Silveira Lacerda

Sub-Coordenador do Curso de Graduação em Química

Banca examinadora

Prof. Dr. Thiago Ferreira da conceição

Orientador

Prof.^a Dr.^a Daniela Zambelli Mezalira

Prof.^a Dr.^a Mariele Paludetto Sanches

Universidade Federal de Santa Catarina

Dedico este trabalho para a minha falecida vó Arnilda Schimitz. A qual desde que me lembro andava de bengala pois tinha medo de implantes.

Agradecimentos:

Em primeiro lugar me sinto na obrigação de agradecer minha família, por todo amor e carinho e ensinamentos. Em especiais meus pais pela minha educação, minhas irmãs pela minha alegria de ser acordado cedo pelos gritos de crianças brincando, e aos meus avós paternos por todas as vezes que acordaram cedo para fazer um delicioso almoço para eu levar para a faculdade.

A minha namorada Ester por todo o apoio que me deu, pois além de ser uma incrível mulher, uma cientista dedicada é a melhor parceira que eu poderia desejar.

A todos os meus amigos que cresceram comigo, me ajudando a moldar quem eu sou. E a todos amigos da graduação a qual passamos por várias dificuldades juntos.

A todos os professores quem passaram seus ensinamentos para mim.

Ao Renan Marin que foi a primeira pessoa a me guiar no ramo da pesquisa.

Aos alunos, professores e técnicos que conheci durante o meu período de monitor, por estimularem a minha didática e capacidade de ensinar.

Ao professor Thiago Ferreira da Conceição pela orientação e ensinamentos.

Aos meus colegas do POLIMAT por todas as experiências compartilhadas.

Aos meus companheiros do GSCorr, André e Vitor por todas as discussões, e momentos de descontração.

Aos ex-membros do GSCorr, Flavio e Lucas por todo auxílio que me deram neste trabalho.

Agradeço também ao departamento de química e a UFSC por todo o espaço e incentivo.

O CNPQ pela minha bolsa de iniciação científica.

E a todos que contribuíram de qualquer maneira para este trabalho

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	11
2 REVISÃO DA LITERATURA	13
2.1 Magnésio	13
2.2 Corrosão no magnésio	15
2.3 Métodos de proteger o Magnésio da corrosão	16
2.3.1 Revestimentos poliméricos	17
2.3.2 Inibidores de corrosão	19
2.3.3 Revestimento inteligente	20
3 OBJETIVOS	22
3.1 Objetivo geral	22
3.2 Objetivos específicos	22
4 MATERIAL E MÉTODOS	22
4.1 Materiais	22
4.2 Síntese de LDH	23
4.3 Processo de troca iônica	23
4.4 Preparação de revestimentos	23
4.5 Caracterização dos revestimentos e nanorreservatórios	24
4.6 Teste de liberação do inibidor	25
4.7 Ensaios de corrosão	25
4.8 Segurança em laboratório e tratamento de resíduos	27
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	28
5.1 Espectroscopia de FTIR	28
5.2 Difração de raio-x	29
5.3 Análise termogravimétrica (TGA)	30
5.4 Teste de liberação do inibidor	31
5.5 Microscopia eletrônica de varredura (SEM)	32
5.6 Teste de desprendimento de gás hidrogênio	33
5.7 Espectroscopia de impedância eletroquímica	34
6 CONCLUSÃO	36
7 REFERÊNCIAS	37

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Número de publicações envolvendo “corrosion” e “magnesium” dos últimos 10 anos na plataforma Science Direct.	16
Figura 2 - Monômero de repetição do alginato de sódio.....	18
Figura 3 - Alginato de sódio reticulado com cloreto de cálcio	19
Figura 4 - Estrutura moléculas do ácido gálico	20
Figura 5 - Esquema de troca iônica do LDH entre as hidroxilas (OH ⁻) e o inibidor	21
Figura 6 - Sistema de monitoramento de desprendimento de hidrogênio (A), e sistema de monitoramento de desprendimento de hidrogênio aproximada (B).....	26
Figura 7 - Espectro de infravermelho de alginato de sódio (Alg.) e sua forma reticulada (Alg. Ret.).....	28
Figura 8 - Padrão de XRD para partículas de LDH e LDH-G.....	29
Figura 9 - Curvas termogravimétricas obtidas por TGA.....	30
Figura 10 - Perfil de liberação do íon galato durante um período total de 24 horas de exposição das partículas de LDHs soluções de diferentes pHs.	31
Figura 11 - Micrografias por microscopia eletrônica de varredura da liga revestida com alginato de sódio (A); alginato de sódio com LDH-G (B); alginato de sódio com LDH-G (C).....	32
Figura 12 - Taxa de desprendimento de gás hidrogênio dos sistemas LDH e LDH-G.	33
Figura 13 - Diagramas de Bode para a amostra AZ31	34
Figura 14 - Diagramas de Bode para a amostra AZ31 revestido com Alginato de sódio em diferentes tempos	35
Figura 15 - Diagramas de Bode para a amostra AZ31 revestido com Alginato de sódio com LDH-G. em diferentes tempos.....	35

LISTA DE ABREVIATURAS

ALG.	Alginato de sódio
ALG. RET.	Alginato de sódio reticulado com acetato de cálcio
ASTM	Sociedade Americana de Testes e Materiais, do inglês American Society for Testing and Materials
AZ31	Liga de magnésio com aproximadamente 3,0% de Al e 1,0% de Zn
EIS	Espectroscopia de impedância eletroquímica, do inglês <i>electrochemical impedance spectroscopy</i>
FTIR	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier, do inglês <i>Fourier transform infrared spectroscopy</i> .
Inh ⁻	Inibidor de corrosão aniônico, do inglês <i>inhibitor</i>
LDH	Hidroxidos duplos lamelares, do inglês <i>layered double hydroxides</i>
LDH-G	Hidroxidos duplos lamelares carregados com íon galato, do inglês <i>layered double hydroxides e gallate</i>
SEM	Microscopia eletrônica de varredura, do inglês <i>scanning electron microscopy</i>
TGA	Análise termogravimétrica, do inglês <i>thermogravimetric analysis</i>
XRD	Difração de raio-x, do inglês <i>x-ray diffraction</i>

RESUMO

A pesquisa sobre ligas de magnésio aumentou consideravelmente nos últimos tempos devido às suas propriedades atraentes, como baixa densidade e biocompatibilidade. No entanto, as ligas de Mg apresentam alta tendência à corrosão e necessitam de um meio de retardar a corrosão, como os revestimentos protetores. Recentemente, a pesquisa sobre proteção contra corrosão de ligas de Mg tem se concentrado em revestimentos sustentáveis baseados em polímeros biodegradáveis, como quitosana e pectina. Outra estratégia que tem sido desenvolvida em nosso grupo é a preparação de revestimentos inteligentes sustentáveis, compostos por uma matriz biodegradável e contêineres inteligentes carregados com inibidores de corrosão naturais. Um polímero ecológico interessante, que ainda foi pouco testado para a preparação de revestimentos anticorrosivos é o alginato, um polímero natural obtido de algas. Portanto, este trabalho apresenta o desenvolvimento de um revestimento inteligente sustentável com alginato na liga de Mg AZ31. O revestimento foi preparado por *dip coating* utilizando uma solução de 2% em massa de alginato de sódio em água, contendo 0,1% em massa de hidróxidos duplos lamelares carregados com ácido gálico por um processo de troca iônica. As partículas de hidróxidos duplos lamelares foram preparadas por um método de coprecipitação, caracterizadas por XRD e TGA, e dispersas na solução de alginato com o auxílio de um misturador ultra-turrax. O desempenho à corrosão das amostras foi determinado por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) em uma solução de NaCl a 3,5% em massa e por liberação de gás hidrogênio também em solução de NaCl a 3,5% em massa. Antes do teste de corrosão, os revestimentos de alginato foram reticulados usando uma solução de acetato de cálcio. Os resultados mostram que o LDH foi sintetizado com sucesso e carregado com 8,5% de ácido gálico, e que os revestimentos inteligentes preparados alcançaram impedâncias na ordem de $10^5 \Omega \text{ cm}^2$, 3 ordens de magnitude superiores à liga sem revestimento.

Palavras-chave: Magnésio, Corrosão, Alginato, revestimento, Biocompatível.

1 INTRODUÇÃO

A crescente busca por materiais metálicos mais leves e sustentáveis impulsionou o interesse nas ligas de magnésio (Mg) como alternativas promissoras para aplicações industriais e biomédicas. Suas características distintas como a baixa densidade, biocompatibilidade, biodegradabilidade e bioabsorção, destacam o Mg como opção potencial para setores como a indústria automotiva, aeroespacial e de implantes médicos temporários. Em aplicações biomédicas, por exemplo, o uso de ligas de Mg em implantes biodegradáveis elimina a necessidade de procedimentos para sua remoção, uma vez que o material se dissolve no organismo de forma controlada, sem a necessidade de uma segunda operação para remoção.

Contudo, uma limitação crítica do magnésio é sua elevada susceptibilidade à corrosão, decorrente de seu baixo potencial padrão. Essa característica demanda o desenvolvimento de revestimentos protetores que possam garantir sua durabilidade e funcionalidade em ambientes corrosivamente agressivos. Nos últimos anos, diversas estratégias de revestimentos anticorrosivos têm sido desenvolvidas, priorizando alternativas ambientalmente amigáveis que substituam compostos tóxicos tradicionalmente utilizados. Revestimentos à base de polímeros biodegradáveis como quitosana e pectina são exemplos notáveis nesse campo de pesquisa, principalmente quando combinados com outros sistemas para formar um revestimento inteligente.

Entre os polímeros naturais, o alginato de sódio destaca-se como um material de grande potencial para a aplicação como revestimento anticorrosivo sustentável, já que possui dados na literatura que confirmam características anticorrosivas. Derivado de algas marrons, o alginato possui características desejáveis, como biodegradabilidade e biocompatibilidade, além de possuir um fácil manuseio devido a sua solubilidade. Entretanto, para se tornar um revestimento eficaz, o alginato de sódio requer um processo de reticulação, no qual seus grupos carboxílicos interagem com cátions bivalentes, como o Ca^{2+} , para melhorar sua resistência à água e, conseqüentemente, sua eficácia protetora em ambientes úmidos.

O presente trabalho propõe o desenvolvimento de um revestimento inteligente composto por alginato de sódio e hidróxidos duplos lamelares (LDH), nos quais se incorporam inibidores naturais de corrosão, como o ácido gálico. Os LDHs atuam como nanorreservatórios que permitem a liberação controlada do inibidor em resposta

a variações de pH, particularmente em condições alcalinas, o que favorece a proteção da liga de magnésio em ambientes sujeitos à corrosão. Essa abordagem explora o conceito de revestimentos inteligentes, os quais respondem a estímulos ambientais, promovendo maior durabilidade e eficiência ao sistema protetor.

O estudo engloba, além da síntese e caracterização do revestimento, ensaios de corrosão utilizando espectroscopia de impedância eletroquímica e monitoramento do desprendimento de hidrogênio. Os resultados obtidos permitem avaliar a eficácia do revestimento em retardar os processos corrosivos, bem como a funcionalidade do sistema de liberação do inibidor em condições simuladas. O objetivo desse trabalho não se limita apenas a desenvolver um revestimento anticorrosivo eficaz para as ligas de magnésio, mas também propor, o desenvolvimento de um revestimento inteligente com alginato e inibidores naturais possa não apenas contribuir para a proteção eficaz das ligas de Mg, mas também propor uma alternativa sustentável para a corrosão, aliando avanços científicos a uma prática ambientalmente consciente e aplicável tanto em escala industrial quanto biomédica.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Magnésio

Diversos estudos em busca de melhores opções de metais apontam o magnésio (Mg) como uma das mais promissoras alternativas para diversas áreas, devido à sua fácil obtenção, isso também, devido as suas vantagens como sua leveza, amortecimento, biodegradabilidade e bioabsorção. Com o número atômico 12, ele pertence à família dos metais alcalinos-terrosos, sendo sólido à temperatura ambiente e apresenta densidade de aproximadamente $1,74 \text{ g cm}^{-3}$ (a $20 \text{ }^\circ\text{C}$) (Wei Guo, 2010; Zeng *et al.*, 2019). Entre as principais aplicações para esse metal estão as indústrias automobilísticas, aeroespaciais, eletrônicas e biomédicas. No setor automotivo, o uso de magnésio em componentes pode reduzir a massa dos veículos, melhorando seu desempenho. (Kumar *et al.*, 2015; Radha; Sreekanth, 2017). Na biomedicina, o magnésio pode ser usado em implantes médicos temporários, como *stents* ou parafusos ortopédicos. Normalmente, esses implantes requerem dois procedimentos: um para inseri-los e outro para removê-los. Com o uso de implantes bioabsorvíveis de magnésio, o segundo procedimento torna-se desnecessário, pois o implante se dissolve sem efeitos negativos no meio biológico. Em contato com fluidos corporais, o magnésio reage com a água, formando hidróxido de magnésio e gás hidrogênio. Esse processo leva à degradação lenta e controlada do metal, que é gradualmente absorvido pelo organismo. Ao longo do tempo, o corpo elimina o hidróxido de magnésio de maneira natural, uma vez que o magnésio em excesso pode ser excretado pelo sistema urinário (Amukarimi; Mozafari, 2021).

O magnésio é um dos elementos mais abundantes na crosta terrestre sendo suas principais fontes de obtenção por meio minérios como a magnesita (MgCO_3), a qual é obtida por lavra a céu aberto, e através hidrólise das águas oceânicas, já que nelas ele é um dos elementos mais dissolvidos (Kumar *et al.*, 2015).

Assim como muitos outros metais, o magnésio raramente é utilizado como elemento estrutural em sua forma pura. Para essa aplicação, são utilizadas ligas de magnésio com diferentes elementos, selecionados de acordo com a sua influência nas propriedades finais do material. As diferentes ligas são nomeadas segundo a norma ASTM (*American Society for Testing and Material*) por meio de letras que representam os principais componentes e números que apontam as suas

porcentagens aproximadas (Quadro 1). Por exemplo, a liga AZ31, que será estudada neste trabalho é constituído por 3% de alumínio e 1% de zinco. Essa liga apresenta propriedades atrativas como maior resistência mecânica e contra a corrosão, em comparação ao metal puro (“Magnesium Alloys and Technology”. 2003).

Quadro 1 - Códigos ASTM para os elementos componentes de ligas de magnésio.

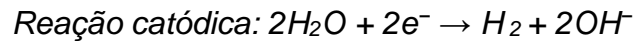
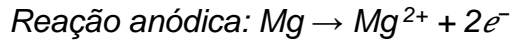
Sigla	Elemento
A	Alumínio
B	Bismuto
C	Cobre
D	Cádmio
E	Terras raras
F	Ferro
H	Tório
K	Zircônio
L	Lítio
M	Manganês

Sigla	Elemento
N	Níquel
P	Chumbo
Q	Prata
R	Cromo
S	Silício
T	Estanho
W	Ítrio
Y	Antimônio
Z	Zinco

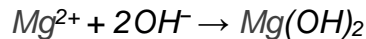
Fonte: Kumar *et al.* (2015).

2.2 Corrosão no magnésio

O Mg é o metal de engenharia que apresenta o menor potencial padrão (-2,38V), ou seja, que apresenta a maior tendência termodinâmica à oxidação. Na presença de água, ela ocorre por meio das seguintes reações de oxirredução:



Essas reações geram o produto hidróxido de magnésio ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) por meio da reação:

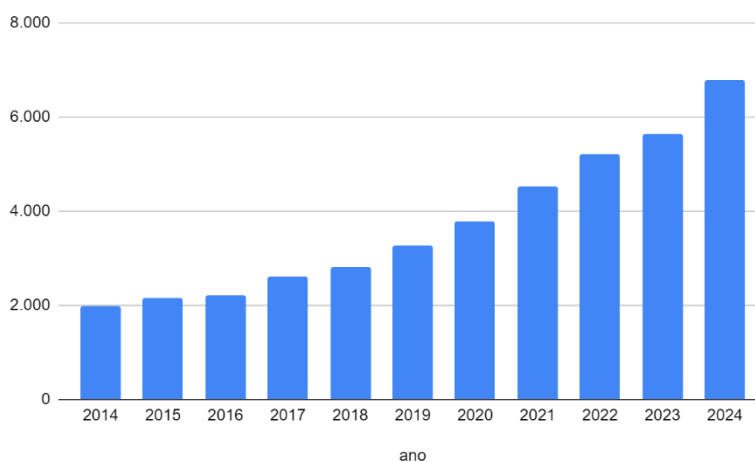


Criando assim uma camada protetora na superfície, que por sua vez, oferece uma proteção anticorrosiva ao metal. (Bender *et al.*, 2013).

A corrosão é um processo eletroquímico que converte o metal em produtos de corrosão, que podem ser óxidos, hidróxidos, sais, etc. Uma oxidação gera uma perda de matéria do metal para o meio, onde a estrutura de onde o material está é prejudicada, resultando em problemas, como a e desestrutura construções como prédios e pontes, e ocasionar a falha em máquinas, como eletrodomésticos e veículos de transportes. Nesse último caso pode se citar os acidentes de aviões gerado pela corrosão das peças de magnésio, como no caso do modelo C-133 Cargomaster. Acontecimentos como esses geram uma extrema preocupação, pois a corrosão é algo que não pode ser impedida, apenas retardada (MCCAFFERTY, 2010).

Dessa forma, há uma preocupação crescente em relação a corrosão, como observada na Figura 1 pelo número de publicações dos últimos anos, evidenciando o impacto dela na sociedade, a qual tem os metais como um material fundamental.

Figura 1 - Número de publicações envolvendo “corrosion” e “magnesium” dos últimos 10 anos na plataforma Science Direct.



Fonte: Autor (2024)

A degradação desse metal ocorre de diferentes formas, cujas as principais são corrosão galvânica, por pites, filiforme (Wei Guo, 2010; Zeng *et al.*, 2019). A corrosão galvânica acontece devido o contato do magnésio, em meio aquoso, com metais de maior potencial. O baixo potencial do magnésio faz com que ocorra a passagem de elétrons para o metal mais nobre, comportando-se respectivamente como ânodo e cátodo. A corrosão por pite é um tipo de corrosão localizada que ocorre quando pequenas áreas da superfície do metal (os "pites") sofrem corrosão de forma intensa e concentrada. Já a corrosão filiforme é outro tipo de corrosão localizada que ocorre quando a corrosão se desenvolve ao longo da superfície do metal em forma de linhas finas e irregulares, lembrando filamentos (ZENG *et al.*, 2018).

2.3 Métodos de proteger o Magnésio da corrosão

Diversas estratégias são adotadas para controlar a corrosão das ligas de Mg. Dentre elas, destaca-se a aplicação de revestimentos protetores, que primariamente servem como uma barreira física, impedindo o contato de metal com os agentes corrosivos.

2.3.1 Revestimentos poliméricos

O uso de polímeros como agentes protetores contra corrosão é amplamente empregado na indústria, destacando-se em aplicações como tintas, óleos e resinas. Esses materiais oferecem diversas vantagens, incluindo fácil aplicação, baixo custo, e manuseio simplificado. Além disso, sua composição química permite modificações na sua estrutura, e a incorporação de inibidores de corrosão ou fármacos. Quando utilizados como revestimentos, os polímeros atuam como barreiras na superfície metálica, impedindo a ação de agentes corrosivos. A maioria dos polímeros utilizados como revestimento é solúvel apenas em solventes orgânicos, o que representa uma preocupação ambiental significativa (Kang *et al.*, 2020).

A alternativa visada na ciência para contornar tal problema é o uso de polímeros de origem natural como os exemplos: celulose, quitina e heparina, destacados no artigo de revisão de Cuartas-Marulanda *et al.*, (2022). Pesquisas voltadas para a utilização de polissacarídeos têm ganhado destaque no campo dos revestimentos poliméricos naturais (Zhao *et al.*, 2018). Esses materiais destacam-se por serem solúveis em meios aquosos, biodegradáveis e biocompatíveis, o que possibilita aplicações biológicas, como em revestimentos para *stents* e parafusos (de Y. Pozzo *et al.*, 2018). Assim, o uso desses polímeros não só amplia as possibilidades tecnológicas, mas também promove alternativas sustentáveis no combate à corrosão.

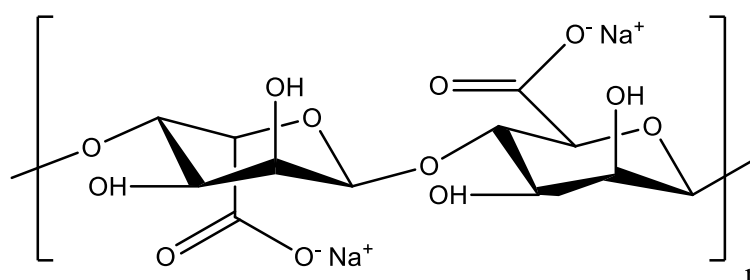
No contexto desse trabalho, o grupo de pesquisa GSCorr possui um histórico relevante no estudo de revestimentos poliméricos naturais, com ênfase na quitosana. Esse biopolímero, derivado da quitina presente em exoesqueletos de crustáceos, apresenta propriedades biodegradáveis e biocompatíveis, além de ampla aplicação em áreas como medicina, indústria alimentícia e tratamento de água, devido às suas características antimicrobianas e capacidade de formar filmes e géis. Dentro do grupo, estudos prévios abordaram aspectos como a influência da massa molar (Binder *et al.*, 2024), reticulação (de Y. Pozzo *et al.*, 2018), modificações químicas (Beraldo *et al.*, 2022) e o uso em revestimentos inteligentes (Santos *et al.*, 2024; Versteg *et al.*, 2024).

Outro polímero estudado pelo grupo é a pectina, um polissacarídeo natural encontrado na parede celular de frutas e vegetais, especialmente cítricos e maçãs. Esse material, amplamente utilizado na indústria alimentícia como agente gelificante, espessante e estabilizante, também possui aplicações em farmacologia e biomedicina

devido à sua biocompatibilidade e propriedades funcionais. A estrutura química da pectina, rica em grupos carboxílicos, permite a formação de géis em presença de íons cálcio ou ácidos, sendo suas propriedades anticorrosivas objeto de estudo em trabalhos recentes (Santos et al., 2023).

Um polissacarídeo interessante é alginato de sódio pois há estudos usando-o como agente inibidor de corrosão, como proposto por Dang N *et al* e Umoren et al., 2020, mas poucos visando-o como revestimento, isso devido a sua baixa hidrofobicidade, característica indispensável no uso de revestimentos (Dang *et al.*, 2015). Encontrado principalmente nas formas de ácido algínico e em sua forma iônica, como visto na Figura 2, o alginato de sódio (Mazumder *et al.*, 2016), este polímero natural é extraído de algas marrons, sendo de fácil obtenção e de diversas aplicações, como na culinária, medicina e na corrosão.

Figura 2 - Monômero de repetição do alginato de sódio

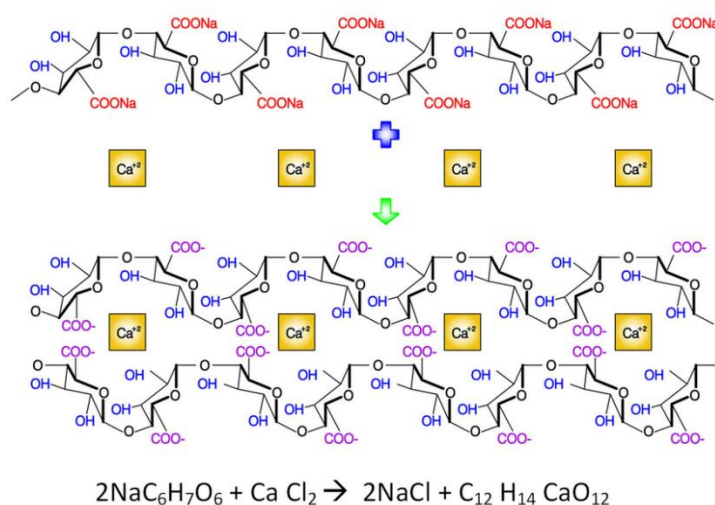


Fonte: Autor

O alginato é solúvel em água, não tornando possível o seu uso como revestimento, no entanto a reação de reticulação do alginato com um sal bivalente, como o acetato de cálcio, como na Figura 3, torna possível o seu uso como revestimento, devido ao aumento da resistência a água (Lu *et al.*, 2021). Isso gera uma perspectiva positiva sobre o uso do alginato com o emprego de um inibidor de corrosão como um revestimento protetor. A reticulação do alginato com íons Ca^{2+} é um processo no qual o alginato, forma uma rede tridimensional de gel ao interagir com esses íons. O alginato é composto por dois tipos de monômeros: ácido gulurônico e ácido manurônico, organizados em blocos que podem ser homopoliméricos e ou copoliméricos.

Quando o alginato entra em contato com uma solução de Ca^{2+} , ocorre a formação de uma estrutura reticulada denominada de "egg-box", a qual diminui a solubilidade do polímero em água. Nesse processo, os íons Ca^{2+} se ligam aos grupos carboxilatos presentes nos blocos, estabilizando uma configuração tridimensional onde os íons funcionam como pontes que conectam várias cadeias de alginato (Malektaj; Drozdov; de Claville Christiansen, 2023).

Figura 3 - Alginato de sódio reticulado com cloreto de cálcio



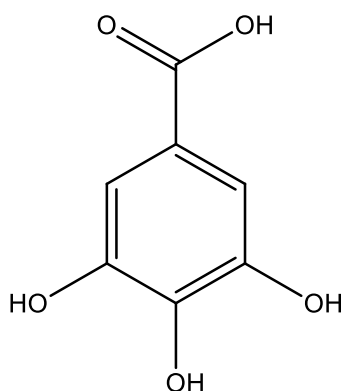
Fonte: Adaptado de Lu *et al.* 2021

2.3.2 Inibidores de corrosão

Os inibidores de corrosão são substâncias que, quando presentes em um ambiente corrosivo, atuam diminuindo ou retardando o processo de corrosão, impedindo ou dificultando suas reações químicas com o metal, o que reduz a taxa de corrosão. Os inibidores de corrosão podem ser classificados em diferentes categorias, dependendo do mecanismo pelo qual atuam, como inibidores anódicos, catódicos ou mistos (Monticelli, 2018). No entanto, é importante ressaltar que muitos desses inibidores podem apresentar potencial toxicidade para o meio ambiente e para os seres humanos, o que tem impulsionado a pesquisa por inibidores de corrosão mais seguros e ambientalmente amigáveis.

Uma alternativa viável para substituir inibidores tóxicos, são os ácidos carboxílicos derivados de produtos naturais. Esses ácidos funcionam como inibidores de corrosão aniônicos quando desprotonados. O carboxilato, devido a sua baixa acidez, é capaz de reagir com a base fraca de $Mg(OH)_2$, o qual é um dos produtos da corrosão. Exemplos são o ácido gálico, ácido vanílico, e o ácido cítrico, dentre os quais destaca o ácido gálico (Figura 4), devido ao melhor desempenho na inibição a corrosão, conforme demonstrado por Santos et al quando fez a comparação dos já citados ácidos (Santos *et al.*, 2024).

Figura 4 - Estrutura molecular do ácido gálico



Fonte: Autor

Uma estratégia interessante para se evitar que os inibidores sejam lixiviados para fora do revestimento é inseri-los em reservatórios que os liberem de maneira prolongada. Um revestimento com essas características é denominado de revestimento inteligente.

2.3.3 Revestimento inteligente

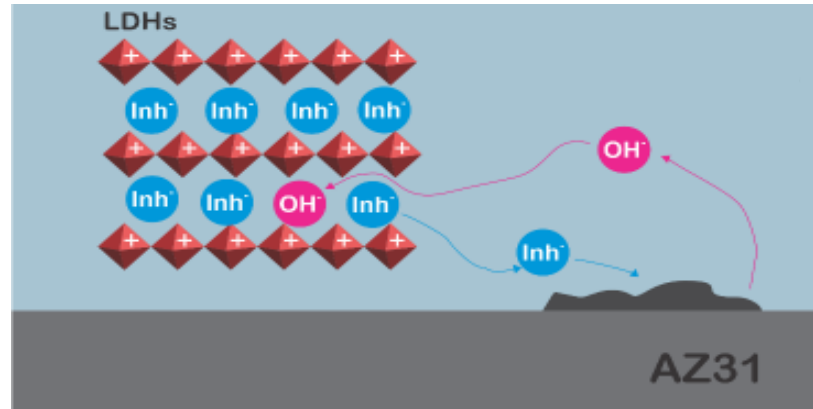
Os revestimentos inteligentes, conhecidos pelo termo em inglês “*smart coatings*”, são um tipo de revestimento que se classifica como responsivo, o que significa que eles respondem a algum estímulo como pressão, campo elétrico ou alteração de pH. Isso é benéfico, pois faz com que o revestimento tenha uma vida útil maior, devido a sua utilização controlada (Chen *et al.*, 2023). Esses revestimentos são comumente compostos de uma matriz polimérica onde são dispersos

nanorreservatórios contendo inibidores de corrosão. Para garantir uma resposta eficaz no momento da corrosão, a escolha dos nanorreservatórios é de extrema importância.

Como exemplos de nanorreservatórios, é possível citar a haloisita e os hidróxidos duplos lamelares (*layered double hydroxide* - LDH), que podem liberar os inibidores quando em meio básico (Chen *et al.*, 2023).

O LDH é um composto cerâmico constituído de camadas catiônicas e aniônicas intercaladas. Ele atua como material anticorrosivo, permitindo a troca iônica entre suas camadas aniônicas e um inibidor de carga negativa, como os carboxilatos mencionados anteriormente. Durante o processo de corrosão do magnésio, há liberação de íons OH^- , que reagem com o LDH. Essa interação, a qual é chamada de troca iônica, provoca a liberação do inibidor devido a substituição pelos íons OH^- que então age sobre o metal, reduzindo a corrosão como visto na Figura 5. (Poznyak *et al.*, 2009; Santos *et al.*, 2024).

Figura 5 - Esquema de troca iônica do LDH entre as hidroxilas (OH^-) e o inibidor (Inh^-)



Fonte: Adaptado de Santos *et al.* 2024

Este trabalho utilizou o alginato de sódio, devido ao já conhecido potencial de inibição de corrosão, como matriz polimérica quando reticulado. Nele disperso nanoreservatório cerâmicos de LDH os quais foram carregados com inibidor de corrosão aniônico o íon galato.

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo geral

Desenvolver um revestimento inteligente de alginato, LDH e ácido gálico para proteção da liga de Mg AZ31 contra corrosão.

3.2 Objetivos específicos

- Estudar o comportamento do alginato quando reticulado para utiliza-lo como revestimento nas ligas de magnésio AZ31.
- Preparar o LDH
- Carregar e caracterizar o LDH com ácido gálico.
- Verificar a interação do LDH dispersado no alginato.
- Estudar a liberação controlada dos inibidores em função do pH.
- Avaliar o desempenho anticorrosivo do revestimento inteligente desenvolvido.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Materiais

Barra da liga de magnésio AZ31 (contendo 2,97% de Al, 0,85% de Zn, 0,24% de Mn, 0,02% de Si, <0,01% de Ca, <0,01% de Ni, 0,03% de Fe e o restante constituído de Mg), cortadas com 1,75cm de raio e 0,4cm de espessura, foram utilizadas neste estudo, as quais serão chamadas apenas de “moedas” daqui em diante. Para a síntese de LDH foram utilizados os seguintes reagentes: álcool 70%, hidróxido de sódio (Neon Ltda), nitrato de magnésio (Dinâmica Química Contemporânea Ltda), nitrato de zinco (Dinâmica Química Contemporânea Ltda), nitrato de alumínio (Dinâmica Química Contemporânea Ltda) e nitrato de sódio (Dinâmica Química Contemporânea Ltda). Alginato de Sódio (Sigma Aldrich) foi utilizado como matriz polimérica. Como inibidor orgânico de corrosão foi utilizada a base conjugada do ácido gálico (Sigma Aldrich). Todos os reagentes apresentaram grau de pureza igual ou superior a 98% e foram utilizados conforme recebidos. Todos

os reagentes estavam disponíveis no laboratório do Grupo de estudo de corrosão GSCorr.

4.2 Síntese de LDH

A síntese do LDH precursor foi realizada por um método de co-precipitação, em 50ml de água purificada, contendo $0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de $\text{M}(\text{NO}_3)_2$ ($\text{M} = \text{Mg}$ e Zn) e $0,25 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, que foram adicionados lentamente, ao longo de aproximadamente 1,5 horas, a 100 mL de uma solução de NaNO_3 $1,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (pH 10) sob agitação vigorosa em temperatura ambiente. Durante esta reação, o pH da solução foi controlado pela adição simultânea de uma solução de NaOH $2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Em seguida, a suspensão obtida foi aquecida a $65 \text{ }^\circ\text{C}$ por 24 horas para a precipitação dos LDHs. O produto resultante foi centrifugado e lavado com água em ebulição. O LDH precursor obtido por essa metodologia contém íons nitrato em suas galerias, os quais foram substituídos por inibidores orgânicos através do processo de troca iônica (Santos *et al.*, 2024).

4.3 Processo de troca iônica

O processo de troca iônica foi realizado dispersando-se as partículas do LDH precursor em solução alcoólica ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) do ácido gálico. A mistura do LDH foi realizada sob atmosfera de nitrogênio e agitada por 2 h. Então as dispersões foram centrifugadas e o sobrenadante de LDH lavado com água destilada fervente. Em seguida, o LDH foi congelado em nitrogênio líquido e seco por liofilização, formando um pó fino. As partículas de LDH carregadas com o íon galato são denominadas como LDH-G (Santos *et al.*, 2024).

4.4 Preparação de revestimentos

As moedas da liga AZ31 Mg foram lixadas usando uma politriz, utilizando lixa d'água com granulometria 1200. Em seguida, foi realizado um pré-tratamento para aumentar a adesão e a capacidade de proteção onde é feito uma camada de conversão. Este pré-tratamento é necessário para evitar a corrosão do metal durante

o procedimento de revestimento, pois produz uma camada de conversão de hidróxido de magnésio (Shu *et al.*, 2023). Os substratos lixados foram imersos em solução de NaOH 2 mol L⁻¹, sob agitação constante, a 90°C, por 24 h. Após esse tempo, os substratos devem ser lavados com água e secos sob vácuo a 100°C por 2 h. Os nanorreservatórios de LDH foram dispersos na solução aquosa de alginato 2% (m/v) com o auxílio de um misturador Ultraturrax, operando a 16000 rpm, formando uma dispersão de 0,1% (m/v). Os revestimentos foram depositados sobre o substrato metálico por “dip-coating”, o qual o metal é emergido na solução e deixado suspenso, utilizando solução de alginato em água a 2% (m/v). É adicionado, na superfície da amostra com uma pipeta de pasteur, uma solução de acetato de cálcio 0,1mmol/L. A pós novamente secas à temperatura ambiente por 24 h e, são postas sob vácuo a 60 °C por 3 h. O acetato de cálcio foi selecionado como reticulante devido a sua não toxicidade e o por não atacar o metal.

4.5 Caracterização dos revestimentos e nanorreservatórios

O corte transversal e a superfície das amostras revestidas foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (SEM) no microscópio eletrônico JEOL JSM-6390LV, com tensão de aceleração de 8 kV no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica na UFSC.

A espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier foi empregada para caracterizar o alginato e alginato reticulado. Os espectros foram obtidos utilizando um espectrofotômetro IRPrestige SHIMADZU em disco KBr, com a resolução de 4 cm⁻¹ e 50 varreduras, o qual foi utilizado o do laboratório de estudos de polímeros *POLIMAT*. O alginato reticulado foi necessário fazer um filme o qual foi seco e pulverizado com nitrogênio líquido.

A estrutura cristalina do LDH preparado foi estudada por difração de raios X (XRD), utilizando-se o difratômetro de raios X D2 Phaser (Bruker), com radiação de cobre K α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), operando a uma corrente de 10 mA e tensão de 30 kV, equipado com um detector de cintilação unidimensional LINXEYE. As análises termogravimétricas (TGA) foram realizadas em um equipamento Shimadzu TGA-50. As medições foram realizadas na faixa de temperatura de 25–800°C a uma taxa de aquecimento de 10 °C·min⁻¹ sob uma atmosfera de nitrogênio. Os dois equipamentos

utilizados para tal foram disponibilizados pela central de análise do departamento de química.

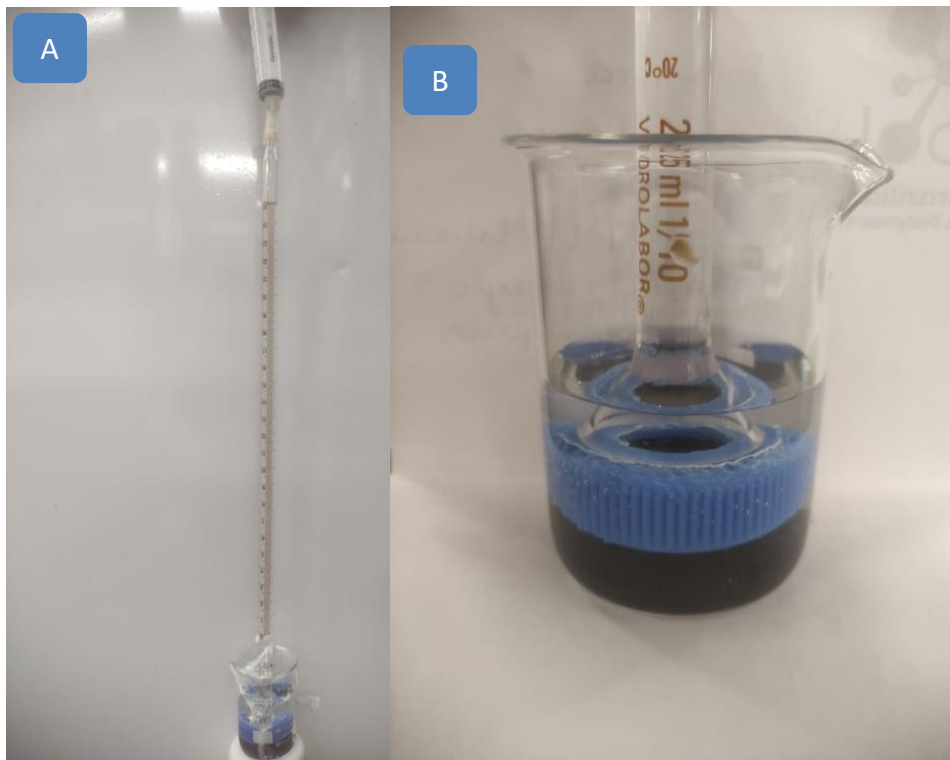
4.6 Teste de liberação do inibidor

A responsividade dos nanoreservatório de LDH ao pH foi avaliada por meio de um teste de liberação de inibidor em pH neutro e básico. Sendo feito por agitação de soluções contendo LDH-G e tendo o pH controlado por meio da adição de NaOH. Foram retiradas alíquotas a cada 10 minutos, por um período de 100 minutos, e uma alíquota final após 24 horas. Cada alíquota foi centrifugada para remover partículas de LDH não solubilizadas. A concentração do inibidor na solução sobrenadante foi determinada por espectrofotometria UV-Vis em espectrofotômetro modelo Shimadzu UV-1800. O comprimento da onda de absorção máximo foi de 270 nm.

4.7 Ensaios de corrosão

Foram realizados ensaios de desprendimento de hidrogênio para avaliar a velocidade de corrosão. Conforme mostrado pela reação catódica da oxidação do magnésio, para cada mol de Mg oxidado forma-se um mol de H₂, o que permite correlacionar a velocidade de formação do gás à velocidade de corrosão. Foi isolada uma área de 1cm² da superfície das moedas, e as amostra foram imersas em uma solução de 3,5% de NaCl em um bequer, contendo uma bureta invertida a qual é ajustado o menisco, e monitorado a liberação do gás, pela diferença do valor inicial. como pode ser visto na Figura 6.

Figura 6 - Sistema de monitoramento de desprendimento de hidrogenio (A), e sistema de monitoramento de desprendimento de hidrogenio aproximada (B).



Fonte: Autor

A espectroscopia de impedância eletroquímica foi realizada no potenciostato PalmSens 3 do laboratório do Grupo de estudo de corrosão GSCorr. É um dos principais métodos de verificar a proteção contra corrosão, já que é um conceito fundamental na análise de circuitos elétricos e eletroquímicos, representando a oposição que um circuito ou sistema apresenta à passagem de uma corrente elétrica quando submetido a uma tensão alternada. É uma grandeza complexa, composta por uma parte real e uma imaginária, que generaliza o conceito de resistência elétrica para sistemas que envolvem elementos indutivos e capacitivos. Ela é representada pela letra Z , é definida como a razão entre a tensão alternada (V) e a corrente alternada (I) no domínio da frequência. No estudo de corrosão ela avalia como o sistema (metal + meio corrosivo) responde a uma pequena perturbação de tensão alternada em diferentes frequências, permitindo identificar mecanismos de corrosão e a eficácia de proteções anticorrosivas.

A célula eletroquímica utilizada para realizar as medições é composta por três eletrodos: um eletrodo Ag/AgCl como referência, um bastão de grafite como eletrodo

auxiliar e a amostra como eletrodo de trabalho. A solução utilizada foi NaCl 3,5% em massa. Foi verificado o potencial de circuito aberto (OCP, do inglês *Open Circuit Potential*) que é uma medida utilizada em análises de corrosão para determinar o potencial eletroquímico natural de um material metálico em contato com um eletrólito, sem a aplicação de uma corrente externa. Então uma perturbação senoidal de 10 mV em relação à OCP, foi aplicada em todas as medições, na faixa de frequência de 100 kHz a 10 MHz. Após cada medição, o sistema foi coberto com um filme de PVC para evitar a mudança na concentração da solução corrosiva devido à evaporação do solvente.

4.8 Segurança em laboratório e tratamento de resíduos

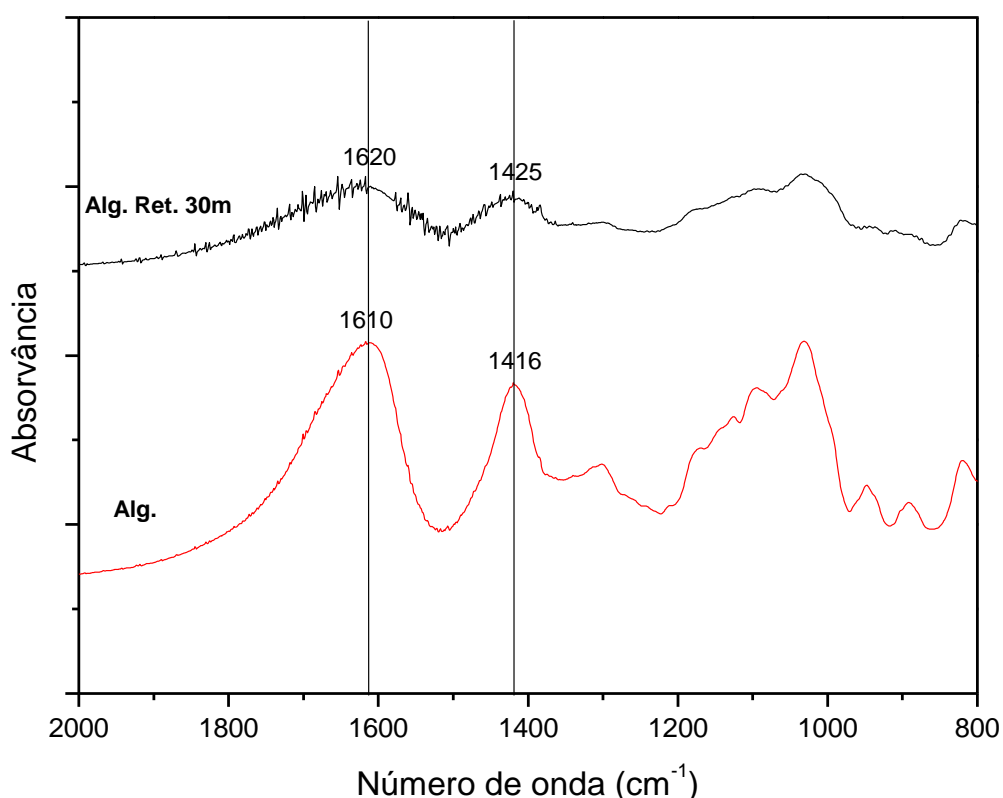
Durante todo o trabalho foram utilizados os equipamentos de proteção básicos como luva e jaleco. Como esse projeto tem como objetivo a utilização de um sistema ambientalmente amigável, a maiorias dos reagentes utilizados e produtos gerados são de baixa toxicidade. O NaOH o qual foi neutralizado e descartado.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Espectroscopia de FTIR

FTIR foi feito para avaliar a interação dos cátions com o polímero. Íons bivalentes interagem fortemente com os grupos carboxílicos livres do alginato, substituindo cátions monovalentes. O sal utilizado para reticular o alginato de sódio foi o acetato de cálcio. O espectro no infravermelho e as bandas observadas estão indicadas na Figura 7. Em todas as amostras verificou-se a presença de uma banda em cerca de 1600 e 1400 cm^{-1} correspondentes aos íons carboxilato (COO^-).

Figura 7 - Espectro de infravermelho de alginato de sódio (Alg.) e sua forma reticulada (Alg. Ret.).



As interações entre alginato e reticulante podem ser caracterizadas pelo aumento do número de onda da banda assimétrica ($\approx 1600 \text{ cm}^{-1}$) do grupo COO^- e um pequeno aumento no número de onda da banda simétrica (1400 cm^{-1}), mostrando que o íon bivalente utilizado realmente interage com os grupos carboxílicos (Sarker *et al.*, 2014).

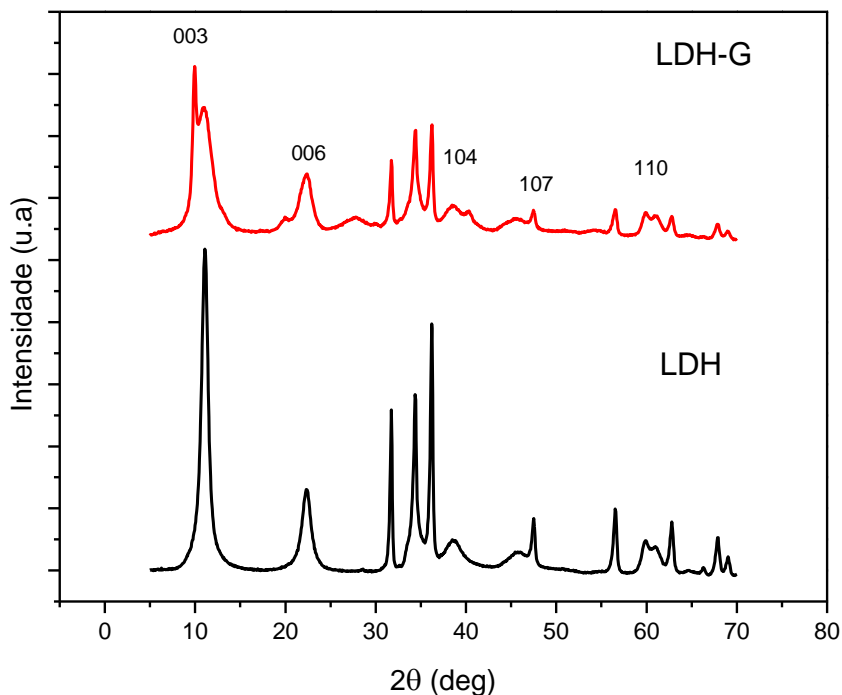
5.2 Difração de raio-x

A Figura 8 mostra o difratograma dos LDHs preparados, os quais estão de acordo como o a literatura. (Poznyak *et al.*, 2009). A forte reflexão basal (003) em torno de 10° define o espaçamento basal, que corresponde à soma da espessura de uma camada catiônica de hidróxidos com a espessura da camada aniônica nas galerias do LDH. O espaçamento dos planos (003) depende do tipo e da quantidade de ânions e moléculas neutras presentes nas galerias do LDH. O espaçamento do plano (003), calculado pela equação de Bragg, é de 0,79 nm, valor coerente com o reportado na literatura. A posição das reflexões (110) em torno de 60° permite avaliar a distância entre dois cátions metálicos, sendo que o valor obtido (0,154 nm) reflete o raio dos cátions presentes na camada, neste caso Al³⁺, Zn²⁺ e Mg²⁺.

$$\text{Equação da Lei de Bragg: } n\lambda = 2d\text{sen}\theta$$

A equação da Lei de Bragg é, onde n é um número inteiro, λ é o comprimento de onda da radiação incidente, d é a distância entre planos atômicos e θ é o ângulo de incidência.

Figura 8 - Padrão de XRD para partículas de LDH e LDH-G.

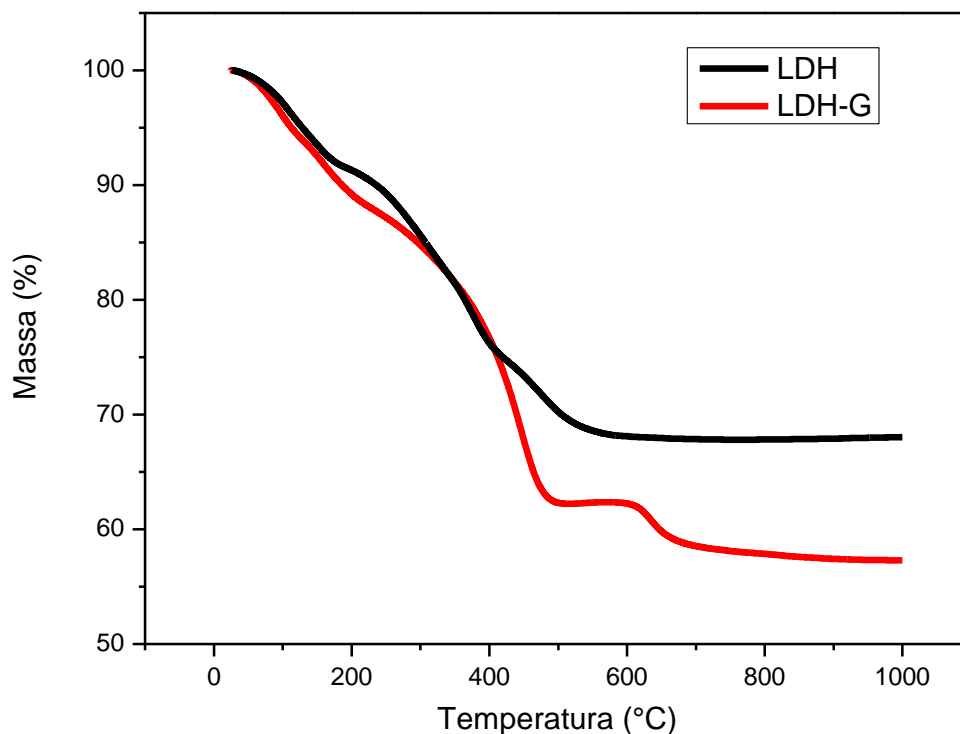


O pico correspondente ao plano 003 foi deslocado para a esquerda, o que, de acordo com a equação de Bragg, indica um aumento no espaçamento das galerias do LDH. Esse aumento sugere a inserção do inibidor nas galerias, confirmando sua intercalação.

5.3 Análise termogravimétrica (TGA)

A decomposição térmica dos LDHs foi estudada por TGA e curvas típicas para LDH foram obtidas. O primeiro estágio de perda de massa, observado na Figura 9, está relacionada à evaporação da água (100-250 °C), enquanto a segunda etapa está relacionada à eliminação de água da decomposição dos grupos OH- das camadas aniônicas do LDH, à decomposição de íons nitrato e à decomposição de compostos orgânicos carregados no LDH-G (200-500 °C).

Figura 9 - Curvas termogravimétricas obtidas por TGA



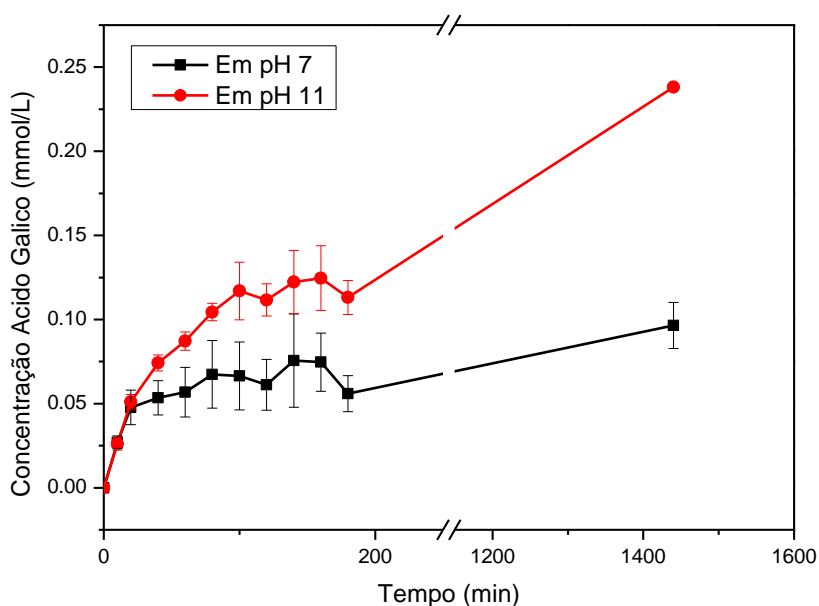
No contexto do presente trabalho a informação mais importante obtida a partir dos resultados de TGA é a quantidade de inibidor carregado nas galerias do LDHs, que pode ser obtida a partir do excesso de perda de massa observada para os LDHs carregados em relação ao LDH-0. Os excessos de perda de massa observadas para LDH-G é de 9,4%. Esse valor é superior a outros LDHs carregados com inibidores

relatados na literatura (Santos *et al.*, 2024). Isso provavelmente ocorreu devido ao uso da solução alcoólica durante a síntese, já que o método da literatura não utiliza álcool apenas água.

5.4 Teste de liberação do inibidor

Para que o revestimento seja considerado inteligente, é necessário que responda a um gatilho. Nesse caso, durante a corrosão do magnésio, o pH do meio eleva devido a reação catódica ($2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$), dessa forma, o teste de liberação do inibidor foi realizado em pH 7 (neutro) e pH 11 (básico). Como dito anteriormente o LDH é um nanoreservatório que, neste trabalho foi carregado com o inibidor ácido gálico, e para avaliarmos o seu desempenho é necessário fazer o teste de liberação. O LDH consegue fazer a troca do inibidor por ions OH^- , ou seja, responde a alteração do pH. Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 10.

Figura 10 - Perfil de liberação do íon galato durante um período total de 24 horas de exposição das partículas de LDHs soluções de diferentes pHs.



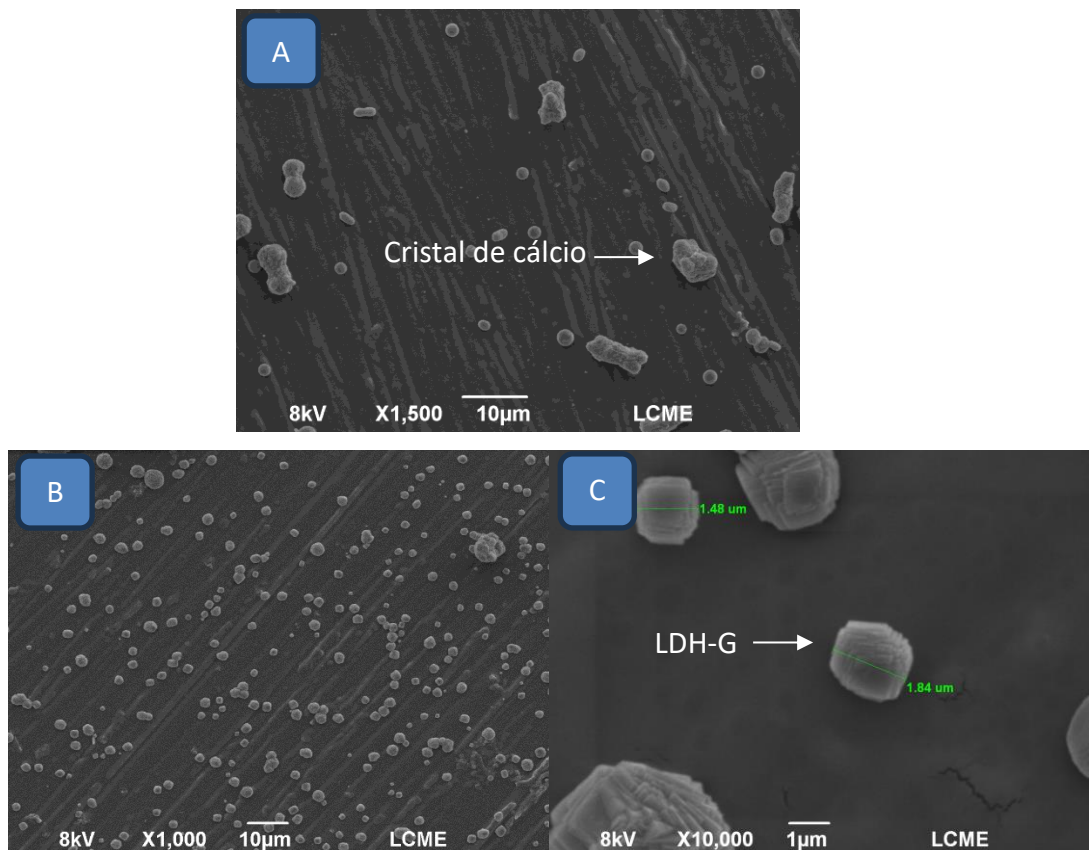
Como se observa na Figura 10, em pH 11 ocorreu uma maior liberação dos íons galato, indicando que o LDH funciona como um reservatório inteligente de inibidores de corrosão para ligas de Mg, visto que libera os inibidores preferencialmente em meios alcalinos. Após 1440 minutos, a liberação em pH 11 foi, aproximadamente, 2,5 vezes maior que a liberação em pH neutro. É provável que a

liberação em pH neutro pode estar associada a inibidores que estavam apenas adsorvidos na superfície do LDH.

5.5 Microscopia eletrônica de varredura (SEM)

A Figura 11 mostra as micrografias obtidas para os revestimentos alginato de sódio e alginato de sódio com LDH-G. Pode-se observar a ausência de poros na superfície, indicando que os revestimentos são densos e que podem atuar como uma barreira efetiva contra a permeação de água. Nos revestimentos reticulados com cálcio é possível se observar a presença de cristais de sais na superfície da amostra, provavelmente referentes a sais de cálcio aderidos à superfície.

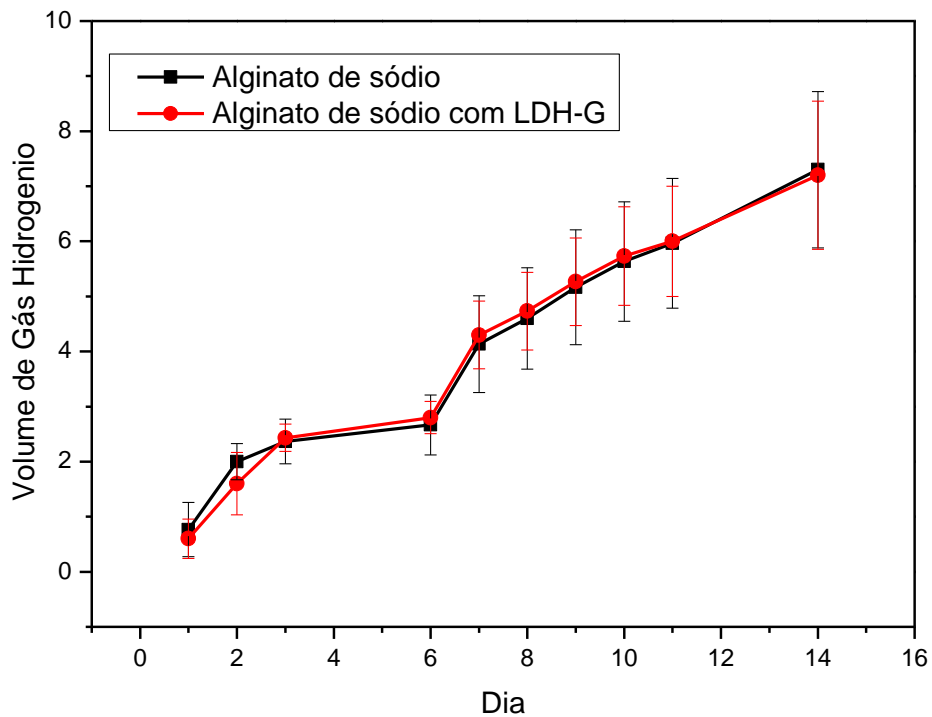
Figura 11 - Micrografias por microscopia eletrônica de varredura da liga revestida com alginato de sódio (A); alginato de sódio com LDH-G (B); alginato de sódio com LDH-G (C).



5.6 Teste de desprendimento de gás hidrogênio

Por meio deste teste podemos visualizar, como indicado na Figura 12, que a adição do ácido gálico não apresentou o resultado esperado, que seria uma menor liberação de hidrogênio devido a sua função de inibidor de corrosão. Uma das possíveis explicações seria a geração de fissuras no filme protetor devido a presença do nanoreservatório. Outra hipótese é que o alginato reticulado apresenta um alto desempenho na proteção, ocasionando um retardo na ação do Inibidor durante período que o teste foi realizado.

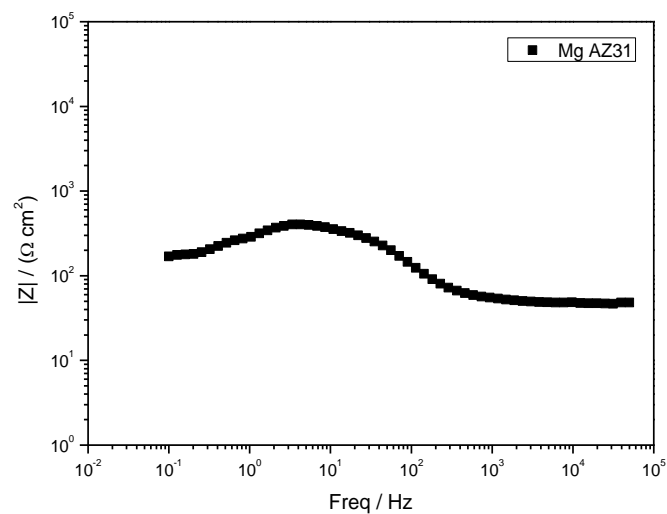
Figura 12 - Taxa de desprendimento de gás hidrogênio dos sistemas LDH e LDH-G.



5.7 Espectroscopia de impedância eletroquímica

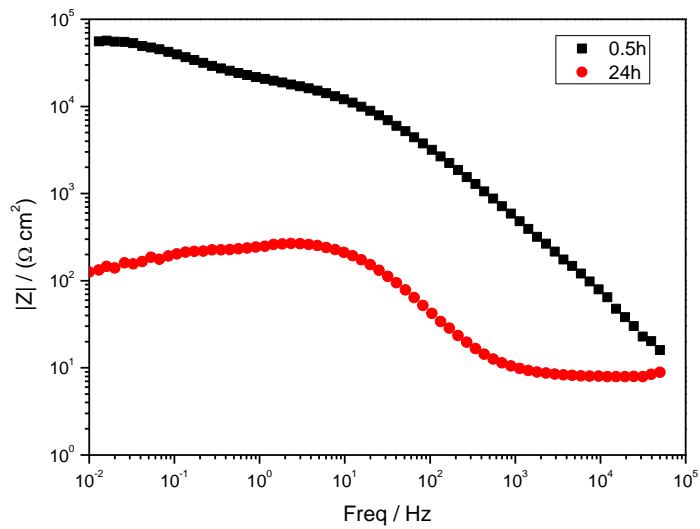
Com os testes de impedância foi possível extrair os resultados abordados nas figuras 13, 14, e 15. A Figura 13 é a análise apenas da liga de Mg AZ31, a qual apresenta um resultado baixo, o que já era o esperado, sendo ele pouco superior as $10^2 \Omega \text{ cm}^2$.

Figura 13 - Diagramas de Bode para a amostra AZ31



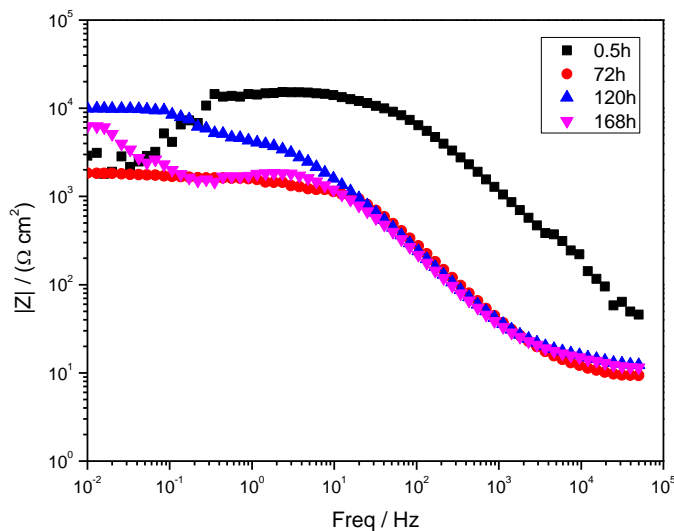
Na Figura 14, com a adição de uma camada do revestimento polimérica, temos um aumento considerável no valor de $|Z|$, alcançando um valor próximo que o de alguns polissacarídeos semelhantes como a pectina (Santos et al., 2023) e quitosana (de Y. Pozzo et al., 2018). Porém esse valor não se manteve mais constante, visto que depois de 24h ele está semelhante ao da liga pura.

Figura 14 - Diagramas de Bode para a amostra AZ31 revestido com Alginato de sódio em diferentes tempos



Na Figura 15, à qual é retratado o sistema inteiro onde temos o alginato de sódio com LDH carregado de ácido gálico disperso. É visto que o valor de impedância máxima de superior ao da liga sem revestimento por uma semana, provavelmente devido a liberação controlada do inibidor. Esse resultado é semelhante a um trabalho cuja a matriz é a quitosana, sendo assim um sistema inteligente funcional (Santos *et al.*, 2024). Porém houve uma diminuição na adesão da peça, vinda da adição do LDH-G, o que gerou provavelmente a uma diminuição da impedância máxima.

Figura 15 - Diagramas de Bode para a amostra AZ31 revestido com Alginato de sódio com LDH-G. em diferentes tempos



6 CONCLUSÃO

Revestimentos à base de alginato foram preparados e apresentaram características densas, além de resultados promissores. Contudo, seu desempenho foi ligeiramente inferior ao observado para revestimentos de quitosana e pectina, conforme relatado na literatura. Essa diferença pode estar associada à menor adesão do alginato ao substrato. Para trabalhos futuros seria possível variar as métricas da reticulação, e a troca do nanoreservatório, como o exemplo da haloisita, a qual já possui histórico para sistemas semelhantes, ou utilizar métodos de pré-tratamentos diferentes no metal.

O LDH foi sintetizado e carregado com sucesso, apresentando uma capacidade de carregamento superior à relatada em estudos anteriores do grupo. Foi possível verificar uma boa dispersão no polímero. Ouve um bom carregamento do LDH com o inibidor, o qual também teve uma liberação prolongada, principalmente em meio básico, que era o desejado.

Composto por elementos biocompatíveis, o sistema apresenta potencial para aplicação em ambientes biológicos, abrindo possibilidades para investigação em trabalhos futuros.

7 REFERÊNCIAS

- AMUKARIMI, Shukufe; MOZAFARI, Masoud. Biodegradable magnesium-based biomaterials: An overview of challenges and opportunities. **MedComm**, ano 2, n. 2, 1 jun. 2021. p. 123–144.
- BENDER, S. *et al.* Corrosion and surface finishing of magnesium and its alloys. *In: FUNDAMENTALS OF MAGNESIUM ALLOY METALLURGY: A VOLUME IN WOODHEAD PUBLISHING SERIES IN METALS AND SURFACE ENGINEERING.* Elsevier Inc., 2013. p. 232–265.
- BERALDO, Carlos Henrique Michelin *et al.* New relations between modification degree, swelling and impedance in anticorrosion chitosan-derivative coatings on magnesium alloy AZ31. **Carbohydrate polymers**, v. 292, 2022. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/35725152/>. Acesso em: 14 fev. 2024.
- BINDER, Lucas *et al.* The influence of molecular weight on the anticorrosion properties of chitosan coatings. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 278, 2024.
- CHEN, Yonghua *et al.* “Smart” micro/nano container-based self-healing coatings on magnesium alloys: A review. : KeAi Communications Co., 2023.
- CUARTAS-MARULANDA, Diego *et al.* **Natural Coatings and Surface Modifications on Magnesium Alloys for Biomedical Applications.** : MDPI, 2022.
- 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**, v. 66, n. 11, p. 1354–1362, 2015.
- DE SOUSA SANTOS, Flávio *et al.* Is crosslinked pectin a suitable material for efficient corrosion protective coatings? A study with AZ31 Mg alloy. **Progress in Organic Coatings**, v. 174, p. 107274, 2023. Disponível em: Acesso em: 14 fev. 2024.
- DE Y. POZZO, Ludmila *et al.* Chitosan coatings crosslinked with genipin for corrosion protection of AZ31 magnesium alloy sheets. **Carbohydrate Polymers**, v. 181, p. 71–77, 2018.
- KANG, Min Ho *et al.* An asymmetric surface coating strategy for improved corrosion resistance and vascular compatibility of magnesium alloy stents. **Materials and Design**, v. 196, 2020.
- KUMAR, D. Sameer *et al.* Magnesium and Its Alloys in Automotive Applications – A Review. **American Journal of Materials Science and Technology**, 2015.
- LU, Hao *et al.* Natural antimicrobial nano composite fibres manufactured from a combination of alginate and oregano essential oil. **Nanomaterials**, v. 11, n. 8, 2021.

MAGNESIUM ALLOYS AND TECHNOLOGY, 2003.

MALEKTAJ, Haniyeh; DROZDOV, Aleksey D.; DECLAVILLE CHRISTIANSEN, Jesper. Mechanical Properties of Alginate Hydrogels Cross-Linked with Multivalent Cations. **Polymers**, v. 15, n. 14, 2023.

MAZUMDER, Anupriya *et al.* Extraction of alginate from *Sargassum muticum*: process optimization and study of its functional activities. **Journal of Applied Phycology**, v. 28, n. 6, p. 3625–3634, 2016.

MCCAFFERTY, E. **Introduction to Corrosion Science**. [S. l.: s. n.], [s. d.].

MONTICELLI, C. Corrosion inhibitors. *In*: ENCYCLOPEDIA OF INTERFACIAL CHEMISTRY: SURFACE SCIENCE AND ELECTROCHEMISTRY. : Elsevier, 2018. p. 164–171.

POZNYAK, S. K. *et al.* Novel inorganic host layered double hydroxides intercalated with guest organic inhibitors for anticorrosion applications. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 1, n. 10, p. 2353–2362, 2009.

RADHA, R.; SREEKANTH, D. **Insight of magnesium alloys and composites for orthopedic implant applications – a review**. : National Engg. Research Center for Magnesium Alloys, 2017.

SANTOS, Flávio de Sousa *et al.* Sustainable smart coatings of chitosan and LDH loaded with natural inhibitors for corrosion protection of Mg AZ31 alloy. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 688, 2024.

SARKER, Bapi *et al.* Fabrication of alginate-gelatin crosslinked hydrogel microcapsules and evaluation of the microstructure and physico-chemical properties. **Journal of Materials Chemistry B**, v. 2, n. 11, p. 1470–1482, 2014.

SHU, Ya *et al.* Well-oriented magnesium hydroxide nanoplatelets coating with high corrosion resistance and osteogenesis on magnesium alloy. **Journal of Magnesium and Alloys**, 2023.

UMOREN, Saviour A. *et al.* Exploration of natural polymers for use as green corrosion inhibitors for AZ31 magnesium alloy in saline environment. **Carbohydrate Polymers**, v. 230, 2020.

VERSTEG, Augusto *et al.* Improving the barrier properties of chitosan coatings through Schiff base formation and halloysite incorporation for corrosion protection of commercially pure aluminum (cp-Al). **Materials Today Communications**, v. 38, p. 108046, 2024. Disponível em: Acesso em: 14 fev. 2024.

WEI GUO, Kelvii. **A Review of Magnesium/Magnesium Alloys Corrosion and its Protection** **Recent Patents on Corrosion Science**. [S. l.: s. n.], 2010.

ZENG, Rong-Chang *et al.* Corrosion Types of Magnesium Alloys. *In: MAGNESIUM ALLOYS - SELECTED ISSUE.* : IntechOpen, 2018.

ZENG, Zhuoran *et al.* **Magnesium extrusion alloys: a review of developments and prospects.** : Taylor and Francis Ltd., 2019.

ZHAO, Yan Bin *et al.* Corrosion resistance and adhesion strength of a spin-assisted layer-by-layer assembled coating on AZ31 magnesium alloy. **Applied Surface Science**, v. 434, p. 787–795, 2018.

