



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Flávio de Sousa Santos

**REVESTIMENTOS DE PECTINA RETICULADA COM ÍONS Ca^{2+} E Ba^{2+} PARA
PROTEÇÃO CONTRA CORROSÃO DE LIGAS DE MAGNÉSIO**

Florianópolis
2020

Flávio de Sousa Santos

**REVESTIMENTOS DE PECTINA RETICULADA COM ÍONS Ca^{2+} E Ba^{2+} PARA
PROTEÇÃO CONTRA CORROSÃO DE LIGAS DE MAGNÉSIO**

Dissertação/Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do título de mestre em Química

Orientador: Prof. Thiago Ferreira da Conceição, Dr.

Florianópolis

2020

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

Santos, Flávio de Sousa

REVESTIMENTOS DE PECTINA RETICULADA COM ÍONS Ca^{2+} E Ba^{2+} PARA PROTEÇÃO CONTRA CORROSÃO DE LIGAS DE MAGNÉSIO / Flávio de Sousa Santos ; orientador, Thiago Ferreira Conceição, 2020. 74 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Programa de Pós-Graduação em Química, Florianópolis, 2020.

Inclui referências.

1. Química. 2. Revestimentos anticorrosivos. I. Conceição, Thiago Ferreira. II. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.

Flávio de Sousa Santos

**REVESTIMENTOS DE PECTINA RETICULADA COM ÍONS Ca^{2+} E Ba^{2+} PARA
PROTEÇÃO CONTRA CORROSÃO DE LIGAS DE MAGNÉSIO**

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

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

Prof.(a) Almir Spinelli, Dr.
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof.(a) 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 Mestre em Química.

Coordenação do Programa de Pós-Graduação

Prof. Thiago Ferreira da Conceição Dr.
Orientador

Florianópolis

2020

Este trabalho é dedicado aos meus colegas de classe e aos meus queridos pais.

AGRADECIMENTOS

Ao professor Thiago F. da Conceição pela orientação, paciência e ensinamentos.

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

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

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

A CAPES pelo apoio financeiro para realização desta pesquisa.

A equipe do LCME-UFSC pela ajuda na preparação e análise das amostras realizadas no microscópio eletrônico de varredura

A Central de Análises do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos – UFSC pela disponibilização do goniômetro para medidas de ângulo de contato

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

RESUMO

As ligas de magnésio são leves e possuem propriedades mecânicas interessantes, por isso estão encontrando crescentes aplicações em várias indústrias, como a automobilística, a de produtos portáteis e biomédica com os implantes biodegradáveis. O principal obstáculo para a aplicação do magnésio é a sua pouca resistência a corrosão. Os métodos mais conhecidos empregados para controlar a degradação do magnésio utilizam substâncias que são conhecidas por terem efeitos prejudiciais ao meio ambiente e à saúde humana. Com o objetivo de desenvolver revestimentos ambientalmente amigáveis e que possuam propriedades anticorrosivas, quando aplicadas em ligas de magnésio, soluções de pectina - um dos principais constituintes da parede celular de plantas - foram expostas a superfície do metal para a preparação de revestimentos anticorrosivos. Os filmes de pectina foram reticulados utilizando-se os sais CaCl_2 , $\text{Ca}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$, BaCl_2 e $\text{Ba}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$, impedindo a dissolução do filme em meio aquoso. Os íons bivalentes interagem com a cadeia polimérica da pectina. Essas interações são mais fortes com os íons Ba^{2+} que com os íons Ca^{2+} . O grau de intumescimento dos filmes de pectinato depende do grau de reticulação das cadeias poliméricas e da solubilidade do sal utilizado na reticulação - Quanto maior a solubilidade maior a absorção de água. Na presença de íons bário há uma rápida reticulação superficial tornando o filme mais áspero, enquanto que os íons cálcio conseguem alcançar maior profundidade no filme. O aumento da força de interação entre as cadeias poliméricas da pectina e os íons divalentes tem um efeito positivo na proteção das ligas AZ31 contra corrosão, assim as amostras reticuladas com íons bário apresentaram melhores resultados de acordo com os dados de impedância. É possível afirmar também que de acordo com os dados de impedância os contra íons não influenciam significativamente na atividade anticorrosiva do revestimento. A amostra revestida com pectina reticulada apresentou menor potencial de corrosão em relação a amostra pré-tratada e menor tendência termodinâmica à corrosão comparado com valores descritos pela literatura para revestimentos de quitosana. Em situações práticas a ação anticorrosiva do revestimento é inversamente proporcional a solubilidade do sal reticulante, assim as amostras que apresentaram melhores resultados foram aquelas reticuladas com cloreto de bário e acetado de cálcio. O método utilizado na fabricação dos revestimentos (*dip coating*) produz um acúmulo de pectinato de sódio na parte inferior das amostras, cuja rigidez é proporcional a solubilidade do reticulante, causando rachaduras no filme e a consequente entrada de eletrólito, o que explica a diferença entre os resultados obtidos dos dados de impedância e a simulação do ambiente prático. O ângulo de contato encontrado para as amostras é pequeno, ou seja, a superfície do revestimento é hidrofílica, o que ajuda a diminuir a propriedade de barreira do revestimento. Entretanto a propriedade anticorrosiva de um revestimento é determinada por muitos fatores mutualmente dependentes, a total proteção contra corrosão deve ser vista como a performance do revestimento como um todo.

Palavras-chave: Pectina. Magnésio. Corrosão.

ABSTRACT

Magnesium alloys are lightweight materials and have interesting mechanical properties, which is why they are finding increasing applications in various industries, such as the automobile, portable and biomedical products with biodegradable implants. The main obstacle to the application of magnesium is its low resistance to corrosion. The best known methods used to control the degradation of magnesium use substances that are known to have harmful effects on the environment and human health. In order to develop environmentally friendly coatings that have anti-corrosion properties, when applied to magnesium alloys, pectin solutions - one of the main constituents of the plant cell wall - were exposed to the metal surface for the preparation of anti-corrosion coatings. The pectin films were cross-linked using the salts CaCl_2 , $\text{Ca}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$, BaCl_2 e $\text{Ba}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$, preventing the film from dissolving in an aqueous medium. The divalent ions interact with the polymeric chain of pectin. These interactions are stronger with Ba^{2+} ions than with Ca^{2+} ions, due to the larger size of the barium ion. The degree of swelling of the pectinate films depends on the degree of crosslinking of the polymer chains and the solubility of the salt used in the crosslinking - The greater the solubility the greater the water absorption. In the presence of barium ions, there is a rapid superficial cross-linking, making the film rougher, while calcium ions can reach greater depth in the film. The increase in the interaction strength between the polymeric chains of pectin and the divalent ions has a positive effect on the protection of AZ31 alloys against corrosion, so the crosslinked samples with barium ions showed better results according to the impedance data. It is also possible to state that, according to the impedance data, counter ions do not significantly influence the anticorrosive activity of the coating. The sample coated with crosslinked pectin showed less potential of corrosion compared to the pre-treated sample and less thermodynamic tendency to corrosion compared with values described in the literature for chitosan coatings. In practical situations the anticorrosive action of the coating is inversely proportional to the salt solubility crosslinker, so the samples that showed the best results were those crosslinked with barium chloride and calcium acetate. The method used in the manufacture of the coatings (dip coating) produces an accumulation of sodium pectinate at the bottom of the samples, whose rigidity is proportional to the solubility of the crosslinker, causing cracks in the film and the consequent entry of electrolyte, which explains the difference between the results obtained from the impedance data and the simulation of the practical environment. The contact angle found for the samples is small, that is, the surface of the coating is hydrophilic, which helps to decrease the barrier property of the coating. However, the anticorrosive property of a coating is determined by many mutually dependent factors, the total protection against corrosion must be seen as the performance of the coating as a whole.

Keywords: Pectin. Magnesium. Corrosion.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 Ciclo de corrosão do ferro.....	19
Figura 2 Meio corrosivo do ferro visto de lado.....	19
Figura 3 Estrutura química da pectina.....	27
Figura 4 Representação esquemática do modelo <i>egg-box</i>	28
Figura 5 Espectro no infravermelho do pectinato de sódio reticulado com diferentes sais de cálcio e bário.....	38
Figura 6 Intumescimento dos filmes de pectinato de sódio reticulados com diferentes sais no intervalo de 24 horas.....	40
Figura 7 Micrografia da superfície dos revestimentos de pectinato de sódio reticulados com diferentes sais.....	42
Figura 8 - Micrografia da secção transversal das amostras reticuladas com CaAc_2 (Esquerda) e BaCl_2 (Direita).....	43
Figura 9 - EDS do revestimento polimérico, da camada de conversão e da liga.....	44
Figura 10 - Diagramas de impedância eletroquímica das amostras pré-tratadas com hidróxido de sódio depois de 0,5 horas, 3 dias e 7 dias de imersão em uma solução corrosiva de cloreto de sódio 3,5%.....	45
Figura 11 - Diagramas de Bode das amostras pré-tratadas com NaOH e revestidas com filme de pectinato de sódio reticulados com diferentes sais após 0,5 horas de exposição em uma solução corrosiva de cloreto de sódio 3,5%.....	46
Figura 12 - Diagramas de Bode das amostras pré-tratadas com NaOH e revestidas com filme de pectinato de sódio reticulados com diferentes sais após 7 dias de exposição em uma solução corrosiva de cloreto de sódio 3,5%.....	47
Figura 13 - Diagramas de Bode das amostras pré-tratadas com NaOH e revestidas com filme de pectinato de sódio reticulados com diferentes sais após 14 dias de exposição em uma solução corrosiva de cloreto de sódio 3,5%.....	47
Figura 14 - Circuitos equivalentes propostos para a corrosão de um metal revestido com polímero.....	49
Figura 15 - Variação da resistência do filme com o tempo de exposição à solução corrosiva.....	50
Figura 16 - Variação do parâmetro pré-exponencial (P) dos elementos CPE do filme em função do tempo de exposição à solução.....	52
Figura 17 - Curvas de polarização.....	53
Figura 18 - Fotografia das amostras depois do teste de imersão de 14 dias.....	54
Figura 19 - Ângulo de Contato.....	55

Figura 20 Variação do pH com o volume de solução de $0,1 \text{ molL}^{-1}$ de NaOH.....	69
Figura 21 - Primeira derivada do pH em função do volume de solução de $0,1 \text{ molL}^{-1}$ de NaOH	70
Figura 22 - Segunda derivada do pH em função do volume de solução de $0,1 \text{ molL}^{-1}$ de NaOH	71
Figura 23 - Regressão linear dos dados experimentais de viscosidade	72

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Valores de potencial padrão de redução dos principais metais de engenharia.....	29
Tabela 2 - Códigos ASTM para os elementos componentes da liga de magnésio	30
Tabela 3 - Solubilidade em água	40
Tabela 4 - Resumo dos resultados	40
Tabela 5 - Análise de variância (ANOVA) para os intumescimentos depois de 24 h	41
Tabela 6 - Valores do parâmetro exponencial (α) dos elementos de fase constante (CPE) em função do tempo de imersão e do reticulant	51
Tabela 7 - Potencial de corrosão, densidade de corrente de corrosão e declive catódico de Tafel obtidas pelo método Tafel para as amostras revestidas com diferentes biopolímeros....	53
Tabela 8 - Resumos das medidas de ângulo de contato	56
Tabela 9 - Análise de variância das medidas de ângulo de contato	56

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

NIST National Institute of Standards and Technology

ASTM American Society for Testing and Materials

GM General Motors

AZ31 Chapas de liga de magnésio com aproximadamente 3,0% de Al e 1,0% de Zn

EIS Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

Ac Acetado

OCP Potencial de circuito aberto

R1 Resistência elétrica da solução corrosiva

R2 Resistência elétrica do filme polimérico

R3 Resistência elétrica da camada de conversão

P1 Parâmetro pré-exponencial do elemento CPE do filme polimérico

C Capacitância do filme

PNa Pectinato de sódio

i_{corr} Corrente de corrosão

E_{corr} Potencial de Corrosão

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
2	OBJETIVOS	17
2.1	Objetivo Geral	17
2.2	Objetivos Específicos	17
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
3.1	CORROSÃO	18
3.1.1	Aspectos Gerais.....	18
3.1.2	Tipos de Corrosão.....	21
3.1.3	Economia	22
3.1.4	Problemas Ambientais e Sociais	23
3.2	Métodos de proteção a corrosão	23
3.2.1	Revestimentos.....	23
3.2.2	Camada de Conversão.....	24
3.2.3	Inibidores.....	24
3.2.4	Proteção Catódica.....	25
3.2.5	Aplicação de Polissacarídeos	25
3.2.6	Pectina.....	26
3.3	Magnésio e suas ligas	28
3.3.1	Introdução	28
3.3.2	Corrosão Galvânica	29
3.3.3	Norma ASTM.....	30
3.3.4	Aplicações	31
3.3.4.1	<i>Indústria automobilística e aeroespacial</i>	<i>31</i>
3.3.4.2	<i>Aplicações Médicas</i>	<i>32</i>
4	Metodologia	33
4.1	Métodos	33

4.1.1	Pré-Tratamento das Ligas AZ31	33
4.1.2	Cálculo do Grau de Metoxilação	34
4.1.3	Cálculo da Massa Molar Viscosimétrica Média	34
4.1.4	Neutralização da Pectina	35
4.1.5	Elaboração dos Revestimentos Poliméricos	35
4.1.6	Ângulo de Contato	35
4.1.7	Caracterização das Amostras	36
4.1.7.1	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</i>	36
4.1.7.2	<i>Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)</i>	36
4.1.7.3	<i>Teste de Intumescimento</i>	36
4.1.7.4	<i>Caracterização Eletroquímica</i>	36
5	resultados e discssão	38
5.1	Espectro de ftir.....	38
5.2	teste de intumescimento.....	39
5.3	microscopia eletrônica de Varredura (MEV)	41
5.4	espectroscopia de impedância eletroquímica.....	45
5.5	Polarização.....	52
5.6	teste de imersão.....	54
5.7	ângulo de contato.....	55
6	considerações finais	57
7	sugestões para trabalhos futuros	59
	REFERÊNCIAS	60
	APÊNDICE A – Teste F para comparação de desvios padrão	63
	APÊNDICE B – Análise de variância	64
	APÊNDICE C – Menor diferença significativa	68
	ANEXO A – Grau de Metoxilação	69
	ANEXO A – Massa Molar Viscosimétrica	72

1 INTRODUÇÃO

Por serem leves e possuírem boas propriedades amortecedoras, as ligas de magnésio estão encontrando crescentes aplicações em várias indústrias, principalmente a automobilística, aeroespacial e a de produtos portáteis. O magnésio também é conhecido por ter propriedades similares a dos ossos humanos, além de ser um metabólito comum no corpo humano, sendo assim uma possível escolha para o uso em implantes metálicos biodegradáveis (POZZO et al., 2018)

Outra vantagem das ligas de magnésio é que elas podem ser facilmente recicladas. Apesar disso, elas não são utilizadas na mesma extensão que materiais como o alumínio e plásticos e uma das principais razões para isso é a sua pouca resistência a corrosão, que reduz significativamente a vida útil do metal (ANDREEVA; SKORB; SHCHUKIN, 2010a).

Entre os métodos empregados para controlar a cinética da degradação do magnésio, se destacam a utilização de inibidores, a formação das chamadas camadas de conversão e os revestimentos poliméricos. A eficácia desses métodos depende do ambiente em que os componentes são aplicados, do tipo de metal, da quantidade de água entre outros (ANDREEVA; SKORB; SHCHUKIN, 2010a).

Os processos de formação de camadas de conversão mais conhecidos utilizam fosfatos, cromatos e outras substâncias inorgânicas, que são conhecidas por terem efeitos prejudiciais ao meio ambiente e à saúde humana. Tais substâncias, embora efetivas para a redução da taxa de corrosão do metal, estão sendo gradualmente substituídas por substâncias mais "verdes" (UMOREN; EDUOK, 2016).

Em muitos revestimentos poliméricos anticorrosivos, solventes orgânicos são regularmente utilizados e, quando inalados, podem apresentar efeito supressivo no sistema central, além de serem cancerígenos, sendo nocivo ao homem e meio ambiente. Dentre os revestimentos poliméricos, os polissacarídeos representam um conjunto de revestimentos macromoleculares biodegradáveis, que são solúveis em solventes não orgânicos além de possuírem boa adesão em superfície metálica. O potencial de inibição desses compostos é explicado pelo efeito barreira do filme e em termos de sua composição química, podendo estabilizar a interface metal/produtos-de-corrosão por meio da formação de sais e interações químicas (UMOREN; EDUOK, 2016).

Alguns estudos reportam a habilidade anticorrosiva da pectina, um dos principais carboidratos constituintes da parede celular de plantas (HALAMBEK; CINDRIĆ; NINČEVIĆ GRASSINO, 2020).

Apesar dos filmes formados pela pectina serem prontamente solúveis em solução aquosa, a propriedade aniônica da pectina oferece ao filme uma oportunidade de levar vantagens sobre as interações eletrostáticas com a propriedade catiônica de íons bivalentes como o Ca^{2+} e Ba^{2+} , podendo assim ocorrer a reticulação do filme polimérico tornando o material mais rígido e dificultando sua solubilidade em meio aquoso (THAKUR; SINGH; HANDA, 1997).

Buscando analisar essa temática, este trabalho será pautado no desenvolvimento de revestimentos anticorrosivos de pectina com posterior reticulação do polímero.

Assim, além de ser biodegradável e abundante na natureza a pectina possibilita a formação de revestimentos anticorrosivos utilizando-se apenas água como solvente.

Diante deste contexto, o presente trabalho propõe o estudo de revestimentos de pectina reticulados com íons bivalente, para proteção contra a corrosão de ligas de magnésio (AZ31), em meio salino de 3,5 % de NaCl, simulando situações práticas.

2 OBJETIVOS

Nas seções abaixo estão descritos o objetivo geral e os objetivos específicos deste trabalho.

2.1 OBJETIVO GERAL

Desenvolver revestimentos ambientalmente amigáveis com propriedades anticorrosivas para ligas de magnésio, partindo da pectina reticulada com cátions bivalentes.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Estudar a interação da pectina com cátions bivalentes.
- Investigar o efeito da reticulação dos revestimentos na solução de problemas relacionados a solubilidade dos filmes de pectina em meio aquoso, e na ação anticorrosiva dos revestimentos;
- Avaliar o efeito dos reticulantes utilizados na ação anticorrosiva dos filmes;
- Obter revestimentos eficientes contra a corrosão em ligas de magnésio expostas a solução salina (3,5% NaCl), comparado com métodos descritos na literatura.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 CORROSÃO

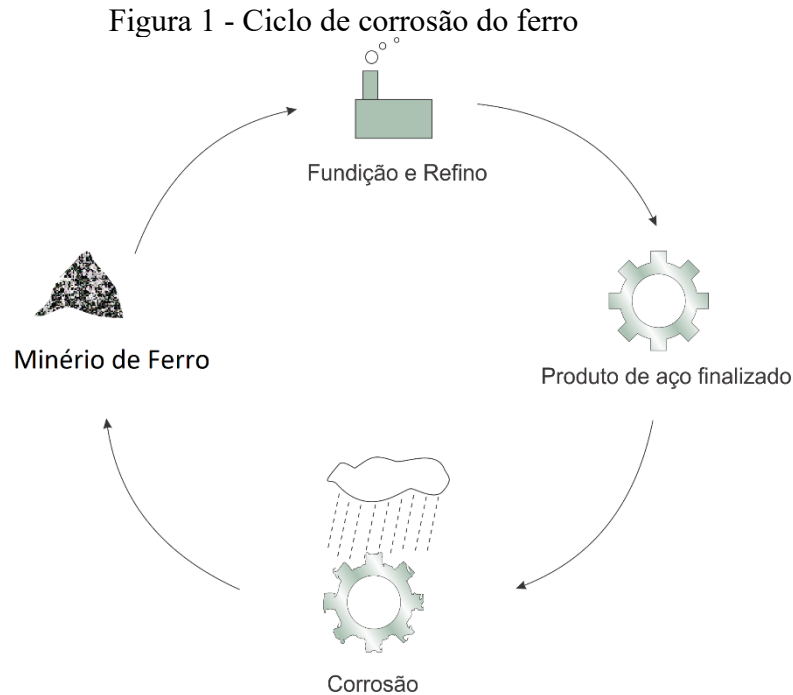
3.1.1 Aspectos Gerais

Na indústria, a corrosão é certamente uma das mais comuns causas de falhas em componentes maquinários e estruturais. Os problemas causados pela corrosão são frequentes e ocorrem nas mais variadas atividades (GENTIL, 2007).

A corrosão geralmente ocorre por um processo complexo e é um desafio para cientistas de diversas áreas. Segundo GENTIL, corrosão é a deterioração de um material, geralmente metálico, por ação química ou eletroquímica do meio ambiente aliada ou não a esforços mecânicos, sofridas pelo material, tais como desgaste, variações químicas ou estruturais, tornando o material inadequado para o uso (GENTIL, 2007).

A corrosão se desenvolve espontaneamente e é o inverso do processo metalúrgico, cujo principal objetivo é a obtenção do metal a partir de seus minérios ou de outros compostos, enquanto que a corrosão tende a oxidar o metal. Assim como a água flui para níveis mais baixos, os metais tendem a reagir espontaneamente com os líquidos ou gases do meio ambiente em que são colocados, formando compostos com energia de Gibbs inferior a dos metais (WEN et al., 2014).

Com exceção de alguns metais nobres, como o ouro, que podem ocorrer no estado elementar, os metais são geralmente encontrados naturalmente na forma de compostos. Assim, por exemplo, o ferro tem a tendência natural de se combinar com oxigênio e água para retornar ao seu estado de menor energia, formando óxidos hidratados (ferrugem) como produtos, quimicamente semelhante ao minério de ferro original (GENTIL, 2007). O ciclo de vida dos produtos de ferro está esquematizado na Figura 1.



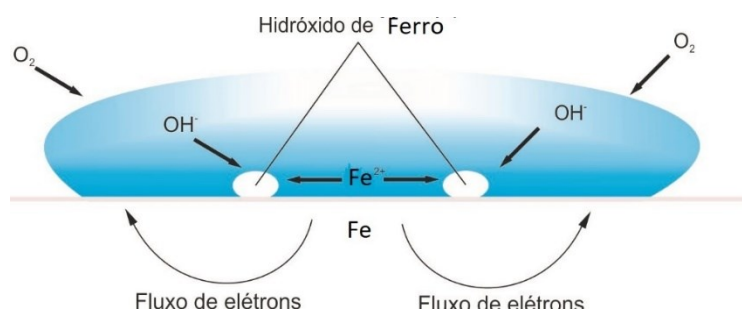
Fonte: Autor

Apesar da grande variedade de mecanismos, a corrosão em meios aquosos é a mais comum, uma vez que a água é o principal solvente em ambientes corrosivos. Até mesmo a corrosão atmosférica ocorre na presença de umidade.

Esse fenômeno é essencialmente de natureza eletroquímica, uma vez que a corrente elétrica é gerada através de uma distância finita, maior que a distância interatômica. A corrente envolvida nesse processo envolve o movimento de partículas carregadas como íons, elétrons, ou ambos (WOLYNEC, 2003).

A título de exemplo, a Figura 2 retrata as reações que ocorrem entre uma gota de água e a superfície de uma chapa de ferro, em que

Figura 2 - Meio corrosivo do ferro visto de lado



Fonte: Autor



É a reação anódica (oxidação) visto que os elétrons são produtos na reação, e



É uma reação catódica (redução) uma vez que os elétrons são reagentes na reação.

Assim, a degradação do metal ocorre pela oxidação do mesmo, doando elétrons que reduzem substâncias existentes no meio.

De acordo com a Eq. 2, a corrosão será mais intensa em valores baixos de pH e concentrações altas de oxigênio no meio corrosivo. A reação catódica se processa com velocidade muito pequena em soluções não-aeradas, e conseqüentemente a reação anódica, também é suprimida. Nessa situação pode haver adsorção de hidrogênio na superfície do cátodo, uma vez que o íon hidrônio é reduzido no lugar do oxigênio, reduzindo a intensidade da corrosão (GENTIL, 2007).

Contraditoriamente o oxigênio pode agir até certo ponto como protetor, pois é capaz de reagir diretamente com a superfície do metal formando uma camada de óxido protetor, que retardará o contato do material com o meio corrosivo, passivando o metal (GENTIL, 2007).

Na corrosão eletroquímica descrita na Figura 2 o metal se oxida em uma região e o oxidante se reduz em outra com a geração do produto de corrosão em regiões intermediárias, não exibindo características protetoras. A formação de áreas anódicas e catódicas é possibilitada pela diferença de potencial resultante da heterogeneidade entre o material metálico e o meio corrosivo.

Por ser um conjunto de reações eletroquímicas, a intensidade da corrosão do metal é influenciada por alguns fatores ambientais como a temperatura, concentração da solução, pH e da interação química entre o substrato e a superfície do metal (GENTIL, 2007).

Segundo a lei de Faraday, a velocidade de corrosão pode ser avaliada tanto pelo número de íons que passam a solução no anodo como pelo número de íons que se descarregam no catodo ou ainda pelo número de elétrons que migram do anodo para o catodo

A densidade de corrente de corrosão i (corrente por área), multiplicada pela massa molar M_m e dividida pela carga do íon z e pela constante de Faraday F , fornece a taxa de corrosão instantânea R :

$$R = \frac{M_m i}{zF} \quad (3)$$

3.1.2 Tipos de Corrosão

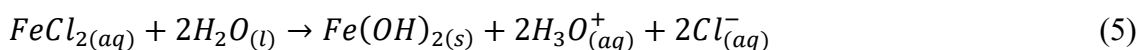
No estudo dos mecanismos dos processos corrosivos e na aplicação de medidas adequadas de proteção, a compreensão dos tipos de corrosão tem um papel essencial. Os tipos de corrosão podem ser classificados observando-se a morfologia do material corroído, as causas ou mecanismos da corrosão, os fatores mecânicos, o meio corrosivo e a localização do ataque. A seguir as características fundamentais das diferentes formas de corrosão:

- Uniforme: a corrosão se desenvolve por toda a extensão da superfície, ocasionando perda uniforme de espessura.
- Por placas: a corrosão se processa localmente, formando placas com escavações.
- Alveolar: a corrosão ocorre produzindo sulcos semelhantes a alvéolos com profundidade geralmente menor que o seu diâmetro.
- Pite ou puntiforme: a corrosão se desenvolve em pequenas áreas na superfície metálica, produzindo cavidades com profundidade geralmente maior do que o seu diâmetro.

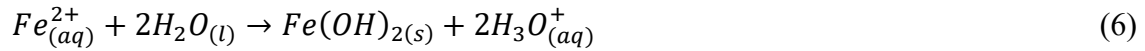
A título de exemplo, o ferro em presença de água aerada contendo cloreto apresenta um processo auto catalítico que provoca um contínuo crescimento do pite, que inicialmente é formado lentamente. As possíveis reações que produzem a ação auto catalítica se dão no interior do pite, enquanto que, na área anódica ocorre a oxidação do metal com formação dos íon Fe^{2+} :



Para manter o equilíbrio de cargas, íons cloreto migram para dentro do pite, uma vez que esse possui maior mobilidade do que íons hidróxido, aumentando a concentração do sal $FeCl_2$. Ácido clorídrico é formado com a hidrólise desse sal



ou



A produção de HCl aumenta a concentração de íons H_3O^+ , acelerando o processo corrosivo, e como o oxigênio tem solubilidade muito baixa em soluções concentradas de sais, não ocorre a redução do oxigênio no interior do pite e sim a reação



ou



formando o $FeCl_2$ que sofrerá hidrólise conforme reação (4), reiniciando o processo auto catalítico.

3.1.3 Economia

A corrosão contribui com as perdas econômicas de forma direta, como os custos de substituição das peças ou equipamentos que sofreram corrosão, incluindo-se a energia e a mão-de-obra, e de forma indireta como as paralisações acidentais, perda e/ou contaminação de produto, perda de eficiência e superdimensionamento nos projetos (GENTIL, 2006).

Nas fábricas a corrosão pode gerar gastos em várias etapas da produção de um produto, como a necessidade de pintura para proteção contra corrosão, substituição de materiais metálicos por um metal mais resistente, além dos serviços técnicos que podem ser requeridos para o design e instalação de proteção catódica sobre um produto. Tratamento térmico adicional também pode ser necessário para aliviar as tensões causadas pela corrosão, evitando rachaduras (GENTIL, 2006).

Um estudo realizado pelo laboratório NIST publicado em 1995, encontrou que o setor automotivo provavelmente tem feito o maior esforço contra a corrosão do que qualquer outra indústria. Dentre os avanços estão o uso de aço inoxidável, revestimentos metálicos, e

acabamentos mais protetores. Além disso, várias substituições de materiais, feitas principalmente por razões de peso, tem também reduzido a corrosão (LOPES, 2011).

Segundo uma organização sem fins lucrativos chamada NACE, que tem como objetivo preparar a sociedade para proteger pessoas, bens e o meio ambiente dos efeitos da corrosão, o custo global da corrosão é estimado em 2,5 trilhões de dólares, que é o equivalente a 3,4% do PIB mundial (2003). Uma avaliação feita pela mesma organização indica que o uso de práticas para o controle da corrosão pode poupar entre 15 e 35% do custo total, ou seja, um valor entre 375 e 875 bilhões de dólares anualmente. Esses custos tipicamente não incluem segurança individual ou consequências ambientais (BOWMAN et al., 2016).

Dessa forma, o gerenciamento da corrosão pode proporcionar uma economia significativa, além de evitar acidentes, desligamentos, etc.

3.1.4 Problemas Ambientais e Sociais

Quando a integridade de estruturas, tais como tanques de armazenamento, tubulações, navios, caminhões tanque, instalações de resíduo nuclear - todos os quais armazenam e/ou transportam material potencialmente perigoso - é enfraquecida pela corrosão, o meio ambiente e a segurança pública estão ameaçados (BOWMAN, 2016).

A vida de pessoas pode ser ameaçada, por exemplo, com a presença de corrosão sob tensão fraturante em partes críticas de diversas estruturas, resultando em fraturas repentinas como na queda da ponte Silver Bridge sobre o rio Ohio (EUA) ocorrida no ano 1967 que provocou a morte de 46 pessoas (GENTIL, 2016).

Com a contínua poluição atmosférica há um aumento da possibilidade da presença de ácido sulfuroso e sulfúrico, que atacam materiais metálicos e não-metálicos aumentando a corrosão de materiais estruturais e dificultando a preservação de monumentos históricos

De todo metal produzido uma parcela muito significativa é perdida pela corrosão, aumentando a preocupação com a conservação das reservas de minérios. Segundo GENTIL, cerca de 25 % da produção do aço possui a finalidade de repor o que foi deteriorado (GENTIL, 2016).

3.2 MÉTODOS DE PROTEÇÃO A CORROSÃO

3.2.1 Revestimentos

O comportamento corrosivo de um material não pode ser descrito a menos que o ambiente em que o material está exposto seja determinado. Dessa forma existem muitos métodos para reduzir a corrosão em todos os tipos de estruturas, uma das mais conhecidas é a utilização de revestimentos que formam uma barreira física que não permite o metal entrar em contato com o ambiente corrosivo. Os tipos mais comuns de revestimento são a pintura e a eletrodeposição de outros metais mais resistentes a corrosão (UMOREN; EDUOK, 2016).

A eletrodeposição de outros metais também pode ser direcionada para a deposição de metais menos resistentes a corrosão, neste caso o revestimento degrada preferencialmente, sendo chamado, portanto, de metal de sacrifício. Um desses sistemas é o aço galvanizado, onde o zinco depositado entra em corrosão preferencialmente e protege o aço (ALLSEBROOK, 1955).

3.2.2 Camada de Conversão

A fosfatização, a cromatização e a anodização convertem o metal em um óxido, hidróxido ou sal do metal, formando a chamada camada de conversão, aumentando a aderência à pintura e a resistência à corrosão. A fosfatização consiste na conversão do metal em um fosfato (sal) insolúvel do íon metálico que se deposita sobre o metal modificando as suas propriedades superficiais. A cromatização é o processo em que o revestimento é obtido em soluções contendo cromatos ou ácido crômico, podendo ser aplicado diretamente sobre o metal, para melhorar a resistência à corrosão ou sobre a camada de óxido ou fosfato, preenchendo os poros como suplemento à proteção (ANDREEVA; SKORB; SHCHUKIN, 2010a).

Fosfatos, cromatos e outras substâncias inorgânicas são conhecidos por terem efeitos prejudiciais ao meio ambiente e à saúde humana. Portanto, atualmente, substâncias inorgânicas e algumas substâncias orgânicas prejudiciais, embora efetivas para a redução da corrosão de metais, estão sendo gradualmente substituídas por substâncias mais verdes (ANDREEVA; SKORB; SHCHUKIN, 2010).

3.2.3 Inibidores

Algumas espécies químicas como cromatos, silicatos e aminas orgânicas, inibem a corrosão através de um mecanismo bastante complexo, mas um mecanismo comum de ação

da maioria dos inibidores envolve a formação de camadas passivas sobre sítios anódicos e/ou catódico que previne a passagem de íons corrosivos para a superfície do metal, o que diminui a corrente de corrosão. Assim os inibidores possuem ação inversa à alguns compostos como o NaCl que acelera a taxa de corrosão (ANDREEVA; SKORB; SHCHUKIN, 2010b).

A eficácia de um inibidor depende do ambiente em que os componentes são aplicados, o tipo de metal, quantidade de água entre outros. Mas de qualquer forma, obter um filme compacto e reagir com a superfície metálica são os pré-requisitos mais importantes para que compostos sejam bons inibidores. Os inibidores mais conhecidos são ácidos orgânicos contendo átomos de nitrogênio, enxofre e oxigênio (ANDREEVA; SKORB; SHCHUKIN, 2010c).

Alguns estudos mostram o efeito do uso de oxadiazóis - que possuem uma especial afinidade com alguns metais por possuir elétrons pi e elétrons desemparelhados do nitrogênio e oxigênio - que podem interagir com os orbitais d do metal (ANDREEVA; SKORB; SHCHUKIN, 2010c).

3.2.4 Proteção Catódica

Para diminuir a taxa de corrosão é necessário suprimir a reação que causa a dissolução do metal. Uma forma é forçar a corrente fluir do ânodo inerte para a estrutura metálica, utilizando uma fonte externa ou utilizar um metal com baixa resistência a corrosão como ânodo, fazendo a corrente passar espontaneamente do ânodo para o metal de interesse. Esse último método é chamado de proteção catódica, pois o metal de interesse age como o cátodo de uma pilha eletrolítica (GENTIL, 2007).

3.2.5 Aplicação de Polissacarídeos

O interesse por biopolímeros têm crescido bastante nas últimas décadas, uma vez que esses polímeros são biodegradáveis, renováveis e solúveis em solventes “verdes”, como água (em valores de pH específicos) e etanol, além de possuírem grande potencial como inibidores de corrosão (HORNBERGER; VIRTANEN; BOCCACCINI, 2012).

Os carboidratos são amplamente utilizados como revestimento anticorrosivo e representam um conjunto de macromoléculas estáveis, biodegradáveis e com boa adesão em superfície metálica. O potencial de inibição desses compostos é explicado em termos de suas

massas molares, composição química e a natureza da superfície utilizada como substrato. Os carboidratos normalmente podem restringir a taxa de dissolução anódica pela formação de um filme sobre a superfície do metal ou deter as reações catódicas pelo bloqueamento de sítios ativos (UMOREN; SOLOMON, 2019).

Ao substituir as resinas sintéticas por polissacarídeos, é possível diminuir a emissão de compostos orgânicos voláteis da indústria de revestimentos, bem como a dependência de derivados de petróleo, um importante objetivo da sociedade moderna. Nesse contexto, vários estudos que demonstram o potencial de polissacarídeos como revestimentos de proteção contra corrosão foram relatados na literatura (POZZO et al., 2018b).

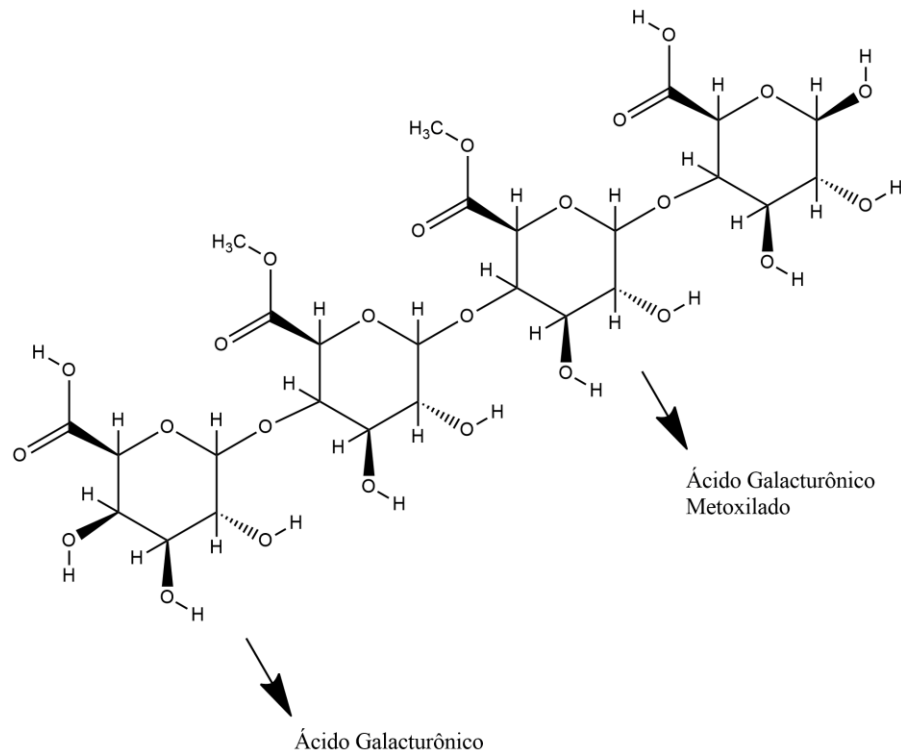
A quitosana é um dos polissacarídeos mais estudados, no que diz respeito à sua utilização como revestimentos. A literatura descreve características dos revestimentos de quitosana em aço, alumínio, cobre e ligas de magnésio (POZZO et al., 2018b), entre outros metais, demonstrando o potencial desses revestimentos.

A quitosana, assim como muitos carboidratos, possui um alto grau de intumescimento, não apresentando boas propriedades de barreira. Alguns estudos tem focado no efeito da reticulação da quitosana e outros carboidratos na proteção contra corrosão. Segundo Ludmila e colaboradores, que avaliou o genipin como agente reticulante em revestimentos de quitosana para proteção da liga de magnésio AZ31 em solução de NaCl 3,5%, observa-se que a ação anticorrosiva do filme depende do grau de reticulação e do agente reticulante (POZZO et al., 2018b). Em contraste, os resultados obtidos usando uma solução que simula o fluido biológico mostraram que um aumento no grau de reticulação não é benéfico para o nível de proteção dos revestimentos. Esse resultado está relacionado ao fato de que o revestimento interage com cátions presentes no fluido biológico, e seu grau de reticulação aumenta até os valores nos quais o filme se torna frágil e suscetível a rachadura (POZZO et al., 2019).

3.2.6 Pectina

Pectina é um dos principais constituintes da parede celular de plantas. É formada por um conjunto complexo de heteropolissacarídeos, constituído principalmente de segmentos de ácido galacturônico variavelmente metoxilados (Figura 3).

Figura 3 - Estrutura química da pectina



Fonte: Autor

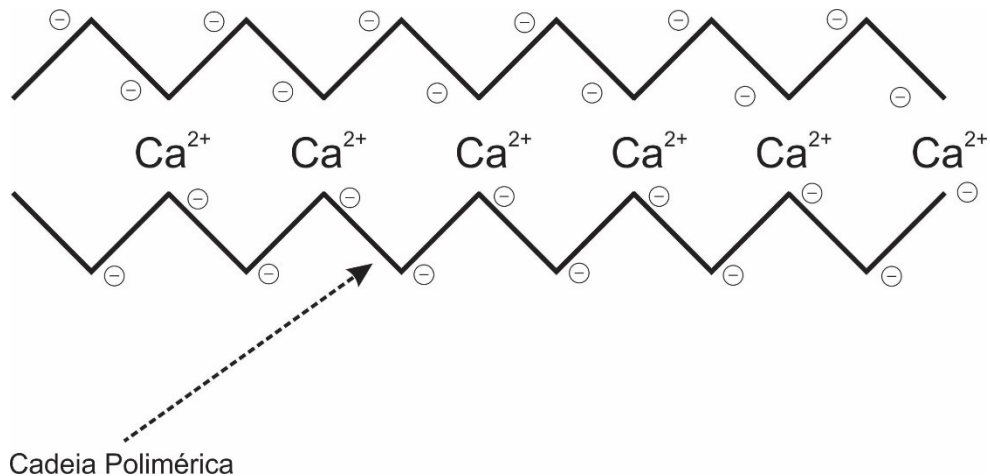
Umoren, Obot, Madhankumar e Gasem (2015) reportaram que a pectina possui uma habilidade anticorrosiva dependente da temperatura e de sua concentração. Testes de polarização revelaram que a pectina influencia em ambas as reações catódica e anódica, mas predominantemente a catódica (UMOREN; EDUOK, 2016).

A habilidade da pectina de reduzir a corrosão de metais pode ser entendida pela sua estrutura química. A pectina possui grupos funcionais carboxílicos e carboximetílicos em sua cadeia principal, que podem interagir com a superfície metálica e aumentar a aderência do revestimento, fazendo com que seja um possível candidato para redução da corrosão em diversos meios (FRAEYE et al., 2010).

A propriedade mais relevante da pectina é a sua capacidade de formar filmes resistentes à água na presença de íons divalentes por um processo de reticulação. A gelificação da pectina pode ser descrita pelo modelo *egg box*, onde os íons divalentes interagem cooperativamente com blocos de unidades galacturônicas para formar pontes iônicas entre cadeias adjacentes (Figura 4). Esse processo de reticulação leva a um aumento

na coesão estrutural dos filmes, resultando em uma diminuição da permeabilidade a gases, vapor de água e solutos, e da taxa de liberação de agentes ativos (FRAEYE et al., 2010).

Figura 4 - Representação esquemática do modelo *egg-box*



Fonte: Autor

O cálcio tem sido amplamente utilizado como íon de reticulação na produção de películas de pectina para proteção de alimentos e liberação de medicamentos (FRAEYE, 2010). No entanto, outros cátions têm maior afinidade com a pectina e podem formar géis mais fortes em comparação com o cálcio. Como o grau de reticulação depende da capacidade dos íons se difundirem através do filme e de seu tamanho iônico, os íons bário (0,195 nm de raio), por exemplo, poderiam preencher um espaço maior entre as moléculas de pectina produzindo um arranjo mais apertado do que com íons cálcio (0,097 nm de raio). Além disso, os filmes de Ca-pectina são desestabilizados na presença de agentes quelantes, como fosfatos ou citratos, que têm alta afinidade por íons cálcio, e também por íons não abundantes, como sódio e magnésio (BIERHALZ et al., 2014).

3.3 MAGNÉSIO E SUAS LIGAS

3.3.1 Introdução

O magnésio foi descoberto em 1774 e produzido pela primeira vez na Inglaterra em 1808, é o oitavo elemento mais abundante na crosta terrestre e o terceiro elemento mais abundante dissolvido na água do mar. Isso faz do magnésio um elemento estrutural único, que pode ser extraído tanto da hidrosfera quanto da litosfera. O alumínio, por outro lado, é raro no

oceano, e é extraído apenas da litosfera. Em 2010 a China produziu cerca de 800.000 toneladas de magnésio (PEKGULERYUZ; KAINER; KAYA, 2013).

O magnésio não é encontrado na sua forma elementar na natureza, mas apenas em compostos químicos. A produção de magnésio consome relativamente grande quantidade de energia, comparada com outros metais, baseando-se na massa, mas o contrário é observado quando o volume é avaliado (KAINER, 2003).

3.3.2 Corrosão Galvânica

A diferença de potencial gerada entre duas peças metálicas em contato, causa uma transferência de elétrons de um metal para o outro. O metal doador de elétrons, o ânodo, se oxida e é dissolvido no eletrólito, gerando um tipo de corrosão localizada próximo à região do acoplamento chamado de corrosão galvânica, gerando profundas cavidades no material metálico que funciona como ânodo (GENTIL, 2007).

Na corrosão galvânica a degradação do material metálico que age como ânodo é muito mais intensa que a corrosão isolada no mesmo meio corrosivo (BRUSCIOTTI et al., 2013).

Quanto maior a diferença de potencial gerada entre duas peças metálicas, maior é a velocidade de degradação do metal anódico. Dentre os metais utilizados em engenharia (Tabela 1), o magnésio possui o potencial elétrico padrão mais negativo, sendo, portanto, o metal que possui maior tendência a se oxidar, o que limita suas aplicações.

Tabela 1 - Valores de potencial padrão de redução dos principais metais de engenharia

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

Para aumentar o potencial de aplicação do magnésio é necessário compreender e melhorar a sua resistência à corrosão, sendo esse influenciado por outros elementos presentes na liga. Ferro, níquel e cobre podem ser dissolvidos apenas ligeiramente nas ligas de

magnésio durante o processo de fabricação. Quando esses elementos são precipitados é gerado um par galvânico onde o magnésio atua como ânodo. Um processo denominado de corrosão micro-galvânica também pode ocorrer se na superfície do material houver impurezas metálicas incrustadas (PEKGULERYUZ; KAINER; KAYA, 2013).

Cada elemento possui seu próprio limite de solubilidade nas ligas de magnésio, até o qual a velocidade de corrosão dificilmente é influenciada pela presença das impurezas. Além da velocidade, há também diferenças na forma de corrosão, que é normalmente uniforme para o magnésio de alta pureza e predominantemente por pite para Mg com impurezas metálicas (PEKGULERYUZ; KAINER; KAYA, 2013).

3.3.3 Norma ASTM

A identificação das ligas de magnésio é padronizada mundialmente na norma ASTM; cada liga é marcada com letras indicando os principais elementos da liga, seguido pela porcentagem em massa arredondada. A Tabela 2 mostra as letras chaves para cada elemento de liga disponível (KAINER, 2003).

Tabela 2 - Códigos ASTM para os elementos componentes da liga de magnésio

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

A maioria das ligas de magnésio contém uma proporção de alumínio, até 10%, que é incorporada para aumentar a resistência à corrosão do magnésio e melhorar a resistência à tração e as propriedades de fundição da liga. Proporções muito pequenas de manganês (até 0,3%), quando adicionadas ao magnésio reagem com o *Fe* formando um fase menos ativa

catodicamente, reduzindo a corrosão micro-galvânica. Este elemento está presente na maioria das ligas de magnésio que contêm alumínio (ALLSEBROOK, 1995).

Importante deixar claro que a adição de manganês melhora a resistência a corrosão de ligas de *Mg* devido ao fato de o *Mn* reagir com o *Fe* formando uma fase menos ativa catodicamente. Ou seja, o *Mn* "sequestra" o *Fe* presente na liga, reduzindo a corrosão micro-galvânica.

Na produção das ligas de zinco-magnésio contendo cerca de 0,7% de zircônio, parte do *Zr* precipita durante o resfriamento e a solidificação fornece núcleos que permitem ao magnésio cristalizar com um tamanho de grão fino, e isso garante que a liga tenha propriedades muito uniformes (ALLSEBROOK, 1995).

3.3.4 Aplicações

3.3.4.1 Indústria automobilística e aeroespacial

O magnésio foi um dos principais metais da construção aeroespacial e era usado em aeronaves militares alemãs desde a Primeira Guerra Mundial. Entretanto, suas aplicações na aviação moderna foram reduzidas, devido a riscos de incêndio e a problemas de corrosão. Atualmente a aplicação de magnésio na indústria aeroespacial é geralmente restrita, apesar da notável melhoria na resistência à corrosão das modernas ligas de magnésio (PEKGULERYUZ; KAINER; KAYA, 2013).

Há um interesse mundial em resolver as barreiras e desafios para aplicações de magnésio. Espera-se que o magnésio se torne um material estrutural importante na futura indústria aeroespacial (GENTIL, 2007).

Além de ser leve o magnésio é 100 vezes melhor na dissipação de calor que o plástico, facilmente usinável, ambientalmente vantajoso por ser reciclável, possui o melhor amortecimento de vibrações comparado a outros metais e é eletromagneticamente blindado. Com essas características o magnésio também atraiu aplicações em indústrias como a eletrônica e a produção de ferramentas elétricas (PEKGULERYUZ; KAINER; KAYA, 2013).

O magnésio está sendo cada vez mais utilizado pelas principais empresas automotivas, incluindo GM, Ford, Volkswagen e Toyota, chegando a ser o terceiro metal estrutural mais comumente utilizado, depois do aço e alumínio. Os principais usos do magnésio na indústria automotiva incluem o feixe do painel de instrumento, a caixa de

transferência, os componentes de direção e o suporte do radiador (PEKGULERYUZ; KAINER; KAYA, 2013).

3.3.4.2 Aplicações Médicas

Titânio e ligas de cromo-cobalto têm sido empregados como implantes permanentes para a substituição e/ou regeneração de tecidos duros danificados. Entretanto esses materiais não possuem módulo de elasticidade compatível com o osso e a corrosão associada à implantação a longo prazo no corpo, resulta na liberação de íons metálicos tóxicos. Essas desvantagens obrigaram pesquisadores e médicos a olhar para implantes biodegradáveis, que depois de implantados, se degradem com velocidade controlada, permanecendo apenas por um tempo suficiente para corrigir os danos (SONG; ATRENS, 1999) .

Além de ser um metabólito comum no organismo, as propriedades mecânicas do magnésio e suas ligas, como o módulo de elasticidade e densidade, são similares as do osso, tornando-o um bom candidato para aplicações biomédicas (AGARWAL et al., 2016).

4 METODOLOGIA

AZ3 com dimensões de aproximadamente 5,0 x 2,0 x 0,2 cm, foram cedidas pelo Instituto Helmholtz Zentrum Geesthacht (HZG), Alemanha. A composição da liga é, em porcentagem de massa: 2,97% Al, 0,85% Zn, 0,24% Mn, 0,02% Si, <0,01% Cu, <0,01% Ca, <0,01% Ni, 0,03% Fe e Mg balanceado; Resina epoxi, Marca Durepox; Pectina de maçã, Marca SIGMA, Lote 30K0883; Hidróxido de Sódio, Marca VETEC, Lote DCBD2487V; Cloreto de Cálcio, Marca LAFAN QUÍMICA FINA LTDA, Lote 14586; Cloreto de Bário, Marca VETEC, Lote 090739; Carbonato de Cálcio, Marca ACROS, Lote A018155101; Hidróxido de Bário, Marca VETEC, Lote 0500299. Ácido Acético, Marca LAFAN, Lote 13667

As soluções de cloreto de cálcio, cloreto de bário e pectina foram preparadas dissolvendo o reagente sólido em temperatura ambiente.

As soluções de acetado de cálcio e acetato de bário foram preparadas dissolvendo carbonato de cálcio e hidróxido de bário, respectivamente em soluções de ácido acético.

4.1 MÉTODOS

4.1.1 Pré-Tratamento das Ligas AZ31

As placas foram inicialmente lixadas com lixa d'água de granulometria 1200 empregando uma poltriz circular, disponibilizada pelo grupo GEPEEA do Departamento de Química da UFSC. Após esse procedimento, a liga foi imersa em solução de hidróxido de sódio 2 molL^{-1} sob agitação constante durante 24 h em uma temperatura de 90 °C. Depois de retirada da solução, a chapa foi lavada com água destilada e secada à vácuo em 80 °C por 3 h.

O pré-tratamento foi necessário para prevenir a corrosão do metal durante a imersão no pectinato de sódio e aumentar a adesão do revestimento de pectina, produzindo uma camada de hidróxido de magnésio que separa a superfície do metal do meio corrosivo. Além de produzir resultados que possam ser comparados com outros trabalhos que utilizaram a liga AZ31.

4.1.2 Cálculo do Grau de Metoxilação

O pKa da pectina foi determinado pela titulação da mesma com NaOH. Foram utilizadas soluções de pectina 2% (m/V) e de NaOH 0,1 molL⁻¹ para a titulação. O sistema de titulação foi montado e o pHmetro PG1400 (GEHAKA) calibrado segundo especificações do fabricante.

Supondo que toda a massa de pectina seja constituída de ácido galacturônico com massa molar de 176 gmolL⁻¹, o grau de metoxilação foi calculado utilizando a informação de que no ponto de equivalência o número de mols de grupo ácido é igual ao número de mols de NaOH utilizada na titulação.

4.1.3 Cálculo da Massa Molar Viscosimétrica Média

A viscosidade da solução de pectina foi obtida por um viscosímetro capilar a 25 °C. Foram utilizadas soluções aquosas de pectina a 0,1; 0,3; 0,5; 0,7 e 0,9 gmolL⁻¹ contendo cloreto de sódio 0,1 molL⁻¹ (para reduzir os efeitos eletro-viscosos).

A viscosidade relativa da solução de pectina foi calculada da seguinte forma

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_s} = \frac{t}{t_2}$$

Onde η_r é a viscosidade relativa, η é a viscosidade da solução de pectina (mPa.s), η_s é a viscosidade do solvente (mPa.s), t_1 é o tempo gasto pela solução de pectina para fluir no viscosímetro, t_2 é o tempo gasto pelo solvente para fluir no viscosímetro. A viscosidade intrínseca foi calculada da seguinte forma:

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\frac{\eta}{\eta_s} - 1}{c}$$

onde $[\eta]$ é a viscosidade intrínseca e c é a concentração de pectina.

Finalmente, a massa molar M (gmol⁻¹) da pectina foi estimada pela equação de Mark-Kuhn-Houwink-Sakurada

$$[\eta] = [M]^\alpha$$

onde k e α são constantes. Essas duas constantes para a pectina dissolvida em uma solução de cloreto de sódio ($0,1 \text{ molL}^{-1}$) a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ são $4,36 \times 10^{-5} \text{ Lg}^{-1}$ e $0,78$; respectivamente (CHAHARBAGHI; KHODAIYAN; HOSSEINI, 2017).

4.1.4 Neutralização da Pectina

Com o intuito de diminuir o ataque ácido da pectina sobre a superfície metálica, a mesma foi neutralizada até o pH 7 utilizando-se uma solução de NaOH 2 molL^{-1} , formando o pectinato de sódio que posteriormente foi utilizado para revestir a superfície da liga AZ31.

4.1.5 Elaboração dos Revestimentos Poliméricos

O revestimento foi preparado por *dip coating*, onde as placas pré-tratada foram imersas em uma solução de pectinato de sódio 2%. Posteriormente, o revestimento foi secado em temperatura ambiente por 24 h e depois sob vácuo em $80 \text{ }^\circ\text{C}$ por 3 horas.

Após esse procedimento, a superfície do filme foi exposta a uma solução aquosa ($0,1 \text{ molL}^{-1}$) de um dos seguintes sais: CaCl_2 , $\text{Ca}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$, BaCl_2 e $\text{Ba}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ reticulando o pectinato com os íons Ba^{2+} ou Ca^{2+} , avaliando também a influência do contra íon. Daqui por diante a fórmula química do íon acetato será substituída pela abreviatura Ac.

O critério de escolha dos sais utilizados foi a solubilidade dos mesmos em soluções aquosas além da disponibilidade dos sais no laboratório.

4.1.6 Ângulo de Contato

O ângulo de contato estático da água na superfície dos filmes foi determinado usando o equipamento Hamé-Hart 250 F-1 instrument com o software Dropimage. Uma gota séssil de $3 \mu\text{L}$ de água ultrapura foi dispensada na superfície da amostra. Após registrar a forma da gota, o ângulo de contato correspondente foi calculado com base no método de Laplace Young. Dez medidas foram realizadas para cada amostra. A análise estatística foi utilizada para os resultados e o nível de significância considerado foi de 0,05.

4.1.7 Caracterização das Amostras

4.1.7.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A secção transversal e a superfície das amostras revestidas foram analisadas por meio de microscopia eletrônica de varredura. Onde para a análise da secção transversal as amostras foram envolvidas com resina epóxi, polidas transversalmente e posicionadas perpendicularmente ao suporte das amostras. As análises foram realizadas no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME).

4.1.7.2 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

As espectroscopias no infravermelho com transformada de Fourier das amostras foram feitas utilizando-se o IRPrestige SHIMADZU, fornecido pela central de análises. Aplicando a técnica ATR (Prisma de ZnSe), com uma resolução de 4 cm^{-1} e 50 *scans* por medida.

4.1.7.3 Teste de Intumescimento

Filmes de pectinato de sódio reticulados superficialmente por um dos sais: CaCl_2 , $\text{Ca}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$, BaCl_2 e $\text{Ba}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ foram imersos em solução aquosa de NaCl 3,5 % e pesados depois de 0, 1 e 24 horas de imersão. O grau de intumescimento (I) foi dado pela diferença entre a massa durante a imersão (m) e a massa inicial (m_0).

$$I = \frac{m - m_0}{m_0}$$

Os filmes não reticulados se dissolviam completamente em menos de 24 horas, portanto os dados do filme puro não estão presentes nos resultados e discussão.

A concentração de NaCl utilizada neste trabalho está de acordo com valores encontrados na literatura para simulação de ambientes práticos.

4.1.7.4 Caracterização Eletroquímica

Espectroscopias de impedância eletroquímica foram realizadas empregando o potenciostato PalmSens 3 disponibilizado pelo laboratório GEPEEA do departamento de Química da UFSC.

A célula eletrolítica utilizada para a realização das medidas foi constituída de três eletrodos, um de Ag/AgCl como referência, um bastão de grafite como auxiliar e a amostra como eletrodo de trabalho. O eletrodo de trabalho foi posicionado na parte inferior da cela, onde ficou em contato com a solução aquosa de NaCl 3,5% através de uma área de 1 cm².

Três análises de EIS foram realizadas durante um intervalo de 14 dias. Após a primeira medida, as amostras continuaram expostas a solução de NaCl 3,5% até que todas as análises fossem feitas. Em todas as medidas foi aplicada uma perturbação senoidal de 10 mV, em relação ao potencial de circuito aberto (OCP), na faixa de frequência de 100 kHz até 10 mHz. O sistema foi tampado com filme PVC após cada medida para evitar a mudança de concentração da solução salina, causada pela evaporação de água. Três medidas foram realizadas para cada condição.

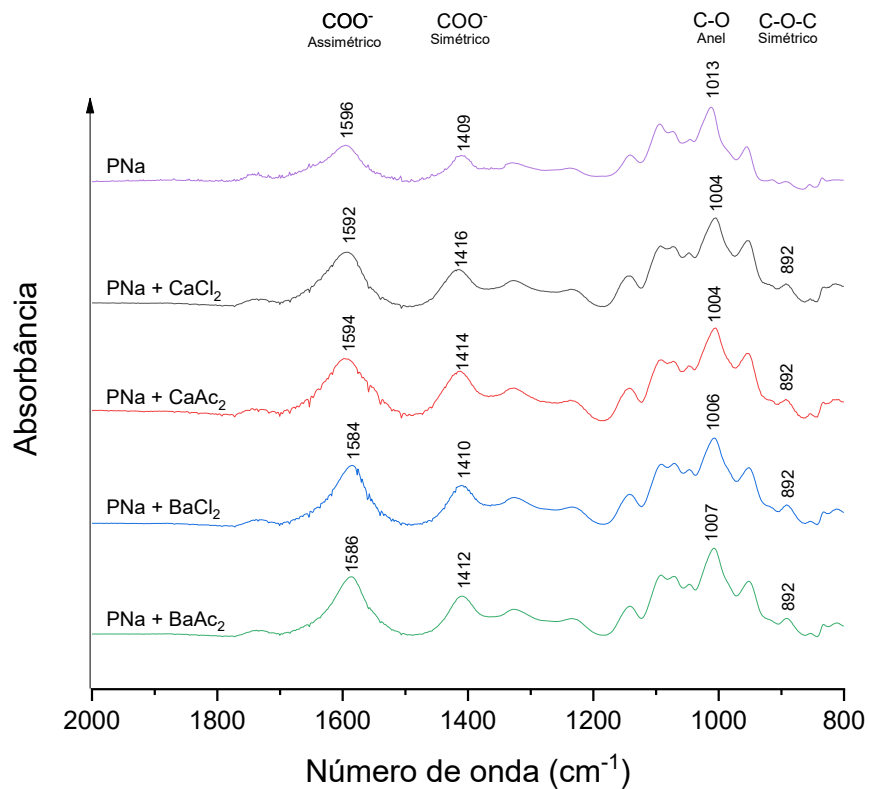
A polarização potenciodinâmica foi realizada usando uma velocidade de varredura de 0,1 mVs⁻¹ de -250 mV a 500 mV em relação ao OCP medido após 30 min de estabilização do sistema. A i_{corr} foi determinada extrapolando o ramo catódico de Tafel até $i_{total} = 0$.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 ESPECTRO DE FTIR

Íons bivalentes interagem fortemente com os grupos carboxílicos livres da pectina, substituindo cátions monovalentes (SAKASHITA; SATO, 1979). Pectinato de sódio (PNa) foi utilizado como referência para estudar o efeito de diferentes sais de cálcio e bário na reticulação das cadeias. O espectro no infravermelho e as bandas observadas estão indicadas na Figura 5.

Figura 5 - Espectro no infravermelho do pectinato de sódio reticulado com diferentes sais de cálcio e bário



Fonte: Autor

Em todas as amostras verificou-se a presença de uma banda em cerca de 1600 e 1400 cm^{-1} correspondentes aos íons carboxilato (COO^-). As interações entre pectina e reticulante pode ser caracterizadas pela diminuição 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 os íons bivalentes utilizados realmente interagem com os grupos carboxílicos (WELLNER et al., 1998).

A banda mais forte que aparece em ≈ 1013 cm⁻¹ no pectinato de sódio é deslocada para ≈ 1006 cm⁻¹ nas amostras reticuladas. Essas bandas tem origem no acoplamento dos modos de vibração das ligações C-C e C-O do anel sacarídico, do grupo hidróxido e da ligação glicosídica (WELLNER et al., 1998)

Isso mostra que os íons bivalentes interagem não apenas com o grupo carboxílico, mas também com o oxigênio da ponte glicosídica e com o oxigênio do grupo hidróxido do próximo resíduo galacturônico da cadeia, indicando assim a formação de um complexo multidentado (WELLNER et al., 1998).

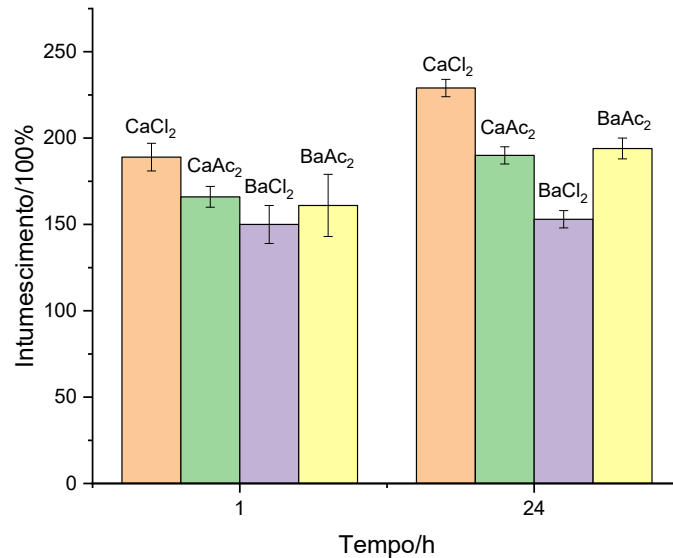
O estiramento C-O-C assimétrico leva a uma aborção que acontece em cerca de 1120 cm⁻¹. O alongamento simétrico que ocorre em cerca de 850 cm⁻¹ é muito pequeno no pectinato de sódio puro, mas presente nas amostras reticuladas, reforçando a hipótese de que o reticulante interage com os oxigênios presentes no anel. É possível observar também que a banda em torno de 850 cm⁻¹ e o deslocamento das bandas em cerca de 1600 e 1400 cm⁻¹ são mais intensos nas amostras reticuladas com Bário.

Nenhuma diferença significativa foi observada modificando-se os ânios, indicando que os mesmos não interferem no grau de reticulação das cadeias.

5.2 TESTE DE INTUMESCIMENTO

Uma das propriedades mais relevantes da pectina é a sua capacidade de formar filmes resistentes à água na presença de íons divalentes, causada pela reticulação de suas cadeias. Entretanto, como pode ser visto na Figura 6, o grau de intumescimento não depende apenas do grau de reticulação das cadeias poliméricas, mas também da solubilidade do sal utilizado na reticulação (Tabela 3). Os filmes reticulados com sais mais solúveis apresentaram maior absorção de água.

Figura 6 - Intumescimento dos filmes de pectinato de sódio reticulados com diferentes sais no intervalo de 24 horas



Fonte: Autor

Tabela 3 - Solubilidade em água

	CaCl ₂	CaAc ₂	BaCl ₂	BaAc ₂
Solubilidade	74,5	34,7	37	72

Lembrando que os íons Ba²⁺ interagem mais fortemente com as cadeias poliméricas, observa-se que para os cloretos o efeito da solubilidade se soma ao do cátion, uma vez que o CaCl₂ é mais solúvel que o BaCl₂, enquanto que com os acetados esses efeitos possuem direções opostas, o CaAc₂ é menos solúvel que o BaAc₂, fazendo com que estes possuam um inchamento semelhante.

Como mostrado nas Tabelas 4 e 5, as medidas de intumescimento mudam significativamente nos diferentes tipos de reticulantes.

Tabela 4 - Resumo dos resultados

<i>Reticulante</i>	<i>Replicatas</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
CaCl ₂	3	687.839	229.2797	29.77055
CaAc ₂	3	572.7285	190.9095	29.1143
BaCl ₂	3	460.1977	153.3992	23.56619
BaAc ₂	3	581.6439	193.8813	37.6892

Tabela 5 - Análise de variância (ANOVA) para os intumescimentos depois de 24 h

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	8653.357	3	2884.452	96.03618	1.3E-06	4.066181
Dentro dos grupos	240.2805	8	30.03506			
Total	8893.637	11				

Analisando a tabela 5 observa-se que o valor de F tabelado a 5% para os graus de liberdade calculados (4,07) é menor que o resultado calculado (96,03) e, portanto, existe uma diferença significativa entre os valores dos quatro reticulantes. Tendo verificado que isto ocorre, a próxima etapa foi determinar se todas as médias são significativamente diferentes umas das outras.

O procedimento adotado para responder esta pergunta é calcular a quantidade definida como a menor diferença significativa (Apêndice C), dada por

$$s\sqrt{2/nt_{0,05}}$$

Em que s é a raiz quadrada da variância residual, isto é, a variância entre os intumescimentos. Assim, $s = \sqrt{30,03}$, n é o número de replicatas em cada medida (neste caso, 3) e t é o valor a 5% de significância nas tabelas de t , com o mesmo número de graus de liberdade dos resíduos, isto é, o número de intumescimentos. Neste caso, o número de graus de liberdade é $12-3=9$, logo a menor diferença significativa é dada por

$$s\sqrt{2/3} * 2,31 = 11,33$$

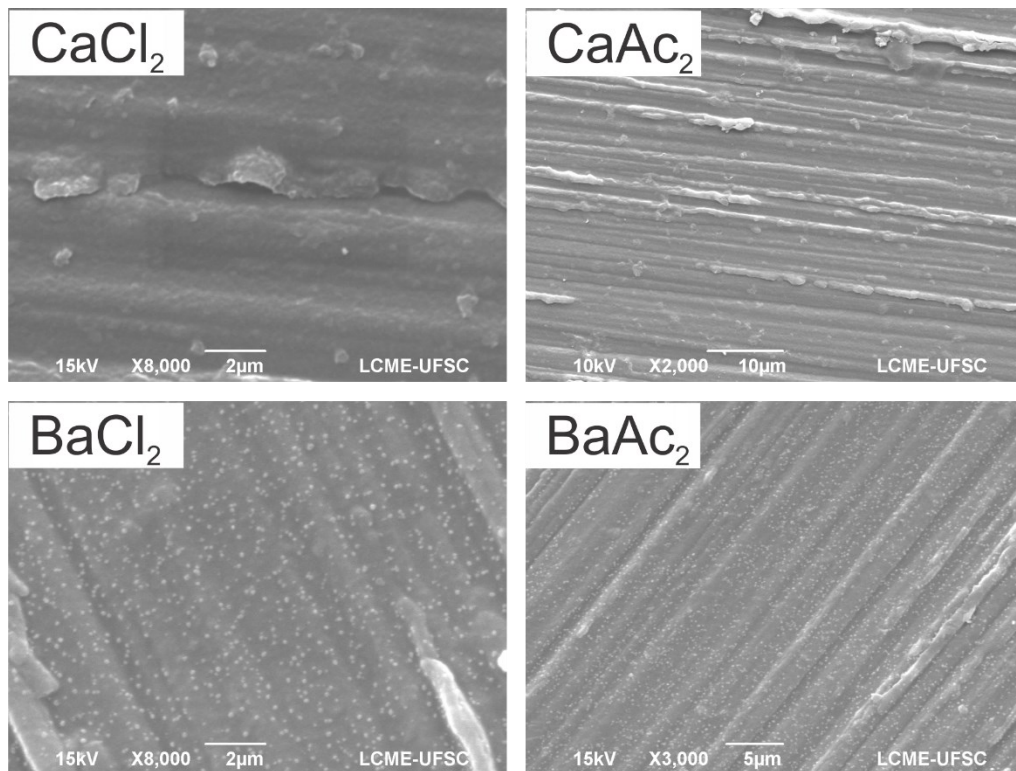
Com exceção da diferença entre $BaAc_2$ e $CaAc_2$, a diferença entre as médias excedem esse valor, isso significa que os resultados são significativamente diferentes entre si.

5.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

Diferenças na morfologia dos revestimentos, devido à reticulação, foram investigadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Micrografias da superfície das amostras são mostradas na Figura 7. Os filmes exibiram uma estrutura não uniforme e as

amostras reticuladas com íons bário apresentaram um grande número de cristais de bário ligados à superfície do filme, correlacionando-se bem com o toque mais áspero observado.

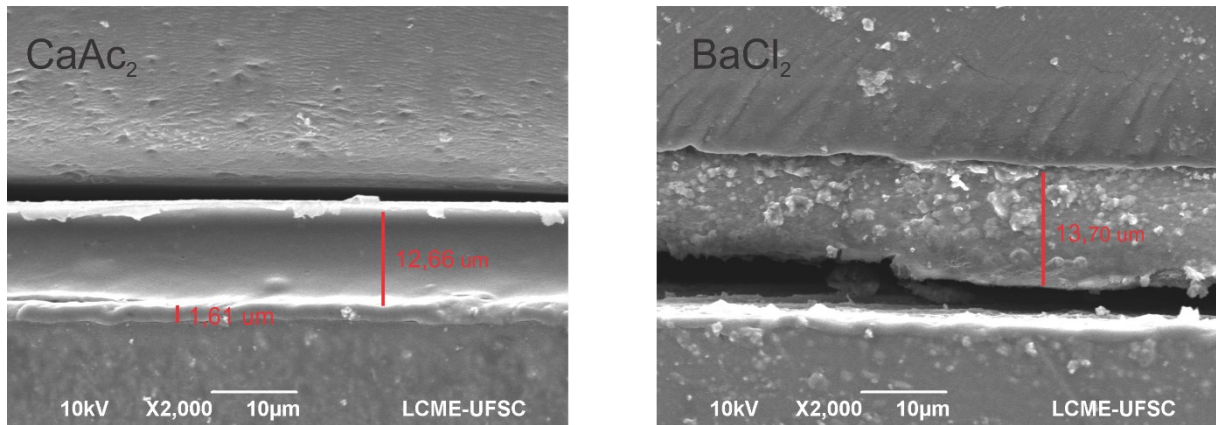
Figura 7 - Micrografia da superfície dos revestimentos de pectinato de sódio reticulados com diferentes sais



Al-Musa et al. (1999) observaram conformação semelhante e atribuíram essa aparência a uma reticulação superficial rápida com os íons de bário de grande tamanho, o que dificulta o acesso da solução remanescente ao volume do filme. Além disso, o cloreto de bário é cerca de duas vezes menos solúvel em água do que o cloreto de cálcio, portanto, a precipitação dos íons na superfície do filme pode ter ocorrido durante o processo de secagem.

A micrografia da Figura 8 (A esquerda) mostra a secção transversal da amostra reticulada com CaAc_2 e indica a localização e espessura (aproximadamente 1,6 μm) da camada de conversão formada no pré-tratamento (hidróxido de magnésio) e a localização e espessura (aproximadamente 13,0 μm) do revestimento polimérico. Pode-se observar que os filmes são densos e não apresentam porosidade.

Figura 8 - Micrografia da secção transversal das amostras reticuladas com CaAc_2 (Esquerda) e BaCl_2 (Direita)

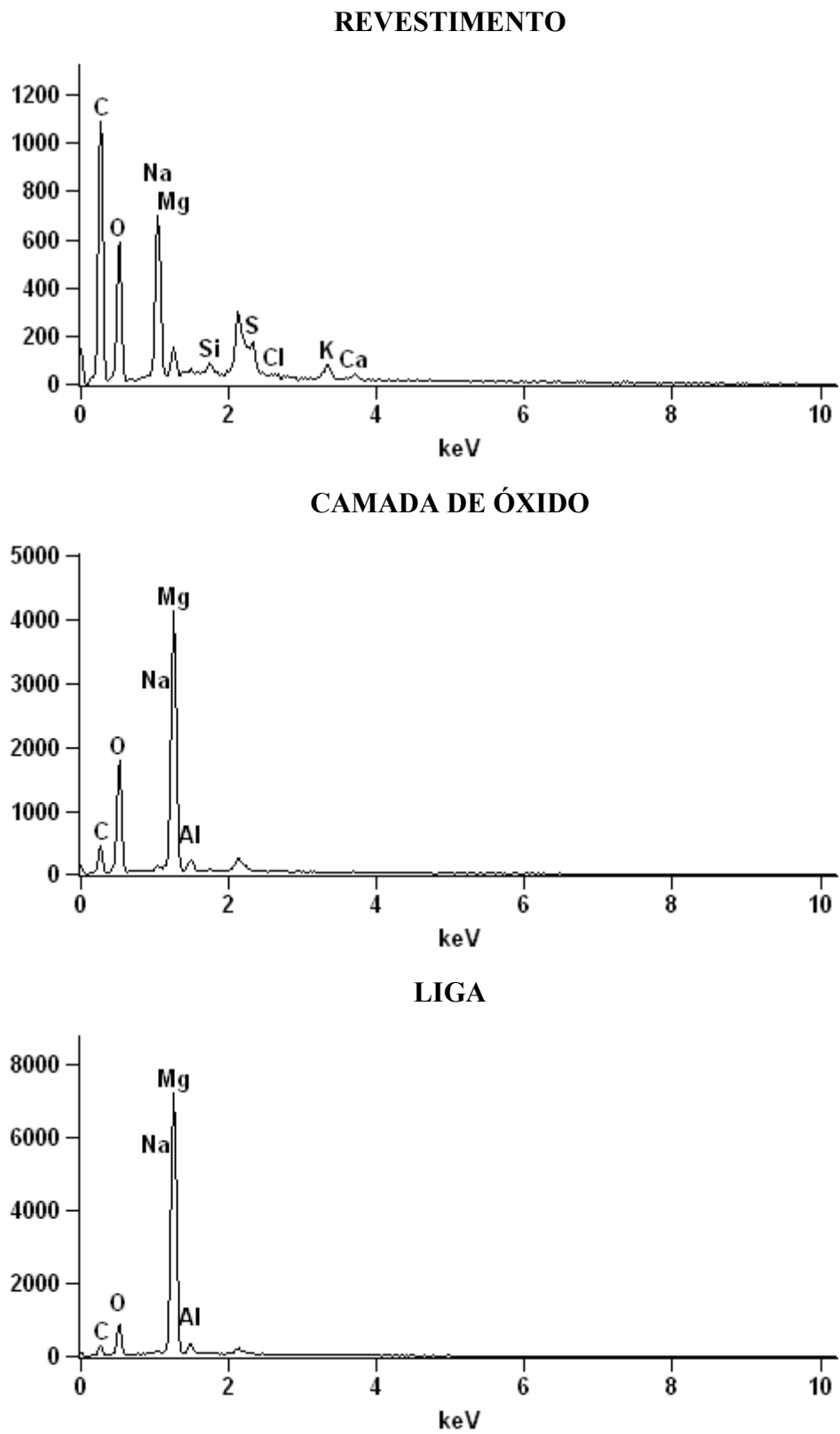


Fonte: autor

Para ajudar na identificação das camadas e para ver a distribuição de cálcio e bário ao longo do filme, foi realizada a análise de espectros de dispersão de energia (EDS).

A Figura 9 mostra o EDS de três regiões diferentes da Figura 8 (esquerda): a região do revestimento polimérico, da camada de conversão e a liga.

Figura 9 - EDS do revestimento polimérico, da camada de conversão e da liga



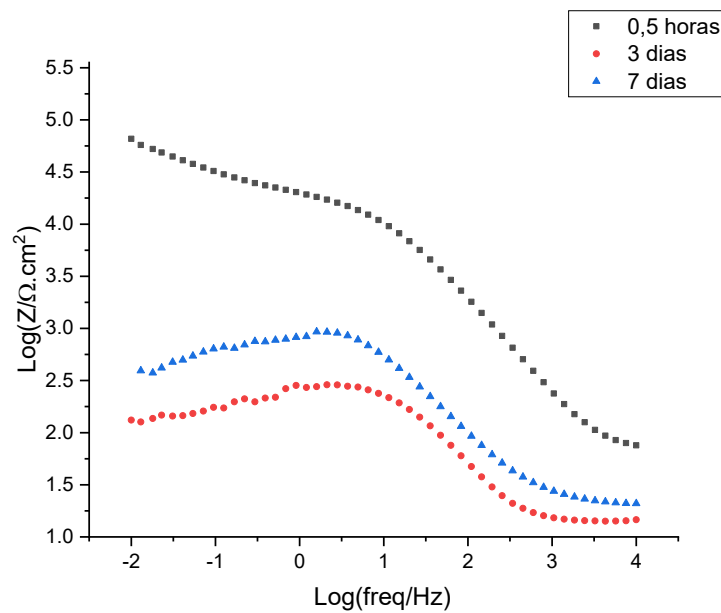
Fonte: Autor

Além do carbono e do oxigênio, esperado para um polissacarídeo como a pectina, é interessante observar que ocorre a presença de magnésio no filme polimérico, devido o transporte de fragmentos da liga durante o processo de polimento da amostra. Como esperado o oxigênio também é encontrado na camada de óxido.

5.4 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA

A Figura 10 mostra os diagramas de Bode da amostra pré-tratada com hidróxido de sódio, imersa em uma solução corrosiva de cloreto de sódio 3,5% em um período de 7 dias. Inicialmente a impedância máxima foi da ordem de $\approx 10^5 \Omega$, depois de 3 dias essa impedância caiu para $\approx 10^2 \Omega$, no final do 7º dia a impedância aumentou para cerca de $\approx 10^3 \Omega$ devida a deposição de produtos de corrosão sobre a superfície do metal.

Figura 10 - Diagramas de impedância eletroquímica das amostras pré-tratadas com hidróxido de sódio depois de 0,5 horas, 3 dias e 7 dias de imersão em uma solução corrosiva de cloreto de sódio 3,5%

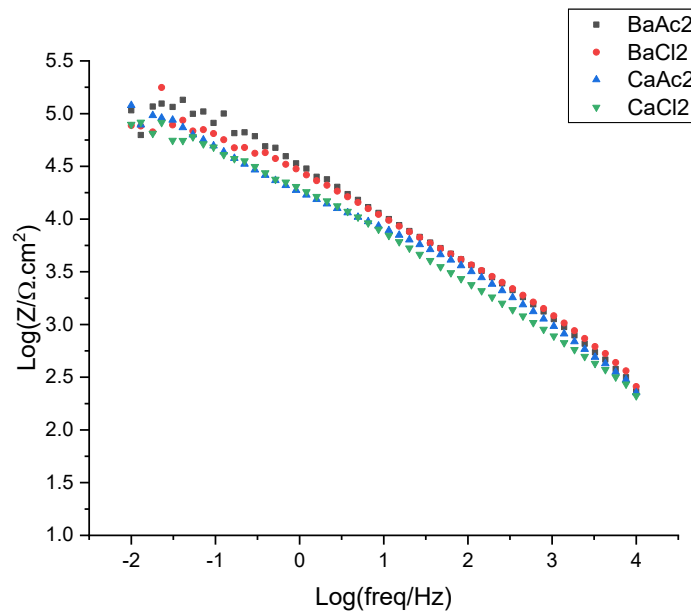


Fonte: Autor

Uma das aplicações de maior sucesso das técnicas de impedância eletroquímica tem sido na avaliação do comportamento frente à corrosão dos revestimentos poliméricos. Os resultados obtidos na avaliação dos revestimentos de pectina por impedância eletroquímica estão indicados nas Figuras 11, 12 e 13, que mostram os diagramas de Bode da liga de

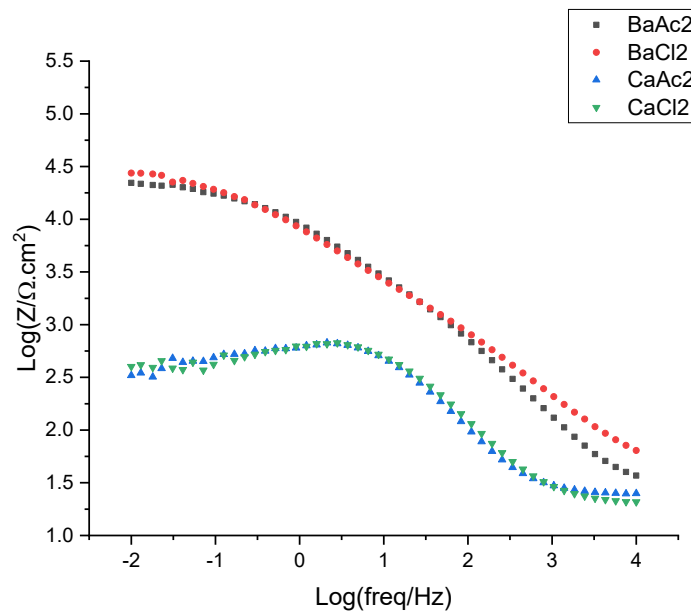
magnésio AZ31 pré-tratada e revestida com filmes reticulados de pectinato de sódio após diferentes tempos de imersão numa solução de NaCl 3,5%.

Figura 11 - Diagramas de Bode das amostras pré-tratadas com NaOH e revestidas com filme de pectinato de sódio reticulados com diferentes sais após 0,5 horas de exposição em uma solução corrosiva de cloreto de sódio 3,5%



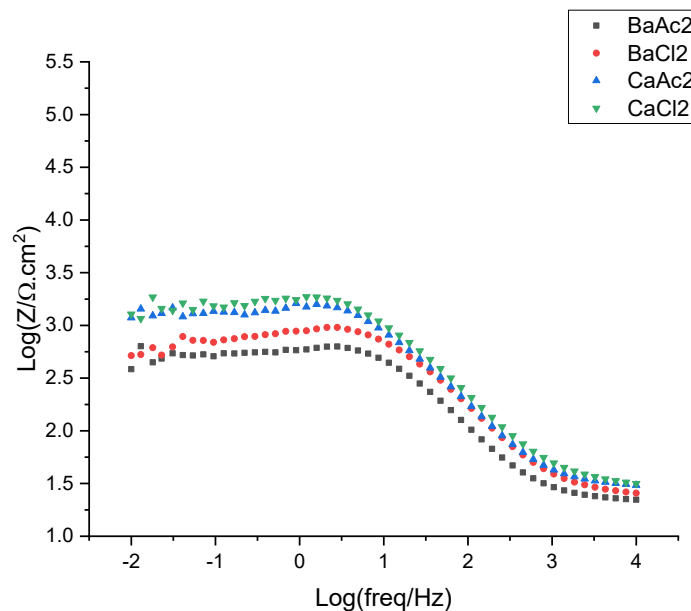
Fonte: Autor

Figura 12 - Diagramas de Bode das amostras pré-tratadas com NaOH e revestidas com filme de pectinato de sódio reticulados com diferentes sais após 7 dias de exposição em uma solução corrosiva de cloreto de sódio 3,5%



Fonte: Autor

Figura 13 - Diagramas de Bode das amostras pré-tratadas com NaOH e revestidas com filme de pectinato de sódio reticulados com diferentes sais após 14 dias de exposição em uma solução corrosiva de cloreto de sódio 3,5%



Fonte: Autor

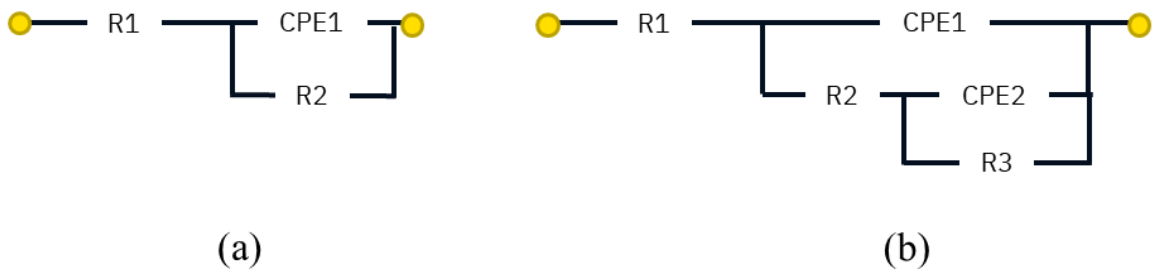
Os valores da impedância máxima (obtidos na menor frequência) são semelhantes aos encontrados na literatura para revestimentos de quitosana em alumínio (CARNEIRO et al., 2015) e ligas de magnésio (POZZO et al., 2019)

Observa-se na Figura 11 que, para 0,5 hora de imersão, todas as amostras apresentaram impedância absoluta superior à amostra pré-tratada, na ordem de $\approx 10^5 \Omega$, principalmente em altas frequências causada pelo efeito capacitivo do filme. No sétimo dia (Figura 12) apenas as amostras reticuladas com íons Ba^{2+} não tiveram sua impedância diminuída drasticamente devido a absorção de solução eletrolítica pelo filme polimérico, que aumenta a condutividade do filme. Finalmente, para 14 dias de imersão (Figura 13), a impedância de todas as amostras caíram para ordem de $\approx 10^3 \Omega$, com as amostras reticuladas com íons Ca^{2+} apresentando impedância levemente superior, devida a deposição de produtos de corrosão, indicando que as amostras reticuladas com íons bário são mais resistentes a entrada de eletrólito.

Os resultados indicam que o aumento da força de interação entre as cadeias poliméricas da pectina e os íons divalentes tem um efeito positivo na proteção das ligas AZ31 contra corrosão a longo prazo. É possível afirmar também que de acordo com os dados de impedância os contra íons não influenciam significativamente na atividade anticorrosiva do revestimento.

A fim de ter um melhor entendimento, uma análise mais detalhada do espectro de impedância foi realizada modelando os dados usando os circuitos equivalentes mostrados na Figura 14.

Figura 14 - Circuitos equivalentes propostos para a corrosão de um metal revestido com polímero



Fonte: Autor

O circuito equivalente inclui elementos de fase constante (CPE) para simular a resposta capacitiva do espectro. A admitância (Y) (Inverso da impedância) desse elemento é dado por:

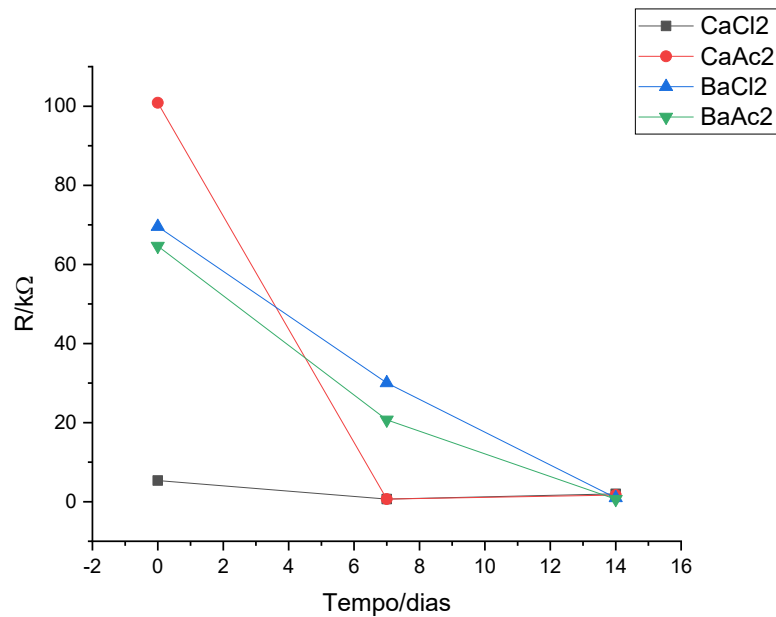
$$Y = P(j\omega)^\alpha$$

Onde P e α são constantes para uma dada temperatura, ω é a frequência angular e j é a raiz quadrada de -1. O expoente α representa um parâmetro de circuito com comportamento limite de um capacitor se $\alpha = 1$ e de um resistor se $\alpha = 0$.

Os elementos CPE1 e R2 são referentes à resposta capacitiva e resistência do próprio revestimento, CPE2 e R3 se referem à camada de hidróxido de magnésio formada no pré-tratamento, enquanto que R1 se refere à resistência do eletrólito.

O circuito da Figura 14a foi utilizado nos resultados iniciais (Tempo de imersão de 0,5 horas), enquanto que o circuito da Figura 14b foi utilizado nos resultados finais (7 e 14 dias). A Figura 15 mostra R2 das amostras em função do tempo de imersão.

Figura 15 - Variação da resistência do filme com o tempo de exposição à solução corrosiva



Fonte: Autor

De acordo com a Figura 15 a resistência de todas as amostras diminuiu no sétimo dia de imersão, sendo essa diminuição mais acentuada nas amostras reticuladas com sais de cálcio. A resistência da amostra reticulada com $BaAc_2$ teve uma diminuição mais acentuada que a amostra reticulada com $BaCl_2$. Esse padrão de queda da resistência está de acordo com os dados de grau de intumescimento, uma vez que a entrada de eletrólito no revestimento aumenta a condutividade do mesmo.

O valor da capacitância C de um filme depende de $\kappa\epsilon A/d$, onde κ é a constante dielétrica do filme, ϵ é a permeabilidade elétrica no vácuo, d é a espessura do revestimento e A é a área analisada. Quando o filme é exposto a um meio corrosivo aquoso a capacitância do revestimento pode aumentar devido à penetração de água no mesmo, isso porque a água possui uma constante dielétrica muito elevada. Assim, sabendo-se o valor de C , é possível estimar a quantidade de eletrólito que penetra no revestimento.

A Tabela 6 mostra os valores do parâmetro exponencial dos elementos de fase constante em função do tempo de imersão e do reticulante utilizado. Os valores apontam que o comportamento do filme polimérico é predominantemente de um capacitor.

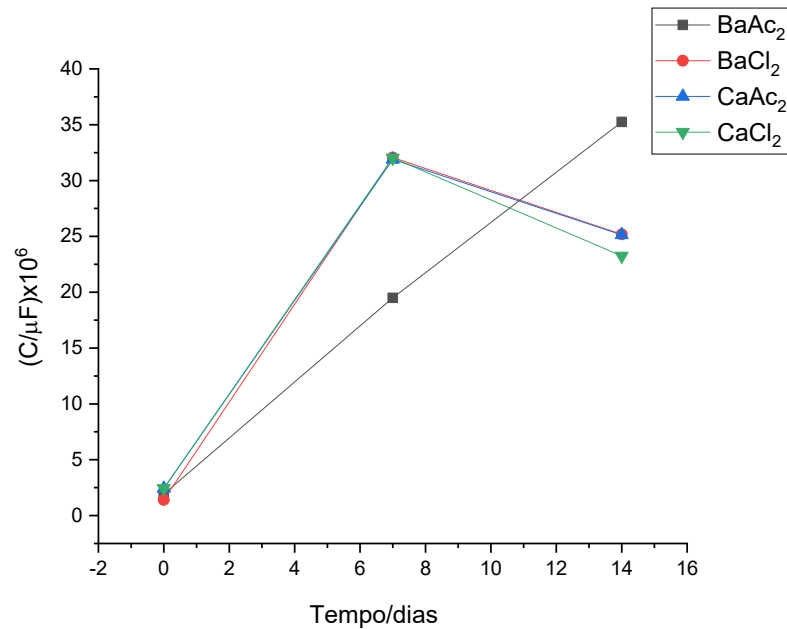
Tabela 6 - Valores do parâmetro exponencial (α) dos elementos de fase constante (CPE) em função do tempo de imersão e do reticulante

	0,5	7 dias	14 dias
CaCl₂	0,77387	0,86379	0,82335
CaAc₂	0,70938	0,89747	0,84316
BaCl₂	0,76407	0,57935	0,84449
BaAc₂	0,722885	0,69123	0,86803

A Figura 16 mostra os valores pré-exponencial (P) dos elementos CPE em função do tempo de imersão. A entrada de água no revestimento aumenta a constante dielétrica do filme, e conseqüentemente aumentando o valor de P, isso está de acordo com o aumento de P depois de 7 e 14 dias de imersão. Com exceção da amostra reticulada com BaAc₂, todas as demais amostras apresentam comportamento semelhante.

Como a capacitância é proporcional a carga que pode ser acumulada na superfície do filme, a entrada de eletrólito no revestimento diminui a impedância da amostra, principalmente em baixas frequência, como pode ser observado comparando as Figuras 10 e 11.

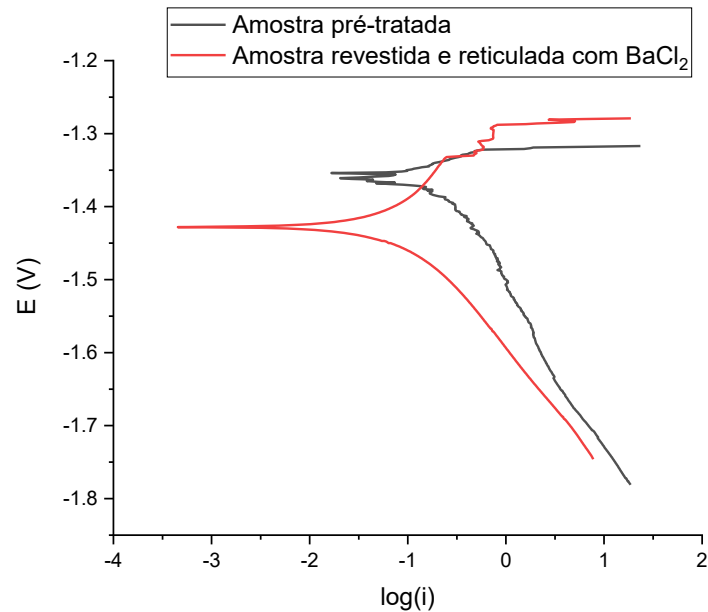
Figura 16 - Variação do parâmetro pré-exponencial (P) dos elementos CPE do filme em função do tempo de exposição à solução



5.5 POLARIZAÇÃO

A Figura 17 apresenta a sobreposição da curva de polarização obtida para uma amostra pré-tratada e outra com revestimento reticulado pelo cloreto de bário. Verificou-se que a amostra revestida apresentou menor potencial de corrosão, além de apresentar uma região onde a corrente de corrosão não aumenta significativamente com o aumento do potencial, indicando o início de uma passivação, em seguida há um grande aumento na corrente indicando a quebra da passivação causada pela formação de pite.

Figura 17 - Curvas de polarização



Fonte: Autor

A Tabela 7 compara alguns parâmetros, obtidos da curva de polarização, entre a amostra pré-tratada e as amostras revestidas com pectina ou quitosana (obtidos por Ludimila e colaboradores). A comparação dos valores de β indica que tanto a pectina quanto a quitosana alteram o mecanismo eletroquímico relacionado às reações catódicas na superfície da liga. A redução observada na corrente de corrosão na amostra revestida com pectina em ligas AZ31 é maior do que a descrita na literatura para revestimentos de quitosana, ou seja, a reticulação de pectina com íons bário resultou em menor tendência termodinâmica à corrosão.

Tabela 7 - Potencial de corrosão, densidade de corrente de corrosão e declive catódico de Tafel obtidas pelo método Tafel para as amostras revestidas com diferentes biopolímeros

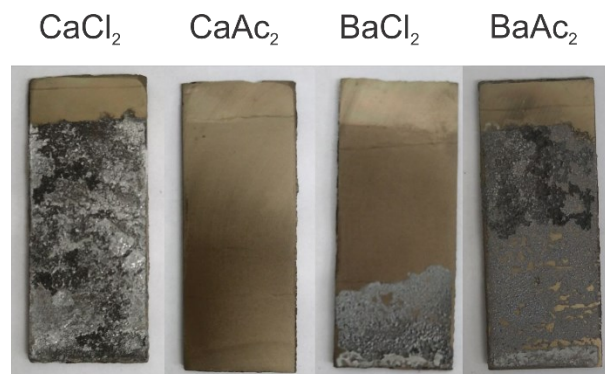
	$E_{\text{cor}}(\text{V})$	$I_{\text{corr}}(\mu\text{A}/\text{cm}^2)$	$-\beta(\text{mV}/\text{dec})$
AZ31 Lixada	-1,522	66	148
AZ31 pré-tratada com NaOH	-1,541	6	210
AZ31 + Quitosana reticulada com genipina	-1,497	0,420	0,151
AZ31+ Pectina reticulada com BaCl₂	-1,428	0,202	0,240

5.6 TESTE DE IMERSÃO

Deve-se lembrar que até aqui lidamos com áreas razoavelmente distantes das bordas, para evitar que a análise dos elementos de circuito dos revestimentos se torne matematicamente difíceis de se expressar. Entretanto esse método pode apresentar resultados bem diferentes de situações reais. Por isso foi feito testes onde as amostras foram totalmente imersas na solução corrosiva.

A Figura 18 mostra imagens das amostras depois de 14 dias completamente imersas em solução de NaCl a 3,5%. Não houve sinais de corrosão visíveis na amostra reticulada com CaAc_2 . A corrosão na amostra reticulada com BaCl_2 também foi visivelmente menor que as outras duas amostras restantes. As outras amostras exibiram uma aparência cinza na superfície com alguma corrosão, antes da formação de depósitos brancos espessos.

Figura 18 - Fotografia das amostras depois do teste de imersão de 14 dias



Fonte: Autor

Os resultados mostram qualitativamente que em situações práticas a ação anticorrosiva do revestimento é inversamente proporcional a solubilidade do sal reticulante, pois a quantidade de produto de corrosão das amostras no final do experimento seguiu o mesmo padrão da Tabela 4.

O método utilizado na fabricação dos revestimentos (*dip coating*) produz um acúmulo de pectinato de sódio na parte inferior as amostras. Depois do processo de reticulação os revestimentos se tornam mais rígidos, é possível que essa rigidez, especialmente na parte inferior das amostras, seja proporcional a solubilidade do reticulante, causando rachaduras no filme e a consequente entrada de eletrólito, o que explicaria os resultados obtidos.

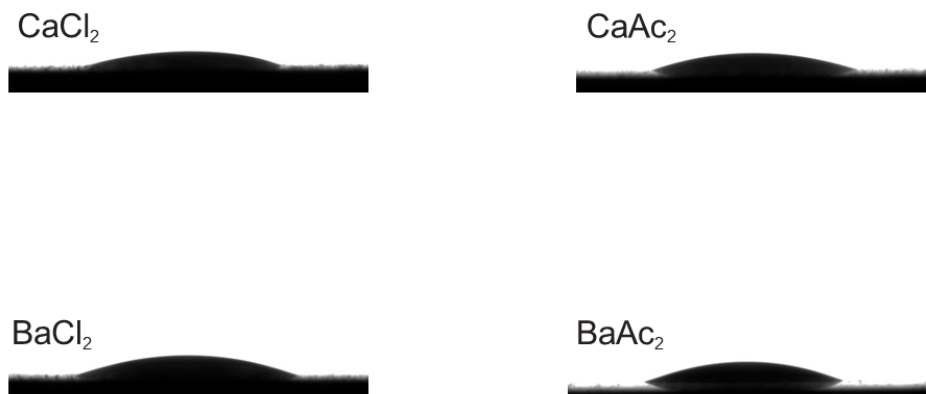
5.7 ÂNGULO DE CONTATO

A afinidade de um líquido para uma superfície pode ser encontrada usando técnicas como a goniometria do ângulo de contato para medir o ângulo de contato do líquido na superfície.

O ângulo de contato medido neste estudo é o ângulo entre a água e a superfície do revestimento polimérico. A Figura 19 e as Tabelas 8 e 9 mostram os resultados da análise de variância (Apêndice A) onde o valor de F calculado (0,42) é menor que o F tabelado (Apêndice B) a 5% para os graus de liberdade calculados (4,07), não existindo portanto uma diferença significativa entre os valores de ângulo de contato nos revestimentos reticulados com os agentes em estudo.

O ângulo de contato encontrado para as amostras é pequeno, ou seja, a superfície do revestimento é hidrofílica, o que ajuda a diminuir a propriedade de barreira do revestimento. Entretanto a propriedade anticorrosiva de um revestimento é determinado por muitos fatores mutualmente dependentes, a total proteção contra corrosão deve ser vista como a performance do revestimento como um todo (YASUDA; YU; CHEN, 2001).

Figura 19 - Ângulo de Contato



Fonte: Autor

Tabela 8 - Resumos das medidas de ângulo de contato

<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
BaAc2	3	66.08	22.02667	0.080533
BaCl2	3	62.57	20.85667	0.922133
CaAc2	3	62.11	20.70333	6.306233
CaCl2	3	63.22	21.07333	2.844933

Tabela 9 - Análise de variância das medidas de ângulo de contato

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	3.177233	3	1.059078	0.417213	0.74555	4.066181
Dentro dos grupos	20.30767	8	2.538458			
Total	23.4849	11				

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os espectros de infra vermelho mostraram que os íons bivalentes interagem não apenas com o grupo carboxílico, mas também com o oxigênio da ponte glicosídica e com o oxigênio do grupo hidróxido do próximo resíduo galacturônico da cadeia polimérica da pectina. Essas interações são mais fortes com o íons Ba^{2+} que com os íons Ca^{2+} , devido ao maior tamanho do íon bário. Nenhuma diferença significativa foi observada modificando-se os contra íons, indicando que os mesmos não interferem no grau de reticulação das cadeias.

O grau de intumescimento dos filmes de pectinato de sódio não depende apenas do grau de reticulação das cadeias poliméricas, mas também da solubilidade do sal utilizado na reticulação. Os filmes reticulados com sais mais solúveis apresentaram maior absorção de água.

Micrografias da superfície das amostras indicaram que na presença de íons bário há uma rápida reticulação superficial tornando o filme mais áspero, enquanto que os íons cálcio conseguem alcançar maior profundidade no filme.

Os valores da impedância máxima inicial das amostras revestidas com pectinato de sódio reticulado são semelhantes aos encontrados na literatura para revestimentos de quitosana em alumínio e ligas de magnésio

Para 0,5 hora de imersão, todas as amostras revestidas apresentaram impedância absoluta superior à amostra pré-tratada, na ordem de $\approx 10^5 \Omega$, principalmente em altas frequências causadas pelo efeito capacitivo do filme. No sétimo dia apenas as amostras reticuladas com íons Ba^{2+} não tiveram sua impedância diminuída drasticamente devido a absorção de solução eletrolítica pelo filme polimérico, que aumenta a condutividade do filme. Finalmente, para 14 dias de imersão, a impedância de todas as amostras caiu para ordem de $\approx 10^3 \Omega$, com as amostras reticuladas com íons Ca^{2+} apresentando impedância levemente superior, devida a deposição de produtos de corrosão, indicando que as amostras reticuladas com íons bário são mais resistentes a entrada de eletrólito.

Os valores de impedância indicam que o aumento da força de interação entre as cadeias poliméricas da pectina e os íons divalentes tem um efeito positivo na proteção das ligas AZ31 contra corrosão a longo prazo, assim as amostras reticuladas com íons bário apresentaram melhores resultados. É possível afirmar também que de acordo com os dados de impedância os contra íons não influenciam significativamente na atividade anticorrosiva do revestimento.

As medidas de polarização mostraram que a amostra revestida com pectina reticulada apresentou menor potencial de corrosão em relação a amostra pré-tratada, além de apresentar uma região de passivação. A comparação dos valores da inclinação de Tafel indica que a pectina altera o mecanismo eletroquímico relacionado às reações catódicas na superfície da liga. A reticulação de pectina com íons bário resultou em menor tendência termodinâmica à corrosão comparado com valores descritos pela literatura para revestimentos de quitosana.

O teste de imersão, que foi utilizado para avaliar o efeito de borda das amostras, mostrou qualitativamente que em situações práticas a ação anticorrosiva do revestimento é inversamente proporcional a solubilidade do sal reticulante, pois a quantidade de produto de corrosão das amostras no final do experimento aumentou com o aumento da solubilidade do sal reticulante, assim as amostras que apresentaram melhores resultados foram aquelas reticuladas com cloreto de bário e acetado de cálcio.

O método utilizado na fabricação dos revestimentos (*dip coating*) produz um acúmulo de pectinato de sódio na parte inferior das amostras, cuja rigidez é proporcional a solubilidade do reticulante, causando rachaduras no filme e a consequente entrada de eletrólito, o que explica a diferença entre os resultados obtidos dos dados de impedância e o teste de imersão.

O ângulo de contato encontrado para as amostras é pequeno, ou seja, a superfície do revestimento é hidrofílica, o que ajuda a diminuir a propriedade de barreira do revestimento. Entretanto a propriedade anticorrosiva de um revestimento é determinada por muitos fatores mutualmente dependentes, a total proteção contra corrosão deve ser vista como a performance do revestimento como um todo.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

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

- Aumentar a hidrofobicidade do revestimento, para evitar a diminuição da propriedade de barreira do mesmo durante a imersão da amostra no meio corrosivo.
- Diminuir a rigidez dos filmes para evitar a entrada de eletrólito no revestimento
- Variar as concentrações das soluções de pectina juntamente com as concentrações dos sais reticulantes, a fim de avaliar o comportamento do grau de reticulação.
- Avaliar as características mecânicas dos filmes estudados.
- Analisar o comportamento térmico dos filmes de pectina reticulados através de ensaios como análise dinâmico-mecânico (DMA).
- Avaliar outros reticulantes para a pectina.

REFERÊNCIAS

- AGARWAL, S. et al. Biodegradable magnesium alloys for orthopaedic applications: A review on corrosion, biocompatibility and surface modifications. **Materials Science and Engineering C**, v. 68, p. 948–963, 2016.
- ALLSEBROOK, W. E. The Coating of Magnesium Alloys. **Anti-Corrosion Methods and Materials**, v. 2, n. 4, p. 113–116, 1955.
- ANDREEVA, D. V.; SKORB, E. V.; SHCHUKIN, D. G. Layer-by-layer polyelectrolyte/inhibitor nanostructures for metal corrosion protection. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 2, n. 7, p. 1954–1962, 2010a.
- ANDREEVA, D. V.; SKORB, E. V.; SHCHUKIN, D. G. Layer-by-Layer Polyelectrolyte/Inhibitor Nanostructures for Metal Corrosion Protection. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 2, n. 7, p. 1954–1962, 28 jul. 2010b.
- ASSIFAQUI, A. et al. Structure of calcium and zinc pectinate films investigated by FTIR spectroscopy. **Carbohydrate Research**, v. 345, n. 7, p. 929–933, maio 2010.
- BIERHALZ, A. C. K. et al. Effect of calcium and/or barium crosslinking on the physical and antimicrobial properties of natamycin-loaded alginate films. **LWT - Food Science and Technology**, v. 57, n. 2, p. 494–501, 1 jul. 2014.
- BOWMAN, E. et al. **Project Manager**. [s.l: s.n.]. Disponível em: <<http://impact.nace.org/documents/Nace-International-Report.pdf>>. Acesso em: 29 ago. 2019.
- BRUSCIOTTI, F. et al. Hybrid epoxy–silane coatings for improved corrosion protection of Mg alloy. **Corrosion Science**, v. 67, p. 82–90, 1 fev. 2013.
- CHAHARBAGHI, E.; KHODAIYAN, F.; HOSSEINI, S. S. Optimization of pectin extraction from pistachio green hull as a new source. **Carbohydrate Polymers**, v. 173, p. 107–113, 1 out. 2017.
- DE Y. POZZO, L. et al. Chitosan coatings crosslinked with genipin for corrosion protection of AZ31 magnesium alloy sheets. **Carbohydrate Polymers**, v. 181, n. September 2017, p. 71–77, 2018a.
- DE Y. POZZO, L. et al. The influence of the crosslinking degree on the corrosion protection properties of chitosan coatings in simulated body fluid. **Progress in Organic Coatings**, v. 137, 1 dez. 2019.
- ELSABEE, M. Z. et al. Surface modification of polypropylene films by chitosan and chitosan/pectin multilayer. **Carbohydrate Polymers**, v. 71, n. 2, p. 187–195, jan. 2008.
- FRAEYE, I. et al. Fine-tuning the properties of pectin–calcium gels by control of pectin fine structure, gel composition and environmental conditions. **Trends in Food Science and Technology**, v. 21, n. 5, p. 219–228, maio 2010.
- GENTIL, V. **Corrosão**. 3. ed. [s.l.] Livros Tecnicos e Cientificos, 206AD.

HALAMBEK, J.; CINDRIĆ, I.; NINČEVIĆ GRASSINO, A. Evaluation of pectin isolated from tomato peel waste as natural tin corrosion inhibitor in sodium chloride/acetic acid solution. **Carbohydrate Polymers**, v. 234, p. 115940, 15 abr. 2020.

HARTWIG, A. **Role of magnesium in genomic stability Mutation Research - Fundamental and Molecular Mechanisms of Mutagenesis**, 18 abr. 2001.

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

IWASE, M. et al. Effects of monosodium glutamate-induced obesity in spontaneously hypertensive rats vs. Wistar Kyoto rats: Serum leptin and blood flow to brown adipose tissue. **Hypertension Research**, v. 23, n. 5, p. 503–510, 2000.

KAINER, K. U. **Magnesium alloys and technology**. [s.l.] DGM, 2003.

KOGANEZAWA, T. et al. Local regulation of skin blood flow during cooling involving presynaptic P2 purinoceptors in rats. **British Journal of Pharmacology**, v. 148, n. 5, p. 579–586, 5 jul. 2006.

LOPES, A. M. P. **Optimização dos parâmetros da linha de desengorduramento/ desoxidação de membranas de alumínio para sensores de estacionamento**. 2011.

MAHAPATRO, A.; ELSON, L.; ASMATULU, R. Formation of Natural Polyelectrolyte Layer by Layer (LBL) Coating on Magnesium Alloy. **ECS Transactions**, v. 53, n. 29, p. 21–27, 2013.

MOUREN, S. et al. Effects of propofol and thiopental on coronary blood flow and myocardial performance in an isolated rabbit heart. **Anesthesiology**, v. 80, n. 3, p. 634–641, 1994.

PEKGULERYUZ, M. O. (MIHRIBAN O.; KAINER, K. U.; KAYA, A. A. **Fundamentals of magnesium alloy metallurgy**. [s.l.: s.n.].

SAHIN, O. et al. Lithium-induced lung toxicity in rats: The effect of caffeic acid phenethyl ester (CAPE). **Pathology**, v. 38, n. 1, p. 58–62, fev. 2006.

SAKASHITA, M.; SATO, N. Ion Selectivity of Precipitate Films Affecting Passivation and Corrosion of Metals. **CORROSION**, v. 35, n. 8, p. 351–355, 1 ago. 1979.

SEIFERT, E. L.; SANT ANNA, G. M.; ROHLICEK, C. V. Effect of body warming on regional blood flow distribution in conscious hypoxic one-month-old rabbits. **Biology of the Neonate**, v. 90, n. 2, p. 104–112, ago. 2006.

SONG, G. L.; ATRENS, A. **Corrosion mechanisms of magnesium alloys Advanced Engineering Materials** Wiley-VCH Verlag, , 1999.

THAKUR, B. R.; SINGH, R. K.; HANDA, A. K. Chemistry and Uses of Pectin - A Review. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 37, n. 1, p. 47–73, 1997.

UMOREN, S. A.; EDUOK, U. M. Application of carbohydrate polymers as corrosion inhibitors for metal substrates in different media: A review. **Carbohydrate Polymers**, v. 140, p. 314–341, 20 abr. 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* Elsevier Ltd, , 1 jul. 2019.

WAKSMAN, R. et al. Early- and Long-Term Intravascular Ultrasound and Angiographic Findings After Bioabsorbable Magnesium Stent Implantation in Human Coronary Arteries. **JACC: Cardiovascular Interventions**, v. 2, n. 4, p. 312–320, abr. 2009.

WELLNER, N. et al. FT-IR study of pectate and pectinate gels formed by divalent cations. **Carbohydrate Research**, v. 308, n. 1–2, p. 123–131, 1 mar. 1998.

WEN, L. H. et al. Magnesium Alloy. v. 2, p. 85–91, 2014.

WITTE, F. et al. Biodegradable magnesium-hydroxyapatite metal matrix composites. **Biomaterials**, v. 28, n. 13, p. 2163–2174, maio 2007.

WOLYNEC, S. **Tecnicas eletroquímicas em corrosão**. [s.l.] EDUSP, 2003.

XU, L. et al. In vitro corrosion behaviour of Mg alloys in a phosphate buffered solution for bone implant application. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, v. 19, n. 3, p. 1017–1025, mar. 2008.

YASUDA, H.; YU, Q. S.; CHEN, M. Interfacial factors in corrosion protection: An EIS study of model systems. **Progress in Organic Coatings**, v. 41, n. 4, p. 273–279, 1 maio 2001.

APÊNDICE A – Teste F para comparação de desvios padrão

Em muitos casos é importante comparar os desvios padrão, ou seja, os erros aleatórios de dois conjuntos de dados. Para testar se dois desvios padrão diferem significativamente, ou seja, testar H_0 , o F estatístico é calculado. O teste F usa a razão das duas variações da amostra, ou seja, a razão dos quadrados dos desvios padrão,

$$F = s_1^2/s_2^2$$

onde os subscritos 1 e 2 são alocados na equação para que F seja sempre ≥ 1 .

Se a hipótese nula for verdadeira, a taxa de variância deve ser próxima de 1. Diferenças de 1 podem ocorrer devido a variação aleatória, mas se a diferença for muito grande, ela não poderá mais ser atribuída a essa causa. Se o valor calculado de F exceder um determinado valor crítico (obtido das tabelas), a hipótese nula será rejeitada. Esse valor crítico de F depende do tamanho de ambas as amostras, do nível de significância e do tipo de teste realizado. Os valores de F para um nível de significância de 5% são dados na Tabela A.2.

Tabela A.2 - Valores críticos de F para nível de significância de 5%

v_2	v_1												
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	15	20
1	161.4	199.5	215.7	224.6	230.2	234.0	236.8	238.9	240.5	241.9	243.9	245.9	248.0
2	18.51	19.00	19.16	19.25	19.30	19.33	19.35	19.37	19.38	19.40	19.41	19.43	19.45
3	10.13	9.552	9.277	9.117	9.013	8.941	8.887	8.845	8.812	8.786	8.745	8.703	8.660
4	7.709	6.944	6.591	6.388	6.256	6.163	6.094	6.041	5.999	5.964	5.912	5.858	5.803
5	6.608	5.786	5.409	5.192	5.050	4.950	4.876	4.818	4.772	4.735	4.678	4.619	4.558
6	5.987	5.143	4.757	4.534	4.387	4.284	4.207	4.147	4.099	4.060	4.000	3.938	3.874
7	5.591	4.737	4.347	4.120	3.972	3.866	3.787	3.726	3.677	3.637	3.575	3.511	3.445
8	5.318	4.459	4.066	3.838	3.687	3.581	3.500	3.438	3.388	3.347	3.284	3.218	3.150
9	5.117	4.256	3.863	3.633	3.482	3.374	3.293	3.230	3.179	3.137	3.073	3.006	2.936
10	4.965	4.103	3.708	3.478	3.326	3.217	3.135	3.072	3.020	2.978	2.913	2.845	2.774
11	4.844	3.982	3.587	3.357	3.204	3.095	3.012	2.948	2.896	2.854	2.788	2.719	2.646
12	4.747	3.885	3.490	3.259	3.106	2.996	2.913	2.849	2.796	2.753	2.687	2.617	2.544
13	4.667	3.806	3.411	3.179	3.025	2.915	2.832	2.767	2.714	2.671	2.604	2.533	2.459
14	4.600	3.739	3.344	3.112	2.958	2.848	2.764	2.699	2.646	2.602	2.534	2.463	2.388
15	4.543	3.682	3.287	3.056	2.901	2.790	2.707	2.641	2.588	2.544	2.475	2.403	2.328
16	4.494	3.634	3.239	3.007	2.852	2.741	2.657	2.591	2.538	2.494	2.425	2.352	2.276
17	4.451	3.592	3.197	2.965	2.810	2.699	2.614	2.548	2.494	2.450	2.381	2.308	2.230
18	4.414	3.555	3.160	2.928	2.773	2.661	2.577	2.510	2.456	2.412	2.342	2.269	2.191
19	4.381	3.522	3.127	2.895	2.740	2.628	2.544	2.477	2.423	2.378	2.308	2.234	2.155
20	4.351	3.493	3.098	2.866	2.711	2.599	2.514	2.447	2.393	2.348	2.278	2.203	2.124

v_1 = Número de graus de liberdade do numerador

v_2 = Número de graus de liberdade do denominador

APÊNDICE B – Análise de variância

Comparar a concentração média de proteína em solução para amostras armazenadas em diferentes condições; comparar os resultados médios obtidos para a concentração de um analito por vários métodos diferentes; comparar os resultados médios da titulação obtidos por vários analistas diferentes usando o mesmo aparelho. Em todas essas situações, existem duas fontes possíveis de variação. O primeiro, que está sempre presente, é devido ao erro aleatório na medição, é esse erro que causa um resultado diferente a cada vez que uma medição é repetida sob as mesmas condições. A segunda fonte possível de variação é devida ao que é conhecido como fator de efeito controlado ou de efeito fixo. Para os exemplos acima, os fatores controlados são respectivamente as condições sob as quais a solução foi armazenada, o método de análise usado e o resultado experimental da titulação. A análise de variância (frequentemente abreviada para ANOVA) é uma técnica estatística extremamente poderosa que pode ser usada para separar e estimar as diferentes causas de variação. Para os exemplos acima, ela pode ser usada para separar qualquer variação causada pela alteração do fator controlado e pelo erro aleatório. Assim, é possível testar se a alteração do fator controlado leva a uma diferença significativa entre os valores médios obtidos.

Exemplo: Três analistas fizessem titulações quadruplicadas com a mesma solução. Os valores em mL são:

Analista A	Analista B	Analista C
22,53	22,48	22,57
22,60	22,40	22,62
22,54	22,48	22,61
22,62	22,43	22,65

Para simplificar os cálculos, é prática corrente subtrair um valor comum, neste exemplo, 22,50, de cada valor. Determina-se, então, a soma de cada coluna. Isto não afeta o resultado final.

Medida	Analista A	Analista B	Analista C
1	0,03	-0,02	0,07
2	0,10	-0,10	0,12
3	0,04	-0,02	0,11
4	0,12	-0,07	0,15
Total	0,29	-0,21	0,45

As seguintes etapas de cálculo devem ser executadas:

a) Obtenha o total geral

$$T = 0,29 - 0,21 + 0,45 = 0,53$$

b) Obtenha o fator de correção (CF)

$$CF = T^2/N = (0,53)^2/12 = 0,0234$$

em que N é o total de resultados.

c) Obtenha a soma total dos quadrados (STQ) elevando cada resultado ao quadrado, somando o total de cada coluna e subtraindo o fator de correção (CF):

Medida	Analista A	Analista B	Analista C
1	0,0009	0,0004	0,0049
2	0,0100	0,0100	0,0144
3	0,0016	0,0004	0,0121
4	0,0144	0,0049	0,0225
Total	0,0269	0,0157	0,0539

$$STQ = (0,0269+0,0157+0,0539) - CF$$

$$STQ = 0,0965 - 0,0234 = 0,0731$$

Para obter a soma dos quadrados intermediária (dos analistas), tome a soma dos quadrados de cada coluna, divida pelo número de resultados em cada coluna e, então, subtraia o fator de correção:

$$SQ_t = 1/4(0,292 + 0,212 + 0,452) - 0,0234 = 0,0593$$

Para obter a soma dos quadrados das análises repetidas (SQ_r), subtraia da soma dos quadrados total (SQT) a soma dos quadrados intermediária (SQ_t):

$$SQ_r = SQT - SQ_t$$

$$SQ_r = 0,0731 - 0,0593 = 0,0138$$

d) Obtenha o número de graus de liberdade “v” como descrito a seguir

- O número de graus de liberdade total = $N - 1 = 11$
- O número de graus de liberdade intermediários = $C - 1 = 2$
- O número de graus de liberdade das análises repetidas = $(N-1) - (C-1) = 11 - 2 = 9$

em que, C é o número de colunas (neste caso, o número de analista)

e) Estabeleça a tabela de análise de variância (tabela ANOVA)

Fonte de variação	Soma dos quadrados	v	Variância
Entre colunas	0,0593	2	$0,0593/2 = 0,0297$
Entre titulações	0,0138	9	$0,0138/9 = 0,00153$
Total	0,0731	11	

Hipóteses a serem avaliadas: Hipótese nula: $H_0 = \text{Analista A} = \text{Analista B} = \text{Analista C}$, Hipótese alternativa: $H_a = \text{Analista A} \neq \text{Analista B} \neq \text{Analista C}$

Use o teste F para comparar as duas variâncias.

$$F_{2,9} = s_2^2 / s_1^2$$

$$F_{2,9} = (0,0297/0,00153) = 19,41$$

Das tabelas de F, o valor tabelado a 5% para os graus de liberdade calculados é 4,26. O resultado calculado (19,41) é maior que 4,26, e portanto, existe uma diferença significativa entre os valores obtidos pelos três analistas. Tendo verificado que neste exemplo isto ocorre, a próxima etapa seria determinar se o resultado médio é diferente dos outros, ou seja, se todas as médias são significativamente diferentes umas das outras.

APÊNDICE C – Menor diferença significativa

Para determinar se o resultado médio é diferente dos outros, ou seja, se todas as médias são significativamente diferentes uma das outras. O procedimento adotado é o seguinte:

- a) Calcular as médias das medidas de cada variação.
- b) Calcular a quantidade definida como a menor diferença significativa, dada por

$$s\sqrt{2/nt_{0,05}}$$

Em que s é a raiz quadrada da variância residual, isto é, a variância entre as titulações, n é o número de resultados em cada coluna e t é o valor a 5% de significância nas tabelas de t (Tabela A.1), com o mesmo número de graus de liberdade dos resíduos, isto é, o valor de titulações.

Tabela A.1 - Valores de t para diferentes níveis de confiança e grau de liberdade

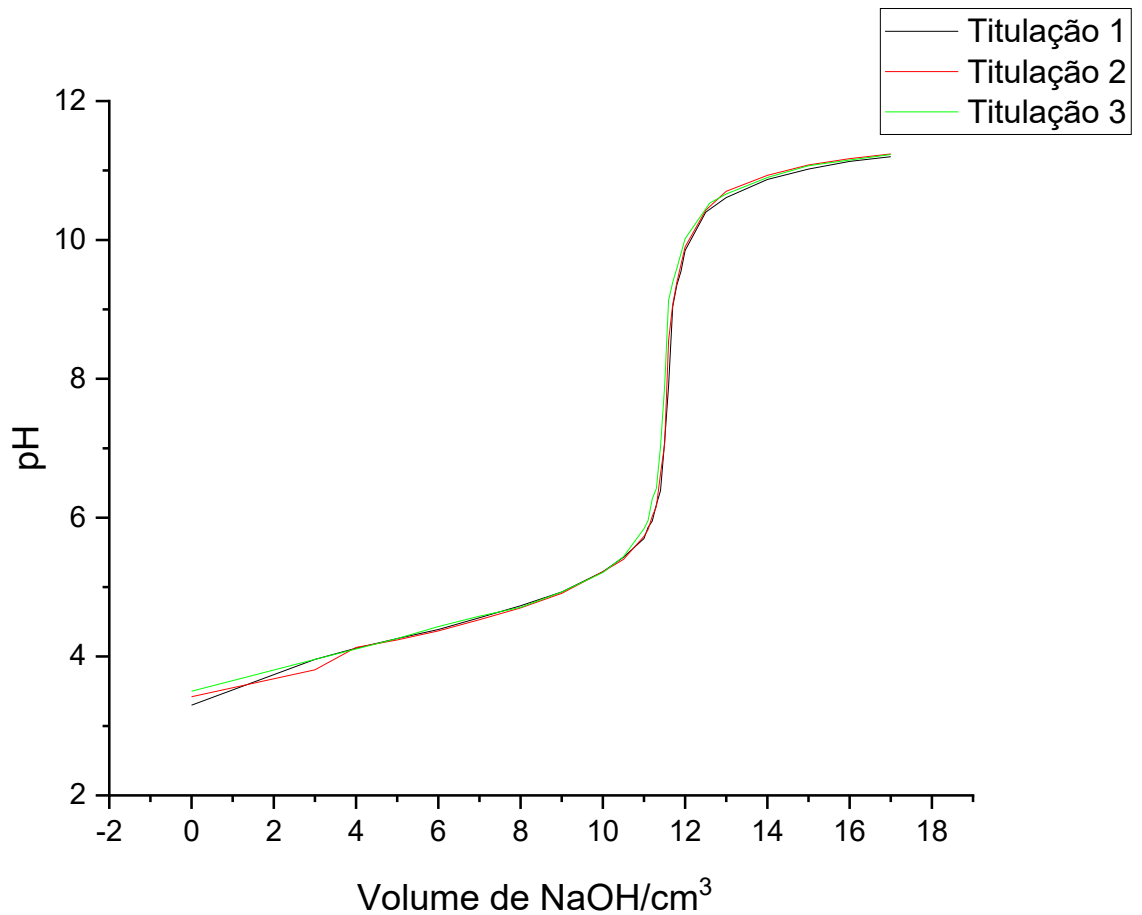
Grau de Liberdade	90%	95%	98%	99%
1	6.31	12.71	31.82	63.66
2	2.92	4.30	6.96	9.92
3	2.35	3.18	4.54	5.84
4	2.13	2.78	3.75	4.60
5	2.02	2.57	3.36	4.03
6	1.94	2.45	3.14	3.71
7	1.89	2.36	3.00	3.50
8	1.86	2.31	2.90	3.36
9	1.83	2.26	2.82	3.25
10	1.81	2.23	2.76	3.17
12	1.78	2.18	2.68	3.05
14	1.76	2.14	2.62	2.98
16	1.75	2.12	2.58	2.92
18	1.73	2.10	2.55	2.88
20	1.72	2.09	2.53	2.85
30	1.70	2.04	2.46	2.75
50	1.68	2.01	2.40	2.68
∞	1.64	1.96	2.33	2.58

ANEXO A – Grau de Metoxilação

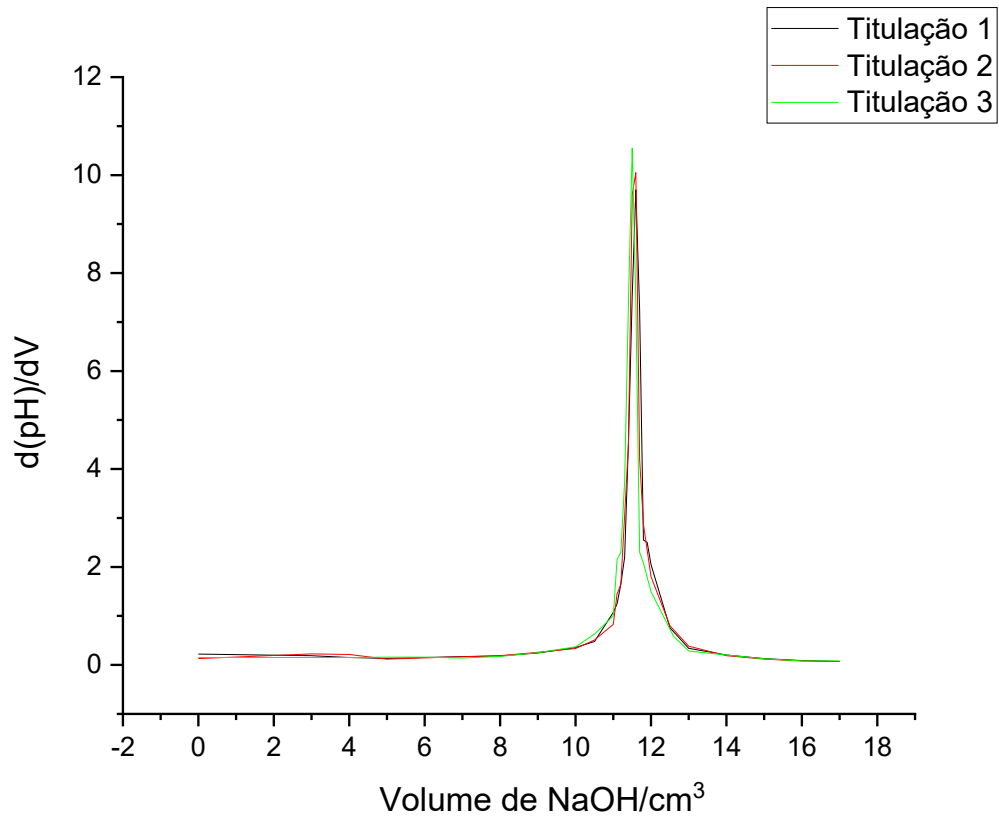
A ação anticorrosiva da pectina é dependente de sua composição química que varia em função do seu grau de metoxilação, decorrente da substituição da hidroxila por um grupo metoxila no carbono carbonílico. Além disso o grau de metoxilação determina a acidez da pectina pura e conseqüentemente a quantidade de base necessária para neutralizá-la. Sendo assim, o conhecimento do grau de metoxilação é necessário para o estudo do filme de pectina como revestimento anticorrosivo.

A partir das titulações das soluções de pectina com NaOH, realizadas em triplicata, obteve-se as seguintes curvas:

Figura 20 Variação do pH com o volume de solução de $0,1 \text{ molL}^{-1}$ de NaOH

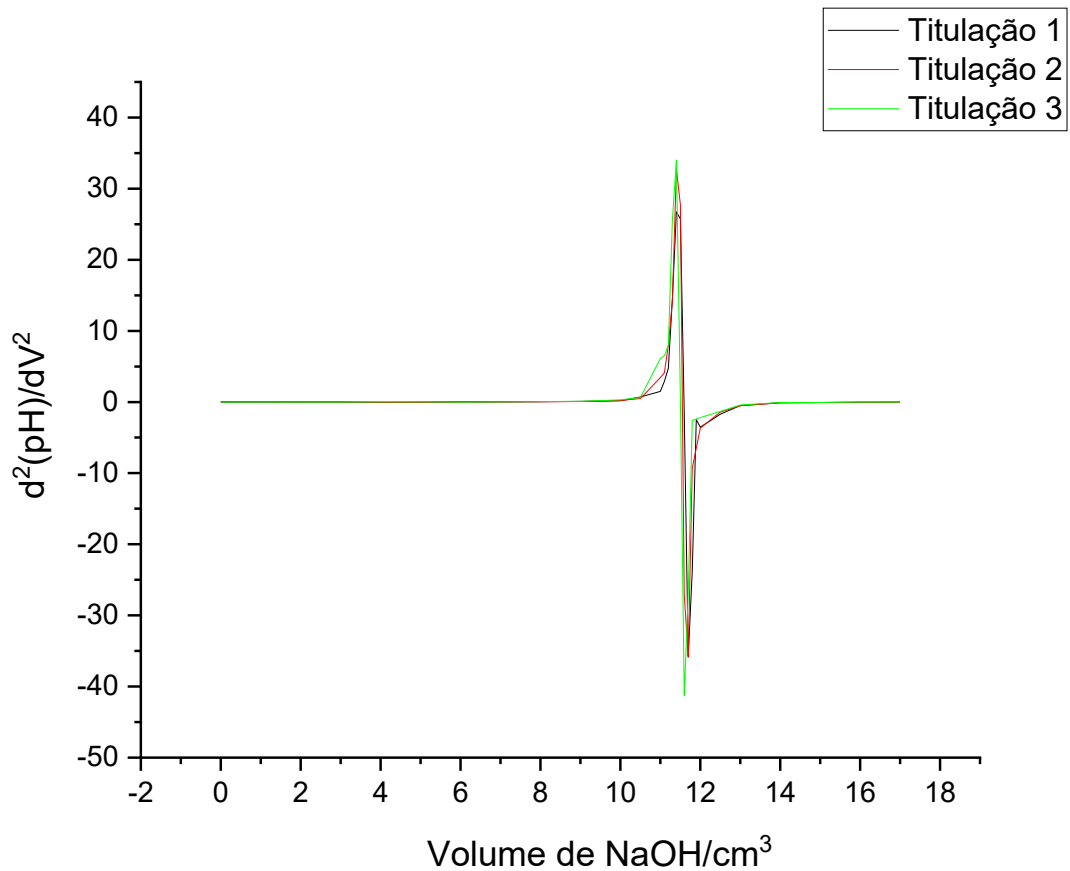


Fonte: Autor

Figura 21 - Primeira derivada do pH em função do volume de solução de $0,1 \text{ molL}^{-1}$ de NaOH

Fonte: Autor

Figura 22 - Segunda derivada do pH em função do volume de solução de $0,1 \text{ molL}^{-1}$ de NaOH



Fonte: Autor

No ponto de equivalência (que de acordo os gráficos se dá com a adição de 11,7 mL do titulante), o número de mols de NaOH (n_{NaOH}) é igual ao número de mols de grupos carboxílicos (n_{COOH}) presente na amostra, sendo assim proporcional ao grau de metoxilação (G_{Met}). Considerando que os fragmentos galacturônicos presentes na pectina possuem uma massa molar de cerca de 176 gmol^{-1} , temos que:

$$n_{NaOH} = n_{COOH}$$

$$V_{NaOH} * C_{NaOH} = \frac{0,6g}{176 \frac{g}{mol}} * (1 - G_{Met})$$

$$G_{Met} = 65\%$$

ANEXO A – Massa Molar Viscosimétrica

A relação entre a viscosidade de uma solução (η) e a viscosidade do solvente puro (η_0) pode ser escrita como uma expansão do virial.

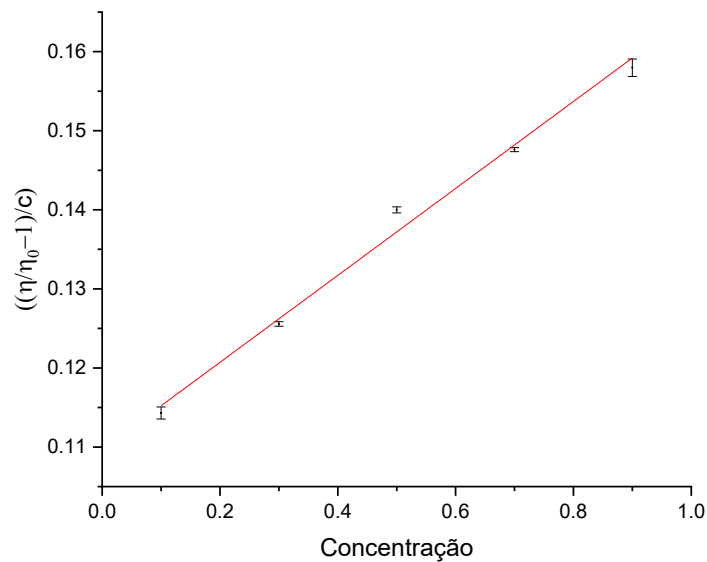
$$\eta = \eta_0(1 + [\eta]c + \beta c^2 + \dots)$$

Para soluções suficientemente diluídas apenas os dois primeiros termos são significativos, temos assim que:

$$\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 c} \approx [\eta] + \beta c$$

O gráfico da Figura 23 mostra um ajuste de regressão linear dos valores experimentais de $\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 c}$ em função de c .

Figura 23 - Regressão linear dos dados experimentais de viscosidade



Fonte: Autor

O coeficiente linear dessa reta (0.10972 Lg^{-1}) é a viscosidade intrínseca. Substituindo esse valor na equação:

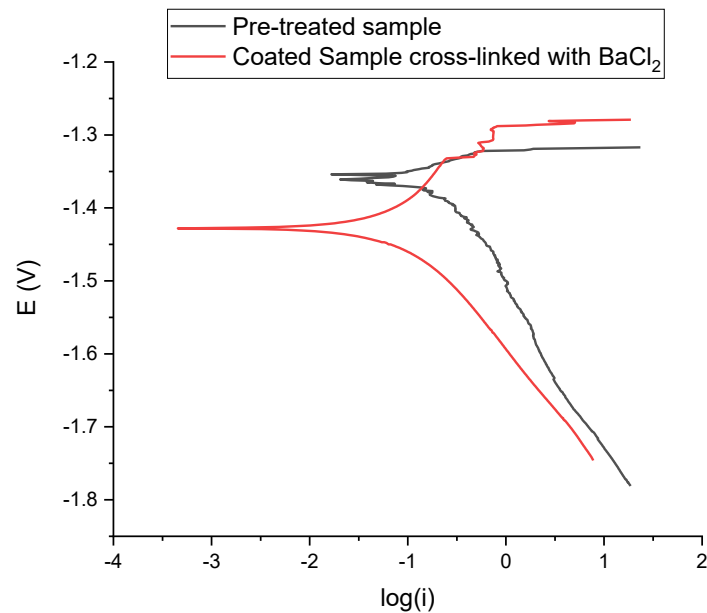
$$[\eta] = k[M]^\alpha$$

lembrando que para pectina dissolvida em uma solução de cloreto de sódio ($0,1 \text{ molL}^{-1}$) a 25°C $k = 4,36 \times 10^{-5} \text{ L.g}^{-1}$ e $\alpha = 0,78$; encontra-se uma massa molar (M) de $\approx 22900 \text{ gmol}^{-1}$ (CHAHARBAGHI; KHODAIYAN; HOSSEINI, 2017).

7.1 POLARIZATION

Figure 13 shows the overlap of the polarization curve obtained for a pretreated sample and another with crosslinked coating by barium chloride. It was verified that the coated sample presented lower corrosion potential, besides presenting a region where the corrosion current does not increase significantly with the increase of potential, indicating the beginning of a passivation, then there is a large increase in the current indicating the breakdown of passivation caused by the formation of pite.

Figure 13 - Polarization curves



Source: Author

Table 3 compares some parameters obtained from the polarization curve between the pretreated sample and the samples coated with pectin or chitosan (obtained by Ludimila et al.). The comparison of β values indicates that both pectin and chitosan alter the electrochemical mechanism related to cathodic reactions on the alloy surface. The reduction

observed in the corrosion current in the pectin-coated sample in AZ31 alloys is greater than that described in the literature for chitosan coatings, i.e., pectin crosslinking with barium ions resulted in a lower thermodynamic tendency to corrosion.

Table 3 - Corrosion potential, corrosion current density and Tafel cathode slope obtained by the Tafel method for samples coated with different biopolymers

	$E_{cor}(V)$	$I_{corr}(\mu A/cm^2)$	$-\beta(mV/dec)$
AZ31 Sanded	-1,522	66	148
AZ31 pre-treated with NaOH	-1,541	6	210
AZ31 + Crosslinked Chitosan with genipina	-1,497	0,420	0,151
AZ31+ Pectinacrosslinked with BaCl₂	-1,428	0,202	0,240