



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

**VIABILIZAÇÃO DE REVESTIMENTOS EM CAMADAS DE  
POLIELETRÓLITOS PARA PROTEÇÃO ANTICORROSIVA  
DA LIGA DE MAGNÉSIO AZ31**

**ANDRÉ MAIA GUEDES**

Florianópolis  
Novembro/2024



**André Maia Guedes**

**VIABILIZAÇÃO DE REVESTIMENTO EM CAMADAS DE  
POLIELETRÓLITOS PARA PROTEÇÃO ANTICORROSIVA DA  
LIGA DE MAGNÉSIO AZ31**

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

**Orientador: Prof. Dr. Thiago Ferreira da Conceição**

Florianópolis  
Novembro/2024

**André Maia Guedes**

**Viabilização de revestimento em camadas de polieletrólitos  
para proteção anticorrosiva da liga de magnésio AZ31**

Este Trabalho de Conclusão de Curso foi julgado adequado para obtenção do título de Bacharel em Química e aprovado em sua forma final pelo Curso de Graduação de Química. Florianópolis, 20 de dezembro de 2024.

Florianópolis, 20 de dezembro de 2024

Prof. Dr. Luis Henrique da Silveira Lacerda Sub-Coordenador do Curso de  
Graduação em Química

**Banca examinadora**

Prof. Dr. Thiago Ferreira da Conceição  
Orientador

Prof. Dr. Nito Angelo Debacher

Dra. Eloah Latocheski

**Dedicatória:**

Dedico este trabalho a toda minha família, em especial ao meu avô Alvin Maia que, mesmo apenas em memória, me inspira a seguir em frente.

**Agradecimentos:**

Aos meus pais, Cristina Maia e José Henrique Guedes, por me acompanharem nessa jornada, mesmo que à distância, e pela compreensão e respeito da minha ausência. Aos meus irmãos, Thiago e Mariana, pelos momentos de descontração e desabafo. Levo nossos momentos juntos comigo para onde quer que eu vá. Aos meus avós Alvin, Francisca, João Gualberto e Maria Júlia, pelos ensinamentos fundamentais e valiosos que me ajudam, até hoje, nos momentos mais difíceis. Aos meus primos, Luís Alexandre, Maria Isabel e Miguel, cujas trajetórias me inspiram e orgulham, pelos momentos de descontração. Aos meus sobrinhos, Caíque, Murilo e Isabel, por me mostrarem o quão brilhante a infância e o futuro podem ser. Aos meus tios e tias, José Fernando, Luciene, José Maurício, Patrícia, Márcia e Paula, por todo o apoio ao longo da minha vida. À Renata, Laura e Júlio, pelas conversas, aventuras e acolhimento.

À Felipe, Pedro, Lucas e Ana pela amizade de longa data que, apesar da distância, se torna cada dia mais valiosa para mim. Aos meus companheiros e ex-companheiros de laboratório, Flávio, Gabriel, Lucas e Vitor Hugo, pelas conversas esclarecedoras e momentos de descontração.

Ao meu professor e orientador, Thiago Ferreira da Conceição, pelo ensino, orientação, inspiração e paciência. À todos aqueles que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho.

Ao departamento de química da UFSC, pela estrutura e formação, e aos órgãos de fomento científico, como CNPq, CAPES e FAPESC, pelo auxílio financeiro.

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>12</b>
<b>2 REVISÃO DA LITERATURA.....</b>	<b>13</b>
<b>2.1 Magnésio.....</b>	<b>13</b>
<b>2.2 Corrosão.....</b>	<b>14</b>
<b>2.2.1 Processos oxirredutores na corrosão.....</b>	<b>15</b>
<b>2.2.2 A corrosão do magnésio e suas ligas.....</b>	<b>17</b>
<b>2.3 O uso de polímeros como revestimentos anticorrosivos.....</b>	<b>20</b>
<b>2.3.1 Quitosana.....</b>	<b>21</b>
<b>2.3.2 Pectina.....</b>	<b>22</b>
<b>2.4 Revestimentos em camadas de polieletrólitos.....</b>	<b>23</b>
<b>2.5 Revestimento em camadas de pectina e quitosana.....</b>	<b>24</b>
<b>3 OBJETIVOS.....</b>	<b>26</b>
<b>3.1 Objetivo geral.....</b>	<b>26</b>
<b>3.2 Objetivos específicos.....</b>	<b>26</b>
<b>4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....</b>	<b>27</b>
<b>4.1 Materiais.....</b>	<b>27</b>
<b>4.2 Preparo da liga.....</b>	<b>28</b>
<b>4.3 Desenvolvimento do revestimento.....</b>	<b>28</b>
<b>4.3.1 Aplicação do revestimento pelo método de <i>spin-coating</i>.....</b>	<b>28</b>
<b>4.4 Caracterização dos revestimentos.....</b>	<b>29</b>
<b>4.5 Teste de eficácia do revestimento.....</b>	<b>30</b>
<b>4.5.1 Espectroscopia de impedância eletroquímica.....</b>	<b>30</b>
<b>4.5.2 Liberação de hidrogênio.....</b>	<b>31</b>
<b>4.6 Segurança e tratamento dos resíduos.....</b>	<b>32</b>
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>33</b>
<b>5.1 Testes de impedância.....</b>	<b>33</b>
<b>5.1.1 Testes de impedância para avaliar o <i>self-healing</i>.....</b>	<b>36</b>

<b>5.2 Testes de liberação de hidrogênio.....</b>	<b>37</b>
<b>5.3 Microscopia eletrônica de varredura.....</b>	<b>39</b>
<b>6 CONCLUSÃO .....</b>	<b>40</b>
<b>7 REFERÊNCIAS .....</b>	<b>41</b>

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - Corrosão na ponte Colombo Salles.....	15
FIGURA 2 - Corrosão sofrida por uma peça de magnésio em ácido sulfúrico... 16	16
FIGURA 3 - Diagrama de Pourbaix do magnésio.....	18
FIGURA 4 - Corrosão galvânica do magnésio em contato com o cobre.....	19
FIGURA 5 - Esquema da corrosão galvânica do magnésio em um meio contendo cloreto .....	19
FIGURA 6 - Corrosão filiforme do magnésio.....	20
FIGURA 7 - Processo de desacetilação da quitina com NaOH para a formação da quitosana.....	21
FIGURA 8 - Estrutura química da pectina.....	22
FIGURA 9 - Representação esquemática da reticulação das cadeias poliméricas de pectina pelo íon cálcio ( $Ca^{2+}$ ).....	23
FIGURA 10 - Esquema de fabricação de revestimentos em camadas de polieletrólitos.....	26
FIGURA 11 - Spin-coater.....	29
FIGURA 12 - Microscópio eletrônico de varredura.....	30
FIGURA 13 - Célula eletrolítica.....	31
FIGURA 14 - Sistema de liberação de hidrogênio.....	32
FIGURA 15 - Diagramas Bode após 0,5h e 24h.....	33
FIGURA 16 - Diagramas de Nyquist após 0,5h e 24h.....	34
FIGURA 17 - Diagramas de Bode das amostras com e sem falha do revestimento híbrido.....	36
FIGURA 18 - Teste de liberação de hidrogênio.....	37
FIGURA 19 - MEV da superfície dos revestimentos de pectina (I), quitosana (II) e híbrido (III).....	38

## LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Potencial padrão de diversos metais.....	17
---	----



## RESUMO

O magnésio é um metal que se destaca no desenvolvimento tecnológico graças a sua alta resistência, alta capacidade de amortecimento e baixa densidade. Suas aplicações variam desde a engenharia aeroespacial até o desenvolvimento de implantes médicos. O metal também é visto como uma alternativa ecologicamente favorável a outros metais devido a sua capacidade de ser digerido por bactérias e outros organismos. Apesar de suas vantagens, a aplicação do magnésio encontra grande dificuldade na sua susceptibilidade à corrosão, devido ao seu baixo potencial padrão. Essa característica torna necessário o uso de mecanismos de proteção antioxidativa, como os revestimentos anticorrosivos, que atuam como barreiras mecânicas que separam a superfície metálica do meio corrosivo. Muitos desses revestimentos, porém, exigem o uso de solventes orgânicos em sua produção, o que os tornam prejudiciais para o meio-ambiente. O uso de revestimentos poliméricos naturais obtidos a partir de soluções aquosas se apresenta como alternativa sustentável para a proteção anticorrosiva do magnésio. Dentro desse grupo, os polissacarídeos se destacam graças a sua ampla disponibilidade na natureza, e podem cumprir a função de revestimento se modificados de maneira adequada. Esse trabalho explora o uso de dois desses polissacarídeos: a pectina e a quitosana, ambos biodegradáveis, solúveis em água e de ampla acessibilidade, além de buscar viabilizar um revestimento híbrido de pectina e quitosana com o intuito de usar suas cargas parciais opostas como uma forma de aumentar a coesão do filme. Após a aplicação, caracterização e testes de eficiência com os revestimentos, a pectina se revelou promissora para o desenvolvimento de revestimentos anticorrosivos em camadas para o magnésio. Testes de liberação de hidrogênio e impedância indicaram um desempenho superior por parte dos revestimentos de pectina reticulada.

*Palavras-chave: corrosão, magnésio, pectina, quitosana, layer-by-layer*

## **1 Introdução**

As ligas de magnésio são de grande importância em muitas áreas de desenvolvimento tecnológico, desde a engenharia aeroespacial até o desenvolvimento de implantes médicos. Sua utilidade se deve principalmente à sua alta resistência, alto amortecimento e baixa densidade. Além disso, o magnésio pode ser degradado por bactérias ou outros organismos vivos, o que o torna muito interessante no campo da química verde. Seu baixo potencial padrão de redução, porém, torna a liga altamente suscetível à corrosão, exigindo a utilização de métodos de proteção contra corrosão, como o uso de revestimentos, para seu uso comercial. Muitos desses métodos utilizam compostos tóxicos que afetam negativamente o meio ambiente, como cromo e/ou revestimentos insolúveis em água, que requerem solventes orgânicos para serem dissolvidos. Portanto, a utilização de revestimentos naturais, solúveis em água e biodegradáveis são alternativas viáveis para prevenir a corrosão de ligas de magnésio.

Os polissacarídeos são polímeros altamente disponíveis na natureza e apresentam-se como alternativas viáveis aos revestimentos anticorrosivos após sofrerem certas modificações. Embora sua solubilidade em água seja ideal para a preparação de revestimentos sustentáveis, também permite que os revestimentos sejam facilmente removidos da superfície metálica. Uma forma de superar esse obstáculo é adicionar agentes reticulantes, que reduzem a solubilidade em água do polímero após sua aplicação ao metal, ou utilizar um polissacarídeo cuja solubilidade em água seja dependente do pH. A pectina e a quitosana são polissacarídeos naturais que funcionam bem como revestimentos para o magnésio AZ31 (SANTOS et al., 2024) (FARES; MAAYTA; AL-QUDAH, 2012). Pesquisas com hidrogéis de pectina e quitosana revelam que o híbrido é capaz de se autocurar após sofrer danos mecânicos, uma propriedade conhecida como *self-healing*, consequência da interação entre as cargas parciais opostas dos polímeros. Um revestimento anticorrosivo com essa propriedade poderia se destacar pela sua durabilidade. Esta é a possibilidade que será explorada neste projeto de pesquisa.

## **2 Revisão da literatura**

### **2.1 Magnésio**

O magnésio é o oitavo elemento mais comum na crosta terrestre e pode ser obtido através da eletrólise da água dos oceanos, que contém alta concentração de íons  $Mg^{2+}$  (ZHUORAN et al., 2018). O metal possui diversas características que o tornam um recurso valioso para diversos setores do desenvolvimento tecnológico.

Sua baixa densidade (cerca de um quarto da densidade do aço e menos de 30% da densidade do alumínio), alta força específica e relativa facilidade de reciclagem faz com que o magnésio seja um metal de grande interesse industrial e ambiental, ocupando uma posição de destaque na indústria automotiva (LIU et al., 2023) e aeroespacial (BAI et al., 2023).

Na área médica, a biocompatibilidade do magnésio, somada com suas propriedades mecânicas parecidas às do osso humano, permite o desenvolvimento de *stents* cardiovasculares, implantes ortopédicos e sistemas de *drug delivery* que permitem a liberação controlada de agentes farmacêuticos (AKBARZADEH et al., 2024).

Baterias feitas à base de magnésio apresentaram uma estabilidade e densidade energética superior às baterias de lítio (SHIN et al., 2023), enquanto hidretos de magnésio são investigados como uma forma segura de armazenar hidrogênio, crucial no desenvolvimento de fontes energéticas renováveis (SHANG et al., 2021). Já em aplicações ambientais, nanoadsorventes de óxido de magnésio mostraram potencial para o tratamento de água contaminada (PERERA et al., 2024).

Muitas das aplicações tecnológicas do magnésio, porém, sofrem com a susceptibilidade do metal e suas ligas a processos corrosivos, gerando-se, assim, uma demanda para métodos de proteção anticorrosiva para o metal.

## 2.2 Corrosão

O processo de corrosão pode ser definido como a deterioração de um material devido à uma ação química ou eletroquímica do ambiente, com a possibilidade de alguma influência mecânica. Pode-se dizer que é um processo termodinamicamente favorável, uma vez que ocorre espontaneamente. Isso pode ser observado na forma oxidada em que muitos metais geralmente são encontrados na natureza, e como é necessário um gasto energético, feito por meio da metalurgia, para purificá-los (BIJAPUR et al., 2023).

Diversas estruturas fundamentais para a sociedade moderna estão sujeitas a esse fenômeno, como meios de transporte, dispositivos eletrônicos e materiais usados na construção civil. A manutenção dessas estruturas gera custos trilionários mundialmente. De acordo com a World Corrosion Organization (WCO), cerca de US\$2,4 trilhões de dólares, aproximadamente 3% do PIB (Produto Interno Bruto) mundial, são gastos anualmente para reparar os danos causados pela corrosão (“WCO - World Corrosion Organization - Publications”, [s.d.]).

Além disso, quando esses investimentos não são realizados propriamente, o desgaste corrosivo de certas estruturas podem levar a acidentes fatais, como a explosão ocorrida na cidade de Guadalajara no México em abril de 1992, que resultou em 215 óbitos e 1500 feridos, além de um custo material de US\$75 milhões. O incidente foi causado por um vazamento de gás proveniente do desgaste das linhas de esgoto (KOMARY et al., 2023).

Uma vistoria realizada em dezembro de 2022 nas pontes Colombo Salles e Ivo Campos, que ligam a região continental de Florianópolis à ilha catarinense, constatou um estado avançado de corrosão em ambas as estruturas, pelas quais passam cerca de 120 mil veículos diariamente, de acordo com o governo do estado (“Pontes de Florianópolis que ligam ilha ao continente apresentam ‘corrosão avançada’, alerta relatório | Santa Catarina”, 2023). O avanço do processo nas pontes poderia levar ao seu fechamento, provocando um agravamento do congestionamento de tráfego na região, além do risco de acidentes.

Figura 1 - Corrosão na ponte Colombo Salles

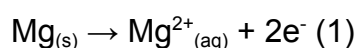


Fonte: (“Pontes de Florianópolis que ligam ilha ao continente apresentam ‘corrosão avançada’, alerta relatório | Santa Catarina”, 2023)

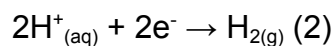
### 2.2.1 Processos oxirredutores na corrosão

Em geral, os processos corrosivos ocorrem na superfície de um material, e consistem em reações de oxirredução entre o metal e o meio externo, podendo esse ser líquido ou gasoso. Um produto dessa reação pode se depositar na superfície do material corroído, atuando como uma barreira protetora que desacelera a corrosão, conhecida como camada passiva. Porém, caso essa camada seja muito fina e/ou facilmente removível (por exemplo, se for solubilizada), a proteção não será eficiente e a velocidade da reação de corrosão se manterá (NEWMAN; SIERADZKI, 1994).

No processo de corrosão de um metal, esse atua como agente redutor do meio corrosivo. Um agente redutor pode ser definido tanto como a espécie que perde elétrons para o agente oxidante quanto como a espécie cujo número de oxidação aumenta durante o processo (COTTON; WILKINSON; GAUS, 1995). No caso de uma peça metálica de magnésio reagindo com um ácido, por exemplo, os átomos do metal que se oxidaram se desprendem da peça e migram para o meio corrosivo, causando assim a deterioração da peça. Para o magnésio, esse conceito pode ser descrito pela seguinte semirreação de oxidação:



Da mesma forma, o ácido atua como agente oxidante, recebendo os elétrons doados pelo magnésio em uma semirreação de redução:



Podemos então unir as semirreações (1) e (2) em uma única equação que represente a reação de oxirredução entre o magnésio e o ácido.

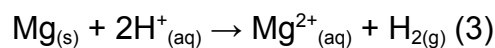


Figura 2 - Corrosão sofrida por uma peça de magnésio em meio de ácido sulfúrico

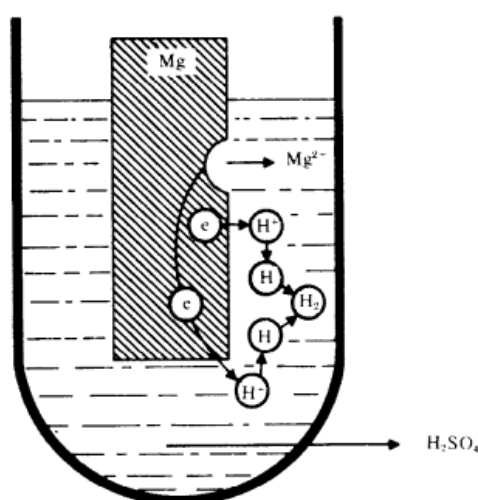


Fig. 2.2

(GENTIL, 1982)

O potencial de uma espécie química de sofrer redução é definido pelo seu potencial padrão de redução. Quanto mais positivo esse potencial, maior é a tendência da espécie sofrer redução em uma reação de oxirredução, e quanto mais negativo, maior é a sua tendência de sofrer oxidação. Dessa forma, metais com potencial de redução mais negativos são mais suscetíveis a processos corrosivos. Esses potenciais são medidos em relação ao potencial de redução do hidrogênio, que adota valor 0, como pode ser visto no quadro abaixo (Quadro 1).

Quadro 1 - Potencial padrão de diversos metais

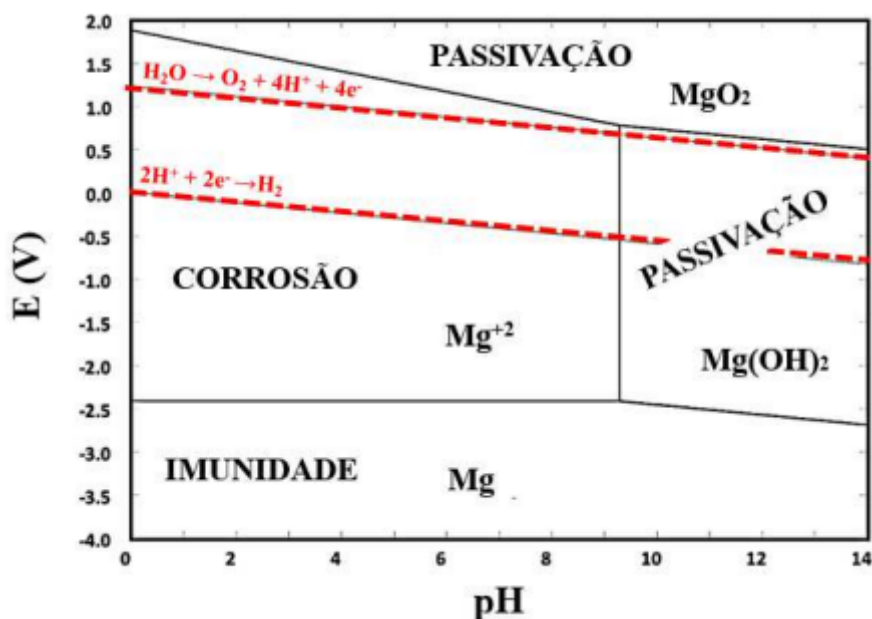
<b>Elemento</b>	<b>Semirreação de redução</b>	<b>E<sub>0</sub> (V)</b>
Ouro	$\text{Au}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Au}$	+1,692
Prata	$\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}$	+0,799
Cobre	$\text{Cu}^{+2} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$	+0,342
Hidrogênio	$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow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

Fonte: MCBRIDE; MURRAY, 2011

### 2.2.2 A corrosão do magnésio e suas ligas

A susceptibilidade do magnésio à corrosão se deve, principalmente, ao seu baixo potencial padrão de redução do metal (FRAYRET et al., 2017). Ainda assim, o resultado do processo oxirredutivo depende tanto do pH do meio quanto do potencial padrão da(s) outra(s) espécie(s) envolvida(s). Essas condições estão indicadas no diagrama de Pourbaix abaixo.

Figura 3 - Diagrama de Pourbaix do magnésio

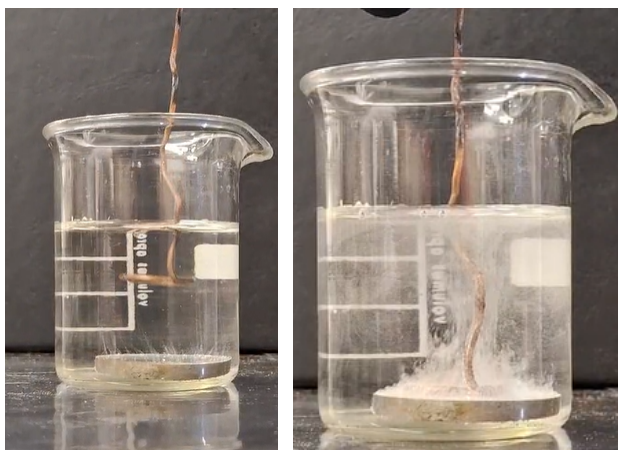


Fonte: Adaptado de (SAJI, 2019)

Na área de imunidade, o magnésio atua como um material inerte, não interagindo com a solução. Por outro lado, nas zonas de passivação, o processo de corrosão gera uma camada protetora que se forma na superfície do metal, a qual pode ser composta por hidróxido de magnésio ou óxido de magnésio, dependendo das circunstâncias, proporcionando proteção ao metal. (SAJI, 2019). É importante ressaltar que os diagramas de Pourbaix não consideram condições específicas de cada situação, como fatores mecânicos e morfológicos, mas ainda assim indica o comportamento geral do magnésio em reações de oxirredução.

O magnésio pode sofrer uma grande variedade de processos corrosivos, dentre eles os observados com mais frequência são a corrosão galvânica, por pites e filiforme (ZENG et al., 2018). A corrosão galvânica ocorre quando o magnésio entra em contato direto com outro metal mais nobre (com maior potencial padrão de redução). Nesse caso, o magnésio e o outro metal atuam como ânodo e cátodo, respectivamente. As imagens abaixo mostram o processo de corrosão galvânica decorrente do contato entre um fio de cobre e uma peça de magnésio em uma solução salina, produzindo gás hidrogênio (ZENG et al., 2018).

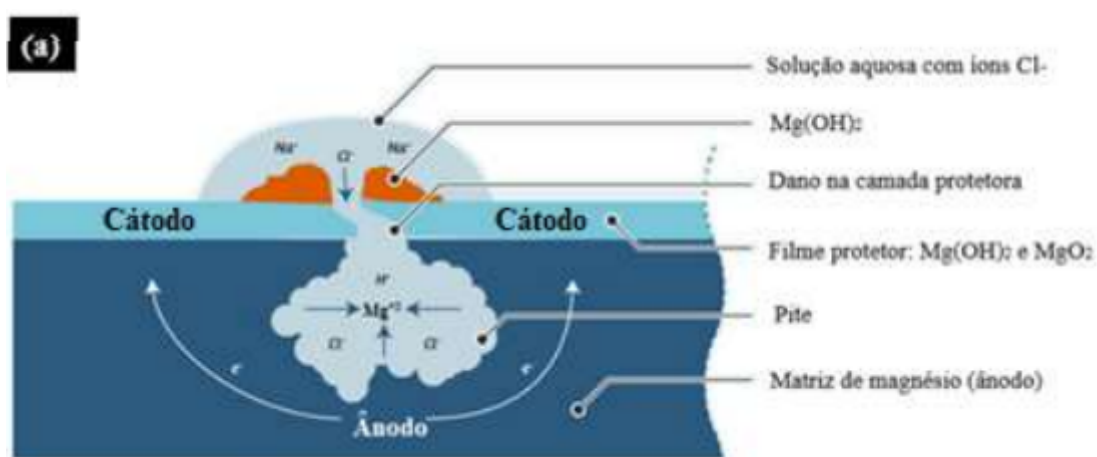
Figura 4 - Corrosão galvânica do magnésio provocada pelo contato com o cobre



Fonte: Autoria própria

Sendo a mais comum em ligas de magnésio, a corrosão por pites ocorre mais comumente em soluções contendo íons cloreto. Os ânions atacam a região passivada da superfície do metal e formam uma cavidade que atua como ânodo. O resultado disso é uma corrosão localizada que é especialmente difícil de ser detectada. Outra possível causa da corrosão por pites é a diferença de potencial de redução entre os grãos de diferentes metais presentes em uma mesma liga, sendo nesse caso denominada como corrosão microgalvânica (KIYAN, 2019).

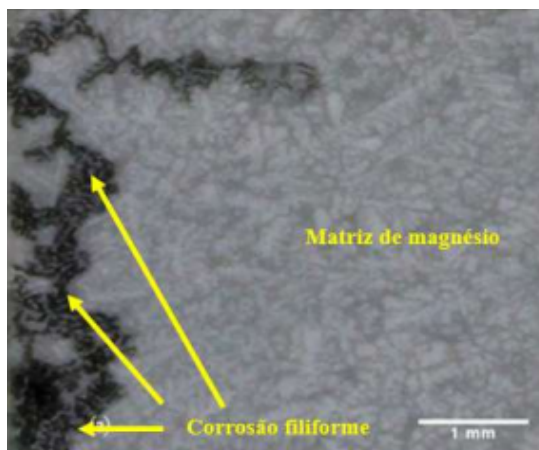
Figura 5 - Esquema da corrosão galvânica do magnésio em um meio contendo cloreto.



Fonte: (BERALDO, 2023)

A corrosão filiforme é semelhante, tanto em forma como em frequência, à corrosão por pites, com a diferença de que a corrosão filiforme se propaga na forma de filamentos finos e não profundos que não se cruzam.

Figura 6 - Corrosão filiforme em magnésio



Fonte: BERALDO (2023)

### 2.3 Uso de polímeros como revestimentos anticorrosivos

Na busca por formas de prevenir a corrosão metálica, diversos polímeros se apresentaram como alternativas viáveis para retardar processos corrosivos. Na forma de revestimentos artificiais, eles atuam como uma barreira protetora que impede o contato entre o meio corrosivo e a superfície metálica. Dentre as características que definem um bom revestimento, estão a fácil aplicação, boa aderência, longa durabilidade e baixo custo (POPOV, 2015).

Muitos dos polímeros utilizados, porém, tem como base solventes orgânicos, que além de prejudiciais para o meio ambiente, também podem ser cancerígenos, narcóticos e causar intoxicação crônica (FACCINI et al., 2021). Com o interesse crescente em desenvolvimentos tecnológicos sustentáveis, a procura por alternativas ecologicamente corretas para revestimentos anticorrosivos tem se destacado entre as pesquisas nas áreas de física, química e engenharia.

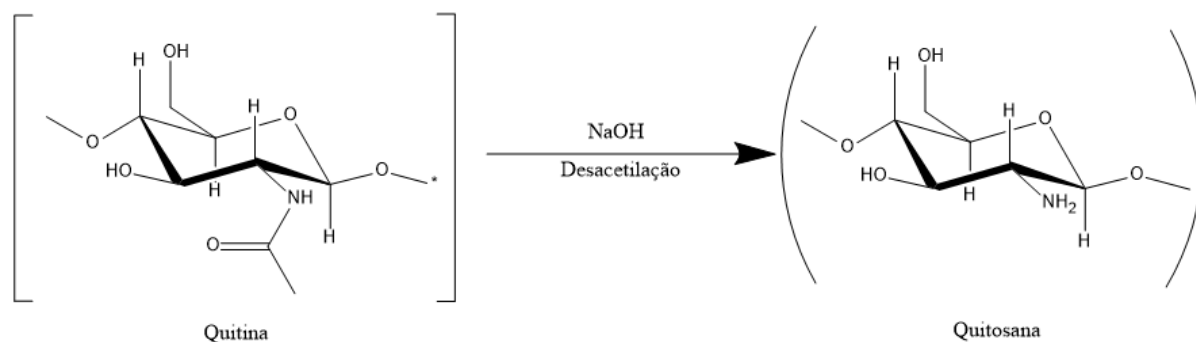
Polissacarídeos são polímeros naturais provenientes da ligação entre diversos açúcares (monossacarídeos) que servem como unidades de repetição. Estão em abundância na natureza e podem ser extraídos facilmente de fontes vegetais e animais, como é o caso do alginato, extraído de algas marrons, da

pectina, extraída da casca de certas frutas, e da quitosana, produzida a partir da quitina, extraída principalmente de artrópodes (CUNHA; PAULA; FEITOSA, 2009).

### 2.3.1 Quitosana

A quitosana é um polissacarídeo linear formado a partir da desacetilação da quitina, um polissacarídeo que pode ser encontrado no exoesqueleto de artrópodes, bem como na parede celular de fungos (MORIN-CRINI et al., 2019). Esse processo pode ser realizado reagindo quitina com uma base forte, retirando parcialmente seus grupos acetilados, como pode ser observado na figura abaixo.

Figura 7 - Processo de desacetilação da quitina com NaOH para a formação da quitosana.



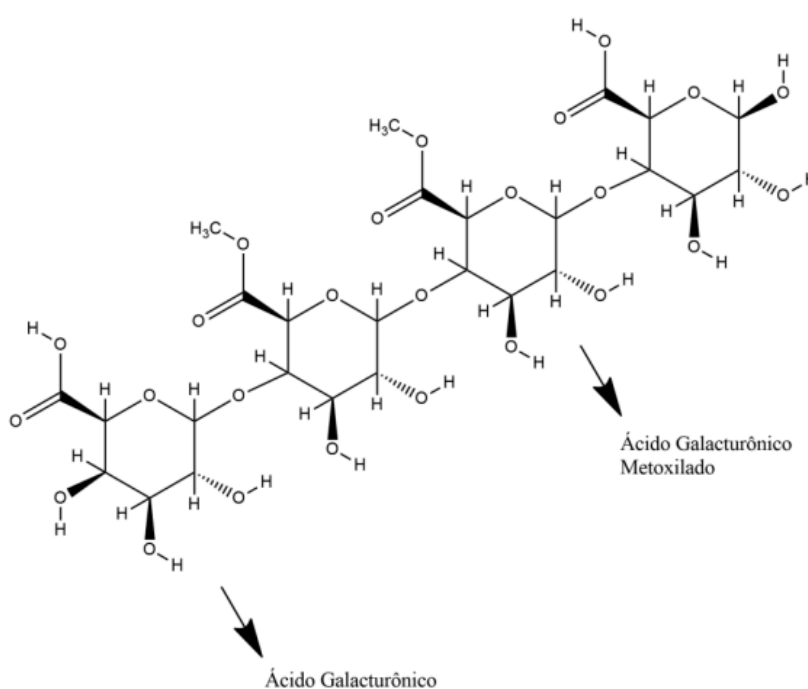
Sua biocompatibilidade e biodegradabilidade, bem como suas propriedades antimicrobianas (KE et al., 2021), conferem ao polímero diversas possibilidades de aplicação médicas e biomédicas, como sistemas de *drug delivery*, engenharia de tecidos e tratamento de ferimentos (SHARIATINIA, 2019), bem como aplicações ambientais e industriais, como no tratamento de água e na agricultura (BAKSHI et al., 2020).

A quitosana é insolúvel tanto em água quanto em solventes orgânicos, porém a protonação dos grupos amina primária  $\text{-NH}_2$  em amina protonada  $\text{-NH}_3^+$  que ocorre em pH abaixo de 6,5 permite a solubilização aquosa do polissacarídeo (LAARAIBI et al., 2018). Ela já foi testada como revestimento para diversas ligas metálicas, incluindo ligas de magnésio (DE Y. POZZO et al., 2018); BERARDO, 2023; SANTOS et al., 2024; (GAO et al., 2019); (LAI et al., 2021), porém não sem a necessidade de ser modificada estruturalmente, a fim de evitar sua elevada absorção de água, uma propriedade característica do polímero.

### 2.3.2 Pectina

A pectina é um polissacarídeo que pode ser encontrado principalmente na parede celular de diversas plantas. É formada por diferentes monossacarídeos contendo segmentos de ácido galacturônico e ácido galacturônico metoxilado, como pode ser visto na figura abaixo (SANTOS, 2020).

Figura 8 - Estrutura química da pectina



Fonte: Santos (2020)

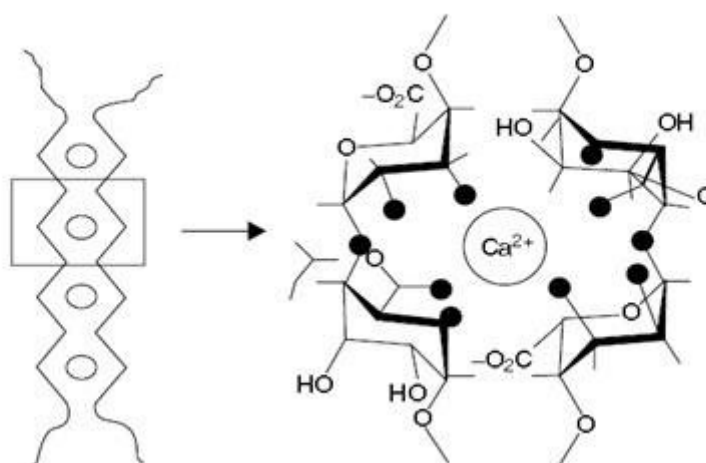
Graças a sua hidrofiliçidade, biodegradabilidade e biocompatibilidade (LI et al., 2021), a pectina encontra aplicações nas áreas de *drug delivery*, engenharia de tecidos (SULTANA, 2023) e na indústria de alimentos, como agente gelificante, estabilizador e emulsificador (CHANDEL et al., 2022).

A pectina apresenta uma capacidade de inibição corrosiva dependente tanto de sua concentração quanto de sua temperatura, interferindo principalmente na reação catódica (UMOREN; EDUOK, 2016). A proteção conferida pelo polímero se dá pela atuação dos grupos carboxílicos e carboximetílicos presentes em sua

cadeia, que interagem com a superfície metálica de forma a aumentar a aderência do revestimento (FRAEYE et al., 2010).

Outra propriedade interessante do polissacarídeo é a capacidade de formar filmes resistentes à água ao ser reticulada por íons divalentes, como o cálcio  $\text{Ca}^{2+}$ . Esse processo segue um modelo denominado *egg-box*, em que os íons interagem com as unidades galacturônicas da pectina formando pontes iônicas entre cadeias poliméricas adjacentes, aumentando a coesão estrutural do filme e, portanto, diminuindo a permeabilidade de gases e líquidos do ambiente (FRAEYE et al., 2010); SANTOS, 2020).

Figura 9 - Representação esquemática da reticulação das cadeias poliméricas de pectina pelo íon cálcio ( $\text{Ca}^{2+}$ )

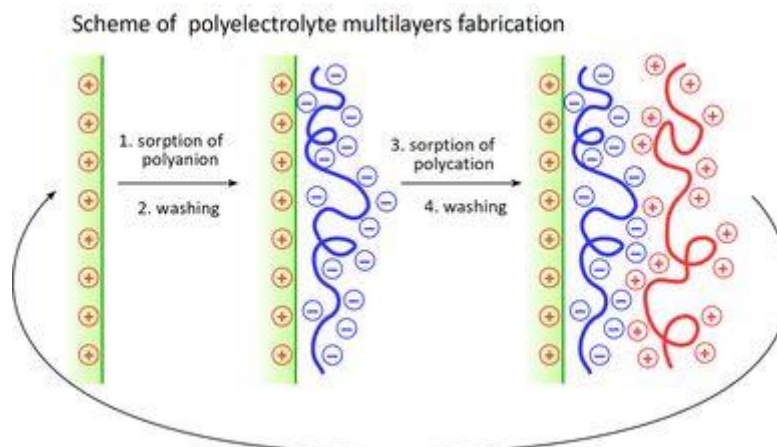


Fonte: (MOHNEN, 1999)

## 2.4 Revestimentos em camadas de polieletrólitos

Dentre os diferentes tipos de revestimentos poliméricos, os revestimentos em camadas, conhecidos como *layer-by-layer*, se destacam pela sua simplicidade e versatilidade. Essa forma de revestimento consiste na aplicação alternada de polieletrólitos com cargas opostas, que se aderem graças às forças eletrostáticas, ligações de hidrogênio e/ou ligações covalentes (GONGSUN et al., 2024).

Figura 10 - Esquema de fabricação de revestimentos em camadas de polieletrólitos



Fonte: (IZUMRUDOV; MUSSABAYEVA; MURZAGULOVA, 2018)

Revestimentos em camadas foram explorados na literatura e se provaram como uma forma eficaz de combater o processo de corrosão metálica. Em aplicações médicas, como implantes ortopédicos, revestimentos em camadas já apresentaram *self-healing* (autocura), propriedades antimicrobianas e capacidade de liberar fármacos da maneira controlada (KHALED; SANTHIYA, 2024). Testes com ligas de diferentes metais como titânio (DUAN et al., 2021), latão (GONGSUN et al., 2024) e magnésio (KHALED; SANTHIYA, 2024; XIAO et al., 2022, 2023) demonstraram capacidades anticorrosivas satisfatórias. Dessa forma, revestimentos em camadas demonstram potencial promissor para proteção anticorrosiva.

## 2.5 Revestimento em camadas de quitosana e pectina

Estudos de hidrogéis híbridos de pectina e quitosana relatam uma propriedade de *self-healing* decorrente da atração eletrostática entre os polissacarídeos, promovendo assim a regeneração do material em caso de pequenos danos (LI et al., 2021) (LI et al., 2020).

O método de aplicação *layer-by-layer* permite a deposição intercalada e uniforme de diferentes filmes sobre uma superfície metálica, que pode ser utilizada para formar um revestimento com múltiplas camadas de diferentes materiais (KELSO et al., 2019). Assim, ele se apresenta como um método viável para produzir

um revestimento em camadas de pectina e quitosana, sendo possível controlar a ordem e o número de camadas.

Considerando as propriedades de *self-healing* encontradas tanto em hidrogéis de pectina e quitosana quanto em diferentes revestimentos em camadas de polieletrólitos, bem como o desempenho anticorrosivo de revestimentos de pectina e quitosana, o desenvolvimento de um revestimento de camadas alternadas de pectina e quitosana se mostra como uma potencial alternativa para o revestimento de ligas de magnésio.

### **3 Objetivos**

#### **3.1 Objetivo geral**

Desenvolver um revestimento híbrido de pectina e quitosana e avaliar seu desempenho anticorrosivo, bem como a presença de *self-healing*.

#### **3.2 Objetivos específicos**

Aplicar revestimentos de pectina e quitosana em amostras de magnésio AZ31 utilizando o método de *spin coating*.

Testar a eficiência anticorrosiva do revestimento através de testes de impedância e liberação de hidrogênio.

Caracterizar o revestimento pela sua morfologia e porosidade através da microscopia eletrônica de varredura.

Avaliar a existência de *self-healing* no revestimento, examinando a resposta do sistema a danos mecânicos.

## **4 Procedimento experimental**

### **4.1 Materiais**

A liga metálica de magnésio escolhida para a realização deste trabalho foi a AZ31, composta 96% de magnésio, 3% de alumínio e 1% de zinco. As amostras metálicas foram lixadas em uma politriz lixadeira metalográfica comprada da Teclago Ind. e Com.<sup>®</sup> com lixas de 100mm, 200mm, 800mm, 1200mm e 2400mm comprados da 3M Brasil<sup>®</sup>. Para o pré-tratamento, foi usado hidróxido de sódio em lentilhas P.A. (PM: 40,00) comprado da Neon Comercial Ltda.<sup>®</sup>.

Para a produção dos revestimentos, foram usadas quitosana de média massa molar (quitina desacetilada) e pectina de maçã, ambos comprados da Sigma-Aldrich<sup>®</sup>. A acidificação do meio para a solubilização da quitosana foi feita com uma solução 1% de ácido acético, preparada a partir de ácido acético glacial (PM: 60,05) comprado da Sigma-Aldrich<sup>®</sup>. O acetato de cálcio foi preparado utilizando-se ácido acético e carbonato de cálcio 98,5% providenciado pela Aros Organics B.V.B.A.<sup>®</sup>. A aplicação dos revestimentos foi feita com uma *spin-coater* modelo WS-400BZ-6NPP/LITE (REV. MS) da Laurell Technologies Corporation<sup>®</sup>.

A solução salina para os testes de eficiência anticorrosiva foram feitos em uma solução aquosa de NaCl 3,5%, feita com cloreto de sódio (PM: 58,44) da Neon Comercial Ltda.<sup>®</sup>. As células eletrolíticas para os testes de impedância foram produzidas em laboratório com uma impressora 3D Creality Ender-3, utilizando-se filamento ABS comprado da 3DLAB<sup>®</sup>. O potenciostato utilizado para os testes de impedância foi o PalmSens3. Para a caracterização dos revestimentos, foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura Jeol JSM - 6390LV, do Laboratório Central de Microscopia Eletrônica da UFSC (LCME).

## 4.2 Preparo da liga

Uma barra da liga de magnésio AZ31 foi cortada em amostras circulares de 3 centímetros de diâmetro e lixadas em uma politriz utilizando lixas com granulometria de 100 mm a 1200 mm. A escolha da liga se deve a sua ampla aplicação na indústria. (DOJA; BICHLER; FAN, 2017). Após serem limpas e secas em estufa, elas foram pré-tratadas com hidróxido de sódio.

O processo de pré-tratamento é realizado para aumentar a adesão dos filmes poliméricos à superfície metálica, além de proteger o metal de processos corrosivos que possam ocorrer durante o processo experimental e que podem comprometer os resultados. Esse processo é realizado submergindo a peça em uma solução de hidróxido de sódio de concentração 2 mol/L, sob agitação e aquecimento ao longo de 24 horas.

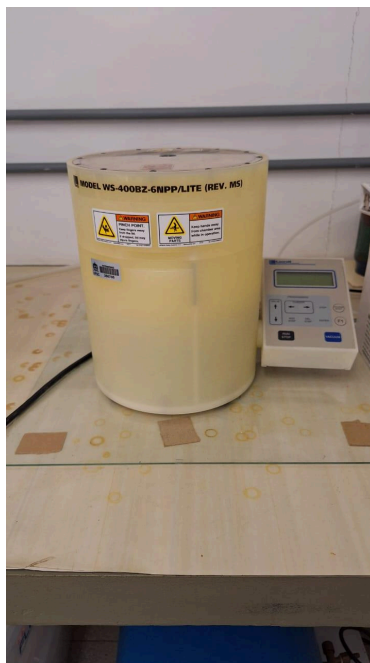
## 4.3 Desenvolvimento do revestimento

O desenvolvimento do revestimento foi feito utilizando soluções aquosas de pectina (de maçã) e quitosana (de média massa molar) com concentração de 2% e 1%, respectivamente. Foi utilizado ácido acético para reduzir o pH durante o processo de solubilização da quitosana. As soluções foram depositadas em peças de magnésio AZ31 com a utilização de uma *spin-coater*, permitindo assim uma aplicação em camadas alternadas do revestimento. As camadas de pectina foram reticuladas com acetato de cálcio 0,1 mol L<sup>-1</sup> para aumentar sua hidrofobicidade.

### 4.3.1 Aplicação dos revestimentos pelo método de *spin coating*

*Spin coating* é um método simples para revestir superfícies com filmes uniformes. O substrato sólido é rotacionado enquanto gotas do revestimento são aplicadas no centro, se espalhando sobre a superfície. O movimento de rotação também permite a secagem da superfície (KELSO et al., 2019). O programa utilizado consiste de etapas alternadas de revestimento, em que se aplica uma velocidade de 1000 rpm ao longo de dezoito segundos, e secagem da amostra, em que se aplica uma velocidade de 3000 rpm ao longo de trinta segundos.

Figura 11 - Spin-coater, equipamento utilizado para o método de *spin-coating*



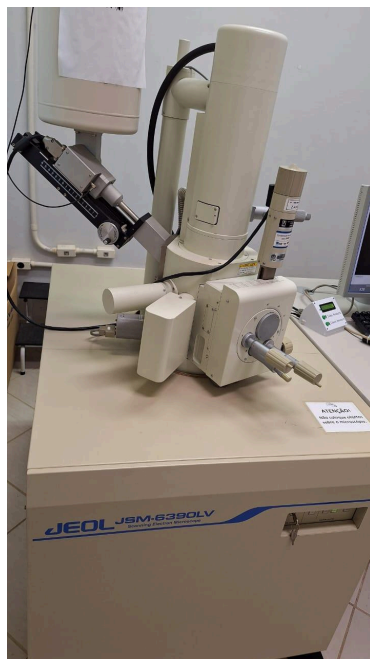
A fim de comparar a eficiência do revestimento híbrido de pectina e quitosana com suas contrapartes puras, foram feitos três revestimentos: um com três camadas de pectina reticulada, um com três camadas de quitosana e o terceiro com duas camadas de quitosana intercaladas com uma camada de pectina reticulada.

#### 4.4 Caracterização dos revestimentos

Os revestimentos foram caracterizados em relação à morfologia e espessura, utilizando microscopia eletrônica de varredura (MEV), no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica da UFSC (LCME), com o microscópio eletrônico de varredura Jeol JSM - 6390LV. Foi utilizado um potencial de 15 kV e uma ampliação de 350 vezes.

Os revestimentos foram avaliados por sua porosidade e morfologia, uma vez que a presença de poros pode levar a infiltração do meio corrosivo, enquanto uma morfologia irregular pode resultar no acúmulo dele em regiões específicas e em regiões desprotegidas na superfície.

Figura 12 - Microscópio eletrônico de varredura do Laboratório Central de Microscopia Eletrônica



#### **4.5 Teste da eficiência do revestimento**

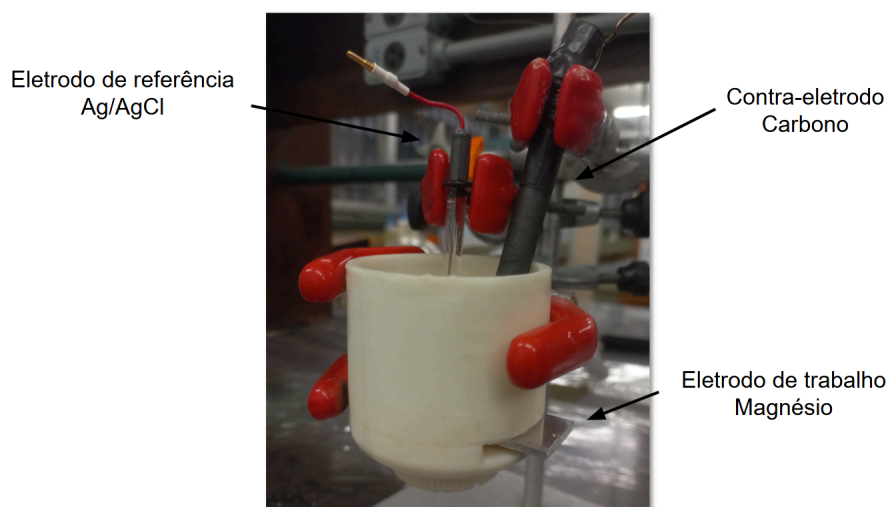
Para testar a eficiência anticorrosiva dos revestimentos, foram realizados testes de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) e liberação de hidrogênio. Em ambos os testes, a área de exposição da amostra foi restrita à 1 cm<sup>2</sup> e o meio corrosivo usado foi solução aquosa de cloreto de sódio 3,5%, concentração de sal próxima a da água do mar, meio corrosivo para ligas de magnésio.

##### **4.5.1 Espectroscopia de impedância eletroquímica**

A espectroscopia de impedância consiste na aplicação de uma voltagem de corrente alternada de baixa amplitude e na medição da corrente resultante ao longo de uma faixa de frequência (SHIN et al., 2018). Essa técnica pode ser usada para determinar o valor de impedância do sistema, ou seja, sua resistência geral à passagem de corrente. Considerando que processos corrosivos consistem basicamente de reações de oxirredução, com fluxo de elétrons entre as espécies corroída e corrosiva, o valor da impedância de um sistema se traduz na sua resistência contra a corrosão (EPELBOIN; KEDDAM; TAKENOUTI, 1972).

Os testes de impedância foram realizados utilizando eletrodos de prata/cloreto de prata (eletrodo de referência) e carbono (contra-eletrodo) em uma célula eletrolítica em que a peça metálica (eletrodo de trabalho) é exposta a 50ml de solução corrosiva. Foram então realizados testes após períodos de tempo significativos, os mais fundamentais sendo meia hora e vinte e quatro horas após a imersão. As células usadas são produzidas no próprio laboratório com uma impressora 3D.

Figura 13 - Célula eletrolítica contendo os eletrodos de prata (I), carbono (II) e magnésio (III)



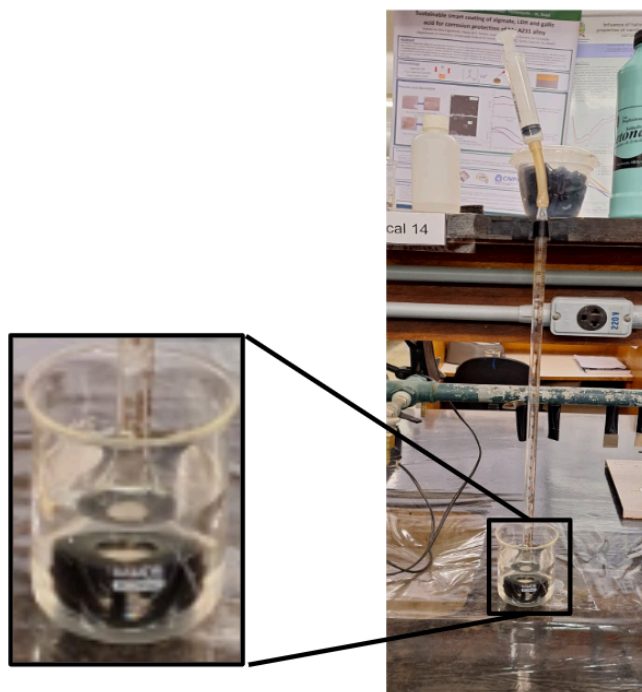
#### 4.5.2 Liberação de hidrogênio

Como afirmado anteriormente, diversos processos corrosivos em meio aquoso formam gás hidrogênio como produto, e a corrosão do magnésio em meio salino não é diferente. Dessa forma, monitorar a quantidade de hidrogênio liberada ao longo de um determinado período de tempo permite, através da relação estequiométrica das espécies envolvidas, determinar a taxa de corrosão do magnésio.

Os testes de liberação de hidrogênio também usam as células eletrolíticas com a peça imersa em solução corrosiva. Sobre a peça, é posicionada uma bureta com a abertura virada para baixo, enquanto do outro lado o bico é ligado à uma seringa. A bureta também é preenchida com a solução até a marca final de volume. Conforme a peça sofre corrosão, gás hidrogênio é liberado e ocupa o espaço na bureta acima da superfície da solução, empurrando-a para baixo. A variação de

volume de gás é registrada em intervalos significativos de tempo ao longo de uma semana (168 horas).

Figura 14 - Sistema de liberação de hidrogênio



#### 4.6 Segurança e tratamento dos resíduos

Os procedimentos laboratoriais foram realizados com o uso de equipamentos de proteção individual básicos, como jalecos e luvas. Os reagentes utilizados são de origem natural e não apresentam risco ao meio-ambiente, com exceção do hidróxido de sódio, utilizado no pré-tratamento das peças metálicas, e o ácido acético, utilizado na acidificação do meio aquoso para solubilizar a quitosana. Ambos foram manuseados na capela e neutralizados antes do descarte.

## 5 Resultados e discussões

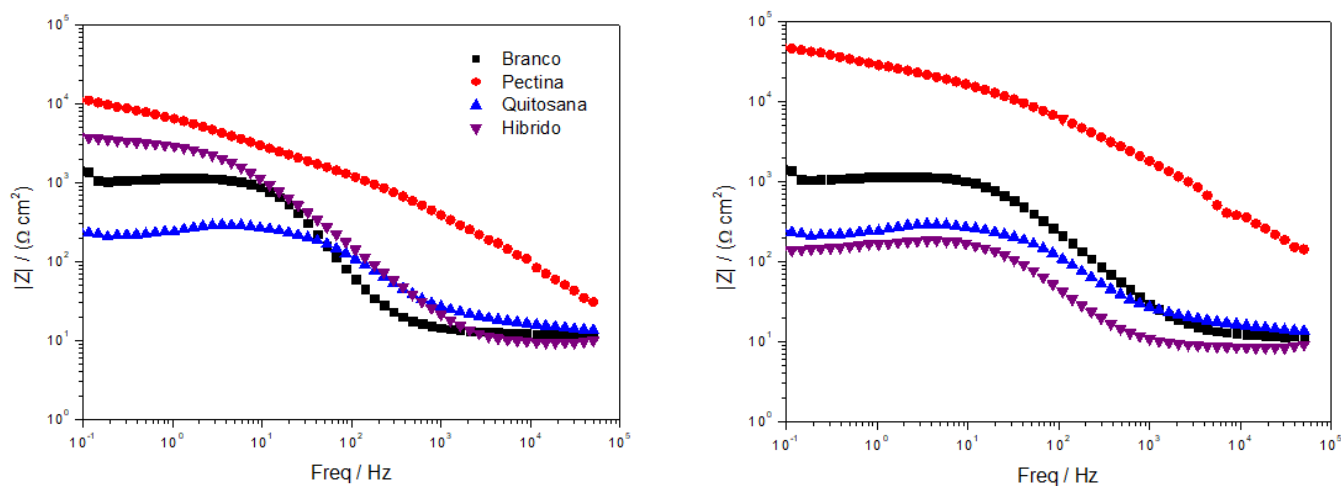
As impedâncias foram então registradas após 30 minutos e novamente após 24 horas. Os resultados obtidos durante o teste de eficácia dos revestimentos protetores contra a corrosão da liga de magnésio AZ31 mostraram diferenças significativas entre os materiais testados, sendo a pectina o mais promissor. Em seguida, são analisados os principais aspectos de cada abordagem experimental.

### 5.1 Testes de impedância

Foram realizados testes de impedância para amostras da liga de magnésio AZ31 revestidas com três revestimentos diferentes:

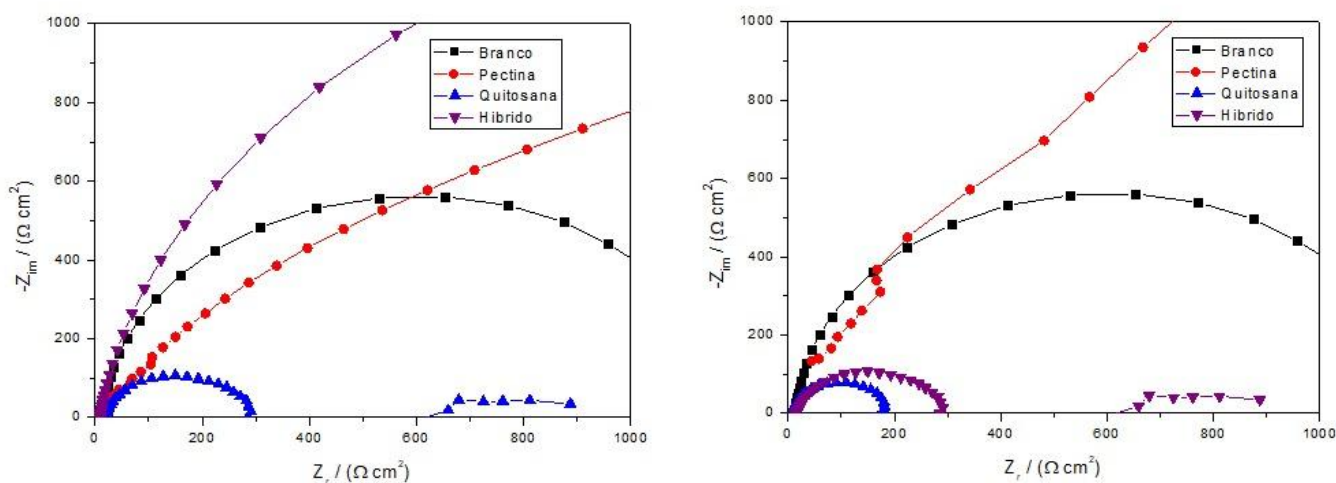
- Três camadas de pectina reticuladas com acetato de cálcio.
- Três camadas de quitosana.
- Um revestimento híbrido, composto de duas camadas de quitosana intercaladas por uma de pectina reticulada com acetato de cálcio.

Figura 15 - Diagramas Bode após 0,5h (esquerda) e 24h (direita)



Como observado anteriormente, os valores de impedância de um sistema indicam sua resistência à passagem de corrente elétrica, no caso das amostras de magnésio revestido, essa resistência é principalmente providenciada pelo filme polimérico. Os diagramas de Bode mostram a impedância de cada amostra (eixo vertical) quando submetidas a diferentes frequências de corrente alternada (eixo horizontal).

Figura 16 - Diagramas de Nyquist após 0,5h (esquerda) e 24h (direita)



A impedância pode ser representada como um número complexo, com uma parte real e outra imaginária. Os diagramas de Nyquist representam os aspectos reais da impedância no eixo horizontal ( $Z$ ) e os aspectos imaginários no eixo vertical ( $Z_{im}$ ). Dessa forma, o raio da semicircunferência representativa do comportamento da impedância de uma amostra indica seu módulo de impedância  $|Z|$ .

Os gráficos de Nyquist e Bode mostraram que o revestimento de pectina reticulada apresentou impedância significativamente maior ao longo do tempo em comparação com os revestimentos de quitosana e híbridos. Ainda, o diagrama de Bode indica um comportamento mais capacitivo para o revestimento de pectina do que para as demais amostras, indicando uma maior capacidade de impedir a passagem de carga. Este resultado sugere que a camada de pectina reticulada

forma uma barreira mais eficaz contra a penetração de íons corrosivos na solução de NaCl 3,5%.

Xiao *et al.* desenvolveu revestimentos anticorrosivos para o magnésio através do método *layer-by-layer* com camadas de poli(álilamina hidroclorada) (PAH) e alginato de sódio reticulados com genipina. Os valores de impedância para os revestimentos de PAH e alginato reticulados foram próximos aos encontrados para a pectina reticulada com acetato de cálcio, cerca de  $10^{4,5} \Omega \text{ cm}^{-2}$ , porém com um comportamento menos capacitivo (XIAO *et al.*, 2023).

Revestimentos de quitosana reticulados com genipina em diferentes quantidades foram testados para substratos de magnésio por Pozzo *et al.*, do grupo de estudos de corrosão da UFSC, pelo seu desempenho anticorrosivo e biocompatibilidade. Após um dia de exposição, os testes de EIS apresentaram diferentes valores de impedância para as diferentes concentrações de genipina, variando entre  $10^4$  e  $10^5 \Omega \text{ cm}^{-2}$ , próximos aos valores do revestimento de pectina reticulada (DE Y. POZZO *et al.*, 2018).

O grupo de estudos de corrosão da UFSC também avaliou o desempenho anticorrosivo da quitosana, porém carregada com inibidores naturais, através do trabalho de Santos e Binder. Após três dias de exposição, os revestimentos testados apresentaram valores de impedância próximos de  $10^{4,5} \Omega \text{ cm}^{-2}$ . A comparação com trabalhos da literatura reforça o bom desempenho do revestimento de pectina, bem como o baixo desempenho dos revestimentos híbrido e de quitosana (SANTOS *et al.*, 2024).

Embora o revestimento híbrido tenha apresentado resultados semelhantes aos da pectina nas primeiras medições (0,5h), sua eficácia diminuiu significativamente após 24h. Essa diminuição pode ser atribuída à menor adesão entre as camadas intermediárias de quitosana e pectina, possivelmente devido à diferença nas propriedades de interação com o ambiente salino.

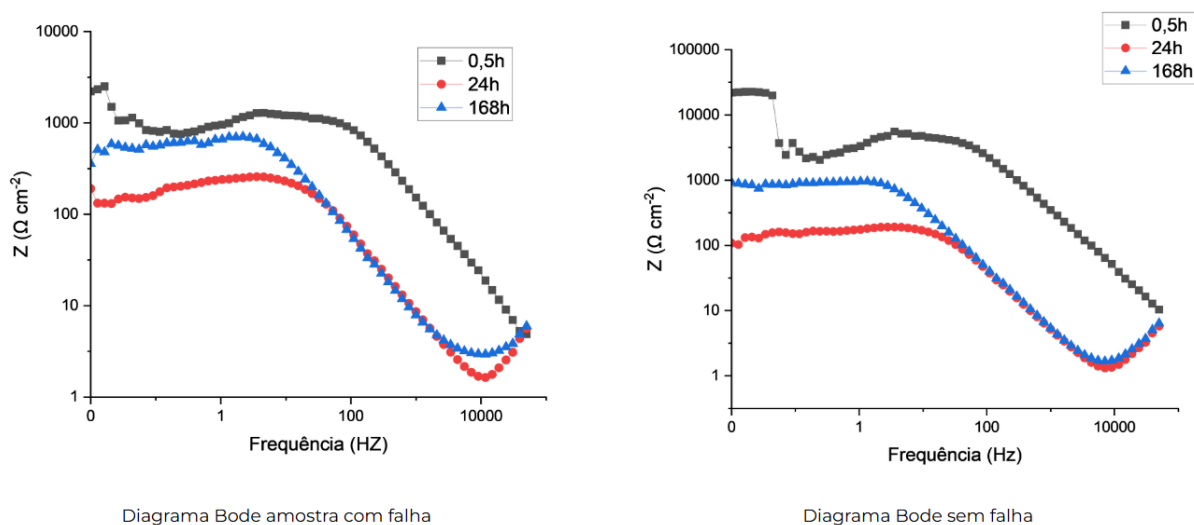
Os dados também sugerem que a reticulação com acetato de cálcio contribuiu para a formação de uma estrutura mais estável e hidrofóbica na pectina, explicando o seu desempenho superior. Estudos anteriores (Fraeye *et al.*, 2010) já

demonstraram a eficácia do modelo “egg-box” na redução da permeabilidade de revestimentos poliméricos, validando os resultados deste trabalho.

### **5.1.1 Testes de impedância para avaliar o *self-healing***

Para avaliar o efeito de *self-healing* do revestimento, foram preparadas duas amostras com o revestimento híbrido de quitosana e pectina e uma falha mecânica foi forçada em uma delas na forma de um risco feito com uma agulha. O desempenho dos revestimentos foi então avaliado através de testes de impedância, com medições realizadas em três intervalos distintos de tempo de exposição ao meio corrosivo de NaCl 3,5%: 30 minutos, 24 horas e 168 horas (uma semana). Os resultados obtidos estão representados nos diagramas de Bode abaixo.

Figura 17 - Diagramas de Bode das amostras com e sem falha do revestimento híbrido

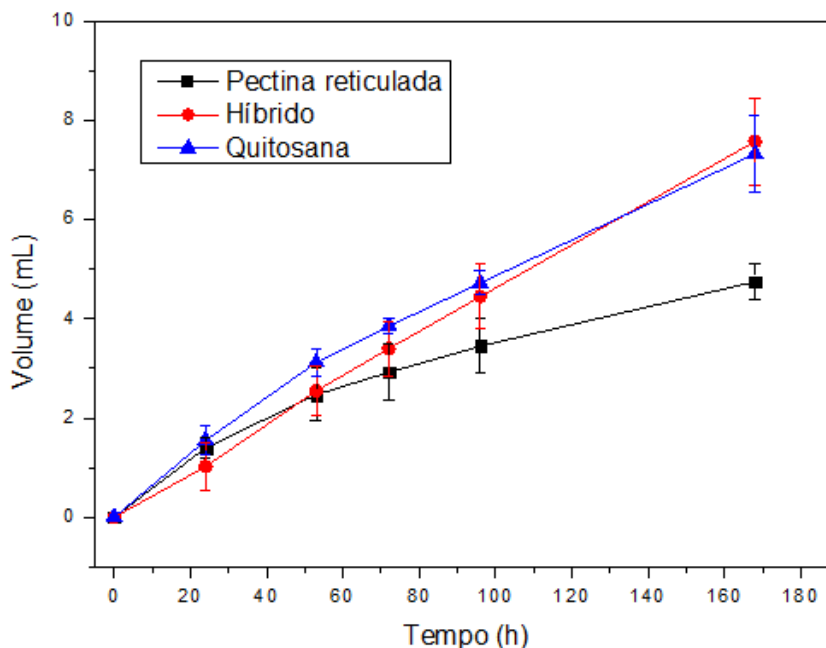


Comparando os resultados obtidos, não foi encontrada diferença significativa entre os gráficos das peças com ou sem falha, indicando uma possível presença do efeito de *self-healing*, uma vez que seria esperado um desempenho inferior da peça com falha caso ela não pudesse retornar ao seu estado original. Outro indicativo da presença de *self-healing* é o aumento do desempenho anticorrosivo de ambas as amostras após 168h em relação à diminuição ocorrida após o período de 24h, podendo representar um período de degradação seguido da regeneração do revestimento.

## 5.2 Testes de liberação de hidrogênio

Os testes de liberação de hidrogênio foram realizados com o objetivo de inferir a taxa de corrosão das amostras com os três revestimentos citados anteriormente. O volume de hidrogênio liberado foi medido ao longo de uma semana, obtendo-se os seguintes resultados:

Figura 18 - Teste de liberação de hidrogênio



O teste de liberação de hidrogênio reforçou os resultados de impedância, mostrando que a pectina retarda a corrosão de forma mais eficaz em uma semana. Durante este período, o volume de hidrogênio libertado pelas amostras revestidas com pectina foi significativamente inferior ao dos revestimentos de quitosana e híbrido.

SHAMSI *et al.* produziram e testaram revestimentos anticorrosivos com fibras de poli- $\epsilon$ -caprolactona (PCL) incorporadas com partículas de hidroxiapatita (HA) em diferentes concentrações. O volume de hidrogênio liberado pelas amostras revestidas após uma semana de exposição foi próximo de 5 mL, valor ligeiramente maior do que o volume liberado pela amostra revestida com pectina.(SHAMSI; SEDIGHI; BAGHERI, 2024).

Revestimentos à base de filmes de carbono tipo diamante (DLC) para ligas de magnésio foram desenvolvidos e estudados por Luyang *et al.* e tiveram seu desempenho anticorrosivo testado por liberação de hidrogênio. Após vinte e quatro horas de exposição, foi liberado cerca de 1 mL de gás hidrogênio, valor

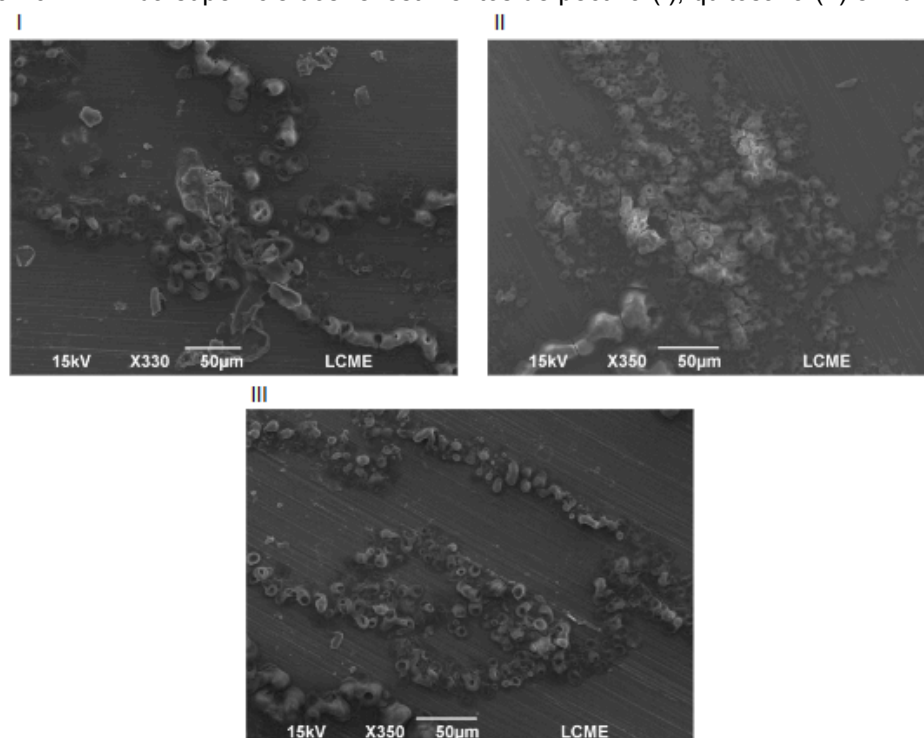
significativamente próximo ao dos três revestimentos de polieletrólitos testados, como pode ser observado na Figura 18.

Esse comportamento sugere que o revestimento de pectina, além de atuar como barreira física, pode inibir de forma mais eficaz as reações catódicas, efeito atribuído à presença de grupos carboxílicos e carboximetil, conforme relatado por Umoren e Eduok (2016). Esses grupos químicos podem formar interações mais fortes com a superfície do magnésio, aumentando assim a adesão e reduzindo a exposição do substrato ao ambiente corrosivo.

### 5.3 Microscopia eletrônica de varredura

As amostras com os três tipos de revestimento foram levadas ao Laboratório Central de Microscopia Eletrônica da UFSC para análises de MEV. Foram obtidas imagens da superfície das amostras .

Figura 19 - MEV da superfície dos revestimentos de pectina (I), quitosana (II) e híbrido (III)



As imagens revelam que, para as três amostras analisadas, a morfologia da superfície é disforme e com alto grau de porosidade, sem diferenças significativas entre elas.

## **6 Conclusão**

Ambos os testes de eficiência do revestimento, os testes de impedância e liberação de hidrogênio, revelaram que os revestimentos de quitosana e híbrido não apresentaram desempenho satisfatório na proteção anticorrosiva da liga de magnésio AZ31. A pectina, por outro lado, apresentou resultados promissores, incentivando assim um aprofundamento maior no desenvolvimento de revestimentos anticorrosivos em camadas com o polissacarídeo.

A caracterização dos revestimentos com MEV permitiu identificar a morfologia disforme da superfície, bem como a alta porosidade do revestimento, indicando a necessidade de buscar alternativas para melhorar a adesão do filme no substrato metálico.

Apesar do desempenho anticorrosivo abaixo do esperado, testes de impedância comparativos em amostras com e sem falha indicaram a presença de um efeito de *self-healing* no revestimento híbrido, resultado que demonstra o potencial do revestimento e a necessidade de buscar formas de viabilizar seu uso.

Dessa forma, a busca por novas formas de desenvolvimento dos revestimentos *layer-by-layer* de pectina e quitosana devem buscar uma maior uniformidade na morfologia e diminuição da porosidade para aumentar a adesão entre as camadas e o desempenho anticorrosivo. Para obter esses resultados, serão realizados testes de aplicação do revestimento utilizando diferentes protocolos de velocidade para a *spin-coater*, bem como soluções de pectina e quitosana com diferentes densidades e massa molar, visando a descoberta de um método ótimo para o desenvolvimento.

## **7 Referências**

AKBARZADEH, F. Z. et al. A state-of-the-art review on recent advances in the fabrication and characteristics of magnesium-based alloys in biomedical applications. **Journal of Magnesium and Alloys**, v. 12, n. 7, p. 2569–2594, 1 jul. 2024.

BAI, J. et al. Applications of magnesium alloys for aerospace: A review. **Journal of Magnesium and Alloys**, Magnesium and Its Alloys for Better Future - JMA 10th Anniversary. v. 11, n. 10, p. 3609–3619, 1 out. 2023.

BAKSHI, P. S. et al. Chitosan as an environment friendly biomaterial – a review on recent modifications and applications. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 150, p. 1072–1083, maio 2020.

BERALDO, C. H. M. Formulação e caracterização de revestimentos poliméricos produzidos em solução aquosa para a proteção contra a corrosão da liga de magnésio AZ31. 2023.

BIJAPUR, K. et al. Recent Trends and Progress in Corrosion Inhibitors and Electrochemical Evaluation. **Applied Sciences**, v. 13, n. 18, p. 10107, jan. 2023.

CHANDEL, V. et al. Current Advancements in Pectin: Extraction, Properties and Multifunctional Applications. **Foods**, v. 11, n. 17, p. 2683, 2 set. 2022.

COTTON, F. A.; WILKINSON, G.; GAUS, P. L. **Basic Inorganic Chemistry**. [s.l.] John Wiley & Sons, 1995.

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

DE Y. POZZO, L. et al. Chitosan coatings crosslinked with genipin for corrosion protection of AZ31 magnesium alloy sheets. **Carbohydrate Polymers**, v. 181, p. 71–77, 1 fev. 2018.

DOJA, S.; BICHLER, L.; FAN, S. Corrosion Behavior of AZ31 Magnesium Alloy in Highly Alkaline Environment. **Acta Metallurgica Sinica (English Letters)**, v. 30, p. 367–375, 17 maio 2017.

DUAN, Y. et al. Self-healing and self-strengthening dual-function polyelectrolytes coating for corrosion protection of titanium sheet. **Progress in Organic Coatings**, v. 155, p. 106232, 1 jun. 2021.

EPELBOIN, I.; KEDDAM, M.; TAKENOUTI, H. Use of impedance measurements for the determination of the instant rate of metal corrosion. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 2, n. 1, p. 71–79, 1 fev. 1972.

FACCINI, M. et al. Environmentally Friendly Anticorrosive Polymeric Coatings. **Applied Sciences**, v. 11, n. 8, p. 3446, jan. 2021.

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 & Technology**, v. 21, n. 5, p. 219–228, 1 maio 2010.

FRAYRET, J. et al. Corrosion Protection of Magnesium Alloys: From Chromium VI Process to Alternative Coatings Technologies. Em: **Magnesium Alloys**. [s.l.] IntechOpen, 2017.

GAO, F. et al. Fabrication of chitosan/heparinized graphene oxide multilayer coating to improve corrosion resistance and biocompatibility of magnesium alloys. **Materials Science and Engineering: C**, v. 104, p. 109947, 1 nov. 2019.

GENTIL, Vicente. Corrosão. 3. ed. Rio de Janeiro: Ltc - Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 1982. 368 p.

GONGSUN, K. et al. Multifunctional corrosion inhibition of brass by interface engineering based on ternary layer-by-layer self-assembly with trivalent cerium captured. **Corrosion Science**, v. 237, p. 112310, 15 ago. 2024.

IZUMRUDOV, V. A.; MUSSABAYEVA, B. K.; MURZAGULOVA, K. B. Polyelectrolyte multilayers: preparation and applications. **Russian Chemical Reviews**, v. 87, n. 2, p. 192, 1 fev. 2018.

KE, C.-L. et al. Antimicrobial Actions and Applications of Chitosan. **Polymers**, v. 13, n. 6, p. 904, 15 mar. 2021.

KELSO, M. V. et al. Spin coating epitaxial films. **Science**, v. 364, n. 6436, p. 166–169, 12 abr. 2019.

KHALED, N. I.; SANTHIYA, D. Multifunctional poly(allylamine hydrochloride)/bioactive glass layer by layer surface coating on magnesium alloy for biomedical applications. **Progress in Organic Coatings**, v. 186, p. 108059, 1 jan. 2024.

KIYAN, L. DE Y. P. Desenvolvimento de revestimentos de quitosana com genipin para proteção de ligas de magnésio AZ31 e ZE50 contra corrosão. 2019.

KOMARY, M. et al. Low-Cost Technologies Used in Corrosion Monitoring. **Sensors**,

v. 23, n. 3, p. 1309, 23 jan. 2023.

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

LAI, X. et al. Chitosan derivative corrosion inhibitor for aluminum alloy in sodium chloride solution: A green organic/inorganic hybrid. **Carbohydrate Polymers**, v. 265, p. 118074, 1 ago. 2021.

LI, D. et al. An injectable, self-healing hydrogel system from oxidized pectin/chitosan/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 164, p. 4566–4574, 1 dez. 2020.

LI, D. et al. Pectin in biomedical and drug delivery applications: A review. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 185, p. 49–65, ago. 2021a.

LI, D. et al. Fabrication of self-healing pectin/chitosan hybrid hydrogel *via* Diels-Alder reactions for drug delivery with high swelling property, pH-responsiveness, and cytocompatibility. **Carbohydrate Polymers**, v. 268, p. 118244, 15 set. 2021b.

LIU, B. et al. Development and application of magnesium alloy parts for automotive OEMs: A review. **Journal of Magnesium and Alloys**, v. 11, n. 1, p. 15–47, 1 jan. 2023.

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

MOHNEN, D. 3.15 - Biosynthesis of Pectins and Galactomannans. Em: BARTON, S. D.; NAKANISHI, K.; METH-COHN, O. (Eds.). **Comprehensive Natural Products Chemistry**. Oxford: Pergamon, 1999. p. 497–527.

MORIN-CRINI, N. et al. Applications of chitosan in food, pharmaceuticals, medicine, cosmetics, agriculture, textiles, pulp and paper, biotechnology, and environmental chemistry. **Environmental Chemistry Letters**, v. 17, n. 4, p. 1667–1692, 1 dez. 2019.

NEWMAN, R. C.; SIERADZKI, K. Metallic corrosion. **Science**, v. 263, n. 5154, p. 1708–1710, 25 mar. 1994.

PERERA, H. C. S. et al. Magnesium oxide (MgO) nanoadsorbents in wastewater treatment: A comprehensive review. **Journal of Magnesium and Alloys**, v. 12, n. 5,

p. 1709–1773, 1 maio 2024.

**Pontes de Florianópolis que ligam ilha ao continente apresentam “corrosão avançada”, alerta relatório | Santa Catarina.** Disponível em: <<https://g1.globo.com/sc/santa-catarina/noticia/2023/07/20/pontes-de-florianopolis-apresentam-corrosao-avancada-diz-relatorio-de-empresaria.ghtml>>. Acesso em: 18 nov. 2024.

POPOV, B. N. **Corrosion engineering: principles and solved problems.** Amsterdam Oxford Paris: Elsevier, 2015.

SAJI, V. S. Review of rare-earth-based conversion coatings for magnesium and its alloys. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 8, n. 5, p. 5012–5035, 1 set. 2019.

SANTOS, F. D. S. et al. Sustainable smart coatings of chitosan and LDH loaded with natural inhibitors for corrosion protection of Mg AZ31 alloy. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 688, p. 133639, maio 2024.

SHAMSI, M.; SEDIGHI, M.; BAGHERI, A. Surface modification of biodegradable Mg/HA composite by electrospinning of PCL/HA fibers coating: Mechanical properties, corrosion, and biocompatibility. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, v. 34, n. 5, p. 1470–1486, 1 maio 2024.

SHANG, Y. et al. Mg-based materials for hydrogen storage. **Journal of Magnesium and Alloys**, v. 9, n. 6, p. 1837–1860, 15 nov. 2021.

SHARIATINIA, Z. Pharmaceutical applications of chitosan. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 263, p. 131–194, jan. 2019.

SHIN, C. H. et al. Magnesium: properties and rich chemistry for new material synthesis and energy applications. **Chemical Society Reviews**, v. 52, n. 6, p. 2145–2192, 17 fev. 2023.

SHIN, D.-M. et al. Exploring the use of impedance spectroscopy in relaxation and electrochemical studies. **Applied Spectroscopy Reviews**, v. 53, n. 2–4, p. 157–176, 21 abr. 2018.

SULTANA, N. Biological Properties and Biomedical Applications of Pectin and Pectin-Based Composites: A Review. **Molecules**, v. 28, n. 24, p. 7974, 6 dez. 2023.

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.

**WCO - World Corrosion Organization - Publications.** Disponível em: <<https://corrosion.org/Corrosion+Resources/Publications.html>>. Acesso em: 24 nov. 2024.

XIAO, Z. et al. Corrosion resistance of the layer-by-layer assembled multilayers on Mg alloy: Effects of covalent cross-linking. **Materials Letters**, v. 308, p. 131165, 1 fev. 2022.

XIAO, Z. et al. Degradation and biocompatibility of genipin crosslinked polyelectrolyte films on biomedical magnesium alloy via layer-by-layer assembly. **Progress in Organic Coatings**, v. 175, p. 107372, 1 fev. 2023.

ZENG, R.-C. et al. Corrosion Types of Magnesium Alloys. Em: **Magnesium Alloys - Selected Issue**. [s.l.] IntechOpen, 2018.

ZHUORAN, Z. et al. Magnesium extrusion alloys: a review of developments and prospects. **International Materials Reviews**, v. 64, p. 1–36, 16 jan. 2018.